

量子固体中のメタンの核スピン変換速度について

(京大院理, ベルリン自由大物理)

○宮本祐樹, 伏谷瑞穂, 保科宏道, 安藤大介, 百瀬孝昌

分子内の磁氣的相互作用は一般に弱いため、分子の核スピン異性体は非常に安定である。よく知られている例として、パラ水素とオルト水素がある。水素原子が核スピン $1/2$ をもつため、水素分子は $I=0$ (パラ水素) と $I=1$ (オルト水素) の 2 つの核スピン異性体を持つ。外部磁場がなく、衝突頻度が小さい場合、この二つの異性体の変換は非常に遅いため、異なる分子として扱うことができる。

気相においては、分子間の衝突が異なる核スピン異性体間の変換を引き起こすことが報告されている。一方で、凝縮相においては気相よりも速く変換が起こることが、いくつかの事例で報告されている。しかし、その核スピンの変換機構は良く知られていない。一般に凝縮相では相互作用が大きく、高分解能分光はできない。そのために、凝縮相における核スピン変換の詳細な研究を行うことは困難であった。

我々はこれまで、固体パラ水素中に捕捉したメタン分子の研究を、赤外吸収分光を用いて行ってきた。固体パラ水素の量子固体としての性質により、メタン等の分子は固体パラ水素中で自由回転している。さらに、凝縮相にもかかわらず、高分解能赤外分光が可能で、回転線を明確に分離したスペクトルを得ることができる。このような性質から、固体パラ水素マトリクスは、凝縮相における分子の回転や弱い相互作用の研究に、最適な系である。

メタン(CH_4)分子には核スピン $I=1/2$ をもつ水素原子が 4 つ存在するために、 CH_4 の核スピンには $I=2, 1, 0$ の 3 つの状態が存在する。H 原子はフェルミ粒子であるから、パウリの排他原理により、 CH_4 の全波動関数は、H 原子の奇置換に対して反対称でなければならない。そのため、 CH_4 の電子振動回転状態は特定の核スピン状態と結びつく。 CH_4 (Td 対称) の電子・振動基底状態では、回転状態 $J=0$ は核スピン状態 $I=2$ と、 $J=1$ は $I=1$ と、 $J=2$ は $I=0$ および $I=1$ と結合する。一方、メタンの重水素置換体(CD_4)では、重水素が核スピン $I=1$ をもつため、 CD_4 の核スピンには $I=4, 3, 2, 1, 0$ の 5 つの状態が存在する。D 原子はボーズ粒子であるため、全波動関数は D 原子の奇置換に対して対称となる。そのため、それぞれ $J=0$ は $I=4, 2, 0$ と、 $J=1$ は $I=3, 2, 1$ と、 $J=2$ は $I=3, 2, 1, 0$ と結合する。このように、メタンの回転状態は、特定の核スピン状態と結合しているので、回転状態間の遷移は、核スピン状態の変換をともなって起こる。したがって、回転遷移強度の経時変化を追うことで、核スピン変換の詳細を知ることができる。

実験では、メタンを微量に混ぜたパラ水素の室温のガスを、He クライオスタットに導入して固体を生成した。この時、メタンは室温から 4K に急冷されている。異なる核スピンを持つ状態間の変換は遅いため、振動・回転状態の緩和は、同じ核スピン状態間でのみ起こる。したがって、急冷後のメタンの回転分布は、4K におけるボルツマン分布から大きくずれ、室温における核スピンの重率を反映した分布になる。 CH_4 分子の場合、 $J=0$ ($I=2$) と $J=1$ ($I=1$) の分布の比が、ボルツマン分布の 9:1 に対し、5:9 になる。急冷後、核スピンの変換を伴う $J=1$ から $J=0$ への回転緩和により、この非ボルツマン的な分布は平衡値に収束していく。この回転緩和を観測することにより、核スピン変換速度を求めることができる。

これまで我々は、パラ水素固体中に捕捉した CH_4 の ν_3 モード(反対称伸縮振動)の $P(1)$, $Q(1)$, $R(1)$, $R(0)$ 遷移の強度の時間変化を測定することにより、低温凝縮相中での核スピン変換メカニズムを検討してきた。図 1 に示したように、 CH_4 のスペクトルは、時間の経過とともに $J=1$ からの遷移 ($P(1)$, $Q(1)$, $R(1)$) の強度は弱くなり、 $J=0$ からの遷移 ($R(0)$) の強度は強くなった。この強度変化の時間依存性の解析から、2.7K での CH_4 の核スピンの変換速度は $0.7 \times 10^{-3}/\text{min}$ と得られた。さらに、結晶の温度を 2.7K~6K の間で測定したところ、 CH_4 の核スピンの変換速度が温度とともに増加することがわかった。

今回、 CH_4 と同様の実験、及び解析を CD_4 について行い、その結果を CH_4 と比較した。 CD_4 のスペクト

ルの時間変化を図 2 に示す。スペクトル解析の結果、2.7K における CD_4 の変換速度は $1.1 \times 10^{-2}/\text{min}$ と求まり、同温度における CH_4 の 10 倍以上速いことがわかった。また、 CD_4 の核スピン変換速度も、 CH_4 と同様、結晶の温度とともに増加することがわかった。 CH_4 、 CD_4 の各温度による変換速度を図 3 に示す。

CH_4 の核スピン変換速度は、核スピン-核スピン相互作用によって定量的に説明されることを我々は以前に示した。しかし、このメカニズムは CD_4 の系には適用できない。 H 原子の核磁気モーメント、及び g 因子はそれぞれ、 $2.8 \mu_N$ 、5.6 である。一方、 D 原子の核磁気モーメント、 g 因子は $0.9 \mu_N$ 、0.9 であり、どちらも H 原子に比べて数分の一程度の値である。このため、 CD_4 の核スピン-核スピン相互作用は、 CH_4 に比べ小さい。よって、もし CD_4 の核スピン変換も、核スピン-核スピン相互作用によって起っているならば、 CD_4 の核スピン変換のほう明らかに遅い、と予想される。しかし、今回観測した温度範囲において、 CD_4 の方が CH_4 よりも 10 倍以上速く変換している。この観測結果を説明するためには、新たな相互作用を考えなければならない。そこで、今回新たに、 D 原子の電気四重極子モーメントを考慮したモデルによって、観測結果を説明することを試みた。

核スピン変換速度の温度依存性は、回転エネルギーのフォノンへの緩和の過程を反映していると考えられる。したがって、変換速度の温度変化は、フォノンへの緩和過程の情報を含んでいるはずである。このフォノンへの緩和機構についても議論する。

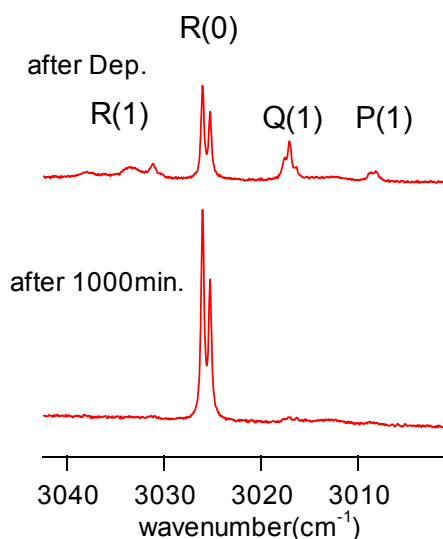


図1 CH_4 の ν_3 バンドの FTIR スペクトル

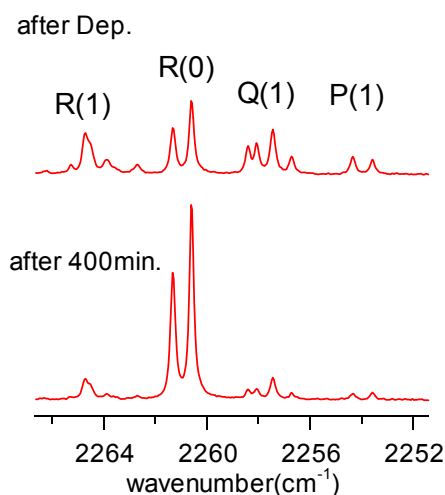


図2 CD_4 の ν_3 バンドの FTIR スペクトル

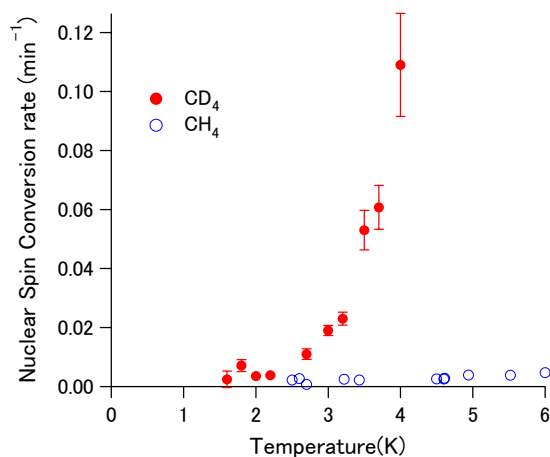


図 3 CH_4 、 CD_4 の核スピン変換速度