

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05424

研究課題名(和文) 回転状態弁別分光法を駆使した分子の核スピン転換機構の統一的理解

研究課題名(英文) Elucidation of the unified mechanism of molecular nuclear-spin-conversion with use of rotationally resolved 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・研究副主幹

研究者番号：60633279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：複数の水素原子核を回転対称位置に有する分子には、合成核スピンの値で区別される核スピン異性体が存在する。本研究では、水素、水、アンモニア、メタンという基本的分子を対象とし、回転状態を弁別する分光法を用いて異性体間の転換を観測した。水素については、二酸化炭素凝縮層内に分離することで、分極由来の微弱な赤外吸収を検出し、その時間変化から転換速度を決定した。水分子については、転換速度に対する酸素同位体の効果を調べ、アンモニア分子については転換速度の異常温度依存性を見出した。さらに、結晶メタンの赤外吸収スペクトルの時間依存性を、核スピン転換に基づいて解析することで、結合音域の吸収信号の帰属を決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

核スピン転換の研究は、分子と凝縮系との間の磁気相互作用とエネルギー授受の究明という基礎物理学的観点、水素の効率的な液化貯蔵に代表される産業的観点、そして宇宙における天体の熱履歴の解明という天文学的観点から、重要な意義を持つ。本研究で行った一連の実験によって、水素、水、アンモニア、メタンという基本的な分子の核スピン転換特性が明らかになり、転換メカニズムの理解が大きく進んだ。さらに、核スピン転換の解析がスペクトルを解釈する上でも有用であることが、本研究により示された。

研究成果の概要(英文)：Molecules including the hydrogen nuclei in the rotationally symmetric positions are classified into nuclear spin isomers, according to the quantum number of their resultant spin. In the present work, we targeted at the fundamental molecules of hydrogen, water, ammonia, and methane, and observed the interconversion between the nuclear spin isomers by using rotationally resolved spectroscopy. We isolated hydrogen in condensed layers of carbon dioxide, and detected weak infrared absorption by polarized hydrogen. The conversion rate was determined from its time development. In addition, we investigated the oxygen-isotope effect on the conversion rate of water molecules, and found the abnormal temperature dependence of the conversion rate of ammonia. Furthermore, we analyzed the time evolution of the infrared spectrum of crystalline methane on the basis of the nuclear spin conversion, and determined the assignments of absorption signals in a combination-tone region.

研究分野：分子分光

キーワード：核スピン転換

1. 研究開始当初の背景

複数の水素原子核を回転対称位置に有する分子には、合成核スピンの値 I で区別される“核スピン異性体”が存在する(図1). 同種原子核の不可弁別性により、各異性体は特定の回転状態のみを取るため、回転状態を弁別する分光法により識別可能である. 孤立系では異性体間の転換は極めて遅いため、彗星や原始惑星円盤などの天体に存在する分子の異性体の存在比は、“転換が起きないこと”を前提に解釈され、それに基づいて天体の熱履歴が議論されてきた[1]. しかし、研究代表者[2,3]や分担者[4,5]らの研究により、凝縮系では分子の核スピン転換が数分~数十分という極めて短い時定数を持ち、上記の前提は成立しないことが示された. この結果、凝縮系での核スピン転換機構に対する関心が、近年高まっている.

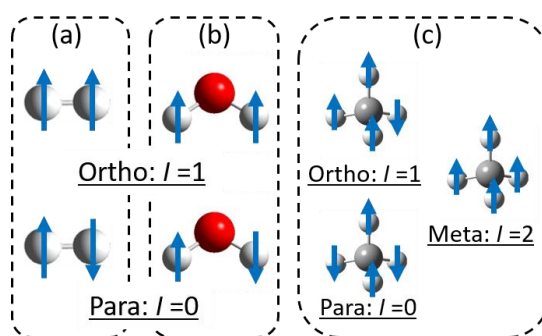


図1 (a)H₂, (b)H₂O, (c)CH₄の核スピン異性体.

2. 研究の目的

回転状態を弁別する分光法を用いて、2原子分子及び多原子分子の核スピン転換を測定し、そのメカニズムを明らかにする.

3. 研究の方法

本研究では、テラヘルツ・赤外吸収分光法、ラマン分光法、多光子共鳴イオン化法を実験手法として用いた. 実験はいずれも超高真空下で行い、試料の冷却にはGM冷凍機を使った. H₂, NH₃, CH₄, CO, CO₂については高純度ガスをそのまま用い、H₂Oに関しては高純度水をさらに蒸留法により精製して使用した.

4. 研究成果

(1) H₂は電気双極子モーメントを持たず、赤外吸収を起こさない. そこで、CO₂凝縮層内にH₂を分離する工夫を行うことで、分極を生じさせ、それにより微弱な赤外吸収を観測した[6].

図2は、H₂による赤外吸収の時間変化を表わしている. 凝縮から240秒後のスペクトルは、3つの成分の重ね合わせでよく再現され、それぞれG₁(中心波数4149 cm⁻¹), G₂(4147 cm⁻¹), and G₃(4138 cm⁻¹)と命名した. 時間経過と共に、G₁は成長したのに対し、G₃は減衰して最終的に消失した. また、G₂は時間変化を示さなかった. G₁とG₃の時間変化はオルソH₂からパラH₂への核スピン転換に由来する. すなわち、G₁はパラH₂, G₃はオルソH₂の振動励起による赤外吸収にそれぞれ対応する.

核スピン転換速度を決定するため、図3に示すようにG₁, G₃の積分強度を時間に対してプロットし、単一の指数関数の式を用いてそれぞれフィッティングした. G₁から求めた転換速度は $k_1 = (9.6 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, G₃から求めた転換速度は $k_3 = (9.2 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となり、両者は誤差の範囲で一致した. また、フィッティングの結果より、G₃の積分強度の減少分はちょうどG₁の増加分で打ち消されていることがわかった. さらに、5.4 Kでの熱平衡状態では、パラH₂に対するオルソH₂の比率は10⁻¹⁴オーダーとなることから、十分時間が経った後にG₃の成分が消失したことは妥当である. よって、以上の結果より、図2に示したスペクトルの時間変化は、確かに核スピン転換に由来すると結論した.

G₂の起源を調べるため、凝縮直後のスペクトルの時間変化も合わせて調べた. すると、凝縮か

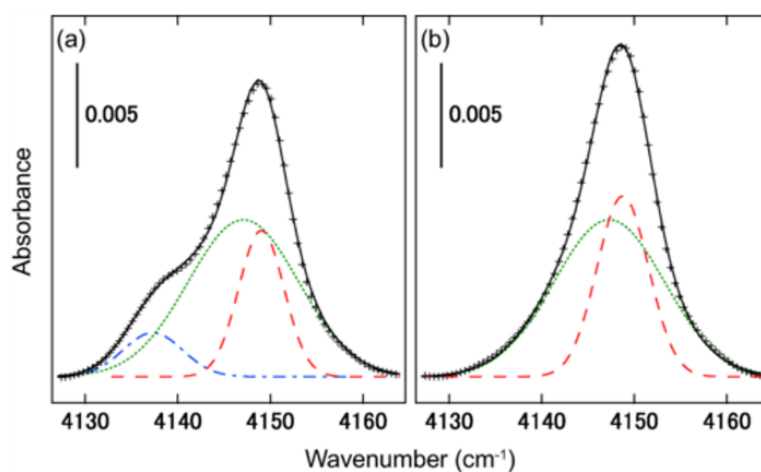


図2 CO₂凝縮層内に分離したH₂による赤外吸収バンドの時間変化. 試料温度は5.4 K. 凝縮から(a)240 s, (b)3360 s後のスペクトルを、それぞれ表わしている. ガウス曲線によるフィッティング結果も合わせて示す[6]. Copyright 2020, American Physical Society.

ら 120 秒後までは、上記の 3 成分に加えてもう 1 つの吸収信号 G_4 (中心波数 4141 cm^{-1}) が検出された. また, この時間スケールでは, G_2 の成長と G_4 の減衰が同時に観測された. 以上の実験結果から, G_2, G_4 は, G_1, G_3 とは異なる束縛サイトに捕捉されたパラ H_2 , オルソ H_2 にそれぞれ対応することが明らかとなった. 転換速度が 6×10^{-3} に上ったこと, オルソとパラの赤外吸収の波数差がわずか 6 cm^{-1} であったことから, G_2, G_4 はポテンシャルの異方性が高いサイトに束縛された H_2 に由来すると考察した.

転換メカニズムを考察する際には, H_2 の気相からの振動数シフトに注目した. H_2 のレッドシフトの大きさは, CO_2 凝縮層中では 12 cm^{-1} , アモルファス氷表面では 20 cm^{-1} であった [7]. 一方, アモルファス氷表面における H_2 の転換速度は, $2.4 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ と報告されている [8]. このように, CO_2 凝縮層中では振動数シフトが小さいにも関わらず, 転換速度は速いという結果が得られた. よって, 電場誘起の転換メカニズム [9] は, 少なくともこの系には適用できないことがわかった. そして, 有力なメカニズムは Ilisra らによって提案された 3 次摂動の転換モデル [10] であると論じた. このモデルでは, H_2 と媒質との間のクーロン相互作用による仮想的な電子のやり取り (第一ステップ), H_2 内における陽子と電子との間の超微細接触相互作用 (第二ステップ), 媒質内でのスピン軌道相互作用 (第三ステップ) が転換を引き起こす.

(2) 結晶メタンの低温相である相 II は, ほぼ自由回転する分子種と稜動する分子種とが共存する特異な構造を取るということが知られている. 代表者らによる以前の研究によって, メタンの基本音領域の赤外吸収スペクトルはよく調べられ, 核スピン転換挙動も明らかにされている [11]. 一方で, フェルミ共鳴やコリオリ相互作用によって複雑なピーク構造を有する結合音域のスペクトルは, その帰属が未解明のままであった. そこで, 核スピン転換の解析により, 結合音域のスペクトルの帰属を決定した [12].

図 2 に, 相 II の結晶メタンの $\nu_2 + \nu_4$ 結合音域における赤外吸収スペクトルを示す. スペクトルの時間変化は, 5.3 K の結晶内におけるオルソからメタ異性体へのメタンの核スピン転換に由来する. この転換由来の時間変化と, スペクトルの温度依存性を解析することにより, 従来のスペクトル帰属を更新した. 例えば, 2806 cm^{-1} と 2824 cm^{-1} の吸収ピークは従来 Q(1), R(1) 枝に対応付けられていたが, それぞれ P(1), R(0) 枝に由来することを明らかにした. 本研究で用いた手法は, 他の結合音域や倍音域にも適用できる, 普遍性の高い方法と言える.

(3) H_2O と NH_3 のについても, 核スピン転換の測定を行った [13]. H_2O の実験では, $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$ という 3 つの同位体置換種を Ar 及び Kr 凝縮層内に分離し, これらの核スピン転換速度を同時測定した. すると, $H_2^{16}O$ と $H_2^{18}O$ の転換速度は誤差の範囲で一致したのに対し, $H_2^{17}O$ の転換速度はこれらに比べて有意に速かった. ^{17}O は, ^{16}O , ^{18}O と異なり核スピンを有するため, これが異性体間の転換に影響を与えた可能性がある. また, Ar 及び Kr 凝縮層内に NH_3 を分離した実験では, 転換速度の温度依存性を 9.5 K から 18.5 K の範囲で測定した. すると, 以前に観測した H_2O [2]

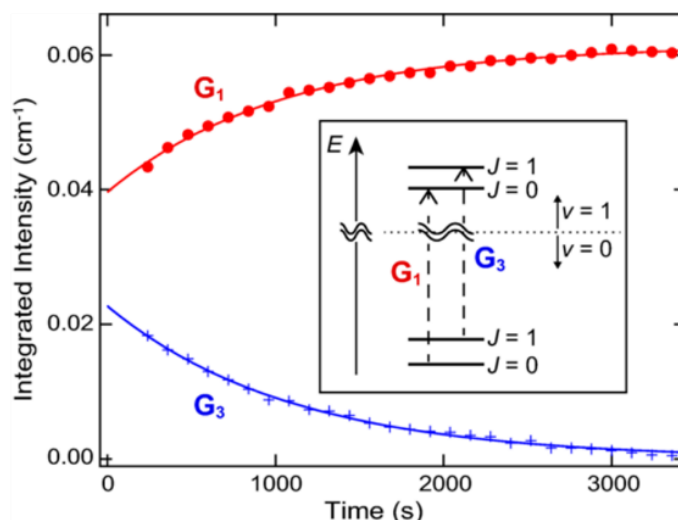


図 3 赤外吸収信号 G_1, G_3 の積分強度の時間依存性. 単一指数関数によるフィッティング結果も合わせて示す. 挿入図は, G_1, G_3 に対応する水素の振動励起を表わしている [6]. Copyright 2020, American Physical Society.

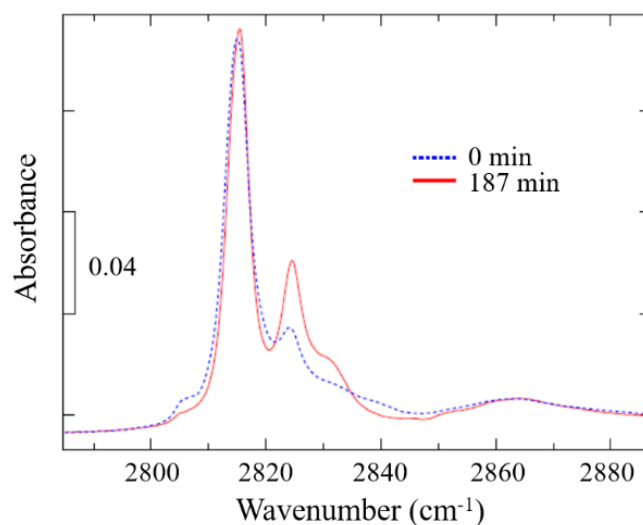


図 4 相 II の結晶メタンの赤外吸収スペクトルの時間変化. $\nu_2 + \nu_4$ 結合音域を示している. 試料温度は 5.3 K [12]. Copyright 2021, AIP Publishing.

やCH₄ [3]の場合と比べると、温度上昇に伴う転換速度の加速は非常に緩やかとなった。これらの実験結果について、現在考察を進めており、それがまとまり次第論文として発表する。

(4) CO₂を用いた研究(1)と、H₂Oの同位体置換種を用いた研究(3)から派生して、核スピン異性体間の転換という反応以外に、光化学反応を対象とした研究も行った。すなわち、COとH₂Oの混合氷へ紫外光照射することでCO₂が生成する、星間化学的に重要な意味を持つ反応に注目し、同位体置換種であるH₂¹⁸Oを用いることで、その反応経路を特定した[14]。

<引用文献>

- [1] M. J. Mumma et al., *Science* **232**, 1523 (1986).
- [2] K. Yamakawa, S. Azami, and I. Arakawa, *Eur. Phys. J. D* **71**, 70 (2017).
- [3] T. Sugimoto, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **72**, 42 (2018).
- [4] K. Niki et al., *Phys. Rev. B* **77**, 201403(R) (2008).
- [5] S. Ohno et al., *Phys. Rev. B* **97**, 085436 (2018).
- [6] K. Yamakawa et al., *Phys. Rev. B* **102**, 041401(R) (2020).
- [7] H. G. Hixson et al., *J. Chem. Phys.* **97**, 753 (1992).
- [8] H. Ueta et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 253201 (2016).
- [9] T. Sugimoto and K. Fukutani, *Nat. Phys.* **7**, 307 (2011).
- [10] E. Ilisca and F. Ghiglieno, *R. Soc. Open Sci.* **3**, 160042 (2016).
- [11] T. Sugimoto, H. Nasu, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **150**, 184302 (2019).
- [12] T. Sugimoto and K. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **154**, 026101 (2021).
- [13] 川邊裕之, 荒川一郎, 山川紘一郎, 2021年日本表面真空学会学術講演会, オンライン (2021).
- [14] A. Hirayama, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *Astrophys. J.* (accepted).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Akemi Hirayama, Ichiro Arakawa, Koichiro Yamakawa	4. 巻 accepted
2. 論文標題 Isotope labeling study of CO ₂ formation pathways in molecular clouds: ultraviolet photolysis of CO-H ₂ O ice	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Astrophys. J.	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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takeru Sugimoto, Koichiro Yamakawa	4. 巻 154
2. 論文標題 Nuclear-spin conversion analysis of 2 + 4 combination band of crystalline methane in phase II	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0031272	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 17
2. 論文標題 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	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 しょうとつ	6. 最初と最後の頁 86-101
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, 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	6. 最初と最後の頁 105-106
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 Koichiro Yamakawa, Atsuki Ishibashi, Toshinobu Namiyoshi, Yuichi Azuma, Ichiro Arakawa	4. 巻 102
2. 論文標題 Fast nuclear-spin conversion of H2 trapped and polarized in a CO2 matrix	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B Rapid Communication	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.102.041401	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, Ichiro Arakawa	4. 巻 152
2. 論文標題 Terahertz and mid-infrared spectroscopy of matrix-isolated clusters and matrix-sublimation ice of D2O	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Akemi Hirayama, Ichiro Arakawa, Koichiro Yamakawa
2. 発表標題 Infrared-spectroscopic study of the photolysis in CO-X ice with use of isotopologues
3. 学会等名 22nd International Vacuum Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koichiro Yamakawa
2. 発表標題 Non-destructive observation of nuclear spin conversion in diatomic and polyatomic molecules
3. 学会等名 1st Workshop on Molecular Dynamics at Surfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山川紘一郎
2. 発表標題 その場テラヘルツ・赤外分光法を用いた分子の振動・核スピンダイナミクスの研究
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川邊裕之, 荒川一郎, 山川紘一郎
2. 発表標題 希ガス凝縮層中に分離した多原子分子の核スピン転換
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山川紘一郎, 石橋篤季, 波吉敏信, 荒川一郎,
2. 発表標題 二酸化炭素凝縮層中に捕捉した水素の核スピン転換
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山川紘一郎, 石橋篤季, 波吉敏信, 荒川一郎
2. 発表標題 マトリックス分離した水素の核スピン転換の非破壊観測
3. 学会等名 第3回ハイドロジェノミクス研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

2022年度日本分光学会奨励賞を受賞した。
受賞者：山川紘一郎
対象業績：分子の核スピン異性化とクラスター化に関するテラヘルツ・赤外分光研究
授与機関：日本分光学会
授与年月：2022年10月

第16回日本物理学会若手奨励賞を受賞した。
受賞者：山川紘一郎
対象業績：その場テラヘルツ・赤外分光法を用いた分子の振動・核スピンダイナミクスの研究
授与機関：日本物理学会（領域9）
授与年月：2022年3月

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
研究分担者	福谷 克之 (Fukutani Katsuyuki) (10228900)	東京大学・生産技術研究所・教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------