

希ガス固体中に単離したD₂Oの核スピン緩和経路

学習院大・理

○山川紘一郎, 荒川一郎

Channels of nuclear-spin relaxation in D₂O trapped by rare-gas solids

○Koichiro Yamakawa, Ichiro Arakawa

Department of Physics, Gakushuin University, Japan

【Abstract】

We have devised a theoretical model of the phonon-mediated nuclear spin relaxation in D₂O trapped by rare-gas matrices, from which temperature dependence of the relaxation rate was derived. In order to test our model, we performed Fourier transform infrared spectroscopy of D₂O trapped in cryomatrices of rare gases and observed absorption peaks due to rovibrational transitions of ortho- and para-D₂O in the spectral region of the bending vibration. We measured the time evolution of the infrared spectra and analyzed the rotational relaxation associated with the nuclear spin flip to obtain the relaxation rates of D₂O at various temperatures. In terms of the devised model, the nuclear-spin-relaxation channels of D₂O are discussed.

【序】

重水分子 (D₂O) は核スピン 1 の D 原子核を 2 つ有するため, 全核スピン I は 2, 1, 0 の値を取り得, $I=2, 0$ の場合にオルソ D₂O, $I=1$ の場合にパラ D₂O と呼んで区別する. 非対称こま分子である D₂O の回転準位は, 量子数 J_{K_a, K_c} で記述される. ここで, J は回転の角運動量に, K_i ($i = a, c$) はその分子軸 i への射影にそれぞれ対応する量子数を表す. ボゾンである 2 つの D 原子核の交換について分子の全波動関数が不変となる要請から, $K_a + K_c$ の値はオルソでは偶数, パラでは奇数のみを取り得る. 水分子 (H₂O) の場合には, $K_a + K_c$ の偶奇性が逆にはなるが, D₂O と同様にオルソとパラの異性体が存在する. このように核スピン状態と回転状態とは密接に結び付くため, 赤外分光法による回転緩和の測定から核スピン転換の時定数が得られる.

H₂O 氷は, 地球をはじめとする惑星や彗星のみならず, 星間塵の上にも存在することが知られている. このように宇宙に豊富に存在する H₂O 氷の生成過程については, 天文学, 天体物理学の分野で古くから興味を持たれており, その解明の上で重要となるのが, 核スピン温度, すなわち核スピン異性体の存在比である. 孤立分子において核スピン異性体間の転換は極めて遅いため, “水の核スピン異性体比は時間に依らず一定であり, ある天体における氷の異性体比を測定すれば, 過去の氷形成時の温度がわかる” という仮説が信じられてきた[1]. しかし, 核スピン転換は凝縮系において大きく加速することが近年の研究により明らかとなり[2,3], 核スピンの転換機構および緩和経路についての関心が高まっている.

我々は最近, “凝縮層の格子振動との相互作用による H₂O の核スピン緩和モデル” を提唱し, このモデルに基づいて転換の時定数の温度依存性を導いた[4]. 本研究では, この転換モデルを D₂O の場合へ拡張すると同時に, 希ガス固体中の D₂O の核スピン転換時間の温度依存性を測定し, 拡張したモデルに基づいて緩和経路を解明する.

【核スピン緩和理論】

低温の凝縮層中で主要となる、 1_{01} 回転準位のパラ状態から 0_{00} 準位のオルソ状態への核スピン緩和を議論するため、 0_{00} (a), 1_{01} (b), 1_{11} (c) の 3 準位系を取り扱い、 $b \rightarrow a$ の直接過程と $b \rightarrow c \rightarrow a$ の間接過程を考える[4]。凝縮層のフォノン熱平衡下であり、ボーズ分布に従うという仮定のもと、各準位にある D_2O の分子数 N_a, N_b, N_c を変数とすると、 $dN_a/dt, dN_b/dt, dN_c/dt$ に関する 3 つのレート方程式が得られる。(1) D_2O の総分子数 $N = N_a + N_b + N_c$ が保存すること、(2) オルソ状態を取る a と c の準位の分子数の比 (N_a/N_c) はボルツマン分布に従うこと、という 2 つの事実を用いると、上記のレート方程式は 1 変数についての 1 階の微分方程式に帰着し、この解から時定数の温度依存性を得た。

【実験方法】

実験は全て超高真空環境下で行った。液体ヘリウム連続フロー型クライオスタットに無酸素銅製の試料ホルダーを接続し、その上に金基板を固定した。基板温度はシリコンダイオードで測定し、クライオスタット下部に巻き付けた通電加熱ヒーターで温度制御した。気体導入系には、液体 D_2O を溜め込んだガラス管と希ガス (RG) の高圧ポンペを接続した。 D_2O は、凍結脱気を繰り返す行うことにより精製した。気体導入系内の圧力は水晶振動子真空計で測定し、分圧比 (RG/ D_2O) が 1×10^4 となるように RG と D_2O の蒸気とを混合した。混合ガスは微流量調整バルブを通して主真空槽に導入し、金基板上に蒸着して試料を生成した。フーリエ変換赤外分光は、HgCdTe 検出器を用いて入射角 80 度の反射配置で測定した。希ガスマトリックス中の D_2O の回転緩和に起因する赤外吸収スペクトルの時間変化を測定し、核スピン転換の時定数を得た。

【結果・考察】

希ガスとして Kr を用い、7 K の基板上に D_2O との混合ガスを凝縮したところ、 D_2O の変角振動のスペクトル領域に、2 つの主要な吸収ピークを検出した。一方のピーク (A) はオルソ D_2O に由来する $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ の振動回転遷移、他方のピーク (B) はパラ D_2O に起因する $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ の遷移にそれぞれ対応する。時間の経過と共に、ピーク A の強度は増加し、ピーク B は減衰した。これは、パラ→オルソの核スピン転換を伴う回転緩和が起きたことを意味する。各温度において、ピークの積分強度の時間変化を指数関数でフィッティングすることにより核スピン転換の時定数を求めた。本発表では、考案した“フォノンによる核スピン緩和モデル”から導かれる温度依存性と実験結果とを比較し、核スピン緩和経路を議論する。

【参考文献】

- [1] M. J. Mumma *et al.*, *Science* **232**, 1523 (1986).
- [2] L. Abouaf-Marguin *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **480**, 82 (2009).
- [3] R. Sliter *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **115**, 9682 (2011).
- [4] K. Yamakawa *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **71**, 70 (2017).