

H₂O⁺イオンのオルト-パラ変換相互作用と放射寿命

(交通大・九大院理・上智大理工・シカゴ大.) ○田中桂一、原田賢介、南部伸孝、岡武史

Spontaneous Emission between *ortho*- and *para*-Levels of Water-Ion, H₂O⁺

(N. Chiao Tung Univ. TW, Kyushu Univ., Sophia Univ., Univ. of Chicago)

○ Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Sinkoh Nanbu, and Takeshi Oka

Nuclear spin conversion interaction of the water ion, H₂O⁺, has been studied to derive the spontaneous emission lifetime between the *ortho*- and *para*-levels. The H₂O⁺ ion is a radical with ²B₁ electronic ground state and the off-diagonal electron spin-nuclear spin interaction term, $T_{ab} (S_a \Delta I_b + S_b \Delta I_a)$, connects *ortho* and *para* levels, because $\Delta I = I_1 - I_2$ has nonvanishing matrix elements between $I = 0$ and 1. The mixing by this term with $T_{ab} = 72$ MHz, predicted by an *ab initio* theory in MRD-CI/Bk level, is many orders of magnitude larger than that for closed shell molecules because of the large magnetic interaction due to the unpaired electron.

With the molecular constants reported by Mürtz et al. by FIR-LMR, we searched *ortho* and *para* coupling channels below 1000 cm⁻¹ with accidental near degeneracy between *ortho* and *para* levels. For example, hyperfine components of the 4_{2,2} (*ortho*) and 3_{3,0} (*para*) levels mix by 1.2×10^{-3} due to the near degeneracy ($\Delta E = 0.4174$ cm⁻¹), and give the *ortho-para* conversion lifetime of about 0.03 – 10 year for these levels. The most significant lower lying 1_{0,1} (*para*) and 1_{1,1} (*ortho*) levels, on the contrary, mix only by 8.8×10^{-5} because of their large separation ($\Delta E = 16.267$ cm⁻¹) to give the spontaneous emission lifetime from 1_{0,1} (*para*) to 0_{0,0} (*ortho*) of 520-5200 year.

These results qualitatively help to understand the observed high *ortho* to *para* ratio of 4.8 ± 0.5 toward Sgr B2, but they are too slow to compete with the reaction by collision unless the number of density of H₂ in the region is very low ($n \sim 1$ cm⁻³) or the radiative temperature is very high ($T > 100$ K).

<序論> 最近、Herschel 宇宙望遠鏡による遠赤外ヘテロダイン分光により、銀河中心の希薄分子雲領域に H₃O⁺, H₂O⁺, OH⁺の分子イオンが観測された。¹⁾ H₂O⁺ のドップラー分布 (図1 青,緑)は H₃⁺ (赤)と一致し二つのイオンが同じ環境下に存在する可能性を示している。しかし励起温度 T_e は大きく異なる、すなわち、H₃⁺ は高温(250 K)であるのに対し H₂O⁺ は極低温 (21 K) であり、H₂O⁺ のオルトとパラ存在比 (4.8 ± 0.5) は高温近似 (3:1)から大きくずれている。

観測結果は、H₂O⁺イオンでパラからオルトへの部分的な (30%ほどの) 変換が生じている事を示している。H₂O⁺は基底電子状態が ²B₁ のラジカルであり、不対電子の存在が核スピン変換の要因と推測される。

<理論>

孤立分子の核スピン変換をもたらすのは、電子スピン S と核スピン I の磁気的な相互作用の非対角項、 $T_{ab} (S_a \Delta I_b + S_b \Delta I_a)$ である。H₂O⁺ のプロトンの核スピン (I_1, I_2) の差 $\Delta I = I_1 - I_2$ は

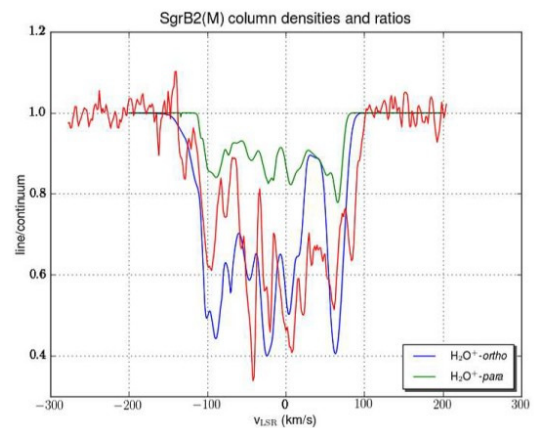


図1. 銀河中心で観測された H₂O⁺(緑青) と H₃⁺(赤)の速度分布

合成核スピン $I=0$ と 1 との間に零でない行列要素を持ち、オルト ($I=1$)–パラ (0) 状態を変える。

MRD-CI/Bk レベルの理論計算²⁾によると相互作用項の大きさ T_{ab} は 72 MHz である。閉核の分子で核スピン変換をもたらす核スピン-回転相互作用の非対角項の大きさ (~10kHz) に比べて、 H_2O^+ のようなラジカルの核スピン-電子スピン相互作用項は 4 桁近く大きく、オルト–パラ変換の確率は 7 桁以上大きい。

<結果>

遠赤外レーザー磁気共鳴分光³⁾で報告されている分子定数を用いて、偶然の縮重により生じるオルト (o)–パラ (p) 変換の経路を探した (図 2)。

例えば、回転準位 3_{30} (p) $F=2.5$ と 4_{22} (o) $J=3.5$ $F=2.5$ は 0.4422 cm^{-1} に接近し(図 3)、 1.2×10^{-3} の割合で混合する。

大きな双極子 $\mu_b = 2.37\text{ D}$ ⁴⁾ のため、双極子遷移は大きな確率を持つが、この強度を借りてオルト–パラ間の遷移が可能となる。 3_{30} (p) $J=F=2.5$ 準位から、 3_{13} (o) の各 F -成分への自然放出の寿命は、21 日から 12 年と短い。

このような経路が複数あるが、いずれもオルト–パラ間の熱平衡を回復する方向に作用する。

< 1_{01} ($p,+$) と 0_{00} ($o,-$) 準位>

H_2O^+ は $OH^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + H$ の反応により大きな余剰エネルギーを持って生成するが、双極子遷移の輻射寿命は極めて短く(数秒~数分)、短時間でパラとオルトの各々の最低準位 1_{01} ($p,+$) と 0_{00} ($o,-$) へ輻射で緩和する。これらの準位もオルト–パラ相互作用が可能である。しかし、 1_{01} ($p,+$) と 1_{11} ($o,+$) は 16.267 cm^{-1} と大きく離れているために混合の割合は 8.8×10^{-5} に過ぎない。また、 1_{10} ($p,-$) と 0_{00} ($o,-$) はより離れて (42.012 cm^{-1}) おり混合の割合はさらに小さい (1.6×10^{-5})。

これらの事を考慮すると、 1_{01} ($p,+$) の $F=0.5$ と 1.5 から 0_{00} ($o,-$) の $F=1.5$ への自然放出の寿命は約 520 年および 5190 年である。しかし、 0_{00} ($o,-$) の $F=0.5$ へは数百万年である。(図 4) $H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$ の反応により H_2O^+ の寿命が決まる。仮に H_2O^+ の寿命が 1000 年程度だとすると、 1_{01} ($p,+$) の $F=0.5$ からのみの部分的なパラからオルトへの変換が生じる。

しかし、希薄分子雲領域の環境、 H_2 の分子密度 ($n \sim 10\text{ cm}^{-3}$) 前進温度 ($T_t \sim 100\text{ K}$)、衝突断面積 ($\sigma = 100\text{ \AA}^2$)、では数年に一度の割合で衝突が起こり、この変換機構では銀河中心での観測結果を説明出来ない。

謝辞：田中武彦氏に有益な議論を頂いた、ここに感謝する。

文献：1) A&A. 521, L11 (2010). 2) Mol. Phys. 80,1485 (1993).

3) J. Chem. Phys. 109, 9744 (1998). 4) J. Chem. Phys. 91, 2818 (1989).

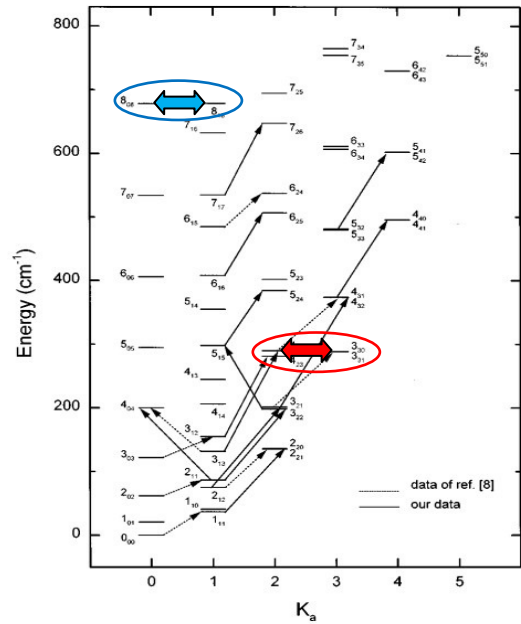
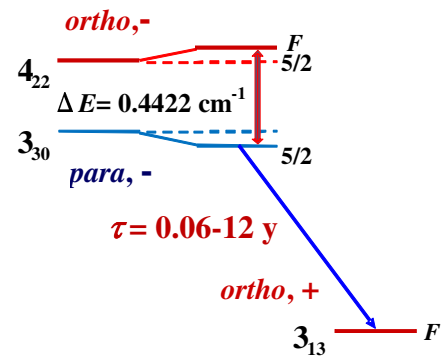


図 2. オルト–パラ変換の経路



3. 3_{30} - 4_{22} 準位の O-P 相互作用

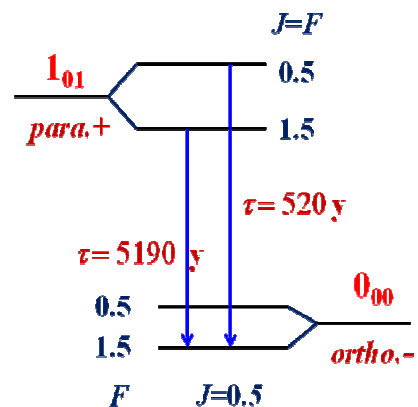


図 4. 1_{01} - 0_{00} 準位間の放射寿命