

【序】化学反応は原子間の結合が組み変わる大変劇的な分子変化である。しかしながら、分子内の磁気的な相互作用は非常に弱いため、化学反応がおきても、始状態および終状態の全核スピン角運動量は保存されることが示唆されている[1,2]。この化学反応における核スピン保存則は、とくに星間化学の分野で暗黙のうちに仮定され、観測結果の解析に用いられている[3]。しかしながら、化学反応における核スピン保存則が実際どの程度厳密な保存則であるかは、実験的にはほとんど示されていない[4,5]。

我々はこれまでの研究で、固体パラ水素に捕捉された分子が気相とほぼ同様の振動回転状態を持ち、またかご効果が小さいために、光解離反応などの研究が容易にできる事を示してきた[6,7]。この特長を生かすことで、化学反応における全核スピン角運動量の保存則の検証を行うことができる[8]。今回、 $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ の反応で、全核スピン角運動量の保存がほぼ成り立っていることを示すことができたので報告する。

【実験手法】固体パラ水素のサンプルは真空中の低温基盤にサンプルを含む水素ガスを急速に吹き付ける手法で生成した[9]。クライオスタットには住友重工製閉回路電気冷凍機を用いた。結晶成長及び測定は約4.6Kで行った。結晶生成後約5Kで5分間サンプルをアニールしてから光解離実験を行っている。

CH_2 は CH_2ClI を2段階で光解離することにより生成した。まず、固体パラ水素に単離した CH_2ClI に300nmより長い光(Xeランプ)を数時間照射し、 CH_2Cl を固体水素中に生成した[10]。次いでArF(193nm)またはXeF(248nm)のレーザーパルス光を短時間照射することで、 CH_2 を固体水素内に生成した。 CH_2Cl の光解離はH. Reilserらのグループによって非常に詳細に調べられており[11]、ArF(193nm)照射では一重項 CH_2 、XeF(248nm)照射では三重項 CH_2 がほぼ100%選択的に生成されることが知られている。反応過程は高分解能FTIRを用いて解析した。

【結果と考察】図1に光照射前、>300nm光照射後、および193nmパルス照射後のそれぞれの1200 - 1440 cm^{-1} 範囲内のFTIRスペクトルを示す。>300nm光照射後には CH_2Cl が生成している。 CH_2Cl のスペクトルは長時間放置しても変化せず、 CH_2Cl が安定に固体水素中に捕捉されることを示している。193nmパルス照射後、 CH_2 に由来する赤外吸収は観測されなかった。

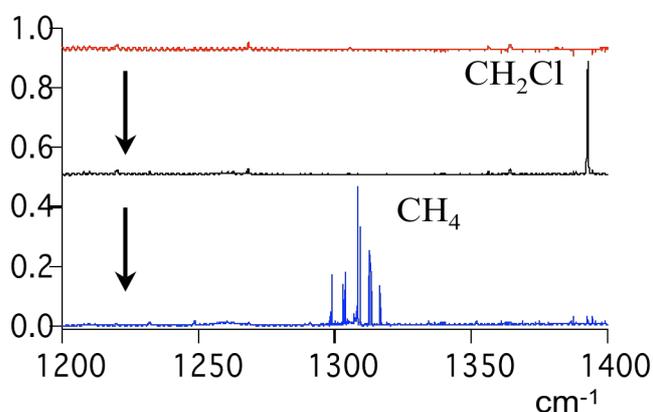


図1 (上段) 光照射前、(中段) >300nm光照射後、(下段) 193nmパルス照射直後のFTIRスペクトル。

その代わりに、 CH_4 の赤外吸収が観測された。同様に、248nmパルス照射後も CH_2 に由来する赤外吸収は観測されず、 CH_4 の赤外吸収のみが観測された。これらのことは、固体水素内では CH_2 は一重項、三重項ともにすぐに周りのパラ水素と反応して CH_4 を生成することを示している。すなわち $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ の反応が固体水素中で進行したことを示している。

図2は生成直後のメタンの ν_4 変角振

動のスペクトルを193nmパルス照射後と248nmパルス照射後で比較したものである。中央の強い線はR(0)、それ以外の線はそれぞれP(1),Q(1),R(1)の回転線に帰属される。248nmパルス照射に比べて193nmパルス照射後はP(1),Q(1),R(1)の強度が強いことがわかる。

メタンは分子の対称性から $J=0$ は $I=2$, $J=1$ は $I=1$, $J=2$ は $I=0,1$ というように、それぞれの回転状態は特別な核スピン状態とのみ結合している。図2のスペクトル強度の違いは、反応で生成したメタンの核スピン状態分布が193nmパルス照射と248nmパルス照射で異なることを示している。

193nmパルス照射で生成する一重項 CH_2 は周りの水素(H_2)と直接反応して一段階で CH_4 が生成すると考えられるが、248nmパルス照射で生成する三重項 CH_2 は直接水素(H_2)とは反応できず、一度 H_2 の解離状態に近い状態を経由すると考えられる。そのため、一重項 CH_2 との反応では水素分子の核スピン状態($I=0$)は保存されるが、三重項 CH_2 との反応では水素分子の核スピン状態($I=0$)は保存されない。反応で全核スピン角運動量が保存されると仮定すると、一重項 CH_2 と三重項 CH_2 では生成物(CH_4)の核スピン分布が異なるはずである。表1は実験で得られたそれぞれの核スピン状態分布を理論的に期待される核スピン状態分布と比較したものである。両者は非常に良く一致していることがわかる。一重項 CH_2 との反応における理論と実験のわずかな違いも、固体パラ水素中に存在する微量のオルト水素($I=1$)の寄与を考慮することでほぼ説明がつく。我々は、今回の実験で反応における全核スピン角運動量の保存則が検証できたと考えている。

【文献】

- [1] M. Quack, Mol. Phys. **34**, 477 (1977).
 [2] T. Oka, J. Mol. Spectrosc. **228**, 635 (2004).
 [4] 例えばY. Morisawa他, Astrophys. J. **642**, 954 (2006).
 [5] M. Cordonnier, D. Uy, R.M. Dickson, K.E. Kerr, Y. Zhang, T. Oka, J. Chem. Phys. **113**, 3181 (2000).
 [6] T. Momose, M. Fushitani, H. Hoshina, H. Katsuki, Vib. Spectrosc. **34**, 95 (2004).
 [7] T. Momose, M. Fushitani, H. Hoshina, Int. Rev. Phys. Chem. **24**, 533 (2005).
 [8] M. Fushitani, T. Momose, J. Chem. Phys. **116**, 10739 (2002).
 [9] S. Tam, M. E. Fajardo, Rev. Sci. Inst. **70**, 1926 (1999).
 [10] D. Senapati, K. Kavita, P.K. Das, J. Phys. Chem. A **106**, 8479 (2002).
 [11] V. Dribinski, A. B. Potter, A. V. Demyanenko, H. Reisler, J. Chem. Phys. **115**, 7474 (2001).

表1 反応で生成する CH_4 の核スピン状態の理論予測と実験結果

| | | I=2 | I=1 | I=0 |
|--------------------------------|--------|------|------|------|
| $^1\text{CH}_2 + p\text{-H}_2$ | Expt. | 0.26 | 0.74 | 0 |
| | Theory | 0 | 1 | 0 |
| $^3\text{CH}_2 + p\text{-H}_2$ | Expt. | 0.5 | 0.5 | 0 |
| | Theory | 0.5 | 0.45 | 0.05 |

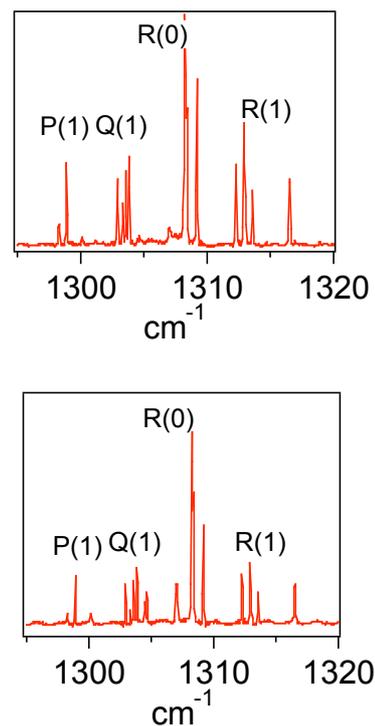


図3 (上)193nmパルス照射直後の CH_4 の ν_4 変角振動のFTIRスペクトル。(下) 248nmパルス照射直後の CH_4 の ν_4 変角振動のFTIRスペクトル。