

氏 名	ふし 伏 谷 瑞 穂
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2492 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	Nuclear Spin Selection Rule in Photoinduced Reaction of Methyl Radical and Nuclear Spin Conversion of Methane in Solid Parahydrogen (固体パラ水素中のメチルラジカルの光誘起化学反応における核スピン選択則およびメタンの核スピン変換)
論文調査委員	(主 査) 教 授 梶 本 興 亜 教 授 鷲 田 伸 明 助 教 授 百 瀬 孝 昌

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対称性の保存則を検証した。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。本研究で用いた固体パラ水素は、(a)「かご効果」が非常に小さく、(b)高分解能分光が可能である、という2つの大きな特徴をもつ。その結果、マトリックス内での分子の *in situ* の光解離や、分子の回転といったダイナミクスを直接分光的に観測することが可能となる。これらの事活用することによって、固体パラ水素中のメタン分子の核スピン状態およびヨウ化エチルの光解離について研究を行なった。

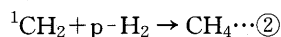
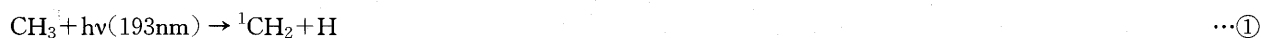
1) 固体パラ水素中におけるメタン (CH_4) の核スピン変換

メタン (CH_4) 分子には核スピン $I = 1/2$ を持つ水素原子が4つ存在するために、 CH_4 の核スピンには $I = 2, 1, 0$ の3つの状態が存在する。メタンの全波動関数は水素原子の奇置換に対して反対称でなければならないので、 CH_4 の振動回転状態は特定の核スピン状態と結びつく。たとえば、点群の T 対称性において $I = 2$ は A 、 $I = 1$ は F 、 $I = 0$ は E の既約表現に属するために、振動・電子基底状態では CH_4 の回転状態 $J = 0$ (A) は核スピン状態 $I = 2$ と、 $J = 1$ (F) は $I = 1$ と、 $J = 2$ ($E + F$) は $I = 0$ および 1 と結合する。磁氣的相互作用が存在しないとき、異なる核スピン間の変換は禁制となるため、衝突冷却では同じ核スピンの間でのみ遷移が起こる。したがって、室温から5Kに急冷した直後における CH_4 の回転分布は、高温での振動回転状態の統計分布の比、すなわち $(J = 0) : (J = 1) : (J = 2) = 5 : 9 : 2$ となる。この比は、エネルギー準位から考えられるボルツマン分布の比 $(J = 0) : (J = 1) : (J = 2) = 9 : 1 : 0$ から大きくずれているため、有限の時間内に、高温における統計比から5Kにおける統計比への核スピン変換が観測されると期待される。実際に、固体パラ水素中に CH_4 を捕捉したところ、 CH_4 の振動・回転遷移の強度が時間変化を示すことを観測した。強度比を各核スピン状態のモル比になおしたところ、核スピン状態が高温における統計比から5Kにおける統計比へ変換していることが明らかになった。解析から得られる核スピン変換速度の温度依存性を調べたところ、温度が高くなるにつれ、変換速度も増大することを見いだした。この温度依存性は結晶の格子振動が変換のメカニズムに関与していることを示唆している。そこで、この核スピン変換機構を解明するために、 CH_4 分子内の核スピン—核スピン相互作用と CH_4 と結晶格子との回転—格子相互作用とをもちいて、one-phonon 過程における核スピン変換速度の温度依存性を理論的に導いた。その結果得られた依存性が実験結果とよく一致したことから、 CH_4 の核スピン変換は one-phonon の放出を伴った過程であると結論した。

2) 化学反応における核スピン保存則の検証

分子の持つ核スピンは、その分子内相互作用が他の相互作用に比べて小さいために、衝突や光学遷移といった多くの物理過程において、良く保存されることが知られている。また、核の組み換えが伴う化学反応においても、一般的には核スピン

状態が保存されると考えられている。しかし、その実験的検証はほとんど成されていないのが現状である。本研究では連続した光誘起化学反応



における核スピンの対称性保存についての実験的検証を行った。

始原系として、固体パラ水素中にヨウ化メチル (CH_3I) を捕捉した系を低圧水銀灯 (主に253.7, 184.9nmの輝線) 照射すると、メチルラジカル (CH_3) の生成のみならずメタン (CH_4) の生成が観測された。メタン生成の反応機構を明らかにするために、重水素化したヨウ化メチル (CD_3I) の光解離実験を行い、その解析から、メタン生成が上記①②の連続した反応によっておきていることを明らかにした。

反応②によって生成したメタンの回転分布の比を観測したところ、 $(J=0):(J=1):(J=2)=2:8:0$ であった。この比はメタンの高温における統計比と比べて $J=1$ の占有率が大きく、室温からの急冷では達成できない分布となっていた。この違いを説明するために、反応①および②において核スピンの対称性が保存するとして、理論的予測を行った。反応①における CH_3 は $I=3/2$ の状態のみを占有していることがスペクトルの解析から明らかになった。したがって、反応①において核スピンの対称性保存則が成り立つとすると、生成する CH_2 の核スピン状態は $I=1$ であると予想される。この CH_2 がパラ水素 ($I=0$) と反応してメタンが生成すると、 CH_4 の核スピン状態は $I=1$ となり、固体パラ水素中では $J=1$ からの遷移が期待される。すなわち、理論的予測では回転分布の比は $(J=0):(J=1):(J=2)=0:1:0$ となった。この予測は反応直後の $J=1$ の占有率が大きいことと定性的に一致した。しかし、実測では $J=0$ の状態にもメタンは分布しており、この実験結果は反応①および②において核スピン選択則が厳密には成り立っていないことを示唆していると考えられる。

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(伏谷氏)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対称性の保存則を検証した。

凝縮系内における分子の核スピン変換は、気相に比べて非常に速く起こることがこれまでに知られていたが、その変換機構の詳細は明らかになっていなかった。本研究では、固体パラ水素中に捕捉したメタン分子の振動回転遷移の時間変化を様々な温度で観測することにより、核スピン変換速度の温度依存性を実験的に明らかにした。その解析から、凝縮系内における分子の核スピン変換が、分子内核スピン—核スピン相互作用および、結晶格子との回転—格子相互作用に基づく1光子過程でおきていることを初めて明らかにした。

一方、固体水素中に捕捉したメチル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いだした。重水素置換体を用いた実験から、この反応が1重項メチレンを経由した反応であることを明らかにした。さらに、反応生成物であるメタンの回転状態の分布が反応直後に異常分布を示すことを見だし、これが、化学反応における核スピン対称性保存則に基づくものであることを明らかにした。

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、凝縮系内の分子の核スピン変換機構および化学反応における核スピン対称性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口頭試問した結果、合格と認めた。