

氏名	ほ 保 科 宏 道
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2708 号
学位授与の日付	平 成 15 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Spectroscopy and dynamics of small molecules in solid parahydrogen (固体パラ水素中に捕捉した小分子の分光とダイナミクスに関する研究)

論文調査委員 (主査) 助教授 百瀬孝昌 教授 鷲田伸明 教授 寺嶋正秀

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、量子固体の一つとして知られている固体パラ水素を媒質として用い、その中に捕捉した分子の赤外分光観測を行うことによって、凝縮系内の分子の振動回転状態の定量的解明を行うとともに、固体内に生成したラジカルの関与するトンネル化学反応の直接観測を行った。

一般に凝縮相中では、強い分子間相互作用によってスペクトルの線幅が広がるために高分解能分光が困難であるが、固体パラ水素では分子間相互作用が弱く緩和が遅いので、高分解能分光が可能である。その高分解能スペクトルの解析から回転定数などの分子定数が定量的に得られ、そこから捕捉分子と水素分子間の分子間相互作用や捕捉分子の運動状態などに関する新たな情報を得ることができる。一方、固体水素は非常に柔らかい結晶構造をしているためその中の分子を容易に光解離してラジカルを生成することができる。このラジカルの赤外スペクトル観測から、ラジカルと周囲の水素分子間で起こるトンネル化学反応に関する研究も行うことができる。

#### 【固体パラ水素中に捕捉した分子の赤外および紫外吸収スペクトルの解析】

本研究では $CD_4$ 、 $CD_3$ 、 $C_3$ などの分子を固体パラ水素中の捕捉し、それらの高分解能振動回転スペクトルを解析した。解析には、結晶の対称性と分子の対称性を同時に扱うことのできる拡張群を用いた。拡張群から求めた振動回転の波動関数とハミルトニアンから、観測されたスペクトルに対して最小二乗フィッティングを行い、回転定数やコリオリ定数などの分子定数や、分子が結晶から受ける異方的なポテンシャルの大きさなどのパラメーターを求めた。その結果、固体水素中のメタンやメチルラジカルの回転定数が気相に比べて1~2割程度小さいことを見いだした。これは固体水素中の分子が回転運動をするときに周囲の水素分子の格子振動を誘起しているためであり、回転定数の減少にはその格子振動の運動エネルギーが繰り込まれて観測されていると考えられる。一方、 $C_3$ の赤外吸収スペクトルの解析の結果、 $C_3$ は自由回転しておらず、固体水素結晶中の安定配置間をトンネル運動していることを明らかにした。

#### 【固体水素中に捕捉した分子のトンネル化学反応に関する研究】

固体パラ水素中にヨウ化メチルの光解離反応の生成物として捕捉したメチルラジカルの赤外吸収スペクトルの経時変化を測定することで、メチルラジカルの関与するトンネル化学反応を直接検出した。観測の結果メチルラジカルの吸収が時間とともに減衰し、それに伴ってメタンの吸収が増加することが明らかになった。これは、固体水素中でメチルラジカルが周囲の水素分子と反応して、メタンを生成していることを示している。この反応の障壁ポテンシャルは約4000Kであり、5Kの固体水素中で分子がこのポテンシャルを熱的に越える事は不可能である。したがって、この反応が純粋トンネル効果によって進んでいると結論できる。すべての重水素置換体 ( $CD_3$ 、 $CD_2H$ 、 $CDH_2$ 、 $CH_3$ ) について水素分子との反応速度を観測したところ、分子が重水素化されるにつれてトンネル反応速度が増加していることが明らかになった。これは、古典的な反応のモデルでは説明できない量子的な効果である。このような多原子分子同士の化学反応のトンネル効果の直接観測は初めての例である。

## 論文審査の結果の要旨

分子を低温固相中に捕捉して分光するマトリックス分離分光法は、不安定分子種を長時間捕捉できることや、反応の「その場観測」ができるなどの利点がある。申請者（保科氏）は固体パラ水素が凝縮相としては希な高分解能分光が可能であり、また、反応におけるケージ効果がほとんどないことに着目し、固体水素中に捕捉した分子の振動回転遷移の高分解能分光を行うことにより、凝縮系内の分子の振動回転状態の定量的解明を行うとともに、固体内に生成したラジカルの関与するトンネル化学反応の直接観測を行った。

一般の凝縮相では高分解能分光ができないというのが常識であるが、固体パラ水素は量子固体の特質のため、高分解能分光が可能である。またその中に埋め込んだ分子の回転状態は気相とほぼ同程度に量子化される。申請者は、その振動回転遷移の高分解能スペクトルの測定および解析から、固体内の分子の回転定数が気相に比べて1～2割程度小さいことを見いだした。これは固体水素中の分子が回転運動をするときに周囲の水素分子の格子振動を誘起しているためであり、回転定数の減少にはその格子振動のエネルギーが繰り込まれて観測されているとして説明している。このように、凝縮相内の分子の回転運動を定量的に明らかにした研究は、本研究がほぼ初めてのものである。

一方、固体パラ水素中にヨウ化メチルの光解離反応の生成物として捕捉したメチルラジカルの赤外吸収スペクトルの経時変化を測定することで、メチルラジカルが周囲の水素分子と反応してメタンを生成する反応を検出した。この反応の障壁ポテンシャルは約4000Kであり、5Kの固体水素中で分子がこのポテンシャルを熱的に越える事は不可能である。したがって、この反応は純粋トンネル効果によって進んでいる。このような多原子分子同士の化学反応のトンネル効果の直接観測は初めての例である。また、すべての重水素置換体 ( $\text{CD}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{H}$ ,  $\text{CDH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) について水素分子との反応速度を観測することで、分子が重水素化されるにつれてトンネル反応速度が増加していることを明らかにした。これは、古典的な反応のモデルでは説明できない量子的な効果であり、今後理論的な検証が望まれる現象である。

以上、申請者の研究は、固体水素のマトリックスとしての特性を生かすことにより、凝縮系内の分子の回転状態やトンネル化学反応に関して新たな知見を得ており、その成果は物理化学およびその周辺分野に大きな貢献をしたといえる。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。