

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2007～2008
課題番号：19740245
研究課題名（和文） 量子固体中に捕捉された分子の核スピン異性体間の変換ダイナミクスの解明
研究課題名（英文） Study for transformation dynamics between molecules with the different nuclear spin symmetry trapped in the solid hydrogen crystal
研究代表者 溝口 麻雄 (MIZOGUCHI ASAO) 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教 研究者番号： 20322092

研究成果の概要：

固体パラ水素結晶中における分子の原子核スピン異性体間の変換過程を解明するために、その振動回転遷移の強度に対する時間変化を観測した。パラ水素中に含まれるオルト水素濃度が高い(~1000ppm)場合には捕捉された分子内での緩和でなく、不純物として存在するオルト水素の四重極子相互作用を介した変換過程が支配的となることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：「物理学」・「原子・分子・量子エレクトロニクス」

キーワード：固体水素、原子核スピン異性体、異性体緩和、振動回転遷移、純回転遷移、光熱変換検出

1. 研究開始当初の背景

原子核スピン異性体間の変換速度はオルト、パラ水素に代表されるように極端に遅いものとして無視されてきた。しかし、近年の技術の発展に伴い、この速度は必ずしも遅いものばかりでないことが分かってきた。特に、星間分子の観測において異なる原子核スピン異性体の存在比は宇宙の物質進化の歴史を解明する大切な手掛かりでもあり、異性体間の変換速度が無視できない量となれば、宇宙の物質進化の理論にも大きな影響をあた

えるであろう。原子核スピン異性体間に関する研究は Fushitani ら[1]によって固体パラ水素(I=0)中に捕捉されたメタン分子の振動回転遷移は J=1(I=0)から J=0(I=2)への原子核スピン状態の変換が急速に進む結果を示した。この変換過程において高いオルト水素(I=1)濃度の場合にはメタンとオルト水素間に働く双極子-双極子相互作用として決定されたが、低いオルト水素濃度における変換メカニズムはまったく解明されていない。衝突がほとんど起こらない星間空間での核スピ

ン異性体の存在比を議論するうえで、外部相互作用の弱い系における原子核スピン異性体間の変換メカニズムの解明が非常に重要となる。

外部との相互作用が強い一般の固体に比べて、量子固体と呼ばれる液体ヘリウムや固体水素は捕捉した分子との相互作用が非常に弱く、捕捉された分子が内部で自由運動していることが知られている。このことは気相と同様に高分解能な分光手法による詳細な相互作用の情報を得られることを意味している。これまで固体水素に捕捉された分子の高分解能分光法を用いた研究は赤外領域の振動回転遷移を用いて行われてきた。スペクトル線幅が数 MHz と気相中の分子と比較しても非常に狭い線幅を持つ。一方、これまで純回転遷移に関する成果報告はない。振動遷移に比べて励起状態の寿命の安定さを考えると、より線幅の狭い吸収線が観測されることが期待され、回転遷移を測定するマイクロ波領域の光源の高い周波数精度は捕捉される分子と固体水素の間の相互作用についてより詳細な情報を与えることが期待される。

[1]M. Fushitani and T. Momose, J. Chem.Phys. 116, 10739(2002)

2. 研究の目的

固体パラ水素をマトリックス媒体として用い、その中に原子核スピン異性体を持つ分子を捕捉して、様々な環境の変化による異性化反応の違いを振動遷移、純回転遷移を通して観測し、原子核スピン異性体間の変換メカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

①固体パラ水素マトリックス内に捕捉したメタン CH_4 分子 (対称性 T_d) の原子核スピン異性体間の緩和過程と比較するために、メタンの重水素化物 CH_2D_2 分子 (対称性 C_{2v}) についても固体パラ水素中で異性体緩和過程をフーリエ変換赤外分光器を用いて観測し、対象分子の対称性の違いによって変換速度の変化を調べる。

②固体パラ水素マトリックス中に含まれる少量のオルト水素の濃度を変化させることで、オルト水素の四重極子相互作用による変換速度の依存性について考察する。

③固体水素中におけるメタン分子の誘起双極子による純回転遷移の観測を高分解能分光光源を用いて行うことで、装置関数に依存しないスペクトル線幅から固体パラ水素内で緩和過程がおこる原因についてより詳細

な知見を得る。

4. 研究成果

①パラ水素ガスに対するメタン分子の濃度を濃度 10ppm としてクライオスタット内で 2K 冷却された基板に 20 分程度吹き付けることでメタン分子を含む固体パラ水素結晶を作成した。重水素置換体に対しても同様に結

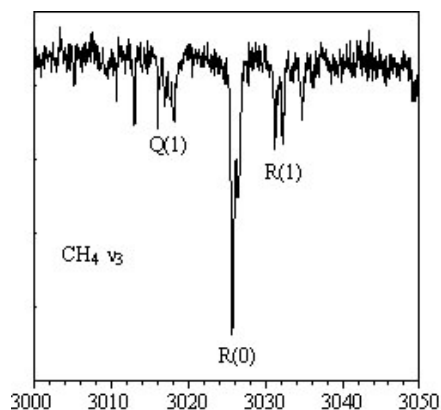


図 1 固体パラ水素結晶に捕捉された CH_4 分子の ν_3 バンド

周波数分解能: 0.1cm^{-1} で観測。気相のバンドオリジンより 2cm^{-1} だけレッドシフト。

晶を作成した。観測した固体水素中に捕捉したメタン分子の ν_3 , ν_4 バンドのバンドオリジンの値を表 1 に示す。

表 1. 固体水素に捕捉されたメタン分子のバンドオリジン (単位: cm^{-1})

	CH_4	CH_2D_2
ν_3 バンド	3017(f_2)	2973(a_1) 3010(b_1) 2231(b_2)
ν_4 バンド	1304(f_2)	1031(a_1) 1234(b_1) 1090(b_2)

パラ水素中のオルト水素濃度が 1000ppm 程度の高濃度領域では 18 時間で $R(0)$ に対する $R(1)$ および $Q(1)$ の強度比は半減した。また、重水素置換体を用いた結晶では対称性の違いによって CH_4 の 3 重縮重がとけ、3 つのバンドが観測された。3 つのバンドに対してそれぞれ $R(0)$ に対する $R(1)$ の強度比を観測したところ、全てのバンドにおいて 19 時間で強度比が半減した。この結果は対称性が C_{2v} となる CH_2D_2 では原子核スピン異性体間の緩和が起こり易く、 CH_4 よりもより早い緩和がおこるという予測と異なる。このため、高濃度のオルト水素の場合、オルト水素が持つ四重極子を介した核スピン変換過程の可能

性が示唆された。

②オルト水素濃度はノーマル水素がオルト・パラ変換触媒を通過する際の温度によって決定される。13Kにおいて予測されるパラ水素中のオルト水素濃度 30ppm となる。しかし、フッ化メチル CH_3F を用いたオルト水素濃度測定では図2に示されるように、変換されたものが 1000ppm 以上のオルト水素濃度となっており、水素のオルトパラ変換過程を上手く制御できていないことが分かった。そのために、オルト水素の低濃度領域における変換速度の観測はできていない。この原因として触媒と水素ガスの相互作用領域が短く、十分冷却した状態で水素ガスが変換されないためと考えられる。現在、新たなオルトパラ変換装置の製作を行い、性能評価を行っている。その後、再度、低濃度領域における原子核スピン異性体間の変換過程依存性を観測することを考えている。

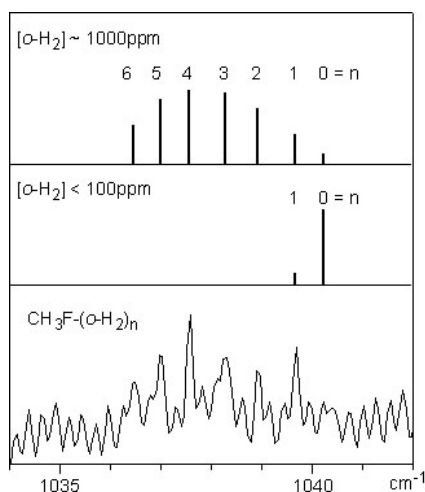


図2 $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ クラスタを用いた $o\text{-H}_2$ 濃度の測定

オルト水素濃度 1000ppm(上)と 100ppm(中)におけるスペクトルパターンと観測されたスペクトル(下)

③固体水素中におけるメタン分子の純回転遷移の観測に対して、気相の純回転遷移測定で幅広く使用されている透過光強度の変化を高感度な変調分光法を用いて観測した。しかし、その手法ではクライオスタット内の光学窓でのマイクロ波の干渉効果によるノイズが大きく、回転遷移を観測するためには少なくとも 10%以上の吸収が必要となり、現状では観測できていない。干渉効果に依存しない観測方法として、マイクロ波吸収に伴う結晶の温度変化を観測する光熱変換検出を試みた。熱検出センサーとしては市販の熱電対 10uV/K を用いてみたが感度が低いために、インジウム (超伝導転移点: 3.4K) の薄膜を用いた超伝導センサーを

開発し、10mV/Kの検出感度を得た(図3)。このセンサーを用いた測定を行うために 1mK 以内での温度安定化を実現する必要がある。使用しているクライオスタットでは温度安定化が難しいため、現在、温度安定化に対する新たな方法を模索中である。

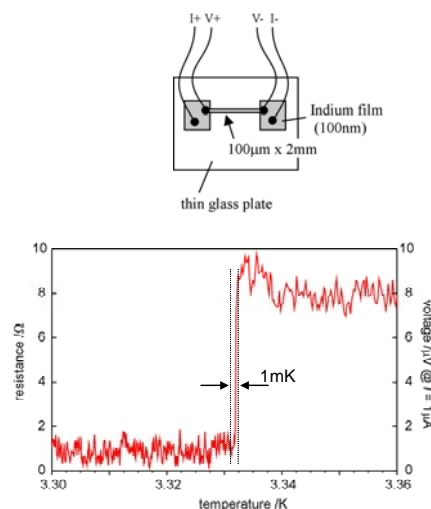


図3 光熱変換検出の超伝導センサー

製作した超伝導センサー(上)と転移温度における抵抗値の変化(下)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

① 戸田直也、溝口麻雄、金森英人、
「Decoherence process of the CO molecule trapped in the solid *para*-hydrogen」、2008 International Symposium on Physics of Quantum Technology、2008年11月27日、新奈良公会堂

② 戸田直也、溝口麻雄、金森英人、「固体パラ水素に捕捉された CO 分子の振動回転線の線幅と周波数シフト」、第2回分子科学討論会、2008年9月24日、福岡国際会議場

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝口 麻雄 (MIZOGUCHI ASAO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20322092

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし