

博 士 論 文

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

Infrared spectroscopic investigation of
nuclear spin conversion of methane molecules
in condensed systems

平成 30 年度

学習院大学大学院 自然科学研究科 物理学専攻

杉本 建

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	メタン分子	1
1.1.2	結晶 CH_4 に関する先行研究	1
1.1.3	希ガスマトリックス中の CH_4 , CD_4 に関する先行研究	2
1.1.4	星間環境での核スピン温度	3
1.1.5	凝縮系における核スピン転換	3
1.2	研究目的	4
第 2 章	孤立系におけるメタン分子	5
2.1	振動・回転	5
2.1.1	振動	5
2.1.2	回転	7
2.2	核スピン異性体	8
2.2.1	核スピン異性体	8
2.2.2	回転状態と核スピン状態のカップリング	12
2.3	振動回転相互作用	13
第 3 章	凝縮系におけるメタン分子	16
3.1	結晶 CH_4 の構造	16
3.2	R 種, L 種のエネルギー準位	18
3.3	希ガス固体中の CH_4 分子の回転エネルギー準位	20
3.4	核スピン転換メカニズム	22
3.4.1	核スピン転換メカニズム	22
3.4.2	直接緩和と間接緩和	22
第 4 章	実験原理	26

4.1	赤外分光法	26
4.1.1	フーリエ変換赤外分光法	26
4.1.2	s 偏光と p 偏光	28
4.1.3	赤外吸収の選択律	28
4.1.4	赤外吸収ピークの線幅	32
4.2	マトリックス単離法	33
第 5 章	実験装置	34
5.1	装置の概要	34
5.2	光学系	37
5.2.1	分光計	37
5.2.2	検出器	39
5.3	クライオスタット, 試料ホルダー	40
5.3.1	クライオスタット	40
5.3.2	試料ホルダー	42
5.4	排気系・気体導入系	47
5.4.1	排気系	47
5.4.2	気体導入系	47
5.4.3	雰囲気曝露による気体導入	50
5.4.4	オリフィスからの気体導入	52
第 6 章	実験結果	54
6.1	希ガスマトリックス中の CH_4 , CD_4 の核スピン転換	54
6.1.1	赤外吸収スペクトルのマトリックス種依存性	54
6.1.1.1	赤外吸収スペクトル	54
6.1.1.2	回転定数と振動数	57
6.1.2	核スピン転換率の測定	59
6.1.2.1	赤外吸収スペクトルの時間変化	59
6.1.2.2	緩和率の導出	59
6.1.3	同位体置換の影響	62
6.2	結晶 CH_4 での核スピン転換	66
6.2.1	赤外吸収スペクトルの相依存性	66
6.2.2	核スピン緩和率の測定 (実験 A, 7 K 以下)	68
6.2.2.1	相 II の赤外吸収スペクトルの時間変化	68
6.2.2.2	積分強度の時間依存性	70

6.2.3	核スピン緩和率の測定 (実験 B, 7 K 以上)	73
6.2.3.1	相 II の赤外吸収スペクトルの時間変化	73
6.2.3.2	積分強度の時間依存性	73
6.3	結晶 CH ₄ の結合音・倍音領域のピークの帰属	76
6.3.1	結合音・倍音領域の赤外吸収スペクトル	76
6.3.2	赤外吸収スペクトルの時間変化	77
6.3.3	赤外吸収スペクトルの温度依存性	79
第 7 章	考察	81
7.1	ピークの帰属	81
7.1.1	結晶 CH ₄ の基本音領域	81
7.1.2	結晶 CH ₄ の結合音・倍音領域	86
7.2	凝縮系での CH ₄ 分子の振動数	90
7.2.1	マトリックス依存性	90
7.2.2	CH ₄ 濃度依存性	92
7.3	Xe マトリックス中の CH ₄ , CD ₄ の核スピン転換	93
7.3.1	緩和率の温度依存性	93
7.3.2	間接過程における緩和経路の特定	96
7.4	結晶 CH ₄ での核スピン転換	97
7.4.1	フィッティング関数の導出	97
7.4.2	関数 (7.13) と関数 (7.14) によるフィッティング	99
7.4.3	先行研究との比較・緩和率の温度依存性	99
7.4.4	結合音領域における核スピン緩和率の導出	101
7.5	結晶場による回転エネルギー準位への影響	103
7.5.1	結晶 CH ₄	103
7.5.2	Xe マトリックス中の CH ₄	105
7.6	様々なマトリックスでの核スピン緩和経路	107
7.7	核スピン転換を促進する外的な要因	107
第 8 章	結論	109
付録 A	図面	111
付録 B	Ne マトリックス中の CH ₄	122
付録 C	Ar および Kr マトリックス中の CH ₄ の核スピン転換	123

付録 D	結晶 CH ₄ の赤外吸収スペクトルの膜厚依存性	126
付録 E	LPLS を用いた光反応実験の準備	128
謝辞		131
参考文献		134

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 メタン分子

メタン分子は 1 個の炭素原子と 4 個の水素原子から成る最も単純な構造を持つ炭化水素である。炭素と水素の間は σ 結合である。メタン分子は正四面体構造をとり、群論では四面体群 (T_d 点群) に分類される。その分子対称性から、分子内では電気双極子および四重極子モーメントが打ち消され、最も低次の多極子モーメントとして八極子モーメントを持つ。この極性の影響から、自身の結晶 (相 II) 中において CH_4 分子は特異的な配向性を持ち、一部の分子はほぼ自由に回転する。¹ 分子結晶中での回転特性は興味深い研究対象であり、これをテーマにした多くの研究が行なわれている。また、 CH_4 分子は核スピン 1/2 を持つ 4 つの水素原子核を有するため、その全核スピンは $I = 0, 1$, または 2 をとり、それぞれ、パラ、オルソ、メタ異性体に対応する。核スピン異性体間の転換 (核スピン転換) の研究では、2 種類の核スピン異性体を対象としており、3 種の核スピン転換の時定数を測定した例はない。核交換に対する波動関数の反対称化の制約から、核スピン異性体は特定の回転状態とのみ結びつく。² この結び付きを利用すると、回転緩和の測定から核スピン転換を観測することができる。本研究では、赤外分光法を用いて、希ガスマトリックス中および相 II での CH_4 分子の核スピン転換を観測した。

1.1.2 結晶 CH_4 に関する先行研究

結晶メタンは特異的な結晶構造をとることから、長年にわたってその研究が行なわれてきた。以下に、それらの先行研究をまとめる。

¹ 結晶 CH_4 のモデルについては、3.1 節で解説する。

² 核スピンと回転の結び付きについては、2.2.2 項で解説する。

1929 年, Clusius [1] は熱伝導率の測定によって, 標準圧力下で固体 CH_4 が 20.4 K を境に構造相転移を起こすことを明らかにした.³ Schallmach [2] は X 線回折法によって, 20.4 K 前後での固体 CH_4 の結晶構造を測定し, 両相が面心立方格子 (fcc: face-centered cubic) 構造を示すことを報告した. 1959 年, James と Kennean [3] は, 実験面より認知されてきた結晶 CD_4 の 3 つの相を説明する結晶モデル (JK モデル) を提唱した. JK モデルでは実効的な分子間相互作用として, 最近接分子間の電気八極子相互作用を採用している. それからおよそ 20 年後に, Yamamoto ら [4] は, この JK モデルを改良し, 結晶 CH_4 への拡張を試みた.⁴ この拡張された (Extended) JK モデル (EJK モデル) では, 20.4 K を境に高温側を相 I, 低温側を相 II と呼ぶ. このモデルによれば, 相 II 中での $1/4$ の CH_4 分子は, 最近接分子の作る八極子場がちょうど打ち消し合う位置に局在し, ほぼ自由に回転する. EJK モデルは, 赤外分光測定 [5,6] や中性子散乱測定 [7,8] 等, 多くの実験により支持されている. 一方で, EJK モデルを懐疑的に見る研究者もいる [9]. また, 遠赤外分光研究では, 相 II でほぼ自由回転する分子の純回転による吸収を観測できておらず, EJK モデルと実際の結晶構造に相違がある可能性を指摘している [10]. 本研究では, 相 II での核スピン転換の時定数をもとに EJK モデルの妥当性を議論する.

1.1.3 希ガスマトリックス中の CH_4 , CD_4 に関する先行研究

希ガスマトリックス中に単離された CH_4 分子は, 固体希ガスの fcc 格子点において, 周囲の希ガス分子からわずかに摂動を受け, 束縛回転する. 結晶場の下での分子回転は, 実験および理論の両面から幅広く研究が行なわれている. 本項では, それらの先行研究について解説する.

1930 年に Pauling ら [11] が初めて結晶中での分子の回転について論じて以来, 様々な対称性を持つ結晶場における分子を対象に, 研究が行なわれてきた. King と Hornig [12] は, 群論をもとに八面体対称の占有サイトにおける四面体回転子が感じる結晶場の関数形を決定した. この系の対称性は, 固体希ガス中の CH_4 分子の場合と一致する. Yasuda [13] は, 2 つの原子の間のポテンシャル (例えば, ある CH_4 分子の H 原子と別の CH_4 分子の C 原子の間のポテンシャル) の合算を分子間相互作用として採用することで, この結晶場を改良した. Yasuda が導いた結晶場を用いて, Nishiyama ら [14] は, 希ガスマトリックス中の CH_4 分子の振動回転準位を計算し, ν_3 および ν_4 振動モードの赤外吸収スペクトルを算出した. また, Smith [15] は, 結晶場の関数形のパラメータを変えて, 同様の計算を実行した. 実験面では, 中性子散乱測定 [16] や遠赤外分光測定 [10] により, 希ガス固体中の CH_4 分子の回転遷移のエネルギーが決定されている. 本研究では, これらのエネルギー準位をも

³ CH_4 の同位体である CD_4 は, 22.2 K と 27.1 K に構造相転移点を持つことが知られている.

⁴ 結晶 CH_4 のモデルについては, 3.1 節で解説する.

とに, 実験結果の解釈を行なう.

Cabana ら [6] は, Ar, Kr, Xe マトリックス中の CH_4 , CD_4 分子の赤外吸収スペクトルを観測した. 得られたスペクトルには, 各マトリックス中の CH_4 , CD_4 分子の振動回転による吸収ピークが現われ, それらは Nishiyama らのスペクトルの理論計算とよく一致していた [14]. また, Jones ら [17,18] は赤外分光法によって, 希ガスマトリックス中の CH_4 , CD_4 の高分解能測定を行ない, ν_4 振動領域における吸収バンドの微細構造を観測した. 彼らは, この結果をもとに, 希ガスマトリックス中に 2 種類の置換サイトが存在することを明らかにした. 本研究では, これらの赤外分光研究に倣って希ガスマトリックス中の CH_4 , CD_4 の赤外吸収スペクトルを測定し, その時間変化から核スピン転換の研究を行なった.

1.1.4 星間環境での核スピン温度

対称配置に複数の水素原子核 (陽子) を持つ分子は, 核スピン異性体を持つ. 陽子はフェルミ粒子であり, 2つの陽子の交換に対して, 分子の全波動関数は反対称となる. この制約から, 核スピン異性体はそれぞれ, 特定の回転状態とのみ結びつくことを許される. そのため, 核スピン異性体間の転換が許容となる場合, 核スピン異性体の存在比は, 回転状態の占有数の熱平衡分布を反映しており, 温度の関数となる. 核スピン異性体の存在比から得た系の温度を核スピン温度と呼ぶ. 天文学の分野では, 様々な彗星において核スピン温度が観測されてきた [19]. 孤立系での核スピン転換は極めて遅いため, 従来, これらの核スピン温度は彗星形成時の環境温度を反映していると解釈されてきた [20]. 一方, 最近の研究では, 凝縮系において速い核スピン転換が報告されている [21]. これは, 星間環境における核スピン温度が, 彗星形成時の温度を保持していないことを示唆している. 核スピン温度の正確な解釈については, 現在も議論されている. この未解決な問題を解明するには, 星間環境での核スピン転換機構を明らかにすることが重要であり, 近年, 様々な系における核スピン転換機構の研究が盛んに行なわれている [22–27].

1.1.5 凝縮系における核スピン転換

核スピン転換が起こる条件として, 異なる核スピン状態を混合する相互作用があること, 転換により生じる余剰エネルギーの散逸先があることが挙げられる. 前者は, 分子内磁気相互作用がその役割を担うことが知られており, 分子が存在する系に依らない. 一方, 後者は, 分子がおかれた系によって次のように異なる. 孤立系では, 余剰エネルギーの散逸は自然放出により起こりうるが, その割合は極めて小さい. そのため, 孤立系での核スピン転換はほとんど起こらない [28]. 凝縮系では, フォノン系へ余剰エネルギーを散逸できるため, 速い核スピン転換が起こる.

凝縮系における核スピン転換は、 H_2O , NH_3 , CH_4 など様々な分子を対象にして研究されてきた [21–27]. その中でも、4つの陽子を有する CH_4 分子は、3種の核スピン異性体を持つという点で興味深く、約50年にわたって凝縮系 (低温マトリックス中・結晶 CH_4) での核スピン転換研究が行なわれてきた. その実験手法は、核磁化率の測定 [26, 29–32], 中性子散乱測定 [21, 27], 熱容量測定 [33, 34], 赤外分光測定 [17, 35–37], と多様である. また、理論計算による研究も行なわれている [38, 39]. 以下に、これらの研究について概説する.

希ガスマトリックスおよびパラ H_2 マトリックス中の CH_4 , CD_4 の核スピン転換は、赤外分光法を用いて、詳細に研究されている [17, 18, 35–37]. また、それらの核スピン転換は強い温度依存性を示すことが報告されている.⁵ ただし、Xe マトリックス中では、その温度依存性の議論が行なわれていない. 一方、結晶 CH_4 では、相 II において核スピン転換の研究が行なわれている. 7 K の相 II でのオルソ CH_4 ($I = 1$) とメタ CH_4 ($I = 2$) 間の核スピン転換の時定数は、数十分であることが報告されている [26, 27]. 一方、パラ CH_4 ($I = 0$) とオルソ CH_4 間の転換は極めて速いと考えられており、その転換を観測した例はない [35, 36]. また、この見解は、理論研究でも同様である [38, 39]. 気相での核スピン転換の量子緩和モデルに基づく理論計算によれば、4 K の極低温マトリックスでは、オルソ CH_4 からメタ CH_4 への転換の時定数は 1.4×10^4 秒であるのに対して、パラ CH_4 からオルソ CH_4 の時定数は 4.0×10^{-3} 秒である [39]. 数少ない研究グループは、核磁化率の時間依存性が単一の指数関数から逸脱していることを指摘し、この振舞いが3種類の核スピン転換と関係していると言及した [29, 31]. しかし、パラ CH_4 が関わる核スピン転換の時定数が実験によって測定されたことはなく、それに関連する議論も十分にされてこなかった.

1.2 研究目的

CH_4 分子は3種類の核スピン異性体を持つにも関わらず、その核スピン転換はオルソ CH_4 とメタ CH_4 間を対象に研究されてきた. そこで、本研究では、従来、極めて速いと考えられてきたパラ CH_4 が関わる転換の観測を試みた. 実験手法としては、 $I = 0$ の変化を観測することができる赤外分光法を採用した. 実験装置の冷却機構を改良することで、冷却過程における核スピン転換の進行を抑えることを目指した. また、凝縮系では、フォノン系への緩和エネルギーの受け渡しによって、核スピン転換が起こるが、その緩和経路は明らかになっていない. 本研究では、未だ研究例のない Xe マトリックス中での CH_4 分子の核スピン転換の温度依存性を観測し、その解析から緩和における中間状態を特定する.

⁵ 様々なマトリックス中での核スピン転換研究については、7.6節で詳しく論じる.

第 2 章

孤立系におけるメタン分子

2.1 振動・回転

2.1.1 振動

CH₄ 分子は 1 個の炭素原子と 4 個の水素原子から成るため、その運動の全自由度は $5 \times 3 = 15$ である。その内、並進の自由度は x, y, z 軸方向の重心移動の 3 であり、回転の自由度は CH₄ 分子 (非直線分子) の場合、3 つの軸周りの分子回転の 3 である。全自由度から並進と回転の自由度を引いた $15 - (3 + 3) = 9$ が振動の自由度となる。9 つの CH₄ 分子の振動モードの一部は縮退している (同じエネルギーを持つ) ため、 ν_1 全対称伸縮振動、 ν_2 縮重変角振動、 ν_3 三重縮重伸縮振動、 ν_4 三重縮重変角振動モードの 4 種類に分けられる。本研究では、Gaussian 09 を用いて CH₄ 分子の振動解析を行なった。調和振動子近似のもと密度汎関数法 RB3LYP により計算した CH₄ 分子の振動数と赤外遷移強度を振動モードの模式図と共に図 2.1 に示す。計算より得た振動数は、 ν_1 振動モード: 3028 cm^{-1} 、 ν_2 : 1559 cm^{-1} 、 ν_3 : 3131 cm^{-1} 、 ν_4 : 1341 cm^{-1} である。一方、気相での実測値は、 ν_1 : 2914.2 cm^{-1} 、 ν_2 : 1526 cm^{-1} 、 ν_3 : 3020.3 cm^{-1} 、 ν_4 : 1306.2 cm^{-1} である [40]。実測値と本研究の計算値は、 $30\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ 程度ずれている。この差の主要な原因は、分子振動の非調和効果の影響である。¹

¹ ポテンシャルエネルギーの基準座標の 3 次以降の項による影響を非調和効果という。

分子振動に伴って双極子モーメントが変化する振動モードは赤外光を吸収し、変化しない振動モードは赤外光を吸収しない。² この吸収は、赤外光の電場の振動と分子の双極子モーメントの振動が共鳴することにより起こる。分子振動の対称性から、 ν_1 および ν_2 振動モードは赤外不活性であり、 ν_3 および ν_4 振動モードは赤外活性であることが分かる。実際、Gaussian 09 の計算でも、 ν_1 および ν_2 振動モードの赤外強度はどちらも 0 である。本研究では、赤外分光法により ν_3 モードと ν_4 モードの振動回転遷移を観測する。

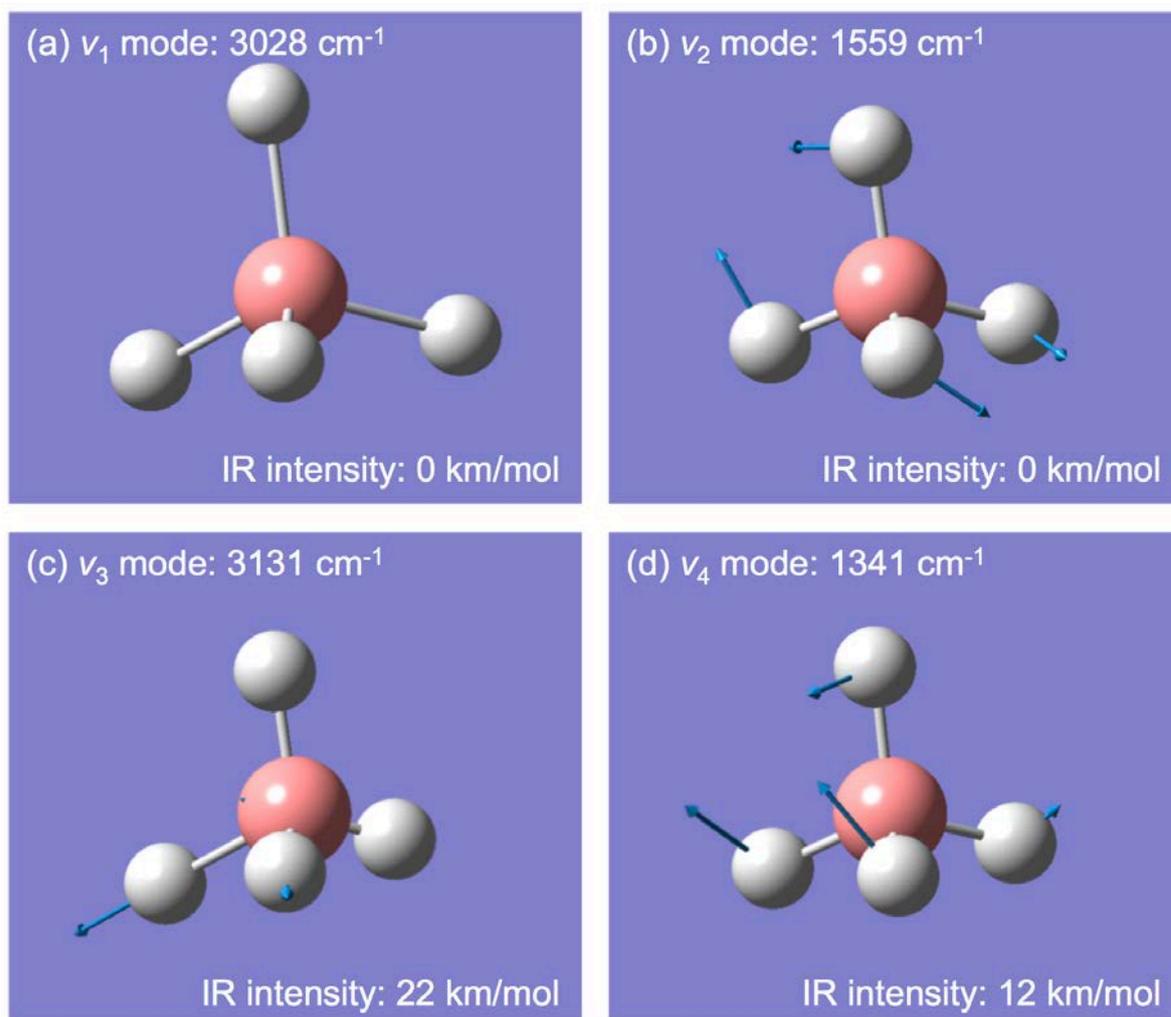


図 2.1: 調和振動子近似のもと密度汎関数法 RB3LYP により計算した CH_4 分子の振動数および遷移強度と振動モードの模式図。計算レベルは RB3LYP/6-311++G(3df,3pd) である。図中の矢印は各原子の振動の向きを表わす。

² 前者を赤外活性の振動モード、後者を赤外不活性の振動モードと呼ぶ。

2.1.2 回転

CH₄ 分子の回転の自由度は 3 であり, J (全角運動量に対する量子数), K (全角運動量の分子座標の z 軸成分に対する量子数), M (全角運動量の空間座標の z 軸成分に対する量子数) の 3 つの回転量子数によって指定される. また, CH₄ 分子は 3 つの直交軸まわりの慣性モーメント (主慣性モーメント) の大きさが等しいため, 球対称コマ分子に分類される. 主慣性モーメントは

$$I_n = \sum_i m_i r_{n,i}^2 \quad (2.1)$$

で与えられる. m_i と $r_{n,i}$ はそれぞれ, i 番目の質点の質量と回転軸 $n (= a, b, c)$ からの距離である.

孤立系での球対称コマ分子の回転エネルギーは次のように記述される.

$$E_{\text{rot}}/hc = BJ(J+1) \quad (2.2)$$

ここで,

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad (2.3)$$

は回転定数と呼ばれる波数単位の物理量である.³ $\hbar = h/2\pi$, h はプランク定数, c は光速である. また, 気相における振動基底状態での CH₄ および CD₄ 分子の回転定数 B はそれぞれ, 5.24 cm^{-1} および 2.59 cm^{-1} である [41, 42]. 孤立分子の場合, 回転量子数 J の準位は K と M に関して縮退しており, その縮重度は $(2J+1)^2$ である. 一方, 凝縮系では周囲の分子から摂動を受け, 一部の M の縮退が解ける. 凝縮系における CH₄ 分子の回転エネルギーについては, 3.2 節で論じる.

³ 単位は cm^{-1} (Wavenumber) で表わす.

2.2 核スピン異性体

2.2.1 核スピン異性体

核スピン $I_p = 1/2$ を有する水素原子を 4 つ持つ CH_4 分子の全核スピンは $I = 0, 1, 2$ となり, それぞれ, パラ CH_4 , オルソ CH_4 , メタ CH_4 と呼ばれる. これらの核スピン異性体は T_d 点群の既約表現を用いて分類することができる. 以下にその詳細を説明する.

CH_4 分子はその分子対称性から T_d 点群に属する. T_d 点群とは正四面体の対称性を持つ群であり, その対称要素としては $E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$ がある. ここで, それぞれの対称要素に付随する対称操作を解説する [43]. E は恒等操作, C_3 は軸まわりに 120° の回転操作, C_2 は軸まわりに 180° の回転操作である. S_4 は軸まわりに 90° 回し, その後, 軸に垂直な面で反射させる操作 (回映操作) である. σ_d は面に対する鏡映操作であり, その対称面は主軸 (最も対称性の高い軸) に垂直な 2 本の 2 回軸のなす角を 2 等分する. T_d 点群の指標表を表 2.1 に示す.⁴ 表 2.1 中の A_1, A_2 は一次元, E は二次元, F_1, F_2 は三次元の既約表現である. 既約表現とは, 対称操作の行列をブロック対角化した時に, それ以上対角化できない個々の行列を指し, 対して, 可約表現はブロック対角化されていない行列を指す.

表 2.1: T_d 点群の指標表 [44].

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	基底
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
F_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z) (xy, xz, yz)$

陽子の核スピンには上向きと下向きのスピン状態があるため, CH_4 分子の全てのスピン状態は $2^4 = 16$ 個となる. この 16 個を基底にとり対称操作を施した時に, これらの可約表現がどの既約表現に分解できるかを考える. ここで, 上記の対称操作を 16 次元の行列で表現すると式 (2.7)–式 (2.11) のようになる (本項の末尾に示す). これらの行列の対角要素の和を指標と呼び, これをもとに各対称要素に対応する 16 次元の可約表現の指標を表 2.2 にまとめる. 以下の式を用いて, この可約表現 Γ を簡約化する (可約表現を既約表現にする)

⁴ ここでは, 本質的に等価な対称操作を類としてまとめている. 一例として, C_3 の中には, C_3^2 (軸まわりに 240° の回転操作) も含まれる.

ことができる [43].

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{類}} n(\hat{R}) \chi(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) \quad (2.4)$$

a_i は可約表現に含まれる既約表現 i の数である ($i=A_1, A_2, E, F_1, F_2$). また, h は群の位数 (対称操作の数), \hat{R} は任意の対称操作, $n(\hat{R})$ は対称操作 \hat{R} を含む類の数, $\chi(\hat{R})$ は対称操作の可約表現の指標, $\chi_i(\hat{R})$ は \hat{R} の i 番目の既約表現の指標である. 一例として,

$$a_{F_2} = \frac{1}{24} \{1 \cdot 16 \cdot 3 + 8 \cdot 4 \cdot 0 + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 8 \cdot 1\} = 3 \quad (2.5)$$

となる. 16次元の可約表現は

$$\Gamma = 5A_1 + E + 3F_2 \quad (2.6)$$

と簡略化できる. ちなみに, A_1 は1次元, E は2次元, F_2 は3次元であるため, Γ は16次元になっていることが分かる.

表 2.2: 各対称要素の 16次元の可約表現の指標.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	16	4	4	2	8

4つの水素原子核の核スピン $I_p = 1/2$ を合成すると, $I = 0$ が2つ, $I = 1$ が9つ, $I = 2$ が5つの状態を持つ. これらを式 (2.6) をもとに配分すると, T_d 点群において $I = 0$ は既約表現 E , $I = 1$ は F_2 , $I = 2$ は A_1 に対応する. 一方, 核スピン $I_d = 1$ を有する重水素原子を4つ持つ CD_4 分子の全核スピンは $I = 0, 1, 2, 3, 4$ となる. T_d 点群において $I = 0$ は既約表現 A_1 と E , $I = 1$ は F_1 と F_2 , $I = 2$ は A_1 と E と F_2 , $I = 3$ は F_2 , $I = 4$ は A_1 に属する (これらの導出は省略する).

2.2.2 回転状態と核スピン状態のカップリング

陽子はフェルミ粒子であるため、分子を構成する任意の2つの陽子の置換に対して、その分子の全波動関数は反対称にならなくてはならない。つまり、水素原子核の交換に対して、 CH_4 分子の全波動関数は反対称になる必要がある。ここで、断熱近似のもと、分子の全波動関数を電子と原子核に分離して考える。さらに、原子核の波動関数を、振動、回転、並進、核スピンの波動関数に細分化する。核交換に対して並進の波動関数は対称である。また、電子と振動子が基底状態をとる場合、核交換に対して電子および振動の波動関数も対称となる。よって、核交換で変換に寄与する波動関数は回転と核スピン部分であることが分かる。言い換えれば、上記の要請によって、回転状態は特定の核スピン状態とのみ結び付くという制約を受ける。この回転状態と核スピン状態の組合せについて、前項で論じた分子の対称性をもとに考える。

表 2.1 より、 CH_4 分子の回転群の対称要素は C_2 と C_3 であることが分かる。これらの回転操作は共に、偶数回の陽子置換に対応している。よって、回転状態と核スピン状態の既約表現の積が A_1 (全対称の表現) を含む必要がある。既約表現の積は、表 2.3 に示す直積表をもとに考えることができる。ここで、回転状態の既約表現は $J = 0$ の時 A_1 、 $J = 1$ の時 F_1 、 $J = 2$ の時 E と F_2 、 $J = 3$ の時 A_2 と F_1 と F_2 である [36]。表 2.3 から、 T_d 点群の既約表現の直積を考えると、回転状態と核スピン状態は以下のような組合せとなる。 $J = 0$ は $I = 2 (A_1)$ 、 $J = 1$ は $I = 1 (F_2)$ 、 $J = 2$ は $I = 0 (E)$ 、 $1 (F_2)$ 、 $J = 3$ は $I = 1, 2$ と結び付く [36]。

表 2.3: T_d 点群の直積表.

	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_1	A_1				
A_2	A_2	A_1			
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$		
F_1	F_1	F_2	$F_1 + F_2$	$A_1 + E + F_1 + F_2$	
F_2	F_2	F_1	$F_1 + F_2$	$A_2 + E + F_1 + F_2$	$A_1 + E + F_1 + F_2$

CD_4 分子の場合、重水素核 (ボーズ粒子) の交換に対して、全波動関数は対称にならなくてはならない。 CH_4 分子の場合と同様に上記の制約から、回転状態と核スピン状態の組合せは以下のように決まる。 $J = 0$ は $I = 0 (A_1, E)$ 、 $2 (A_1, E, F_2)$ 、 $4 (A_1)$ 、 $J = 1$ は $I = 1 (F_1, F_2)$ 、 $2, 3 (F_2)$ 、 $J = 2$ は $I = 0, 1, 2, 3$ と結び付く [36]。

2.3 振動回転相互作用

縮退した振動モードの位相をずらして重ねると、回転運動と同じ動きをすることがある。このようにして生じた角運動量を振動の角運動量と呼ぶ。振動が角運動量を伴う場合、式(2.2)の回転エネルギーは振動回転相互作用(コリオリ相互作用)により影響を受け、変化する。CH₄分子(球対称コマ分子)の場合、三重に縮重した ν_3 および ν_4 振動モードにおいてコリオリ相互作用が生じる[45]。⁵ 振動の角運動量 \mathbf{L}_i を考慮した時の純粋な回転の角運動量 \mathbf{R} は、全角運動量 \mathbf{J} から \mathbf{L}_i を引いたものになる。添字の $i(=1,2,3,4)$ により $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 振動モードを特定する。振動の角運動量を考慮した球対称コマ分子の振動回転ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{\text{vr}}/hc &= \mathbf{H}_{\text{v(harm.)}}/hc + B(\mathbf{J} - \zeta_i \mathbf{L}_i)^2 \\ &= \mathbf{H}_{\text{v(harm.)}}/hc + B(\mathbf{J}^2 + \zeta_i^2 \mathbf{L}_i^2 - 2\zeta_i \mathbf{L}_i \mathbf{J})\end{aligned}\quad (2.12)$$

で表わされる。 $\mathbf{H}_{\text{v(harm.)}}/hc$ は調和振動子のハミルトニアン、 ζ_i はコリオリ結合定数である。⁶ ここで、 \mathbf{L}_i と \mathbf{J} の内積は、

$$-2\mathbf{L}_i \mathbf{J} = \mathbf{R}^2 - \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}_i^2 \quad (2.13)$$

となる。したがって、振動の角運動量を考慮した場合の振動回転エネルギーは

$$E_{\text{vr}}/hc = \tilde{\nu}_i + B\{J(J+1) + \zeta_i^2 l_i(l_i+1) + \zeta_i[R(R+1) - J(J+1) - l_i(l_i+1)]\} \quad (2.14)$$

で与えられる。 $\tilde{\nu}_i$ は基底状態に対する励起状態の振動エネルギー(波数単位)、 l_i は振動の角運動量量子数、 R は回転の角運動量量子数である。振動の第一励起状態($v_i = 1$)では、 l_i は1をとるため、 R は $J-1, J, J+1$ の3つの値をとる。これらの値をそれぞれ式(2.14)に代入すると、 $v_i = 1$ での振動回転準位のエネルギーは、以下の3つに分かれる。

$$\begin{aligned}F_{[v_i=1]}^{(-)}(J, R = J-1)/hc &= \tilde{\nu}_i^0 + B_1 J(J+1) - 2B_1 \zeta_i J, \\ F_{[v_i=1]}^{(0)}(J, R = J)/hc &= \tilde{\nu}_i^0 + B_1 J(J+1), \\ F_{[v_i=1]}^{(+)}(J, R = J+1)/hc &= \tilde{\nu}_i^0 + B_1 J(J+1) + 2B_1 \zeta_i (J+1).\end{aligned}\quad (2.15)$$

$\tilde{\nu}_i^0 = \tilde{\nu}_i^0 + 2B_1 \zeta_i (\zeta_i - 1)$, $\tilde{\nu}_i^0$ は第一励起状態の振動エネルギー、 B_1 は振動第一励起状態での回転定数である。即ち、 ν_3 および ν_4 振動モードの第一励起状態では、回転状態はコリオリ

⁵ 振動の角運動量の有無は、 T_d 点群における縮重振動モードの既約表現の直積から導くことができる。直積した後に回転の基底の表現(球対称コマ分子の場合 F_1)が含まれている場合に限り、振動の角運動量が生じる。

⁶ $\zeta_2 = 0$ であり、 ν_2 振動モードではコリオリ相互作用は生じない。

り相互作用によりそれぞれ3つの副準位に分裂する(コリオリ分裂). 振動回転相互作用を考慮した球対称コマ分子の回転エネルギー準位の模式図を図 2.2 に示す. ここで, 図中の O, R, Q, P, S は, 振動励起 $\Delta v = +1$ に伴う回転量子数の変化量 ΔJ の指標であり, それぞれ, $\Delta J = +2, +1, 0, -1, -2$ に対応する. 図 2.2 より, 許容となる振動回転遷移の数はコリオリ分裂前と変化しないことが分かる. これは, 赤外遷移の選択則 $\Delta J = 0, \pm 1$ および $\Delta R = 0$ に起因する.

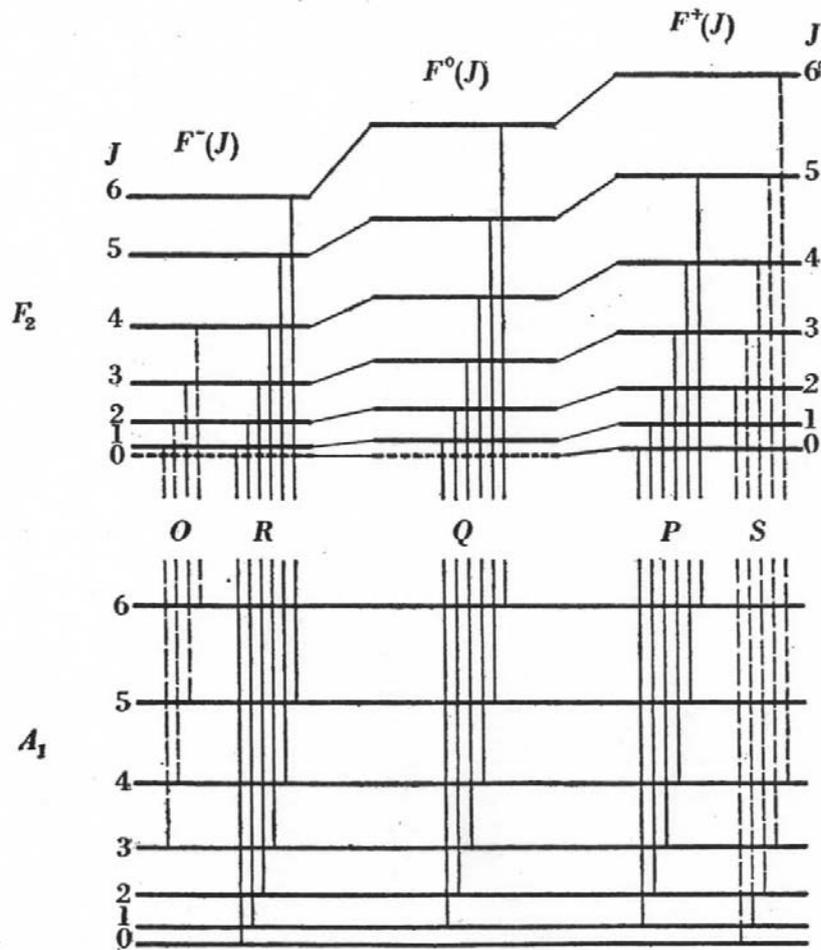


図 2.2: 振動回転相互作用を考慮した球対称コマ分子の回転エネルギー準位の模式図 [40].

以上では, ν_3 および ν_4 振動モード (基本音) の遷移について扱ってきたが, 分子振動の非調和効果を考慮すると結合音や倍音の遷移も起こる. そこで, 次に結合音・倍音におけるコリオリ相互作用の振動回転エネルギーへの影響を考える. 結合音・倍音における振動の角運動量演算子を $\sum_i \zeta_i \mathbf{L}_i$ とした時, 球対称コマ分子の振動回転ハミルトニアンは

$$\mathbf{H}'_{\text{vr}}/hc = \mathbf{H}_{\text{v(harm.)}}/hc + B(\mathbf{J} - \sum_i \zeta_i \mathbf{L}_i)^2 \quad (2.16)$$

で表わされる. ここで, 振動と回転の項を分けて整理すると,

$$\mathbf{H}'_{\text{vr}}/hc = \tilde{\nu}_i + B \left(\sum_i \zeta_i^2 \mathbf{L}_i^2 + 2 \sum_{i < i'} \zeta_i \zeta_{i'} \mathbf{L}_i \mathbf{L}'_{i'} \right) + BJ(J+1) - 2B \left(\sum_i \zeta_i \mathbf{L}_i \right) \mathbf{J} \quad (2.17)$$

となる. したがって, 結合音・倍音における振動回転エネルギーは

$$E'_{\text{vr}}/hc = \tilde{\nu}'_i + BJ(J+1) + B \sum_i \zeta_i [R(R+1) - J(J+1) - l_i(l_i+1)] \quad (2.18)$$

で与えられる. $\tilde{\nu}'_i$ は回転状態に依存しない振動の項とする.

まず, 複数の ν_3 および ν_4 振動モードを含む結合音 (例えば, $\nu_3 + \nu_4$ 振動モード) の場合について考える. $\nu_3 + \nu_4$ 振動モードは角運動量の合成により $l = 0, 1, 2$ の振動の角運動量を持つ. $l = 0$ は非縮退であり, $l = 1$ は三重に, $l = 2$ は五重に縮退している. $l = 0$ の時 R は J , $l = 1$ の時 R は $J - 1, J, J + 1$, $l = 2$ の時 R は $J - 2, J - 1, J, J + 1, J + 2$ をとるため, 回転準位は 9 つの副準位に分裂する. また, その際の選択則は $\Delta J = 0, \pm 1$ および $\Delta R = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ となる [45]. 結果として, 基本音に比べて赤外許容遷移は極めて多く, 吸収ピークが混在した複雑な吸収バンドになることが予想される. 一方, ν_3 もしくは ν_4 振動モードを一つしか含まない結合音 (例えば, $\nu_2 + \nu_4, \nu_1 + \nu_4, \nu_2 + \nu_3$ 振動モード) の場合, 振動励起状態での回転準位は, ν_3 および ν_4 振動モードの基本音と同様に, 3 つの副準位に分裂する. これは, ν_1 および ν_2 振動モードは振動角運動量を持たないことと, その際の選択則が基本音と同じであることに起因する [46]. ν_3 もしくは ν_4 振動モードの倍音の場合, 振動回転エネルギーには式 (2.14) が適用される.

第 3 章

凝縮系におけるメタン分子

3.1 結晶 CH_4 の構造

真空下において, 結晶 CH_4 は 20.4 K を境に 2 つの結晶構造を持ち, 高温側は相 I, 低温側は相 II と呼ばれる. どちらの相も fcc 構造をとる点では共通しているが, 結晶中での CH_4 分子の配向が異なる. 以下に, EJK モデルに基づく相 I・相 II の結晶構造について解説する. EJK モデルにおける相 II の分子配列の模型を図 3.1 に示す [47].¹

相 I では CH_4 分子の配向には長距離相関がなく, 結晶場中で束縛回転している [48]. 相 II では 2 種類の配向性を持つ CH_4 分子が存在し, 超格子を形成する. 単位胞内の 3/4 の CH_4 分子は, 分子場および結晶場からの摂動を受け,² 特定の方向の周りに秤動している (図 3.1 中の 3-8 と番号付けした分子に相当する).³ この分子が占有するサイトは D_{2d} の対称性を持つ.⁴ 一方, 単位胞内の 1/4 の CH_4 分子は, 結晶場のみを感じ, 弱い束縛ポテンシャルを受けながらほぼ自由回転している (図 3.1 中の 1-2 と番号付けした分子に相当する).² この分子が占有するサイトは O の対称性を持つ [4].⁵ 本論文では, 秤動 (Libration) している分子を L 種, ほぼ自由に回転 (Rotation) している分子を R 種と呼ぶ. EJK モデルは, 赤外分光測定や中性子散乱測定等, 多くの実験によって支持されている [5, 7, 8, 27].

¹ この模型とこの模型を反転させたものを合わせて, 相 II の単位胞とする.

² 分子場と結晶場については後述する.

³ 秤動とは, ある平衡点の周りを振動する運動である.

⁴ D_{2d} の対称要素は $\{E, 2S_4, C_2, 2C'_2, 2\sigma_d\}$ である.

⁵ O の対称要素は $\{E, 8C_3, 3C_2, 6C'_2, 6C_4\}$ である.

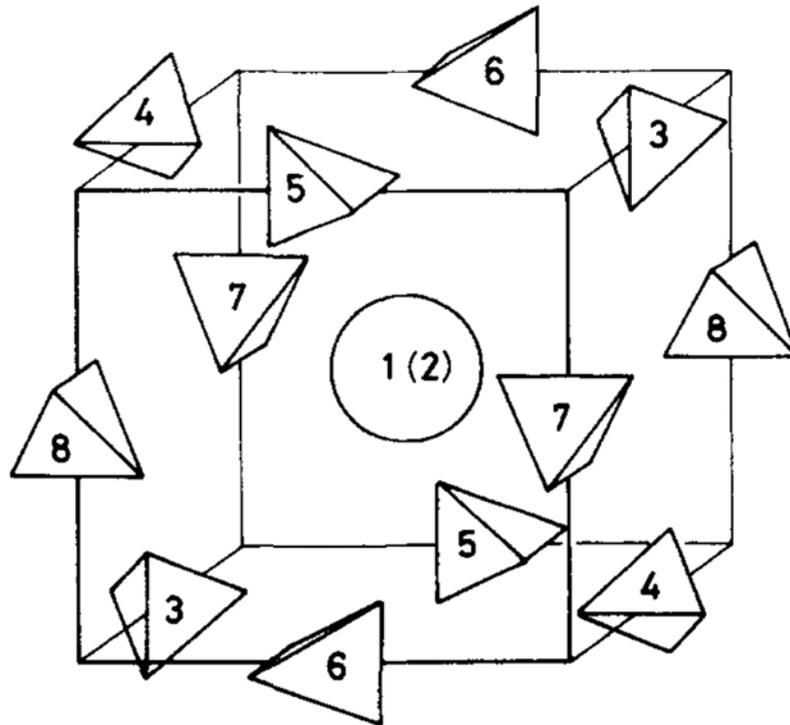


図 3.1: EJK モデルに基づく相 II の分子配列の模型 [47].

EJK モデルでは, 結晶中で受けるポテンシャルを, 最近接分子間の相互作用に限り, 次式のように分類した [49].

$$V = V_c(\omega) + \sum_{i=1}^{12} V_i(\omega, \omega_i) \quad (3.1)$$

$V_c(\omega)$ は自己の配向にのみ依存するポテンシャル, $V_i(\omega, \omega_i)$ は自己と最近接分子の配向に依存するポテンシャル, ω は分子のオイラー角を表わす. Yasuda らは式 (3.1) の第一項を結晶場, 第二項を分子場と命名している [49]. CH₄ 分子は自身の対称性から双極子および四重極子モーメントを持たないため, 分子場としては電気八極子八極子相互作用を採用している.⁶ O サイトでは, 3 と 4 の分子場の符号が反対であり, それらの寄与は互いに打ち消し合う. 同様に, 5 と 6 の分子場, 7 と 8 の分子場もそれぞれ打ち消し合うため, 結果として, O サイトでは分子場の効果が 0 になる. 本論文では, EJK モデルで分類されている分子場と結晶場を一括りにして, 結晶場として扱う.

⁶ EJK モデルに関する研究では, これに加えて, 八極子十六極子および十六極子十六極子相互作用ポテンシャルを考慮した計算も行なっているが, 前者は 0 であり, 後者もその効果は極めて小さいため, ほとんど無視できると結論している [50].

3.2 R種, L種のエネルギー準位

Yamamoto らは, 自らが提唱した相 II の結晶モデルをもとに, R 種の回転準位と L 種の秤動・トンネル準位の詳細な計算を行なった [4]. 彼らの計算したエネルギー準位の一部とその縮重度を, 表 3.1 と表 3.2 にまとめる. 表 3.2 中に示す n は, L 種の秤動の量子数である. ここでは, 各分子の基底準位をエネルギーの基準点としている. また, R 種の回転エネルギー準位を模式的に図 3.2 に示す.

R 種および L 種の各準位のエネルギーは, それぞれの占有サイトで感じる分子場と結晶場の数値計算に基づいて算出された [4]. 相 II 中で R 種は束縛回転しており, その回転状態は慣習的に J によってラベル付けされる. 図 3.2 に示すように, O サイトの結晶場の下では $J = 2$ および $J = 3$ の準位の一部が分裂している. また, 30.8 K の $J = 2$ 準位および 61.3 K の $J = 3$ 準位では核スピンに関して縮退している. 一方, L 種は束縛ポテンシャルが大きいため, その回転運動は失われ, 特定の方向の周りを秤動している. 基底準位から順にエネルギーの低い 4 つの準位はトンネル準位と呼ばれ, これらの準位が秤動の基底状態 ($n = 0$) に相当する. トンネル準位より 70 K 程高いエネルギー帯に秤動の第一励起状態 ($n = 1$) が現われる. このエネルギー差から, 10 K 以下の低温では $n = 1$ の準位に占有する分子の数は $n = 0$ の準位に比べて無視できる程少ないことが分かる.

表 3.1: R 種の回転準位と縮重度 d [4].

	E (K)	d	Label
$J = 0, I = 2$	0	5	a
$J = 1, I = 1$	12.7	9	b
$J = 2, I = 0$	30.8	6	c
$J = 2, I = 1$	30.8	6	d
$J = 2, I = 1$	42.0	9	e
$J = 3, I = 1$	61.3	3	f
$J = 3, I = 2$	61.3	15	g
$J = 2, I = 0$	67.0	4	h
$J = 3, I = 1$	83.9	18	i

表 3.2: L 種の秤動・トンネル準位と縮重度 d [4].

	E (K)	d
$n = 0, I = 2$	0	5
$n = 0, I = 1$	1.9	3
$n = 0, I = 1$	1.9	6
$n = 0, I = 0$	2.8	2
$n = 1, I = 1$	70.3	3
$n = 1, I = 0$	71.5	4
$n = 1, I = 1$	72.0	3
$n = 1, I = 1$	74.1	6
$n = 1, I = 1$	75.9	3
$n = 1, I = 1$	78.7	3
$n = 1, I = 2$	79.9	10

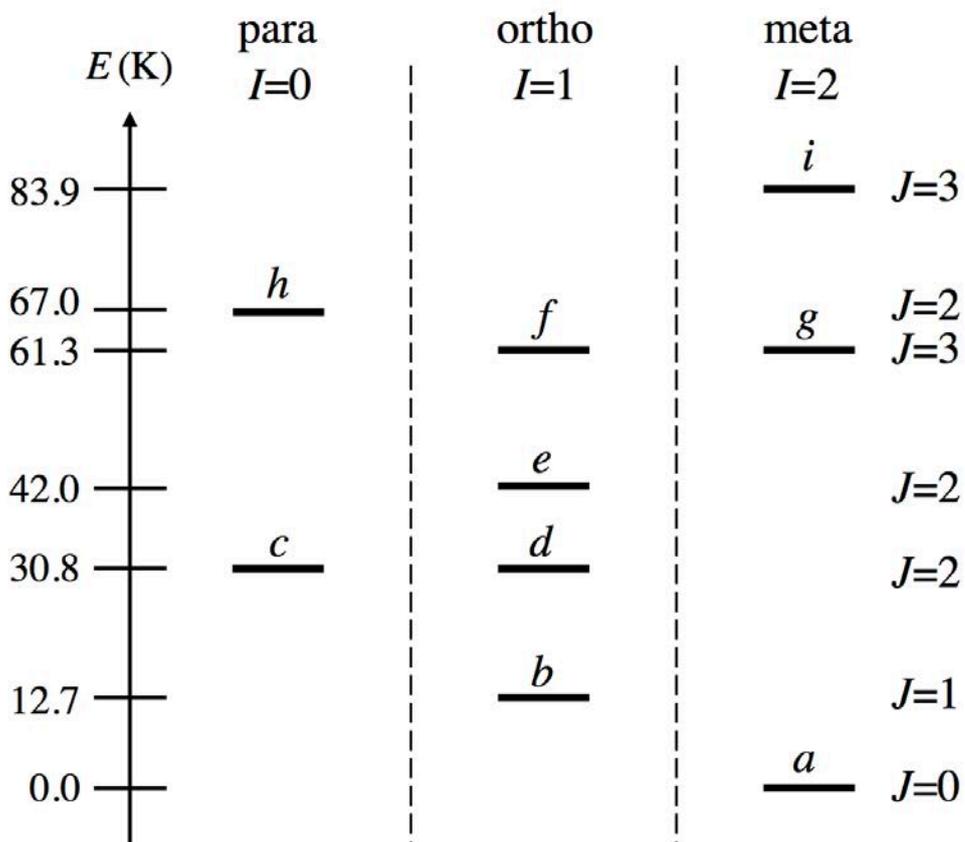


図 3.2: 相 II 中でほぼ自由回転する CH_4 分子 (R 種) の回転準位の模式図. 実線で示した核スピン異性体の準位は, アルファベットによってラベル付けされている. エネルギーの単位は K(Kelvin).

3.3 希ガス固体中の CH₄ 分子の回転エネルギー準位

Nishiyama らは、希ガス固体中の CH₄ 分子の回転準位の詳細な計算を行なった [14]. 彼らの計算した固体 Ar, Kr, Xe 中でのエネルギー準位を表 3.3 にまとめる.⁷ ここでは、各分子の基底準位をエネルギーの基準点としている.

Ar, Kr, Xe の結晶は fcc 構造をとる. また、結晶 Ar, Kr, Xe の 1 原子置換サイトの半径はそれぞれ、1.85 Å, 2.00 Å, 2.20 Å であり [6], CH₄ 分子のファンデルワールス (vdW: van der Waals) 半径 2.08 Å [51] とほぼ同程度である. よって、固体 Ar, Kr, Xe 中に置換された CH₄ 分子は、希ガス結晶の fcc 構造をほとんど変えることなく收容される. CH₄ 分子が收容されたサイトの対称性は *O* として計算している [14]. 希ガス固体中の CH₄ 分子の配列の模型を図 3.3 に示す [49]. 希ガスマトリックス中の CH₄ の各準位のエネルギーは、占有サイトで感じる結晶場の数値計算に基づいて算出された. 表 3.3 より、結晶 CH₄ の場合と同様に、*O* サイトの結晶場の下で $J = 2$ および $J = 3$ の準位の一部が分裂している. マトリックス種によりわずかに準位のエネルギーが異なるのは、結晶場効果の大きさの違いに起因する.

表 3.3: 固体 Ar, Kr, Xe 中の CH₄ 分子の回転準位 [10, 14].

	$E_{\text{Ar}} \text{ (K)}$	$E_{\text{Kr}} \text{ (K)}$	$E_{\text{Xe}} \text{ (K)}$	Label
$J = 0, I = 2$	0	0	0	a
$J = 1, I = 1$	9.5	11.9	13.5	b
$J = 2, I = 0$	22.3	28.3	33.5	c
$J = 2, I = 1$	22.3	28.3	33.5	d
$J = 2, I = 1$	32.1	39.2	44.2	e
$J = 2, I = 0$	69.3	70.2	64.2	h
$J = 3, I = 1$	44.6	55.7	65.9	f
$J = 3, I = 2$	44.6	55.7	65.9	g
$J = 3, I = 1$	95.0	79.8	86.4	i

⁷ 7.5 節の図 7.8 では、固体 Xe 中の CH₄ の回転エネルギー準位を模式的に示している.

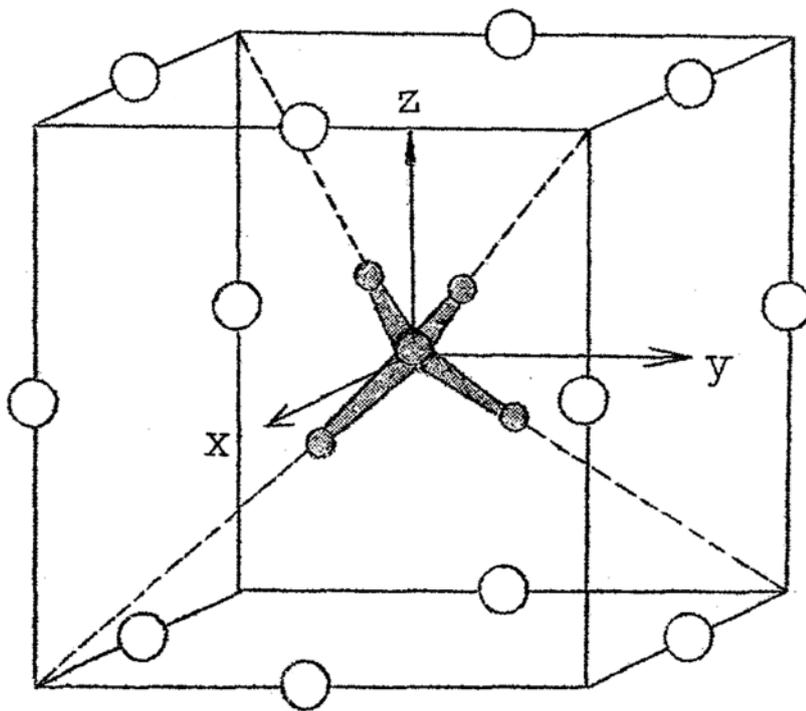


図 3.3: 希ガス固体中の CH_4 分子および希ガス原子 (白丸) の配列の模型 [49].

3.4 核スピン転換メカニズム

3.4.1 核スピン転換メカニズム

核スピン転換が起こるためには、2つの欠かせない条件がある。1つは異なる核スピン状態を混ぜ合わせる相互作用があること、もう1つは転換においてエネルギー保存則を満たすことである。3種の異性体を持つ CH_4 分子の核スピン転換は長い間、多くの研究者によって興味を持たれ、理論および実験の両側面から研究が行なわれてきた [27, 36, 38, 39, 52]。彼らの研究によれば、 CH_4 分子の核スピン転換機構として、次のようなものが考えられている。まず、分子内磁気相互作用により異なる核スピン状態が僅かに混合する。次に、分子間電気相互作用が回転状態間の遷移を引き起こす。⁸ 遷移に際して生じる余剰エネルギーは、気相の場合には分子衝突により並進エネルギーに変換され、凝縮系の場合には周囲のフォノン系に散逸される。孤立系における分子の核スピン転換が極めて遅いのは、後者の条件である余剰エネルギーの散逸先がないことに起因する。

分子内磁気相互作用としては、陽子スピン間の双極子相互作用 (スピンスピン相互作用) と分子回転により陽子スピンの誘起する磁場と陽子スピン間の相互作用 (スピン回転相互作用) がある。これらの相互作用により混合できる準位の組合せには、次のような選択則がある。前者は $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ と $\Delta I = \pm 1, \pm 2$ 、後者は $\Delta J = 0, \pm 1$ と $\Delta I = \pm 1$ である [39]。また、スピンスピン相互作用の効果は、スピン回転相互作用に比べて一桁小さく、無視できるとする報告もある [53, 54]。一方、分子間電気相互作用としては、結晶場 (結晶 CH_4 の場合、八極子八極子相互作用も含まれる) がある。凝縮系の場合、この相互作用は分子の平衡位置からのずれの関数、つまり、フォノン座標の関数であり、直接、フォノンとの結びつきを持つ [38]。そのため、余剰エネルギーをフォノン系に輸送することができる。

3.4.2 直接緩和と間接緩和

凝縮系における核スピン緩和経路には、直接過程と間接過程の2種類がある [36, 55]。これらの過程は、緩和に関与するフォノンの個数によって区別され、それぞれ、One-phonon process, Two-phonon process とも呼ばれる。以下に、それぞれの緩和過程を表わす関数の導出過程について解説する。

初めに、2準位系での直接過程による緩和を扱う [55]。始状態を b 準位、終状態を a 準位とした2準位系の模式図を図 3.4 に示す。ここで、 a 準位と b 準位のエネルギー差を δ とす

⁸ 分子内磁気相互作用による固有状態の混合のために、磁気的な効果を含まない相互作用による異なる核スピン状態間の遷移が可能となる。

る. エネルギーの単位は K(Kelvin) とする. 直接過程とは, 1 つのフォノンの放出を伴い始状態から終状態へ緩和する過程である. 熱平衡状態での平均フォノン励起数は, Bose 分布関数を用いて以下のように書ける.

$$p(E) = [\exp(E/T) - 1]^{-1} \quad (3.2)$$

E は準位間のエネルギー差に相当する. i 準位から j 準位への遷移確率を $w_{ij}(>0)$ とした時, w_{ab} と w_{ba} はそれぞれ以下のように表わされる.

$$w_{ab} = A_1 p(\delta), \quad (3.3)$$

$$w_{ba} = A_1 [p(\delta) + 1]. \quad (3.4)$$

A_1 は温度に依存しない係数であり, フォノンの状態密度と磁気相互作用による核スピン状態の混合の度合いによって決定される. 各準位 $i(=a,b)$ を占有する分子の数を n_i とすると, 2 準位系でのレート方程式は以下のように記述される.

$$\frac{dn_a}{dt} = -w_{ab}n_a + w_{ba}n_b, \quad (3.5)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = w_{ab}n_a - w_{ba}n_b. \quad (3.6)$$

ここで, 系内で n_a と n_b の総数が保存していると仮定すると, 総分子数 n は

$$n \equiv n_a + n_b = \text{const.} \quad (3.7)$$

となる. 式 (3.5) に式 (3.3) と式 (3.4) を代入する. また, 式 (3.7) を用いると, 式 (3.5) は以下のように変形できる.

$$\frac{dn_a}{dt} = -A_1 p(\delta)n_a + A_1 [p(\delta) + 1]n_b \quad (3.8)$$

$$= -A_1 p(\delta)n_a + A_1 [p(\delta) + 1](n - n_a) \quad (3.9)$$

$$= -A_1 [1 - 2p(\delta)]n_a + A_1 [p(\delta) + 1]n \quad (3.10)$$

ここで, 式 (3.8) の右辺は, 左から順にフォノン吸収, フォノンへの誘導放出, 自然放出に対応している. 式 (3.10) は 1 変数の一階の線型微分方程式であり, これを解くと,

$$n_a(t) = n_a(\infty) + [n_a(0) - n_a(\infty)]e^{-kt} \quad (3.11)$$

ここで,

$$k = A_1 [1 - 2p(\delta)] \quad (3.12)$$

が得られる. ある準位を占有する分子数とその準位からの赤外遷移の積分強度は比例関係にあることを考えると, 式 (3.11) から 6.1.2 項で用いるフィッティング関数の式 (6.5) を導くことができる. また, 式 (3.12) は, 7.3.1 項に示す式 (7.2) の右辺第一項の関数であり, 直接過程における緩和率を表わす.

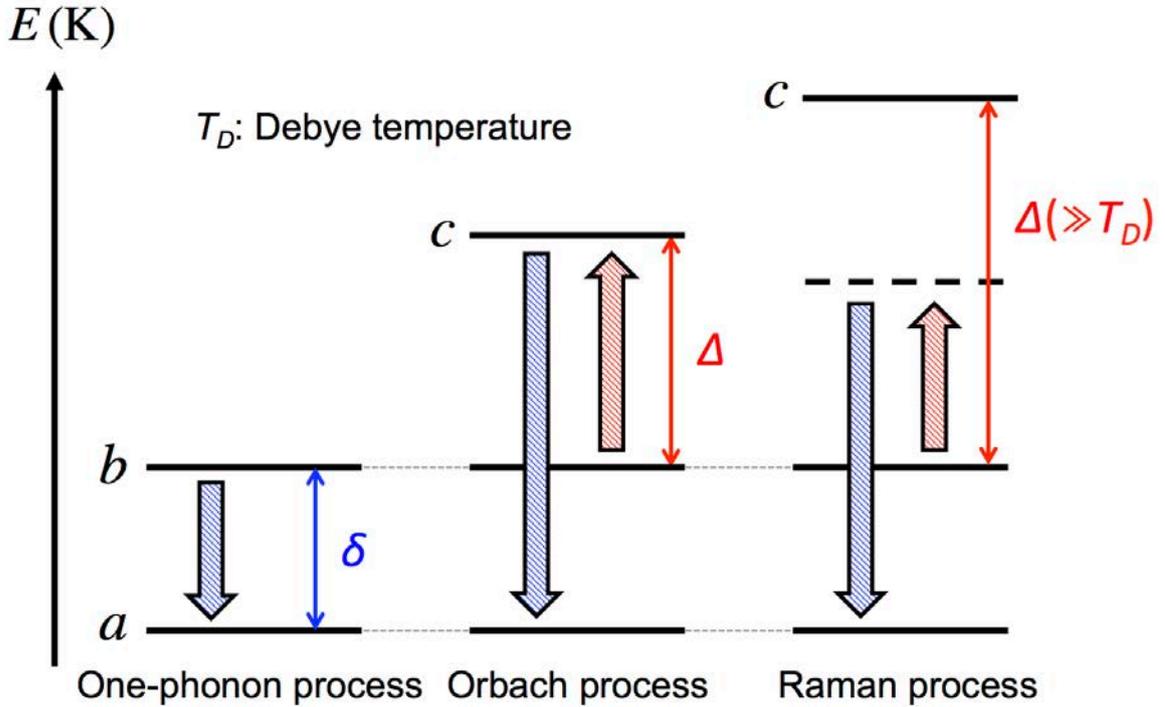


図 3.4: 直接過程, Orbach 過程, Raman 過程の模式図. δ は a 準位と b 準位間のエネルギー差, Δ は b 準位と c 準位間のエネルギー差に相当する. エネルギーの単位は K(Kelvin) で与えられる.

次に, Orbach 過程を表わす関数の導出を行なう [55]. b 準位を始状態, a 準位を終状態, c 準位を中間状態とした 3 準位系の模式図を図 3.4 に示す. ここで, b 準位と c 準位のエネルギー差を Δ とする. エネルギーの単位は K(Kelvin) とする. b 準位と c 準位間の遷移確率および a 準位と c 準位間の遷移確率はそれぞれ, 以下のように与えられる.

$$w_{bc} = B_1 p(\Delta), \quad (3.13)$$

$$w_{cb} = B_1 [p(\Delta) + 1], \quad (3.14)$$

$$w_{ac} = B_2 p(\delta + \Delta), \quad (3.15)$$

$$w_{ca} = B_2 [p(\delta + \Delta) + 1]. \quad (3.16)$$

B_1, B_2 は温度に依存しない係数である. ここで, レート方程式は以下のように記述される.

$$\frac{dn_a}{dt} = -w_{ac}n_a + w_{ca}n_c, \quad (3.17)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = w_{bc}n_b - w_{cb}n_c. \quad (3.18)$$

$B_1 \approx B_2 = A_2$ と仮定し, 式 (3.17) および式 (3.18) に式 (3.13)–式 (3.16) を代入すると,

$$\frac{dn_a}{dt} = -A_2 p(\delta + \Delta)n_a + A_2 [p(\delta + \Delta) + 1]n_c, \quad (3.19)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -A_2 p(\Delta)n_b + A_2 [p(\Delta) + 1]n_c \quad (3.20)$$

となる. 系の温度 T より Δ が極めて大きい場合, n_a および n_b に比べて n_c は無視できる. さらに, $\delta \ll \Delta$ が成り立つ時, $p(\delta + \Delta)$ は $p(\Delta)$ に近似することができる. ここで, $n_a - n_b$ を n_{ab} と定義する. 式 (3.19)–式 (3.20) より,

$$\frac{dn_{ab}}{dt} \approx -A_2 p(\delta + \Delta) n_a + A_2 p(\Delta) n_b, \quad (3.21)$$

$$\approx -A_2 p(\Delta) (n_a - n_b), \quad (3.22)$$

$$\approx -A_2 p(\Delta) n_{ab} \quad (3.23)$$

を得る. ここで, $T \ll \Delta$ であるために,

$$\frac{dn_{ab}}{dt} \approx -k' n_{ab} \quad (3.24)$$

ここで,

$$k' = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right) \quad (3.25)$$

と近似できる. 式 (3.25) は, 7.3.1 項に示す式 (7.2) の右辺第二項の関数であり, Orbach 過程における緩和率を表わす.

第 4 章

実験原理

4.1 赤外分光法

赤外分光法とは、試料に赤外光を照射し、透過あるいは反射した光を検出することで、測定対象の試料を構成している分子・原子の振動を特定する分析手法である。ある分子に光を入射した時、入射光は分子の固有振動と共鳴し、その振動数と等しい周波数のエネルギーを失う。つまり、分子は特定の周波数を持つ光を吸収し、励起する。エネルギー保存則に従って、分子の始状態と終状態のエネルギー差はこの光のエネルギーと等しくなければならない。これをボーアの振動数条件と言う。赤外光のエネルギーは分子内・分子間振動や回転の励起に必要なエネルギーに相当するために、赤外分光法は分子の振動回転の定量的な分析に用いられる。赤外分光計には分散型とフーリエ変換型が存在するが、現在は後者が主流である。本研究ではフーリエ変換赤外分光法 (FTIRS: Fourier transform infrared spectroscopy) を用いて測定を行なった。

赤外分光法の説明として、4.1.1 項ではフーリエ変換赤外分光法の原理、4.1.2 項では s 偏光と p 偏光、4.1.3 項では赤外吸収の選択律、4.1.4 項では赤外吸収ピークの線幅について述べる。本節では主に、文献 [56–58] を参考にしている。

4.1.1 フーリエ変換赤外分光法

フーリエ変換赤外分光計に用いられているマイケルソン干渉計の概略図を図 4.1 に示す。マイケルソン干渉計は、光源、He-Ne レーザー、集光鏡、ビームスプリッター、移動鏡、固定鏡、レーザー検出器、しぼりで構成される。ビームスプリッターとは、入射光を透過光と反射光に分割できる光学素子である。光源から照射した赤外光はビームスプリッターによって、直交する 2 方向に分割される。一方は固定鏡で、もう一方は移動鏡で反射する。戻ってきた反射光は、再び重ね合わさり試料室へ出力する。移動鏡を数 mm 動かすことによって

光路差を生じさせ、様々な振動数の干渉波を得る。¹ 例えば、光路差が0または波長の整数倍になると光の強め合いが起きる。一方、光路差が半波長になると弱め合いが起きる。光源が単色光(波長 λ)の場合、干渉波の強度は光路差の変化に対して波長 λ の周期を持つ \cos 関数となる。しかし、実際の光源は白色光であるために、干渉波は様々な周期の \cos 関数の重ね合わせとなり、光路差0の点をピークとして減衰していくような波形となる。このような干渉波から各波数成分の光の強度を読み解くために、コンピュータを用いてフーリエ逆変換の計算処理を行なう。以上がFTIRSの原理である。干渉波の強度は移動鏡の位置の関数であり、光源からの赤外光の全ての波数の情報を持っているために、"同時に"全ての波数の強度を検出できることが利点である。そのため、本研究のように赤外スペクトルの時間変化を測定する研究にはFTIRSが適している。

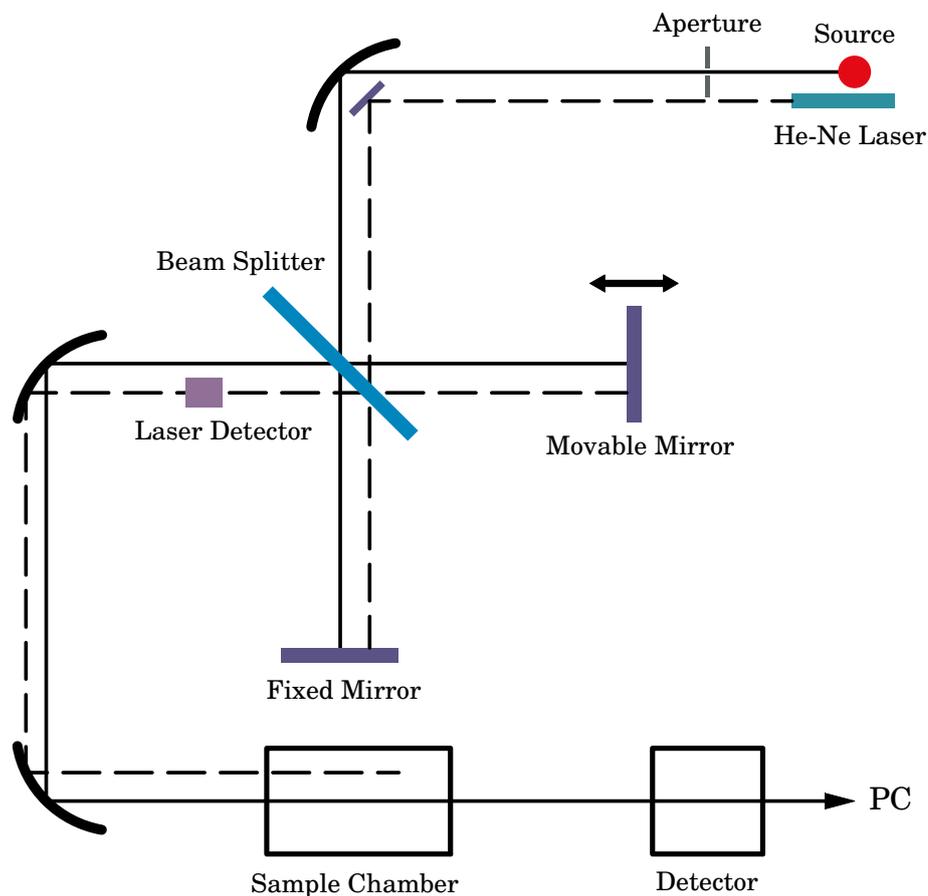


図 4.1: マイケルソン干渉計の概略図.

¹ 移動鏡の位置は、He-Ne レーザー ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) を用いて測定する。

4.1.2 s 偏光と p 偏光

表面に入射した光の偏光方向とその表面との関係を表すために、s 偏光、p 偏光という言葉を用いる。表面の法線ベクトルと入射ベクトルを含む面を入射面と定義する (図 4.2 中の水色の面)。ここで、入射面に垂直な電場ベクトルを持つ直線偏光を s 偏光とし、入射面に平行な電場ベクトルを持つ直線偏光を p 偏光とする。反射率が 0 ではない表面に s 偏光を入射した時、入射角に関わらず光の位相は -180 度反転する [59]。そのため、反射率 ~ 1 の場合、入射光と反射光の電場ベクトルは互いに打ち消し合い、表面に平行な電場強度はほぼ 0 になる (図 4.2 を参照のこと)。対して、p 偏光は入射角が 90 度近くにならない限り、光の位相変化はほとんど一定である。そのため、入射角と反射角の電場ベクトルは共に表面に垂直な方向を向いており、2 つの電場ベクトルは強め合う。これにより、反射配置の測定では透過配置の測定に比べて感度を稼ぐことができる。なお、入射角が大きい方がより強い電場を形成する。また、反射吸収法では表面に対して垂直な遷移モーメントの成分のみがスペクトルに現われるという表面選択律を持ち、透過法の表面選択律 (遷移モーメントのうち表面に平行な成分のみがスペクトルに現われるという選択律) と相補的な関係にある。² 本研究の一部の実験では導入光学系に偏光子を設置し、p 偏光のみを試料に照射した。

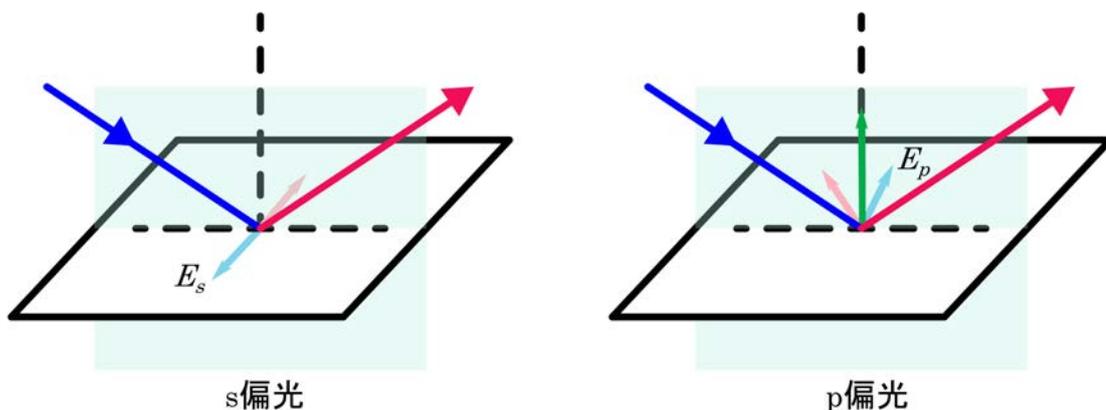


図 4.2: s 偏光および p 偏光.

4.1.3 赤外吸収の選択律

n 個の原子から成る分子の基準振動の数は、分子全体の自由度 $3n$ から並進と回転の自由度を引いたものとなる。並進運動の自由度は x, y, z 方向への重心の移動であり、3 であ

² 赤外透過分光法は、表面に垂直に赤外光を入射し、その透過光を測定する方法である。

る。回転運動の自由度は分子の形状によって異なり、非直線分子では自由度は3であり、直線分子では2である。その結果、振動の数は非直線分子で $3n - 6$ 個になり、直線分子で $3n - 5$ 個になる。しかし、電気双極子遷移には選択律が存在するために、全ての基準振動が赤外分光法によって検出されるわけではない。以下に、双極子近似における赤外選択律について解説する。

ここでは、簡単のために2原子分子の場合を扱う。調和振動子近似を用いて、ハミルトニアン演算子は以下のように記述できる。

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V(\Delta r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d(\Delta r)^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(\Delta r)^2 \quad (4.1)$$

p^2 は運動量の演算子、 μ は換算質量、 Δr は分子内座標、 ω は調和振動子の角振動数 (固有振動数) である。ここで、

$$Q = \sqrt{\mu}\Delta r \quad (4.2)$$

を用いて、式 (4.1) を書き換えると

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2}\omega^2 Q^2 \quad (4.3)$$

となる。この時のシュレディンガー方程式を解くと、エネルギー固有値 E_v と波動関数 ψ_v が次式のように得られる。

$$\begin{aligned} E_v &= \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \\ \psi_v &= N_v H_v(\alpha Q) e^{-\alpha^2 Q^2/2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

v は振動量子数、 ν は振動数、 N_v は規格化定数、 H_v はエルミート関数、 $\alpha = \sqrt{\omega/\hbar}$ である。

フェルミの黄金律によれば、量子系においてあるエネルギー固有状態 ψ_v から別のエネルギー固有状態 $\psi_{v'}$ への遷移確率は、遷移モーメントの二乗に比例する。双極子近似では、分子による赤外光の吸収は電気双極子モーメントと光の電場との相互作用で起こるため、吸収強度 A には以下の関係式が成り立つ。

$$A \propto |\langle \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_v \rangle \cdot \boldsymbol{E}|^2 \quad (4.5)$$

$\boldsymbol{\mu}$ は電気双極子モーメント演算子、 \boldsymbol{E} は赤外光の電場ベクトルである。式 (4.5) から、ピークの吸収強度は、遷移モーメント $\langle \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_v \rangle$ と電場ベクトル \boldsymbol{E} に関係していることが分かる。遷移モーメントベクトルと電場ベクトルが垂直の場合、これらの内積から強度は0になる。次に、遷移モーメントのみに関連した赤外選択律について述べる。

基準座標 Q の関数である双極子モーメントを次のように展開する。

$$\boldsymbol{\mu}(Q) = \boldsymbol{\mu}_0 + \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ}\right)_0 Q + O(Q^2) \quad (4.6)$$

ここで、エルミート関数の漸化式は、

$$xH_n(x) = H_{n+1}(x) + nH_{n-1}(x) \quad (4.7)$$

である。式 (4.7) とエルミート関数の直交性を利用すると、一次の項までを考慮した遷移モーメントは以下のように書き下せる。

$$\begin{aligned} \langle \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_v \rangle &= \boldsymbol{\mu}_0 N_{v'} N_v \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha Q) H_v(\alpha Q) e^{-\alpha^2 Q^2} dQ \\ &+ N_{v'} N_v \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ} \right)_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha Q) Q H_v(\alpha Q) e^{-\alpha^2 Q^2} dQ \\ &= N_{v'} N_v \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ} \right)_0 \left[\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha Q) H_{v+1}(\alpha Q) e^{-\alpha^2 Q^2} dQ \right. \\ &\left. + v \int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha Q) H_{v-1}(\alpha Q) e^{-\alpha^2 Q^2} dQ \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

式 (4.8) より、遷移モーメントが 0 にならないためには、次の 2 つの式が同時に成立する必要がある。

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dQ} \right)_0 \neq \mathbf{0}, \quad (4.9)$$

$$v' = v \pm 1 \quad (4.10)$$

ここで、 $\Delta v = v' - v$ が +1 となる遷移は誘導吸収に、 Δv が -1 となる遷移は誘導放出と自然放出に対応する。

式 (4.9) は、振動によって双極子モーメントの大きさが変化することを要求する。つまり、分子振動に対して双極子モーメントの変化が起こらない等核二原子分子は、赤外不活性である。同様に、多原子分子である CH_4 分子の ν_1 および ν_2 振動モードが赤外不活性であることも式 (4.9) の制約によるものである。一方、式 (4.10) は、振動量子数が 1 変化する遷移のみ許されることを意味する。よって、分子振動を調和振動子であると仮定した場合、 $v = 2 \leftarrow 0$ のような遷移 (倍音) は禁制となる。しかし、実際の分子振動は非調和性を示すため、赤外スペクトルには倍音や結合音による吸収ピークがわずかに現われる。

振動遷移に伴って起こる回転遷移にも、赤外選択律が存在する。双極子モーメントによる基本音の遷移は、以下の 2 つの式が成り立つ場合にのみ許容となる。

$$\Delta J = \pm 1, 0 \quad (4.11)$$

$$\Delta R = 0 \quad (4.12)$$

J は全角運動量に対する量子数、 R は (振動の角運動量を除く) 回転の角運動量の量子数である。ただし、例外として振動遷移の前後で回転基底状態をとる遷移も禁制となる。

双極子近似において許容となる振動回転遷移は、振動状態の励起に伴う回転量子数 J の変化によって、以下の3つに分類される。 $\Delta J = -1$ の遷移を P 枝 (ブランチ)、 $\Delta J = 0$ の遷移を Q 枝、 $\Delta J = +1$ の遷移を R 枝とする。また、括弧内は回転状態の始状態を表わしている。赤外吸収に伴う振動回転遷移の模式図を図 4.3 に示す。

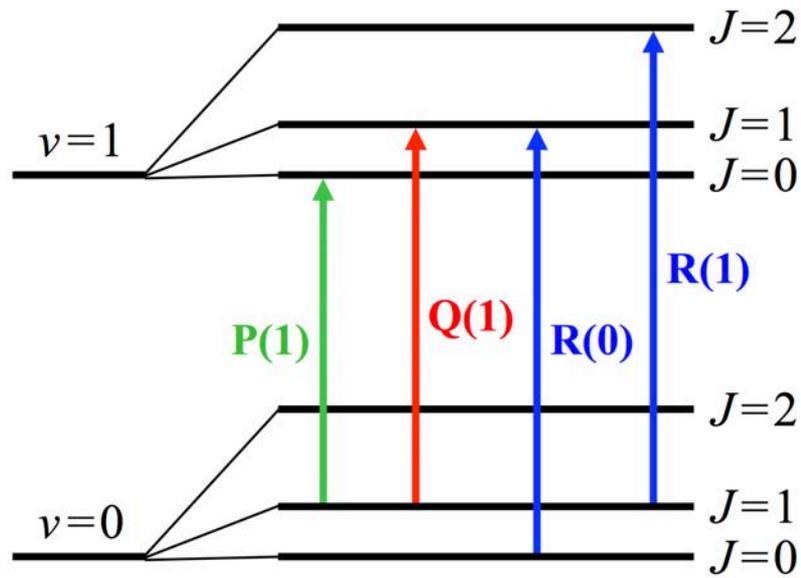


図 4.3: 赤外吸収に伴う振動回転遷移の模式図 (簡略のため、コリオリ分裂の効果は図示していない)。

4.1.4 赤外吸収ピークの線幅

赤外吸収ピークの線幅は、分子自身に起因する要因 (遷移に関わる準位が持つ要因, 分子の置かれた環境に依存する外的な要因) と測定系の分解能によって決まる。³ 以下, 順に説明する. 不確定性関係によれば, 時間の不確定さ Δt とエネルギーの不確定さ ΔE には, 次の関係が成り立つ.

$$\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim h \quad (4.13)$$

h はプランク定数である. つまり, 遷移による準位の寿命が Δt である場合, その準位のエネルギーの不確定さは $\Delta E (\gtrsim h/\Delta t)$ となり, 吸収ピークはその分の幅を持つことになる. これを自然幅と呼び, この自然幅による広がりにはローレンツ型となる. また, 自然幅に加えて, 凝縮系では分子間相互作用や結晶欠陥によって遷移エネルギーにばらつきが生じ, ピーク幅が広がる. これは不均一幅と呼ばれ, ピーク幅の広がりにはガウス型となる. 自然幅と不均一幅を含むピークの波形は, ローレンツ関数とガウス関数の畳み込みによって得られるフォークト関数などで表わされる. ただし, 前述したように, 測定系の分解能もピークの線幅を決める重要な要因である. 本研究の装置の分解能 ($\geq 0.5 \text{ cm}^{-1}$) は自然幅に比べて大きく, ローレンツ型の自然幅を識別することは困難である. そのため, 本研究の吸収ピークの解析には汎用性の高いガウス関数を用いた.

³ 分解能とは, 近接する 2 本のスペクトル線を分離できる能力のことを言う.

4.2 マトリックス単離法

マトリックス単離法とは、試料となる分子を不活性ガスの固体 (マトリックス) に埋め込み、低温で単離捕捉する実験手法である。本手法は、赤外分光法やラマン分光法と併用される。試料分子をマトリックス中に単離することで、低温下で試料分子同士が会合し凝縮することを防ぐことができ、準孤立系での分子運動の観測が可能となる。また、気相では振動回転遷移による吸収線が密集して現われるが、低温ではほとんどの分子は回転基底状態を占有するため、観測される吸収線の数は限られる。結果として、各吸収線を分解して測定することができる。

マトリックスとしては、試料分子との分子間相互作用の弱い希ガス [6, 17, 60] やパラ H₂ [36, 61, 62] が用いられる。⁴ 他にも He 液滴 [65] や CH₄ [66] をマトリックスとして使用する実験もある。⁵ ここで、研究対象である希ガスマトリックス中の CH₄ 分子について言及する。3.3 節で述べたように、本研究で用いる結晶 Ar, Kr, Xe の 1 原子置換サイトの半径と CH₄ の vdW 半径は同程度であるために、CH₄ 分子はマトリックス原子 1 つを置換して収容される [6]。単離された分子はマトリックス中でほぼ自由に回転することができるが、周辺分子からわずかに摂動を受ける。その結果、吸収ピークの波数は気相の値からシフトし、ピーク間隔から決定される回転定数は気相に比べて減少する。7.2 節では、この振動数のマトリックス依存性について論じる。

⁴ 近年、赤外分光研究においてパラ H₂ マトリックスが注目されている [36, 63, 64]。以下にその特性を列挙する。(1) 極低温でのパラ H₂ の回転基底状態は球対称の電荷密度分布を持つため、永久電気多極子を持たず、分子間相互作用が弱い。(2) 固体パラ H₂ は量子性固体であるために、零点振動が大きく、その振幅は分子間距離の約 20% にも及ぶ。よって、零点振動により固体パラ H₂ の最近接分子間距離は広がることができ、vdW 半径の大きい分子を捕捉することができる。(3) 核スピンモーメントを持たないので、捕捉分子の核スピン転換への影響がない。結果として、パラ H₂ マトリックスに単離された分子の赤外吸収線は極めて細く (0.0003 cm⁻¹ の線幅)、分子の振動回転の高分解能測定が可能となる。

⁵ CH₄ 分子の ν_3 および ν_4 振動モードは赤外活性であるために、それらの赤外吸収バンドの構造からマトリックスの結晶性に関する情報を得ることが出来るという利点がある。

第 5 章

実験装置

5.1 装置の概要

実験装置の概略図を図 5.1 に示す。¹ 赤外分光測定に用いる装置は、主にフーリエ変換赤外 (FTIR: Fourier transform infrared) 分光計, 真空槽, 検出光学系, 気体導入系で構成される。赤外光の検出には、水銀カドミウムテルル型 (MCT: Mercury cadmium telluride) 検出器を用いた。試料室として用いた真空槽は外径 253 mm の円筒形であり、その中央に備え付けたクライオスタットの先端部には試料ホルダーが取り付けられている。分光計から照射した赤外光は、導入光学系, 真空槽, 検出光学系の順に進む。照射した光が入射角 80° で真空槽の中心の試料基板に入射し、反射光が検出器に入るように ICF70 の接続ポートが設計されている。真空槽と導入光学系ならびに検出光学系は、BaF₂ の窓で仕切られている。² また、別の接続ポートはレーザープラズマ真空紫外光源 (LPLS: Laser-plasma vacuum ultraviolet light source) へと繋がっており、通常、極高真空用窓付きゲートバルブ (UHV GV) によって区切られている。室温の真空槽からの輻射熱の影響を最小限にするために、試料ホルダーは円筒型の輻射シールドによって囲われている。試料ホルダーおよび輻射シールドについては、5.3 節で詳しく説明する。光学導入系と検出光学系はステンレス製のフレキシブルチューブで接続し、スクロールポンプ (図 5.1 中の SP) を用いて排気を行なう。なお、光学系の大気開放は検出光学系の 1/4 回転式プラグバルブ (PV) の付いたリークポートから一括して行なう。排気および気体導入系については、5.4 節で詳しく説明する。

実験装置の外観とその周辺の構成を図 5.2 に示す。液体ヘリウム連続フロー式クライオスタット (Advanced Research Systems, LT3B Helitran) は、中空 Z ステージ (AVC, ALM-275-1/50), 回転盤 (AVC, ARS-275), ICF70-253 変換ニップルを介在して真空槽上部

¹ 2018 年 11 月現在のものである。

² BaF₂ の透過領域は、50,000–900 cm⁻¹ である。

に取付けられている。³ 試料ホルダーの高さと角度はそれぞれ、Z ステージと回転盤を用いて調節する。また、真空槽は三段構造になっており、上段には ICF34 の接続ポートが 1 つ、中段には ICF70 が 8 つ、下段には ICF70 が 4 つと ICF114 が 6 つある。上段には回転盤の差動排気用のダイアフラムポンプが、中段には光学導入系、検出器、ガス導入用のバリアブルリークバルブ (VL1)、四重極質量分析器 (Q-Mass) が、下段にはエクストラクターゲージ (EG)、ヌードイオンゲージ (NIG)、バリアブルリークバルブ (VL2, VL3) が接続されている。真空槽内部を図 5.3 に示す。図中の右上のステンレス管はオリフィスが付いたガスドージャー、真上の管は飛行時間型質量分析計 (TOF-MS: Time-of-Flight mass spectrometry) 用のステンレス製のドリフトチューブである。⁴

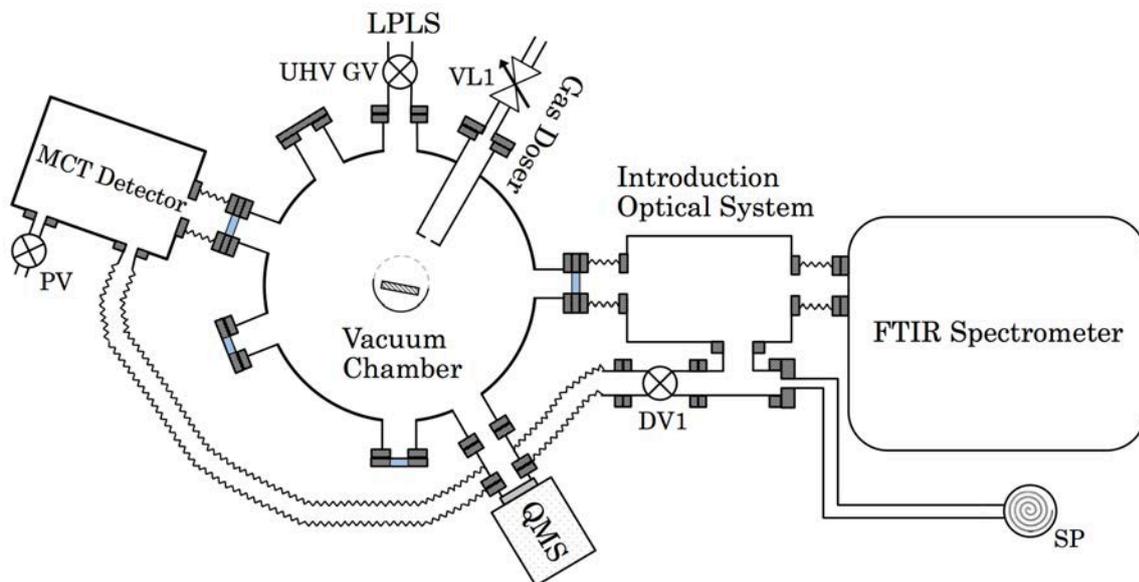


図 5.1: 実験装置の概略図.

³ 2016 年 2 月以前は、Z ステージはなく、回転盤は Thermionics Vacuum Products の RN-4001FA を使用していた。ICF70-253 変換ニップルの図面を付録 A に載せる。

⁴ 2018 年 11 月現在、TOF-MS 用のドリフトチューブは取り外してある。



図 5.2: (a) 実験装置の外観と (b) その周辺の構成.

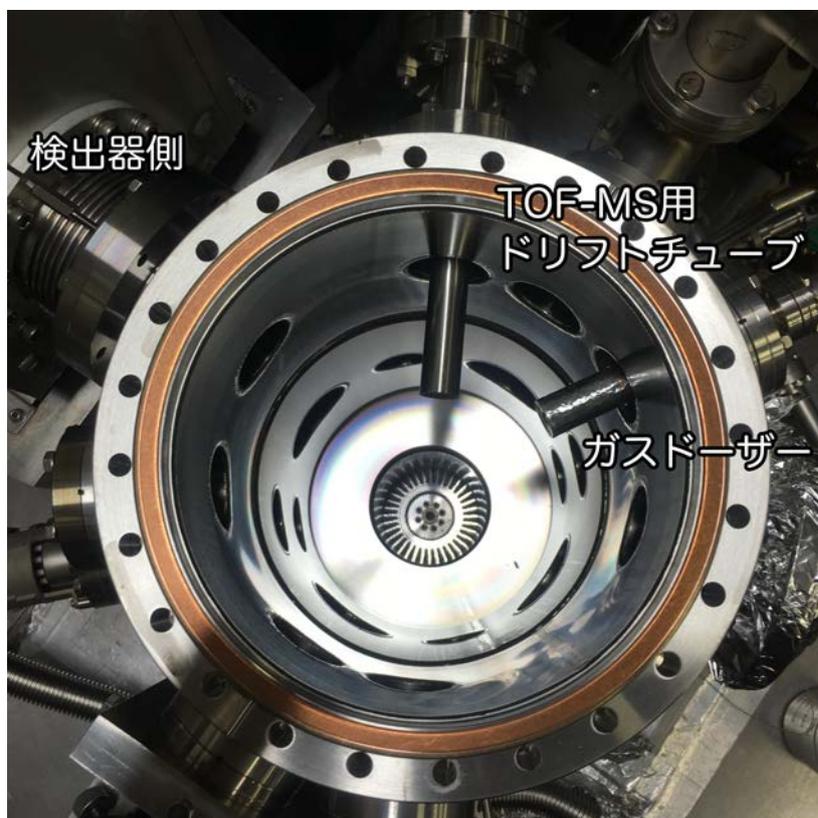


図 5.3: 真空槽内部.

5.2 光学系

5.2.1 分光計

FTIR 分光計には, JASCO の FT/IR-6100 を用いた. プラスチックケースを外した分光計の外観を図 5.4 に示す. 分光計は干渉計部, 試料室, 検出部に分かれており, 検出部には液体窒素冷却型の硫酸トリグリシン (TGS: Triglycine sulfate) 検出器が備え付けられている. 本実験では, 分光計内蔵の試料室および TGS 検出器の代わりに, 外部の真空槽と MCT 検出器を用いて測定を行なった (図 5.1). 光源には, 波数範囲 $7800\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ の高輝度セラミック光源を使用した. 大気中の水蒸気や CO_2 による赤外吸収を除外するために, スクロールポンプを用いて分光計内を真空引きした.

FTIR 分光計の干渉計部の内部を図 5.5 に示す. 4.1.1 項で解説したように, 干渉計部にはミラー, ビームスプリッター, 固定鏡, 移動鏡, He-Ne レーザーが設置されている. ビームスプリッターの素材は Ge/KBr であり, 有効波数範囲は $7800\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ である. 干渉計速度は 4.0 mm/sec である.

光学系のパラメータは, 専用のソフトウェア (スペクトルマネージャ Ver. 2) によって設定する. 本実験で用いた分解能は, 0.5 cm^{-1} , 1.0 cm^{-1} であり, その際のアパーチャ径はそれぞれ, 2.5 mm , 3.5 mm に自動設定される. 一部の実験では, 導入光学系に偏光子を設置し, p 偏光成分のみの赤外光を試料に照射した.⁵

FTIR 分光測定は通常, シングルビーム方式であり, 基板に試料がない状態 (バックグラウンド) と試料がある状態を別々に測定し, 以下の式から吸光度 (Absorbance) を求める.

$$A = -\log_{10}(I/I_0) \quad (5.1)$$

ここで, I_0 は入射光強度, I は試料を通過後の光強度である. サンプル測定値をバックグラウンド測定値で割ることによって, 各素子のエネルギー特性や測定環境の影響を打ち消すことができる. 本研究での典型的なバックグラウンド測定の積算回数は $500\text{--}1000$ 回であり, サンプル測定の積算回数は 100 回 (1.0 cm^{-1}), 18 回 (0.5 cm^{-1}) である.

⁵ p 偏光成分については, 4.1.2 項を参照のこと.

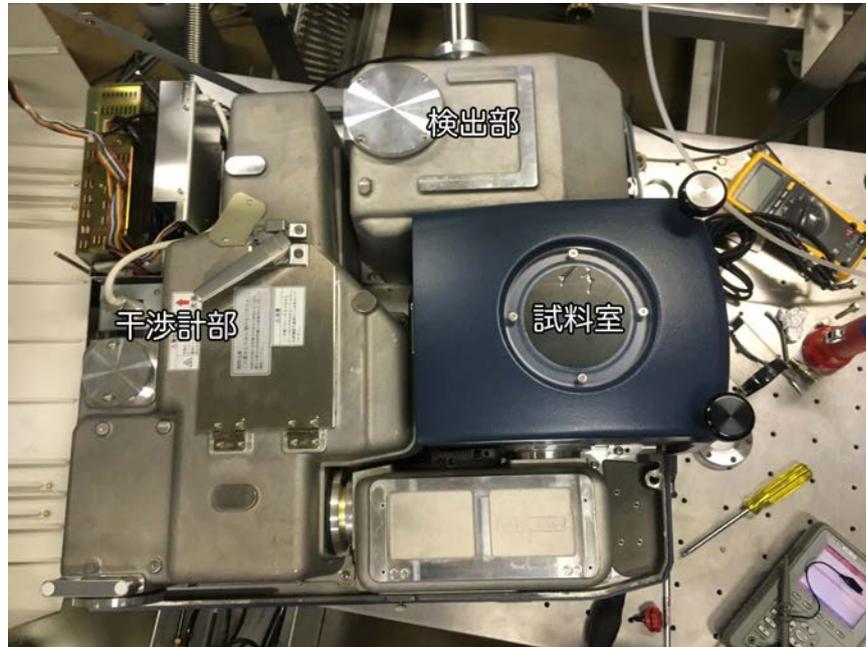


図 5.4: FTIR 分光計の外観.

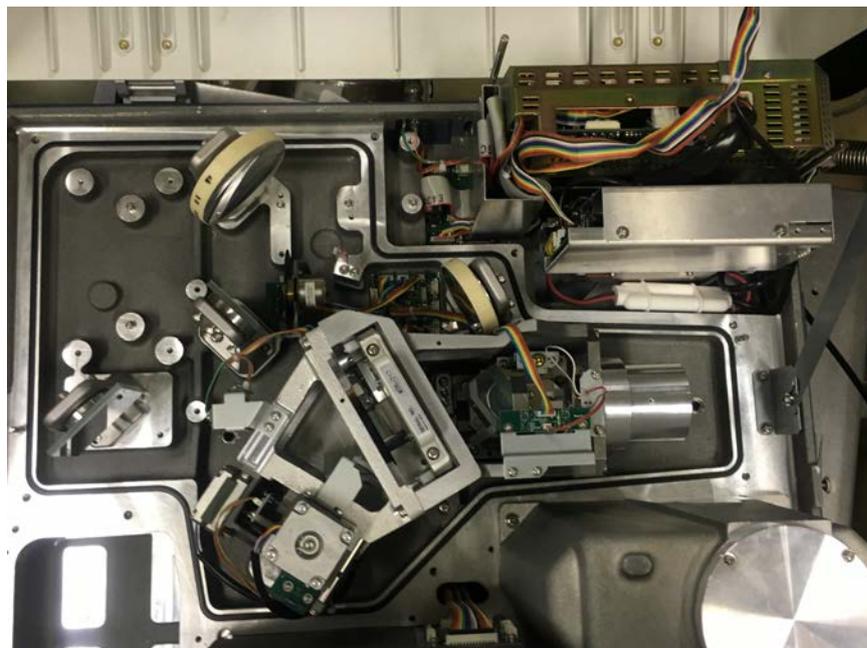


図 5.5: FTIR 分光計の干渉計部の内部.

5.2.2 検出器

検出光学系の内部を図 5.6 に示す。内部にはナローバンド MCT 検出器, ミラー, 検出器プリアンプ, 検出器位置調整ステージが設置されている。ナローバンド MCT 検出器は液体窒素冷却温度で動作し, 測定可能範囲は $12000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ である。検出器のデュワーの真空度を保つために, 1 年に 1 度真空引きのメンテナンスを行なう。光軸調整の際には, 導入光学系に備え付けられた光学調整用レーザー (可視光) を用いる。レーザー光が検出孔に入射するように, 検出器位置調整ステージの XY 軸調整マイクロメータと Z 軸調整ノブを用いて大まかに調節する。⁶ 次に赤外光に切り替え, 入射光の強度が最大になるように強度をモニターしながら微調整を行なう。



図 5.6: 検出光学系の内部。

⁶ 光軸調整の際には, 試料基板に入射角 80° で光が入るように, クライオスタットが付いている Z ステージおよび回転盤を予め調整する必要がある。

5.3 クライオスタット, 試料ホルダー

5.3.1 クライオスタット

□ ~2016年2月

2016年2月以前の実験では, 冷却系として液体ヘリウム溜め込み式クライオスタットを使用していた. 溜め込み式クライオスタットの外観を図5.7に示す. クライオスタットは全長600 mm, 最大径90 mmであり, ヘリウム溜めの容量は0.5 Lである. 室温の真空槽からの輻射熱の影響を抑えるために, シュラウドの二重円筒間に液体窒素を溜め込み, 試料ホルダーを80 Kの輻射シールドで囲んだ. 加えて, クライオスタットの外側にアルミホイルを巻き, 冷却効果を高めた. ヘリウム導入時の基板の到達温度は7 Kであった.

溜め込み式クライオスタットは, 一度, 液体ヘリウムを補充することで長時間, 冷却状態を保持できる. しかし, 試料を数十 Kでアニールするような実験では, 液体ヘリウムを過度に消費してしまうために十分な冷却保持時間を得ることができなかった. また, 液体ヘリウムを溜めた状態では室温に戻すことができないことやアニール後の冷却に時間が掛かることも問題点として挙げられる.⁷ そこで, 2016年3月に新たに液体ヘリウム連続フロー式クライオスタットを導入した.

□ 2016年3月~

2016年3月以降の実験では, 冷却系として液体ヘリウム連続フロー式クライオスタットを使用している. 連続フロー式クライオスタットの外観を図5.8に示す. クライオスタットの全長は334.8 mmである. 本クライオスタットの振動はオングストロームレベルであり, 分光測定への影響は無視できるほど小さい. 室温のトランスファーチューブを液体ヘリウムタンクに挿した際に蒸発する気体の圧力を利用して, 液体ヘリウムをクライオスタットに転送する. 流量はタンクの圧力, トランスファーチューブの先端に付いているニードルバルブ, フロート式流量計を用いて調節する. 基板温度を4.2 Kに設定した時の液体ヘリウム消費量0.7 L/hである. ヘリウムフロー時の基板の到達温度は5 Kであった.

連続フロー式にしたことで, 流量計とクライオスタット先端部に付いたヒーターを用いて基板温度を容易にコントロールすることが可能になり, アニール処理における液体ヘリウム消費を最小限に抑えることが出来た. また, アニール後の冷却時間を短縮することにも成功した. 本クライオスタット導入に伴い, 試料ホルダーと輻射シールドの設計および製作も行なった. 次項で, その詳細について説明する.

⁷ 前者の弊害: 試料を昇華させることができないので, 一回の実験では一つの試料の測定しか行なうことが出来ない. 後者の弊害: 核スピン転換の測定では, アニール後の冷却中に転換が進んでしまうことが懸念される.



図 5.7: 液体ヘリウム溜め込み式クライオスタットの外観.



図 5.8: 液体ヘリウム連続フロー式クライオスタットの外観.

5.3.2 試料ホルダー

□ ~2016 年 2 月

溜め込み式クライオスタットの先端には、L 字の試料ホルダーが取り付けられている。また、そのホルダーには円柱形の基板固定台が設置してある。試料ホルダーおよび基板固定台の素材は無酸素銅である。⁸ 基板には直径 16 mm、厚さ 6 mm の無酸素銅ブロックを使用した。また、アルゴンイオンプレーティング法を用いてブロック表面に Au 薄膜を形成した。⁹ Au 膜の赤外線 ($\lambda = 3 \mu\text{m}$) の反射率は 98.3% である [68]。基板と試料固定台の間には、熱伝導率が良く又電気絶縁性のあるサファイアを銀鍍付けした。¹⁰ 基板固定台と基板を図 5.9(a) に示す。

図 5.9(b) に示すように、基板の周囲を厚めのアルミホイルで覆い、簡易的な輻射シールドとした。一方、試料ホルダーの後方は、外部からの輻射熱を軽減するために無酸素銅のシールドで囲われている。基板温度は、試料ホルダー裏側に固定したシリコンダイオード (DT-670-SD) を用いて測定した。¹¹ 温度制御の精度は $\pm 0.1 \text{ K}$ である。¹² 基板の真上に設置したタングステンコイルに電流を流し、通電加熱時の輻射熱を利用して基板の加熱を行なった。経験的に、基板を 7 K に冷却した状態でフィラメントに 3 A の電流を流すと、基板温度は約 20 K になる。

□ 2016 年 3 月～

連続フロー式クライオスタットの導入に伴い、新たに試料ホルダーと輻射シールドの設計および製作を行なった。以下に用途に合わせた 2 つの試料ホルダーを紹介する。また、試料ホルダーおよび輻射シールドの図面を付録 A に載せる。

⁸ 無酸素銅は酸素を含まない高純度な銅 (>99.96%) であり、超高真空下でのガス放出量が少ない。また、極めて高い熱伝導率 ($391 \text{ [W/(m}\cdot\text{K)] at } 293 \text{ K}$) を持つ [67]。

⁹ イオンプレーティング法は、イオン化した金属を電場により加速し、被めつき物に衝突させ蒸着する表面処理技術である。以下にその手順を示す。真空槽内に基板 (被めつき物) と蒸発源である金を設置し、槽内にアルゴンガスを $10^{-1} \sim 1 \text{ Pa}$ 導入する。次に蒸発源に対してマイナスの電圧を基板に印加し、グロー放電 (加速された陽イオンが陰極に衝突し、二次電子をたたき出すことによって供給される定常放電) を発生させる。放電中に生じたアルゴンイオン (Ar^+) は基板に衝突し、表面の付着不純物や酸化膜を除去する役割りを果たす (スパッター)。一方、金を加熱し蒸発させる。蒸発した金の原子はグロー放電のプラズマ中でイオン化され、電場で加速され基板に蒸着する。イオンプレーティングではこのスパッターとめつきを繰り返すことにより、密着性の高い均一な表面蒸着膜が得られる。

¹⁰ 基板と試料固定台間のサファイアは飛行時間型質量分析 (TOF-MS) の際に、試料にバイアス電位を与えるために必要となるが、本研究では TOF-MS は行なわない。

¹¹ 検出した電圧は、LabVIEW を用いて温度 (単位: K) に変換した。LabVIEW のプログラムは、Lake Shore Cryotronics, Inc. の DT-670 シリーズ温度対応表を基に組まれた。

¹² ただし、センサーの精度 (>250 mK) は考慮していない。

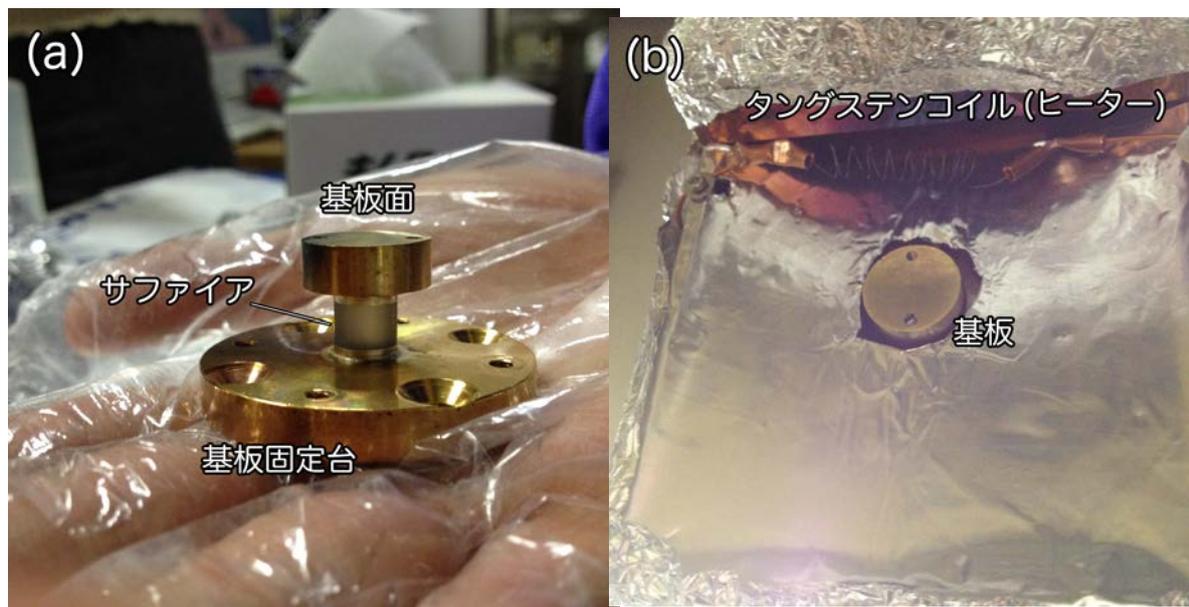


図 5.9: (a) 基板と基板固定台と (b) クライオスタットの基板面.

- (1) 1つの基板で測定するための試料ホルダー (シングル試料ホルダー) を作成した. 本試料ホルダーを図 5.10 (a) に示す. 素材には熱伝導率の高い無酸素銅を使用した. 全長は 31 mm であり, 中央には 15 mm 四方, 深さ 0.4 mm の溝が切られている. その溝に 15 mm×15 mm, 厚さ 0.5 mm の金板 (株式会社ニラコ, AU-173461) をはめ込み, 固定板で金板の上下を抑えた. 基板の温度を測定するために, 上部の固定板と基板の間にシリコンダイオードが挟んである.

シングル試料ホルダー用輻射シールドを図 5.10 (b) に示す. 全長 95.5 mm の円筒型 (底あり) のシールドに, 光路用の直径 8 mm の穴を 2 つとオリフィスの正面の位置に気体導入用の直径 7 mm の穴を 1 つ開けた. また, LPLS を用いた光反応実験用に, 基板表面が完全に露出するように 17 mm の窓を開けた輻射シールドも用意した. 上記の試料ホルダーおよび固定板の製作は, 株式会社京和真空に発注した. また, 輻射シールドの穴あけは本学の工作工場で行なった.



図 5.10: (a) シングル試料ホルダーと (b) 輻射シールド.

- (2) 2つの基板で測定するための試料ホルダー(ダブル試料ホルダー)を作成した. 本試料ホルダーを図 5.11 (a) に示す. 素材には無酸素銅を使用した. 全長は 52 mm であり, 中央には 15 mm 四方の 2つの溝が 6 mm の隙間をあけて切られている. 上の溝には前述した金板を, 下の溝には 15 mm×15 mm, 厚さ 1.0 mm の高配向性熱分解グラファイトシート (Panasonic)¹³をはめ込み, 固定板で抑えた. 各基板の温度を測定するために, 基板と固体板の間にそれぞれシリコンダイオードが挟んである.

ダブル試料ホルダー用輻射シールドを図 5.11 (b) に示す. 輻射シールドは, 全長 125 mm, 外径 31.6 mm, 肉厚 3.3 mm の無酸素銅のパイプの下部に, ハット型の底蓋を銀鍍付けし作成した. 上部にはクライオスタットに装着できるようにタップが切っており, 側面には光路用の直径 8 mm の穴が 4つと気体導入用の直径 7 mm の穴が 2つ開いている. 上記の試料ホルダーおよび固定板の製作は, 株式会社京和真空に発注した. また, 輻射シールドの作成は本学の工作工場で行なった.

¹³ 高配向性熱分解グラファイト (HOPG: Highly oriented pyrolytic graphite) は高純度で配向性の高い人工的に生成された黒鉛である. 本研究で用いた HOPG のモザイクスプレッドは 0.4~0.5 である.



図 5.11: (a) ダブル試料ホルダーと (b) 輻射シールド.

335 型温度コントローラ (Lake Shore Cryotronics, Inc.) を図 5.12 に示す. 本コントローラは 2 チャンネルの温度測定が可能である. クライオスタット備え付けのシリコンダイオード (LS-DT-670B-SD) のセンサー確度は ± 0.5 K であった. 本研究では, 核スピン転換の温度依存性を調査するため, 温度計測の精度が重要である. そこで, センサー確度 ± 12 mK の校正済みのシリコンダイオード (Lake shore, DT-670-SD-1.4H) に付け替えた.¹⁴ また, クライオスタット下部に巻かれたヒーター (50 Ω) を用いて基板を昇温することが出来る. コントローラを用いた温度管理では, 自動 PID 制御によってヒーター出力が決定され, 設定温度に向かってゆっくりとした勾配で基板温度が変化していく. 試料を急冷する場合, ヒーターをオフにすることで通常, 10 秒以内に基板をヘリウム温度 (~ 5 K) にすることが出来る.



図 5.12: 335 型温度コントローラ.

¹⁴ 取り替え作業は 2016 年 5 月 25 日に行なった.

5.4 排気系・気体導入系

5.4.1 排気系

排気系と気体導入系の概要図を図 5.13 に示す。試料室は、2 台のターボ分子ポンプ (TMP1, TMP2) とダイアフラムポンプ (DP1) を直列に接続して排気した。超高真空を得るためには、真空ポンプの排気速度を大きくする他に、材料表面の吸着ガスや材料内部の吸蔵ガスを低減する必要がある。本研究では、断熱材を挟んだステンレス板で槽全体を覆い、ITT フィン付ストリップヒーター (バルカンエレクトリック社, FS1514, 100 V-1100 W) でオープン内を 373 K に保ち、24 時間、真空槽の加熱脱ガス (ベーキング) を行なった。オープンでのベーキングは槽の温度が均一になるために、温度斑による低温部分への残留気体の吸着を防ぐことができる。試料室の圧力はエクストラクターゲージ (EG) により測定した。ベーキング後の室温での到達圧力は 1×10^{-8} Pa であった。¹⁵

気体導入系は、ターボ分子ポンプステーション (TPS) を用いて真空引きした。気体導入系全体にはリボンヒーターが巻かれており、そのヒーターはアルミホイルで覆われている。アルミホイルで覆うことで周囲を対流する空気が直接、系を冷やすことを防ぎ、ベーキング中の気体導入系の温度を均一に保つことが出来る。各リボンヒーターを変圧器 (スライダック) に繋ぎ、気体導入系の温度が 373 K になるように電圧を印加した。真空槽と同様に気体導入系のベーキングは、373 K で 24 時間行なった。気体導入系の圧力はクリスタルゲージ (CG)¹⁶により測定した。ベーキング後の到達圧力は 1×10^{-1} Pa であった。分光計、光学導入系、検出光学系で構成される光学系は、赤外分光測定における大気中の H₂O や CO₂ による吸収の影響を除外するために、スクロールポンプ (SP) を用いて一括に真空引きした (図 5.1)。光学系の到達圧力は、 1×10^2 Pa であった。真空槽、光学系、気体導入系に用いたポンプの概要を表 5.1 に、圧力計の概要を表 5.2 に、バルブの概要を表 5.3 にまとめる。

5.4.2 気体導入系

試料室 (真空槽) には 3 つの気体導入口が繋がっており、気体導入量はそれぞれ、バリアブルリークバルブ (VL1, VL2, VL3) によって制御される。VL1 側の導入口では、オリフィスが基板から 55 mm、基板の垂直方向に対して 20° の位置に設置されており、気体分子は基板方向に向かって放出される。一方、VL2, VL3 側の導入口では、バリアブルリークバル

¹⁵ 2018 年 6 月に、新たに測定可能範囲 2.7×10^{-9} – 1.3×10^{-1} Pa のヌードイオンゲージ (NIG) を導入した。

¹⁶ 測定可能範囲は 1.3×10^{-2} – 1.33×10^5 Pa である。

ブを用いた雰囲気曝露の方式が採用されている.¹⁷ 気体導入系に接続されているポンベのガス種は, H₂, Ne, Ar, Kr, Xe, CH₄, CD₄ である. また, 本研究室ではガスポンベを交換し, NH₃, CO, CO₂, O₂ を使用することもある. CH₄, Ar, Kr, Xe ガスの純度と O₂ および H₂O 含有量を表 5.4 にまとめる.¹⁸ H₂O と D₂O は液体として U 字の試験管の片方にそれぞれ溜められている. また, 試験管のもう一方は空である. 水を液体窒素で凍らせ排気し, 次に加熱し空の容器に移動させる. この過程を数回繰り返すことで水を精製することが出来る.

希ガスマトリックスを試料とする実験では, 気体導入系で試料気体とマトリックスガスを予め混合する. まず, CH₄ もしくは CD₄ を或る圧力で入れ, 次にマトリックスとなる希ガスを入れる. 混合比は, CG で測定した分圧をもとに決定する. 気体の種類毎に感度係数が異なるため, 各気体の分子量と粘性係数をもとに校正曲線を算出し圧力校正を行なった.¹⁹ 圧力校正に用いた粘性係数 [$\mu\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$] は, 10.26 (CH₄, CD₄), 20.96 (Ar), 23.27 (Kr), 21.90 (Xe) である.²⁰

表 5.1: 真空槽, 光学系, 気体導入系に用いたポンプの概要.

記号	ポンプ	排気速度 (L/s)	製品社名	型番
TMP1	ターボ分子ポンプ	340	SEIKO SEIKI	STP-300
TMP2	ターボ分子ポンプ	60	PFEIFFER	TMU 071 Y P N
SP	スクロールポンプ	150	Busch	Fossa FO 0009 B
DP1	ダイアフラムポンプ		Greiffenberger	4EKGf63DX-4
TPS	ターボ分子ポンプステーション	67	PFEIFFER	HiCube 80 Eco

表 5.2: 真空槽および気体導入系に用いた圧力計の概要.

記号	圧力計	製品社名	型番
EG	エクストラクターゲージ	LEYBOLD VACUUM	IONIVAC IE 514
NIG	ヌードイオンゲージ	INFICON	BAG050
CG	クリスタルゲージ	VACUUM PRODUCTS	GC-210

¹⁷ 雰囲気曝露とは, 容器内を気体で満たし, 基板に気体を吸着させる方法である.

¹⁸ 2017 年 5 月以前の実験では CH₄ (Research) を, それ以降では CH₄ (Special) を使用している.

¹⁹ 熱陰極電離真空計の圧力値は, N₂ を基準に校正されている. そこで, N₂ 以外の気体を測定した場合には, 読み値に各気体分子の N₂ に対する比感度係数を乗じる必要がある. 比感度係数は, 1.58 (CH₄), 1.34 (Ar), 1.88 (Kr), 2.50 (Xe) である.

²⁰ CD₄ の粘性係数は不明であるので, CH₄ と同様の値を用いた.

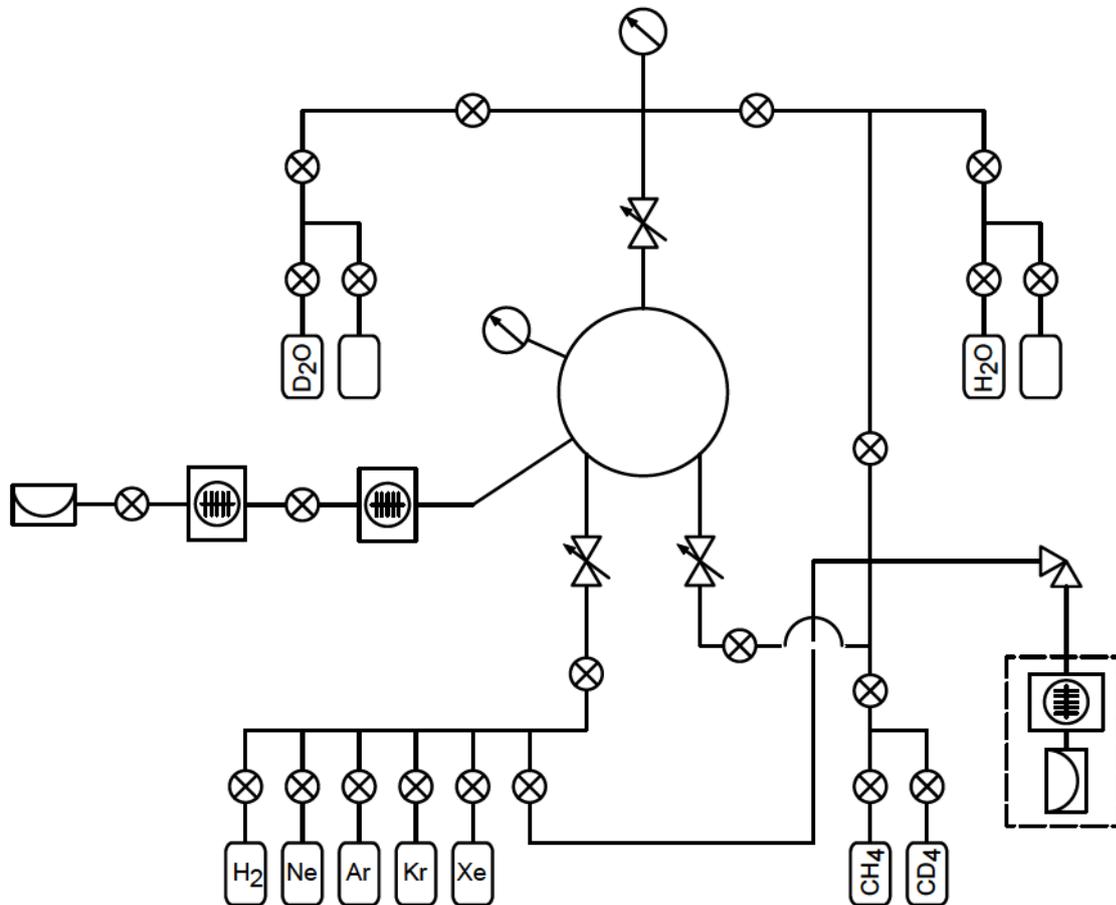


図 5.13: 気体導入系および排気系の概要図.

表 5.3: 真空槽, 光学系, 気体導入系に用いたバルブの概要.

記号	バルブ	製品社名	型番
VL1	バリアブルリークバルブ		
VL2	バリアブルリークバルブ		
VL3	バリアブルリークバルブ		
AV	アングルバルブ		
DV1	ダイアフラムバルブ	Edwards	SP25K
DV2	ダイアフラムバルブ	Edwards	SP25K
PV	1/4 回転式プラグバルブ	Swagelok	

表 5.4: 試料気体の純度および O₂, H₂O 含有量 (高千穂商事調べ).

気体	純度 (%)	O ₂ 含有量 (ppm)	H ₂ O 含有量 (ppm)
CH ₄ (Research)	>99.99	<20	<5
CH ₄ (Special)	>99.999	<0.5	<2
Ar (Special)	>99.9999	<0.05	<0.5
Kr (Research)	>99.995	<1	<2
Xe (Research)	>99.99	<2	<2

5.4.3 雰囲気曝露による気体導入

本研究では, VL2 もしくは VL3 を開放することで雰囲気曝露による気体導入を行なった. 以下に雰囲気曝露時における吸着膜厚の計算を示す.²¹

気体分子が速度分布を持っていることを考慮すると, 時間 t の間に面積 A に衝突する分子数は以下の式で表わせる.

$$N = \int_0^{\infty} f(v_x) n A v_x t dv_x \quad (5.2)$$

ただし, v_x は x 方向の速度成分, $f(v_x)$ は x 方向の速度分布, n は気体の分子密度である. ここで, 気体分子の速度分布がマクスウェル分布則に従うとすると,

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (5.3)$$

となる. ただし, m は気体分子の質量, k_B はボルツマン定数, T は気体の温度である. 式 (5.2) に式 (5.3) を代入すると,

$$N = Ant \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (5.4)$$

$$= Ant \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot \frac{2k_B T}{2m} \quad (5.5)$$

$$= Ant \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (5.6)$$

が得られる. よって, 単位時間及び単位面積当たりの気体分子の入射頻度 [$1/\text{s}\cdot\text{m}^2$] は以下の式で表わせる.

$$\Gamma = \frac{N}{At} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = p \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} \quad (5.7)$$

²¹ 基板に衝突した分子の付着確率は 1 とする.

ただし, p は気体の圧力, N_A はアボガドロ数, M は原子質量数である. 上記の導出過程では, 理想気体の状態方程式 $p = nk_B T$ と $m = M/N_A$ を用いて式変形している.

この入射頻度 Γ を, 単位面積当たりの分子数 X [$1/\text{m}^2$] で割ることで単位時間当たりの凝縮層の膜厚 D [ML/s] を得る. X の導出方法には以下の2つがあり, それぞれを X_1 と X_2 とする.

1. 結晶の格子定数を用いて X_1 を計算する.

基板への希ガス原子の凝縮が二次元格子の最密構造である fcc 構造の (111) 面であると仮定すると, 原子 1 個が占める面積は $\frac{\sqrt{3}}{4}a^2$ [m^2] である. よって, 単位面積当たりの分子数は $\frac{4}{\sqrt{3}a^2}$ [$1/\text{m}^2$] となる.

2. 液密度を用いて X_2 を計算する.

分子の液密度を ρ [g/m^3] とすると, 単位体積当たりの分子数は $\rho \frac{N_A}{M}$ [$1/\text{m}^3$] である.

よって, 単位面積当たりの分子数は $\left(\sqrt[3]{\rho \frac{N_A}{M}}\right)^2$ [$1/\text{m}^2$] となる.

上述の計算から求めた希ガス原子および CH_4 分子の X_1 , X_2 と単位圧力当たりの入射頻度 Γ/p を, 導出に用いたパラメータと併せて表 5.5 に記載する. ここで, X_1 と X_2 を比較すると, どのガス種でも X_1 の方が 10% 程度大きいことが分かる. これは, 液体の密度に比べて, 固体の密度の方がより高いことに起因する. 本研究では固体の膜厚を取り扱うので, $D/p = \Gamma/(p \cdot X_1)$ とした. この値に, 気体導入時の真空槽内の平衡圧力 p [Pa] と曝露時間 t [s] を乗じたものが凝縮層の膜厚 D [ML] となる.

表 5.5: 希ガスおよび CH_4 分子の単位面積当たりの分子数および単位圧力当たりの入射頻度と各パラメータ.

	M [g/mol]	a [\AA]	ρ [kg/L]	Γ/p^a	X_1	X_2	D/p^b
Ar	39.95	5.31	1.398	2.44×10^{22}	8.2×10^{18}	7.6×10^{18}	2.97×10^3
Kr	83.8	5.68	2.413	1.68×10^{22}	7.2×10^{18}	6.7×10^{18}	2.35×10^3
Xe	131.3	6.1	3.057	1.34×10^{22}	6.2×10^{18}	5.8×10^{18}	2.16×10^3
CH_4	16.04	5.84	0.422	3.84×10^{22}	6.8×10^{18}	6.3×10^{18}	5.68×10^3

^a 単位は $1/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$ である. 導出に用いたパラメータは $T = 293$ [K] (20 [°C]), $N_A = 6.0221409 \times 10^{23}$ [1/mol], $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}/\text{s}^2 \cdot \text{K}$] である.

^b $D/p = \Gamma/(p \cdot X_1)$ より導出した.

5.4.4 オリフィスからの気体導入

一部の実験では, VL1 を開放することでその先に繋がるオリフィスからの気体導入を行った. 気体導入用オリフィスを図 5.14 に, オリフィスの付いたガスドーズの側面を図 5.15 に示す. ガスドーズのステンレス管は直径 18 mm, オリフィス径はおよそ 5 mm である. オリフィスからの気体導入における吸着膜厚は, 「オリフィスから基板に直接衝突した分子数」と「雰囲気ガスにより基板に衝突した分子数」の和から見積られる.²² 後者は $\Gamma \times (\text{基板の露出面積})$ に相当する. 一方, 前者の単位面積当たりの数は, オリフィスから噴出す気体分子の方向分布が余弦則に従うとして, 次式から計算することができる [69].

$$N_{\text{orifice}} = \frac{V\Delta P}{k_B T} \cdot \frac{1}{\pi r^2} \quad (5.8)$$

V は気体導入系の体積, ΔP は気体導入系の圧力変化量, r はオリフィスと基板間の距離である.

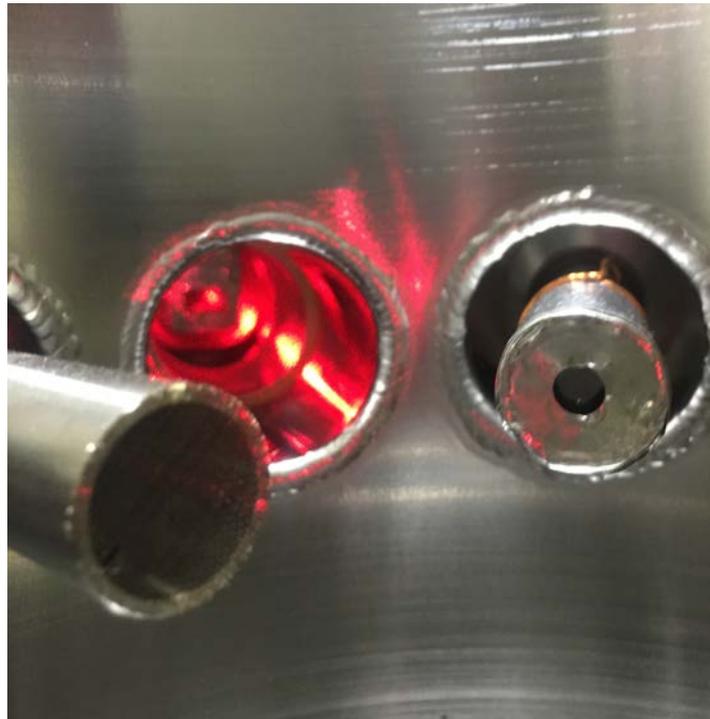


図 5.14: 気体導入用オリフィス.

²² ただし, 付着確率は 1 とする.



図 5.15: オリフィスの付いたガスドージャー.

第6章

実験結果

6.1 希ガスマトリックス中の CH_4 , CD_4 の核スピン転換

6.1.1 赤外吸収スペクトルのマトリックス種依存性

6.1.1.1 赤外吸収スペクトル

ν_3 振動領域と ν_4 振動領域における Ar マトリックス中の CH_4 の赤外吸収スペクトルをそれぞれ, 図 6.1 (a) と (b) に示す. 試料の CH_4 濃度は 0.03mol% であり, 基板温度は 7.1 K である. 蒸着後, ν_3 領域にはブロードな吸収帯の中に 3 つのピークが現われ, 一方, ν_4 領域には 4 つのピークが現われた. ν_3 領域と ν_4 領域における Kr マトリックス中の CH_4 の赤外吸収スペクトルをそれぞれ, 図 6.2 (a) と (b) に示す. 試料の CH_4 濃度は 0.08mol% であり, 基板温度は 7.0 K である. アニール温度は 42 K である. アニール後, ν_3 および ν_4 領域に 4 つのピークが現われた. ν_3 領域と ν_4 領域における Xe マトリックス中の CH_4 の赤外吸収スペクトルをそれぞれ, 図 6.3 (a) と (b) に示す. 試料の CH_4 濃度は 0.05mol% であり, 基板温度は 7.0 K である. アニール温度は 55 K である. Kr マトリックスと同様に, アニール後, ν_3 および ν_4 領域に 4 つのピークが現われた.

図 6.1–図 6.3 に見られる顕著な吸収ピークは, 希ガス固体中でほぼ自由回転している CH_4 分子によるものであり, 低波数側からそれぞれ, P(1), Q(1), R(0), R(1) 振動回転遷移に対応している (図中の吸収ピーク上部のラベル付けを参照のこと). ピークの帰属に関しては, 7.1 節で詳しく論じる. ν_3 および ν_4 領域における吸収ピークの波数と波数差 (各ピークと Q(1) ピーク間) を表 6.1 にまとめる. また, Nishiyama らが理論計算より算出した波数差も併せて記載する [14]. 表 6.1 より, 波数差の実測値と計算値はほぼ一致しており, 理論計算が正しいことを確認できた.

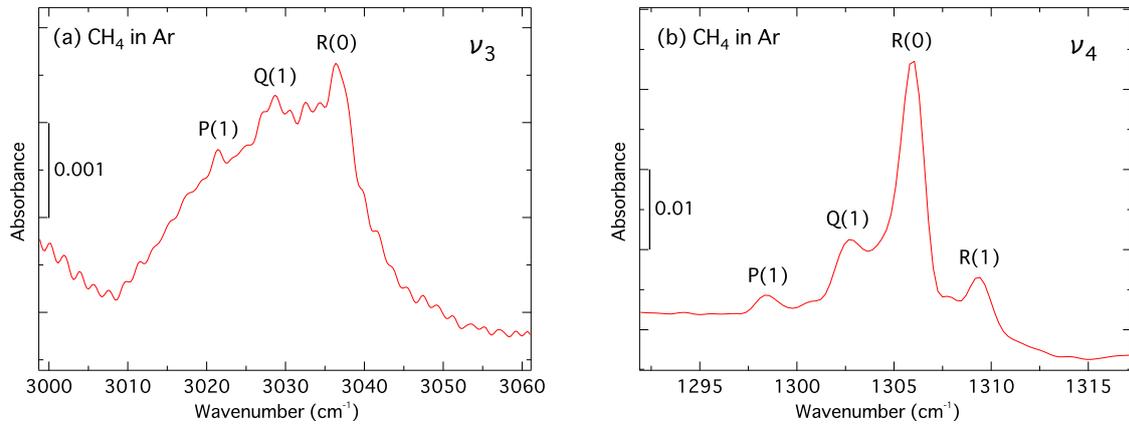


図 6.1: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Ar マトリックス中の CH_4 の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 7.1 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

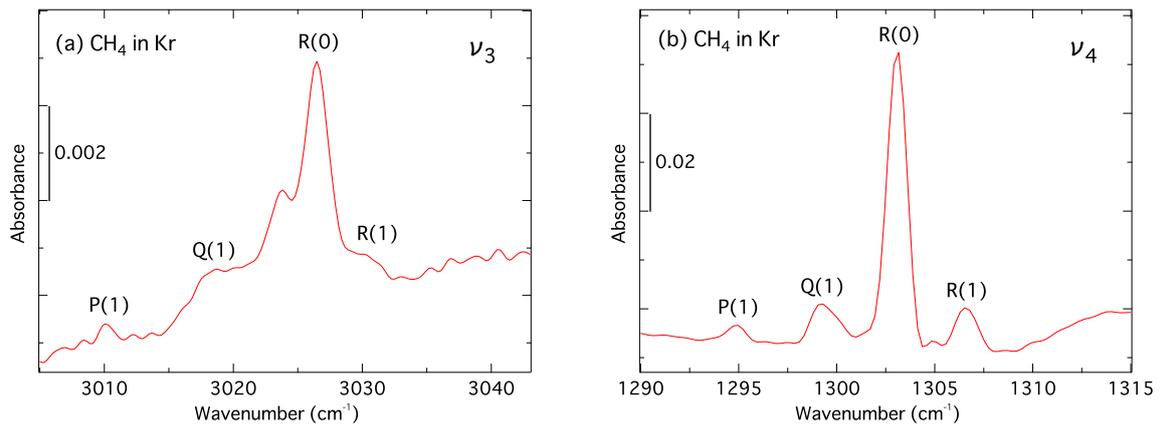


図 6.2: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Kr マトリックス中の CH_4 の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 7.0 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

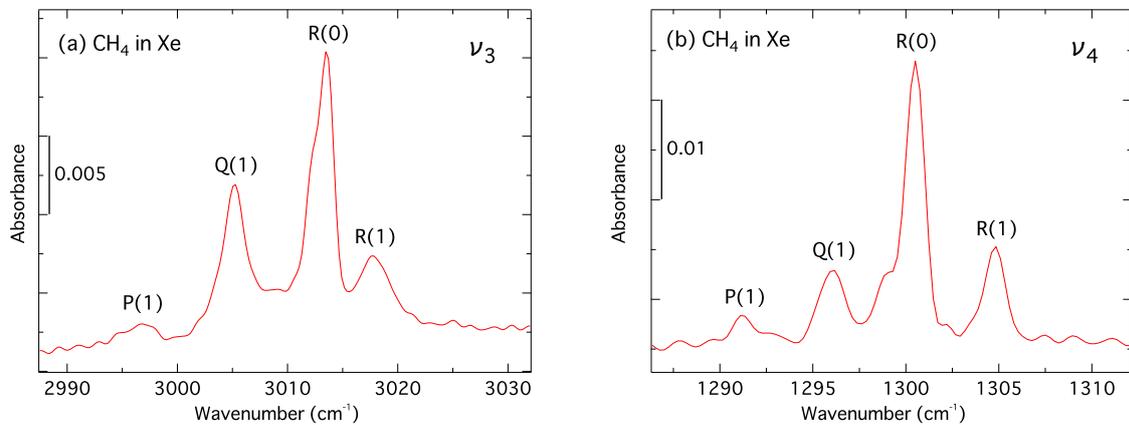


図 6.3: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Xe マトリックス中の CH_4 の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 7.0 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

表 6.1: Ar, Kr, Xe マトリックス中の CH₄ 分子の振動回転遷移による吸収ピークの波数と波数差 ($X - Q(1)$). $Q(1)$ は $Q(1)$ 振動回転ピークの波数を示し, X には各ピークの波数が代入される. 単位は cm^{-1} .

Ar matrix		ν_3		$X - Q(1)$		ν_4		$X - Q(1)$	
Assignment	Wavenumber	Observed	Calculated ^a	Wavenumber	Observed	Calculated ^a	Wavenumber	Observed	Calculated ^a
P(1)	3021.4	-7.3	-6.36	1298.5	-4.2	-3.72			
Q(1)	3028.7	0.0	0.00	1302.7	0.0	0.00			
R(0)	3036.4	7.7	6.36	1306.0	3.3	3.72			
R(1)			8.78	1309.4	6.7	6.43			

Kr matrix		ν_3		$X - Q(1)$		ν_4		$X - Q(1)$	
Assignment	Wavenumber	Observed	Calculated ^a	Wavenumber	Observed	Calculated ^a	Wavenumber	Observed	Calculated ^a
P(1)	3010.1	-8.7	-7.95	1294.9	-4.5	-4.59			
Q(1)	3018.8	0.0	0.00	1299.4	0.0	0.00			
R(0)	3026.5	7.7	7.95	1303.1	3.7	4.59			
R(1)	3030.3	11.5	11.32	1306.6	7.2	7.98			

Xe matrix		ν_3		$X - Q(1)$		ν_4		$X - Q(1)$	
Assignment	Wavenumber	Observed	Calculated ^a	Wavenumber	Observed	Calculated ^a	Wavenumber	Observed	Calculated ^a
P(1)	2996.6	-8.7	-9.01	1291.1	-5.1	-5.18			
Q(1)	3005.3	0.0	0.00	1296.2	0.0	0.00			
R(0)	3013.5	8.2	9.01	1300.5	4.3	5.18			
R(1)	3017.8	12.5	13.81	1304.8	8.6	9.32			

^aCalculated by Nishiyama et al. [14].

アニール処理は固体 Kr, Xe の昇華温度近くまで行なった。¹ 前述したように, アニール後, ν_3 および ν_4 振動領域において回転構造が現われた。これは, アニール処理によってマトリックスの結晶構造が整い, 捕捉サイトで CH₄ 分子が自由回転できるようになったことに起因する。結晶 Ar, Kr, Xe の 1 原子置換サイトの半径はそれぞれ, 1.85 Å, 2.00 Å, 2.20 Å であることが報告されている [6]. CH₄ 分子の vdW 半径は 2.08 Å であるため [51], CH₄ 分子は 1 つの希ガス原子を置換したサイトに収容することができる。また, 希ガス結晶は fcc 構造をとるので, CH₄ 分子は fcc 置換サイトに捕捉されていることが分かる。し

¹ 10^{-4} Pa での固体 Ar, Kr, Xe の昇華温度はそれぞれ, 30 K, 40 K, 60 K である [70]. 固体 Ar の場合, 凝縮熱が実効的なアニール処理の役割りを果たすと推量した。

かし, 先行研究によれば, 最密六方 (hcp: hexagonal-close-packed) 構造をとる置換サイトも生じることが報告されている [17]. この hcp サイトは積層欠陥によりできる局所的なものであり, アニール処理によってその割合は減少する. そのため, アニール後のスペクトルでは, hcp サイトに捕捉された CH₄ 分子の吸収強度は fcc サイトのものに比べて弱いと予想される.

6.1.1.2 回転定数と振動数

2.3 節で示したように, 振動励起状態における CH₄ 分子の ν_3 および ν_4 振動モードの各回転準位は, コリオリ相互作用によってそれぞれ 3 つの副準位に分裂する. 赤外選択律の要請により, 双極子遷移における回転準位の可能な組合せは一意的に決まり, ピーク波数の間隔は式 (2.15) を使って以下のように表わせる.

$$\begin{aligned} R(0) - Q(1) &= F_1^{(-)}(1) - F_1^{(0)}(1) + F_0(1) - F_0(0) = 2B_0(1 - \zeta_i) + 2\zeta_i\Delta B, \\ R(1) - Q(1) &= F_1^{(-)}(2) - F_1^{(0)}(1) = 4B_1(1 - \zeta_i). \end{aligned} \quad (6.1)$$

$Q(1)$, $R(0)$, $R(1)$ は $Q(1)$, $R(0)$, $R(1)$ 振動回転ピークの波数, B_0 は振動基底状態での回転定数, B_1 は振動第一励起状態での回転定数, $\Delta B = B_0 - B_1$ である. 式 (6.1) の第一式より, マトリックス中に単離された CH₄ 分子の実効的な B_0 は以下の式で与えられる.²

$$B_0 = [R(0)_m - Q(1)_m - 2\zeta_i\Delta B]/2(1 - \zeta_i). \quad (6.2)$$

添字の m はマトリックス中での値を意味する. ここで, マトリックス中におけるコリオリ結合定数 ζ_i は気相中の値と同じであると仮定する ($\zeta_3 = 0.05583$, $\zeta_4 = 0.46418$).³ 加えて, ΔB は先行研究より ν_3 の場合 0.04099 cm^{-1} , ν_4 の場合 0.07189 cm^{-1} とした [71]. 本解析には, $Q(1)$ ピークと $R(0)$ ピークがより明瞭に現われている ν_4 振動領域のピーク波数を用いた. 得られた結果を表 6.2 にまとめる. 表 6.2 より, 希ガス固体中での実効的な回転定数は気相の値 (5.24 cm^{-1}) より 20–40% 小さいことが分かる. また, マトリックス分子の vdW 半径が小さくなるにつれて, B_0 は減少する傾向にあるのが分かる. これは, 周囲の分子との相互作用により結晶中の CH₄ 分子の実効的な質量が増加することに起因する [63].

同様に, 式 (6.1) の第二式より B_1 は以下の式で与えられる.

$$B_1 = [R(1)_m - Q(1)_m]/4(1 - \zeta_i). \quad (6.3)$$

ν_4 領域のピーク波数から得られた結果を表 6.2 にまとめる. 表 6.2 より, $B_0 \simeq B_1$ である

² 回転定数 B は, 分子を構成する原子の質量と平均核間距離にのみ依存するが, 結晶中の分子の回転エネルギーを考える上では, 分子間ポテンシャルの項を考慮する必要がある. そこで, 本論文では慣例的にマトリックス相互作用の影響をまとめて B に組み込んだ形をとる.

³ ζ_3 , ζ_4 の値には, 気相中 CH₄ の高分解能赤外分光研究より得られた結果から導出した値を用いた [71].

ことが分かる. 先行研究で報告されている ΔB は 0.1 cm^{-1} 以下であり, この結果は妥当である.

Matrix	$B_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Ar	3.0	3.1
Kr	3.4	3.4
Xe	4.0	4.0

表 6.2: 希ガスマトリックス中の CH_4 分子の振動の基底状態と第一励起状態の実効的な回転定数.

Assignment	$\nu_3 \text{ [72]}$	$\nu_4 \text{ [71]}$
P(1)	3009.006	1300.467
Q(1)	3018.825	1305.809
R(0)	3028.763	1311.420
R(1)	3038.500	1316.819

表 6.3: 気相中の CH_4 分子の ν_3 および ν_4 領域における振動回転ピークの波数. 単位は cm^{-1} .

赤外分光測定によって観測された気相中の CH_4 分子の ν_3 および ν_4 領域における振動回転ピークの波数 [71, 72] を表 6.3 に記載する. 気相中での値と表 6.1 に示した希ガスマトリックス中での値を比べると, マトリックス中でのピーク波数は気相の値から僅かにずれていることが分かる. このマトリックスに誘起された波数シフト (マトリックスシフト) は式 (2.15) を使って次式のように与えられる.

$$\Delta\nu = Q(1)_m - Q(1)_g + 2(\Delta B_m - \Delta B_g). \quad (6.4)$$

添字の g は気相中での値を意味する. ここで, $\Delta B_m = \Delta B_g (\equiv \Delta B)$ と仮定した. $Q(1)_g$ に対する $\Delta\nu$ の相対値を表 6.4 に示す. このマトリックスシフトについては 7.2 節で論じる.

表 6.4: 希ガスマトリックス中の CH_4 分子の $\Delta\nu/Q(1)_g$.

Matrix	ν_3	ν_4
Ar	0.0033	-0.0024
Kr	-8.3×10^{-6}	-0.0049
Xe	-0.0045	-0.0074

6.1.2 核スピン転換率の測定

6.1.2.1 赤外吸収スペクトルの時間変化

ν_3 領域と ν_4 領域における Xe マトリックス中の CH₄ のアニール直後 (青点線) と 7200 秒後 (赤実線) の赤外吸収スペクトルを図 6.4 (a) と (b) に示す. 時間経過に伴って, ν_3, ν_4 両領域の R(0) ピーク強度が増加し, P(1), Q(1), R(1) ピーク強度が減少した. この時間変化は $J = 1$ から $J = 0$ への回転緩和によるものであり, 2.2.2 項で示した回転と核スピンの組合せを考慮すると, $I = 1$ から $I = 2$ への核スピン転換を伴うことが分かる. 振動回転スペクトルの時間依存性を定量的に議論するために, 各ピークをガウス関数でフィッティングし積分強度を導出した.⁴ ガウス関数でフィッティングした際の各積分強度の誤差を σ_g とする.

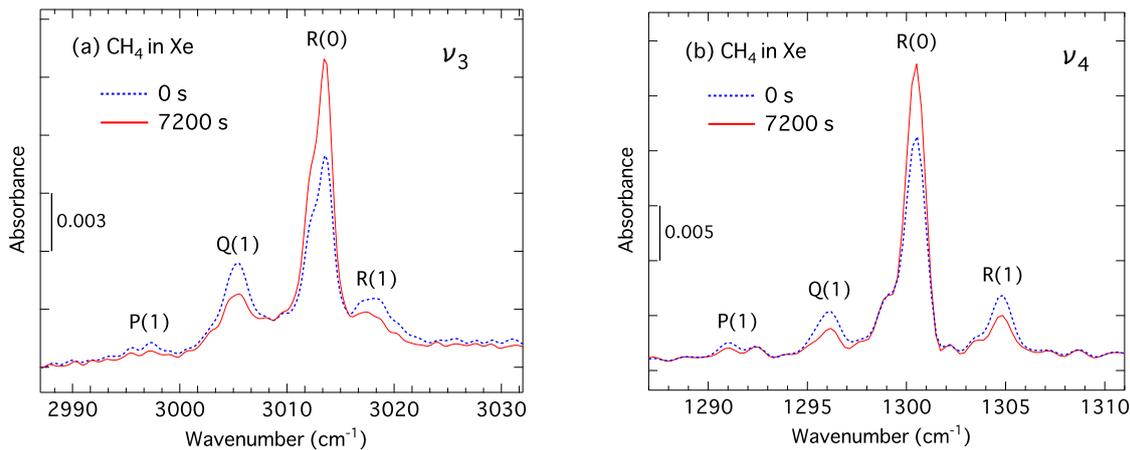


図 6.4: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Xe マトリックス中の CH₄ の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 8.5 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

6.1.2.2 緩和率の導出

ν_3 領域と ν_4 領域における Xe マトリックス中の CH₄ の R(0), Q(1), R(1) ピークの積分強度の時間変化を図 6.5 (a) と (b) に示す. 時間経過に伴って, 積分強度は指数関数的な増加もしくは減少を示し, 7200 秒後にはそれぞれほぼ収束した. 図 6.5 中のフィッティング曲線が示すように, 各ピークの積分強度の時間依存性は以下の関数に従った.

$$I(t) = I_{\infty} + [I_0 - I_{\infty}]e^{-kt} \quad (6.5)$$

⁴ 赤外吸収ピークの線幅については, 4.1.4 項を参照のこと.

k は緩和率, I_∞ は平衡状態での積分強度, I_0 は $t = 0$ での積分強度である. 本解析では, アニール用のヒーターを切った後に測定温度 (8.5 K) に到達した時刻を $t = 0$ とした. 冷却に掛かった時間は, 試料温度に関係なく 5 分程度であった. 本解析では, 式 (6.5) によるフィッティングを行なう際に, 各ピークの積分強度に $1/\sigma_g$ の重み付けをした. 得られた緩和率 k を緩和率の誤差 σ_e と併せて, 表 6.5 にまとめる.

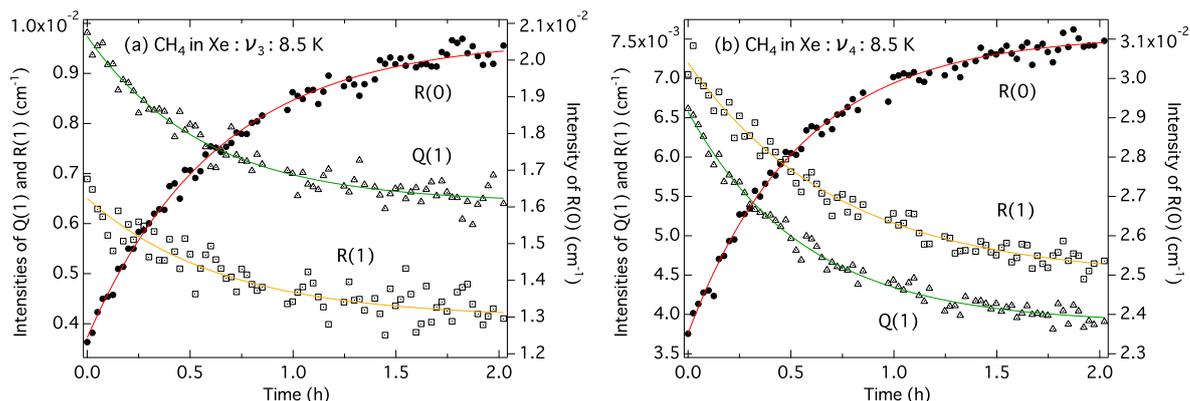


図 6.5: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Xe マトリックス中の CH_4 の R(0), Q(1), R(1) ピークの積分強度の時間変化. 実線は $I(t) = I_\infty + [I_0 - I_\infty]e^{-kt}$ のフィッティング曲線を示す.

表 6.5: 8.5 K での Xe マトリックス中の CH_4 分子の緩和率.

Assignment	ν_3	ν_4
	k (h^{-1})	k (h^{-1})
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

遷移確率の違いから P(1) ピークは他の振動回転ピークに比べて強度が弱いいため, ノイズによる影響を相対的に大きく受ける.⁵ したがって, Xe マトリックス中の CH_4 の実験では Q(1), R(0), R(1) ピークの解析から緩和率を導出した. 表 6.5 が示すように, ν_3 および ν_4 領域における吸収ピークから導出した緩和率は $2\sigma_e$ の範囲でほぼ一致している. この結果は, 赤外吸収スペクトルの時間変化が $I = 1$ から $I = 2$ への核スピン転換を伴った $J = 1$ から $J = 0$ への回転緩和に由来するという主張を裏付けるものである.

⁵ Nishiyama らの理論計算によれば, P(1), Q(1), R(0), R(1) 遷移の遷移確率の比は, およそ 1.1 : 3.3 : 10 : 4.8 である [14].

8.5 K での解析と同様に, 5.1–11.5 K の温度範囲でも Xe マトリックス中の CH_4 の緩和率を求めた. ただし, 緩和率の温度依存性を議論する上で, いくつかの吸収ピークは緩和率の導出には適していない. ν_3 領域において, $R(0)$ と $R(1)$ ピークの間隔 ($[R(0)-R(1)]$ 間隔) は, $[Q(1)-P(1)]$ 間隔および $[Q(1)-R(0)]$ 間隔の半分程度であるために, $R(0)$ と $R(1)$ ピークの重なり合いは他に比べて大きいことが分かる. 加えて, 温度が上昇するにつれてピークの線幅は広がるため, この重なり合いは大きくなる. ν_4 領域において, 固体 Xe 中の CH_4 の赤外分光研究によれば, hcp サイト由来の $R(0)$ ピークは, fcc サイト由来の $R(0)$ ピークの波数の 1 cm^{-1} 以内に現われる [17].

以上の理由より, ν_3 領域の $Q(1)$ ピーク, ν_4 領域の $Q(1)$ ピークと $R(1)$ ピークから導出した緩和率を採用する. これらの緩和率を温度に対してプロットしたものを図 6.6 に示す. 7.3.1 項では, この結果をもとに緩和率の温度依存性の解析を行なう.

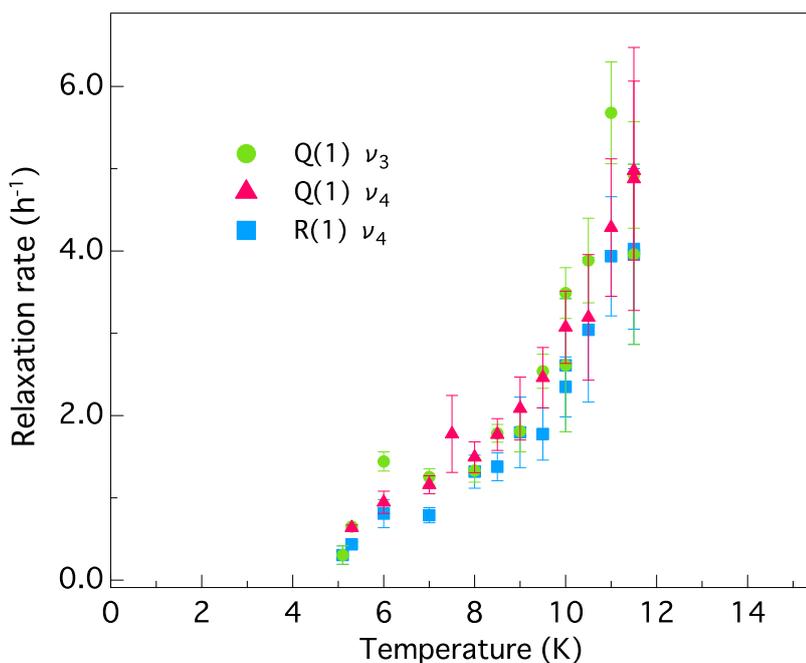


図 6.6: Xe マトリックス中の CH_4 の核スピン緩和率の温度依存性.

6.1.3 同位体置換の影響

ν_3 領域と ν_4 領域における Xe マトリックス中の CD_4 の赤外吸収スペクトルを図 6.7 (a) と (b) に示す. 試料の CD_4 濃度は 0.1mol% であり, 基板温度は 5.0 K である. アニール温度は 65 K である. アニール後, ν_3, ν_4 両領域にそれぞれ 4 つの吸収ピークが現われた. これらのピークは, 希ガスマトリックス中の CH_4 分子と同様に, 捕捉サイトではほぼ自由回転している CD_4 分子によるものであり, 低波数側からそれぞれ, P(1), Q(1), R(0), R(1) 振動回転遷移に対応している (図中のラベル付けを参照のこと). 各ピークの波数を, 先行研究の Ar および Kr マトリックス中の CD_4 の結果 [18, 73] と併せて, 表 6.6 にまとめる.⁶

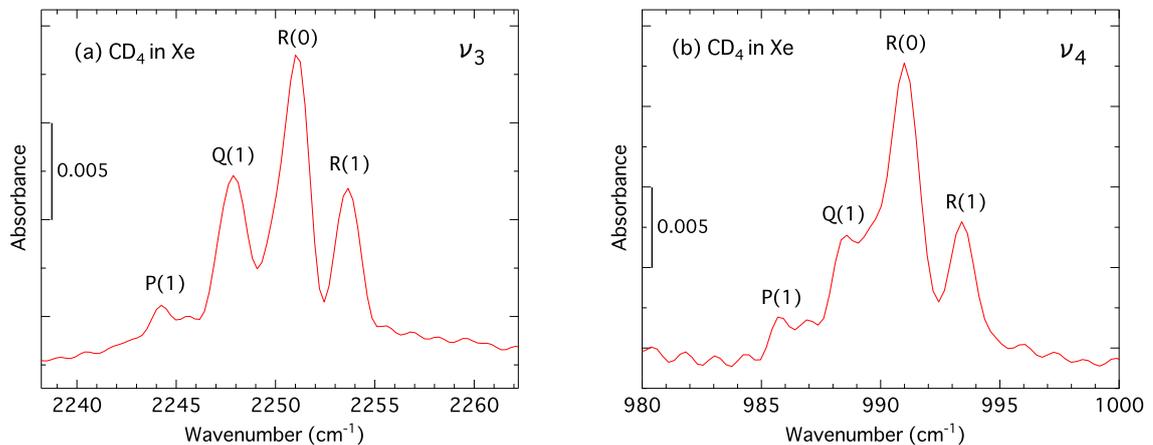


図 6.7: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Xe マトリックス中の CD_4 の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 5.0 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

⁶ 表 6.6 中の $\text{R}(1)_a$ と $\text{R}(1)_b$ は, 赤外遷移の終状態である $J' = 2$ の M の違いによって区別されるが, それら吸収ピークの波数差は 0.3 cm^{-1} であり, 本実験の分解能 (1.0 cm^{-1}) では分離観測できていない.

表 6.6: 希ガスマトリックス中の CD₄ 分子の振動回転ピーク波数. 単位は cm⁻¹.

Assignment	The present data		Previous data	
	Xe matrix		Ar	Kr
	ν_3	ν_4	ν_4^a	ν_4^b
P(1)	2244.3	985.7	990.91	988.44
Q(1)	2247.9	988.6	993.10	990.78
R(0)	2251.0	991.0	995.32	993.16
R(1) _b	2253.7	993.4	996.87	994.86
R(1) _a			997.12	995.11

^aCD₄ 濃度 0.02%, 温度 5 K [18].

^bCD₄ 濃度 0.02-0.05%, 温度 5 K [18].

希ガスマトリックス中の CH₄ の場合と同様に, 式 (6.2) と式 (6.3) より ν_4 領域における吸収ピークの波数から B_0 と B_1 を導出した. ここで, $\zeta_4 = 0.355$ とした [42]. また, ΔB は CH₄ での解析と同じ値を用いた. 得られた B_0 と B_1 を表 6.7 にまとめる. 6.1.1 項で得られた CH₄ の B_0 および B_1 (3~4 cm⁻¹) と比べると, CD₄ の値はそれらの半分程度である. これは, 分子を構成する水素 (原子質量: 1.674×10^{-27} kg) が重水素 (3.344×10^{-27} kg) に換わったことで, 慣性モーメントが 2 倍になったことに起因する.⁷ 式 (6.4) より, ν_3, ν_4 両領域における気相での基準振動 (ν_3 : 2258.2 cm⁻¹, ν_4 : 995.6 cm⁻¹ [40]) からのマトリックスシフト $\Delta\nu$ を計算した. ここでは, CH₄ の解析と同様に $\Delta B_m = \Delta B_g (\equiv \Delta B)$ と仮定した. $Q(1)_g$ に対する $\Delta\nu$ の相対値を表 6.8 に示す.

表 6.7: 希ガスマトリックス中の CD₄ 分子の振動の基底状態と第一励起状態の実効的な回転定数.

Matrix	B_0 (cm ⁻¹)	B_1 (cm ⁻¹)
Ar	1.7	1.6
Kr	1.8	1.8
Xe	1.8	1.8

表 6.8: 希ガスマトリックス中の CD₄ 分子の $\Delta\nu/Q(1)_g$.

Matrix	ν_3	ν_4
Ar	-0.0012	-0.0025
Kr	-0.0046	-0.0048
Xe	—	-0.0071

⁷ 回転定数は慣性モーメントに反比例する. 詳しくは 2.1.2 項を参照のこと.

ν_3 領域と ν_4 領域における Xe マトリックス中の CD_4 のアニール直後 (青点線) と 1950 秒後 (赤実線) の赤外吸収スペクトルを図 6.8 (a) と (b) に示す. ν_3, ν_4 両領域において, 時間経過に伴って, R(0) ピーク強度が増加し, P(1), Q(1), R(1) ピーク強度が減少した. この時間変化は $J = 1$ から $J = 0$ への回転緩和によるものであり, 2.2.2 項で示した回転と核スピンの組合せを考慮すると, $I = 1, 2, 3$ から $I = 0, 2, 4$ への核スピン転換を伴うことが分かる. 回転群 T において, 前者の核スピン状態は F の既約表現に, 後者は A の既約表現に属する.

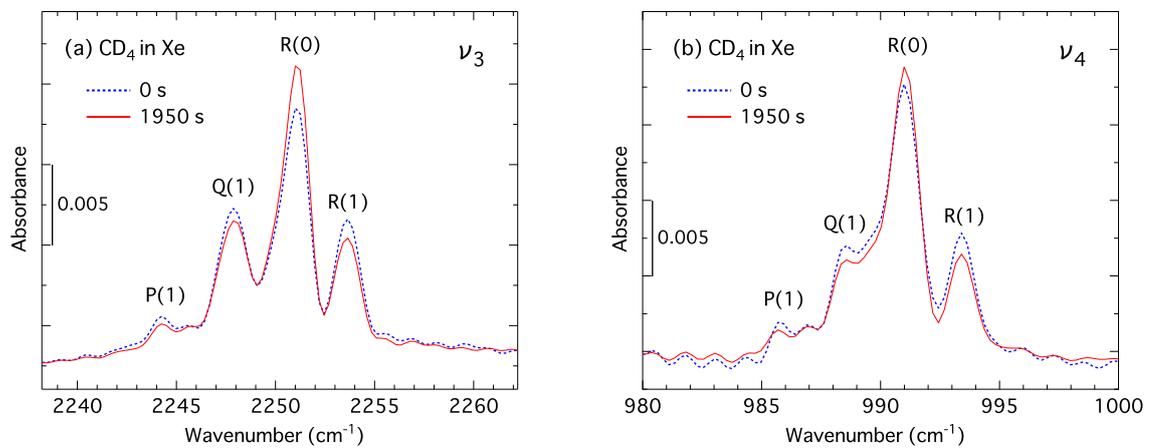


図 6.8: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Xe マトリックス中の CD_4 の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 5.0 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

ν_3 領域における R(0) ピークの積分強度の時間変化を図 6.9 に示す. 図 6.9 より R(0) ピーク強度は, 初めの 5 分間は著しく増加し, その後, 一定の値に収束することが分かる. Xe マトリックス中の CH_4 の場合と同様に, 式 (6.5) を用いてフィッティングを行ない, 5.0 K での緩和率を求めた. R(0) ピーク強度の時間変化の解析から導出した緩和率は $k = 22.7 \pm 3.2 \text{ h}^{-1}$ である. この緩和率は, 5.1 K での Xe マトリックス中の CH_4 分子の緩和率 $k = 0.3 \pm 0.1 \text{ h}^{-1}$ のおおよそ 75 倍大きい. 先行研究によれば, 凝縮系での CD_4 分子の速い核スピン転換は, D 原子核による四重極子相互作用が, 磁気相互作用として転換を促進することに起因する [36]. 本研究では, 別の要因として, $J = 0$ と $J = 1$ のエネルギー差が CH_4 の場合の半分程度であることから, 磁気相互作用による異なる核スピン状態の混合の度合いが大きいことが影響していると考えた. 5.0 K の他に, 5.3 K と 5.5 K でもスペクトル測定を行ない, 同様の解析から各温度での緩和率を導出した.* 得られた緩和率を表 6.9 にまとめる. この緩和率の温度依存性については, 7.3.1 項で論じる.

* シリコンダイオードの確度 (12 mK) を考慮した試料温度の精度は, $\pm 0.06 \text{ K}$ 以下であった.

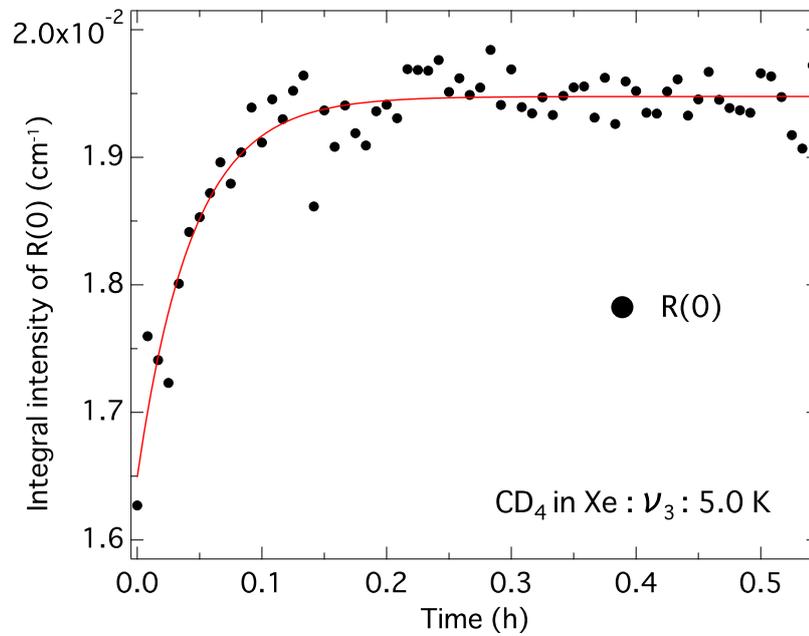


図 6.9: Xe マトリックス中の CD₄ の R(0) ピークの積分強度の時間変化. 実線は $I(t) = I_{\infty} + [I_0 - I_{\infty}]e^{-kt}$ のフィッティング曲線を示す.

表 6.9: Xe マトリックス中の CD₄ 分子の緩和率.

Temperature (K)	k (h ⁻¹)
5.0	22.7±3.2
5.0	18.4±3.7
5.3	24.2±3.1
5.5	27.7±4.7

6.2 結晶 CH₄ での核スピン転換

6.2.1 赤外吸収スペクトルの相依存性

固体 CH₄ の構造変化を調べるために、以下の過程により試料を作成した。初めに、5.3 K の金基板上に室温の気体 CH₄ を雰囲気曝露により真空蒸着し、凝縮させた。⁹ 次に、ヒーターを用いて基板温度を 37 K に昇温し、そのまま 5 分間保った。その後、5.3 K まで冷却した。各段階で測定した ν_3 領域と ν_4 領域における赤外吸収スペクトルを図 6.10(a) と (b) に示す。緑の実線が蒸着直後 (5.3 K)、青線がアニール中 (37 K)、赤線がアニール後 (5.3 K) のスペクトルである。

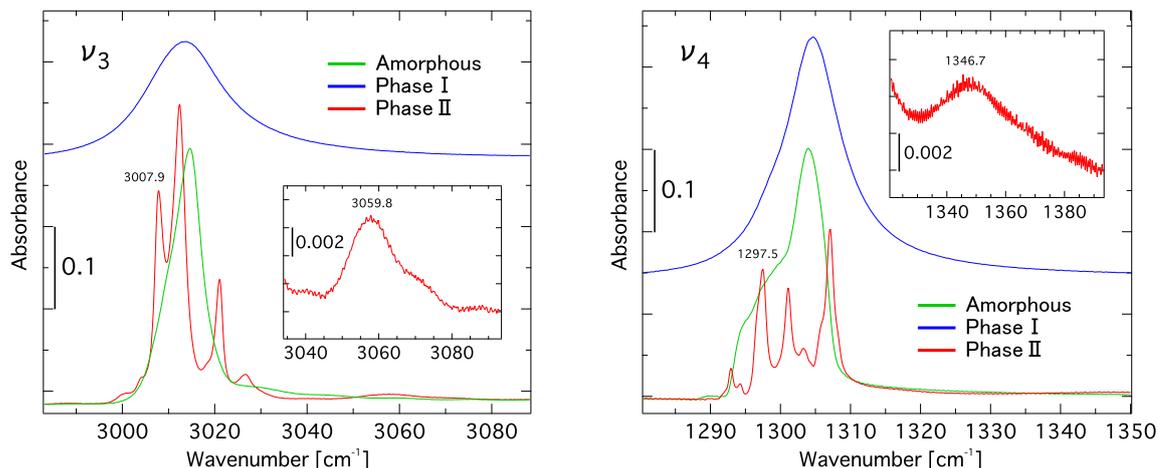


図 6.10: アモルファス (緑), 相 I (青), 相 II (赤) 構造の固体 CH₄ の赤外吸収スペクトル。アモルファスと相 II は 5.3 K, 相 I は 37 K で測定を行なった。分解能は 0.5 cm⁻¹。

蒸着直後では ν_3 , ν_4 両領域において、回転構造が観測されなかった (図 6.10 中の青実線)。これは、凝縮した CH₄ 分子の配列が長距離相関を持たず不規則 (アモルファス状態) であることに起因する。アモルファス固体中では CH₄ 分子は回転方向に強い束縛ポテンシャルを受けるため、自由に回転できず、スペクトルには回転構造は現われない。また、 ν_4 バンドの低波数側に見られる肩は、凝縮熱により一部が結晶化したことに由来する。2906 cm⁻¹ に極めて弱い吸収を検出したが、これは赤外不活性である ν_1 振動モードによるものであり、アモルファス CH₄ 中で赤外不活性モードの吸収が観測されるという先行研究の

⁹ 雰囲気曝露時の槽内の圧力を 5×10^{-4} Pa に保ち、9 分間導入した。5.4.3 項の膜厚計算によれば、本試料の膜厚は 1500 ML である。

結果と一致している [74].¹⁰

37 K でのスペクトルには, ν_3, ν_4 領域にそれぞれ 3014 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} を中心としたブロードな吸収が観測された (図 6.10 中の緑実線). これらの吸収バンドの広がり, 相 I 中で CH₄ 分子の配向がランダムであることに由来すると考えられる. アニール後の 5.3 K でのスペクトルには, 複数の顕著な吸収ピークが観測された (図 6.10 中の赤実線). これは, アニール処理によって結晶構造が整い, 相 II に結晶化したことに起因する. 3007.9 cm^{-1} と 1297.5 cm^{-1} の吸収ピークは L 種の秤動の基底状態間の振動遷移によるものであり, 本論文では $L_{0 \leftarrow 0}$ と名付ける.¹¹ 一方, 図 6.10 の拡大図に示された 3059.8 cm^{-1} と 1346.7 cm^{-1} の吸収ピークは, 振動遷移に伴って秤動の量子数 n が 0 から 1 に変化する遷移によるものであり, $L_{1 \leftarrow 0}$ と名付ける. その他の吸収ピークは R 種の振動回転遷移 (P(1), Q(1), R(0), ...) に由来するものである. L 種と R 種の吸収ピークの帰属については, 7.1 節で論じる.

¹⁰ 文献 [74] では, アモルファス固体中で赤外不活性モードが赤外活性になる理由は断定されていない.

¹¹ 3.2 節で示したように秤動の基底状態はトンネル運動により複数の準位を持つため, L 種の基底状態間の遷移は複数存在する. ただし, L 種のエネルギー準位の理論計算 [4] によれば, これらの許容遷移のエネルギー差は数 cm^{-1} 内にあるため, 本研究では, 全ての許容遷移を分離できていない.

6.2.2 核スピン緩和率の測定 (実験 A, 7 K 以下)

6.2.2.1 相 II の赤外吸収スペクトルの時間変化

本実験は 2018 年 4 月に行なわれたものであり, 冷却系として液体ヘリウム連続フロー式のクライオスタットを使用している.¹² 試料は, 室温の気体 CH_4 を雰囲気曝露 (5×10^{-4} Pa, 9 分間) により真空槽に導入することで, 30 K の基板上に作成した.¹³ 相 II の振動回転スペクトルの時間変化を調べるために, 試料を 38 K で 5 分間アニールした後, 一旦 25 K に保ち, その後, 5.2 K に急冷した. 試料温度は 5 秒以内に 5.2 ± 0.5 K に到達し, 30 分で 5.2 ± 0.01 K に落ち着いた.¹⁴ この急冷によって, 一時的に回転状態の非熱平衡分布を作り出すことに成功した. 結果の詳細については後述する. アニール後, 試料温度を 5.2 K に保ち, 5.3 時間にわたって 1 分毎にスペクトル測定を行なった.

急冷直後, $t = 0$, $t = 0.5$ h, $t = 5.3$ h での ν_3 領域と ν_4 領域における相 II の赤外吸収スペクトルを図 6.11 (a) と (b) に示す. 前述したように, ν_3 , ν_4 両領域に観測した吸収ピークは, R 種の振動回転遷移と L 種の振動秤動遷移によるものであり, それらの帰属を図 6.11 に示す. ここで, 特筆すべきは, $J = 2$ を始状態とする振動回転遷移 (P(2), Q(2), R(2)) による吸収ピークが検出されたことである. これらのピークは先行研究では観測されておらず, 凝縮系での CH_4 分子の赤外分光研究において初めての観測である. これらの吸収ピークを検出できた要因は, アニール温度からの冷却に掛かる時間を短縮したことにある. これは, 冷却系として連続フロー型クライオスタットを導入したことと, 試料ホルダーを無酸素銅の輻射シールドで囲ったことによって実現した.¹⁵ 冷却を速めることで, $J = 2, I = 0$ の回転準位を占有する分子がすべて緩和し切る前に, 試料が 5.2 K に達したと考えられる. 核スピン緩和過程の詳細については, 7.4 節で議論する.

¹² 本実験を実験 A と名付ける.

¹³ 5.4.3 項の膜厚計算によれば, 本試料の膜厚は 1500 ML である.

¹⁴ 以降では, 後者の時刻を $t = 0$ とする.

¹⁵ 輻射シールドが無い場合の基板の到達温度は 11.3 K であった.

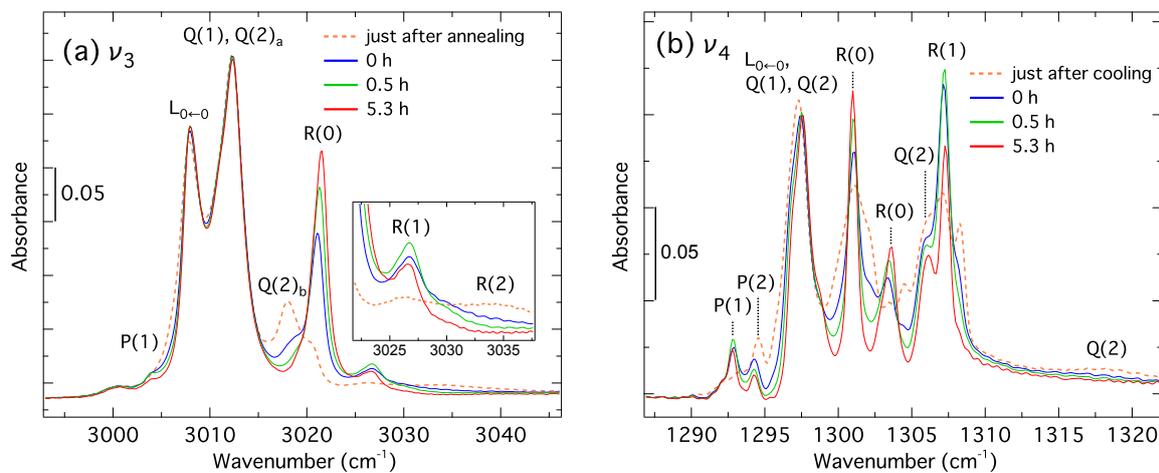


図 6.11: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における結晶 CH₄ (相 II) の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 5.2 K, 分解能は 0.5 cm^{-1} .

結晶 CH₄ (相 II) の赤外スペクトルの理論計算 [47] によると, 赤外遷移における終状態の違いによってパラ CH₄ は 2 種類の Q(2) バンドを示す. Q(2)_a は, その終状態を振動第一励起状態の *c* 準位とし (準位のラベル付けに関しては, 3.1 節を参照のこと), Q(1) ピークとほぼ同じ波数 (0.1 cm^{-1} 以内) に現われる. Q(2)_b は, その終状態を振動第一励起状態の *h* 準位とし, Q(1) と R(0) ピークの間に位置する. この理論計算をもとに, 本研究で観測した 3012.4 cm^{-1} のピークは Q(1) 遷移と Q(2)_a 遷移の要素を含んでおり, 一方, Q(1) と R(0) ピークの間に現われた 3018.3 cm^{-1} のピークは Q(2)_b 遷移によるものと判断した. また, 3034.6 cm^{-1} と 1317.9 cm^{-1} に現われたブロードな弱い吸収を R(2) ピークとした. これらの吸収ピークの広がり, は, 赤外遷移の終状態である $J' = 3$ の分裂に起因する.

図 6.11 (a) が示すように, 時間経過に伴って, ν_3 領域における R(0) ピーク強度は著しく増加し, Q(2)_b および R(2) ピーク強度は減少した. また, P(1) および R(1) ピーク強度は $t = 0.5 \text{ h}$ まで増加し, その後, 減少した.¹⁶ 一方, 図 6.11 (b) が示すように, ν_4 領域においても同様の時間変化を観測したが, ν_4 振動モードの回転エネルギー準位の間隔はコリオリ相互作用により ν_3 振動モードの準位間隔のおよそ半分であるために, ν_3 領域に比べて吸収ピークが混在している. したがって, 以降の時間変化の定量的な解析は ν_3 領域のみとした.

¹⁶ Q(1) ピークと Q(2)_a ピークは重なり合っているために, それらの強度の時間変化は評価できなかった.

6.2.2.2 積分強度の時間依存性

ν_3 領域における各吸収ピークをガウス関数でフィッティングし、積分強度を導出した。R(0), Q(1), Q(2)_b ピークの積分強度の時間変化を図 6.12 に示す。6.1.2 項で示した Xe マトリックス中での解析と同様に、単一指数関数の式 (6.5) を用いて積分強度の時間依存性をフィッティングした。ここで、式 (6.5) は 2 種の核スピン異性体間の緩和を記述するモデルに基づいている。¹⁷ CH₄ 分子は 3 種の核スピン異性体を持つにも関わらず、凝縮系における CH₄ 分子の核スピン転換の解析には、慣習的に (2 種の核スピン異性体間の緩和を記述する) 単一指数関数が用いられてきた [17, 36, 37]。これに対しては、パラ CH₄ ($I = 0$) が関わる転換は極めて早いために観測されず、実質、オルソ CH₄ ($I = 1$) とメタ CH₄ ($I = 2$) 間の転換を観測していると説明されてきた [36]。実際、本研究でも Xe マトリックス中および 7 K 以上の相 II での CH₄ 分子の核スピン転換においては、積分強度の時間依存性は単一指数関数によってよく再現されている。¹⁸ しかし、7 K 以下の相 II (実験 A) では、それに反する結果を得た。図 6.12 中の破線で示した R(0) ピーク強度のフィッティング曲線は、プロットから逸脱していることが分かる。また、R(1) ピーク強度の時間依存性は増加と減少の両方の傾向を示しており、式 (6.5) では再現できないことは明らかである。

そこで、式 (6.5) の代わりに、3 種の核スピン異性体間の転換を記述する関数を用いて、積分強度の時間依存性を解析した。このフィッティング関数の導出については、7.4.1 項で示す。X(=R(0), R(1), Q(2)_b) 遷移の積分強度の時間変化は以下のように記述できる。

$$I_X(t) = I_{\infty X} + A_{1X}e^{-k_1 t} + A_{2X}e^{-k_2 t}, \quad (6.6)$$

$I_{\infty X}$, A_{1X} , A_{2X} は X 遷移のフィッティング係数である。本研究では、Nasu が作成した解析プログラムを用いて、R(0), R(1), Q(2)_b 遷移の積分強度を同時にフィッティングした。共通のパラメーター k_1 , k_2 と他の 9 つのパラメーター $I_{\infty X}$, A_{1X} , A_{2X} は、最小二乗法により決定した。 k_1 と k_2 を関数とした残差平方和を図 6.13 に示す。本解析は、 $0.1 \leq k_1 \leq 0.9$, $1.0 \leq k_2 \leq 3.0$ の範囲で行なった。ここで、 k_1 と k_2 の単位は時間の逆数 (h^{-1}) である。 $k_1 = 0.48 \text{ h}^{-1}$, $k_2 = 2.3 \text{ h}^{-1}$ の時、残差平方和は最小値 $9.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ をとる。図 6.12 中の実線が示すように、R(0), R(1), Q(2)_b ピーク強度の時間変化は、式 (6.6) によってよく再現することができた。一方、これらの時間変化が単一指数関数の式 (6.5) でフィッティングできないことは、 k_2 が k_1 のおおよそ 5 倍であることから妥当である。この解析結果は、5.2 K での相 II の振動回転スペクトルの時間変化が 3 種の核スピン異性体間の転換に起因することを意味する。

¹⁷ 式 (6.5) の導出は、3.4.2 項を参照のこと。

¹⁸ 6.1.2 項および 6.2.3 項を参照のこと。

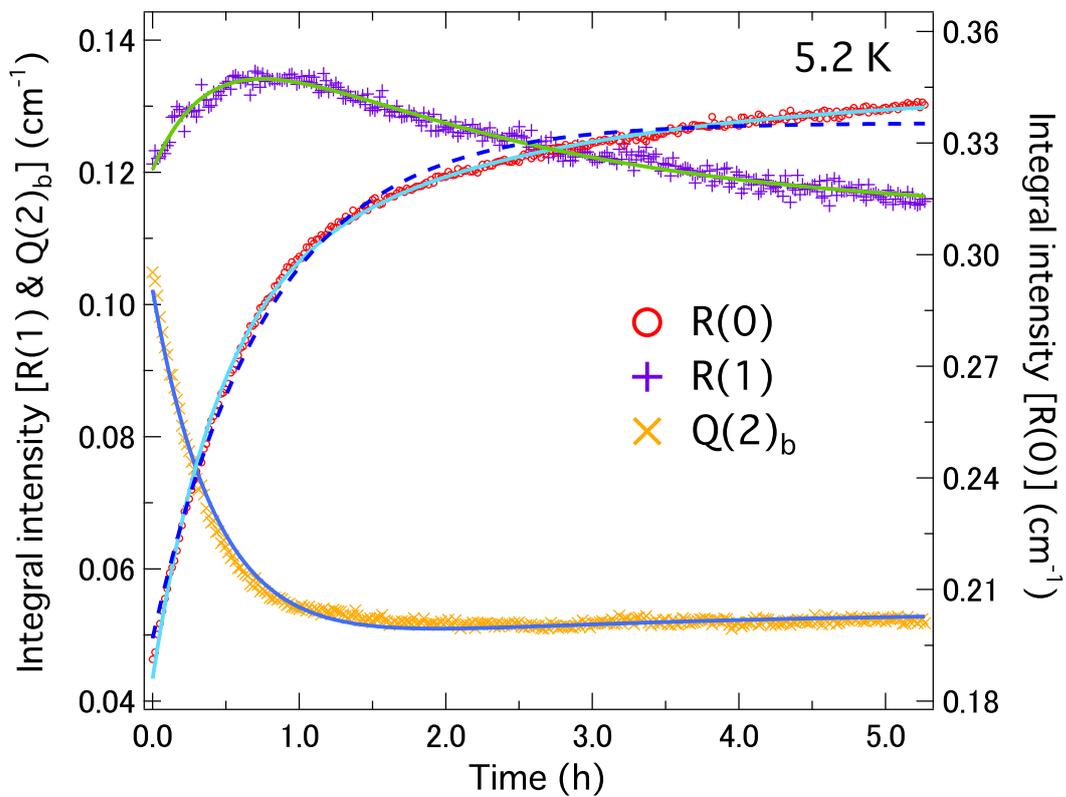


図 6.12: R(0), R(1), Q(2)_b ピークの積分強度の時間変化. 破線と実線はそれぞれ, $I(t) = I_{\infty} + Ae^{-kt}$ と $I_X(t) = I_{\infty X} + A_{1X}e^{-k_1 t} + A_{2X}e^{-k_2 t}$ のフィッティング曲線を示す.

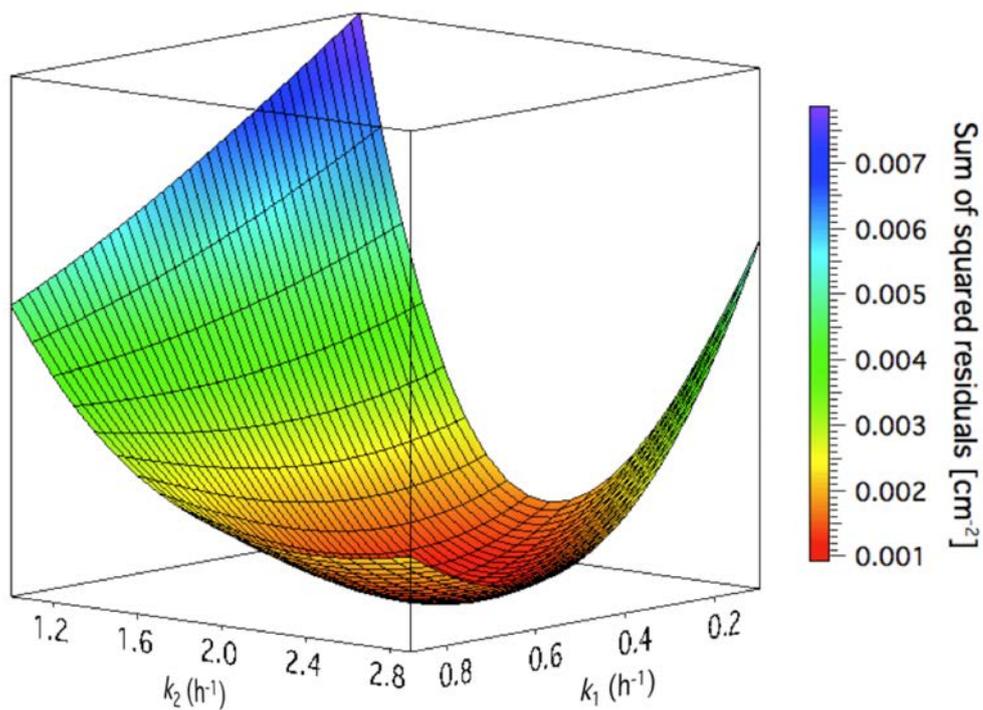


図 6.13: 式 (6.6) によるフィッティングでの残差平方和.

Yamakawa [75] によると, 3種の核スピン異性体間の転換を記述する関数には式 (6.6) の他に, 2つの関数がある.¹⁹ これらの関数による解析については, 7.4.2 項で論じる.

上記の 5.2 K での実験と同様に, 6.0 K, 6.5 K, 7.0 K でも相 II の振動回転スペクトルを測定し, それらの時間変化の解析からそれぞれ 2つの緩和率を求めた. 導出した緩和率 k_1, k_2 を表 6.10 に示す. この緩和率の温度依存性については, 7.4.3 項で議論する.

表 6.10: 7 K 以下の相 II での CH₄ 分子の緩和率 k_1, k_2 .

Temperature (K)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)
5.2	0.48	2.3
6.0	1.1	4.1
6.5	2.3	5.1
7.0	3.4	15.3

¹⁹ これらの関数については, 7.4.1 項を参照のこと.

6.2.3 核スピン緩和率の測定 (実験 B, 7 K 以上)

6.2.3.1 相 II の赤外吸収スペクトルの時間変化

本実験は 2016 年 2 月以前に行なわれたものであり、冷却系として液体ヘリウム溜め込み式のクライオスタットを使用している。²⁰ そのため、アニール後の冷却過程には、およそ 10 分程かかっている。7.0 K での ν_3 領域と ν_4 領域における相 II のアニール直後 (青点線) と 6000 秒後 (赤実線) の赤外吸収スペクトルを図 6.14 (a) と (b) に示す。²¹ 時間経過に伴って、R(0) ピーク強度が単調増加し、P(1) および R(1) ピーク強度が単調減少した。

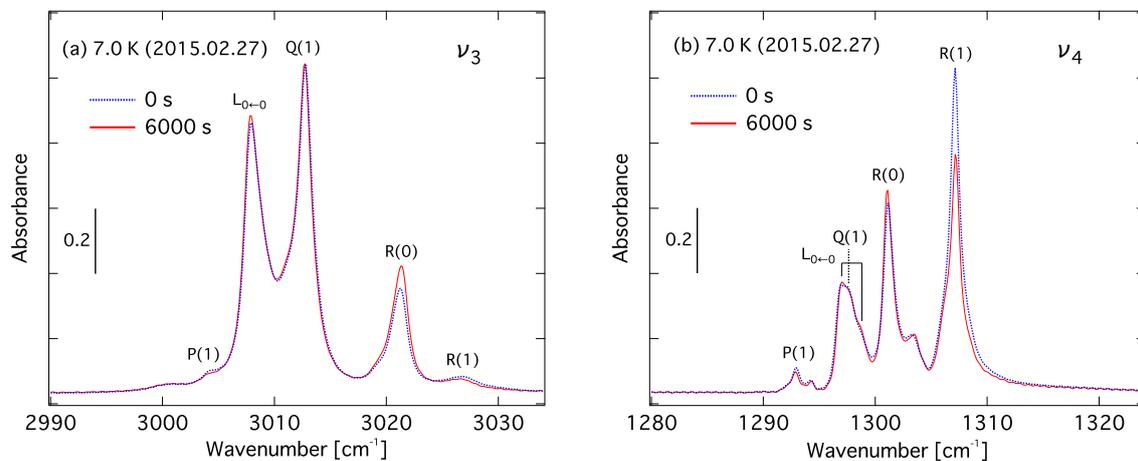


図 6.14: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域の結晶 CH₄ (相 II) の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 7.0 K, 分解能は 0.5 cm^{-1} .

6.2.3.2 積分強度の時間依存性

各ピークをガウス関数でフィッティングし、積分強度を時間に対してプロットした。一例として、7.0 K での ν_3 領域における R(0) および R(1) ピークの積分強度の時間依存性を図 6.15 に示す。これらの時間依存性を単一指数関数の式 (6.5) を用いてフィッティングし、緩和率を導出した。各ピーク強度の時間変化から導出した緩和率を表 6.11 にまとめる。

各積分強度の誤差 σ_g を考慮すると、表 6.11 に示した緩和率の誤差は 5 倍程大きくなる。それを踏まえると、P(1), R(0), R(1) ピーク強度の時間変化から導出した緩和率は、誤差の範囲でよく一致している。この結果は、本実験で測定した振動回転スペクトルの時間変化がオルソ CH₄ とメタ CH₄ 間の転換に起因することを裏付ける。7.4.3 項では、実験 A での 7 K 以下の相 II での核スピン転換の実験 (6.2.2 項を参照のこと) との比較を行なう。

²⁰ 本実験を実験 B と名付ける。

²¹ ここでは、アニール後、7.0 K に落ち着いた時点をも $t = 0$ とした。

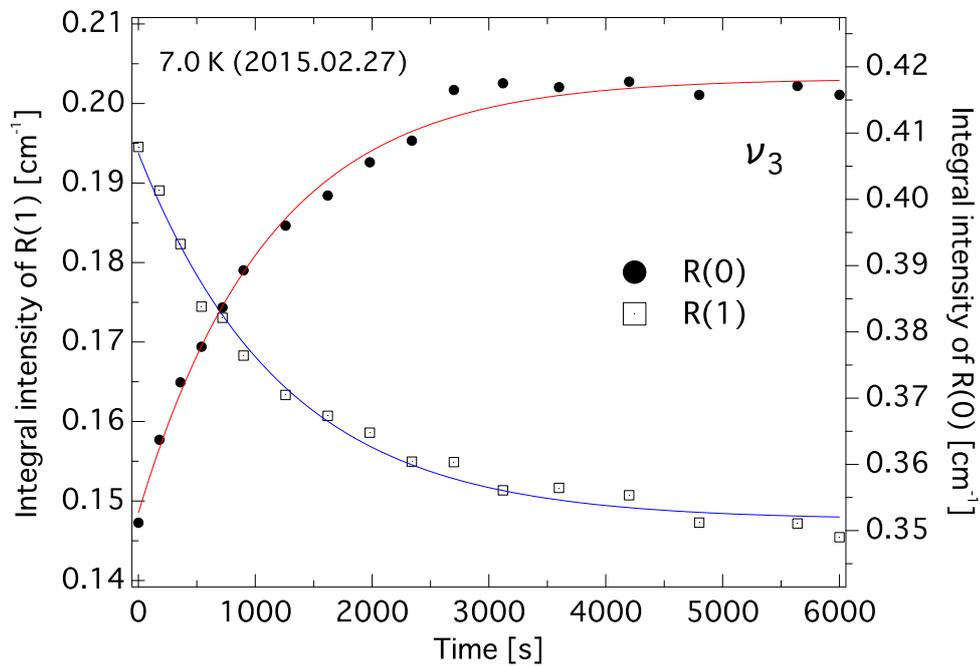


図 6.15: R(0) および R(1) ピークの積分強度の時間変化. 実線は $I(t) = I_{\infty} + [I_0 - I_{\infty}]e^{-kt}$ のフィッティング曲線を示す.

表 6.11: 7.0 K での相 II の P(1), R(0), R(1) ピーク強度の時間変化から導出した緩和率. 緩和率の誤差は, 単一指数関数によるフィッティングにおける誤差である.

Assignment	ν_3	ν_4
	k (h^{-1})	k (h^{-1})
P(1)	2.41 ± 0.45	2.33 ± 0.16
R(0)	3.24 ± 0.19	2.51 ± 0.13
R(1)	2.92 ± 0.21	2.02 ± 0.08

実験 B では 6.9–10.3 K の温度範囲でも, 上記と同様の測定と解析を行なった. 各温度での R(0) および R(1) ピークの強度の時間依存性はどれも単一指数関数に従い, 単調増加もしくは単調減少を示した. 吸収強度が弱い P(1) ピークは, 温度上昇に伴うピークの線幅の広がりのおかげで, 高温領域では検出できなかった. R(0) ピーク強度と R(1) ピーク強度の時間変化から導出した緩和率をそれぞれ, $J = 0$ と $J = 1$ を占有する分子の緩和率として扱う. 式 (6.5) のフィッティングにより導出した $J = 0$ と $J = 1$ の緩和率を図 6.16 に示す.

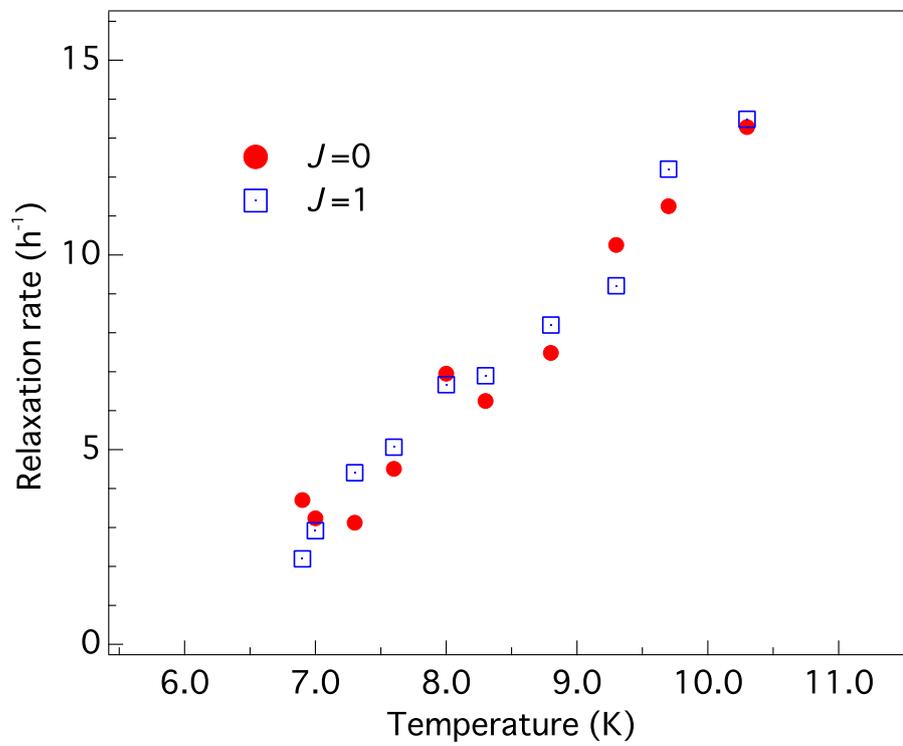


図 6.16: 6.9–10.3 K での相 II 中の R 種の核スピン緩和率の温度依存性.

6.3 結晶 CH_4 の結合音・倍音領域のピークの帰属

6.3.1 結合音・倍音領域の赤外吸収スペクトル

中赤外領域 ($1100\text{--}4700\text{ cm}^{-1}$) における 5.3 K での相 II の赤外吸収スペクトルを図 6.17 に示す. また, 図中の拡大図には $5500\text{--}6100\text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトルを示す. 結合音・倍音領域の実験では, 5.3 K に冷却した金基板上に VLV1 を通じてオリフィスから 8 分間, 室温 ($T = 293\text{ K}$) の気体 CH_4 を放出し, その後, 38 K でアニールし試料を作成した. ガスドーズ使用時の雰囲気圧力は $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ であった. 5.4.3 項の膜厚計算によれば, 本試料の膜厚は 9000 ML と概算することができる.²² すなわち, 本試料は基本音の研究で用いた試料 (1500 ML) の 6 倍も分厚いことが分かる. 試料膜厚を稼ぐことで, ν_3 および ν_4 基本音による吸収に加えて, 本来極めて弱い結合音・倍音の吸収バンドの強度を十分に得ることに成功した. 結合音・倍音による吸収ピークは, 基本音と同様に, 相 II 中の R 種の振動回転遷移と L 種の振動秤動遷移によるものである. 加えて, 2906 cm^{-1} に赤外不活性である ν_1 振動モードの吸収を観測した. これは, アニール後にも僅かに積層欠陥が残り, 一部にアモルファスな構造が存在することを示唆する.

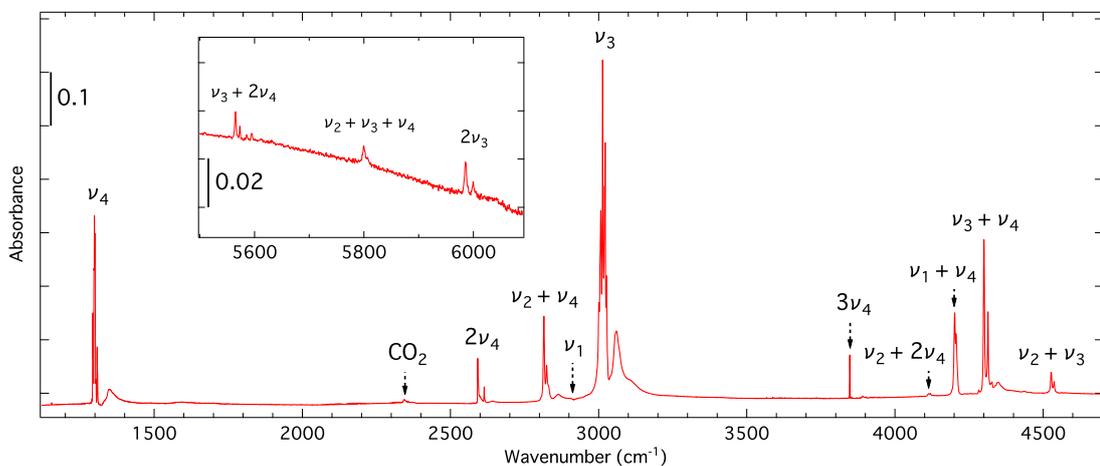
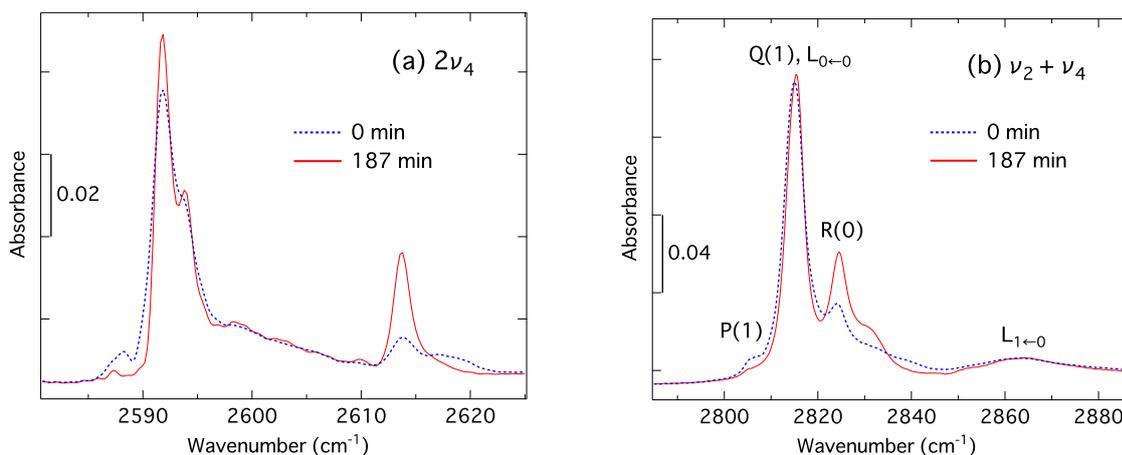


図 6.17: 中赤外領域における相 II の赤外吸収スペクトル. 拡大図には, $\nu_3 + 2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$, $2\nu_3$ 領域におけるスペクトルを示す. 基板温度は 5.3 K , 分解能は 1.0 cm^{-1} .

²² 膜厚計算に用いたパラメータは $V = 2.7 \times 10^{-4}\text{ m}^3$, $\Delta P = 3.6 \times 10^3\text{ Pa}$, $r = 5.5 \times 10^{-2}\text{ m}$ である.

6.3.2 赤外吸収スペクトルの時間変化

(a) $2\nu_4$, (b) $\nu_2+\nu_4$, (c) $3\nu_4$, (d) $\nu_2+2\nu_4$, (e) $\nu_1+\nu_4$, (f) $\nu_3+\nu_4$, (g) $\nu_2+\nu_3$, (h) $\nu_3+2\nu_4$ 領域における赤外吸収スペクトルの時間変化を図 6.18 に示す. 青点線はアニール直後, 赤実線は 187 分後のスペクトルを表わす. 図 6.18 が示すように, 各領域に回転構造を観測した. また, ν_3 および ν_4 基本音と同様に, 各吸収ピークは時間経過に伴って強度変化を示した.²³ この結合音・倍音領域におけるピークの時間依存性は, 核スピン転換を伴った回転緩和に起因する. この時間変化をもとに, ν_3 もしくは ν_4 振動モードを一つしか含まない結合音 ($\nu_2+\nu_4$, $\nu_1+\nu_4$, $\nu_2+\nu_3$) 領域におけるピークの帰属を決定した.²⁴ 一例として $\nu_2+\nu_4$ 領域では, 時間経過に伴って吸収強度が増加した 2824 cm^{-1} のピークを R(0) とし, 一方, 吸収強度が減少した 2805 cm^{-1} のピークを P(1) とした. 結合音・倍音領域における定性的な時間変化とピークの帰属は, 表 7.3 および表 7.5 にまとめる.



(次頁に続く)

²³ 7.4.4 項では, $\nu_2+\nu_4$ 領域における吸収ピークの時間変化から緩和率を導出し, 基本音領域で求めた値との比較を行なう.

²⁴ 複数の ν_3 および ν_4 振動モードを含む結合音・倍音のスペクトル構造は, 振動回転相互作用により複雑になる. 詳しくは, 2.3 節を参照のこと.

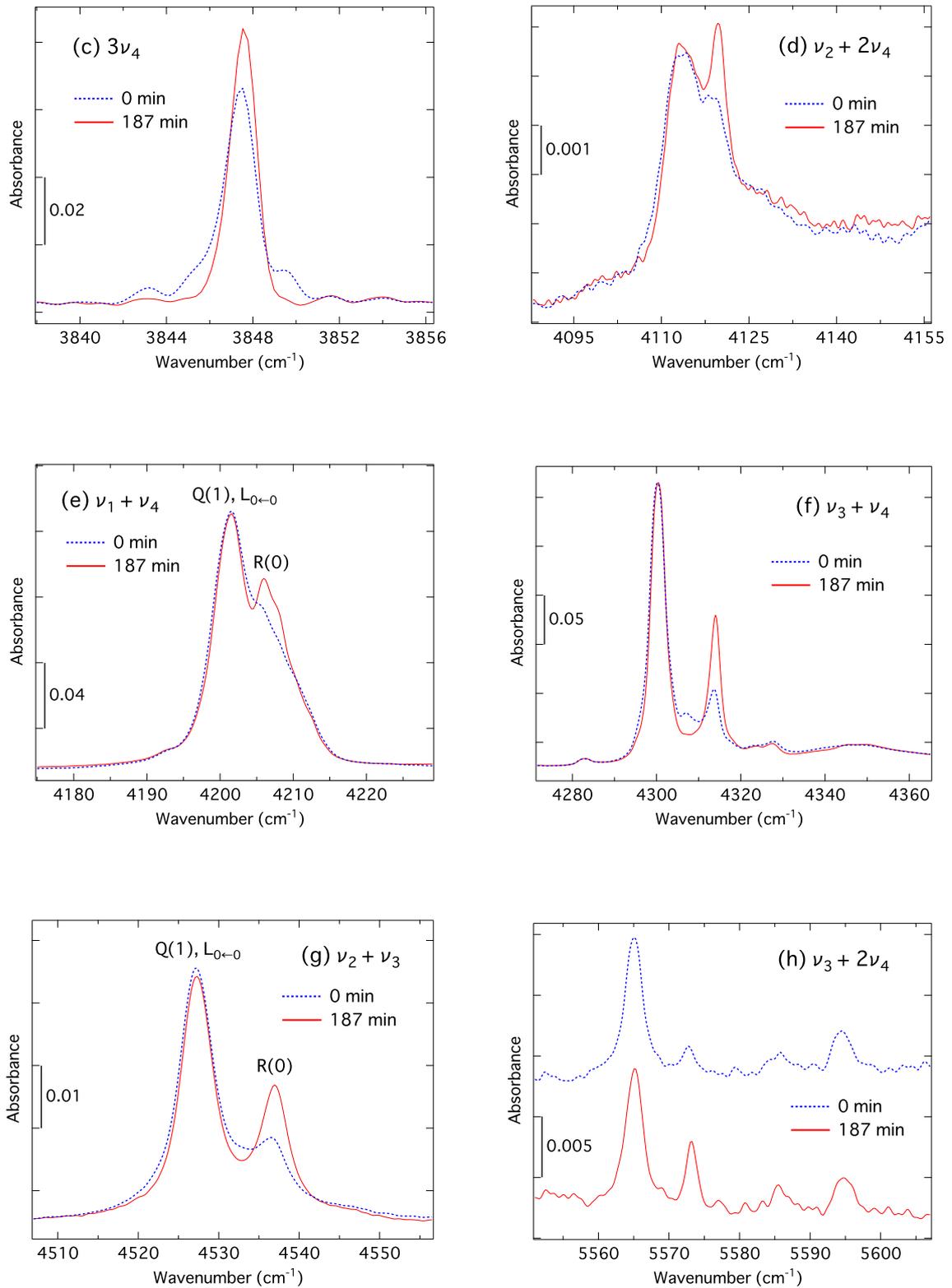
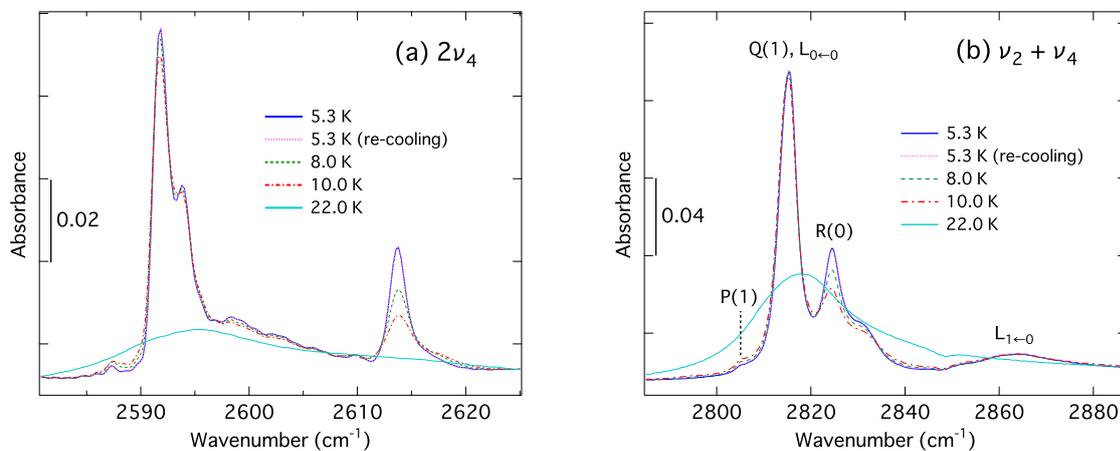


図 6.18: (a) $\nu_2 + \nu_4$, (b) $\nu_2 + 2\nu_4$, (c) $\nu_1 + \nu_4$, (d) $\nu_3 + \nu_4$, (e) $\nu_2 + \nu_3$, (f) $\nu_3 + 2\nu_4$ 領域における相 II の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 5.3 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

6.3.3 赤外吸収スペクトルの温度依存性

5.3 K, 8.0 K, 10.0 K, 22.0 K, 5.3 K(re-cooling) での結合音・倍音領域における赤外吸収スペクトルを図 6.19 に示す.²⁵ 本実験のスペクトル測定は、各温度での核スピン緩和の時定数 $1/k$ のおよそ 2 倍の時間が経過した後、すなわち、回転状態の分布が熱平衡値にほぼ収束している状態で行なった。5.3–10.0 K の温度範囲では、温度上昇に伴って、スペクトル構造をほとんど変えることなく、吸収ピークは強度変化を示した。²⁶ 一例として $\nu_2 + \nu_4$ 領域では、5.3 K, 8.0 K, 10.0 K の順に、R(0) ピーク強度は減少し、一方、P(1) ピーク強度は増加した。これは、 $J = 0$ と $J = 1$ の占有数の分布が温度とともに推移したことに起因する。²⁷ 他の結合音・倍音領域における吸収ピークの温度依存性は、表 7.3 および表 7.5 にまとめる。

22.0 K では各領域において回転構造が消滅し、代わりに一つのブロードな吸収が現われた。この変化は、相 II から相 I への相転移に起因する。また、re-cooling のスペクトルは同じ温度 (5.3 K) で 1 回目に測定したものと同一形状であった。この吸収ピークの可逆性は、上記のピーク強度の温度依存性が熱拡散や昇華に依るものではないことを確かにする。



(次頁に続く)

²⁵ 5.3 K でのスペクトルを測定した後、試料を一時的に 7.0 K に昇温し、再び 5.3 K に戻し測定したスペクトルを re-cooling と名付ける。

²⁶ 一部の吸収ピークは、ピークの重なり合いのせいで、吸収強度の温度変化をほとんど示さなかった。

²⁷ 詳しくは、7.1.2 項を参照のこと。

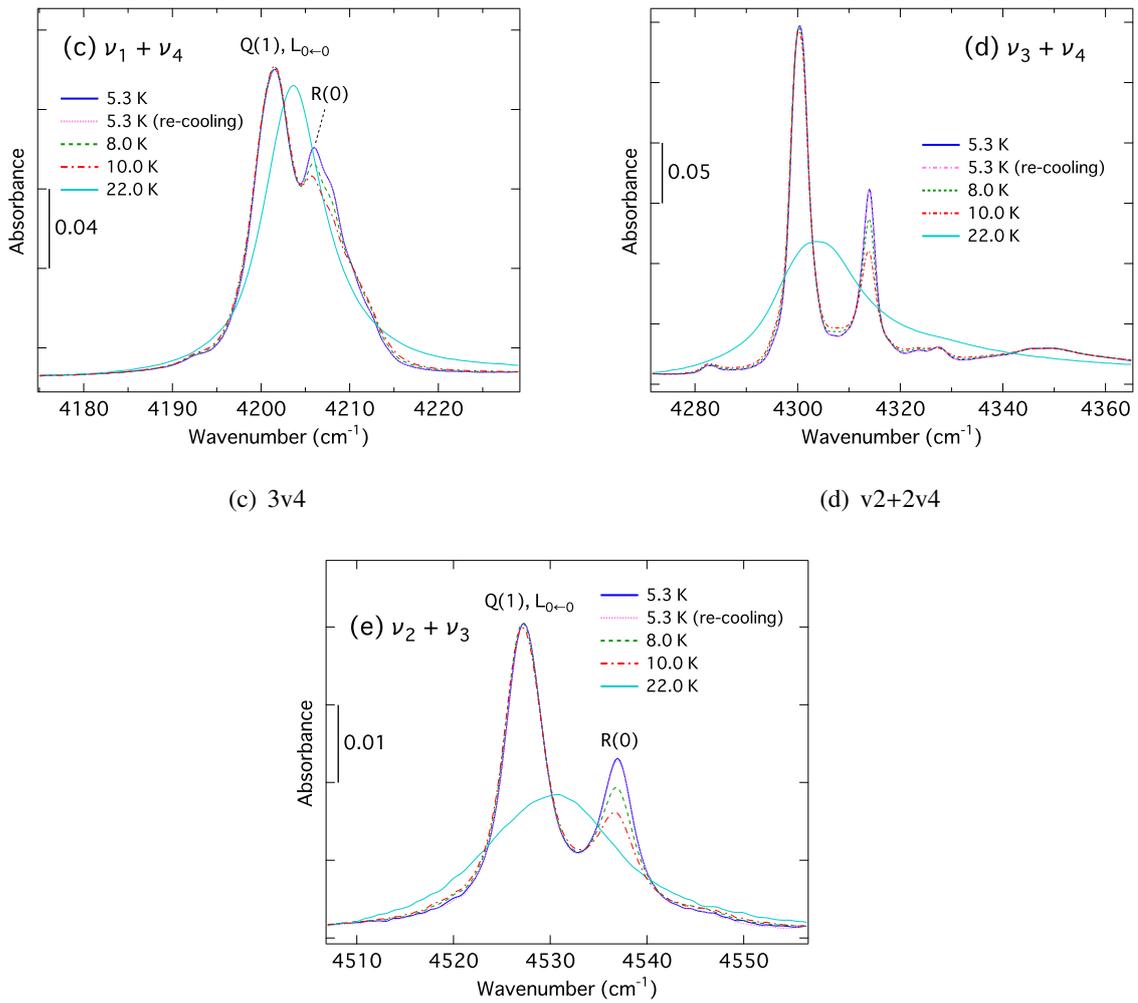


図 6.19: (a) $2\nu_4$, (b) $\nu_2 + \nu_4$, (c) $\nu_1 + \nu_4$, (d) $\nu_3 + \nu_4$, (e) $\nu_2 + \nu_3$ 領域における相 II の赤外吸収スペクトルの温度依存性. 分解能は 1.0 cm^{-1} .

第 7 章

考察

7.1 ピークの帰属

赤外吸収ピークの帰属を明らかにすることは、赤外分光スペクトルの解析に欠かせない要素である。分子はそれぞれ固有の振動・回転エネルギーを持つため、吸収ピークの波数から分子種および分子の状態を特定することができる。また、吸収ピークの強度は各エネルギー準位を占有する分子数に比例するため、波数に加えて、吸収強度もピークの帰属の指標となる。結晶 CH_4 の赤外分光測定の前研究では、帰属の根拠として、ピーク波数と吸収強度が用いられてきた [5, 76–78]。一方、本研究では、吸収強度の時間変化に注目し、相 II の基本音および結合音・倍音領域におけるピークの帰属を決定した。この時間変化は、核スピン転換を伴う回転緩和に由来するものであり、帰属の強い根拠となる。本節では、ピークの帰属の判断および帰属に関する前研究との比較を示す。

7.1.1 結晶 CH_4 の基本音領域

5.2 K での ν_3 および ν_4 振動領域における R 種の振動回転遷移と L 種の振動秤動遷移による吸収ピークの波数とその帰属を表 7.1 にまとめる (赤外スペクトルは図 6.11 を参照のこと)。表 7.1 には、Q(1) もしくは $L_{0 \leftarrow 0}$ を基準とした各ピークの波数差も併せて記載する。波数差としては、本研究で観測した吸収ピークに基づく実測値と Kobashi らによる計算値 [47] を示す。

本実験では、試料を 25 K から 5.2 K に数秒で急冷することで、一時的に回転準位の占有数の非平衡分布を作り出した (6.2.2 項を参照のこと)。この非平衡状態が測定温度 (本実験では 5.2 K) での平衡状態に推移していく様子を観察したものが図 6.11 である。5.2 K と 25 K での熱平衡時の $a \sim g$ 準位の占有数 n_i ($i = a, b, c, d, e, f, g$) の比を表 7.2 にまとめ

表 7.1: ν_3 および ν_4 振動領域における結晶 CH_4 (相 II) の赤外吸収ピークの波数, $Q(1)/L_{0\leftarrow 0}$ ピーク (R 種/L 種) と各ピークの波数差. 単位は cm^{-1} .

The present result			Theory [47]	Previous result [5]	
Assignment	Wavenumber	$X - Q(1), L_{0\leftarrow 0}$	$X - Q(1), L_{0\leftarrow 0}$	Assignment	Wavenumber
(P(2))	3000.7	-11.6	-12.0	P(2) ^a	2999.4
P(1)	3004.1	-8.2	-8.6	P(1)	3004.0
Q(1), Q(2) _a	3012.3	0	0, -0.1	Q(1)	3011.0
Q(2) _b	3018.1	5.8	7.7		
R(0)	3021.3	9.0	8.5	R(0)	3020.3
R(1)	3026.7	14.5	12.8	R(1)	3026.4
R(2)	3034.6	22.3			
	3040.1				
$L_{0\leftarrow 0}$	3007.9	0	0	$L_{0\leftarrow 0}$	3008.5
$L_{1\leftarrow 0}$	3059.8	51.8	48.5	$L_{1\leftarrow 0}$	3055.0

The present result			Theory [47]	Previous result [5]	
Assignment	Wavenumber	$X - Q(1), L_{0\leftarrow 0}$	$X - Q(1), L_{0\leftarrow 0}$	Assignment	Wavenumber
				P(2) ^a	1286.0
				P(1)	1289.3
				Q(2) ^a	1290.1
P(1)	1292.8	-4.7	-4.9	Q(1)	1292.9
P(2)	1294.2	-3.3	-4.7		1294.1
Q(1), Q(2)	1297.5	0	0, -0.2	R(0)	1296.9
	1298.7				
	1300.0				
R(0)	1301.0	3.5	5.0	R(1)	1301.3 ^b
	1302.1				
R(0)	1303.4	5.9	5.0		1303.0
	1304.4				
Q(2)	1306.1	8.5	9.4		1305.0
R(1)	1307.3	9.8	9.9	Q(2) ^a	1307.0
	1308.2				
Q(2)	1317.9	20.4	16.0		
$L_{0\leftarrow 0}$	1297.5	0	0	$L_{0\leftarrow 0}$	1301.3
$L_{1\leftarrow 0}$	1346.7	49.2	49.7	$L_{1\leftarrow 0}$	1348.0

^aAssigned by Kobashi et al. [47].

^bHidden under the $L_{0\leftarrow 0}$ peak.

る.¹ ここで, a, b, c, d, e, f, g 準位はそれぞれ, R 種の回転エネルギー準位 $J = 0, J = 1, J = 2 (I = 0), J = 2 (I = 1), J = 2 (I = 1), J = 3 (I = 1), J = 3 (I = 2)$ に対応している (回転準位のラベル付けは 3.2 節を参照のこと). O サイトの結晶場の下では, c 準位と d 準位の縮退および f 準位と g 準位の縮退は解けないが, ここでは核スピン異性体の準位を区別する.

表 7.2: 各温度での熱平衡時の回転準位 $a \sim g$ の占有数比 (%).

T (K)	n_a $J=0$	n_b $J=1$	n_c $J=2 (I=0)$	n_d $J=2 (I=1)$	n_e $J=2 (I=1)$	n_f $J=3 (I=1)$	n_g $J=3 (I=2)$
5.2	86	13	0.28	0.28	0.048	0.00039	0.0020
25	29	32	10	10	9.8	1.5	7.5

ピークの吸収強度が赤外遷移の始状態の占有数に比例することを考えると, 時間経過に伴って単調増加する吸収ピークは $J = 0$ からの振動回転遷移に由来し, 単調減少する吸収ピークは $J = 2$ からの振動回転遷移に由来する.² 一方, $J = 1$ の占有数の時間変化は, 準位間の緩和速度の大小関係に依存する. 実際, 本研究では ν_3 スペクトルの解析から 3 種類の積分強度の時間依存性を得た (図 6.12 を参照のこと). 1 つ目は単調増加, 2 つ目は単調減少, 3 つ目は一旦増加しその後減少する傾向を示した. 一方, ν_4 スペクトルではおよそ 15 cm^{-1} の間に多数の吸収ピークが混在しており, その時間変化の解析は困難であった. そのため, ν_4 領域では定性的な時間変化を参考にして, 暫定的なピークの帰属を決定した. 具体的には, 時間経過に伴って単調増加を示した $3021.3 \text{ cm}^{-1}, 1301.0 \text{ cm}^{-1}, 1303.4 \text{ cm}^{-1}$ のピークを R(0) によるものとし, 単調減少を示した $3018.1 \text{ cm}^{-1}, 1306.1 \text{ cm}^{-1}, 1217.9 \text{ cm}^{-1}$ のピークを Q(2), 3034.6 cm^{-1} をピークを R(2) とした.³ また, 一旦増加しその後減少するような時間依存性を示した $3004.1 \text{ cm}^{-1}, 1292.8 \text{ cm}^{-1}$ のピークを P(1), $3026.7 \text{ cm}^{-1}, 1307.3 \text{ cm}^{-1}$ のピークを R(1) とした.³ ここで, ν_4 領域において 2 つの R(0) ピークが 2.4 cm^{-1} 差で現われたが, これは R 種の回転準位の M の縮退が解けたことに起因すると推量した.⁴ 一方, ν_3 領域では R(0) ピークは 1 つしか観測されなかった. ν_3 振動モードの吸収ピークの線幅が ν_4 振動モードに比べて 2 倍ほど大きいことから, もう 1 つの R(0) ピークは 3021.3 cm^{-1} のピークの下に埋もれていると判断した. Q(1) ピークは赤外遷移の前後で回転の量子数が増えない遷移による吸収であるため, Q(2) ピークや $L_{0 \leftarrow 0}$ ピー

¹ これらの占有数比は, 準位の縮重度と Boltzmann 分布をもとに算出した.

² $J=3 (I=1)$ の占有数は無視できるほど少ない. また, $J=3 (I=2)$ から $J=0 (I=2)$ への同一の核スピン異性体間の遷移は極めて速い. そのため, ここでは $J=3$ からの緩和は考えない.

³ Q(2) と R(2) ピークの区別および P(1) と R(1) ピークの区別は, ピーク波数の相対位置をもとに決定した.

⁴ この準位の分裂については, 7.5 節で論じる.

クと波数がほぼ一致する。よって、これらのピークは吸収強度の時間変化から帰属を決定することができない。そこで、次に、吸収ピークの波数間隔をもとに帰属を補完する。

気相での基本音の P(1), Q(1), R(0), R(1), R(2) ピークは, $\Delta B (= B_0 - B_1) = 0$ と仮定した場合, 低波数側から順に $2B_0(1 - \zeta_i)$ の等間隔で現われる。 ν_3 領域と ν_4 領域で吸収ピークの間隔が異なるのは, ν_3 モードと ν_4 モードのコリオリ結合定数 ζ_3 と ζ_4 の違いに起因する。⁵ しかし, 凝縮系では周囲の分子から受ける摂動により一部の準位の縮退が解け, 吸収ピークの間隔は僅かにずれる。そこで, 本研究では O サイトの結晶場の効果を考慮した詳細な回転準位の理論計算 [47] を参考に, R 種のピークの帰属を決定した。一方, $L_{0 \leftarrow 0}$ 遷移は赤外吸収に伴って秤動の量子数が増えないことから, $L_{0 \leftarrow 0}$ ピークは R 種の Q(1) ピークとほぼ同じ波数に現われるはずである。⁶ また, Yamamoto らは, 理論計算により, 秤動の基底状態と第一励起状態のエネルギー差が $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ であることを報告している [4]。よって, $L_{0 \leftarrow 0}$ ピークからおよそ 50 cm^{-1} 高波数側に検出されたブロードな吸収ピークを L 種の $L_{1 \leftarrow 0}$ とした。以上により, ν_3 および ν_4 領域におけるピークの帰属を決定することができた (表 7.1 を参照のこと)。⁷

Chapados らは 9 K での相 II の赤外吸収スペクトルを観測し, ν_3 および ν_4 領域における吸収ピークの帰属を決定した [5]。赤外スペクトルを図 7.1 に, 吸収ピークの波数とその帰属を表 7.1 に示す。スペクトルおよびピークの帰属に関して, 本研究と先行研究の結果を比較する。初めに, スペクトルについて考察する。先行研究のスペクトル (図 7.1) に比べて, 本研究のスペクトル (図 6.11) では, ν_3, ν_4 両領域で吸収ピークの分離がよりはっきりと観測された。以下に具体的なスペクトルの相違を列挙する。 ν_3 領域において, 先行研究では 3008.5 cm^{-1} のピークの肩に検出された 3011 cm^{-1} のピークを, 本研究では分離して観測した。 ν_4 領域において, 先行研究では $1303.0 \text{ cm}^{-1}, 1305.0 \text{ cm}^{-1}, 1307.0 \text{ cm}^{-1}$ のピークは 1301.3 cm^{-1} のピークの肩として現われたが, 本研究ではそれらを顕著な吸収ピークとして分離して観測した。加えて, 本研究でアニール温度からの急冷直後に検出した 3018.1 cm^{-1} (Q(2)_b), 3034.6 cm^{-1} (R(2)), 1317.9 cm^{-1} (Q(2)) のピークは, 先行研究では報告されていない。以上のスペクトル形状の差異は, アニール条件による結晶性および試料の膜厚の違いに起因すると考えられる。本研究では, 相 II のスペクトルの形状が膜厚に依存し変化することを明らかにした。赤外吸収スペクトルの膜厚依存性については, 付録 D で述べる。

次に, ピークの帰属について考察する。表 7.1 に示すように, ν_3 領域では, 本研究で決定

⁵ 先行研究から導出されたコリオリ結合定数はそれぞれ, $\zeta_3 = 0.05583, \zeta_4 = 0.46418$ である [71]。

⁶ 2つのピークの僅かなずれは, 以下の2つの要因によって生じる。1つ目は, コリオリ相互作用により R 種の振動が基準振動からずれること (2.3 節を参照のこと)。2つ目は, L 種の秤動基底状態は, 2 cm^{-1} 以内に4つのトンネル準位を持つこと (3.2 節を参照のこと)。

⁷ ただし, ν_3 領域の P(2) ピークは, その吸収強度の時間変化が不明瞭であることから暫定的なものとする。

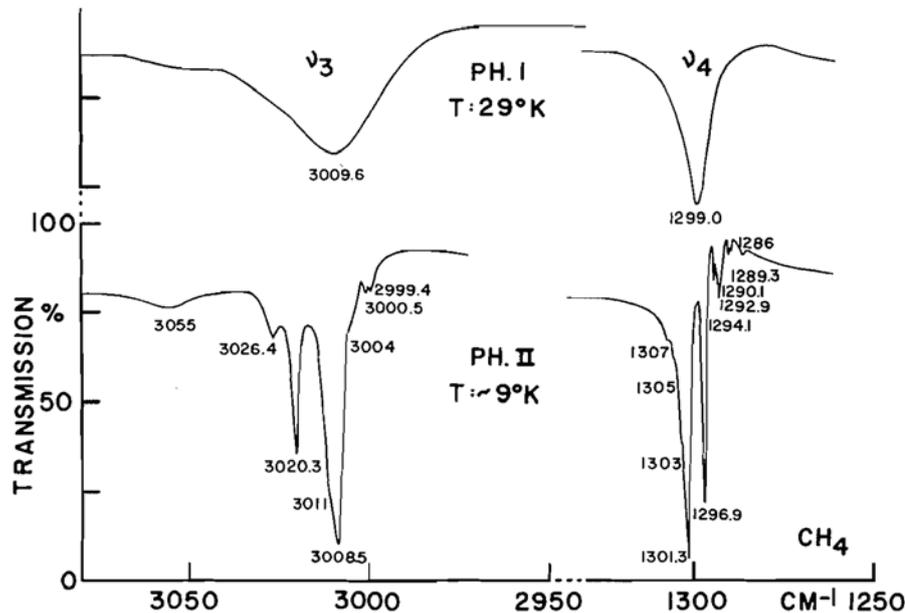


図 7.1: 29 K での相 I (上) および 9 K での相 II (下) の赤外吸収スペクトル [5]. 分解能は $\leq 0.8 \text{ cm}^{-1}$.

した帰属は先行研究のものと一致している. 一方, ν_4 領域では, R 種のピークの帰属に違いが見られる. この相違は, ピークの帰属の根拠が異なることに起因する. 本研究では吸収強度の時間変化と波数間隔をもとに帰属を決定したのに対して, Chapados らは回転の平衡状態での吸収強度比をもとにピークの帰属を判断した [5]. 彼らは, 回転および秤動の基底状態からの遷移は相対的に強い吸収を示すという考えから, 吸収強度の大きい 1296.9 cm^{-1} と 1301.3 cm^{-1} のピークをそれぞれ, R(0) と $L_{0\leftarrow 0}$ とした. しかし, 本研究のスペクトルの時間変化を見てみると, 時間経過に伴って, (1296.9 cm^{-1} に対応する) 1297.5 cm^{-1} のピークの強度は変化せず, (1301.3 cm^{-1} に対応する) 1301.0 cm^{-1} のピークの強度は単調増加した. これらの時間依存性はどちらも, 先行研究の帰属から予想される振舞いと一致しない. また, $L_{0\leftarrow 0}$ ピークは Q(1) ピークとほぼ同じ波数に現われるはずであるが, 先行研究の帰属では 8.4 cm^{-1} も離れている. これらの事実から, Chapados らが決定した帰属は誤りであると結論できる. 加えて, 本研究では, 回転の平衡状態での赤外吸収スペクトルの形状が試料の膜厚に依存して変化することを経験的に見出した.⁸ この結果は, 平衡状態での吸収強度比がピークの帰属の根拠としては適当ではないことを示唆する. 本研究の基準で, Chapados らの ν_4 スペクトルの帰属を見直すと, P(1) は 1294.1 cm^{-1} , Q(1) と $L_{0\leftarrow 0}$ は 1296.9 cm^{-1} , R(0) は 1301.3 cm^{-1} , R(1) は 1307 cm^{-1} のピークとなる.

⁸ スペクトルの膜厚依存性については, 付録 D を参照のこと.

7.1.2 結晶 CH₄ の結合音・倍音領域

2.3 節で述べたように、結合音・倍音に関わる励起準位はコリオリ相互作用によって3つ以上の副準位に分裂する。 ν_3 もしくは ν_4 振動モードを一つしか含まない結合音では、励起準位は3つの副準位に分裂するが、赤外選択律から許容遷移の数は基本音のものと変わらない。すなわち、原則、P(1), Q(1), R(0), R(1) ピークはそれぞれ1つずつ現われる。⁹ 本研究においてこの結合音に該当するのは、 $\nu_2 + \nu_4$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$ 振動モードである。図 6.18 と図 6.19 に示した各振動領域における吸収ピークの波数とその帰属を表 7.3 にまとめる。

表 7.3: 結晶 CH₄ (相 II) の赤外スペクトルの結合音領域 ($\nu_2 + \nu_4$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$) におけるピークの波数, 帰属, 吸収強度の時間および温度依存性。

Mode	The present data				Previous data ^b	
	Wavenumber ^a (cm ⁻¹)	Assignment	Time-dep.	Temp.-dep.	Wavenumber ^a (cm ⁻¹)	Assignment
$\nu_2 + \nu_4$	—				2794 w	P(1)
	2805 w, sh	P(1)	↘	↗	2805 sh	Q(1)
	2815 s	Q(1), L _{0←0}	↘		2814.5 s	L _{0←0}
	—				2816.5 sh	R(0)
	2824 m	R(0)	↗	↘	2824 m	R(1)
	2831 sh				2831 sh	Q(1)+S ₀ (0)
	2864 br	L _{1←0}			2864 br	L _{1←0}
$\nu_1 + \nu_4$	4193 vw, br				—	
	4202 s	Q(1), L _{0←0}	↘		4203 (4201) ^c	L-species ^c
	4206 m	R(0)	↗	↘	—	
	4208 sh		↘		—	
$\nu_2 + \nu_3$	4527 s	Q(1), L _{0←0}	↘		4527 (4527) ^c	L-species ^c
	4537 m	R(0)	↗	↘	4536	
	4561 vw, br				—	
	4576 vw, br	L _{1←0}			—	

^as = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder, br = broad.

^bBaciocco et al. [76, 77].

^cCalvani et al. [78].

⁹凝縮系では、結晶場の効果によって準位の縮退が解けることがあるため、P(1), Q(1), R(0), R(1) ピークがそれぞれ2つ以上現われる場合もある。

基本音の場合と同様に、初めに吸収ピークの時間変化をもとに帰属を決定した。図 6.18 より各結合音領域 ($\nu_2+\nu_4$, $\nu_1+\nu_4$, $\nu_2+\nu_3$) で、時間経過に伴い強度の単調増加を示すピークが 1 つずつ現われた。前項で議論したように、これらの吸収ピークは R(0) によるものであることが分かる。一方、単調減少を示すピークは各領域で 1 つもしくは 2 つずつ現われたが、基本音領域で観測されたような一旦増加しその後減少する振舞いを示すピークは現われなかった。基本音の場合に当てはめれば、前者が $J = 2$ からの遷移に、後者が $J = 1$ からの遷移に対応する。しかし、5.3 K での回転準位の占有数を考慮すると (表 7.4 を参照のこと), $J = 2$ からの遷移の吸収よりも $J = 1$ からの遷移の吸収が強く現われるはずである。そのため、単調減少を示したピークを $J = 1$ からの遷移によるものと判断した。¹⁰ 以上より、 2824 cm^{-1} , 4206 cm^{-1} , 4537 cm^{-1} のピークを R(0) によるものとし、 2805 cm^{-1} のピークを P(1) とした。Q(1) ピークの帰属は、R(0) ピークとの相対位置から決定した。また、 $L_{0\leftarrow 0}$ ピークと $L_{1\leftarrow 0}$ ピークについても、基本音と同様に、波数間隔を帰属の根拠とした。

結合音・倍音領域の実験では、吸収ピークの時間依存性に加えて、温度依存性の解析も行った。以下にその詳細を示す。5.3 K, 8.0 K, 10.0 K での熱平衡時の回転準位 $a \sim g$ の占有数比を表 7.4 にまとめる (回転準位のラベル付けは 3.2 節を参照のこと)。5.3–10.0 K の範囲で占有数比の変化が顕著に表れるのは、 a 準位 ($J = 0$) と b 準位 ($J = 1$) である。図 6.19 が示すように、温度上昇に伴って、R(0) ピークの強度は減少し、P(1) ピークの強度は増加した。この結果は、表 7.4 に示した占有数比の移り変わりと一致している。つまり、この温度依存性は、本研究での吸収強度の時間変化に基づくピークの帰属の妥当性を確認するものである。

表 7.4: 各温度での熱平衡時の回転準位 $a \sim g$ の占有数比 (%)。

T (K)	n_a $J=0$	n_b $J=1$	n_c $J=2$ ($I=0$)	n_d $J=2$ ($I=1$)	n_e $J=2$ ($I=1$)	n_f $J=3$ ($I=1$)	n_g $J=3$ ($I=2$)
5.3	85	14	0.31	0.31	0.056	0.00049	0.0024
8.0	70	26	1.8	1.8	0.66	0.020	0.10
10.0	61	31	3.3	3.3	1.6	0.079	0.40

Baciocco らと Calvani らは $\sim 13\text{ K}$ での相 II の赤外吸収スペクトルを観測し、結合音・倍音領域における吸収ピークの帰属を決定した [76–78]。先行研究の吸収ピークの波数とその帰属を表 7.3 および表 7.5 に示す。以下、本研究と先行研究の結果を比較する。スペクトルに関しては、 $2\nu_4$, $\nu_2+\nu_4$, $\nu_3+\nu_4$ 領域では、先行研究と本研究の吸収バンドは、ほとんど

¹⁰ 結合音・倍音の吸収強度は基本音に比べて 1 桁ほど小さいため、 $J = 2$ からの遷移による吸収は判別しづらい。

同じ形状を示した. 一方, $3\nu_4$, $\nu_2+2\nu_4$, $\nu_1+\nu_4$, $\nu_2+\nu_3$, $\nu_3+2\nu_4$, $2\nu_3$ 領域では, 先行研究で分離されていない吸収ピークを新たに観測した. 次に, ピークの帰属について考察する. 表 7.3 より, 本研究での $\nu_2+\nu_4$ 領域におけるピークの帰属は, R 種に関して先行研究と一致していないことが分かる. Baciocco らは, 回転の平衡状態での吸収強度比をもとに帰属を決定しており, 吸収強度の時間依存性については議論していない. そこで, 本研究で観測した吸収ピークを参考にして, 時間変化および温度変化の観点から彼らのピークの帰属の妥当性を検証する. ここで, 2824 cm^{-1} のピークに注目すると, このピークの強度は時間経過に伴って増加し, 一方, 温度上昇に伴って減少した. これらの振舞いはどちらも, $J=0$ からの遷移, すなわち, R(0) であることを示唆するが, 先行研究ではこのピークを R(1) によるものと判断している. よって, 時間依存性と温度依存性の観点から, 彼らのピークの帰属は正しくないことが分かる. 加えて, 先行研究では 2831 cm^{-1} のピークを二重遷移の Q(1)+S₀(0) によるものとしている. ここで, Q(1)+S₀(0) は, 一つの分子の Q(1) 振動回転遷移と隣接した別の分子の S₀(0) 純回転遷移から成る二重遷移を意味する. しかし, 相 II 中では R 種が隣り合って局在することがないために, このモデルでは二重遷移は起こらない. 実際, 基本音でもこの二重遷移による吸収は観測されていない. したがって, $\nu_2+\nu_4$ 領域における R 種のピークの帰属に関しては, 本研究で決定した吸収強度の時間変化に基づく帰属の方が信頼性が高いと結論できる. また, $\nu_1+\nu_4$ および $\nu_2+\nu_3$ 領域におけるピークの帰属は過去に報告された例はなく, 本研究が初めてである.

表 7.5: 結晶 CH₄ (相 II) の赤外吸収スペクトルの複数の ν_3 および ν_4 モードを含む結合音・倍音領域におけるピークの波数, 帰属, 吸収強度の時間および温度依存性.

Mode	The present data			Previous data ^b	
	Wavenumber ^a (cm ⁻¹)	Time-dep.	Temp.-dep.	Wavenumber ^a (cm ⁻¹)	Assignment
$2\nu_4$	2578 w			2578 w	P(1)
	2587 w	↘	↗	2588 sh	Q(1)
	2592 s	↗	↘	2591.5 s	L _{0←0}
	2594 m	↘		2594.0 sh	R(0)
	2597 br			2599 sh	R(1)
	2610 vw			—	
	2614 m	↗	↘	2614 m	Q(1)+S ₀ (0)
	2618 sh	↘		—	
	2643 br			2641 br	L _{1←0}
$3\nu_4$	3843 w	↘		—	
	3846 sh	↘		—	
	3848 s	↗	↘	3847	
	3850 sh	↘		—	
	3891 m			3892	
$\nu_2+2\nu_4$	4113 m			4113 m	
	4120 m	↗		—	
$\nu_3+\nu_4$	4283 w		↗	4283 w	P(1)
	4300 s	↘		4300±4 s	Q(1), R(0), L _{0←0}
	4307 w	↘		—	
	4314 m	↗	↘	4314 m	R(1)
	4323 sh, br	↗		4324 m, br	Q(1)+S ₀ (0)
	4328 w	↘	↗	—	
4349 br	↘	↗	4348 br	L _{1←0}	
$\nu_3+2\nu_4$	5565 s			5563 s	
	5573 m	↗		—	
	5586 w			5585 s	
	5595 m			5594.5 m	
$\nu_2+\nu_3+\nu_4$	5799 m			5801 s	
$2\nu_3$	5986 m			5987 s	
	5990 sh			—	
	6000 w			—	

^as = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder, br = broad.

^bReferences [76–78].

7.2 凝縮系での CH₄ 分子の振動数

7.2.1 マトリックス依存性

Volkenstein [79] と Buckingham [80] は、凝縮系での溶質分子 (2 原子分子に限る) の振動数シフトの理論的なモデルを提唱した. 彼らのモデルによれば, マトリックスシフト $\Delta\nu$ は, 平衡位置での溶質分子と溶媒分子の相互作用ポテンシャル U_{gm} に比例する. また, U_{gm} は, 以下のように近似することが出来る.

$$\Delta\nu \propto U_{\text{gm}} \approx \sqrt{U_{\text{gg}}U_{\text{mm}}} \quad (7.1)$$

U_{gg} は溶質分子間のポテンシャル, U_{mm} は溶媒分子間のポテンシャルを表わす. Kihara によると, この U_{mm} は溶媒の臨界温度 T_c におおよそ比例する [81]. 以上より, 溶質分子の $\Delta\nu$ は溶媒の臨界温度 T_c の平方根に近似的に比例することが分かる [66, 82]. また, この $\Delta\nu$ と T_c の関係は, 希ガスマトリックス中の OH 基を含むクラスター [83], CO₂ 分子 [84], 水クラスター [66, 85] の赤外分光実験でも報告されている. 本研究では, 多原子分子である CH₄ 分子および CD₄ 分子を溶質分子として, T_c に対する $\Delta\nu$ の関係を調べた.

表 6.4 と表 6.8 に示した希ガスマトリックス中の CH₄ および CD₄ の $\Delta\nu$ を $Q(1)_g$ で割った相対値 $\Delta\nu/Q(1)_g$ と, マトリックスの臨界温度の平方根 $\sqrt{T_c}$ の関係を図 7.2 に示す. ここで, 固体 Ar, Kr, Xe の $\sqrt{T_c}$ はそれぞれ, 13.07 K^{1/2}, 14.51 K^{1/2}, 17.00 K^{1/2} である [83]. 図 7.2 より, $\Delta\nu/Q(1)_g$ はおおよそ $\sqrt{T_c}$ に線形依存している. つまり, 2 原子分子の理論モデルは CH₄ 分子および CD₄ 分子にも応用できることが明らかになった. また, 各マトリックスでの $\Delta\nu/Q(1)_g$ の値は CH₄ と CD₄ でほぼ一致していることが分かる. 断熱近似のもとでは, CH₄ と CD₄ の電子状態は同一であり, 周囲の希ガス原子から受ける電氣的なポテンシャルは変わらないため, この結果は妥当であると言える.

Friedmann らは, Lennard-Jones ポテンシャルの引力項と斥力項を考慮したマトリックスシフトの計算から, 前者と後者がそれぞれ, 振動数の低波数側への偏移 (red-shift) と高波数側への偏移 (blue-shift) に関係していることを示した [86]. ここで, 6.1.1 項で示した希ガス結晶の置換サイトの半径と CH₄ 分子の vdW 半径を考慮すると, 結晶格子を拡張することなしに収容できるのは Xe マトリックスのみである. そのため, Ar および Kr マトリックス中の CH₄ 分子と CD₄ 分子は, 周囲の希ガス原子から僅かに斥力効果を受けていると考えられる. 実際, 図 7.2 が示すように, 固体 Xe では ν_3, ν_4 両振動モードで red-shift を示すのに対して, 固体 Ar では ν_3 振動モードで blue-shift を示した.

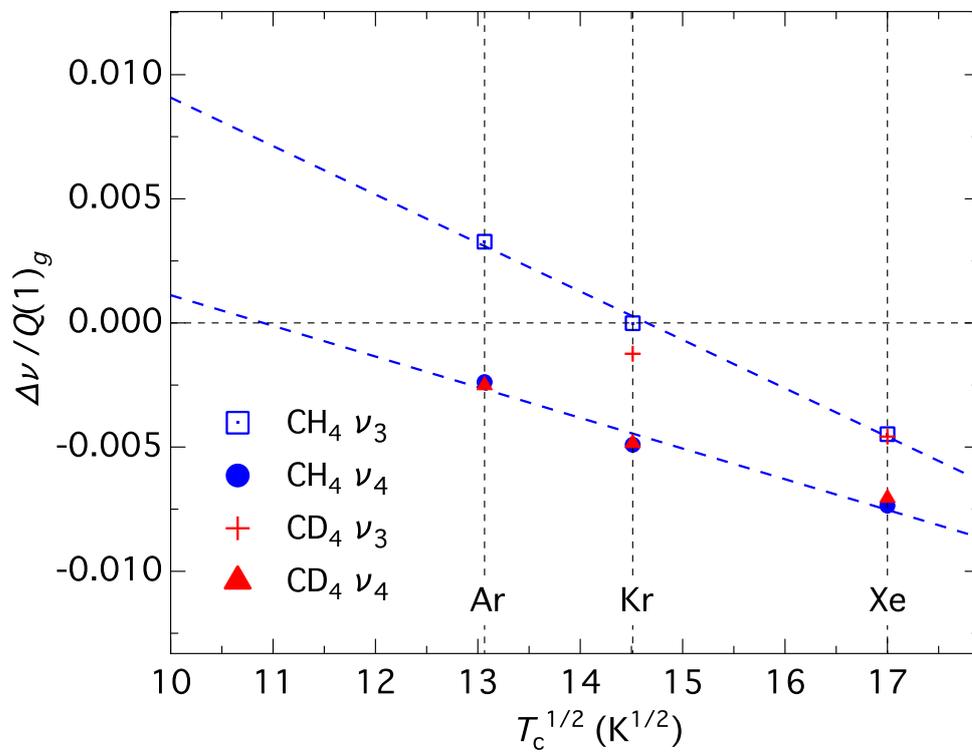


図 7.2: Ar, Kr, Xe マトリックス中の CH₄ 分子および CD₄ 分子の $\Delta\nu/Q(1)_g$ と $\sqrt{T_c}$ の関係. 破線は, CH₄ の ν_3 および ν_4 振動モードの $\Delta\nu/Q(1)_g$ の直線フィッティングを示す.

7.2.2 CH₄ 濃度依存性

CH₄ 濃度の振動回転ピーク波数への影響を考察する。以下の議論では、マトリックス原子および置換された CH₄ 分子は fcc 格子点に配列していると仮定する。CH₄ 分子と希ガス原子間に働く相互作用は、主にロンドン分散力¹¹と八極子誘起双極子相互作用である。前者のポテンシャルは分子間距離の 6 乗に反比例し、後者は分子間距離の 8 乗に反比例する。結晶中での分子間距離を r とすると、最近接希ガス原子との分散力のポテンシャルは r^{-6} で効いてくる。一方、CH₄ 分子を置換した際に新たに生じる主なポテンシャルは、CH₄ 分子間の八極子八極子相互作用である。¹² 八極子八極子相互作用のポテンシャルは分子間距離の 7 乗に反比例する。ここで、マトリックス内で CH₄ 分子が均一に分散しているとすると、CH₄ 濃度 0.03mol% の Ar マトリックスでは CH₄ 分子同士は Ar 原子 14 個分離れていると概算できる。同様に、CH₄ 濃度 0.08mol% の Kr マトリックスでは Kr 原子 10 個分、CH₄ 濃度 0.05mol% の Xe マトリックスでは Xe 原子 12 個分離れている。最も CH₄ 濃度が高い Kr マトリックスの場合、CH₄ 分子間の八極子八極子相互作用ポテンシャルは $(11r)^{-7}$ で効いてくる。これは、最近接希ガス原子との分散力のポテンシャルより 7 桁以上小さく、十分に無視できる。Ar および Xe マトリックスの場合でも同様である。したがって、本研究で用いた試料の CH₄ 濃度の範囲では、その濃度が振動回転ピーク波数に影響することはないと結論できる。

¹¹ 誘起双極子誘起双極子相互作用とも呼ばれる。そのポテンシャルの係数は、第一イオン化エネルギーと分極率によって決まる。

¹² CH₄ 分子と希ガス原子および CH₄ 分子同士に働く分散力は、同程度であると仮定する。

7.3 Xe マトリックス中の CH₄, CD₄ の核スピン転換

7.3.1 緩和率の温度依存性

6.1.2 項の解析から求めた 5.1–11.5 K での Xe マトリックス中の CH₄ 分子の緩和率を、図 7.3 に示す。先行研究によれば、凝縮系での CH₄ 分子の核スピン緩和率の温度依存性は、経験的に以下の関数で記述される [27, 34, 36].

$$k = A_1 (1 + 2p(\delta)) + A_2 \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right). \quad (7.2)$$

式 (7.2) の第一項と第二項はそれぞれ、直接過程と Orbach 過程を表わす。¹³ 直接過程では、1 つのフォノンの放出によって始状態から終状態への緩和が起こる。一方、Orbach 過程では、1 つのフォノンの吸収によって始状態から中間状態に励起された CH₄ 分子が、別の 1 つのフォノンの放出によって終状態へ緩和する。3.4.2 項で示したように、 δ は始状態 ($J = 1$) と終状態 ($J = 0$) のエネルギー差に相当し、 Δ は始状態 ($J = 1$) から中間状態へ CH₄ 分子を励起するために必要な活性化エネルギーに相当する。

本研究では、式 (7.2) を用いて緩和率の温度依存性のフィッティングを行なった。 δ の値は、本研究のスペクトル解析から求めた 12.8 K に固定した。¹⁴ フィッティングの結果、 $A_1 = 0.56 \pm 0.08 \text{ h}^{-1}$, $A_2 = 320 \pm 180 \text{ h}^{-1}$, $\Delta = 50 \pm 6 \text{ K}$ を得た。図 7.3 中の青実線は、式 (7.2) によるフィッティング曲線を示す。Xe マトリックス中の CH₄ 分子の回転エネルギーは、理論計算 [14, 15], 非弾性中性子散乱 (INS: Inelastic neutron scattering) 測定 [16], 遠赤外分光 (FIR: Far-infrared spectroscopy) 測定 [10] により導出されている。これらの先行研究で報告されている Xe マトリックス中の CH₄ 分子の回転準位間の遷移エネルギーを表 7.6 にまとめる。本研究のスペクトル解析から求めた $\delta = 12.8 \text{ K}$ は、理論計算および INS 測定の値とよく一致している。この結果は、 δ の固定値が妥当であることを裏付ける。

¹³ 関数の導出は、3.4.2 項を参照のこと。

¹⁴ 始状態は $J = 0$, 終状態は $J = 1$ であるため、 δ の値は 2 つの回転準位のエネルギー差 $2B_0$ に相当する。8.5 K での Xe マトリックス中の CH₄ 分子の ν_3 スペクトルから算出した $B_0 = 4.45 \text{ cm}^{-1}$ を代入し、 $\delta = 12.8 \text{ K}$ を得た。1 $\text{cm}^{-1} = 1.438777 \text{ K}$ として計算した [68].

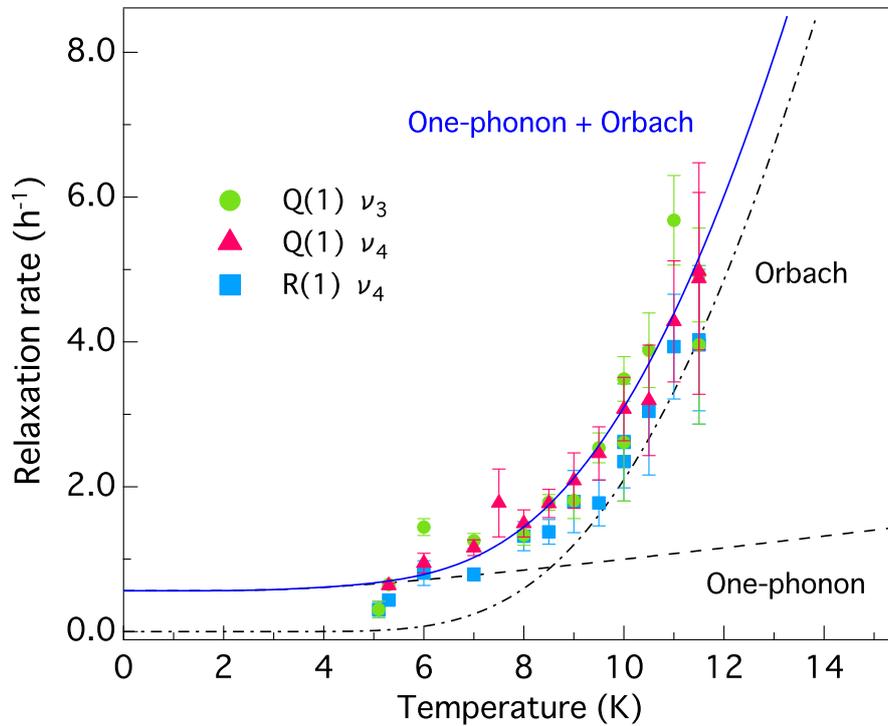


図 7.3: Xe マトリックス中の CH_4 分子の核スピン緩和率の温度依存性. 青実線は, $k = A_1 (1 + 2n(\delta)) + A_2 \exp(-\frac{\Delta}{T})$ のフィッティング曲線を, 破線と一点鎖線はそれぞれ, $k_{\text{one}} = A_1 (1 + 2n(\delta))$ と $k_{\text{orbach}} = A_2 \exp(-\frac{\Delta}{T})$ のフィッティング曲線を示す.

表 7.6: 理論計算 [14, 15], INS 測定 [16], FIR 測定 [10], 赤外分光測定 (本研究) により得た Xe マトリックス中の CH_4 分子の回転遷移エネルギー. 単位は K.

	Calc. ^a	Calc. ^b	INS	FIR	This Work
$J=1 (I=1) \leftarrow J=0$	13.5	13.2	13.1	—	12.8
$J=2 (I=0, 1) \leftarrow J=1$	20.0	19.1	19.1	—	
$J=2 (I=1) \leftarrow J=1$	30.7	30.1	—	—	
$J=2 (I=0) \leftarrow J=1$	50.7	52.7	—	—	
$J=3 (I=1, 2) \leftarrow J=1$	52.4	50.1	—	55.0 ^c	
$J=3 (I=1) \leftarrow J=1$	72.9	70.9	—	77.0	

^aCalculated by Nishiyama et al. [14].

^bCalculated by Smith [15].

^cObtained by subtracting the calculated energy of $J=1 \leftarrow J=0$, 13.5 K, from the energy of $J=3 (I=1, 2) \leftarrow J=0$, 68.5 K.

6.1.3 項の解析から求めた 5.0–5.5 K での Xe マトリックス中の CD₄ 分子の緩和率を, 図 7.4 に示す. 図 7.4 には, Miyamoto らが報告したパラ H₂ マトリックス中の CD₄ 分子の緩和率とそのフィッティング曲線も併せて示す [36]. 先行研究では, $\delta = 5.3$ K に固定し, 式 (7.2) を用いて緩和率のフィッティングを行なっている. Xe マトリックス中の CD₄ 分子の緩和率は, パラ H₂ マトリックスの場合と同様に, 強い温度依存性を示した. この強い温度依存性に関係のある CD₄ 分子の特性としては, 中間状態の候補である $J = 2$ や $J = 3$ の縮重率が大きいこと [18] と, 回転エネルギー準位の間隔が CH₄ 分子に比べて狭いことが考えられる.

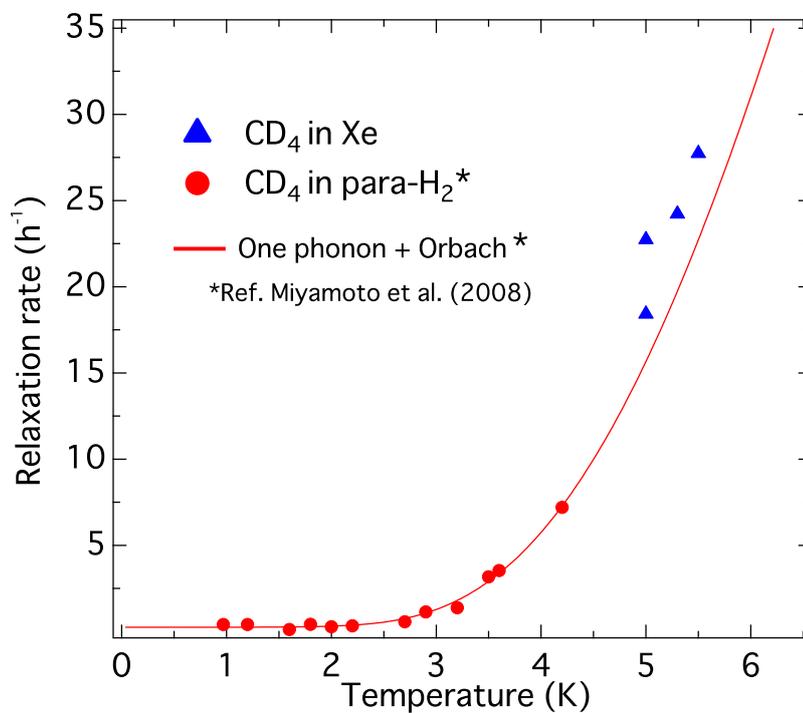


図 7.4: Xe マトリックス中 (三角印) およびパラ H₂ マトリックス中 (丸印) の CD₄ 分子の核スピン緩和率の温度依存性. 赤実線は, $k = A_1 (1 + 2n(\delta)) + A_2 \exp(-\frac{\Delta}{T})$ のフィッティング曲線 (パラ H₂ マトリックス中の CD₄ 分子の緩和率) を示す [36].

7.3.2 間接過程における緩和経路の特定

7.3.1 項の解析より得られたフィッティングパラメータを $A_1(1+2p(\delta))$ および $A_2 \exp(-\Delta/T)$ に代入し、直接過程と Orbach 過程の核スピン緩和への寄与をそれぞれ、破線と一点鎖線として図 7.3 に示す。図 7.3 から、およそ 8.5 K より高温側では、直接過程より Orbach 過程が支配的になることが分かる。これは、温度上昇に伴って高いエネルギーを持つフォノンの割合が大きくなることに起因する [36]。間接過程には Orbach タイプの他に、1つのフォノンの吸収と別の1つのフォノンの放出が“同時に”起こり、始状態から終状態へ緩和が起こるという Raman タイプがある。¹⁵ Orbach 過程における中間状態が実在の準位であるのに対して、Raman 過程における中間状態は仮想の準位である [55]。しかし、この Raman 過程は、始状態と中間状態のエネルギー差 Δ が結晶のデバイ温度 T_D より遥かに高い場合にのみ有効となる。式 (7.2) によるフィッティングから導出した Δ は 50 ± 6 K であり、結晶 Xe のデバイ温度 $T_D = 64.0$ K [87] より小さい。そのため、7.3.1 項の解析において、Orbach 過程を間接過程として採用することは妥当である。

前述したように、Orbach 過程では実在する中間状態を経由して核スピン緩和が起こる。表 7.6 の回転遷移エネルギーより、本研究で得られた Δ から予想される中間状態は、 $J = 2(I = 0)$ と $J = 3(I = 1, 2)$ である。熱平衡でのフォノン励起数を考えると、5.1–11.5 K の温度範囲では、 $J = 1$ からの熱励起は $J = 3$ よりも $J = 2$ への方が起こりやすい。しかし、 $J = 2(I = 0)$ が中間状態である場合、 $I = 1$ から $I = 2$ への核スピン緩和において、核スピンを一時的に $I = 0$ に変化させる必要がある。一方、 $J = 3(I = 1, 2)$ が中間状態である場合、核スピン転換は縮退準位で起こるため、回転エネルギーの散逸が必要ない。核スピン転換を伴わない緩和が極めて速いことを踏まえると、縮退準位を介する経路は効率的であると予想される。よって、Xe マトリックス中での $I = 1$ から $I = 2$ への核スピン緩和は、高温では主に $J = 3(I = 1, 2)$ を経由して起こると結論した。¹⁶

¹⁵ 図 3.4 を参照のこと。

¹⁶ 7.5 節で考察するが、実際にはこの準位の縮退は結晶場の対称性の低下により解けると予想される。ただし、そのエネルギー準位の分裂は、本解析で求めた Δ の誤差 (± 5 K) より小さいと考えられるため、結晶場の効果を考慮しても上記の結論は本質的に変わらない。

7.4 結晶 CH₄ での核スピン転換

7.4.1 フィッティング関数の導出

Yamakawa [75] によると, 3種の核スピン異性体間の転換を記述する関数は, 以下のように導出される. ここでは, R種の占有するサイトの対称性がOから低下し, c準位とd準位の縮退およびg準位とf準位の縮退が解けていると仮定する.¹⁷ 本項では, この仮定のもとに, 相IIでのCH₄分子の4つの回転準位間の核スピン緩和を考える.¹⁸ この4つの準位は, a, b, c, d準位とする(図7.7を参照のこと). 各準位*i*(=a,b,c,d)の分子の数を*n_i*とする. 7K以下での熱平衡状態では, これらの準位より高いエネルギー準位の占有数は無視できるほど小さいため, 総分子数*n*は4つの準位で保存される. すなわち,

$$n \equiv n_a + n_b + n_c + n_d = \text{const.} \quad (7.3)$$

となる. ここで, *i*準位から*j*準位への遷移確率を*w_{ij}*(>0)とする. *w_{ij}*はフォノンの状態密度, 熱平衡での平均フォノン励起数, 磁気相互作用による核スピン状態の混合係数に依存する[24]. レート方程式は以下のように記述される.

$$\frac{dn_a}{dt} = -(w_{ab} + w_{ac} + w_{ad})n_a + w_{ba}n_b + w_{ca}n_c + w_{da}n_d, \quad (7.4)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = w_{ab}n_a - (w_{ba} + w_{bc} + w_{bd})n_b + w_{cb}n_c + w_{db}n_d, \quad (7.5)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = w_{ac}n_a + w_{bc}n_b - (w_{ca} + w_{cb} + w_{cd})n_c + w_{dc}n_d, \quad (7.6)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = w_{ad}n_a + w_{bd}n_b + w_{cd}n_c - (w_{da} + w_{db} + w_{dc})n_d. \quad (7.7)$$

核スピン転換を伴わない*b*と*d*準位間のオルソCH₄の遷移は極めて速いので, *n_b*に対する*n_d*の比率*r*は常に熱平衡値であると仮定した. この熱平衡値は, 準位間のエネルギー差と縮重率によって決定される. 式(7.3)と*n_d* = *rn_b*を用いると, レート方程式の変数を4から2に減らすことができる.

$$\frac{dn_a}{dt} = W_a n - (w_{ab} + w_{ac} + w_{ad} + W_a)n_a + (w_{ba} - W_a)n_c, \quad (7.8)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = W_c n + (w_{ac} - W_c)n_a - (w_{ca} + w_{cb} + w_{cd} + W_c)n_c. \quad (7.9)$$

¹⁷ この仮定は, 7.5節の議論に基づく.

¹⁸ ここでは, 4準位系の緩和モデルを扱うが, 後に*n*準位系への拡張について考察する.

ここで,

$$W_a = \frac{w_{ba} + rw_{da}}{1 + r}, \quad (7.10)$$

$$W_c = \frac{w_{bc} + rw_{dc}}{1 + r} \quad (7.11)$$

である.

2変数の1階の線形微分方程式, 式(7.8)と式(7.9), の連立方程式を解くと, $D > 0$, $D = 0$, $D < 0$ の場合の3つの解が求まる. ここで, D は2つの式の係数によって決まる 2×2 行列の特性方程式の判別式である. $D > 0$ の場合, 解は次式のように与えられる.

$$N_i(t) = C_{0i} + C_{1i}e^{-k_1t} + C_{2i}e^{-k_2t}. \quad (7.12)$$

k_1 と k_2 は緩和率 ($k_1 < k_2$), C_{0i} , C_{1i} , C_{2i} はフィッティング係数, 添字 $i = m, o, p$ はそれぞれ, メタ種, オルソ種, パラ種を表わしている. 他の解は, $D = 0$ の場合,

$$N_i(t) = C'_{0i} + C'_{1i}e^{-kt} + C'_{2i}te^{-kt} \quad (7.13)$$

であり, $D < 0$ の場合,

$$N_i(t) = C''_{0i} + (C''_{1i} \cos \beta t + C''_{2i} \sin \beta t)e^{-\alpha t} \quad (7.14)$$

である.

以上の4準位系での緩和モデルは, 任意の数の準位から成る系に拡張することができる. n 準位系でのレート方程式は n 変数を含んでいる. ここで, n 個の準位の内, 同じ核スピンの異性体の準位の占有数比が熱平衡値をとると仮定する.¹⁹ また, 緩和過程において, 系内で総分子数が保存しているとする. これらの仮定を用いると, n 変数のレート方程式は, 常に2変数のレート方程式に帰着することができる. すなわち, 解として関数(7.12)–関数(7.14)と同型の関数が導出される. 7.5節で論じる O からのサイト対称性の低下は b 準位や e 準位の縮退を解く可能性もあるが, この結晶場の効果は, 関数(7.12)–関数(7.14)の導出という点において, 上記の議論を本質的に変化させない.

¹⁹ この仮定は, 核スピン転換を伴わない遷移が極めて速いことに基づく [24].

7.4.2 関数 (7.13) と関数 (7.14) によるフィッティング

6.2.2 項では、関数 (7.12) を用いて積分強度の時間依存性を解析したが、本項では、他の解である関数 (7.13) と関数 (7.14) でもフィッティングを試みた。関数 (7.13) については、関数 (7.12) の場合と同様に、積分強度の時間変化のフィッティングを行なった。結果として、 $k = 1.3 \text{ h}^{-1}$ の時の残差平方和は、最小値 $3.86 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ であった。この値は、関数 (7.12) によるフィッティングで得られた最小残差平方和 $9.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ のおよそ 4 倍であり、 $R(0)$, $R(1)$, $Q(2)_b$ の時間変化の再現性は関数 (7.12) の方が良い。一方、関数 (7.14) は波打つ振舞いを示すため、明らかに図 6.11 の時間変化を記述できない。したがって、3 つの解の内、関数 (7.12) が 3 種の核スピン異性体の分布の時間変化を再現するのに最も適している。

7.4.3 先行研究との比較・緩和率の温度依存性

5.2 K での 2 つの緩和率 $(k_1, k_2) = (0.48 \text{ h}^{-1}, 2.3 \text{ h}^{-1})$ を、先行研究の結果と比較する。先行研究によれば、単一指数関数のフィッティングにより導出された 5 K での緩和率は $\sim 2 \text{ h}^{-1}$ である [26]。この値は、本研究で得られた 5.2 K での k_1 と k_2 の間の数値である。また、Cacciani らは、気相の緩和モデルをもとに 4 K の低温マトリックス中の CH₄ 分子の核スピン転換率を計算し、2 つの転換率の内、速い転換率として $9 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ という値を得た [39]。この値は、本研究の解析で導出した $k_2 = 2.3 \text{ h}^{-1}$ と比べて 4~5 桁ほど大きい。この相違は、彼らの計算にフォノンへのエネルギー伝達と結晶場の効果が含まれていないことに起因すると考えられる。彼ら自身も、気相での 3 種の核スピン異性体間の転換を記述するモデルを凝縮系に適用するには、上記の点で改善の余地があることを認めている。つまり、凝縮系での CH₄ 分子の核スピン転換を正確に再現するためには、これらの要素を考慮した緩和モデルの構築が必要である。

表 6.10 に示した 7 K 以下での緩和率 k_1, k_2 を温度に対してプロットしたものを図 7.5 に示す。図 7.5 には、単一指数関数のフィッティングにより導出した 7 K 以上での緩和率 k も併せて示す。図 7.5 より、 k_1 と k_2 はともに、温度上昇に伴って増加し、その増加率は k_1 より k_2 の方が大きいことが分かる。

本研究では、相 II での核スピン転換を、実験 A と実験 B の 2 つの実験によって観測した。²⁰ これらの実験は、測定温度の範囲の他に、実験装置 (特に冷却機構) と解析方法が異なっている。実験 A では連続フロー式のクライオスタットを、実験 B では溜め込み式のクライオスタットを使用した。また、ピーク強度の時間依存性の解析には、実験 A では 2 つの

²⁰ 実験 A は 6.2.2 項を、実験 B は 6.2.3 項を参照のこと。

指数関数の線型結合から成る関数を, 実験 B では 1 つの指数関数から成る関数を用いた. 7.0 K では, 実験 A で測定した $k_1 = 3.4 \text{ h}^{-1}$ は, 実験 B で測定した $k = 3.24 \pm 0.19 \text{ h}^{-1}$ と誤差の範囲で一致している. 以下, k と k_1 について考察する. 実験 A では, アニール用のヒーターを切ってから試料温度が 7.0 K に落ち着くまでおよそ 10 分掛かったが, この 10 分の冷却時間は, 7.0 K での $k_2 = 15.3 \text{ h}^{-1}$ に対応する時定数 3.9 分に比べて十分に長い. また, その後に測定した P(1), R(0), R(1) ピークの積分強度の時間変化は, 単一指数関数の式 (6.5) によってよく再現された. この 2 つの事実から, 実験 B での k_2 に関連する緩和は, スペクトル測定を開始する前 ($t = 0$ 以前) に実質的に終わっていたと考えられる. この主張は, 前述した 7.0 K で k_1 と k がよく一致するという結果と一貫している. したがって, 図 7.5 に示した 7 K 以上での k は, k_1 に相当するものと見なすことができる. 実際, 図 7.5 が示すように, 温度上昇に伴う k_1 の増加傾向は, k の傾向と繋がっており, これらの温度依存性は上記の議論を支持している.

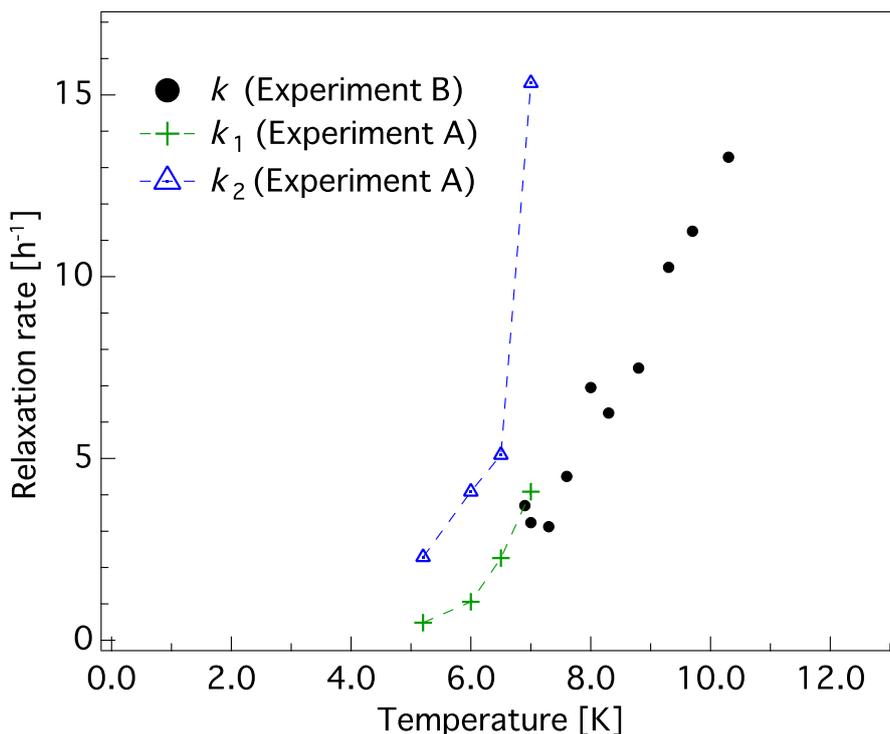


図 7.5: 相 II での核スピン緩和率の温度依存性. k_1 (十字印) と k_2 (三角印) は実験 A から求めた緩和率, k (丸印) は実験 B から求めた $J = 0$ を占有する分子の緩和率を示す. 破線は, k_1 と k_2 の増加傾向を示す補助線である.

7.4.4 結合音領域における核スピン緩和率の導出

本項では、結合音領域における吸収ピークの時間依存性から緩和率を導出し、基本音領域の緩和率と比較する。試料中の磁気不純物の多寡は、CH₄ 分子の核スピン転換速度に大きく影響する恐れがあるため、緩和率の比較を行なう場合は、同一の試料で測定することが望ましい。²¹ したがって、本項では、基本音の解析で用いた赤外吸収スペクトルの結合音領域の解析を行なう。

$\nu_2+\nu_4$ 領域における 5.2 K での相 II の赤外吸収スペクトルを図 7.6(a) に示す。6.3.2 項で示したスペクトルと同様に、R 種の振動回転遷移と L 種の振動秤動遷移による吸収ピークを観測した。その内、時間変化が最も顕著に現われた R(0) ピークをガウス関数でフィッティングし、積分強度を導出した。各時刻での R(0) ピークの積分強度を図 7.6(b) に示す。また、基本音の場合と同様に、式 (6.6) を用いて積分強度の時間依存性のフィッティングを行なった。最小二乗法をもとに得られた k_1, k_2 はそれぞれ、 $0.35 \pm 0.33 \text{ h}^{-1}$, $2.00 \pm 0.40 \text{ h}^{-1}$ であった。これらの値は、 ν_3 スペクトルの解析から得られた $k_1 = 0.48 \text{ h}^{-1}$, $k_2 = 2.3 \text{ h}^{-1}$ と誤差の範囲で一致している。この結果は、結合音領域における振動回転スペクトルの時間変化が核スピン転換を伴う回転緩和に起因することを裏付ける。

²¹ 磁気不純物の核スピン転換への影響については、7.7 節で論じる。

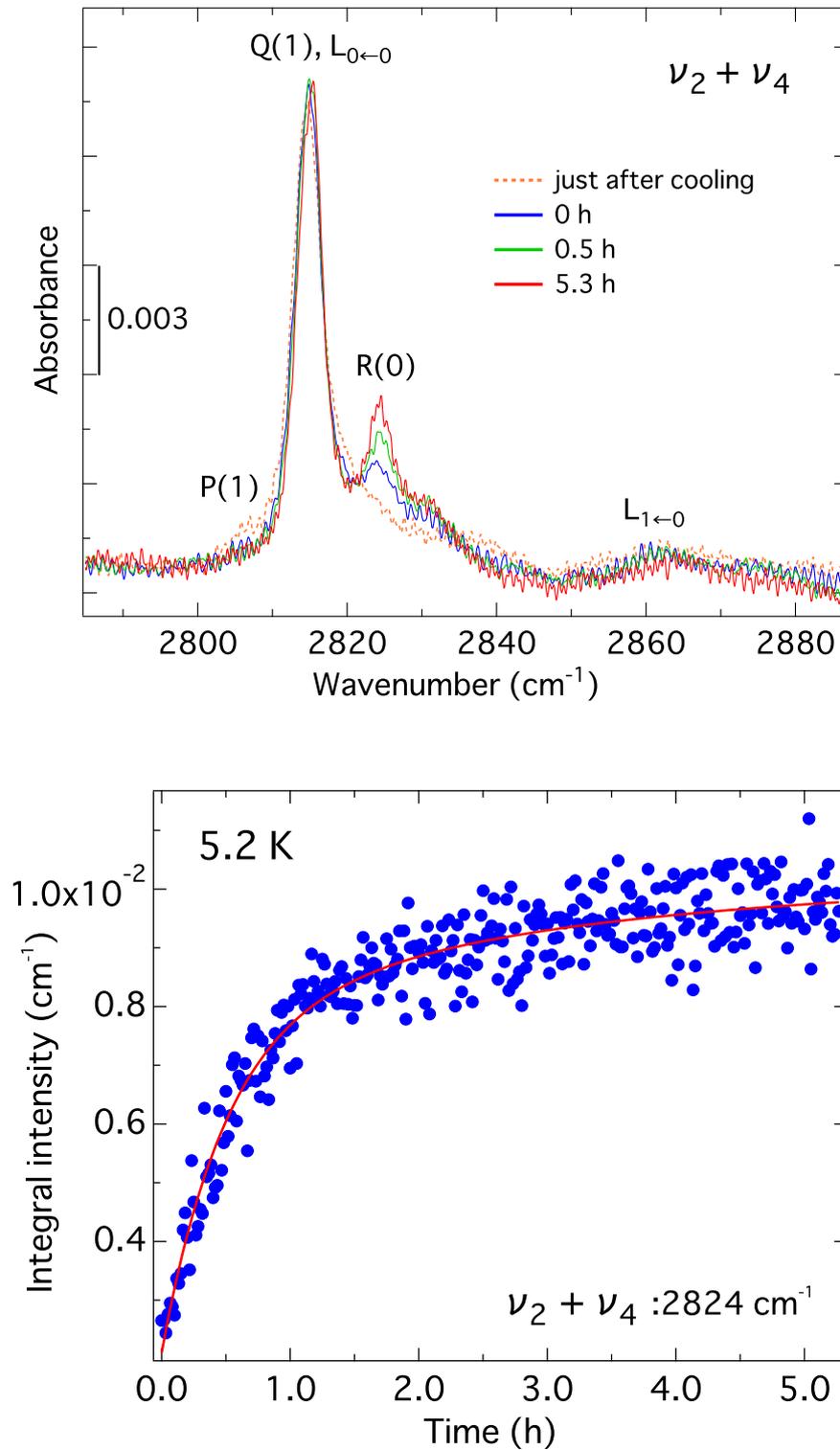


図 7.6: (a) $\nu_2 + \nu_4$ 振動領域における結晶 CH_4 (相 II) の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 5.2 K, 分解能は 0.5 cm^{-1} . (b) R(0) ピークの積分強度の時間依存性. 実線は, $I_X(t) = I_{\infty X} + A_{1X}e^{-k_1 t} + A_{2X}e^{-k_2 t}$ のフィッティング曲線を示す.

7.5 結晶場による回転エネルギー準位への影響

7.5.1 結晶 CH₄

初めに, 結晶 CH₄ の場合について考える. Yamamoto らによって計算された R 種の回転エネルギー準位を模式的に図 7.7 に示す. 気相中で縮退している $J = 2$ および $J = 3$ 準位の一部が O サイトの結晶場により分裂することが報告されている [4] (3.2 節を参照のこと). 図 7.7 に示すように, 核スピン異性体の回転準位を $a \sim g$ によってラベル付けした.

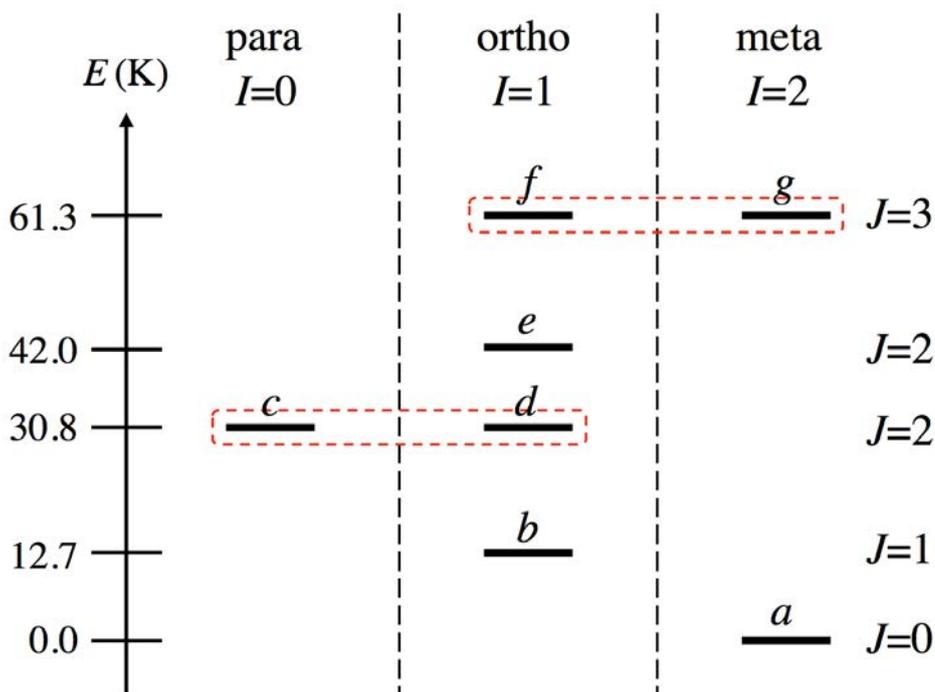


図 7.7: 結晶 CH₄ (相 II) 中でほぼ自由回転する CH₄ 分子 (R 種) の回転準位の模式図. 磁気相互作用を考慮しない場合, O サイトの結晶場の下では, 赤破線で囲われている $J = 2$ 準位と $J = 3$ 準位は核スピン状態に関して縮退している. 結晶場の対称性が O から低下した時, これらの縮退は解ける (本文を参照のこと). 回転準位は, スピンスピン相互作用およびスピン回転相互作用によって混合されている [36]. エネルギーの単位は K(Kelvin).

3.4 節で示したように, 分子内磁気相互作用 (スピンスピン相互作用およびスピン回転相互作用) は異なる回転状態を混ぜ合わせる. つまり, これらの相互作用を考慮した場合, 各エネルギー固有状態はもはや, 特定の核スピン量子数 I で表わせなくなる. 磁気相互作用により 30.8 K の $J = 2$ 準位は異なるエネルギーの 2 つの準位にわずかに分裂し, 各準位では $I = 0$ と $I = 1$ が同程度の寄与になる. そのため, これらの分裂した準位の 1 つを経由することで, 核スピン転換なしに $I = 0$ が支配的な状態から $I = 1$ の状態へ遷移する

ことができる。その際の遷移は、ピコ秒のオーダーで起こると予想される。²² また、61.3 K の $J = 3$ 準位も異なるエネルギーの2つの準位にわずかに分裂し、各準位では $I = 1$ と $I = 2$ が同程度の寄与になる。分裂した準位と $J = 1$ 準位のエネルギー差は、 $\Delta_1 \sim 48.6$ K であり、相 II のデバイ温度 $T_D = 141$ K [89] よりも低いため、これらの準位間の励起は1つのフォノン吸収によって起こる。7 K での $\exp(-\Delta_1/T)$ がおよそ 10^{-3} であることを考えると、分裂した準位の1つを経由した $I = 1$ から $I = 2$ への遷移はせいぜいナノ秒のオーダーで起こるはずである。

本研究では、結晶 CH_4 (相 II) での核スピン転換に関して次のような実験結果を得た。6.9–10.3 K の温度範囲では、数分から数十分の時間スケールで $I = 1$ と $I = 2$ 間の核スピン転換を観測した。また、7.0 K 以下では、3種の核スピン異性体間の転換を観測した。これらの結果は、61.3 K の $J = 3$ 準位での $I = 1$ と $I = 2$ の縮退と 30.8 K の $J = 2$ 準位での $I = 0$ と $I = 1$ の縮退 (図 7.7 中の赤破線で囲まれた部分) が解けていないと説明がつかない。Nagamiya は群論を用いて、 O の部分群である T_d とそれより低い対称性の場における CH_4 分子のエネルギー準位を考察し、 O サイトの結晶場の下で縮退している $J = 2$ 準位の一部が、サイト対称性の低下により分裂することを明らかにした [90]。つまり、R 種の占有するサイトの対称性が O から低下していることが、準位の縮退を解く原因であると考えられる。サイト対称性の低下の要因としては、L 種の作る格子が歪んでいる、もしくは R 種の重心が占有サイトの中心からずれている、という2つの可能性がある。Nanba らの遠赤外分光測定では、相 II の遠赤外スペクトルに EJK モデルにより予想される R 種の純回転による吸収が観測されておらず、彼らも同様に、相 II の fcc 格子の歪みを指摘している [10]。以上の結果から、EJK モデルの相 II の構造は、格子の歪みを考慮していないという点に関して未だ議論の余地があることが分かる。

²² ピコ秒のオーダーは、核スピン転換を伴わない回転緩和の典型的な時間スケールである [88]。

7.5.2 Xe マトリックス中の CH₄

次に, Xe マトリックス中の CH₄ の場合について考える. Nishiyama らによって計算された Xe マトリックス中の CH₄ 分子の回転エネルギー準位を模式的に図 7.8 に示す. 結晶 CH₄ (相 II) と同様に, 気相中で縮退している $J = 2$ および $J = 3$ 準位の一部が O サイトの結晶場によって分裂することが報告されている [14] (3.3 節を参照のこと). 図 7.8 に示すように, 核スピン異性体の回転準位を $a \sim i$ によってラベル付けした.

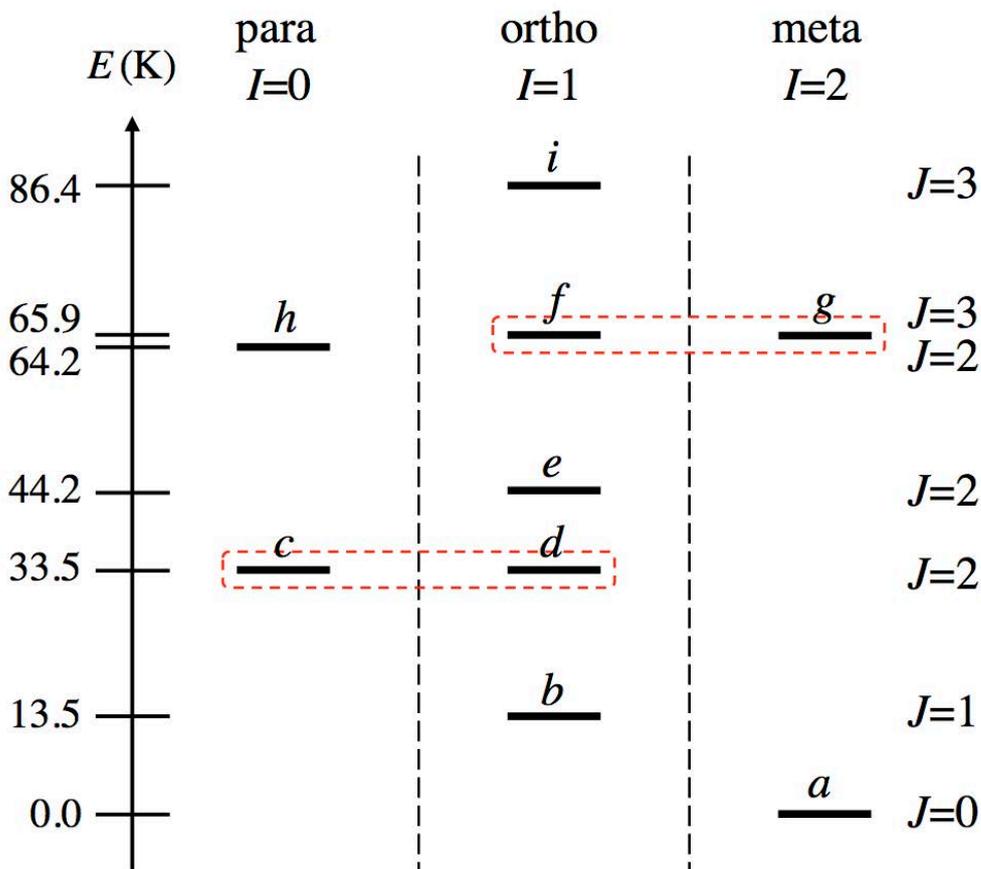


図 7.8: Xe マトリックス中の CH₄ 分子の回転準位の模式図. 磁気相互作用を考慮しない場合, O サイトの結晶場の下では, 赤破線で囲われている $J = 2$ 準位と $J = 3$ 準位は核スピン状態に関して縮退している. 結晶場の対称性が O から低下した時, これらの縮退は解ける (本文を参照のこと). 回転準位は, スピンスピン相互作用およびスピン回転相互作用によって混合されている [36]. エネルギーの単位は K(Kelvin).

前項で述べたように, 分子内磁気相互作用により 33.5 K の $J = 2$ 準位は異なるエネルギーの 2 つの準位にわずかに分裂し, 各準位では $I = 0$ と $I = 1$ が同程度の寄与になる. また, 65.9 K の $J = 3$ 準位も 2 つの準位にわずかに分裂し, 各準位では $I = 1$ と $I = 2$ が同程度の寄与になる. これらの分裂した準位を経由した核スピン緩和は, 熱平衡での平均

フォノン励起数を考慮しても、極めて速いことが予想される。

本研究では、Xe マトリックス中の CH_4 分子の核スピン転換に関して次のような実験結果を得た。5.1–11.5 K の温度範囲で、数十分から数百分の時間スケールで $I = 1$ と $I = 2$ 間の核スピン転換を観測した。結晶 CH_4 (相 II) の場合と同様に、この結果は、置換サイトの対称性の低下により 65.9 K の $J = 3$ 準位での $I = 1$ と $I = 2$ の縮退 (図 7.8 中の赤破線で囲まれた部分) が解けていることを示唆する。また、サイト対称性の低下は、33.5 K の $J = 2$ 準位での $I = 0$ と $I = 1$ の縮退 (図 7.8 中の赤破線で囲まれた部分) も解くと考えられる。しかし、相 II の場合に反して、測定した Xe マトリックス中の CH_4 分子の振動回転スペクトルは、3 種の核スピン異性体間の転換に基づく時間変化を示さなかった。すなわち、Xe マトリックス中では $I = 0$ が関わる核スピン転換が速いことを意味する。 $I = 0$ が関わる転換が観測されなかった要因としては、以下の 2 つの可能性がある。1 つ目の要因として、結晶 Xe では相 II に比べて、占有サイトの対称性の低下が抑制され、核スピンに関して縮退した回転準位の分裂が小さいことが考えられる。ただし、これは、 $I = 1$ と $I = 2$ 間の核スピン転換が観測されたという結果とは矛盾する。そこで、中間状態への励起における吸収フォノンについて考える。 $J = 1$ 準位から 65.9 K の $J = 3$ 準位への励起エネルギーは、 $\Delta_2 = 52.4$ K であり、結晶 Xe のデバイ温度 $T_D = 64.0$ K [87] の近傍である。デバイ温度近傍でフォノンの状態密度は急激に減少するため [91]、フォノンの状態密度の観点から、 $J = 3$ 準位を中間状態とした熱励起は起こりにくい可能性がある。2 つ目の要因は、64.2 K の $J = 2$ 準位 (h 準位) の存在である。結晶場の影響によって h 準位と f 準位 (もしくは h 準位と g 準位) のエネルギー差がより小さくなり、2 つの準位が近縮退した場合、パラ CH_4 はこれらの近縮退準位を経由して容易に緩和することが予想される。

7.6 様々なマトリックスでの核スピン緩和経路

本研究では, Xe マトリックス中の CH₄ 分子の核スピン緩和は, 主に直接過程と $J = 3$ ($I = 1, 2$) 準位を経由する間接過程によって起こると結論したが, 他のマトリックスにおいても赤外分光測定をもとに同様の議論が行なわれている. 一部の先行研究では, Orbach 過程における主要な中間状態を $J = 2$ 準位と判断しており, これは本研究での結論と合致しない. そこで, 本節では先行研究との比較を行ない, 効率的な核スピン緩和経路について議論する.

Miyamoto らは 6.0 K 以下でのパラ H₂ マトリックス中の CH₄ 分子の緩和率の温度依存性を明らかにし, 式 (7.2) によるフィッティングから始状態と中間状態のエネルギー差 Δ が 28 ± 8 K であることを報告した [36]. この値が $J = 1$ 準位から $J = 2$ 準位のエネルギー差, 30 K, と一致していることから, $J = 2$ 準位を介した Orbach 過程が, 高温での $I = 1$ から $I = 2$ への核スピン転換において優勢であると結論した. ただし, 彼らは $J = 3$ 準位では $I = 1$ と $I = 2$ が近縮退していることから, $J = 3$ 準位を介した緩和経路も効率的であるとも指摘している. Lekic らは Ar および Kr マトリックス中の CH₄ 分子の緩和率を測定し, それぞれ, $T \leq 10$ K および $T \leq 8$ K の範囲でそれらの温度依存性を明らかにした [37]. 彼らは, 理論計算によって算出された回転遷移のエネルギーを式 (7.2) に代入し, 緩和率の温度依存性を最も再現するエネルギー差を持つ中間準位を模索した. 結果として, Orbach 過程における効率的な中間状態は, Ar の場合 $J = 3$ 準位, Kr の場合 $J = 2$ 準位であると結論した.

Xe マトリックス中での間接緩和の中間状態についての本研究の見解は, Ar マトリックスの場合とは一致しているが, パラ H₂ および Kr マトリックスの場合とは異なっている. ここで, 温度依存性の測定範囲に注目してみると, 後者ではどちらも 8 K 以下であることが分かる. 本研究では, Orbach 過程の核スピン転換への寄与は 8.5 K 以上でより優勢になることを明らかにした (図 7.3 を参照のこと). これを踏まえると, 前述した結論の相違は, 測定温度の領域の違いによるものと考えられる. したがって, 間接過程の詳細な緩和経路を解明するためには, 高温領域での緩和率の測定が必要であると結論する.

7.7 核スピン転換を促進する外的な要因

核スピン転換を観測する上で, 転換を促進する外的な要因に留意する必要がある. 代表的な例として, O₂ やオルソ H₂ が持つ磁気モーメントの核スピン転換への影響は, これまで多くの科学者によって議論されている [30, 92–94]. 本節では, 本研究で CH₄ 分子の核スピン転換を促進し得る要因として, CH₄-O₂ 間, CH₄-Xe 間, CH₄-CH₄ 間の 3 つの相互作用

用について考察する.

初めに, 不純物として存在する O_2 分子の影響を考える. O_2 分子は基底状態で 2 個の対電子を持つため, 電子スピンの磁気モーメントが生じる. 電子の磁気モーメントの大きさは原子核の磁気モーメントの 1000 倍であるため, 核スピン転換を研究する上で十分に注意する必要がある. 本研究で作成した試料に含まれる O_2 濃度は, 結晶 CH_4 の場合, 試料により 0.5~20 ppm 以下であり, 結晶 Xe の場合, およそ 2 ppm 以下である (表 5.4 を参照のこと). ただし, Xe マトリックス中では CH_4 分子を 1/2000 に希釈しているため, 試料に含まれる O_2 分子の CH_4 分子への影響は極めて小さい. 以下では, 結晶 CH_4 について議論する. Van らによって, 結晶 CH_4 (相 II) における O_2 不純物による核スピン転換率への寄与 k_{O_2} は, 試料の O_2 濃度に線形依存することが報告されている [30]. そこで, 彼らが明らかにした O_2 濃度と k_{O_2} の線形関係をもとに, 本研究の上限である O_2 濃度 20 ppm の時の k_{O_2} を $5.6 \times 10^{-3} \text{ h}$ であると概算した. この値は, 本研究で導出した相 II における CH_4 分子の緩和率と比べて 2~3 桁ほど小さい. したがって, 本研究では O_2 不純物による CH_4 分子の核スピン転換への影響は十分に無視できる.

次に, Xe 原子の同位体の影響を考える. Xe には安定同位体として, 核スピン 1/2 を持つ ^{129}Xe が 26.44%, 核スピン 3/2 を持つ ^{131}Xe が 21.18% 含まれている.²³ つまり, Xe マトリックスの実験では, Xe の同位体の持つ磁気モーメントの核スピン転換への影響を考慮する必要がある. 同位体の核磁気モーメントは, 回転準位間の核スピン状態の混合を促進する. この混合の度合いの二乗が核スピン転換率に効いてくる. これは, 式 (7.2) の係数 A_1 , A_2 が大きくなることを意味するが, その影響の程度は, 現在の実験からは判断できない. しかし, エネルギー準位の分裂に与える磁気効果の影響は極めて小さいので, 式 (7.2) の δ および Δ はほとんど変化しない. よって, この磁気モーメントの効果は緩和経路についての議論を本質的に変えない.

最後に, CH_4 分子の核磁気モーメントの影響を考える. CH_4 濃度が希ガスマトリックス中の CH_4 分子の核スピン転換に影響を与えるという報告がある [37]. 先行研究によれば, この効果は CH_4 分子間の磁気相互作用に起因し, CH_4 濃度が 0.1mol% より高い場合にのみ現われる. 本研究で用いた Ar, Kr, Xe マトリックス中の CH_4 濃度はそれぞれ, 0.03mol%, 0.08mol%, 0.05mol% であり, どれも 0.1mol% より低い. そのため, 本研究では CH_4 分子間の磁気相互作用による核スピン転換への影響はないものと見なすことができる.

²³ Kr の安定同位体には, 核スピン 9/2 を持つ ^{83}Kr が 11.49% 存在する [92]. 一方, Ar の安定同位体には, 磁気モーメントを持つものは存在しない.

第 8 章

結論

本研究では, 結晶 CH_4 (相 II) 中および希ガスマトリックス中の CH_4 分子の核スピン転換の赤外分光測定を行なった.

相 II では, 基本音 (ν_3, ν_4) および結合音・倍音領域の赤外吸収スペクトルにおいて, R 種の振動回転ピークと L 種の振動秤動ピークを観測した.¹ これらの吸収ピークの帰属は, ピーク強度の時間変化と波数間隔をもとに決定した. 一部の帰属は, 先行研究で報告されているものと異なっており, 本研究ではそれらの帰属の妥当性を検証した. その結果, より信頼性の高いピークの帰属を新たに示すことに成功した. また, ピークの帰属を決めるにあたり, 核スピン転換が強力な証拠になることを明らかにした.

7 K 以上の相 II では, ν_3 および ν_4 領域における P(1), R(0), R(1) ピーク強度の時間変化を観測した. これらの変化を単一指数関数を用いてフィッティングし, 緩和率を導出した. 各ピークの解析から得た緩和率は誤差の範囲で一致した. この結果から, R 種の振動回転ピークの時間変化がオルソ CH_4 ($I = 1$) とメタ CH_4 ($I = 2$) 間の転換に由来することが確認できた. 一方, 7 K 以下の相 II では, 冷却機構を改良したことで, 顕著な Q(2) ピークを観測することに初めて成功した. ν_3 領域における Q(2), R(0), R(1) ピーク強度の時間変化は単一指数関数では再現できなかった. そこで, 3 種の核スピン異性体間の転換を記述する 2 つの指数関数の線型結合を用いてフィッティングを行ない, 各ピークの時間変化が良く再現されることを見出した. また, 最小二乗法により, 2 つの緩和率 k_1, k_2 を導出した. これは, 振動回転ピークの時間変化が 3 種の核スピン異性体間の転換に由来することを意味する. 本研究の結果は, 結晶 CH_4 中でパラ CH_4 ($I = 0$) が関わる転換は極めて速いという従来の見解を覆すものであり, 凝縮系での核スピン転換研究の新たな出発点となる.

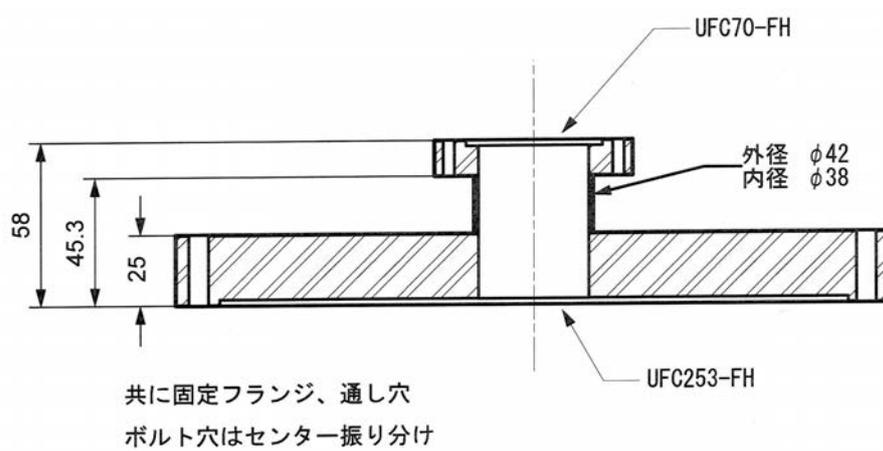
Xe マトリックスでは, ν_3 および ν_4 領域の赤外吸収スペクトルにおいて, マトリックス中でほぼ自由回転する CH_4 分子の振動回転ピークを観測した. P(1), Q(1), R(0), R(1)

¹ R 種は相 II でほぼ自由回転する分子, L 種は秤動する分子を指す.

ピーク強度の時間変化を単一指数関数でフィッティングし、緩和率を導出した。7 K 以上の相 II と同様に、この振動回転ピークの時間変化はオルソ CH₄ とメタ CH₄ 間の転換に由来する。5.1–11.5 K の範囲で緩和率を導出し、その温度依存性を核スピン緩和過程を記述する関数を用いて解析した。その解析結果から、間接緩和では $J = 3$ 準位を介した緩和過程が支配的であることを明らかにした。

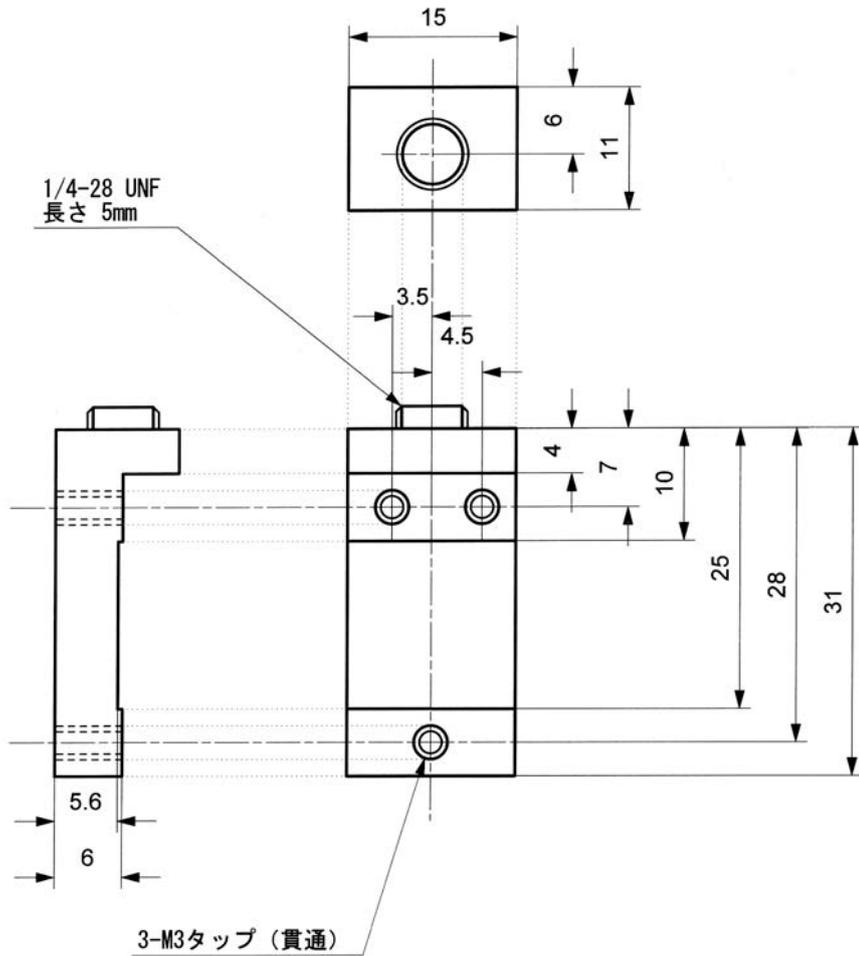
付録 A

図面



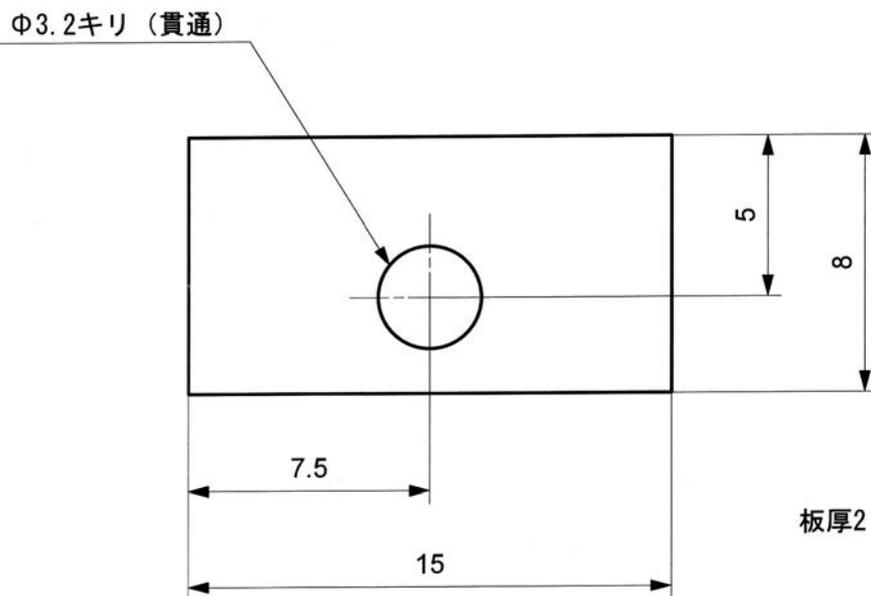
学習院大学理学部 荒川研 大津 舟 Tel: 03-3986-0221 (内線6416) Fax: 03-3987-6732	尺度:	部品名: UFC70-253変換ニップル	
	1/2	材質: SUS316L	数量: 1

図 A.1: UFC70-253 変換ニップル.



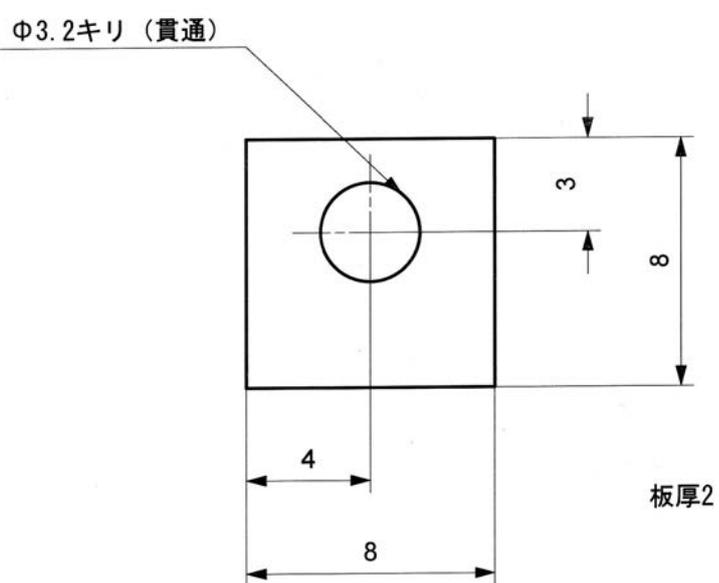
学習院大学理学部 荒川研 杉本建 Tel: 03-3986-0221 (内線6416) Fax: 03-3987-6732	尺度:	部品名: サンプルホルダー	
	2/1	材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.2: シングル試料ホルダー.



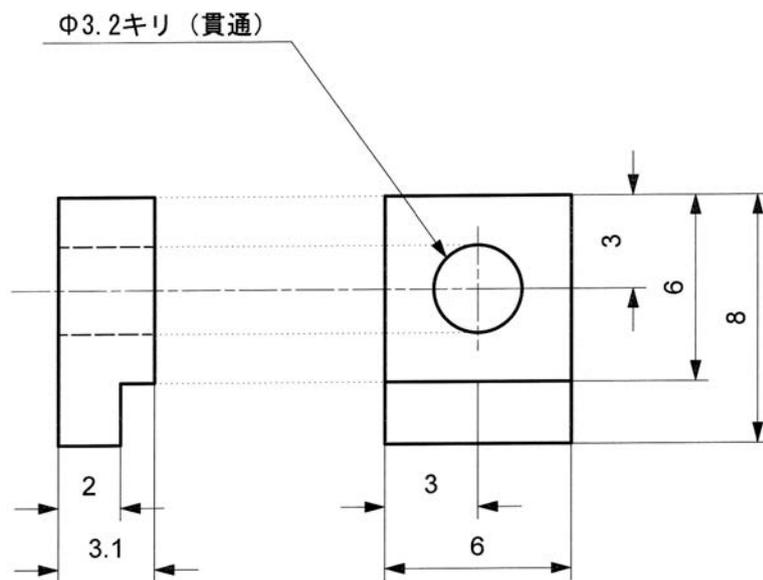
学習院大学理学部 荒川研 杉本建 Tel: 03-3986-0221 (内線6416) Fax: 03-3987-6732	尺度:	部品名: 金固定板 1	
	5/1	材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.3: 固定板 1.



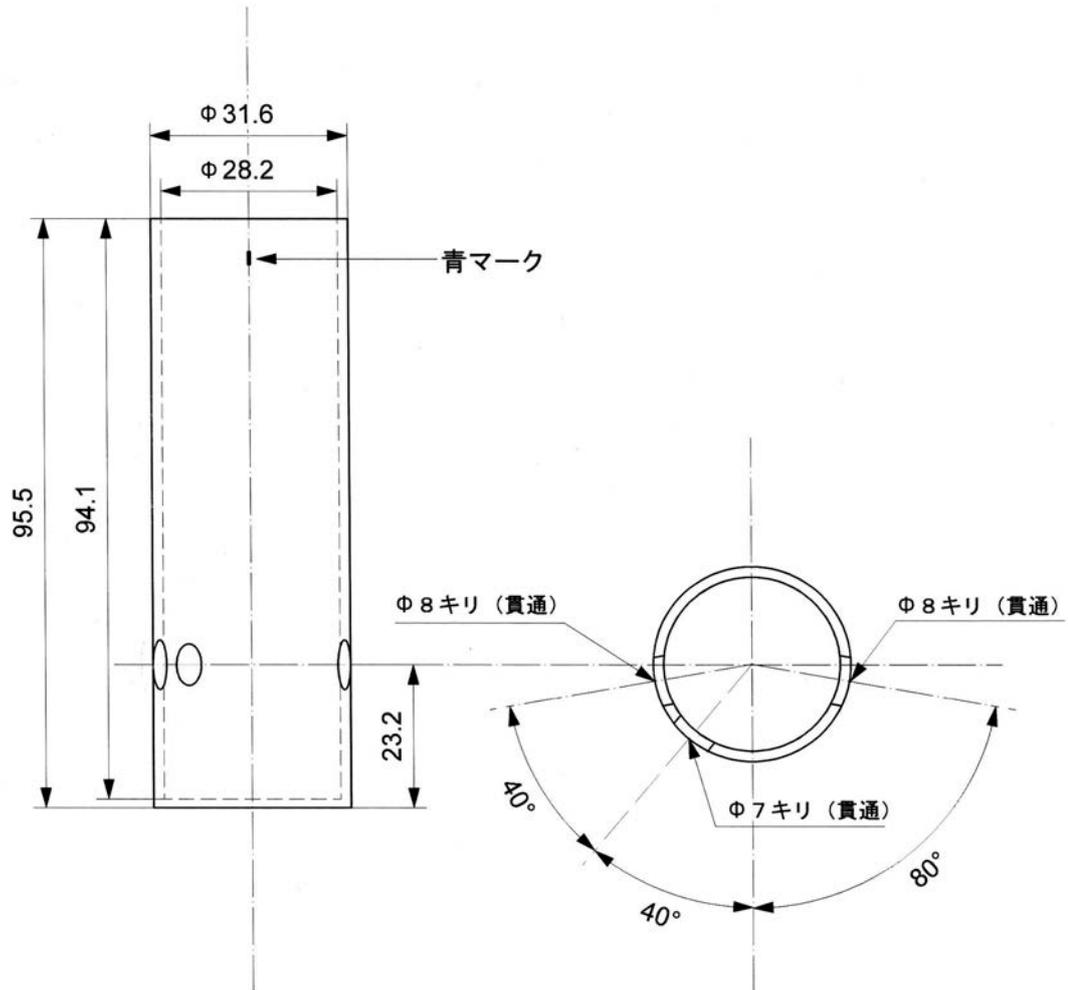
学習院大学理学部 荒川研 杉本建 Tel: 03-3986-0221 (内線6416) Fax: 03-3987-6732	尺度: 5/1	部品名: 金固定板 2	
		材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.4: 固定板 2.



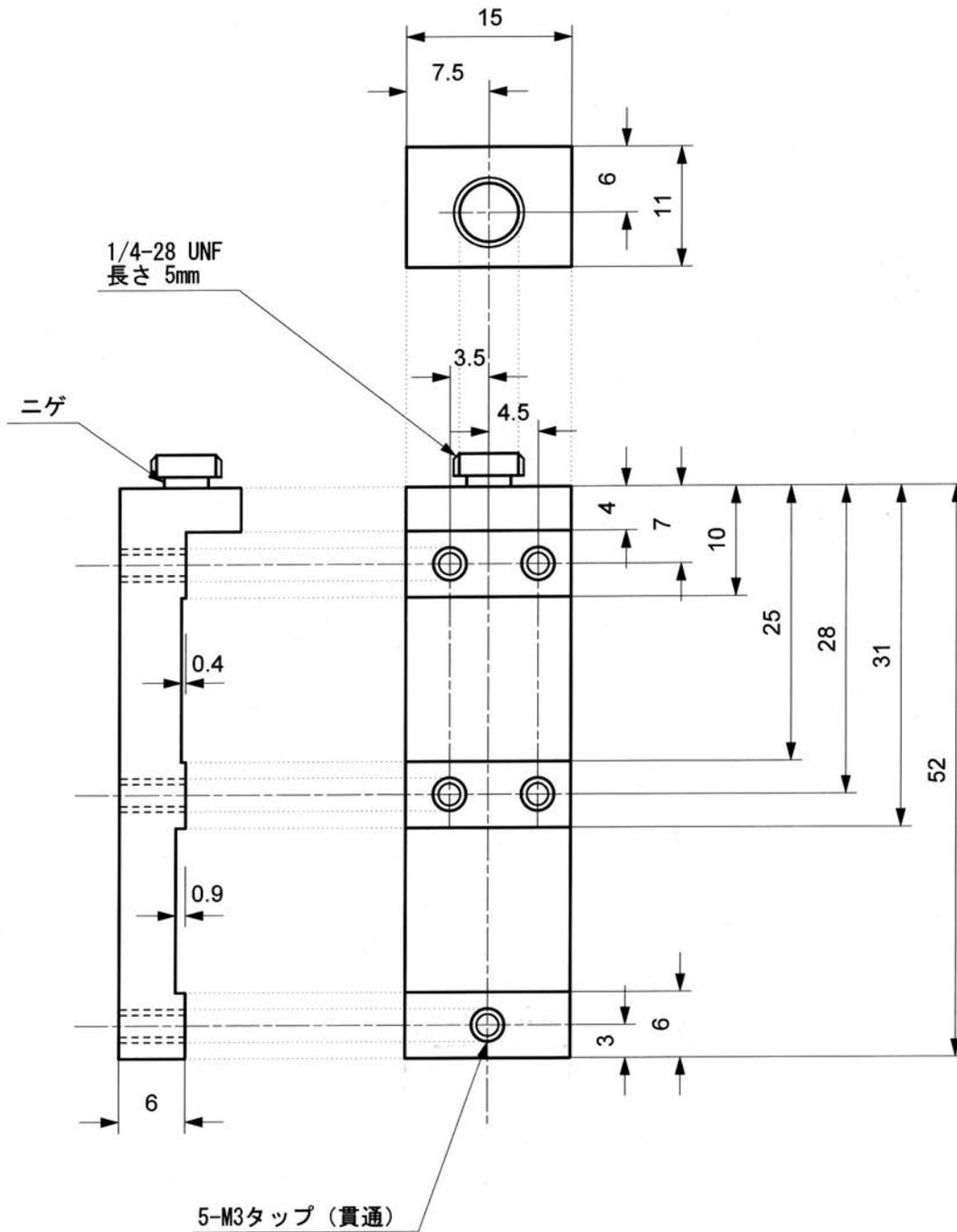
学習院大学理学部 荒川研 杉本建 Tel: 03-3986-0221 (内線6416) Fax: 03-3987-6732	尺度:	部品名: ダイオード固定板	
	5/1	材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.5: ダイオード固定板.



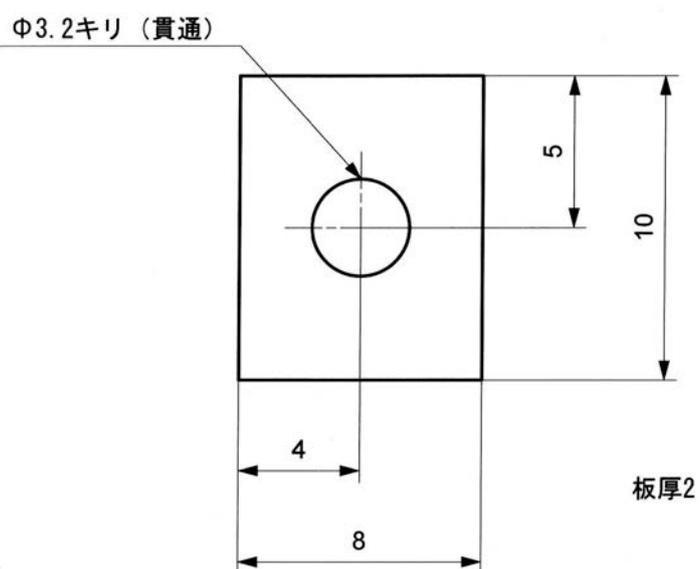
学習院大学理学部 荒川研 嶋崎陽一 Tel: 03-3986-0221 (内線6416) Fax: 03-3987-6732	尺度:	部品名: 輻射シールド
	1/1	数量: 1

図 A.6: シングル試料ホルダー用輻射シールド.



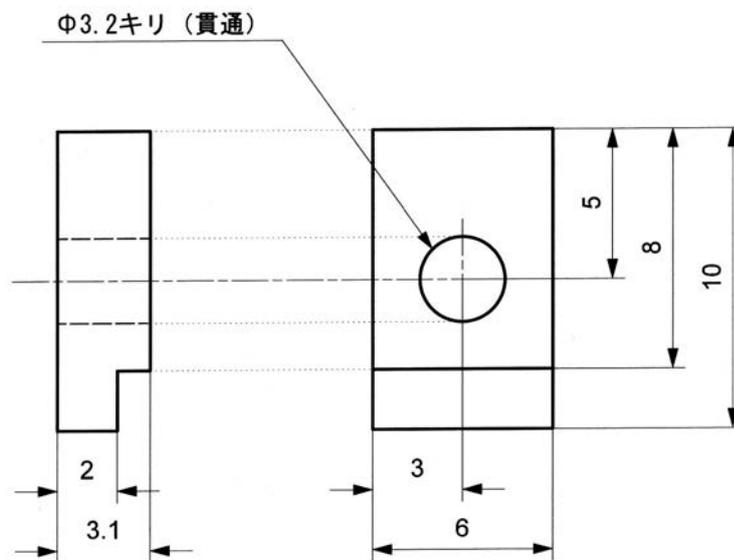
学習院大学理学部 荒川研 杉本建 TEL/FAX: 03-5904-9368 (内線6416)	尺度:	部品名: サンプルホルダー	
	2/1	材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.7: ダブル試料ホルダー.



学習院大学理学部 荒川研 杉本建 TEL/FAX: 03-5904-9368 (内線6416)	尺度:	部品名: 固定板(中部)	
	5/1	材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.8: 固定板(中部).



学習院大学理学部 荒川研 杉本建 TEL/FAX: 03-5904-9368 (内線6416)	尺度:	部品名: ダイオード固定板b(中部)	
	5/1	材質: 無酸素銅	数量: 1

図 A.9: ダイオード固定板(中部).

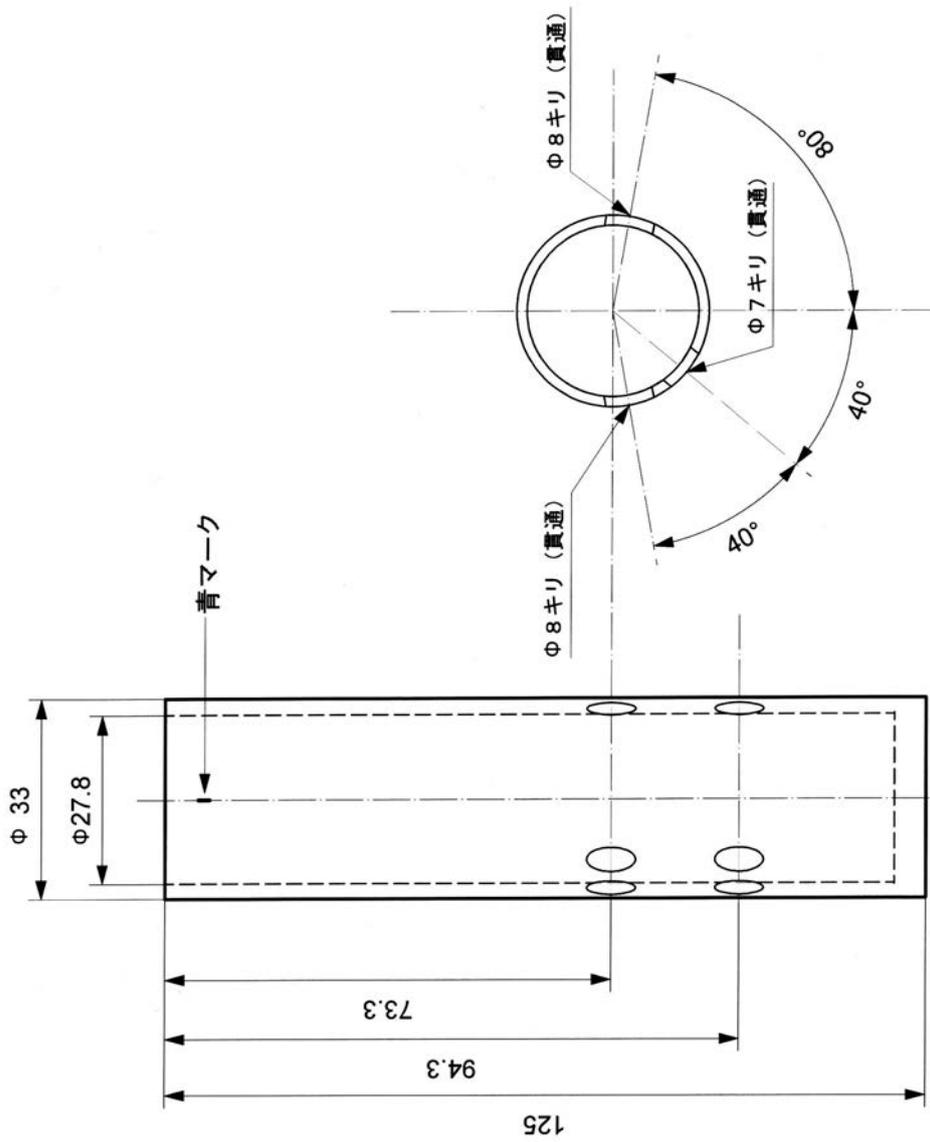
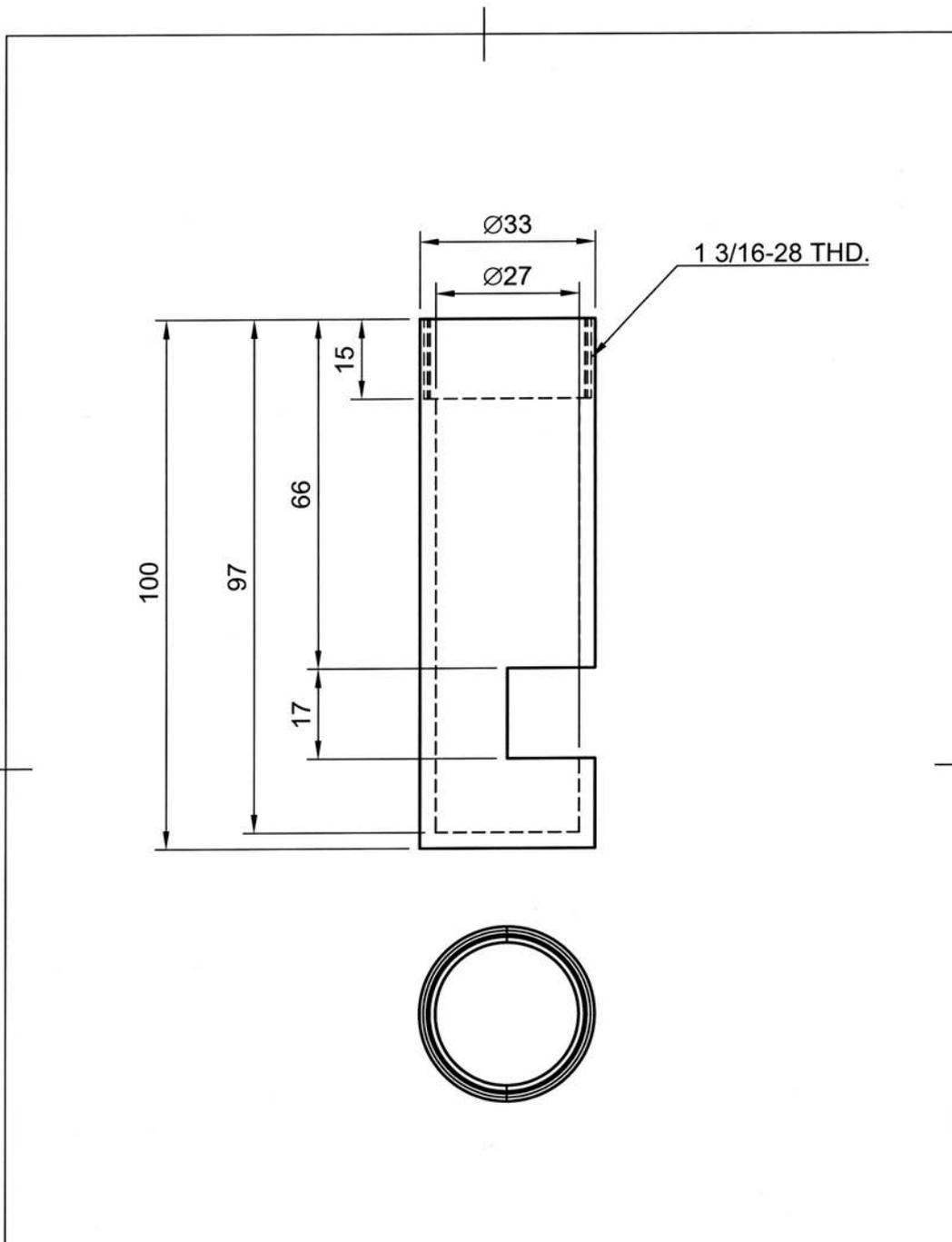


図 A.10: ダブル試料ホルダー用輻射シールド.

学習院大学理学部 荒川研 杉本建 TEL/FAX: 03-5904-9368 (内線6416)	尺度: 1/1	部品名: 輻射シールド 材質: 無酸素銅 数量: 1
--	------------	----------------------------------



Dept. 荒川研究室	Technical reference	Created by 永本 悠	2017/11/29	Approved by
数量 1 材質 無酸素銅	Document type	Document status		
	Title 輻射シールド	DWG No.		
	Rev.	Date of issue	Sheet 1/1	

図 A.11: 輻射シールド.

付録 B

Ne マトリックス中の CH₄

ν_3 振動領域と ν_4 振動領域における Ne マトリックス中の CH₄ の赤外吸収スペクトルをそれぞれ, 図 B.1 (a) と (b) に示す. 試料の CH₄ 濃度は 0.10 mol% であり, 基板温度は 5.4 K である. アニール前のスペクトルには, ν_3 領域において 3024.6 cm^{-1} を中心にブロードな吸収バンドを, ν_4 領域において 1308.2 cm^{-1} に低波数側に裾をひいた吸収バンドを観測した. 10 K で 20 秒間アニール後, 各バンドの波数はそれぞれ, 3021.4 cm^{-1} と 1307.5 cm^{-1} に偏移した. これは, アニール処理によって Ne マトリックスの結晶構造が整ったことに起因するが, 他の希ガスマトリックスと異なり, アニール後, ν_3, ν_4 両領域において回転構造は現われなかった. 結晶中の Ne 原子の vdW 半径は 1.58 \AA であり [95], CH₄ 分子の vdW 半径 2.08 \AA に比べて小さいために, CH₄ 分子が混在した Ne マトリックスは fcc 構造を保つことができなかつたと考えられる. 先行研究では, CH₄ 分子を希釈した Ne マトリックスには 5 種類以上の捕捉サイトが存在することを指摘している [17, 96].

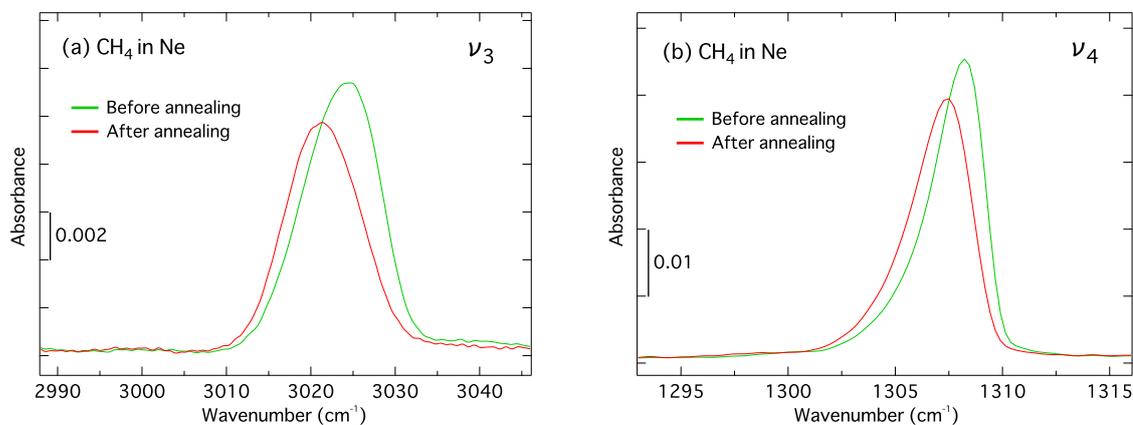


図 B.1: アニール前後での Ne マトリックス中の CH₄ の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 5.4 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

付録 C

Ar および Kr マトリックス中の CH₄ の核スピン転換

ν_3 振動領域と ν_4 振動領域における Ar マトリックス中の CH₄ のアニール直後 (青点線) と 3600 秒後 (赤実線) に測定した赤外吸収スペクトルを図 C.1 (a) と (b) に示す. ν_3 領域においては, 時間経過に伴って, R(0) ピークの強度が増加し, Q(1) ピークの強度はわずかに減少した. P(1) ピークの強度変化はノイズによってほとんど判別できない. 一方, ν_4 領域においては, R(0) ピークの強度が増加し, P(1), Q(1), R(1) ピークの強度が減少した.

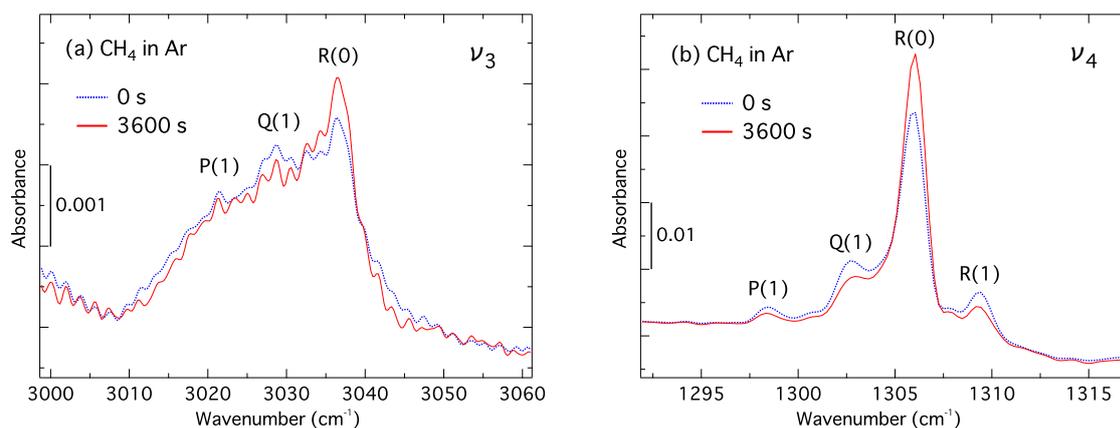


図 C.1: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Ar マトリックス中の CH₄ の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 7.1 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

ν_3 領域と ν_4 領域における Kr マトリックス中の CH₄ のアニール直後 (青点線) と 3600 秒後 (赤実線) に測定した赤外吸収スペクトルを図 C.2 (a) と (b) に示す. ν_3, ν_4 両領域において, R(0) ピークの強度が増加し, P(1), Q(1), R(1) ピークの強度が減少した.

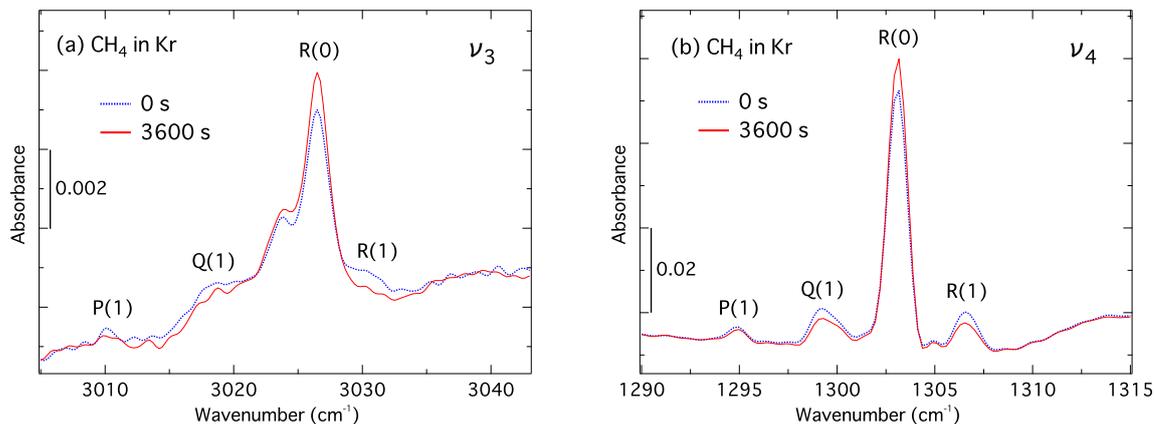


図 C.2: (a) ν_3 振動領域, (b) ν_4 振動領域における Kr マトリックス中の CH₄ の赤外吸収スペクトルの時間変化. 基板温度は 7.0 K, 分解能は 1.0 cm^{-1} .

各吸収ピークをガウス関数でフィッティングし, 遷移強度を導出した. ν_4 領域における Ar および Kr マトリックス中の CH₄ の R(0), R(1) ピークの積分強度の時間変化を図 C.3 (a) と (b) に示す. ν_3 領域における吸収ピークの強度は ν_4 領域に比べて一桁小さく, ノイズの影響を相対的に強く受けるため, 定量的な解析は ν_4 領域のみとした. Xe マトリックス中の CH₄ と同様に, 式 (6.5) を用いて積分強度の時間変化のフィッティングを行なった. 得られた緩和率を表 C.1 にまとめる. Ar および Kr マトリックスでの Q(1), R(0), R(1) ピークから導出した緩和率はそれぞれ, 誤差の範囲で一致していた. この結果は, 振動回転スペクトルの時間変化が $I = 1$ から $I = 2$ への核スピン転換を伴った $J = 1$ から $J = 0$ への回転緩和に起因することを裏付ける.

表 C.1: Ar (7.0 K) および Kr マトリックス (7.1 K) 中の CH₄ 分子の緩和率.

Assignment	Ar	Kr
	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$
Q(1)	—	2.41 ± 1.98
R(0)	2.82 ± 0.44	2.83 ± 0.70
R(1)	2.03 ± 0.62	2.05 ± 2.12

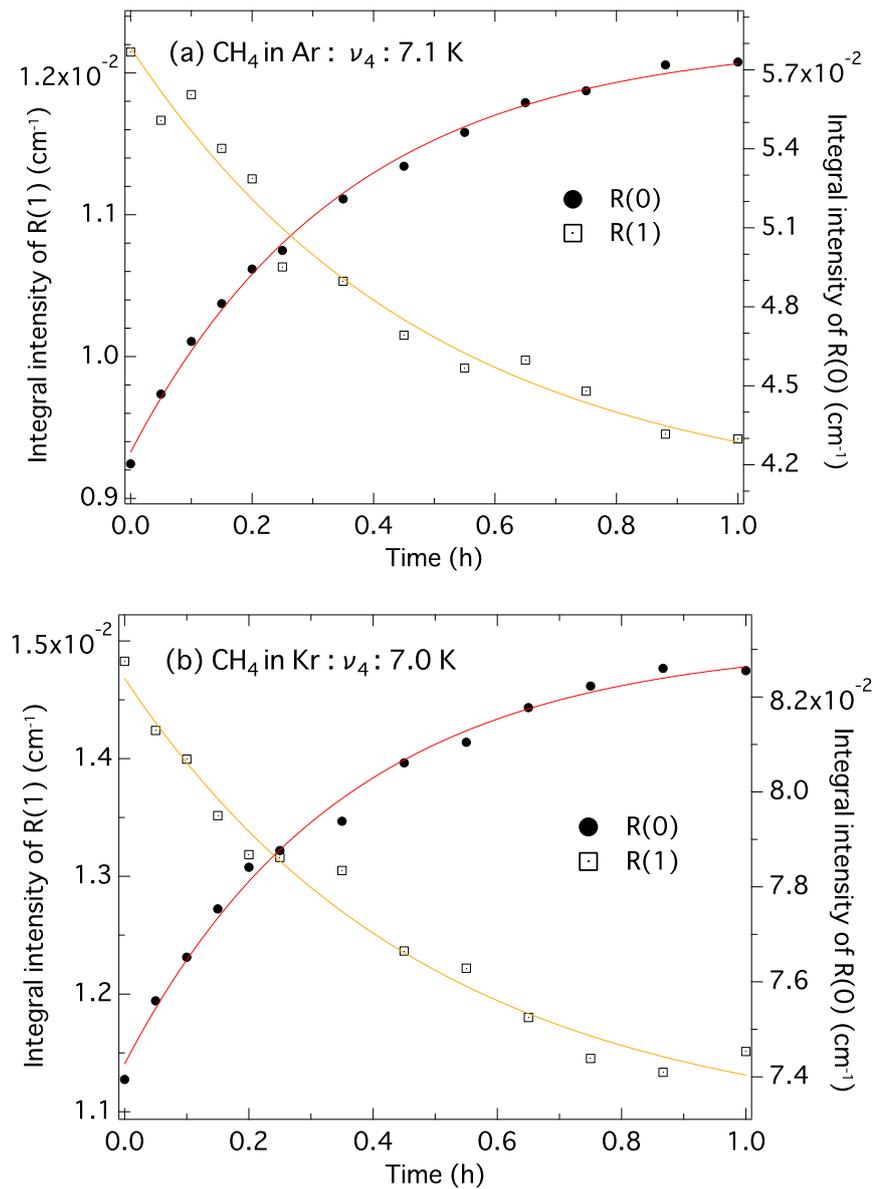


図 C.3: ν_4 領域における (a) Ar マトリックス中, (b) Kr マトリックス中の CH₄ の R(0), R(1) ピークの積分強度の時間変化. 実線は $I(t) = I_\infty + [I_0 - I_\infty]e^{-kt}$ のフィッティング曲線を示す.

付録 D

結晶 CH₄ の赤外吸収スペクトルの膜厚依存性

結晶 CH₄ (相 II) の赤外吸収スペクトルの膜厚依存性を調べるために、以下の実験を行った。まず、室温の気体 CH₄ を雰囲気曝露 (1×10^{-4} Pa, 9 分間) により真空槽に導入し、30 K の基板の上に CH₄ 凝縮層を作成した。次に、試料を 38 K で 5 分間アニールした後、一旦 25 K に保ち、その後、5.2 K に急冷した。試料温度が 5.2 ± 0.05 K に到達してから 1.5 時間後に測定したスペクトルを図 D.1 (a) に示す。¹ 5.4.3 項の膜厚計算によれば、試料の膜厚は 300 ML である。上記の過程を 1 セットとし、連続して 5 セット実施した。つまり、凝縮層の上に新たに気体 CH₄ を蒸着することで、600 ML, 900 ML, 1200 ML, 1500 ML の膜厚の試料を作成し、それらのスペクトルを測定した。各膜厚での相 II の ν_3 振動領域における赤外吸収スペクトルを図 D.1 (b), (c), (d), (e) に示す。

図 D.1 より、試料が厚くなるにつれて、 3007 cm^{-1} のピーク ($L_0 \leftarrow 0$ ピーク) の強度が顕著に増加することが分かる。一方、L 種に比べて、R 種による吸収ピーク (P(1), Q(1), R(0), R(1) ピーク) の強度変化は小さい。つまり、R 種と L 種による吸収ピークの強度比が膜厚に大きく依存し、結果として、スペクトルの形状が変化する。7.1 節で論じたように、先行研究 [5, 76–78] では、回転の平衡状態での吸収強度比をもとにピークの帰属を判断していたが、本研究の実験結果は、平衡時の吸収強度比はピークの帰属の根拠として適当ではないことを示唆する。

¹ 1.5 時間以降、スペクトルの形状が著しく変化することはなかった。

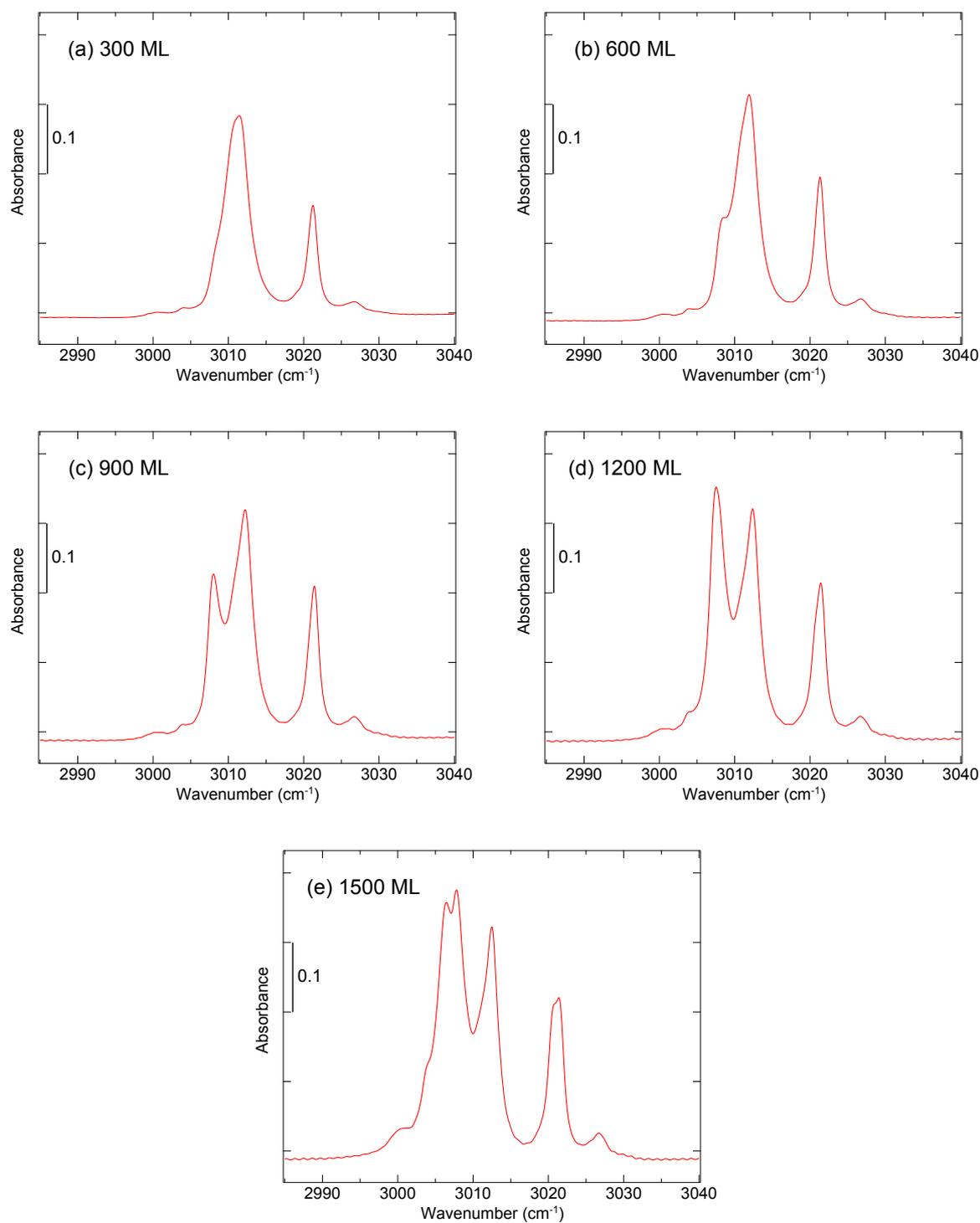


図 D.1: (a) 300 ML, (b) 600 ML, (c) 900 ML, (d) 1200 ML, (e) 1500 ML の結晶 CH₄ (相 II) の赤外吸収スペクトル. 基板温度は 5.2 K, 分解能は 0.5 cm⁻¹.

付録 E

LPLS を用いた光反応実験の準備

本実験では, LPLS を用いた光反応実験の前段階として, LPLS のセットアップを整えることを目的とし, 固体 O_2 の光反応実験を行なった.¹

気体 O_2 をオリフィスから真空槽に放出し, 6.5 K に冷却した金基板上に固体 O_2 を作成した. 結晶 O_2 は 3 種類の相を持つことが知られており, 0–23.9 K では $\alpha\text{-O}_2$, 23.9–43.6 K では $\beta\text{-O}_2$, 43.6–54.4 K では $\gamma\text{-O}_2$ に分類される. 本研究で用いた試料は 6.5 K であるため, $\alpha\text{-O}_2$ の構造をとると考えられる. 蒸着後, 複数回に分けて真空紫外 (VUV: Vacuum-ultraviolet) 光を照射し, O_2 の光反応を観測した. 固体 O_2 に VUV 光を照射する前と後の赤外吸収スペクトルを図 E.1 に示す. 図 E.1 中の VUV 光照射時間は, 合計の照射時間を表わす. 照射前のスペクトルには, 1548.6 cm^{-1} に O_2 分子の対称伸縮振動による顕著な吸収ピークが現われた. O_2 分子は等核二原子分子であるために, 通常, その振動モードは赤外不活性であるが, 固体中では占有サイトの対称性から赤外活性となることが報告されている [97]. その他には, 不純物として CO_2 (2342.1 cm^{-1}) と H_2O 氷 (4155.4 cm^{-1}) による吸収を検出した.

VUV 光照射後, 固体 O_2 の赤外スペクトルには, 新たに 1035.1 cm^{-1} と 2103.5 cm^{-1} に吸収ピークが現われた. 242 nm よりも短い波長の光を O_2 分子に照射することで, 以下の光解離反応が起こる [98].



h はプランク定数, ν は光の波長である. 次に, 光解離反応によって生成された O 原子は O_2 分子と結合反応を起こし, その結果, O_3 分子が生成される. また, 観測した吸収ピークの波数は, 気相での O_3 分子の ν_3 (1042 cm^{-1}) と $\nu_1 + \nu_3$ (2106 cm^{-1}) の振動数とほぼ一致している [99]. 以上を踏まえると, 本実験では, 4–108 nm 波長帯の VUV 光照射により O_2

¹ 最終目標とする光反応実験は, 真空紫外光の照射により希ガスマトリックス中で CH_3 や CH_5 ラジカルを生成することである.

分子が光解離し、 O_3 分子が生成したことが分かる。以上より、本実験の目的である LPLS のセットアップを完了した。

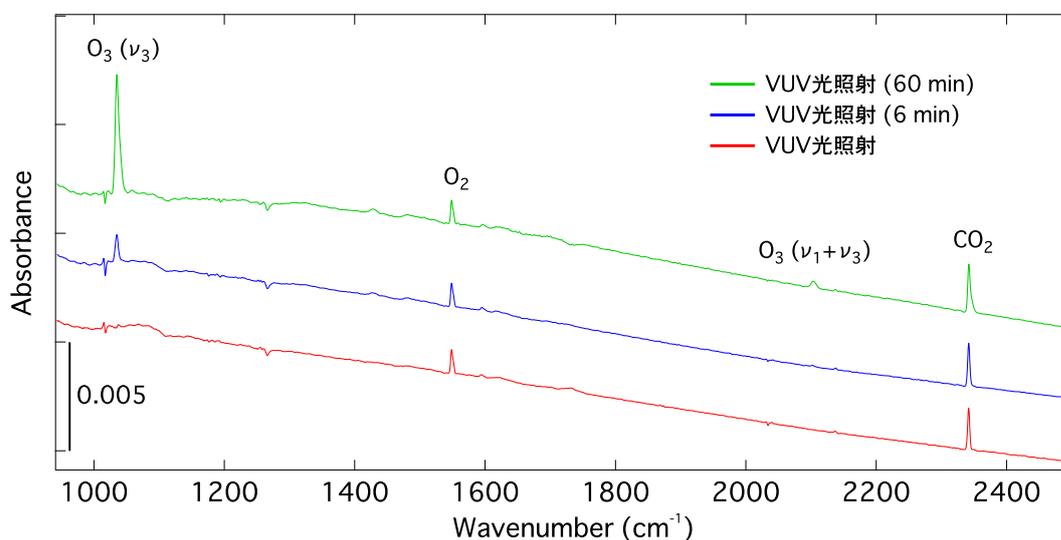


図 E.1: 真空紫外 (VUV) 照射前, 6 分間照射後, 60 分間照射後の固体 O_2 の赤外吸収スペクトル。

最後に、ピーク強度の VUV 照射時間依存性について述べる。各照射時間での O_3 分子の ν_3 振動モードの吸収ピークとその積分強度を図 E.2 (a) と (b) に示す。² また、図 E.2 (b) には、各照射時間での O_2 の吸収ピークの積分強度も併せて示す。図 E.2 (b) に示すように、VUV 照射時間を増やすにつれて、 O_3 吸収ピークの強度が顕著に増加した。³ 一方、 O_2 のピーク強度は VUV 照射時間に対してほとんど変化しなかった。これは、 O_2 の遷移強度が O_3 に比べて小さく、 O_2 のピーク強度の見かけの変化はわずかであることが関係していると考えられる。⁴

² 積分強度は、吸収ピークをガウス関数でフィッティングし、導出した。

³ $\nu_1 + \nu_3$ 領域の吸収ピークも、同様に強度の増加を示した。

⁴ O_3 の分子構造は折れ線型であるため、0.49 Debye の双極子モーメントを持つ [100]。一方、 O_2 の誘起された双極子モーメントは極めて小さいと考えられる。

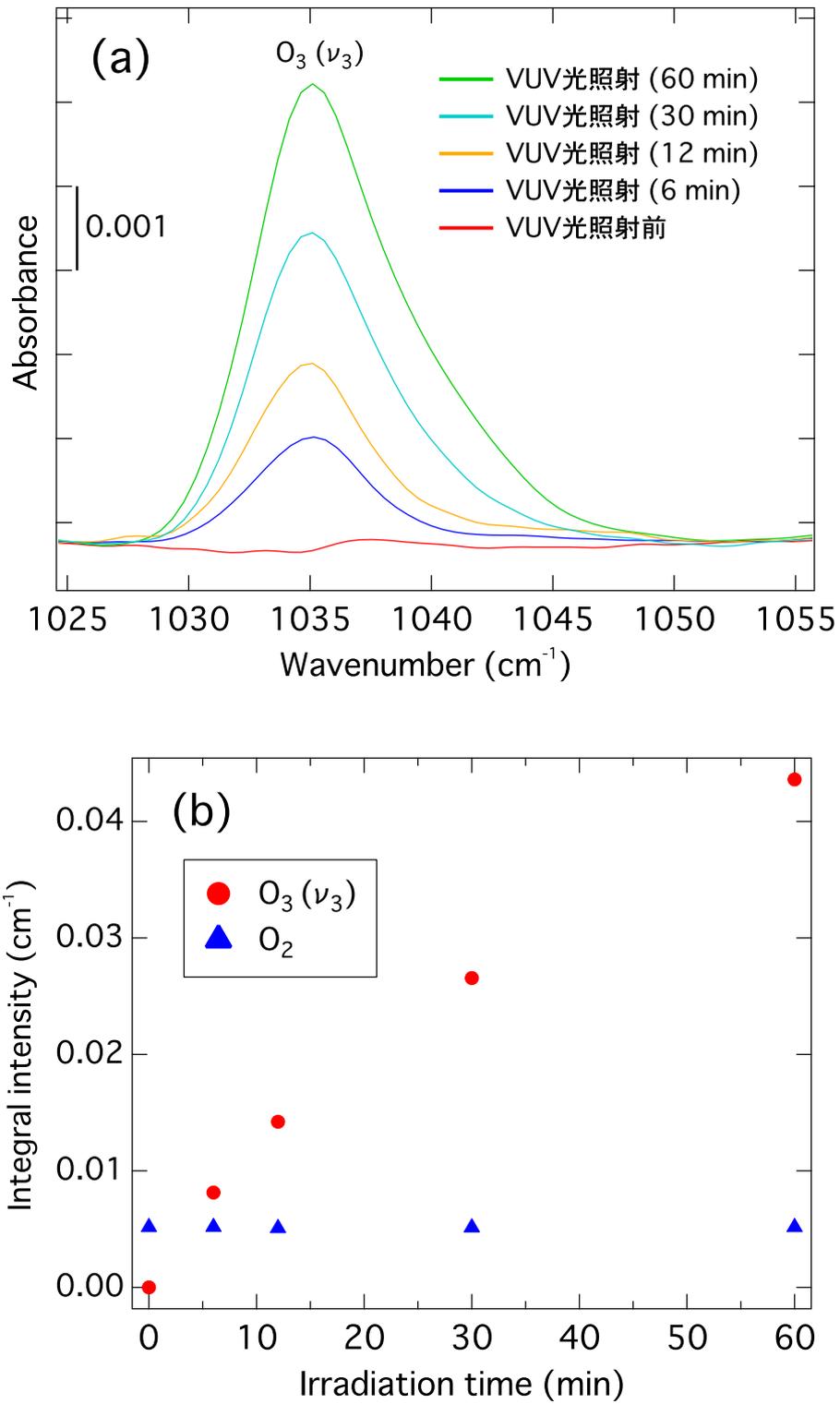


図 E.2: (a) ν_3 振動領域における O_3 分子の吸収ピークの真空紫外 (VUV) 光照射時間変化. (b) O_3 分子と O_2 分子の吸収ピークの積分強度の VUV 光照射時間依存性.

謝辞

本論文は、学習院大学理学部物理学科の荒川一郎教授、平野琢也教授および学習院大学理学部化学科の河野淳也教授に審査員を務めて頂きました。審査員を引き受けてくださり、心より感謝致します。また、博士審査会では多くのご指摘をいただき、大変お世話になりました。

本論文に関わる研究を遂行し、学位論文としてまとめるに当たり、研究室の皆様には大変お世話になりました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

荒川一郎 教授

日々の研究生活や輪講を通じて、論理的な思考や実験の知識等、研究の基盤となる多くのことをご教授賜りました。この6年間、様々なことに挑戦してきましたが、いつも快く承諾し送り出してくださったことを大変感謝しております。少し生意気な学生だったと思いますが、どうかお許しください。荒川先生のおかげで、充実した研究環境の中で、安心して研究に邁進することができました。研究室で培った経験を活かし、新たな分野でも活躍していきたいと思えます。温かく見守って頂き、本当にありがとうございました。

山川紘一郎 助教

この6年間、山川先生のもとで多くのことを学び、大きく成長することができました。本テーマの知識だけではなく、物理学の基礎から労を惜しまず丁寧にご指導頂き、大変感謝しております。充実した研究生活を送ることができたのは、山川先生のおかげです。また、山川先生の鋭い洞察力と指導者としての姿勢にいつも敬服し、刺激を受けてきました。公私にわたり大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

伊地知国夫 さん

学生実験ではお世話になりました。また、フィルム写真の現像を通して、科学の面白さを体感することができました。ありがとうございました。

開康一 教授

ヘリウムの液化および供給では、大変お世話になりました。開先生なしには、本実験を遂行し得なかったと言っても過言ではありません。短期間ではありますが、実際に液化作業を経験し、開先生の苦勞を身に染みて実感しました。ありがとうございました。

金森英人 准教授

東京工業大学 金森研究室での固体パラ H₂ 中の CH₃F の核スピン転換の実験では、大変お世話になりました。金森研究室での外部研究を快く承諾してくださり、また、実験では丁寧にご指導して頂きました。大変感謝しております。ありがとうございました。

福谷克之 教授

東京大学生産技術研究所 福谷研究室での研究会では、大変お世話になりました。また、ご多忙の中、博士課程進学について多くの貴重な助言を頂いたことを深く御礼申し上げます。ありがとうございました。

江沢洋 名誉教授

博士後期課程において風樹会より奨学金を頂いたおかげで、研究に没頭することができました。心から御礼申し上げます。ありがとうございました。

嶋崎陽一 さん

研究面と生活面、共に大変お世話になりました。研究室に配属されたばかりで右も左も分からない所から、研究活動のいろはを丁寧に教えてくださり大変感謝しております。尊敬する先輩でありながら、苦樂を乗り越えてきた朋輩であると感じています。嶋さんと共に過ごした研究生活は、今後の人生の大きな財産です。ありがとうございました。

河原 幸太 君

水素部屋のリーダーとして、立派に実験に取り組む姿は非常に頼もしかったです。また、後輩への指導にも熱心であり、研究室の雰囲気をよくしてくれたことを大変感謝しています。ありがとうございました。

那須 裕一 君

研究面では、解析プログラムの構築および自動スペクトル測定の実装に関して、大変お世話になりました。また、那須君の明敏な頭脳と仕事の早さにはいつも感心しています。ありがとうございました。

石橋 篤季 君

中赤外分光研究グループの直属の後輩として、一緒に研究に勤しんできました。篤さんの研究に熱中して取り組む姿には、見習うべきところがたくさんありました。共に研究生生活を過ごせたことを嬉しく思います。ありがとうございました。

永本 悠 さん

中赤外分光研究グループの直属の後輩として、実験や装置の改良等、一緒に取り組んできました。核スピン転換という共通の研究テーマを持つことから、共に勉強した日々を覚えています。ありがとうございました。

研究室の他の方々

稲名洋平、東優一、大滝寿一、田中利弥、波吉敏信、平井亮、保泉拓也、山口姫和さん達には、大変お世話になりました。研究室での研究生生活を通して、先輩後輩に恵まれていたとつくづく感じています。ありがとうございました。

また、この6年間の研究生生活において、お世話になった全ての方々に深く御礼申し上げます。最後に、両親の支えなしに充実した研究生生活を送ることはできませんでした。温かく見守り、辛抱強く支援して下さった両親に対して深い感謝の意を表して謝辞と致します。

2019年2月24日

杉本 建

参考文献

- [1] K. Clusius. *Z. Phys. Chem. B*, Vol. 3, p. 41, 1929.
- [2] A. Schallamach. *Proc. Roy. Soc. (London)*, Vol. A171, p. 569, 1939.
- [3] H. M. James and T. A. Keenan. *J. Chem. Phys.*, Vol. 31, p. 12, 1959.
- [4] T. Yamamoto, Y. Kataoka, and K. Okada. *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, p. 2701, 1977.
- [5] C. Chapados and A. Cabana. *Can. J. Chem.*, Vol. 50, p. 3521, 1972.
- [6] A. Cabana, G. B. Savitsky, and D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, Vol. 48, p. 781, 1968.
- [7] H. Kapulla and W. Gläser. *Phys. Lett. A*, Vol. 31, p. 158, 1970.
- [8] W. Press and A. Kollmar. *Solid State Commun.*, Vol. 17, p. 405, 1975.
- [9] R. K. Khanna and M. Ngoh. *Spectrochimica Acta*, Vol. 46A, p. 1057, 1990.
- [10] T. Nanba, M. Sagara, and M. Ikezawa. *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 48, p. 228, 1980.
- [11] L. Pauling. *Phys. Rev.*, Vol. 36, p. 430, 1930.
- [12] H. F. King and D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, Vol. 44, p. 4520, 1966.
- [13] H. Yasuda. *Prog. Theor. Phys.*, Vol. 45, p. 1361, 1971.
- [14] K. Nishiyama and T. Yamamoto. *J. Chem. Phys.*, Vol. 58, p. 1001, 1973.
- [15] D. Smith. *Chem. Phys.*, Vol. 220, p. 279, 1997.
- [16] B. Asmussen, M. Prager, W. Press, H. Blank, and C. J. Carlie. *J. Chem. Phys.*, Vol. 97, p. 1332, 1992.
- [17] Llewellyn H. Jones, Scott A. Ekberg, and Basil I. Swanson. *J. Chem. Phys.*, Vol. 85, p. 3203, 1986.
- [18] L. H. Jones and S. A. Ekberg. *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, p. 4368, 1987.
- [19] H. Kawakita, E. Jehin, J. Manfroid, and D. Hutsemekers. *Icarus*, Vol. 191, p. 513, 2007.
- [20] D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, M. J. Mumma, and H. A. Weaver. *The composition of cometary volatiles*, pp. 391–423. 2004.
- [21] K. J. Lushington and J. A. Morrison. *Can. J. Phys.*, Vol. 55, p. 1580, 1977.
- [22] M. Ruzi and D. T. Anderson. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 117, p. 9712, 2013.

- [23] R. Sliter, M. Gish, and A. F. Vilesov. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 115, p. 9682, 2011.
- [24] K. Yamakawa, S. Azami, and I. Arakawa. *Eur. Phys. J. D.*, Vol. 71, p. 70, 2017.
- [25] P. Cacciani, J. Cosléou, M. Khelkhal, and M. Tudorie. *Phys. Rev. A*, Vol. 80, p. 042507, 2009.
- [26] S. Buchman, D. Candela, W. T. Vetterling, and R. V. Pound. *Phys. Rev. B*, Vol. 26, p. 1459, 1982.
- [27] S. Grieger, H. Friedrich, B. Asmussen, K. Guckelsberger, D. Nettling, W. Press, and R. Scherm. *Z. Phys. B*, Vol. 87, p. 203, 1992.
- [28] H. Kanamori, Z. T. Dehghani, A. Mizoguchi, and Y. Endo. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 119, p. 173401, 2017.
- [29] K. P. Wong, J. D. Noble, M. Bloom, and S. Alexander. *J. Mag. Reson.*, Vol. 1, p. 55, 1969.
- [30] P. Van Hecke and L. Van Gerven. *Physica (Utrecht)*, Vol. 68, p. 359, 1973.
- [31] J. E. Piott and W. D. McCormick. *Can. J. Phys.*, Vol. 54, p. 1784, 1976.
- [32] R. F. Code and J. Higinbotham. *Can. J. Phys.*, Vol. 54, p. 1248, 1976.
- [33] B. Ya. Gorodilov, A. I. Krivchikov, and O. A. Korolyuk. *Low Temp. Phys.*, Vol. 31, p. 844, 2005.
- [34] E. Pisarska, P. Stachowiak, and A. Jeżowski. *Low Temp. Phys.*, Vol. 33, p. 587, 2007.
- [35] F. H. Frayer and G. E. Ewing. *J. Chem. Phys.*, Vol. 48, p. 781, 1968.
- [36] Y. Miyamoto, M. Fushitani, D. Ando, and T. Momose. *J. Chem. Phys.*, Vol. 128, p. 114502, 2008.
- [37] A. Lekic. *Etude de la conversion de spin nucléaire du méthane en matrices d'Argon et de Krypton*. Ph. D. Thesis, Univ Pierre and Marie Curie, 2011.
- [38] A. J. Nijman and A. J. Berlinsky. *Can. J. Phys.*, Vol. 58, p. 1049, 1980.
- [39] P. Cacciani, J. Cosléou, M. Khelkhal, P. Čermák, and C. Puzzarini. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 120, p. 173, 2016.
- [40] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, 1945.
- [41] K. T. Hecht. *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 5, p. 355, 1960.
- [42] H. M. Kaylor and A. H. Nielsen. *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, p. 2139, 1955.
- [43] D. A. McQuarrie and J. D. Simon. マッカーリ・サイモン 物理化学 (上) 分子論的アプローチ. 東京化学同人, 1999.
- [44] J. T. Hougen. Spectroscopy. In *Physical Chemistry*, Vol. 3, pp. 75–125. Butterworths, 1976.
- [45] C. di Lauro. *Rotational Structure in Molecular Infrared Spectra*. Elsevier, 2013.

- [46] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen, and L. H. Thomas. *Phys. Rev.*, Vol. 56, p. 895, 1966.
- [47] K. Kobashi, K. Okada, and T. Yamamoto. *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, p. 5568, 1977.
- [48] H. Yasuda. *J. Low Temp. Phys.*, Vol. 31, p. 223, 1978.
- [49] 安田秀雄. 固体メタンの相互作用と結晶場. 物性研究, Vol. 15, p. C41, 1970.
- [50] K. Maki, Y. Kataoka, and T. Yamamoto. *J. Chem. Phys.*, Vol. 70, p. 655, 1979.
- [51] C. W. Kammeyer and D. R. Whitman. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, p. 4419, 1972.
- [52] R. F. Curl, Jr., J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 46, p. 3220, 1967.
- [53] R. Y. Dong and M. Bloom. *Can. J. Phys.*, Vol. 48, p. 793, 1970.
- [54] P. A. Beckmann and M. Bloom and I. Ozier. *Can. J. Phys.*, Vol. 54, p. 1712, 1976.
- [55] P. L. Scott and C. D. Jeffries. *Phys. Rev.*, Vol. 127, p. 32, 1962.
- [56] 小尾欣一. 分光測定的基础. 講談社, 2009.
- [57] 古川行夫, 高柳正夫. 赤外・ラマン分光法. 講談社, 2009.
- [58] 西岡利勝. 高分子赤外・ラマン分光法. 講談社, 2015.
- [59] 小川俊夫. 高分子の表面改質・解析の新展開. シーエムシー出版, 2007.
- [60] T. Sugimoto, K. Yamakawa, and I. Arakawa. *Eur. Phys. J. D.*, Vol. 72, p. 42, 2018.
- [61] M. E. Fajardo, S. Tam, and M. E. DeRose. *J. Mol. Struct.*, Vol. 695, p. 111, 2004.
- [62] M. Ruzi and D.T. Anderson. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 117, p. 9712, 2013.
- [63] T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, and T. Shida. *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, p. 7707, 1997.
- [64] M. E. Fajardo and S. Tam. *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, p. 6807, 2001.
- [65] H. Hoshina, D. Skvortsov, B. G. Sartakov, and A. F. Vilesov. *J. Chem. Phys.*, Vol. 132, p. 074302, 2010.
- [66] K. Yamakawa, N. Ehara, N. Ozawa, and I. Arakawa. *AIP Advances*, Vol. 6, p. 075302, 2016.
- [67] 日本真空学会. 真空科学ハンドブック. 株式会社コロナ社, 2018.
- [68] 林正彦 (編). 理科年表 平成 30 年. 丸善出版株式会社, 2018.
- [69] 嶋崎陽一. 希ガスマトリックス中に単離された D₂O クラスターの幾何学的構造と成長過程. Master's thesis, 学習院大学大学院, 2015.
- [70] 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻泰, 堀越源一. 真空の物理と応用. 裳華房, 1970.
- [71] J. Susskind. *J. Mol. Spec.*, p. 457.
- [72] W. L. Barnes, J. Susskind, R. H. Hunt, and E. K. Plyler. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, p. 5160, 1972.
- [73] A. Chamberland, R. Belzile, and A. Cabana. *Can. J. Chem.*, Vol. 48, p. 1129, 1970.
- [74] R. L. Hudson and P. A. Gerankines. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, p. 16694, 2014.

- [75] K. Yamakawa. (private communication).
- [76] G. Baciocco, P. Calvani, and S. Cunsolo. *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, p. 1913, 1987.
- [77] G. Baciocco, P. Calvani, and S. Cunsolo. *Int. J. Infrared millimeter Waves*, Vol. 8, p. 923, 1987.
- [78] P. Calvani, S. Cunsolo, S. Lupi, and A. Nucara. *J. Chem. Phys.*, Vol. 96, p. 7372, 1992.
- [79] M. V. Volkenstein. *Usp. Phys. Nauk*, Vol. 18, p. 153, 1937.
- [80] A. D. Buckingham. *Proc. R. Soc. London A*, Vol. 248, p. 169, 1958.
- [81] T. Kihara. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 92, p. 175, 1982.
- [82] K. Yamakawa. *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol. 60, p. 256, 2017.
- [83] A. Behrens-Griesenbach, W. A. P. Luck, and O. Schrems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, Vol. 80, p. 579, 1984.
- [84] A. A. Vigasin, L. Schriver-Mazzuoli, and A. Schriver. *J. Chem. Phys. A*, Vol. 104, p. 5451, 2000.
- [85] F. Huisken, M. Kaloudis, and A. A. Vigasin. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 269, p. 235, 1997.
- [86] H. Friedmann and S. Kimel. *J. Chem. Phys.*, Vol. 43, p. 3925, 1965.
- [87] H. Fenichel and B. Serin. *Phys. Rev.*, Vol. 142, p. 490, 1966.
- [88] H. Graener, G. Seifert, and A. Laubereau. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 172, p. 435, 1990.
- [89] A. Belmiloudi. *Heat Transfer, Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*. InTech, 2011.
- [90] T. Nagamiya. *Prog. Theor. Phys.*, Vol. 6, p. 702, 1951.
- [91] N. A. Lurie. *Phys. Rev. B*, Vol. 9, p. 5300, 1974.
- [92] L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 480, p. 82, 2009.
- [93] J. J. Kim and K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, p. 2400, 1977.
- [94] M. Miki and T. Momose. *Low. Temp. Phys.*, Vol. 26, p. 661, 2000.
- [95] Y. Endoh and G. Shirane and J. Skalyo, Jr. *Phys. Rev. B*, Vol. 11, p. 1681, 1975.
- [96] J. F. Ogilvie, S.-L. Chous, M.-Y. Lin, and B.-M. Cheng. *Vibr. Spectrosc.*, Vol. 57, p. 196, 2011.
- [97] B. R. Cairns and G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, Vol. 43, p. 3432, 2004.
- [98] 川崎昌博. 真空紫外レーザー分光法による大気化学素反応. 北海道大学電子科学研究所, 1993.
- [99] D. J. McCaa and J. H. Shaw. *J. Mol. Spectry.*, Vol. 25, p. 374, 1968.
- [100] G. L. Lewis and Ch. P. Smyth. *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 61, p. 3063, 1939.