

## 論文審査の要旨及び担当者

### 論文題名

凝縮系におけるメタン分子の核スピン転換の赤外分光研究

### 論文審査の要旨

本論文は、固体メタン中および希ガス固体中に存在するメタン分子の振動・回転状態を赤外吸収分光の手法で観察し、そこから、メタン分子中の水素原子核のスピンの方きの組み合わせで決まる分子の核スピン状態を知り、その転換過程の機構を明らかにしたものであり、博士(理学)の学位に値すると判断した。

#### [論文の概要]

第1章は主に研究背景の解説にあてられている。研究対象物質であるメタン分子、特に凝縮系のメタン分子について、宇宙空間の環境を調査する上での核スピン温度の意味、凝縮系での核スピン転換等について先行研究を列挙して本研究の位置づけを明らかにしている。また、本研究の目的も簡潔にまとめられている。

第2章では、メタン分子の回転状態と核スピン異性体を個別に定義したあと、それらの間にカップリングがあることを群論を用いて解説している。さらに振動と回転の間の相互作用にも言及している。第3章では、固体メタン自身と希ガス結晶の中に埋め込まれたメタン分子の回転状態とそのエネルギー準位が、孤立したメタン分子からどのように変化するか、先行研究を引用して概観している。さらにこれまでに知られている核スピン転換の機構を紹介している。第4章では、本研究で用いたフーリエ変換赤外分光法の原理を解説し、あわせて、メタン分子を固体中に埋め込むマトリックス単離法を紹介している。第5章は、本研究で用いた実験装置の詳細を、赤外分光の光学系、試料ホルダーとその冷却機構、真空系と試料気体の導入機構に分けて述べている。冷却装置は、より自由度の高い温度制御でより精密なデータを取得するために、研究の途中で液体ヘリウムの溜め込み式からフロー式の装置に交換し、それに合わせて試料ホルダーも新しくしており、その経緯と改善点について解説している。また気体導入系は、試料となる凝縮層の厚さ、マトリックスに対するメタンの比率を正確に求めるための工夫がされており、その導出方法が詳しく述べられている。

第6章には実験結果がまとめられている。まず、Ar, Kr, Xeの3種の希ガスマトリックス中に埋め込んだメタン分子CH<sub>4</sub>の赤外吸収スペクトルが示されている。三重縮重伸縮振動( $\nu_3$ )モードと三重縮重変角振動( $\nu_4$ )モードのエネルギー域には、それぞれ、吸収の始状態と終状

態の回転準位の組み合わせによって現れる4つの吸収ピークとそれらの強度の経時変化が明瞭に観測されている。さらに、経時変化が時間に対し単一の指数関数で表現できることが示されている。また、水素を重水素で置換した  $\text{CD}_4$  についても実験を行い、同様の結果が示されている。次に固体メタン中の  $\text{CH}_4$  分子の赤外吸収の結果が示されている。結晶状態により異なるスペクトルが観測されることをまず確認している。本研究で注目しているのは温度 20.4 K 以下で現れる相 II と呼ばれる結晶で、結晶格子の中の位置によって、自由に回転する R 種と束縛されて秤動する L 種の 2 種の  $\text{CH}_4$  分子が存在すると言われている。本研究では、赤外吸収による回転状態の観測によりそれらが明瞭に区別できている。核スピン転換に伴うそれぞれの吸収ピーク強度の経時変化は、希ガス固体中のメタン分子の場合と異なり、単一の指数関数では表現できないことが見いだされている。この現象は本研究の初期の古い実験装置では検知できず、急冷が可能な冷却装置に変えたことにより発見されたものである。さらに、いくつかの振動が重なって現れる結合音・倍音に起因する吸収ピークの帰属を決定する過程と結果が示されている。結合音・倍音領域のスペクトルは複雑で、波数のみを手がかりとしてそれらの帰属を正確に決定するのはこれまでは困難であった。核スピン転換に伴う吸収ピークの経時変化を判断基準に加えることにより、より確実な帰属が決定されている。

第 7 章の考察では、まず、本研究で決定したピークの帰属を、これまでに報告されている観測結果および理論計算と比較し詳細に検討している。ピーク強度の経時変化を基に決定することにより、本研究ではこれまでより信頼性の高い結果が得られており、結合音・倍音領域のピークの帰属はここで初めて決定できたものである。マトリックス中に単離された分子の振動数（赤外吸収の波数）は、周囲との相互作用により、気相の孤立した分子の値から変化し、その変化量は分子間の引力ポテンシャルの大きさの指標となるマトリックス種の臨界温度の平方根に対して線形の依存性を示すことが経験的に知られている。本研究でも Ar, Kr, Xe の 3 種のマトリックス中の  $\text{CH}_4$  と  $\text{CD}_4$  について、その傾向が確認されている。核スピン転換の緩和率（緩和時定数の逆数）に関する考察は本論文の核心である。緩和率の温度依存性から、核スピン転換に伴う回転エネルギーの緩和（余剰エネルギーの放出）機構が、Xe マトリックス中の  $\text{CH}_4$  では、一つのフォノンの放出による直接過程と一つのフォノンを吸収し中間状態を経て一つのフォノンを放出する Orbach 過程の合成で表せることを示している。温度 8.5 K 前後を境にして、低温では直接過程が、高温では Orbach 過程が優位になることが示されている。また、Orbach 過程における中間状態を特定することにも成功している。メタン結晶中の  $\text{CH}_4$  の核スピン転換過程は、本研究によりその緩和が単一の指数関数で表せるものでないことが見いだされた。 $\text{CH}_4$  分子の核スピン異性体（パラ、オルソ、メタ）の 3 準位が関わる緩和モデルを基にして、観測結果を定量的に再現できることを示した。さらに、緩和に関与する回転準位を詳細に検討し、理想的な結晶相 II の対称性では準位の縮退が解けず、緩和時間は極めて短くなるはずであるが、実際はそうでないことを指摘し、これは結晶構造が不完全で対称性が乱れ縮退が解けているためであろうと提起している。Xe マトリックス中とメタン結晶中で、 $\text{CH}_4$  の核スピン転換の様子が異なる原因についても、結晶場中での回転準位の縮退の解け方に起因するとして考察している。

第 8 章に簡潔に結論がまとめられている。

〔審査の方法〕

論文の査読と口頭試問により審査した。

〔内容の評価〕

種々の分子の核スピン転換機構の研究は、「宇宙空間に存在する分子の核スピン異性体の存在比は、その分子が形成されたときの温度を反映しているか？」という疑問に答えるために始まった。本研究は、この問いに対する答えが、メタン分子に関しては「否」であることを明らかにした。固体表面への吸着など他分子との接触があれば、宇宙の時間スケールに比べれば無視できるくらいの短い時間で、現在の環境の温度で決まる存在比に緩和することが示された。この分野の一連の研究の中に列せられる重要な成果と評価できる。

研究・実験手法の開発にも高く評価できる点がある。地味ではあるが、超高真空下の安定した環境でかつ低温の試料を適切に制御する装置を開発したことは高く評価できる。赤外吸収スペクトルのピークの経時変化から、緩和過程のモデルを導き出す手法の開発も、その背景にある理論の理解なくしてはできないものであり、申請者の力量を示している。一方、核スピン転換の知識を使って、逆に、観測された赤外吸収スペクトルの経時変化からそれぞれのピークの帰属を決定する手法は本研究が先駆けであり、その有用性がここで示されている。赤外吸収分光を利用する研究分野に大きな貢献となる。

本論文では、Xeマトリックス中の $\text{CH}_4$ とメタン結晶中の $\text{CH}_4$ の二つの系に対して、核スピン転換・緩和機構のモデルを示し、実験結果を定量的に説明することに成功した。さらに、結晶場中に置かれた分子の回転準位の詳細にまで立ち入り、結晶の完全な対称性を想定したのでは、観測結果を説明できないことを指摘している。この問題は本論文の中では解決に至っていないが、この現象の議論をより深い次の段階に進めるという点で重要な指摘である。

〔結論〕

以上により、審査委員会は全会一致で本論文が博士（理学）の学位に値すると結論した。

論文審査主査	荒川 一郎	教授
	平野 琢也	教授
	河野 淳也	教授