



Tokyo Tech

平成29年10月30日

報道機関各位

東京工業大学広報・社会連携本部長

岡田 清

分子のオルト-パラ核スピン異性体間の光学遷移の検出に成功

— オルト-パラ対称性の破れを直接定量 —

【要点】

- 孤立状態にある分子のオルト-パラ異性体間の光学遷移の検出に初めて成功
- 観測からオルトとパラの混合状態の度合いを直接定量する手段を確立
- オルト-パラ異性体間では自然発光による自発的緩和過程が存在しうる可能性がある

【概要】

180度の回転対称性を有するすべての分子の量子状態は、等価な配置にある核スピンの向きによって、オルト状態とパラ状態の2つに分類され、これを**オルト-パラ対称性**^[用語1]と呼びます。一般に、光を使ってこの2つの状態間を遷移させることはとても難しいので、両者は核スピン異性体として、あたかも独立した別の分子であるかのように見なされてきましたが、東京工業大学 理学院 物理学系の金森英人准教授の研究グループは、孤立した環境にある分子のオルト-パラ異性体間の**光学遷移**^[用語2]の検出に初めて成功し、その発現メカニズムを理論及び実験的に明らかにしました。

オルト-パラ遷移の検出実験には、塩素核が分子骨格の両端の等価な位置にある塩化硫黄分子(S_2Cl_2)を選びました。この分子については、研究グループが以前に観測したマイクロ波スペクトルの解析から、オルト-パラ状態を混合させる相互作用を含んだ**分子ハミルトニアン**^[用語3]モデルを提案していました。

今回の実験では、真空容器中のマイクロ波共振器内に S_2Cl_2 分子を導入し、この

理論モデルで予想した周波数領域を調べたところ、通常の遷移の1000分の1の強度を持つ超微細構造分裂^[用語4]（エネルギー準位の小さな分裂）した回転スペクトルを7本検出し、オルト-パラ遷移として同定しました。観測された周波数と強度は理論予想と良く一致したため、ハミルトニアンモデルの正しさ、すなわち、オルト-パラ遷移の発現起源を立証することができました。

本研究によって、オルト-パラ異性体分子一般について、自然発光過程による変換速度を定量化する道が確立できました。オルト-パラ対称性は物理学の基本原理のひとつである、等価粒子の交換対称性^[用語5]に基づいているので、自然科学の広い分野で重要な役割をしています。たとえば、電波天文学で発見されている星間分子の異常オルト/パラ存在比^[用語6]のような宇宙物質進化の未解決問題を解明する手がかりになると期待されます。

本研究の内容は、2017年10月25日に米国の学術誌「*Physical Review Letters*」10月号で Editors' Suggestion として掲載されました。また、米国物理学会（American Institute of Physics）が選ぶ Recent Articles from Physics の"Synopsis"としても取り上げられました。

●背景

分子におけるオルト-パラ対称性は、量子力学の等価粒子の交換対称性が分子の核スピン関数と回転波動関数に課す保存則です。核スピンと180度回転（ C_2 ）対称性を持つすべての分子はオルト-パラ対称性があることから、分子の状態は核スピン関数の偶奇性と回転準位の偶奇性との組み合わせにより、オルトかパラのいずれかの状態に二分されます。オルト-パラ状態を変換するためには、核スピンと回転状態の偶奇性を同時に相互交換することが求められることから、図1に示すような光（電磁波）を介した遷移はとて難しく、両者はオルト-パラ異性体としてあたかも別の分子として認識されています。

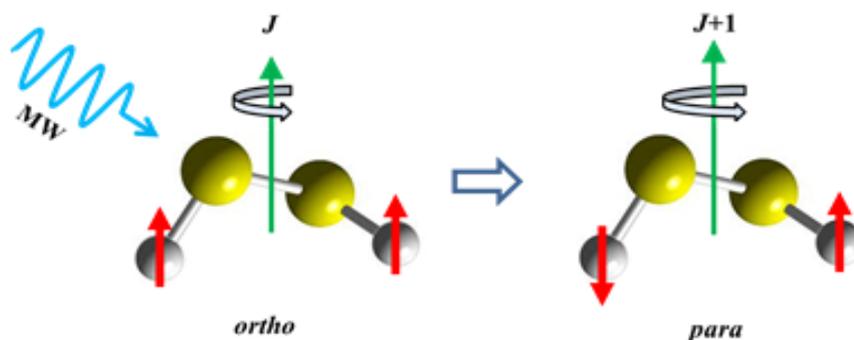


図1 S_2Cl_2 分子のマイクロ波によるオルト-パラ遷移

核スピンが平行で回転状態 J (奇数) であるオルト状態の分子がマイクロ波を吸収することによって、核スピンが反平行で回転定数 $J+1$ (偶数) のパラ状態に遷移する様子

オルト-パラ異性体として最もよく知られている例は水素分子 (H_2) があげられます。 H_2 を構成する H の核、すなわち陽子は核スピン $1/2$ を持ちますが、2つの核スピンが平行となっている状態をオルト水素、反平行となっているものをパラ水素と呼んでいます。室温では水素分子の 75% がオルト状態、25% がパラ状態となっていますが、極低温にして液化すると、分子間の相互作用によってゆっくりとオルト状態が最低エネルギー状態であるパラ状態に変換されていきます。

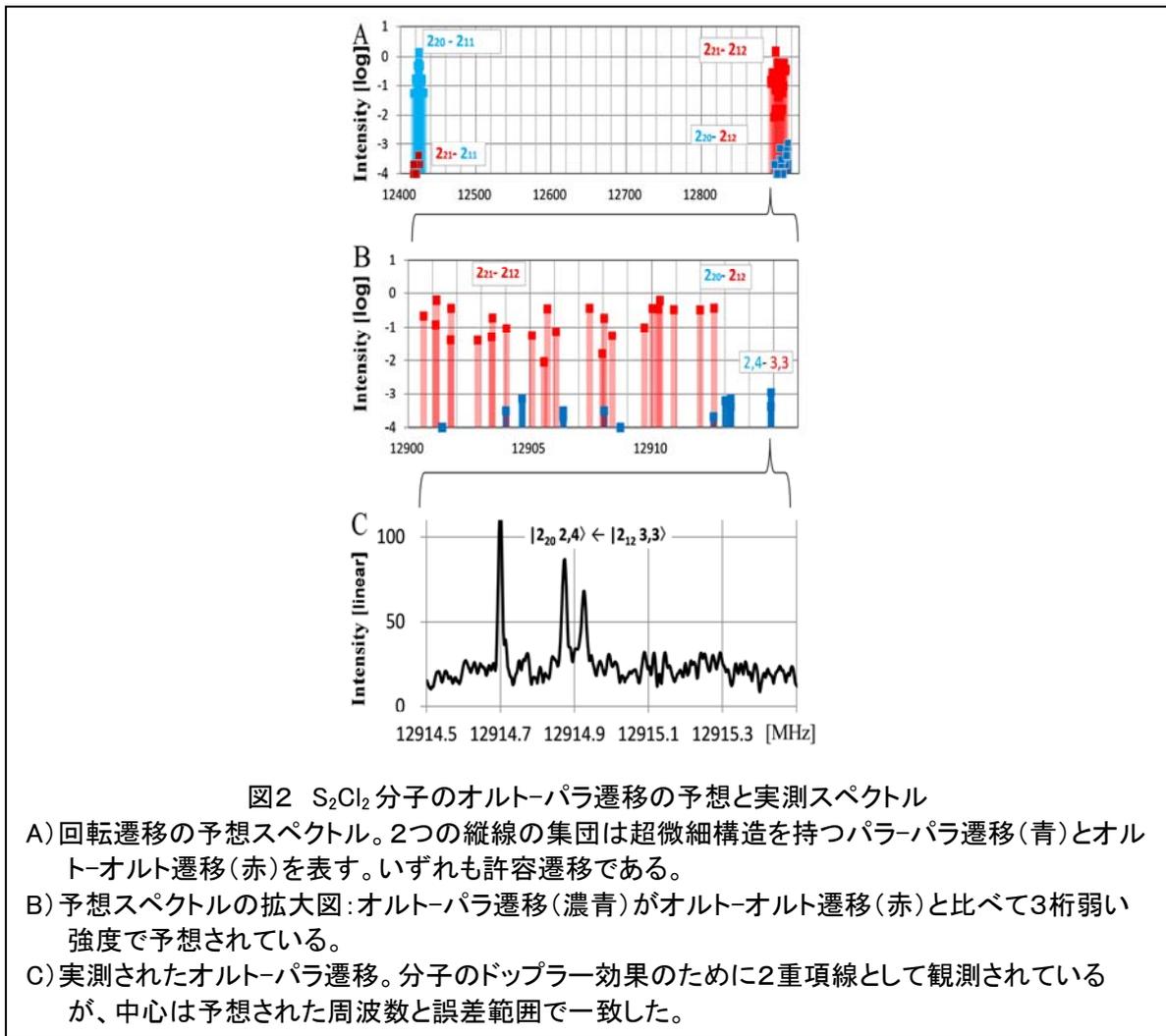
しかしながら、衝突等の分子間相互作用のない孤立した環境では、光を介した相互作用、すなわち 1 個の光子を吸収、あるいは放出することによって、変換が起きる確率は極めて小さく、理論によれば変換時間は宇宙の寿命よりも長いとされています。

●研究の経緯

このような状況の中で、研究グループはオルト-パラ対称性を持つ分子として、塩化硫黄分子 (S_2Cl_2) に注目しました。この分子は螺旋状にねじれた分子骨格を持ち、核スピン $3/2$ を持つ塩素核が両端の等価な位置にあります。これまでの S_2Cl_2 分子のマイクロ波領域の許容遷移であるオルト-オルト、およびパラ-パラ準位間の分光スペクトルの解析から、オルト-パラ状態が少なからず混合している状態があることを実験的証拠から見つけました。それを説明するために、 Cl 核の電気四重極相互作用の非対角成分を導入した分子ハミルトニアンモデルを提案しました。

今回はこのモデルを使った計算により、超微細構造分裂した回転準位の中からオルト-パラ混合の大きなものを探し出し、その遷移周波数と遷移強度を計算しました。その結果、オルト-パラ光学遷移がマイクロ波領域に存在することが予測されました。その例を予想スペクトルとして図 2 に示しました。

図 2 A は、淡青と赤色で示される許容遷移である回転線が数十本の超微細構造線に分裂している様子がわかります。拡大した図 2 B では、分裂した許容遷移の間に、濃青色で示されたオルト-パラの禁制遷移（ルールに従わない遷移）が、3 桁ほど弱い強度で予言されています。その中で、強度が大きくかつ許容遷移から最も離れている遷移を測定候補の 1 つとして選択しました。



●研究成果

実験には台湾交通大の4 - 40 GHz帯のフーリエ変換型マイクロ波分光器^[用語7]を用いました。Arガスに希釈したS₂Cl₂分子の蒸気をパルス分子ジェットとして、マイクロ波共振器中に噴出、衝突フリーの条件の下でオルト-パラ遷移の検出測定を試みました。その結果、数万ショットの信号を数時間に渡って積算することで、図2Cに示すように、予測された遷移周波数の誤差範囲に、超微細分裂したオルト-パラ遷移を観測することができました。今回観測された7本の禁制遷移は許容遷移と比較して3桁小さく、予想と一致しました。

今回の観測結果を図3にまとめました。S₂Cl₂分子の回転準位はオルトとパラに二分されており、オルトとパラの核スピン異性体を構成しています。ルール通りの光学遷移はそれぞれの異性体内で閉じていますが、今回、観測したオルト-パラ遷移は核スピン異性体間をクロスする遷移に対応します。

従来のオルト-パラ間の光学遷移は、極端に高い励起状態とした分子、または

磁場や電場等の強い外場をかけた分子についての報告しかありませんでした。今回の結果は衝突も外場もない、まったく孤立した環境にある分子であっても、オルト-パラ間の光学遷移が可能であること実証した最初の例となります。また、この結果は、オルト-パラ状態の変換が自然発光過程を通して自発的に起きるという重要な結論を引き出します。

今回観測した S_2Cl_2 の遷移の場合、その寿命は約 1000 年となります。これは長いと思うかもしれませんが、天文学の時間スケールではとても短い時間と言えます。

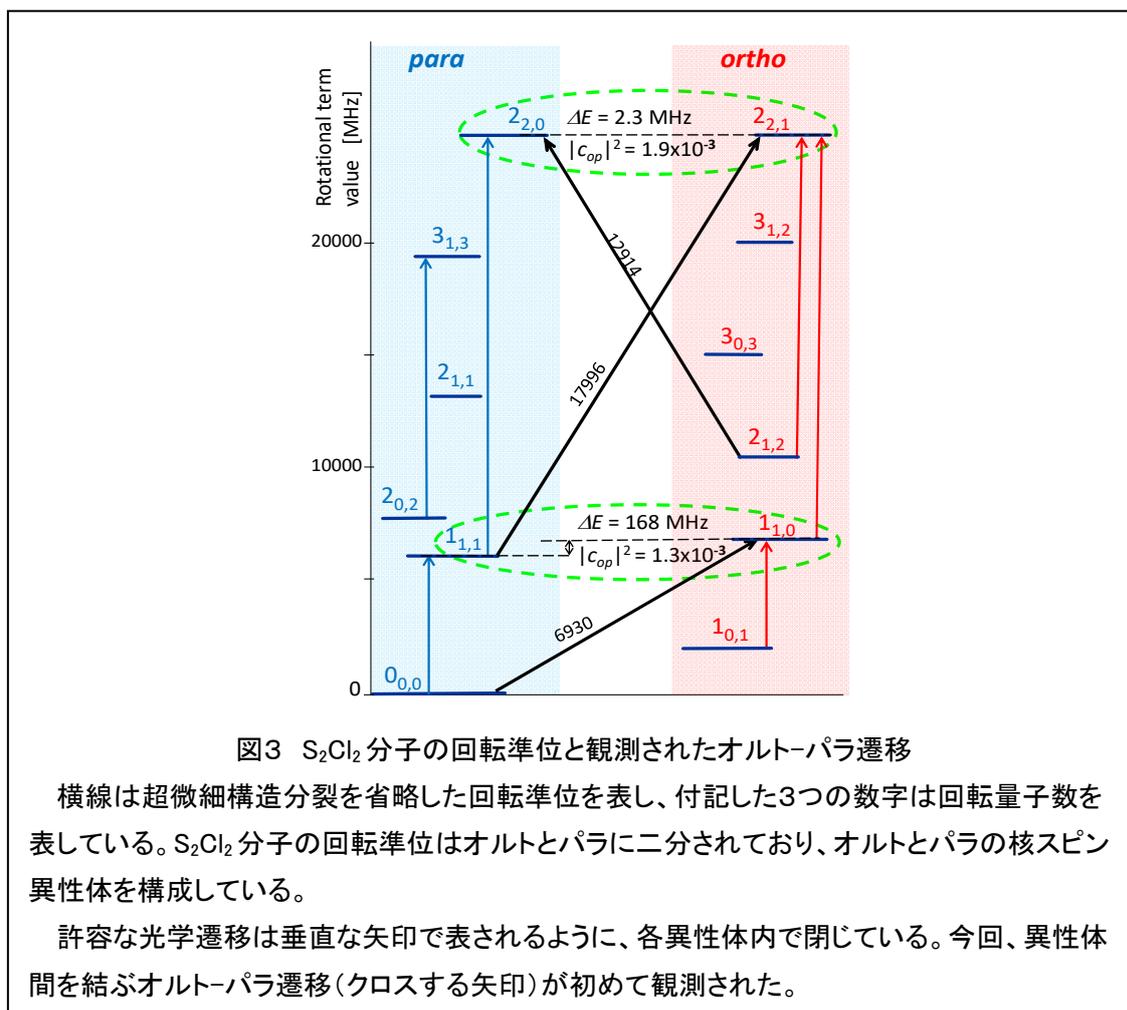


図3 S_2Cl_2 分子の回転準位と観測されたオルト-パラ遷移

横線は超微細構造分裂を省略した回転準位を表し、付記した3つの数字は回転量子数を表している。 S_2Cl_2 分子の回転準位はオルトとパラに二分されており、オルトとパラの核スピン異性体を構成している。

許容な光学遷移は垂直な矢印で表されるように、各異性体内で閉じている。今回、異性体間を結ぶオルト-パラ遷移(クロスする矢印)が初めて観測された。

●今後の展開

オルト-パラ対称性は物理学の基本原理のひとつである等価粒子の交換対称性に基づいているので、自然科学の広い分野で重要な役割を果たしています。

例えば、新しいエネルギー源として注目を集めている水素 (H₂) を液化して貯蔵した際に大部分が蒸発損失(ボイルオフ)してしまう問題は、オルト-パラ変換の速度が遅いことに原因があります。また、電波天文学で観測される星間分子の中には、オルト-パラ存在比が分子間衝突による熱平衡モデルでは説明できない例が多くあり、宇宙物質進化過程の未解決問題となっています。本研究により、オルト-パラ準位間の自然発光過程を定量化する手段が確立し、この異常オルト/パラ存在比の解明の突破口となることが期待されます。

●論文情報

掲載誌：Physical Review Letters

論文タイトル："Detection of Microwave Transitions between Ortho and Para States in a Free Isolated Molecule"

著者：Hideto Kanamori, Zeinab. T. Dehghani, Asao Mizoguchi, Yasuki Endo

DOI：10.1103/PhysRevLett.119.173401

●用語説明

[1] オルト-パラ対称性

分子のオルト-パラ対称性は、量子力学の前提条件の1つである「等価粒子の交換対称性」に起因する特性で、物理的に存在が許される状態は核スピン状態と回転状態の偶奇性によって制限されることで生じるものです。特に電子では「パウリの排他律」として良く知られています。

[2] 光学遷移

ここでは分子の電気双極子モーメントと電磁波との相互作用による遷移を表現しています。

[3] 分子ハミルトニアン

分子の内部エネルギーに対応する演算子。具体的には回転運動エネルギーと核スピンが関与する超微細相互作用エネルギーに対応する項からなります。その演算子をオルト-パラ相互作用に関して対角な項 $H_{(0)}$ と非対角な項 H_{op} に分けました。

$$H = H_{(0)} + H_{op}$$

具体的な H_{op} 項としてはCl核の四重極相互作用の非対角成分を含む項が相当します。このハミルトニアンのエネルギー行列を対角化することによって得られる混合状態の波動関数を使って、禁制遷移とされるオルト-パラ状態間のマイクロ波遷移の周波数と強度を直接計算することができます。

[4] 超微細構造分裂

核スピンの関与する相互作用に起因するエネルギー分裂。

[5] 等価粒子の交換対称性

量子力学では同じ粒子同士は互いに区別がつかないことを前提として量子状態を記述する必要があります。さらに、これらの区別がつかない粒子の配置を交換するという操作によって量子状態関数の符号がフェルミ粒子（スピンの $1/2$ 、 $3/2$ などの半整数値）の場合はマイナスに変わり、ボーズ粒子（スピンの 1 、 0 などの整数値）では変わらないという性質が備わる。

[6] 星間分子の異常オルト／パラ存在比

宇宙空間での物質進化の研究では、星間分子のオルト／パラ存在比はその分子の生成時の化学反応、およびその後の衝突頻度の情報を含む貴重な情報源となっています。

[7] フーリエ変換型マイクロ波分光器

共振器に閉じこめたマイクロ波で分子を励起し、自由誘導緩和過程で放出されるマイクロ波放射を時間軸で記録し、それをフーリエ変換することによって周波数スペクトルとする分光システムです。1回の測定範囲は狭い周波数に限定されますが、一般的な吸収法とは異なるゼロバックグラウンドの測定法なので、長時間の積算によって高い検出感度を実現できる分光システムです。

【問い合わせ先】

東京工業大学 理学院 物理学系 准教授

金森 英人（かなもり ひでと）

E-mail: kanamori@phys.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2615

FAX: 03-5734-2615

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

E-mail: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975

FAX: 03-5734-3661