

(京大院理・ベルリン自由大^a・神奈川工大^b)○保科宏道・伏谷瑞穂^a・志田忠正^b・百瀬孝昌

極低温における化学反応の研究は、化学反応の本質を追究する手段としてだけでなく、星間分子雲内での化学反応を理解する上でも注目されている。従来の研究では、星間空間の反応は衝突断面積の大きいイオン-分子反応がほとんどであると考えられてきたが、最近になって中性分子同士のトンネル化学反応も重要であることがわかってきた。しかし、トンネル反応は室温では熱反応の陰に隠れてしまうため、その反応速度の決定のためには極低温条件下で化学反応過程を観測しなければならない。

量子固体である固体水素は非常に柔らかい結晶構造をしているため「かご効果」がなく、*in situ* 光解離によってラジカルを容易に固体中に生成できる。さらに、固体水素は光学的に透明な結晶のため、ラジカルと周囲の水素分子間で起こる化学反応を長時間に渡る赤外スペクトルの連続測定によって観測することが可能である。したがって固体水素はトンネル化学反応の直接検出に適した環境を提供しているといえる。

本研究では、固体パラ水素中に捕捉したメチルラジカルの赤外吸収スペクトルの時間変化を測定することによって、メチルラジカルの関与するトンネル化学反応を直接的に検出した。メチルラジカルは固体水素中に捕捉したヨウ化メチルを光解離することで生成した。一週間程度の時間にわたって連続して赤外吸収測定を行った結果、メチルラジカルの吸収が時間とともに減衰し、それに伴いメタンの吸収が増加することが明らかになった。(図.1) 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為であると考えられる。



この反応の障壁ポテンシャルは約5000 Kであり、5 K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、図1のスペクトル変化は純粋トンネル効果によって化学反応が進んでいる様子を直接検出したものであると結論できる。このようにラジカルと水素分子間の反応という、多原子化学種同士のトンネル反応を直接観測した例はほぼ初めてである。

本研究ではメチルラジカルの全ての重水素置換体 (CD_3 , CD_2H , CDH_2 , CH_3) を用いて同様の実験を行い、 CH_3 を除く全てのラジカルのトンネル反応を観測した。また、反応(1)を一次反応と仮定して、ラジカルとメタンの吸収強度の時間変化から反応速度を求めた(表1)。その結果、トンネル反応は CD_3 がもっとも速く、分子が軽くなるにつれて遅くなることが明らかになった。 CH_3 は我々の観測時間内ではまったく反応が起こらなかった。

CH_3 だけがトンネル反応を起こさない理由は、それぞれのゼロ点振動エネルギーの違いで説明がつく。ゼロ点振動を考慮したエネルギーでは CH_3 の系では始状態が、 CD_3 , CD_2H , CDH_2 の系では終状態がそれぞれ低いと考えられる。

反応速度 (s^{-1})	
CD_3	3.5×10^{-6}
CHD_2	2.0×10^{-6}
CH_2D	1.0×10^{-6}
CH_3	$< 10^{-8}$

表1: 固体パラ水素中のメチルラジカルと水素のトンネル反応速度

一方、 CD_3 , CD_2H , CDH_2 を比べると CD_3 の速度が最も速い理由は終状態の状態密度の違いによるものだと考えられる。いずれにしても、今回の実験結果を定量的に説明する為には、反応曲面の高度な量子化学計算が必要である。

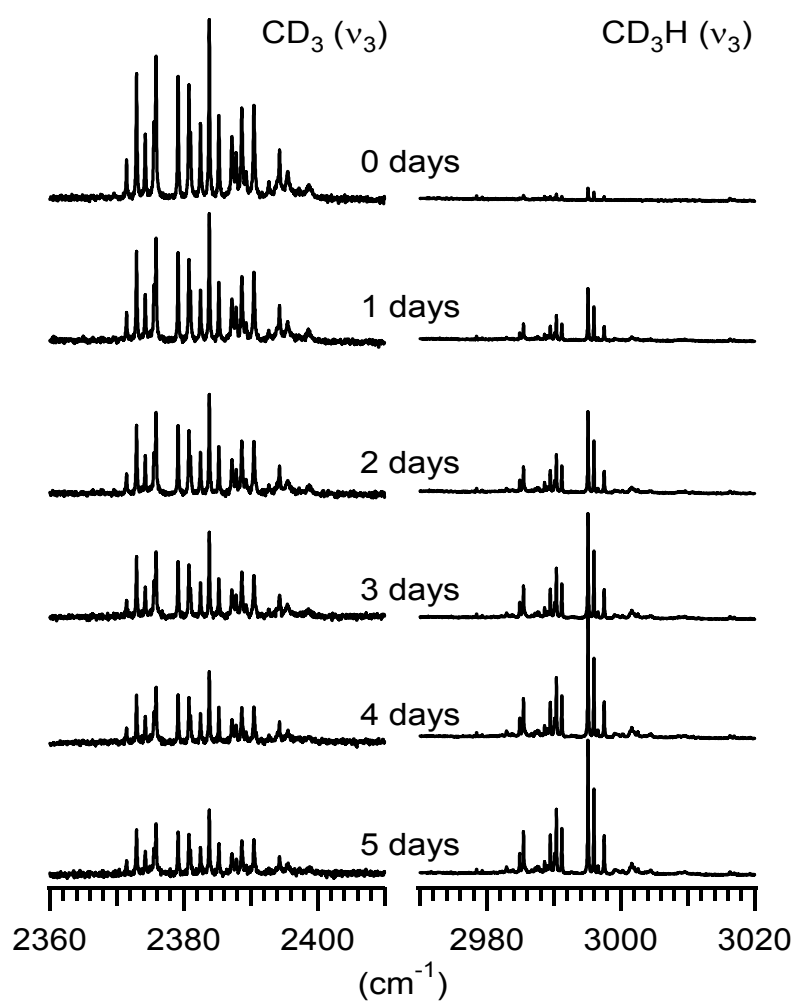


図 1 : 固体パラ水素中に捕捉した CD_3 と CD_3H の赤外吸収スペクトルの時間変化。

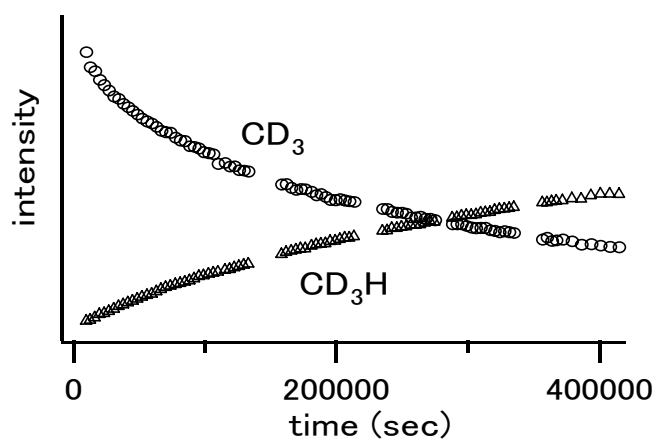


図 2 : CD_3 と CD_3H の吸収強度の時間に対するプロット