

(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、低温における分子の核スピン異性体の保存と変換に関する実験的な研究を行った。ゼロ以外の核スピンを持つ等価な原子が2つ以上存在する分子は複数の核スピン異性体を持つ。核スピン間の磁氣的相互作用は非常に弱いため、様々な物理・化学プロセスにおいて核スピン異性体は異なる分子として取り扱うことができると考えられている。しかしながら、核スピン異性体の保存及び変換についてはまだ理解されていないことが多く、その説明は物理化学の重要な課題の一つである。本研究では量子固体の一つとして知られている固体水素中に捕捉した分子の高分解能赤外分光を用いることで、メタンなどの基本的な分子の低温における核スピン異性体間の変換についてそのメカニズムの解明を行い、初めて定量的な結論を得た。さらに二分子反応における核スピン保存則の検証を行い、保存則の厳密性を定量的に初めて実験的に示した。

#### 【固体パラ水素中のメタンおよび $\text{CH}_2\text{Cl}$ ラジカルの核スピン変換】

メタン  $\text{CH}_4$  は等価な水素原子を4つ保持することから3つの核スピン異性体を持つ。波動関数の対称性から各異性体はある特定の回転量子数  $J$  とのみしか結合できない。したがって、振動回転状態を完全に分離できる高分解能赤外分光測定により、各異性体の存在量および異性体間の変換を直接観測することができる。本研究では、固体パラ水素中に捕捉された分子の振動・回転状態が気相同様完全に量子化されている事を利用して、メタンの核スピン変換の観測及び解析を行い、低温におけるメタンの核スピン異性体間の変換メカニズムの解明を行った。その結果、 $\text{CH}_4$  では核スピン-核スピン相互作用、 $\text{CD}_4$  では核四重極子相互作用が主に核スピン変換を起こしていることを明らかにした。また凝縮相中の核スピン変換では低温領域では一格子過程が支配的、高温領域では二格子過程が支配的と考えることで実験データを説明できることを示した。一方、 $\text{CH}_2\text{Cl}$  ラジカルが、安定に固体水素内に存在する事を見出し、ラジカルが  $\text{CCl}$  結合軸まわりの一軸量子化回転運動をしていることを明らかにした。解析の結果、このラジカルの核スピン変換速度はほぼ  $\text{CH}_4$  と同じことが明らかとなり、分子内の電子スピン-核スピン相互作用が核スピン変換に大きくは寄与しないことを示した。

#### 【化学反応における核スピン角運動量の保存】

分子の核スピン状態の関与する物理化学過程で最も重要な問題は、化学反応を引き起こすような反応性衝突で、系の核スピン状態が保存されるかどうかという問題である。これは反応における核スピン保存則と呼ばれている。本研究では固体水素内でおこるメチレンと水素分子の反応について、この保存則の厳密性を検討した。その結果、一重項メチレンと三重項メチレンでは生成物のメタンの核スピン分布が明確に異なることを明らかにし、その詳細な解析から、この二分子反応における核スピン保存が実験の誤差範囲内で厳密に成り立っていることを明らかにした。反応における核スピン保存則の厳密性を実験的に定量的に議論した研究はこれが始めてである。

氏名	宮本 祐樹
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

量子固体として知られる固体パラ水素に捕捉した分子は完全に量子化された回転運動をしており、凝縮相としては希な高分解能振動回転分光ができることが最近明らかになった。申請者(宮本氏)はこれらの性質に着目し、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、凝縮系内の分子の核スピン変換機構の定量的解明を行うとともに、化学反応における核スピン角運動量の保存則を検証した。

本研究では、まず固体パラ水素中に捕捉した  $\text{CH}_4$  および  $\text{CD}_4$  分子の振動回転遷移の時間変化を観測することにより、メタンの核スピン異性体間の変換速度を実験的に決定した。その結果  $\text{CD}_4$  の核スピン変換速度が  $\text{CH}_4$  に比べて二桁以上速いことを見出し、 $\text{CH}_4$  では核スピン-核スピン相互作用、 $\text{CD}_4$  では核四重極子相互作用が主に核スピン変換を起こしていることを明らかにした。また温度依存性の解析から、凝縮相中の核スピン変換では低温領域では一格子過程が、高温領域では二格子過程が支配的であることを示した。また固体水素中に捕捉した  $\text{CH}_2\text{Cl}$  ラジカルの核スピン変換についても検討し、電子スピン-核スピン相互作用あるいは、電子スピン-回転相互作用による核スピン変換が有効でないことを示した。このように、分子の核スピン変換機構を定量的に解明した研究はこれが始めてである。

一方、固体水素中に捕捉した  $\text{CH}_2\text{Cl}$  ラジカルを紫外光励起するとメタンが生成する事実を見だし、これがメチレン( $\text{CH}_2$ )と水素分子( $\text{H}_2$ )の反応によるものであることを明らかにした。反応生成物であるメタンの回転状態の分布が反応後に異常分布を示すことを見だし、これが、反応における核スピン保存則に基づくものであることを明らかにした。さらに、紫外光励起波長を制御することにより一重項と三重項のメチレンを選択的に生成し、それぞれから生成するメタンの核スピン分布の解析から、化学反応における核スピン保存則が実験の誤差範囲内で厳密に成り立っていることを明らかにした。一般的には反応速度が核スピン緩和よりも速いために、化学反応においても核スピン角運動量は保存されると理論的に予言されていたが、実験的にこの保存則を明快に示した研究はこれまでになかった。今回の研究によって化学反応における核スピン保存則の厳密性が初めて証明されたといえる。

以上、申請者の研究は、固体パラ水素の特性を生かすことにより、凝縮系内の分子の核スピン変換機構および化学反応における核スピン角運動量の保存則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試問した結果、合格と認めた。