

原子衝突学会誌「しょうとつ」
2020年9月15日発行
第17巻第5号

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.17 Issue5

2020

解説（第20回若手奨励賞受賞研究）

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

山川紘一郎

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago™

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



ツジ電子株式会社

株式会社東京インスツルメンツ

<http://www.tsujicon.jp/>



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



Hakuto

伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 17 卷 第 5 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

| | | |
|---|----------|--------|
| 解説(第 20 回若手奨励賞受賞研究) 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 | 山川紘一郎 | ... 86 |
| 第 45 回原子衝突学会年会(オンライン) 参加登録・講演申込開始のお知らせ | 行事委員会委員長 | ...102 |
| 第 22 回原子衝突学会若手奨励賞募集要項 | 顕彰委員会委員長 | ...102 |
| 2020 年日本表面真空学会学術講演会のお知らせ | 広報渉外委員長 | ...103 |
| 「しょうとつ」原稿募集 | 編集委員会事務局 | ...104 |
| ユーザー名とパスワード | | ...104 |

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

山川紘一郎

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

yamakawa.koichiro@jaea.go.jp

令和 2 年 6 月 22 日原稿受付

低温分子性固体の内部における、分子単量体の回転・核スピン転換とクラスター中の分子間振動の研究を解説する。前者については、凝縮系における単量体の核スピン転換と回転緩和の機構を説明し、それに基づいて、 H_2O の転換速度の温度依存性と CH_4 の 2 種及び 3 種異性体間の転換を議論する。後者については、Ar マトリックス中に分離した D_2O クラスターの系を対象とする。テラヘルツ・赤外吸収スペクトルの解析と、マトリックス効果を取り入れると共に対称性を正しく考慮した量子化学計算の結果から、 $(\text{D}_2\text{O})_3$ の分子間振動モードを決定する。

1. はじめに

気相において分子の単量体やクラスターの持つ自由度が、固体表面への吸着または内部への捕捉によってどのような摂動を受けるかという問題は、分子科学と凝縮系物理学の両観点から、古くより興味を持たれてきた。例えば、固体内の分子の回転は Pauling によってはじめて論じられ、ポテンシャルの異方性を表すパラメータを用いて束縛回転の概念が定式化された [1]。彼は等核 2 原子分子を扱い、異方的な結晶場の関数として最も単純な形を仮定したが、その後この研究は、様々な対称性を有する分子・結晶場の問題へと拡張された [2-4]。そして、最終的には置換反転群の理論 [5] を用いた統一的な記述が完成した [6]。^{*1}

核スピンの存在は、量子力学の黎明期に H_2 の比熱 [8] と回転スペクトル [9] の異常を説明する中で予言され [10-12]、その後約 1 世紀にわたって、凝縮系における H_2 の核スピン異性体間の転換は研究されてきた [13,14]。また、多原子分子についても、Curl [15] と Chapovsky [16] による理論的研究以降、凝縮系での転換の観測

が盛んに行われている [17]。同種粒子の不可弁別性によって核スピンと回転の自由度が必然的に結びつくため、核スピン転換というテーマは、「分子と媒質との間のエネルギー授受」という観点からも興味を持たれている。

凝縮系における分子の振動も、古くから研究されている問題の 1 つである。例えば、ゼオライトの細孔に吸着した H_2 の振動数は、気相に比べて 2% 低下することが知られ、電場由来の振動シュタルク効果の観点から説明されている [18]。低温の不活性媒質中に分子を捕捉した際も、多くの場合に振動数の赤方偏移が観測されており、マトリックスシフトと呼ばれている [19,20]。Volkenstein [21] と Buckingham [22] は、2 原子分子を対象とする単純化されたモデルに基づき、マトリックスシフトの大きさが媒質の臨界温度の平方根に比例することを提案した。この傾向は、2 原子分子のみならず、多原子分子についてもおおよそ成立することが知られ [23,24]、さらには水素結合クラスターの分子内振動のシフトを記述する際にも用いられている [25-27]。しかし、より精確な予測には、マトリックス効果を取り入れた量子化学計算の開発が不可欠である。特に、

^{*1} 置換反転群とその分子科学への応用に関しては、文献 [7] が詳しい。

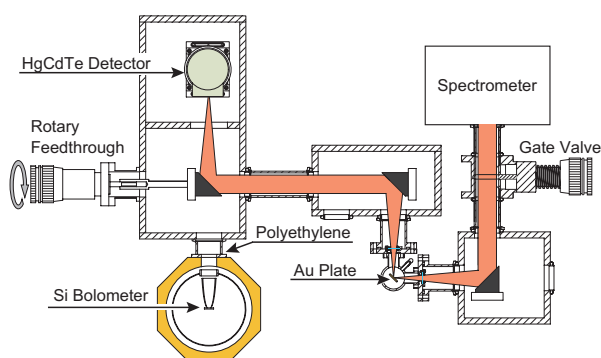


図 1: 超高真空中 THz・IR 吸収分光装置.
Adapted from [34] with the permission of
AIP Publishing.

クラスターの分子間振動に対しては上記のモデルを適用できないため、第一原理計算が大きな役割を担う。

凝縮系と束縛分子の自由度の結合 [28] を理解する際には、対称性に基づく議論は有力な道具となる。そのため、著者は対称性の観点から、孤立分子の電子状態 [29,30] および振動遷移 [31,32] を考察してきた。これら一連の理論研究については他ですでに解説しているため [33]、本稿では凝縮系における分子単量体の回転と核スピン転換、クラスターの分子間振動の研究に焦点を当てる。2 節において、著者らが開発したその場テラヘルツ (THz)・赤外 (IR) 吸収分光装置を説明した後、3 節では単量体、4 節ではクラスターの研究について述べる。

2. 実験装置と方法

図 1 に、 $60\sim 7000\text{ cm}^{-1}$ の波数域を網羅した吸収分光装置を模式的に示す。高輝度セラミック光源の白色光をフーリエ変換型分光計外に取り出し、軸外し放物面鏡を用い、ダイヤモンド窓を通して超高真空槽内の金基板に集光した。基板への入射角は 45 度とし、鏡面反射した光は、2 枚の放物面鏡を用いて検出器へ集光した。

超高真空槽には、液体ヘリウム連続フロー型クライオスタットを設置した。クライオスタット先端に無酸素銅製の試料ホルダーを接続し、ホルダー上に金基板を固定した。図 1 では省略

されているが、クライオスタットに直付けした輻射シールドにより、ホルダー全体を覆った。基板温度はシリコンダイオードを用いて測定し、液体ヘリウムフロー時の下限値は 7.7 K であった。クライオスタット下部に巻き付けたヒーターの通電加熱により、基板温度を制御した。超高真空槽全体に対して 390 K での加熱脱ガス処理を 24 時間施した結果、ヘリウムフロー時の到達圧力 $1 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ を得た。

ダイヤモンドは、THz 域から可視域までほとんど平坦な透過スペクトルを有し、機械的・熱的耐性に優れている一方、真空フランジへの溶接は困難である。そこで、窓部はバイトンの O リングを用いて真空シールした。ダイヤモンド窓部からの大気のリークを最小限にし、基板周りの超高真空環境を保つため、分光器内を含む超高真空槽外の光路全体を、ターボ分子ポンプにより 10^{-4} Pa 台まで排気した。次節以降に述べる実験では、不活性分子固体中に試料を分離・生成する「マトリックス分離法」を用いた。予め、 370 K で 24 時間加熱脱ガス処理を施した気体導入系において、不活性分子 (X) と試料分子 (Y) の気体を混合し、微流量調整バルブを通じて超高真空槽内の金基板上に凝縮した。希釈率 (X/Y) は、導入系に設置した水晶振動子真空計を用いて測定した、気体の分圧比から求めた。

分光計内のビームスプリッターとして、THz 域の測定 ($< 650\text{ cm}^{-1}$) には広帯域マイラーを、IR 域 ($> 650\text{ cm}^{-1}$) には KBr/Ge を用いた。分光計内の高真空環境を破らず、外部から自動でビームスプリッターを切り替える機構を付与した。検出器も 2 種類用意し、THz 光に対しては液体ヘリウム冷却のシリコンボロメータを、IR 光に対しては液体窒素冷却のテルル化カドミウム水銀半導体を使用した。2 つの検出器は、放物面鏡の向きを変えることにより切り替えた。

図 1 の装置は、4 節で述べる D_2O クラスターの分光測定に用いた。3 節で解説する、 H_2O 、 CH_4 単量体の核スピン転換測定には、独立の

超高真空下 IR 吸収分光装置を用いた。この装置は、「測定波数範囲が $850\sim 7000\text{ cm}^{-1}$ 」, 「金基板の下限温度が 5.2 K 」, 「光の基板への入射角が 80 度 」, 「窓材がフランジ溶接した BaF_2 」, 「超高真空槽外の光路の真空度は、高真空ではなく中真空」という 5 つの点で異なるが、その他については図 1 の装置に準じている。

3. 分子単量体の回転と核スピン転換

3.1 核スピン異性体と回転状態

H_2 , H_2O , CH_4 のように、スピン $1/2$ の水素原子核（陽子）を回転対称位置に有する分子には、核スピン異性体が存在する。回転対称位置にある水素原子核の合成スピンを I とすると、 H_2 , H_2O では $I = 1, 0$, CH_4 では $I = 2, 1$ (3), 0 (2) がとり得る値である。ここで、括弧内の数字は縮重度 d_I を表し、括弧のないものは $d_I = 1$ である。 d_I は、スピンの量子化軸 (z 軸) 射影成分の量子数 I_z に関する縮重度 $d'_I (= 2I + 1)$ とは、異なることに注意してほしい。陽子のスピン縮重度は 2 であるため、 $\sum_I d_I d'_I = 2^n$ が成立する。 H_2 , H_2O の場合、異性体は 2 種類あり、 $d_I d'_I$ の値が大きい方 ($I = 1$) をオルソ、小さい方 ($I = 0$) をパラと呼んで区別する。 CH_4 の場合には、異性体が 3 種類あり、 $d_I d'_I$ の大きい順にオルソ ($I = 1$)、メタ ($I = 2$)、パラ ($I = 0$) と呼ぶ。

陽子はフェルミ粒子であるため、その置換について H_2 , H_2O , CH_4 の波動関数は反対称になる必要がある。この要請から、回転状態と核スピン状態の間には、特定の組み合わせのみが許される。^{*2} H_2 の場合、回転量子数 J の値は、オルソ ($I = 1$) では奇数、パラ ($I = 0$) では偶数となる [35]。 CH_4 は球対称こま分子であるため、 H_2 と同様、回転エネルギーは J のみに依存する。 $J \leq 3$ の範囲に限ると、オルソ ($I = 1$) は $J = 1, 2, 3$, メタ ($I = 2$) は $J = 0, 3$, パラ ($I = 0$) は $J = 2$ のみをとる。

非対称こま分子である H_2O の回転準位は、

$J_{K_a K_c}$ とラベルするのが一般的である。この表記について簡単に説明する [36]。 H_2O の慣性主軸の内、分子平面に垂直なものを c 軸、2 回回転軸を b 軸、これら 2 本に垂直なものを a 軸とする。各軸周りの慣性モーメント I_a, I_b, I_c は回転ハミルトニアンにパラメータとして含まれており、その大小関係は、 $I_a < I_b < I_c$ である。ここで、 I_b の値を断熱的に変えて $I_b = I_c$ または $I_b = I_a$ とし、仮想的に対称こまへ移行することを考える。前者（後者）の場合、回転角運動量の a (c) 軸射影成分の量子数 K_a (K_c) を定義できる。パラメータの変化が断熱的であれば、エネルギー準位は 1 対 1 に対応付けられ、非対称こまの回転準位は $J_{K_a K_c}$ により一意的に指定できる。水素原子核の交換に対応する回転操作は b 軸周りの π 回転であり、これは a , c 軸周りの π 回転の積で表せることに注意すると、 $K_a + K_c$ の偶奇が核スピン I に依存することが導かれる。すなわち、 $K_a + K_c$ の値はオルソ ($I = 1$) では奇数、パラ ($I = 0$) では偶数となる。

核スピン異性体間の転換、すなわち核スピン転換は、孤立分子では禁制である。例えば H_2 の場合、転換の時定数は 10^{20} s オーダーと計算されている [37]。しかし、分子が固体表面へ吸着する、または固体内部に捕捉されると、数秒から数時間という時間スケールで転換が進むことが知られている [14, 17]。続く 3.2 節では、凝縮系における分子の核スピン転換と回転緩和について述べる。

3.2 転換を伴う回転緩和

凝縮系が非磁性の絶縁体である場合を考える。3.3 節以降で具体例として扱う希ガス結晶や CH_4 結晶は、いずれもこの場合に相当する。2 原子分子 [13, 38] と多原子分子 [39–41] では、これまで異なる転換機構が提案されており、それらの統一は大きな課題の一つである [17]。著者はこの目的のため、 H_2 [42], H_2O [43], CH_4 [44–46] の核スピン転換を研究してきたが、本稿では多原子分子に焦点を当て

^{*2} 電子系、振動系は基底状態にあるとしている。

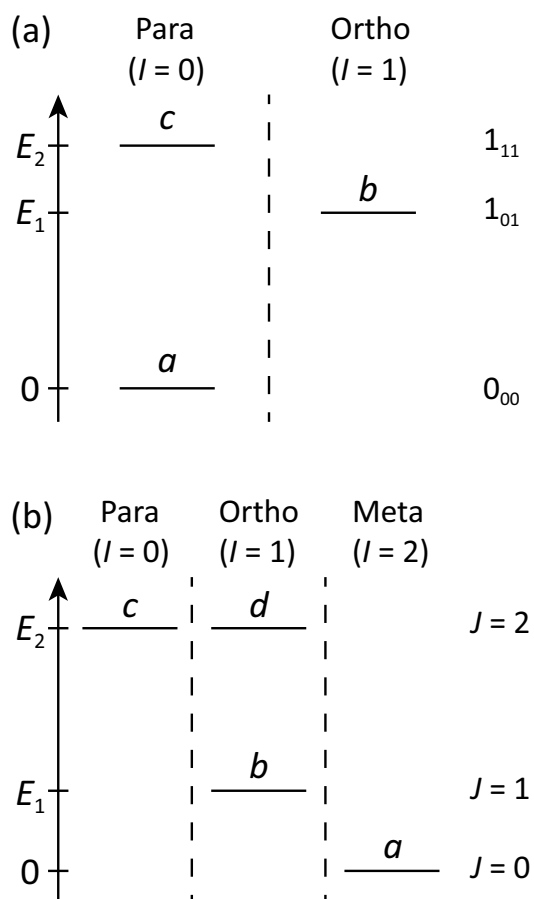


図 2: O 結晶場下の (a)H₂O と (b)CH₄ の低エネルギー回転準位.

て解説する.

まず, 多原子分子が非磁性の絶縁体中に単離された場合, 分子内の磁気相互作用*3 が異なる核スピン状態を混合する. 3.1 節で述べた通り, 核スピン異性体は特定の回転状態のみをとるため, 転換が起きるためにはさらに回転エネルギーの授受が必要となり, フォノンがその役割を担うと考えられている [41]. 図 2 に, O 対称性をもつ結晶場中の, H₂O と CH₄ の低エネルギー回転準位を示す. 例えば, 面心立方構造をもつ希ガス結晶の 1 置換サイトは, O 対称性を有する. 異方的なポテンシャル中では, J は量子数とはなりえないが, 準位を区別するラベルとして引き続き用いる. 気相において, H₂O の 1₀₁, 1₁₁ 準位の回転に関する縮重度は 3 で

*3 これには, 「2つの陽子スピン間」と「分子回転に伴う磁場と陽子スピン間」の磁気双極子相互作用という 2 種類がある.

ある. 図 2(a) の通り, この縮退は O 結晶場中でもそのまま残る. 球対称こまである CH₄ の J = 1 準位の縮退も, O 結晶場下では解けない. 一方, J = 2 の準位は 3 つに分裂し, 図 2(b) にはその内の最低エネルギー準位のみを示している. この準位は, パラ, オルソ異性体の両方が占有できる.*4 3.3 節以降で扱う 3 つの例について, 図 2 に示した回転準位のエネルギー E₁, E₂ の値を, 気相値と共に表 1 にまとめた.

続いて, 転換に伴う回転エネルギー授受の詳細を論じる. はじめに, 2 種の異性体が存在する H₂O を扱う. 著者は, 既存の電子スピンの緩和モデル [52] を核スピンの場合に拡張し, H₂O の転換速度の温度依存性を導出した [43]. この方法の要点を以下に説明する. 図 2(a) の準位 i (= a, b, c) の占有数を N_i とおく. 20 K 以下の低温を考えると, c より上の準位の占有数は小さいため,

$$N_a + N_b + N_c = \text{const} \quad (1)$$

とし, 3 準位系を扱う. また, エネルギー E のフォノン数を与えるボーズ分布関数を

$$n(E) = [\exp(E/T) - 1]^{-1} \quad (2)$$

と定義する. ボルツマン定数を 1 ととり, E には温度の次元を持たせている. 単位時間当たり H₂O が準位 i から j へ遷移する確率 w_{i→j} は, 次のように表される.

$$w_{b \rightarrow a} = g_a A [n(\delta) + 1], \quad (3)$$

$$w_{a \rightarrow b} = g_b A n(\delta), \quad (4)$$

$$w_{b \rightarrow c} = g_c B_1 n(\Delta), \quad (5)$$

$$w_{c \rightarrow b} = g_b B_1 [n(\Delta) + 1], \quad (6)$$

$$w_{a \rightarrow c} = g_c B_2 n(\delta + \Delta), \quad (7)$$

$$w_{c \rightarrow a} = g_a B_2 [n(\delta + \Delta) + 1]. \quad (8)$$

g_i は準位 i の回転及び核スピンに関する縮重度を表し, g_a = 1, g_b = 9, g_c = 3 である. δ ≡ E₁, Δ ≡ E₂ - E₁ と定義しており, A, B₁, B₂ は温度に依存しない係数である. 3 準位に関するレート方程式は,

*4 図 2(b) では便宜的に, パラ (オルソ) 異性体が占有する準位を c (d) とラベルして区別している.

表 1: 気相及び各種結晶中における, H₂O と CH₄ の第 1 (E_1), 第 2 (E_2) 励起回転準位のエネルギー (K).

| | H ₂ O | | CH ₄ | | |
|-------|------------------|------------|-----------------|------------|-------------------------|
| | 気相 [47] | Ar 結晶 [48] | 気相 [49] | Xe 結晶 [50] | CH ₄ 結晶 [51] |
| E_1 | 34.2 | 32.1 | 15.1 | 13.5 | 12.7 |
| E_2 | 53.4 | 46.6 | 45.2 | 33.5 | 30.8 |

$$\frac{dN_i}{dt} = - \left(\sum_{j(\neq i)} w_{i \rightarrow j} \right) N_i + \sum_{j(\neq i)} w_{j \rightarrow i} N_j \quad (9)$$

と表される。ここで, 共にパラ異性体に属する a - c 間の遷移は, a - b , b - c 間に比べて圧倒的に速いことに注目する。これは, $A \ll B_2$, $B_1 \ll B_2$ を意味する。よって, 数秒から数時間という転換の時間スケールを問題にする限り, $w_{a \rightarrow c}$, $w_{c \rightarrow a}$ の含まれる項は除外し, N_c/N_a は常に熱平衡値に等しいと考えてよい。これと, 総分子数の保存を表す式 (1) を合わせると, 3 変数のレート方程式 (9) は, 次のような 1 変数の 1 階の微分方程式に帰着する。

$$\frac{dN_i}{dt} = -kN_i. \quad (10)$$

k は核スピン転換速度に相当し, 以下に示す温度依存性の表式が得られる。

$$k = \frac{9\{An(\delta) + 3B_1[n(\Delta) + 1] \exp(-\frac{\delta \pm \Delta}{T})\}}{1 + 3 \exp(-\frac{\delta \pm \Delta}{T})} + A[n(\delta) + 1] + 3B_1n(\Delta). \quad (11)$$

3.3 節で示すように, この式の妥当性は実験により検証することができ, 測定データへのフィッティングから A , B_1 の値を決定することができる。

以上では a , b , c の 3 準位系を仮定したが, この議論は任意の準位数の系に拡張できる。実際, 文献 [43] では, 4 準位系における温度依存性の式も導出している。一般に, n 準位系のレート方程式は n 変数を含むが, 「同一の核スピン異性体に属する準位の占有数比は, 熱平衡値に等しい」とすることで, 常に 1 変数問題へ帰着できる。ただし, 考慮する準位数を増やすと, その分フィッティングパラメータの数が増

加するため, 実験から得られる転換速度の温度依存性を解析する際には, 温度範囲とデータ点の数に基づいて扱う準位数を定める必要がある。^{*5}

次に, CH₄ の転換を論じる [46]。図 2(b) に示す 4 準位 a , b , c , d に関するレート方程式は, 式 (9) において $i = a, b, c, d$ としたものに相当する。共にオルソ異性体に属する準位 b, d の占有数比 N_d/N_b は熱平衡値に等しいものとし, 総分子数の保存も用いると, 変数の数は 4 から 2 へと減少する。H₂O の場合のように 1 変数としない理由は, CH₄ には 2 種ではなく 3 種の異性体があるからである。2 変数の 1 階の連立微分方程式の解き方は確立しており, 方程式の係数で記述される判別式 D の符号に応じて, 次のように 3 種類の解がある [46]。

$$D > 0 : N = C_0 + C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t}, \quad (12)$$

$$D = 0 : N = C'_0 + C'_1 e^{-kt} + C'_2 t e^{-kt}, \quad (13)$$

$$D < 0 : N = C''_0 + (C''_1 \cos \beta t + C''_2 \sin \beta t) e^{-\alpha t}. \quad (14)$$

N はある準位の占有数を表し, C_m , C'_m , C''_m ($m = 0, 1, 2$) は初期条件で決まる係数である。 $k_1, k_2, k, \alpha, \beta$ は w_{ij} を用いて表現され, 式 (11) のようにそれぞれ温度依存性を書き下すこともできるが, ここでは割愛する。

IR 吸収分光法を用いた CH₄ の核スピン転換の先行研究では, 式 (12)-(14) で記述される占有数の時間変化は観測されず, 式 (10) に従う単一指数関数的な変化のみが現れていた [41, 53]。これは Xe をマトリックス種とした著者らの実験でも同様であり [45], 3.4 節においてこの結

^{*5} 3.3 節に示す解析では, 3 準位の場合の式 (11) を用いる。

果の解釈を説明する。また、著者らは結晶 CH_4 を測定対象とすることで、式 (12) に従う時間変化の観測に成功し、3 種の異性体間の転換を初めて報告した [46]。この研究については、3.5 節で紹介する。

3.3 Ar マトリックス中の H_2O : 転換速度の温度依存性と緩和経路

Ar マトリックス内で束縛回転する H_2O 単量体の IR 吸収スペクトルを測定し、オルソ・パラ異性体由来の吸収ピークの時間変化から、核スピン転換速度を求めた。さらに、転換速度の温度依存性を測定し、3.2 節に示した式 (11) に基づいて解析した [43]。この研究について、以下に解説する。

Ar と H_2O を分圧比 $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O} = 10000$ で混合し、13 K に冷却した金基板へ凝縮した。凝縮後に試料を 22 K でアニールし、結晶構造を整えた。アニール処理後に試料を 7.0 K に急冷し、IR 吸収スペクトルの時間変化を測定した。その結果を図 3 に示す。基板温度が 7.0 K に落ち着いた時刻を $t = 0$ s とした。

H_2O 単量体の吸収ピークは 1608 cm^{-1} (O1), 1624 cm^{-1} (P), 1636 cm^{-1} (O2) に現れている。順に、 $1_{10} \leftarrow 1_{01}$, $1_{11} \leftarrow 0_{00}$, $2_{12} \leftarrow 1_{01}$ という回転準位間の遷移に対応し、いずれも変角振動量子数の変化は $1 \leftarrow 0$ である。O1, O2 はオルソ異性体、P はパラ異性体由来の吸収である。2 量体 (D), 3 量体 (T) 由来の吸収ピークも、 1593 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} にそれぞれ検出した。

時間経過と共に O1, O2 は減衰し、P は成長した。これは、 H_2O のオルソからパラへの核スピン転換が、Ar マトリックス内で進行したことを示唆する。図 4 に、7.0 K における P, O1 ピークの積分強度の時間変化を示す。いずれも、単一の指数関数

$$I(t) = [I(0) - I(\infty)] \exp(-kt) + I(\infty) \quad (15)$$
 により良く再現された。 $I(t)$ は時刻 t での積分強度、 k は転換速度を表す。転換速度の値として、P からは $k_P = 0.36 \pm 0.02\text{ h}^{-1}$ 、O1 からは

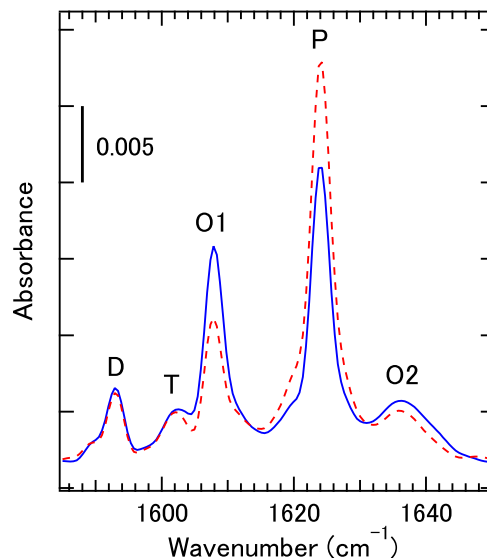


図 3: Ar マトリックス中に分離した H_2O の IR 吸収スペクトルの時間変化。 H_2O の変角振動領域を示す。基板温度は 7.0 K。破線は $t = 50$ s, 実線は $t = 11730$ s のスペクトル。O はオルソ, P はパラの単量体, D は 2 量体, T は 3 量体を表す。Adapted from [43] with the permission of EDP Sciences.

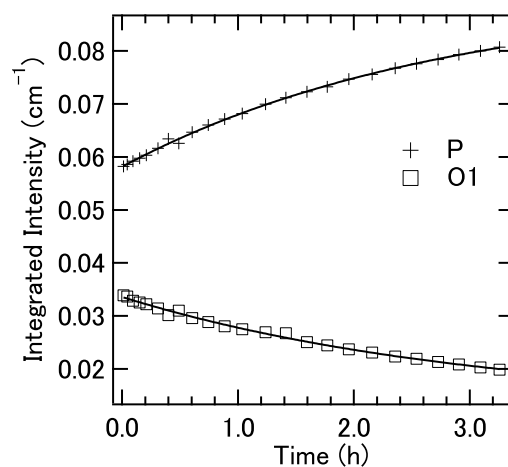


図 4: 7.0 K における、P, O1 吸収ピークの積分強度の時間変化。単一指数関数 (15) によるフィッティング結果を実線で示す。Adapted from [43] with the permission of EDP Sciences.

$k_{O1} = 0.33 \pm 0.04\text{ h}^{-1}$ を得た。これらの値が実験誤差の範囲で一致したため、図 3 に示したスペクトルの時間変化は、確かに H_2O の核スピン転換に由来すると結論した。

同じように他の温度でも測定・解析を行い、

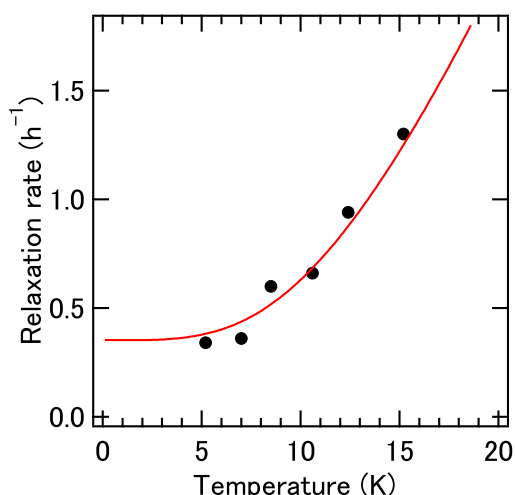


図 5: Ar マトリックス中に分離した H₂O の核スピン転換速度の温度依存性. 実線は, 式 (11) によるフィッティング結果を表す. Adapted from [43] with the permission of EDP Sciences.

図 5 に示す転換速度の温度依存性を得た. 温度が高くなるほど転換は速くなる傾向が現れている. 3.2 節で導出した式 (11) によるフィッティングの結果も, 図 5 に示している. フィッティングに際しては, 表 1 の値を用いて $\delta = 32.1$ K, $\Delta = 14.5$ K と固定し, $A = 0.30 \pm 0.04$ h⁻¹, $B_1 = 0.17 \pm 0.03$ h⁻¹ を得た. A は図 2(a) に示した準位 b から a へ直接緩和する経路の, B_1 は中間準位 c を経由して緩和する間接経路の寄与を意味しており, 両者の寄与が同程度であることをフィッティング結果は示している. 3.2 節で式 (11) を導出する際に展開した議論は, 2 種類の核スピン異性体を有する分子の転換に対して一般に適用できる. よって, 同様の方法を用いて, 今後 H₂O 以外の分子についても転換速度の温度依存性の解析が進むと期待される.

3.4 Xe マトリックス中の CH₄: 2 種異性体間の転換

Xe をマトリックス種として, CH₄ の振動回転スペクトルを測定した. オルソ, メタ異性体由来の吸収ピークは分離して観測されたのに対し, パラ異性体のピークは検出されなかった.

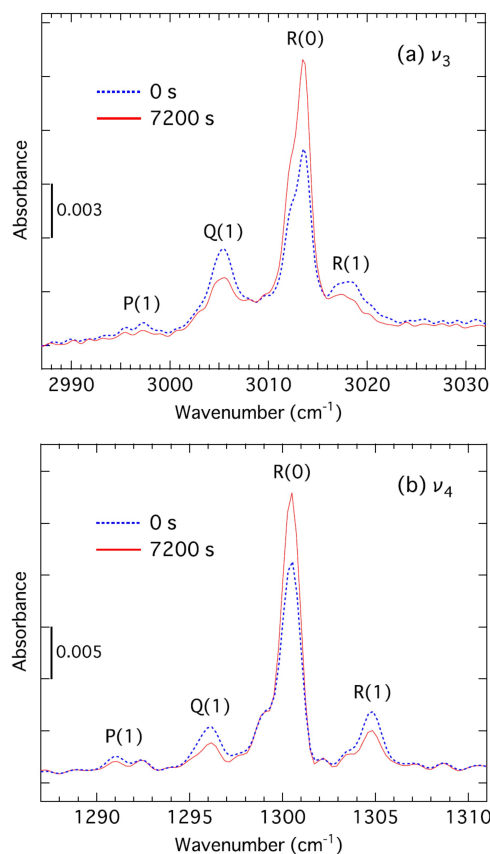


図 6: Xe マトリックス中に分離した CH₄ の IR 吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 8.5 K. 破線は $t = 0$ s, 実線は $t = 7200$ s のスペクトル. (a) 三重縮重伸縮振動 (ν_3) 領域, (b) 三重縮重変角振動 (ν_4) 領域. Reprinted from [45] with the permission of EDP Sciences.

スペクトルの時間変化を解析することで, 観測された 2 種異性体間の転換速度を求めた [45]. この研究を以下に紹介する.

Xe と CH₄ を分圧比 Xe/CH₄ = 2000 で混合し, 25 K に冷却した金基板へ凝縮した. 試料を 55 K でアニールした後に 8.5 K に急冷し, IR 吸収スペクトルを測定した. 基板温度が 8.5 K に落ち着いた時刻を $t = 0$ s と定義した. 図 6 に, Xe マトリックス中に分離した CH₄ のスペクトルの時間変化を示す. R(0) 枝は CH₄ のメタ異性体 ($I = 2$), P(1), Q(1), R(1) 枝はオルソ異性体 ($I = 1$) に由来する吸収ピークであり, 時間経過と共に前者は成長, 後者は減衰している. この結果は, オルソからメタへの核スピン転換を示唆している. H₂O の場合と同

表 2: Xe マトリックス中に分離した CH₄ の核スピン転換速度 (k). 基板温度は 8.5 K. IR 吸収スペクトルの ν_3 , ν_4 振動領域に現れた, Q(1), R(0), R(1) ピークから求めた値をそれぞれ示す [45].

| 帰属 | k (h ⁻¹) | |
|------|------------------------|-------------|
| | ν_3 | ν_4 |
| Q(1) | 1.78 ± 0.11 | 1.77 ± 0.19 |
| R(0) | 1.58 ± 0.03 | 1.83 ± 0.13 |
| R(1) | 1.54 ± 0.17 | 1.38 ± 0.17 |

様に, 吸収ピークの積分強度を時間に対してプロットしたところ, 式 (15) の単一指数関数によく従うことがわかった. 表 2 に, 各吸収ピークから求めた転換速度をまとめた. P(1) は強度が弱く, 積分強度の算出に伴う誤差が大きかったため, 除外した. 表 2 の値は, 測定誤差の範囲でほとんど一致しているため, 図 6 に示したスペクトル変化は, 確かにオルソからメタへの核スピン転換に由来する.

図 6 のスペクトルにパラ異性体由来の吸収ピークが検出されず, オルソ-メタ間の転換に起因する, 単一指数関数 (15) に従う時間変化が観測されたという結果は, 図 2(b) の c, d 準位が縮退していることから考えて妥当と言える. すなわち, $J = 2$ 準位の縮退によりパラ-オルソ間の転換がオルソ-メタ間に比べて十分速やかに進行したため, 基板温度が 55 K から下がり 8.5 K に落ち着くまでの間に, パラ異性体の存在量が検出水準以下になったと考察した.

3.5 結晶 CH₄ : 3 種異性体間の転換

結晶 CH₄ は, 真空下で 20.4 K において相転移を起こし, 高温側は相 I, 低温側は相 II と呼ばれる [54]. いずれも面心立方構造をとる点では共通しているが, 次のように配向秩序が異なる. 相 I では全ての分子が秤動し, 分子軸の向きに長距離秩序はない. 一方, 拡張 James-Keenan (EJK) モデルによると [51], 相 II は「全体の 3/4 の分子は分子軸の向きを秩序化し

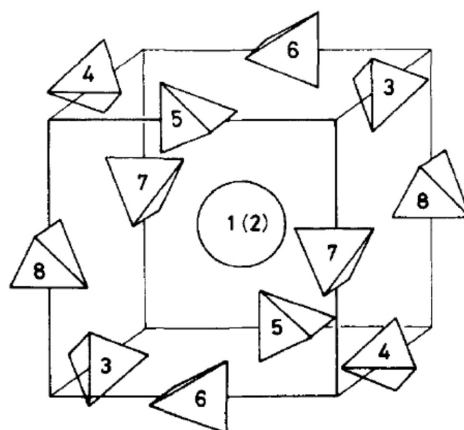


図 7: EJK モデルに基づく, CH₄ の結晶相 II の構造. ほぼ自由回転する分子を球, 秤動する分子を正四面体で示しており, 正四面体の頂点は CH₄ の水素原子核に対応する. Reprinted from [55] with the permission of AIP Publishing.

て秤動するのに対し, 残りの 1/4 はほとんど自由回転する」という特異な構造を持つ. 図 7 はこの構造を模式的に示している. 回転分子の位置するサイトは O 対称性を有しており, 周りの秤動分子がつくる電気八極子場が, このサイトでちょうど打ち消し合っている. 以下に述べるように, 著者らは結晶相 II において回転する CH₄ 分子に注目し, 3 種異性体間の転換を観測した [46].

CH₄ を 30 K の金基板へ凝縮し, 38 K でのアニール処理により結晶構造を整えた後, 5.2 K に急冷して CH₄ の結晶相 II を生成した. 急冷後の IR 吸収スペクトルの時間変化を図 8 に示す. 基板温度が 5.2 K に落ち着いた時刻を $t = 0$ s とした. スペクトルには, 秤動分子による吸収 ($L_{0 \leftarrow 0}$) に加え, 回転分子による吸収ピークが複数現れた. 後者の内, R(0) はメタ種, P(1), Q(1), R(1) はオルソ種に由来する. さらに, Xe マトリックス中の CH₄ のスペクトルには観測されなかった, パラ種に由来する Q(2), R(2) も検出した.*6

*6 コリオリ相互作用により, Q 枝に相当する $J = 2$ 準位からの遷移は 2 種類観測されることが知られており, これらを Q(2), $\bar{Q}(2)$ と区別した. 後者は Q(1) とほぼ同じ遷移振動数を持つと計算されているため [55], 3012.4 cm⁻¹ のピークは Q(1) と $\bar{Q}(2)$ の重ね合わせで

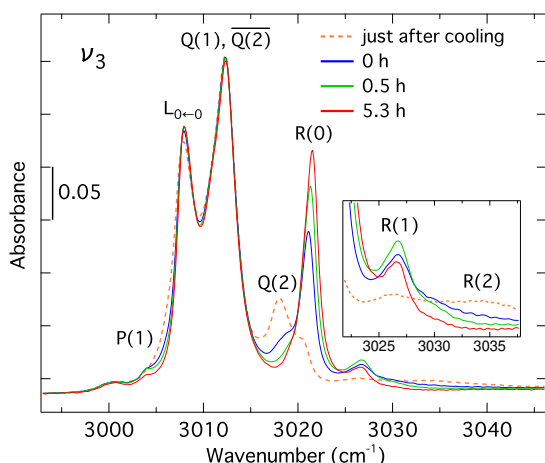


図 8: 結晶 CH₄ (相 II) の IR 吸収スペクトルの時間変化. ν_3 振動領域を示す. 基板温度は 5.2 K. Adapted from [46] with the permission of AIP Publishing.

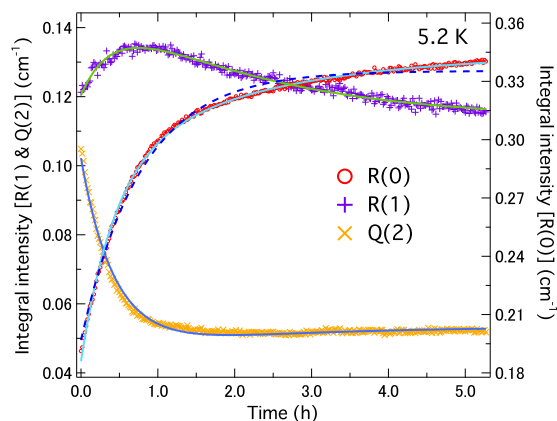


図 9: 結晶 CH₄ (相 II) の IR 吸収スペクトルの ν_3 振動領域に観測した, R(0), R(1), Q(2) 吸収ピークの積分強度の時間変化. 基板温度は 5.2 K. 単一指数関数, 双指数関数によるフィッティング結果をそれぞれ破線, 実線で示す. Reprinted from [46] with the permission of AIP Publishing.

図 9 に, R(0), R(1), Q(2) 吸収ピークの積分強度を時間に対してプロットした. R(1) は, 一旦増加した後に減少に転じている点で特徴的であり, このような変化は明らかに式 (15) の単一指数関数では再現できない. また, R(0) について式 (15) によるフィッティングを試みたところ, 図 9 の破線で示すようにプロットから外れる結果を得た. そこで,

$$I_X(t) = A_{1X}e^{-k_1t} + A_{2X}e^{-k_2t} + I_X(\infty) \quad (16)$$

という双指数関数を用いて, R(0), R(1), Q(2) の時間変化を同時フィッティングした. ここで, $X = R(0), R(1), Q(2)$ であり, $A_{1X}, A_{2X}, I_X(\infty), k_1, k_2$ はフィッティングパラメータである. 結果は, 図 9 に実線で示されている. 式 (16) は 3.2 節の式 (12) に対応しており, これにより測定データが再現されたことは, 結晶 CH₄ 中の 3 種異性体間の転換が観測されたという事実を明確に示している. フィッティングにより得られた 2 つの転換速度は, $k_1 = 0.48 \text{ h}^{-1}, k_2 = 2.3 \text{ h}^{-1}$ である.

上の議論では式 (12) を前提としていたが, 式 (13), (14) に従う時間変化の可能性も吟味する必要がある. まず, 積分強度が時間に対して振

動するような挙動は図 9 に現れていないため, 式 (14) は除外される. 一方, 式 (13) に基づいて, R(0), R(1), Q(2) の積分強度の時間変化を同時フィッティングしたところ, $k = 1.3 \text{ h}^{-1}$ を得た. しかし, この時の残差平方和の値が, 式 (16) を用いた場合に比べて 4 倍の大きさであったため, 式 (12) の双指数関数が実験結果の記述に最も相応しいと結論した.

3.4 節で述べたように, マトリックス中ではオルソ-メタ間の転換のみが観測されており, O 結晶場下ではパラ, オルソ異性体の $J = 2$ の準位が縮退していることが要因と考えている. よって, 3 種異性体間の転換が観測されたという実験結果は, EJK モデルで仮定される O 対称性が少なくとも局所的には破れており, その結果としてパラ, オルソ異性体の縮退が結晶 CH₄ 中で解けていたことを示唆する. 対称性の破れには, 並進秩序と配向秩序の乱れという 2 つの可能性がある. ただし, 上記の実験では試料を 38 K でアニール後, 相 I と相 II の転移温度である 20.4 K をまたいで急冷した点に, 注意が必要である. 2 つの相は共に面心立方構造であるため, 並進秩序の乱れの可能性はほぼ除外されるのに対し, 急冷に起因する配向

あると判断した.

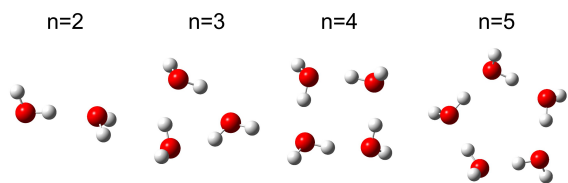


図 10: 密度汎関数法により計算した, H_2O の 2-5 量体の最安定構造. 汎関数には B3LYP, 基底には 6-311++G(d,p) を用いた. 文献 [56] より修正して転載.

秩序の破れは十分に考えられる. 一般に, 急冷前後の温度差は大きくとった方が核スピン転換の観測は容易になるが, 上記の縮退解消の原因をさらに究明するためには, 相 I の関与しない核スピン・回転緩和の解析が今後必要になるだろう.

4. クラスターの分子間振動

4.1 水クラスター研究の背景

水クラスターは, 主に 2 つの目的で研究が進められてきた. 1 つ目は, 氷や水の物性を特徴づける「水素結合」の性質の解明である. 水素結合という分子間相互作用の理解は, ポテンシャルエネルギー曲面の高精度決定と言い換えられ, クラスター内の振動の測定が, 第一原理計算との両輪で行われてきた. もう 1 つの目的は, 地球の放射エネルギー収支に対する水蒸気の寄与の評価である. 水分子の OH 伸縮振動の IR 吸収強度は, 水素結合の形成により増強することが知られている. また, クラスターの形成は, 水分子間振動に由来する THz 域の吸収ももたらす. よって, 水蒸気の温室効果の評価する上で, クラスターの振動モードとその吸収強度の決定は不可欠である.

図 10 に, H_2O の 2-5 量体の最安定構造を示す [56]. 図の通り, 3-5 量体では環状の構造が最安定となる. 本稿では特に, 3 量体に注目する. まず, 3 つの O は正三角形を成しており, O がつく平面を P_O と名付ける. 水素結合に関与しない 3 つの H は P_O から外れており, その内 2 つは P_O に対して同じ側, もう 1 つは反

対側に位置する. よって, 3 回対称性は崩れており, 3 つの O の位置を固定した時, 等価な最安定構造が 6 つ存在する. 等価構造間には, 陽子のトンネル運動により行き来することができる. レーザー分光実験によると, 気相における 3 量体の振動回転スペクトルは対称こまの回転構造を持つ [57]. これは, 上述の 3 回対称性の破れと一見矛盾する. しかし, 「陽子のトンネル運動は回転に比べて十分速く, 3 量体が 1 回転する間に等価構造が平均化されるため, 回転を扱う範囲では C_{3h} 対称性を持つとみなせる」と考えれば, 説明がつく.

クラスター中の水分子の OH 共有結合は, 水素結合に直接関与する (OH)_b と, そうでない (OH)_f の 2 種類に分類される.*7 前者の伸縮振動数は, クラスターの構造やサイズに大きく依存することが知られ, 数多くの先行研究により精度良く決定されている. 著者らは, IR 吸収分光法とマトリックス分離法を用いて, 帰属が確立している伸縮振動域のスペクトルを基に, 水クラスターの「サイズ分布制御 [27]», 「成長機構の考察 [27, 58]», 「分子内振動に対するマトリックス効果の評価 [26, 27]」を行ってきた. これらの研究についてはすでに過去の記事で解説しているため [56, 59], 本稿では水クラスターの分子間振動モードに焦点を当てる.

一般に, 水の n 量体の分子間振動モード数は $6n - 6$ である. 3 量体の場合, 12 個の分子間振動モードは, ねじれ, O-O 伸縮, 面内変角, 面外変角の 4 種に分類され, それぞれに 3 つのモードが属する. 仮に, 3 量体が C_{3h} 対称性を有しているとする, 分子間振動モードは点群 C_{3h} の既約表現 A' , E' , A'' , E'' のどれかに分類される.*8 この内, E' , A'' モードのみが THz 活性であり, ねじれ, O-O 伸縮, 面内変角, 面外変角の 4 種類は, それぞれ E' または A'' を 1 つずつ含む [61]. よって, 分子間振動モードの基本音に対応する THz 吸収ピークは, 計 4 本

*7 b は bonded, f は free の頭文字である.

*8 点群とその物理化学への応用に関する初等的な教科書としては, 例えば文献 [60] がある.

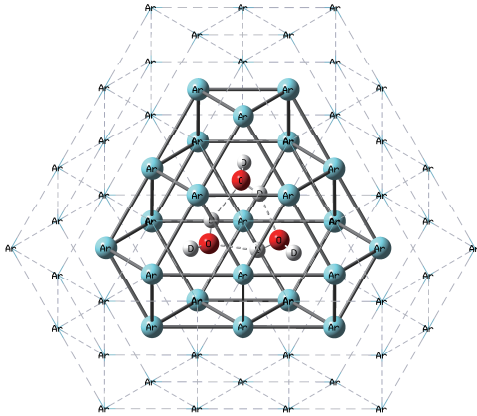


図 11: ONIOM 計算により最適化した $(\text{D}_2\text{O})_3-(\text{Ar})_{83}$ の構造. 球で表した最隣接 Ar は実線, 第 2 隣接 Ar は破線で結ばれている. Adapted from [34] with the permission of AIP Publishing.

観測されることになる. しかし, 前述の通り, 最安定構造では 3 量体の C_{3h} 対称性は完全に破れている. これにより, 振動の縮退は解け, 12 個のモードは全て THz 活性となる.

水クラスターの分子間振動は, 実験・計算のいずれにおいても, 分子内振動に比べて圧倒的に研究例が少なく, THz スペクトルの帰属は十分に理解されていない. そこで著者らは, 2 節で述べたその場吸収分光装置を用いて, Ar マトリックス中に分離した D_2O クラスターの THz スペクトルを測定し, 帰属が確立している IR 域のスペクトルと比較して解析した. さらに, 「マトリックス効果を取り入れると共に, クラスターの対称性を正しく考慮した量子化学計算」を行うことで, THz スペクトルの帰属を決定した. D_2O クラスターでは, H_2O に比べてトンネル運動が抑制されるため, 分光実験と計算の比較がより容易であると期待した. 4.2 節では, この研究について解説する.

4.2 Ar マトリックス中の $(\text{D}_2\text{O})_3$

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 (our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics) [62, 63] を適

用することで, Ar マトリックスの効果を取り入れた D_2O クラスターの量子化学計算を行った. ここでは 3 量体を例にして, 計算手順を説明する. 第 1 段階では, 6-311++G(d,p) を基底関数とした Hartree-Fock 計算により, 3 量体の構造最適化を行った. これにより, C_{3h} 対称性を持たない最安定構造を得た. 第 2 段階では, 格子定数 5.3118 \AA [64] の面心立方構造をもつ $(\text{Ar})_{86}$ クラスターを準備し, 第 1 段階で構造最適化した $(\text{D}_2\text{O})_3$ によって, 中央の 3 つの Ar 原子を置換した.*⁹ $(\text{D}_2\text{O})_3$ を取り囲む Ar は, 第 1 隣接 (NN) 層と第 2 隣接 (SNN) 層に分類され, それぞれの Ar 原子数は 22, 61 である. 第 3 段階では, $(\text{D}_2\text{O})_3-(\text{Ar})_{83}$ の構造最適化と振動数計算を行った. 基底関数は, $(\text{D}_2\text{O})_3$ 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. Ar マトリックスの柔軟性を取り入れるため, NN 層の Ar は一定の比率で膨張・収縮する自由度を残し, SNN 層の Ar は完全に固定した. このようにして得られた最適化構造を, 図 11 に示す. 同様の方法を用いて, $(\text{D}_2\text{O})_2-(\text{Ar})_{54}$, $(\text{D}_2\text{O})_4-(\text{Ar})_{94}$ の構造, 振動数も計算した.

実験では, Ar と D_2O の混合気体を 7.7 K の金基板へ凝縮した. 単量体ではなくクラスターを主な測定対象としたため, 希釈率は 3 節で解説した実験よりも低い値である $\text{Ar}/\text{D}_2\text{O} = 800$ に設定した. 凝縮後, 「スペクトル測定」, 「加熱」, 「7.7 K への再冷却」のサイクルを繰り返し, 加熱温度は 15, 20, 25 K と順に高くした. 図 12 に, THz・IR 吸収スペクトルの測定結果を示す. 図 12(a), (b) に現れている 22 本の THz 吸収ピークを, $P_1 - P_{22}$ とラベル付けした. 図 12(c) は OD 伸縮振動域のスペクトルであり, 4.1 節で述べたように, この領域に現れるピークの帰属はよく確立している. 図 12(c) に示した通り, $(\text{D}_2\text{O})_n$ の $n = 1-6$ に由来する吸収を, それぞれ $P_I - P_{VI}$ と名付けた. 6 量体

*⁹ クラスターの O-O 間距離と, 結晶 Ar の最隣接原子間距離は同程度であるため, 2-4 量体はこのような置換で結晶内に収容できる.

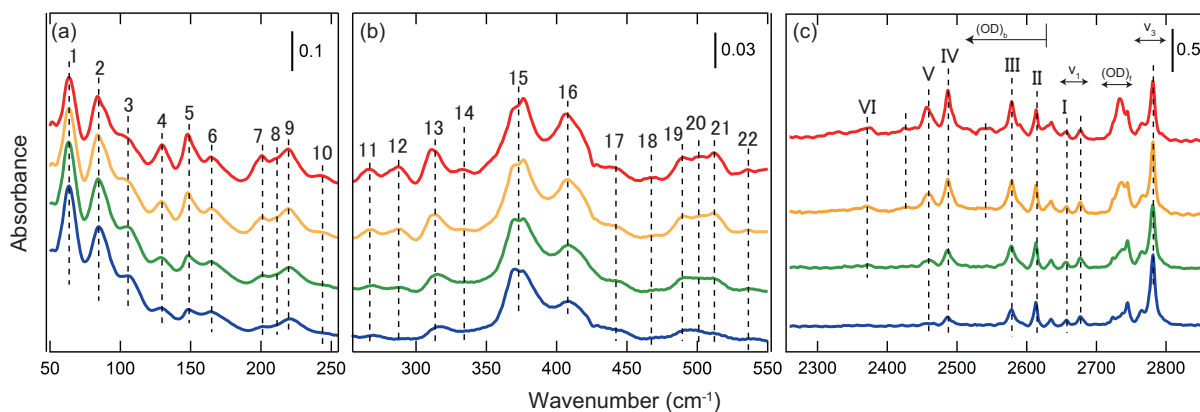


図 12: Ar マトリックス中に分離した D_2O クラスターの THz · IR 吸収スペクトルの加熱温度依存性. 波数域は, (a) $50 - 255 \text{ cm}^{-1}$, (b) $255 - 550 \text{ cm}^{-1}$, (c) $2260 - 2850 \text{ cm}^{-1}$. 希釈率は $Ar/D_2O=800$, スペクトル測定時の基板温度は 7.7 K . 4 本のスペクトルの内, 1 番下は加熱前, 下から 2, 3, 4 番目は 15, 20, 25 K で加熱後にそれぞれ測定した. Adapted from [34] with the permission of AIP Publishing.

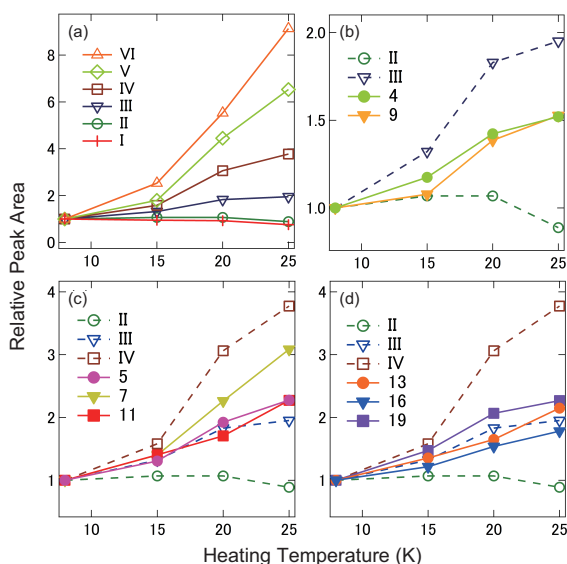


図 13: THz · IR 吸収ピークの積分強度の加熱温度 (T_h) 依存性. 加熱前は $T_h = 7.7 \text{ K}$ と見なし, この時の積分強度が 1 となるように規格化した. Adapted from [34] with the permission of AIP Publishing.

に由来する P_{VI} は加熱前には検出されず, 加熱温度が高くなるにつれて強度が増加した.

THz · IR 吸収ピークの積分強度の加熱温度依存性を図 13 に示す. 図 13(a) の通り, 加熱温度の上昇に伴って P_I 強度は単調減少し, $P_{III} - P_{VI}$ 強度は単調増加した. P_{II} の強度は, 一旦増加してから減少に転じるという振る舞いを示した. これらの変化は, Ar マトリックス中の D_2O の熱拡散に伴う, クラスターサイズ成長

に起因する [27]. 図 13 (c), (d) に示すように, $P_5, P_{11}, P_{13}, P_{16}, P_{19}$ は P_{III} と類似の加熱温度依存性を示した. よって, これら 5 本の THz ピークは 3 量体由来のものとした. 図 13 (b) において, P_4, P_9 は, P_{II} と P_{III} の中間的傾向を示している. このことから, P_4, P_9 は共に, 2 量体と 3 量体由来の吸収が重なったピークであると判断した. 同様の理由から, P_7 は 3 量体と 4 量体の両方に由来するものとした. これらの対応付けの妥当性は, 振動数計算の結果との比較によって検証した.

表 3 に, 3 量体由来の THz 吸収ピークの帰属, 振動数の測定値と計算値を示す. 先行研究 [61] における帰属と振動数も, 比較のために示している. 著者らは, $P_4, P_5, P_7, P_9, P_{11}, P_{13}, P_{16}, P_{19}$ という 8 つの THz 吸収ピークが, 3 量体の O-O 伸縮, 面内変角, 面外変角の基本音に帰属するものとした. O-O 伸縮に分類される 3 つのモードの中の 1 つは, 検出されなかった. このモードは, 3 つの O-O 間距離が同位相で伸び縮みするモードであり, 遷移強度の計算値が 0.9 km/mol と他に比べて小さいため, 対応する基本音が検出されなかったことは妥当な結果と言える. ねじれ振動は, 100 cm^{-1} 以下の低振動数を有し, このスペクトル領域には単量体 (P_1) と二量体 (P_2) に由来する強い吸収が現れる. そのため, 先行研究と同

表 3: 実験及び計算により得られた, Ar マトリックス中に分離した (D₂O)₃ の分子間振動の振動数 ν (cm⁻¹) [34,61]. 遷移強度の計算値 I_{calc} (km/mol) も合わせて示す. ただし, 文献 [61] の計算には, マトリックスの効果は取り入れられていない. Adapted from [34] with the permission of AIP Publishing.

| 文献 [34] | | | | | 文献 [61] | | |
|---------|-----------------|--------------------|---------------------|-------------------|---------|--------------------|---------------------|
| 帰属 | ラベル | ν_{exp} | ν_{calc} | I_{calc} | 帰属 | ν_{exp} | ν_{calc} |
| O-O 伸縮 | P ₄ | 130 | 136 | 16.1 | — | — | — |
| | P ₅ | 148 | 139 | 41.5 | O-O 伸縮 | 146.8 | 149.7 |
| | — | — | 165 | 0.9 | — | — | — |
| 面内変角 | P ₇ | 200 | 206 | 30.0 | — | — | — |
| | P ₉ | 220 | 212 | 26.7 | 面内変角 | 222 | 243.9 |
| | P ₁₁ | 267 | 261 | 63.3 | 結合音 | 279 | — |
| 面外変角 | P ₁₃ | 312 | 317 | 86.4 | 結合音 | 313 | — |
| | P ₁₆ | 408 | 401 | 279.1 | 面外変角 | 406 | 416 |
| | P ₁₉ | 490 | 490 | 8.8 | — | — | — |

様, 3 量体のねじれ振動の基本音は検出されなかった.

Ceponkus らは, 3 量体の気相スペクトルが対称こまの回転構造を有することから [57], 振動計算においても C_{3h} 対称のクラスター構造を仮定していた [61]. この場合, 4.1 節で述べたように, 3 量体の基本音に対応する THz 吸収ピークは E' , A'' に属するものしか観測されない. ねじれ振動を除くとその数は 3 であるが, 彼らは 3 量体由来の THz 吸収として, 130 cm⁻¹ 以上の領域に 5 本のピークを検出した. そのため, 表 3 に示す通り, 279 cm⁻¹ と 313 cm⁻¹ に現れた 2 本のピークは, 基本音ではなく結合音に由来するとしていた. しかし, 一般に結合音の強度が基本音に比べて 1~2 桁小さくなることを考慮すると, この帰属は妥当とは言えず, Tremblay らも同様の疑義を呈している [65].

先行研究 [61] の帰属の問題点は, 3 量体の振動計算において C_{3h} 対称の構造を仮定したことにある. 3 量体では, 回転 (ν_{rot}), トンネル (ν_{tunnel}), 振動 (ν_{vib}) の周波数の間に, $\nu_{\text{rot}} \ll \nu_{\text{tunnel}} \ll \nu_{\text{vib}}$ という大小関係が成り立つ. よって, 回転を扱う際には, 「トンネルは十分速く, 3 量体は C_{3h} 対称の構造をもつ」と

見なせるのに対し, 振動を扱う場合には, 「トンネルは無視できる程に遅く, 3 量体は C_{3h} 対称性が破れた最安定構造をもつ」と考える必要がある. 実際, 表 3 が示すように, 最安定構造に基づく振動計算によって著者らが決定した帰属では, 3 量体由来の 8 つの THz 吸収ピーク全てが基本音のみに対応付けられており, このことが帰属の妥当性を保証している.

5. 結び

超高真空下のその場分光を用いた, 低温不活性媒質の内部における H₂O, CH₄ の回転・核スピン転換, D₂O クラスターの分子間振動の研究を紹介した. 既存の電子スピン緩和モデルを核スピンの場合へ拡張して導いた, 転換速度の温度依存性によって, Ar マトリックスにおける H₂O 転換の測定結果は再現され, 直接緩和と間接緩和の寄与の大きさがそれぞれ求まった. CH₄ には 3 種の核スピン異性体が存在するが, Xe マトリックス中ではオルソ・メタの 2 種間の転換のみが観測され, これはパラ・オルソ異性体の束縛回転準位の縮退に起因するものとした. 一方, 結晶 CH₄ の相 II を測定対象としたところ, CH₄ の 3 種異性体間の転換を初めて観測した.

Ar マトリックス中の D₂O クラスターの実験には、60~7000 cm⁻¹ の波数域を網羅した THz・IR 吸収分光装置を用いた。THz スペクトルの加熱温度依存性を、帰属が確立している IR スペクトルと比較し、「マトリックス効果を取り入れると共に対称性を正しく考慮した量子化学計算」を行うことで、2-4 量体の分子間振動に由来する THz 吸収ピークの帰属を決定した。本稿では特に 3 量体に注目し、上記の方法を用いて、観測された THz 吸収ピークが全て基本音に対応付けられることを示した。現在は、水素結合クラスターを対象としていたこれまでの研究をファンデアワールスクラスターへと拡張し、さらに本稿で紹介した単量体の核スピン転換研究と融合することで、分子クラスター中の核スピン転換を研究している。

6. 謝辞

本稿で解説した研究は、学習院大学理学部物理学科・荒川一郎教授の研究室にて、同大学院生であった杉本建氏、那須裕一氏、清水元希氏、鈴木菜摘氏、同学部生であった阿佐見真也氏と共同で遂行した。これらの方々に、心より感謝申し上げる。また、本研究は科研費（課題番号：JP18K14182）による助成の下で行った。

参考文献

- [1] L. Pauling, Phys. Rev. **36** (1930) 430.
- [2] T. E. Stern, Proc. R. Soc. A **130** (1931) 551.
- [3] H. M. Cundy, Proc. R. Soc. A **164** (1938) 420.
- [4] H. F. King and D. F. Hornig, J. Chem. Phys. **44** (1966) 4520.
- [5] H. C. Longuet-Higgins, Mol. Phys. **6** (1963) 445.
- [6] R. E. Miller and J. C. Decius, J. Chem. Phys. **59** (1973) 4871.
- [7] 大橋信喜美, Mol. Sci. **1** (2007) AC0006.
- [8] J. R. Partington and A. B. Howe, Proc. Roy. Soc. A **109** (1925) 286.
- [9] T. Hori, Z. Phys. **44** (1927) 834.
- [10] F. Hund, Z. Phys. **42** (1927) 93.
- [11] D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. A **115** (1927) 483.
- [12] W. Heisenberg, Z. Phys. **41** (1927) 239.
- [13] E. Ilisca, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 667.
- [14] K. Fukutani and T. Sugimoto, Prog. Surf. Sci. **88** (2013) 279.
- [15] R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **46** (1967) 3220.
- [16] P. L. Chapovsky, Phys. Rev. A **43** (1991) 3624.
- [17] K. Yamakawa and K. Fukutani, J. Phys. Soc. Jpn. **89** (2020) 051016.
- [18] N. Bras, J. Chem. Phys. **110** (1999) 5943.
- [19] H. E. Hallam, *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species: Infrared and Raman Studies of Matrix-isolated Molecules, Radicals and Ions (Chapter 4)* (John Wiley & Sons, 1973).
- [20] M. E. Jacox, Chem. Phys. **189** (1994) 149.
- [21] M. V. Volkentein, Usp. Phys. Nauk **18** (1937) 153.
- [22] A. D. Buckingham, Proc. R. Soc. London A **248** (1958) 169.
- [23] A. Behrens-Griesenbach, W. A. P. Luck, and O. Schrems, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **280** (1981) 579.
- [24] A. A. Vigasin, L. Schriver-Mazzuoli, and A. Schriver, J. Mol. Struct. A **658** (2003) 101.
- [25] S. Hirabayashi and K. M. T. Yamada, Chem. Phys. Lett. **435** (2007) 74.
- [26] K. Yamakawa, N. Ehara, N. Ozawa, and I. Arakawa, AIP Adv. **6** (2016) 075302.
- [27] Y. Shimazaki, I. Arakawa, and K. Yamakawa, AIP Adv. **8** (2018) 045313.
- [28] K. Yamakawa, Y. Sato, and K. Fukutani, J. Chem. Phys. **144** (2016) 154703.

- [29] K. Yamakawa and K. Fukutani, *Eur. Phys. J. D* **69** (2015) 175.
- [30] K. Yamakawa and K. Fukutani, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** (2013) 085101.
- [31] K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **70** (2016) 259.
- [32] K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **73** (2019) 49.
- [33] 山川紘一郎, *分光研究* **67** (2018) 91.
- [34] K. Yamakawa, H. Nasu, N. Suzuki, G. Shimizu, and I. Arakawa, *J. Chem. Phys.* **152** (2020) 174310.
- [35] 高柳和夫, *原子分子物理学* (朝倉書店, 2000).
- [36] 幸田清一郎, 染田清彦, 阿波賀邦夫, 小谷正博 編, *大学院講義物理化学 I: 量子化学と分子分光学* (第 2 版, 東京化学同人, 2013).
- [37] K. Pachucki and J. Komasa, *Phys. Rev. A* **77** (2008) 030501(R).
- [38] E. Ilisca and F. Ghiglieno, *Roy. Soc. Open Sci.* **3** (2016) 160042.
- [39] P. L. Chapovsky, *Physica A* **441** (1996) 233.
- [40] P. L. Chapovsky and L. J. F. Hermans, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50** (1999) 315.
- [41] Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando, and T. Momose, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 114502.
- [42] K. Yamakawa, A. Ishibashi, T. Namiyoshi, Y. Azuma, and I. Arakawa, *Phys. Rev. B* **102** (2020) 041401(R).
- [43] K. Yamakawa, S. Azami, and I. Arakawa, *Eur. Phys. J. D.* **71** (2017) 70.
- [44] T. Sugimoto, K. Yamakawa, and I. Arakawa, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 224305.
- [45] T. Sugimoto, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *Eur. Phys. J. D* **72** (2018) 42.
- [46] T. Sugimoto, H. Nasu, I. Arakawa, and K. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **150** (2019) 184302.
- [47] J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, and P. F. Bernath, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30** (2001) 735.
- [48] X. Michaut, A.-M. Vasserot, and L. Abouaf-Marguin, *Vib. Spectrosc.* **34** (2004) 83.
- [49] K. T. Hecht, *J. Mol. Spectrosc.* **5** (1960) 355.
- [50] K. Nishiyama and T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1001.
- [51] T. Yamamoto, Y. Kataoka, and K. Okada, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 2701.
- [52] P. L. Scott and C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **127** (1962) 32.
- [53] A. Lekic: Dr. Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6 (2011).
- [54] K. Clusius, *Z. Phys. Chem. B* **3** (1929) 41.
- [55] K. Kobashi, K. Okada, and T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 5568.
- [56] 山川紘一郎, *J. Vac. Soc. Jpn.* **60** (2017) 256.
- [57] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, and R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **103** (2003) 2533.
- [58] K. Yamakawa and K. Fukutani, *Chem. Phys.* **472** (2016) 89.
- [59] 山川紘一郎, *しょうとつ* **16** (2019) 41.
- [60] 小野寺嘉孝, *物性物理/物性化学のための群論入門* (裳華房, 1996).
- [61] J. Ceponkus, G. Karlström, and B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 7859.
- [62] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19357.
- [63] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, *J. Mol. Struct.* **461-462** (1999) 1.

- [64] C. S. Barrett and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1078.
- [65] B. Tremblay, B. Madebéne, E. A. Alikhani, and J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **378** (2010) 27.

2020 年度 役員・委員会

会長

長嶋泰之（東京理科大学）

幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

中野祐司（立教大学）

石井邦和（奈良女子大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

木野康志（東北大学）

北島昌史（東京工業大学）

中野祐司（立教大学）

渡部直樹（北海道大学）

城丸春夫（東京都立大学）

樋山みやび（群馬大学）

大橋隼人（富山大学）

歸家令果（東京都立大学）

中井陽一（理化学研究所）

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

久間晋（理化学研究所）

星野正光（上智大学）

常置委員会

編集委員会 委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会 委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会 委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会 委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会 委員長：永田祐吾（東京理科大学）

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,
土田秀次, 冨田成夫, 中野祐司, 山崎優一



しょうとつ 第17巻 第5号 (通巻96号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2020

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2020年9月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>