

希ガスマトリックス中に単離した NH₃ の核スピン転換

(学習院大理) ○永本 悠・杉本 建・荒川 一郎・山川 紘一郎

Nuclear spin conversion of NH₃ isolated in rare gas matrices

(Department of Physics, Gakushin University)

Haruka Nagamoto, Takeru Sugimoto, Ichiro Arakawa, Koichiro Yamakawa

A NH₃ molecule has the total proton spin of $I = 1/2$ (para) or $3/2$ (ortho). Because the total wave function of a NH₃ molecule is required to be antisymmetric under the permutation of two protons, specific combinations of the nuclear spin and rotational states are allowed. We observed temporal changes of infrared spectra of NH₃ in rare gas matrices in the ν_2 vibrational region and found one increasing peak (ortho-NH₃) and four decreasing peaks (para-NH₃). By fitting the exponential function to the integrated intensity of the ortho-peak as a function of time, we determined the NSC rates at temperatures of 5.3 K - 18.0 K. The relaxation process of NH₃ in solid Kr is discussed on the basis of the temperature dependence of the NSC rate.

[序]

NH₃ 分子には、3つの水素原子核の核スピンの向きにより、オルト ($I = 3/2$) またはパラ ($I = 1/2$) の2種類の異性体が存在する。オルトとパラ異性体間の転換は孤立分子では禁制であるが、他分子との相互作用下では起こりうる。同種粒子の交換対称性から、核スピン状態は特定の回転状態にのみ結びつく。NH₃ 分子の回転エネルギー準位は、回転の角運動量の量子数 J と角運動量の対称軸成分の量子数 K を用いて (J, K) と表記する。 K が3の倍数であればオルト、それ以外の整数であればパラとなる。また、窒素原子核は3つの水素原子核が作る面に対し反転運動をする。反転運動はエネルギー準位 (J, K) の分裂をもたらし、 $s(J, K)$ および $a(J, K)$ に準位が分離する。先行研究では、Ar および para-H₂ マトリックス中での NH₃ 分子の核スピン転換が報告されている。^{1,2} 本研究では ν_2 振動領域の赤外吸収ピークの分裂に注目し、Kr マトリックス中での NH₃ 分子の核スピン転換の測定を行なった。

[実験方法]

実験装置は真空容器、フーリエ変換赤外分光光度計、HgCdTe 検出器から成る。真空容器内の到達圧力は 1×10^{-8} Pa である。赤外吸収分光測定は、基板への入射角 80° の反射配置で測定し、分解能 2 cm^{-1} と積算回数 25 回に設定した。NH₃ と Kr の気体は、気体導入系内部で NH₃ : Kr = 1000 : 1 で混合して試料室に導入し、液体ヘリウムで冷却した 9.5 K の基板の上に凝縮した。試料を 18.0 K でアニール後、5.3 K - 18.0 K の範囲で温度を固定しスペクトルの時間変化を測定した。

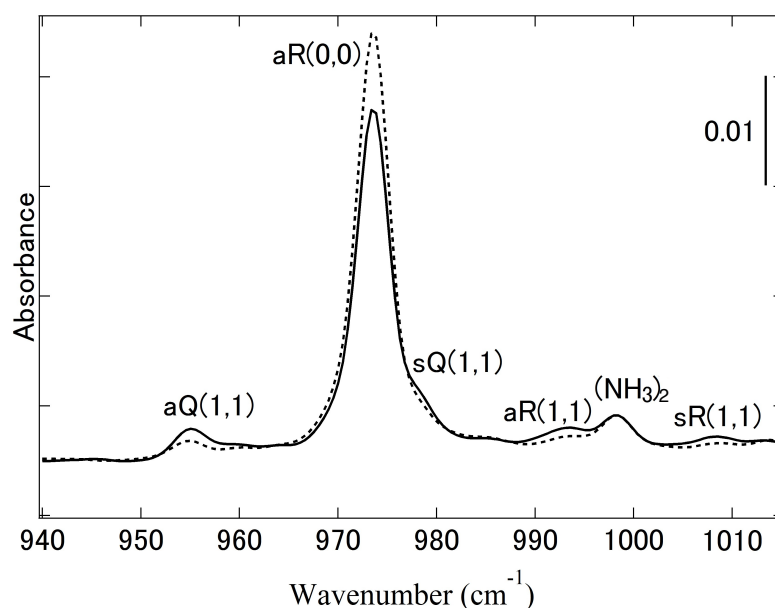


Fig. 1 Infrared spectra of NH₃ in solid Kr after 30 s (solid line) and 1620 s (dashed line) at 5.3 K.

[結果と考察]

Krマトリックス中に単離したNH₃分子のν₂領域での赤外吸収スペクトルをFig. 1に示す。先行研究から、955 cm⁻¹, 973 cm⁻¹, 978 cm⁻¹, 993 cm⁻¹, 1008 cm⁻¹のピークはそれぞれ単量体のaQ(1,1), aR(0,0), sQ(1,1), aR(1,1), sR(1,1)に帰属すると決定した。また、998 cm⁻¹のピークはNH₃の二量体に帰属すると決定した。スペクトル中のortho-NH₃の遷移を表すaR(0,0)のピークは時間経過に伴い増加し、para-NH₃の遷移を表すaQ(1,1), sQ(1,1), aR(1,1), aR(1,1)のピークは減少していることから、t = 30 - 1620 sの間に核スピン転換が起きていることがわかる。ガウス関数でフィッティングしたaR(0,0)ピークの積分強度を時間経過に沿ってプロットし、指数関数でフィッティングすることにより転換率*k*を求めた。5.3 Kにおいて*k* = 2.03 × 10⁻³ s⁻¹を得た。5.3 K - 18.0 Kの範囲における転換率の温度依存性から緩和経路について議論する。

[参考文献]

1. M. Ruzi and D. T. Anderson, *J. Phys. Chem. A*, **117** (2013) 9712.
2. B. Gauthier-Roy, L. Abouaf-Marguin, and P. Boissel, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 6827.