

1A15 0.4Kにおける水素分子クラスター中のメタンの赤外分光

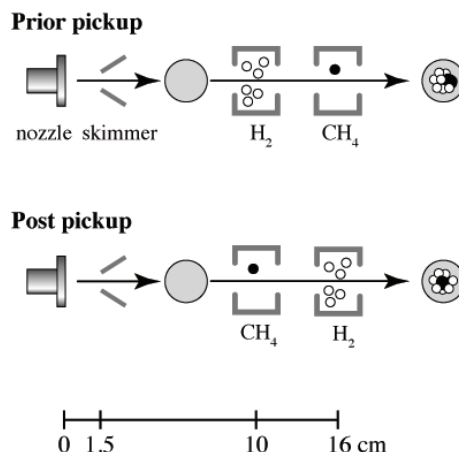
(UBC化学¹, UBC物理²) ○久間 晋¹, 中原 寛子², 百瀬 孝昌^{1,2}

【序】近年、極低温原子で行われてきた研究が分子に応用展開されつつあり、分子のボーズ・アインシュタイン凝縮の実現が報告されている[1]。一方水素分子は、バルクの凝縮相でもヘリウムと同様の超流動性を示す可能性が古くより指摘されてきた[2]。これはボーズ粒子である水素分子が極低温でボーズ・アインシュタイン凝縮を起こすためある、と説明される。特に核スピン角運動量の量子数が0であるパラ水素は凝縮温度が比較的高い6Kと予想されることから、多くの研究が試みられている[3]。しかし水素分子の凝固点は13.8Kであるので超流動転移温度まで液体状態のまま過冷却することが困難であり、これまで水素分子の超流動を達成したという明らかな報告はない。

我々は系のサイズを減らすと凝固点が降下すること[4]に着目し、これまで極低温での水素分子クラスターの研究を行ってきた[5,6]。水素クラスターの性質を検出するために、クラスター中に捕捉したテトラセンなどの分子の電子遷移をレーザー分光で測定し、そのスペクトルのクラスターサイズ依存性を調べることで、数百個以上のサイズの水素分子クラスターが0.4Kでも流動性を示すことを明らかにした。今回は水素分子クラスターの流動性の詳細をさらに明らかにするために、プローブとしてメタン分子を用い、その振動回転スペクトルを測定したので、報告する。プローブ分子の回転構造は媒質（この場合は水素クラスター）の超流動性と密接に関連していることが、同じく超流動にあるヘリウム液滴内での分子の振動回転スペクトルから示されている[7]。

【実験】今回は、水素分子1～100個からなるクラスターを極低温にあるヘリウム液滴中[8]に捕捉・生成した。ヘリウム液滴は低温高圧のヘリウムガスを真空中に分子ビームとして噴き出すことで生成した。このように生成したヘリウム液滴の温度は0.4Kで超流動状態にあることがすでに明らかになっている。ピックアップ法を用い異なる圧力の水素分子ガスを液滴に捕捉させることで、サイズを制御した水素クラスターを生成できる。捕捉された水素分子は、非常に短い時間スケール ($\sim 10^{-8}$ s) でクラスターになり、液滴と同じ0.4Kまで冷却される。この研究ではまず図1のように水素とメタンの捕捉順序を変えることで水素クラスターの流動性を検証した。さらに、水素分子ガスのオルト-パラ濃度を変えることで、スペクトルのオルト-パラ依存性を測定し水素クラスターの超流動性の検出を試みた。メタンの振動回転スペクトルの測定には、ヘリウム液滴の赤外depletion法を用いた。3ミクロン帯の高分解能CWレーザー（分解能1MHz）をヘリウム液滴ビームと反平行に照射し、メタンの赤外吸収に伴うエネルギー緩和による液滴サイズの減少をビーム下流にある四重極質量分析器で測定した。

図1
ヘリウム液滴への水素分子クラスターとメタン分子のピックアップ法。上段：水素分子を先に（Prior）ピックアップする場合。水素分子は素早くクラスターになるため、メタン分子は水素クラスターが固体であればクラスター表面にしか存在できない。下段：水素分子をメタン分子の後に（Post）ピックアップする場合。水素クラスターの流動性に関わらず、メタン分子は水素クラスター内に存在する。



【結果と考察】今回はメタンの ν_3 振動のR(0)遷移に注目して、そのスペクトル線形および周波数のクラスターサイズ依存性を調べた。図2にスペクトルの水素クラスターサイズ依存性、および、水素とメタンの捕捉順序依存性を示す。水素クラスターサイズが大きくなると小さいクラスターのとときには見えていたシャープ（線幅 0.2cm^{-1} 程度）な構造が消失し、単一の比較的ブロード（ 1.5cm^{-1} ）なスペクトルのみが現れた。またスペクトルは赤方へシフトした。明確な捕捉順序依存性が観測されなかったことから、どちらの捕捉順序でもメタン分子は水素クラスターの内部に存在すると考えられ、 0.4K での水素分子クラスターの流動性が結論づけられる。この結果は以前我々が報告した研究[5,6]と一致している。図2にはオルト-パラ依存性も示す。ノーマルとパラ水素では、シフトと線幅がわずかに異なっていたが、定性的には同様のクラスターサイズ依存性および捕捉順序依存性を示した。水素クラスターにおいてシャープな回転遷移は観測されなかったことから、水素分子の超流動性の明確な検出には至っていない。現在より大きい水素クラスター生成する試みを続けている。

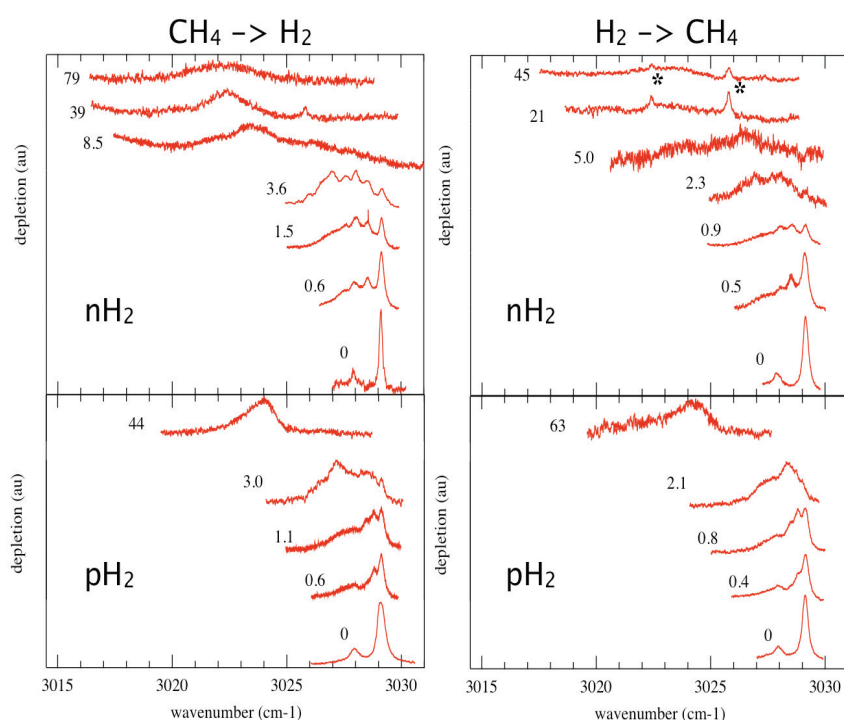


図2
ヘリウム液滴中のメタンの赤外吸収スペクトル (ν_3 振動のR(0)遷移) の水素クラスターサイズ依存性。図中の数字はクラスター内の平均水素分子数。左：Postピックアップ、右：Priorピックアップ。上段：ノーマル水素（オルトパラ比が1：3）、下段：パラ水素。メタンのみで現れている -1.2cm^{-1} シフトしたピークはメタン二量体によるもの。アスタリスク (*) で示されたピークは空気中の水による吸収。

【参照】

- [1] M. W. Zwielein et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 250401 (2003); M. Greiner et al., Nature **426**, 537 (2003); S. Jochim et al., Science **302**, 2101 (2003).
- [2] V. L. Ginzburg and A. A. Sobayanin, JETP Lett. **15**, 242 (1972).
- [3] 例えば, H. J. Maris, G. M. Seidel, T. E. Huber, J. Low Temp. Phys. **51**, 471 (1983).
- [4] R. S. Berry, Adv. Chem. Phys. **70**, 74 (1988).
- [5] 久間, 後藤, Khramov, 百瀬, Slipchenko, Vilesov, 第1回分子科学討論会 3B18 (2007); 久間, 後藤, Kharamov, 百瀬, 同上 3P037.
- [6] S. Kuma, H. Goto, M. N. Slipchenko, A. F. Vilesov, A. Khramov, and T. Momose, J. Chem. Phys. **127**, 214301 (2007).
- [7] S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, Science **279**, 2083 (1998).
- [8] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 2622 (2004).