

エチレン分子の原子核スピン異性体の変換Ⅱ

Conversion of Nuclear Spin Isomers of the Ethylene Molecule. II

富山大学理学部 ○高木 光司郎、孫 振東、松島 房和

K. Takagi, Z.-D. Sun, and F. Matsushima

Department of Physics, University of Toyama

The separation and conversion of the nuclear spin isomers of ethylene which has the molecular structure of the D_{2h} symmetry and four nuclear spin isomers, A_g , B_{1g} , B_{2u} and B_{3u} , have been studied. The B_{2u} species was depleted in an absorption cell by the light induced drift. Evolution of the spectral line intensities of various species in the depleted sample revealed their conversion processes. The conversion rate for $B_{2u} \leftrightarrow B_{3u}$ increased linearly with pressure by $(5.5 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / \text{Torr}$, while that for $B_{2u} \leftrightarrow A_g$ was much smaller. The difference between these two rates is expected from the conversion mechanism due to the intramolecular interaction. This study is the first measurement on the nuclear spin conversion rates for a molecule that has more spin isomers than two.

1. 序論 水素以外の分子の核スピン異性体の変換については、水素分子と同様、変換は非常に遅いものと仮定されているが、最近まで殆ど研究されていなかった。この研究が進まなかった一因は、核スピン異性体を分離(濃縮)する有効な手段が見出されなかったためである。1990 年、Chapovsky⁽¹⁾は光誘起ドリフト(Light Induced Drift, 以下 LID)⁽²⁾の技術を用い CH_3F ($^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 及び $^{13}\text{CH}_3\text{F}$)の核スピン異性体(オルトとパラ)を濃縮して相互の変換速度を測定した。同じ方法で、Chapovsky 等は $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_4$ 分子 (エチレン、 C_{2v} の分子構造) の核スピン変換速度を測定している⁽³⁾。他の方法による核スピン変換速度の測定としては、Peters 等⁽⁴⁾が光分解法で H_2CO について行っている。これらの観測結果はオルト分子とパラ分子が分子内相互作用により回転エネルギーの近い所を経て相互変換するという状態混合の理論⁽⁵⁾に基づき解析されている。

核スピン異性体の寿命の長さ(安定性)は分子科学の基礎的な仮定だから、これを検証することは重要な研究課題であり、そのためには種々な分子についての研究が必要である。

本研究では LID の方法を用いてエチレン分子($^{12}\text{C}^{12}\text{CH}_4$)の核スピン異性体の濃縮と変換を観測した。 C_2H_4 分子の対称性は D_{2h} で、4 種の核スピン異性体 A_g , B_{1g} , B_{2u} , B_{3u} が存在する。 B_{2u} の欠乏した試料を作り、これをテストセル内に導入し、 B_{2u} および他の異性体のスペクトル強度を観測し変換の過程を観測した。前回の報告⁽⁶⁾は B_{2u} 及び B_{3u} についての観測結果であったが、今回は新たに A_g についての結果を得たので⁽⁷⁾それらをまとめて報告する。本研究は 2 種より大きい異性体を持つ分子についての初めての研究である。

2. エチレン分子

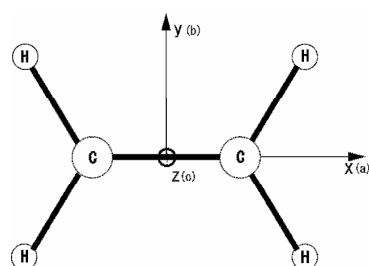


図 1. エチレン分子

表 1. エチレンの核スピン関数と回転レベル

	Ka	Kc
7 A_g ($I=2,0$)	e	e
3 B_{1g} ($I=1$)	o	e
3 B_{2u} ($I=1$)	o	o
3 B_{3u} ($I=1$)	e	o

(e, o はそれぞれ偶数、奇数を表す)

図 1 のように座標系において⁽⁸⁾、各異性体の統計重率と全核スピンの量子数 I と回転レベル J_{KaKc} との関係は表 1 に与えられる。分子の電子振動基底状態では g , u はパリティを表す⁽⁹⁾。異なる

パリティを持つレベルを結びつける分子内の相互作用はない。

3. 核スピン異性体の変換速度測定の実験 図 1 に実験装置の概略図を示す。これは Nagels 等のもの⁽¹⁰⁾と類似したものである。C の右端とセル B は標準ガス(エチレン)が入った気体容器に通じている。分離用レーザー 1 による LID 効果により、 B_{2u} 種はセル C の右端に濃縮され左端で欠乏

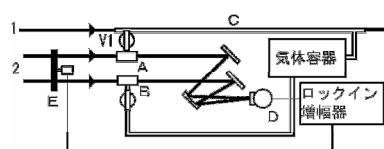


図1. 検スピン変換速度測定系

1. LI0用レーザー 2. プローブ用レーザー
A. 濃縮ガス用セル B. 標準ガス用セル
C. 分離用セル D. 赤外線検出器
E. チョッパー VI 開閉バルブ

する。バルブ V1 を開けておくと B_{2u} 種の欠乏した試料はセル A に入る。濃縮(欠乏)が十分行われたら V1 を閉じる。あるスペクトル線(表2の1-5)に同調したプローブ用レーザー2のセル A,B での吸収強度の差の時間変化を観測する。これが濃縮(欠乏)とその後の緩和過程を示している。

4. 実験結果とまとめ 表2に濃縮(分離)とプローブに用いた炭酸ガスレーザー線とエチレンの吸収線⁽¹¹⁾を示す。プローブ 1

- 4 については圧力 0.5 - 4 Torr の範囲の測定で、数多くの変換の速さの測定を行った。変換の速さ γ (10^{-4} / s) が圧力 p (Torr) の一次関数 $\gamma = Xp + Y$ で表されるとして、最小二乗法で求めた X と Y を示す。

表 2. C₂H₄ の ν_7 バンドの遷移と CO₂ レーザー線及び変換の速さ X, Y

Case	Transition	Laser line	$\nu_m - \nu^a$	Species	X ^b	Y ^b
Separation						
	9 ₀₉ ← 10 ₁₉	10P(44)	61	B _{2u}		
Probe						
1	9 ₀₉ ← 10 ₁₉	10P(44)	61	B _{2u}	5.8 ± 1.1	1.0 ± 2.0
2	5 ₀₅ ← 4 ₁₃	10P(10)	- 100	B _{2u}	5.8 ± 0.6	1.6 ± 1.2
3	6 ₁₅ ← 6 ₂₅	10P(26)	112	B _{3u}	5.1 ± 0.6	2.6 ± 0.8
4	4 ₃₁ ← 3 ₂₁	10R(22)	102	B _{3u}	5.4 ± 0.9	2.1 ± 1.1
5	6 ₃₄ ← 5 ₂₄	10R(28)	- 228	A _g		

^a 遷移周波数とレーザー周波数の差(MHz) ^b 単位は X (10^{-4} s⁻¹ / Torr), Y (10^{-4} s⁻¹)

この観測より、B_{2u} ⇌ B_{3u} の変換の速さ $(5.5 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ s⁻¹ / Torr (X = 5.5 ± 0.8, Y = 1.8 ± 1.5) が得られた。B_{2u} ⇌ A_g の変換速度は小さくて 30 分程度の観測時間では測定できなかった。この速度の違いは変換が分子内相互作用で起こるという状態混合理論⁽⁵⁾で説明できる。なぜなら A_g は B_{2u}, B_{3u} とはパリティが異なるため、分子内相互作用がないからである。

ここで得た変換の速さを今までの研究例と比較すると、オルト・パラ変換の速さ γ は ¹³CH₃F と ¹²CH₃F に対してそれぞれ $(122 \pm 6) \times 10^{-4}$ s⁻¹ / Torr⁽¹⁰⁾ と $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ s⁻¹ / Torr であり⁽¹²⁾、¹²C¹³CH₄ では $(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ s⁻¹ / Torr⁽³⁾、H₂CO では $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ s⁻¹ / Torr⁽⁴⁾ である。これを見ると、変換の速さは、¹³CH₃F が例外的に速いのを除くと $(10 \sim 1) \times 10^{-4}$ s⁻¹ / Torr 位の値となっている。しかし研究例はきわめて少ないので、より多くの分子での変換速度の測定が期待される。

参考文献 (1) P. L. Chapovsky, *Sov. Phys. JETP* **70**, 895 (1990)

(2) F. Kh. Gel'mukhanov and A. M. Shalagin, *Sov. Phys. JETP* **51**, 839 (1980)

(3) P. L. Chapovsky, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, J. Legrand, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 424 (2000)

(4) G. Peters and B. Schramm, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 181 (1999)

(5) R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **46**, 3220 (1967)

(6) 高木、孫、山田、田中、松島、第 5 回分子分光研究会 (2005)、講演要旨集

(7) Z. -D. Sun, K. Takagi, and F. Matsushima, *Science* **310**, 1938 (2005)

(8) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. II" (Van Nostrand, New York, 1945)

(9) T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 503 (1973) (10) B. Nagels et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4732 (1996)

(11) I. Cauuet et al., *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 191 (1990) (12) B. Nagels et al., *Phys. Rev. A* **57**, 4322 (1998)