

令和 2 年 5 月 31 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14182

研究課題名(和文)テラヘルツ・赤外分光法を用いた水分子の核スピン転換機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of nuclear-spin conversion mechanism of water molecules by terahertz and infrared spectroscopy

研究代表者

山川 紘一郎 (Yamakawa, Koichiro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：60633279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水分子、重水分子を希ガス固体中に分離し、赤外吸収分光法を用いて、核スピン転換速度を測定した。転換速度の温度依存性が、代表者が考案した「分子単量体の転換モデル」によって良く再現されることを示し、モデルの妥当性を証明した。水分子クラスターについては、60-7000 cm<sup>-1</sup>という広範な波数域を網羅するテラヘルツ・赤外吸収分光法と、新たに開発した第一原理計算法を用い、未解明であった2, 3, 4量体の分子間振動モードを特定した。そして、2量中の水分子の核スピン転換を観測することに初めて成功した。また、異種クラスターの転換研究の基盤となる、「水素、メタン分子単量体の核スピン転換速度」を決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で検証した「核スピン転換モデル」は、水以外の分子にも適用可能である。このモデルを用いることで、天体の熱履歴の解明、核スピン異性体の存在比の制御が可能になる。さらに本研究では、「メタン分子の3種異性体間の転換」、「マトリックス中の水素分子の転換」を世界で初めて観測しており、この点からも「単量体の転換研究」を大きく発展させたとと言える。本研究により確定した、水クラスターの2, 3, 4量体によるテラヘルツ吸収の帰属は、大気中における水蒸気の温室効果の評価に不可欠である。また、理論的に予測されていた「クラスター中の核スピン転換」を初めて観測したことは、今後この分野の研究を進展する際の礎となる。

研究成果の概要(英文)：The nuclear-spin conversion rates of light and heavy water molecules trapped in rare-gas solids were measured with infrared absorption spectroscopy. The temperature dependence of the conversion rates was shown to be well-reproduced by the conversion model for molecular monomers devised by the representative. This result assures the validity of this model. With regard to water clusters, the representative specified the intermolecular fundamentals of the dimer, trimer, and tetramer by using terahertz and infrared absorption spectroscopy covering the wide wavenumber range of 60-7000 cm<sup>-1</sup> as well as the ab-initio-computational way newly developed. Based on these accomplishments, the nuclear spin conversion in the water dimer was detected for the first time. The conversion rates of hydrogen and methane molecules were also determined, which will enable the study of the nuclear spin conversion in hetero-clusters.

研究分野：分子分光

キーワード：核スピン転換 水クラスター テラヘルツ吸収分光 赤外吸収分光 第一原理計算

## 様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) H<sub>2</sub>O 単量体の核スピン転換モデルとその検証

H<sub>2</sub>O には、パラ、オルソと呼ばれる2種類の核スピン異性体が存在する。代表者は、凝縮系における H<sub>2</sub>O の異性体間の転換機構として、「フォノン媒介の転換モデル」を提案した[1]。このモデルを検証するためには、核スピン転換速度の温度依存性の解析が不可欠であるが、「Ar マトリックス中に分離した H<sub>2</sub>O」についてのみしか、温度依存性データは測定されていなかった。

#### (2) クラスタを形成した H<sub>2</sub>O の核スピン転換

H<sub>2</sub>O は容易に凝集してクラスタを形成する。よって、H<sub>2</sub>O の核スピン異性体存在比を正しく解釈するためには、単量体のみならずクラスタ中の転換測定が急務である。しかし、これに成功した例は、国内外を問わず報告されていなかった。また、H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> といった異種クラスタの転換を理解するには、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> などの核スピン挙動の基礎情報も必要となる。

### 2. 研究の目的

#### (1) 低温凝縮系における「H<sub>2</sub>O 単量体の核スピン転換モデル」の検証。

#### (2) クラスタを形成した H<sub>2</sub>O の核スピン転換の観測。

### 3. 研究の方法

図1の装置を完成し、実験に用いた[2]。金基板は超高真空 ( $1 \times 10^{-8}$  Pa) 中に置かれている。THz 光は、ダイヤモンド窓を通して入射、出射する。Oリングを用いてシールしている窓部からの漏れを最小限にし、超高真空環境を維持するため、放物面鏡が置かれた光路全体をターボ分子ポンプで排気して  $10^{-4}$  Pa 台に保ったことが、本装置の最大の工夫である。真空を破らず放物面鏡を回転することで、液体ヘリウム冷却の Si ボロメーター ( $30\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ : 1-20 THz) と液体窒素冷却の HgCdTe 検出器 ( $600\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ ) を切り替え、THz・赤外分光の同時測定を実現した。特に本研究予算により、分光器の分解能を  $0.5\text{ cm}^{-1}$  から  $0.07\text{ cm}^{-1}$  に高め、試料気体の調製を行う気体導入系を完成した。赤外領域のみの測定を行う際は、既存の赤外吸収分光装置[1]も合わせて用いた。

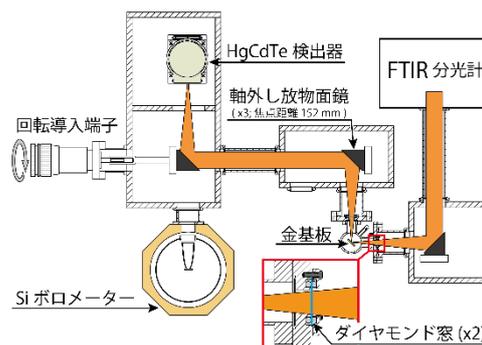


図1 超高真空テラヘルツ・赤外分光装置

図. 挿入図は窓部を拡大したもの。

Adapted from [2] with the permission of AIP publishing.

### 4. 研究成果

#### (1) 単量体の研究

##### ①水分子

希ガス (= Kr [3], Xe [4]) マトリックス中に分離した水分子の赤外吸収スペクトルの時間変化を観測し、転換速度の温度依存性を測定した。Xe の場合の結果を図2に示す。時間の経過と共に、オルソ H<sub>2</sub>O による吸収ピークが減衰し、パラ H<sub>2</sub>O によるピークが成長した。これは、オルソからパラへの核スピン転換を意味する。ピークの積分強度を時間に対してプロットし、指数関数でフィッティングすることにより、5.4 K での転換速度を得た。

同様の方法を用い、他の温度でも転換速度を導出した。その結果を図3に示す。代表者が考案した「フォノン媒介の転換モデル」に基づく理論式によるフィッティング結果が、実線で示されている。Kr をマトリックスとした実験でも同じように、理論式により実験結果が再現された。よって、過去に報告した Ar マトリックスを用いた実験の結果[1]とも合わせ、上記の転換モデルが妥当であると結論した。

##### ②水素分子

異種クラスタの転換測定を見据え、H<sub>2</sub> の核スピン転換も測定した。マトリックス中に分離した H<sub>2</sub> の転換は、観測された例がなかったが、これは H<sub>2</sub> の伸縮振動が赤外不活性であることに起因する。代表者らは、固体 CO<sub>2</sub> をマトリックスとして用いることにより、分極した H<sub>2</sub> に由来する微弱な赤外吸収を検出することに成功した。加えて、オルソとパラのピークを分離して観測し、これらの時間変化から 5.4 K における H<sub>2</sub> の核スピン転換速度を決定した[5]。この成果に関する論文は、現在米国の学術誌へ投稿中である。

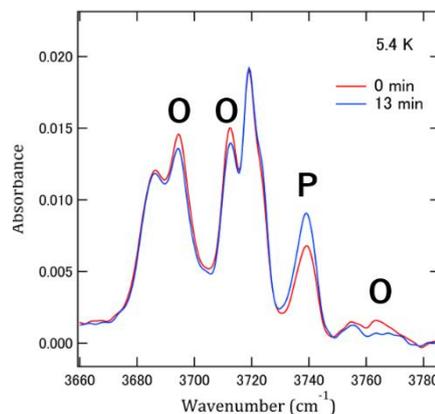


図2 Xeマトリックス中に分離したH<sub>2</sub>Oの赤外吸収スペクトルの時間変化。

基板温度5.4 K [4]。Oはオルソ，PはパラH<sub>2</sub>O由来の吸収。

H<sub>2</sub>などの二原子分子と、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>などの多原子分子の核スピン転換研究は、歴史的に別々のグループにより進められてきた経緯があり、その機構については未だ統一描像が得られていない。この点について、代表者は総説で詳しく解説した[6]。上記の問題を打破するためには、同一環境中、すなわち同一マトリックス中で、二原子分子と多原子分子の核スピン転換を同時測定する方法が、大変有力である。このような実験を実現する上で、本研究において「マトリックス分離したH<sub>2</sub>の転換測定」に成功したことは、意義が大きい。

### ③メタン分子

CH<sub>4</sub>は、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oとは異なり、オルソ、メタ、パラの3種類の異性体が存在する。しかし、パラ異性体に関わる転換は測定された例がなく、オルソ・メタ間の転換のみが観測されていた。しかし、代表者らは結晶CH<sub>4</sub>の赤外吸収スペクトルの時間変化を測定することで、3種異性体間の転換を検出することに初めて成功した[7]。図4は、結晶CH<sub>4</sub>のスペクトルに現れた、3種の異性体による吸収ピークの積分強度の時間変化を表している。ピークの積分強度は、異性体の存在量に比例している。3本の時間変化の曲線は、明らかに単一の指数関数には従っていないが、2つの指数関数の線形結合を用いることで非常によく再現されることがわかった(図4の実線)。代表者は2種異性体間の転換モデル[1]を3種の場合に拡張し、上記の実験結果がまさに3種異性体間の転換に起因することを明らかにした。

## (2) クラスターの研究

### ①2量体中の核スピン転換

Xeマトリックス中に水2量体を分離・生成し、赤外吸収スペクトルを測定した。基板温度は5.4 Kとした。3695 cm<sup>-1</sup>の波数位置に現れた、二量体中の水素結合受容体に相当するH<sub>2</sub>Oの、逆対象伸縮振動に由来する吸収ピークが時間変化することを見出し、二量体の核スピン転換を検出することに成功した[8]。

### ②2, 3, 4量体の分子間振動モード

Arマトリックス中に分離したD<sub>2</sub>Oクラスターのテラヘルツ・赤外吸収スペクトルのアニール温度依存性を調べた(図5)。希釈率(Ar/D<sub>2</sub>O)は800とし、スペクトルはいずれも基板温度7.7 Kで測定した。アニールによるスペクトル変化を、テラヘルツ域と帰属が確立している赤外域とで定量的に比較することにより、各テラヘルツ吸収ピークに対応するクラスターサイズを特定した。

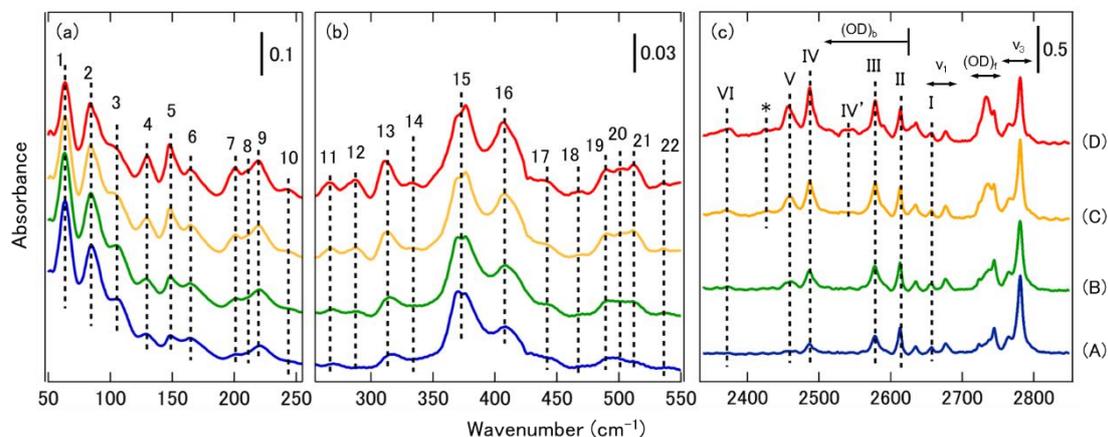


図5 Arマトリックス中に分離したD<sub>2</sub>Oクラスターの(a), (b)テラヘルツ, (c)赤外吸収スペクトル。(A)はアニール前, その他は(B)15 K, (C)20 K, (D)25 Kでアニール後のスペクトル。I-VIは、それぞれ1-6量体の赤外吸収。Adapted from [2] with the permission of AIP publishing.

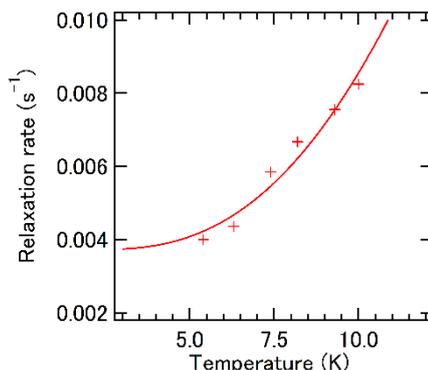


図3 Xeマトリックス中に分離したH<sub>2</sub>Oの核スピン転換速度の温度依存性。実線はフィッティング結果 [4]。

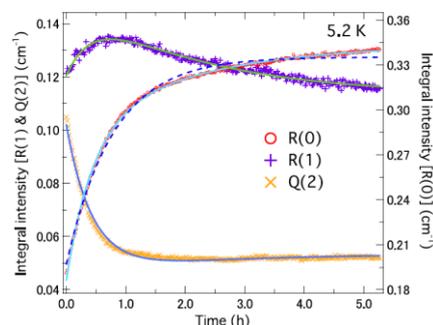


図4 結晶CH<sub>4</sub>の赤外吸収スペクトルに現れたピークの、積分強度の時間変化。R(0)はメタ, R(1)はオルソ, Q(2)はパラ由来の吸収に対応する。Adapted from [7] with the permission of AIP publishing.

ここからさらに、テラヘルツピークに対応する分子間振動モードを決定するため、Ar マトリックス中に分離した 2-4 量体の第一原理振動計算を行った。孤立したクラスターの振動計算は先行研究で多数報告されていたが、マトリックスの効果をとり入れた計算例はなかった。そこで、「計算対象を複数の階層に分け、階層ごとに異なる計算レベルや制限を付与する」ONIOM 法に注目し、これを初めてマトリックス分離系に適用した。ここでは 3 量体を例に説明する。まず、 $(D_2O)_3-(Ar)_{83}$  を計算対象とし、 $(D_2O)_3$  を囲む Ar を、第一隣接層と第二隣接層に分類した。計算レベルは、 $(D_2O)_3$  に対しては 6-311++G(d, p), Ar に対しては 6-31+G(d, p) を適用した。また、Ar マトリックスの柔軟性を取り入れるため、第一隣接層には膨張・収縮の自由度を与えた。こうして得られた最適化構造を図 6 に示す。同様の方法で、2, 4 量体の構造、分子間振動モードを計算した。

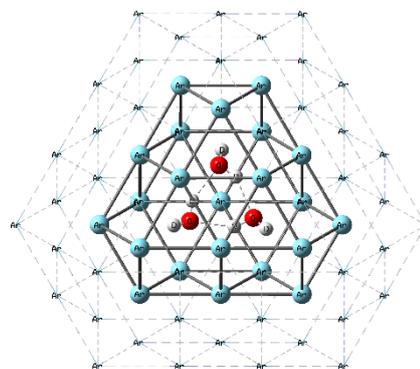


図 6  $(D_2O)_3-(Ar)_{83}$  の最適化構造。

Adapted from [2] with the permission of AIP publishing.

以上に述べた実験と計算の結果を総合し、これまで議論の対象となっていた、2 量体に由来する THz 吸収ピークの帰属を、完全に決定した。3, 4 量体についても、主要な THz 吸収ピークの帰属を確立し、従来考えられていた幾何構造とは異なる対称性を有することを明らかにした[2]。現在は、これらの情報を踏まえ、さらに本研究で検証した「単量体の核スピン転換モデル」を拡張することにより、クラスター中の核スピン転換の理論モデルを構築している。

#### <引用文献>

- [1] Yamakawa, K., Azami, S., Arakawa, I., “Phonon-mediated nuclear spin relaxation in  $H_2O$ ”, *Eur. Phys. J. D* **71**, 70 pp.1-8 (2017).
- [2] Yamakawa, K., Nasu, H., Suzuki, N., Shimizu, G., Arakawa, I., “Terahertz and mid-infrared spectroscopy of matrix-isolated clusters and matrix-sublimation ice of  $D_2O$ ”, *J. Chem. Phys.* **152**, 174310 (2020).
- [3] Yamaguchi, K., Arakawa, I., Yamakawa, K., “Nuclear spin conversion of  $H_2O$  in a Kr matrix”, 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Auckland, New Zealand (2019).
- [4] 山川絃一郎, 山口姫和, 荒川一郎, “Xe 凝縮層中に分離した  $H_2O$  の核スピン転換速度の温度依存性”, 第 12 回分子科学討論会, (2018).
- [5] 山川絃一郎, 笹川裕矢, 石橋篤季, 波吉敏信, 荒川一郎, 福谷克之, “低温凝縮系における水素の核スピン転換”, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場 (2018). 【講演奨励賞受賞】
- [6] Yamakawa, K., Fukutani, K., “Nuclear spin conversion of  $H_2$ ,  $H_2O$ , and  $CH_4$  interacting with diamagnetic insulators”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 051016 (2020).
- [7] Sugimoto, T., Nasu, H., Arakawa, I., Yamakawa, K., “Spectroscopic determination of interconversion rates among three nuclear spin isomers of methane in crystalline II”, *J. Chem. Phys.* **150**, 184302 (2019).
- [8] Yamakawa, K., Yamaguchi, K., Arakawa, I., “Nuclear spin conversion in matrix-isolated water monomer and dimer”, 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain (2018).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koichiro Yamakawa and Katsuyuki Fukutani	4. 巻 89
2. 論文標題 Nuclear Spin Conversion of H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, and CH <sub>4</sub> Interacting with Diamagnetic Insulators	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051016(p.1-12)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.051016">https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.051016</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koichiro Yamakawa, Hirokazu Nasu, Natsumi Suzuki, Genki Shimizu, and Ichiro Arakawa	4. 巻 152
2. 論文標題 Terahertz and mid-infrared spectroscopy of matrix-isolated clusters and matrix-sublimation ice of D <sub>2</sub> O	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 174310(p.1-13)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.1063/5.0005766	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 山川紘一郎, 那須裕一, 清水元希	4. 巻 69
2. 論文標題 その場テラヘルツ・赤外吸収分光装置の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 分光研究 (accepted)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeru Sugimoto, Hirokazu Nasu, Ichiro Arakawa, and Koichiro Yamakawa	4. 巻 150
2. 論文標題 Spectroscopic determination of interconversion rates among three nuclear spin isomers of methane in crystalline II	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 184302(p.1-5)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山川紘一郎	4. 巻 16(2)
2. 論文標題 原子から分子クラスターまで：衝突の観点から	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 しょうとつ	6. 最初と最後の頁 41-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Koichiro Yamakawa	4. 巻 73
2. 論文標題 Excitation of infrared-inactive vibrational modes in a polyatomic molecule through hot band transitions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The European Physical Journal D	6. 最初と最後の頁 49(pp.1-5)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-80496-7">https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-80496-7</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山川紘一郎	4. 巻 67
2. 論文標題 対称性に基づく分子の電子・振動・回転・核スピン状態の研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 分光研究	6. 最初と最後の頁 91-103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoichi Shimazaki, Ichiro Arakawa, Koichiro Yamakawa	4. 巻 8
2. 論文標題 D20 clusters isolated in rare-gas solids: Dependence of infrared spectrum on concentration, deposition rate, heating temperature, and matrix material	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 045313(pp.1-12)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5022707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Koichiro Yamakawa, Atsuki Ishibashi, Toshinobu Namiyoshi, and Ichiro Arakawa
2. 発表標題 Nuclear spin conversion of H <sub>2</sub> trapped in solid CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiwa Yamaguchi, Ichiro Arakawa, and Koichiro Yamakawa
2. 発表標題 Nuclear spin conversion of H <sub>2</sub> O in a Kr matrix
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山川紘一郎
2. 発表標題 凝縮系での分子の振動回転および核スピン転換に関する理論・分光研究【若手奨励賞受賞講演】
3. 学会等名 原子衝突学会第44回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山川紘一郎, 杉本建, 荒川一郎
2. 発表標題 結晶メタンにおけるオルソ・メタ・パラ異性体間の核スピン転換
3. 学会等名 平成31年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山川紘一郎, 那須裕一, 荒川一郎
2. 発表標題 テラヘルツ・赤外分光法とONIOM計算によるD20ナノクラスターの分子間振動の研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中利弥, 荒川一郎, 山川紘一郎
2. 発表標題 マトリックス分離法を用いたD20クラスターの中・遠赤外分光
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yamakawa, K., Yamaguchi, K., Arakawa, I.
2. 発表標題 Nuclear spin conversion in matrix-isolated water monomer and dimer
3. 学会等名 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sugimoto, T., Nasu, H., Arakawa, I., Yamakawa, K.
2. 発表標題 Nuclear spin conversion among three isomers in crystal II methane measured by infrared spectroscopy
3. 学会等名 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nasu, H., Niwata, K., Azuma, Y., Tanaka, T., Arakawa, I., Yamakawa, K.
2. 発表標題 Far- and mid-infrared spectroscopy of matrix-isolated clusters and matrix-sublimated ice of D2O
3. 学会等名 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nagamoto, H., Sugimoto, T., Arakawa, I., Yamakawa, K.
2. 発表標題 Nuclear spin conversion of ammonia isolated in noble gas matrices
3. 学会等名 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川紘一郎, 荒川一郎
2. 発表標題 低温凝縮系における分子の核スピン転換
3. 学会等名 2018年度基礎物性シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山川紘一郎, 笹川裕矢, 石橋篤季, 波吉敏信, 荒川一郎, 福谷克之
2. 発表標題 低温凝縮系における水素の核スピン転換【講演奨励賞受賞】
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川紘一郎, 那須 裕一, 東 優一, 田中 利弥, 荒川一郎
2. 発表標題 超高真空テラヘルツ・赤外分光法を用いた重水クラスターの分子間振動モードの研究
3. 学会等名 原子衝突学会第43回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永本悠, 杉本建, 荒川一郎, 山川紘一郎
2. 発表標題 NH <sub>3</sub> の振動・回転・トンネル・核スピン状態とクラスター形成
3. 学会等名 原子衝突学会第43回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川紘一郎, 山口姫和, 荒川一郎
2. 発表標題 Xe凝縮層中に分離したH <sub>2</sub> Oの核スピン転換率の温度依存性
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川紘一郎, 那須裕一, 鈴木菜摘, 清水元希, 嶋崎陽一, 庭田和輝, 荒川一郎
2. 発表標題 マトリックス分離法によるD <sub>2</sub> Oクラスター及び氷の超高真空下テラヘルツ・赤外分光
3. 学会等名 平成30年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川紘一郎
2. 発表標題 超高真空下分光による水クラスターの構造・振動解析【真空進歩賞受賞講演】
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap <a href="https://researchmap.jp/k_yam/">https://researchmap.jp/k_yam/</a>
--

6. 研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)
		備考