

H₂CCD ラジカルの核スピン変換相互作用とオルトパラ遷移

(九大院理) ○林雅人・原田賢介・田中桂一・田中武彦

Nuclear spin conversion interaction and *ortho-para* transitions of the H₂CCD radical

(Kyushu University)○Masato Hayashi, Kensuke Harada, Keiichi Tanaka, Takehiko Tanaka

The vinyl radical has two nuclear spin states: *ortho* (resultant β -proton nuclear spin $I_\beta=1$) and *para* ($I_\beta=0$). Because of the hyperfine interaction, the wavefunctions of these *ortho* and *para* nuclear spin states are mixed appreciably. The tunneling splitting ΔE_0 due to the acetylenic proton 1164.873(16) MHz for H₂CCD is small enough to couple the *ortho* and *para* levels, and the mixing is caused by the off-diagonal Fermi contact interaction between the $\Delta I_\beta=1$ levels of the 0^+ and 0^- tunneling levels. In the present study, we report our initial try to observe the *ortho-para* transitions ($0^+ 1_{11} - 0^+ 0_{00}$) of H₂CCD in the millimeterwave region.

1 序論. 通常、分子の核スピン（オルト、パラ状態）を変える遷移は禁制である。最近、光誘起ドリフト(LID)技術を用いて、CH₃F¹⁾, エチレン²⁾ 分子の核スピン異性体を濃縮した後から核スピン変換の速度が測定され、これらの分子の核スピン変換は主に kHz オーダーの大きさの核スピン回転相互作用による。また CH₄³⁾, PO₂⁴⁾, CH₃CF₃⁵⁾ 分子では、磁場や電場をかけてオルトとパラの準位を接近させ状態を混合してオルトとパラ準位間のラジオ波遷移が観測された。

ラジカルは電子スピンを持ち、MHz オーダーの大きさの核スピンと電子スピンの相互作用を持つ。この分子内の磁気的な相互作用のために、CH₃F, エチレン等の場合よりもはるかに大きな確率(10^6 程度)でオルトとパラ間の核スピン変換遷移を観測できる。本研究ではビ

ニルラジカルの核スピン変換遷移をミリ波領域で観測することを目的とした

ビニルラジカルは CH 基のプロトンの運動に対し対称二極小ポテンシャルを持ち、プロトンがトンネル効果により障壁を通り抜ける。プロトンのトンネル効果により、図 1 に示すようなトンネル回転エネルギー準位をもつ。回転準位の核スピン（オルト、パラ状態）は $0^+, 0^-$ とで異なるが、同じ回転の量子数を持つ準位(例えば $0^+, 0^-$ 状態の 0_{00})は核スピン電子スピン相互作用によりわずかに混合する。この相互作用にはフェルミ接触相互作用と

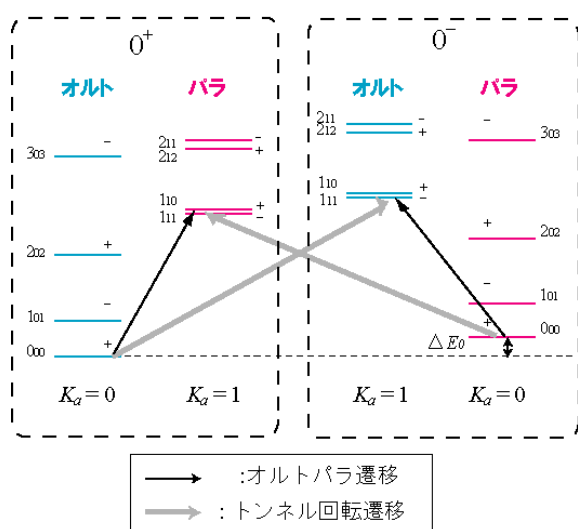


Fig. 1 d_1 種 (H₂CCD) のエネルギー準位

核磁気双極子相互作用があるが、前者の寄与が圧倒的に大きい。

2) ビニルラジカルのオルトパラ遷移 我々はこれまでに、ビニルラジカルのノーマル種(H_2CCH), d_1 種(H_2CCD)および d_3 種(D_2CCD)のミリ波ジェット分光を行い、トンネル分裂幅 ΔE_0 をそれぞれ 16271.8429(59), 1163.845(16), 775(1) MHz と決定した。オルトとパラ間の混合は、状態間の間隔すなわちトンネル分裂幅 ΔE_0 の小さなものほど大きい。一方、オルトパラ状態を混合するフェルミ接触相互作用の非対角項 $\delta a_F^{(\beta)}$ は、ノーマル種と d_1 種では 69.59(48) MHz であるが、 β -位の 2 つのプロトンが D 置換された d_3 種では 10.7 MHz と見積られる。従って、分裂幅 ΔE_0 が小さく (ノーマル種の 7%) かつ相互作用定数の大きな d_1 種(H_2CCD)のオルトとパラ状態の混合の割合が一番大きく (ノーマル種の 250 倍ほど) 核スピン変換遷移の観測の可能性が一番高い。 d_1 種(H_2CCD)の場合、図 1 に示したオルトとパラ間のエネルギー差は 0_{00} と 1_{11} 準位でそれぞれ 1165 および 900 MHz である。相互作用項 $\delta a_F^{(\beta)}$ のエネルギー差 ΔE_0 に対する割合($\delta a_F^{(\beta)}/\Delta E_0$)は 1/14 程度であり、オルトとパラ状態の波動関数は 1% 近くも混合する。

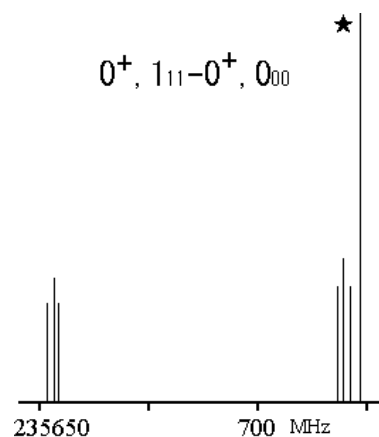


Fig. 2 オルトパラ遷移の予想スペクトル

3) 測定 図 2 にオルトパラ遷移 $0^+ 1_{11} - 0^+ 0_{00}$ の予想スペクトルを示す。最も強いオルトパラ遷移は $0^+, 1_{11} (J=1.5 F_1=1.5 F=2.5) - 0^+, 0_{00} (J=0.5 F_1=0.5 F=1.5)$ 、周波数は 235797.162 MHz であるが (図 2 の ★)、この遷移強度は許容なトンネル回転遷移 $0^-, 1_{11} (J=1.5 F_1=1.5 F=2.5) - 0^+, 0_{00} (J=0.5 F_1=0.5 F=1.5)$ の 1/320 程度と見積られる。この許容のトンネル回転遷移の時間応答スペクトルを図 3 に示す。紫外光パルスの照射により超音速ジェット中に H_2CCD を生成させ多重反射光学系を用いてミリ波の吸収を測定した。スペクトルの S/N は 24 (積算 30 秒)であった。紫外光解離時間分解分光により約 2 時間の積算をすると、オルソ

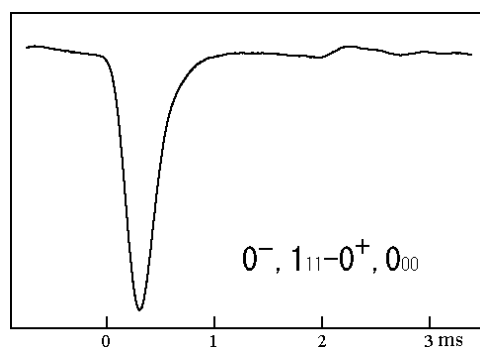


Fig. 3 トンネル回転遷移の時間応答スペクトル

パラ遷移の強度は S/N が 1.2 まで向上し観測可能であると見積られる。現在、紫外光解離時間分解分光を用いてオルトパラ遷移 (図 2) の測定を行っているがまだ観測に至っていない。2 時間積算ではノイズは期待したレベル (1/15) まで下がらなかった。この原因はランダムノイズ以外のノイズの拾い込みと思われ測定系の改良中である。さらに観測感度を向上させるため内部共振器を用いる測定を計画している。

- 1) *Sov. Phys. JETP*, **70**, 895 (1990) 2) *Science* **310**, 1938 (2005) 3) *Phys. Rev. Lett.* **24**, 642 (1970)
4) *Phys. Rev. Lett.* **40**, 226 (1978) 5) *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1109 (1978)