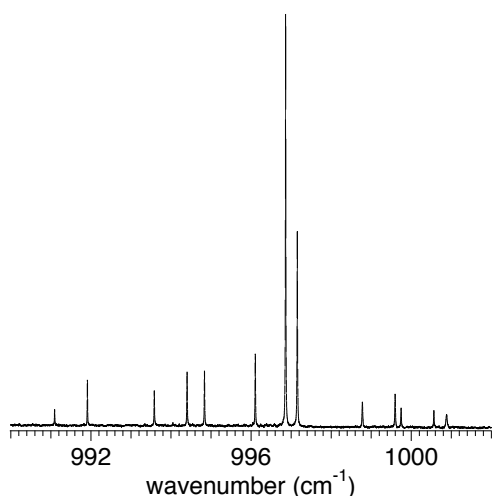


(京大理) ○百瀬 孝昌

【序】 ヘリウムと水素分子は、安定に存在するもっとも相互作用の小さい原子・分子である。その液体・固体は量子性が顕著に顕れた量子固体・量子液体として知られ、通常の固体・液体とは全く異なる性質を持つ。90年代後半から、固体水素・固体ヘリウム・超流動ヘリウム液滴などの量子凝縮相中に原子・分子を埋め込んで分光を行う研究が精力的に進められてきた。その結果、量子凝縮相中の分子の回転状態は気相とほぼ同じように量子化されており、また励起状態の寿命が長いためにその振動回転遷移の高分解能分光ができることが明らかにされた[1,2]。このことは、量子凝縮相を媒質に用いることで、極低温状態下の（ほぼ）自由な分子を容易に得ることができることを意味しており、冷却した分子の状態やダイナミクスを調べる上で有用な手法であるといえる。これまでに高分解能分光の手法を用いて、量子凝縮相中の分子の回転運動状態、振動緩和、電子励起状態と格子との相互作用、あるいは極低温での化学反応性などについて様々なことが明らかになっている。本講演では、その中で特に量子凝縮相を用いることで初めて定量的な議論が可能になった凝縮相中の分子の回転状態について、それがどのような場合に量子化され、また周りからの影響がどのように回転定数に影響するかについて議論したい。

【量子固体中の分子の回転】 もっとも量子性が顕著に顕れている固体ヘリウムは、常圧では存在しないため、その中に分子を埋め込むことは難しい。固体水素は、常圧でも14K以下で存在することから、ここ数年は固体水素を用いた量子固体中の分子の研究が複数のグループで進められている。下図は固体パラ水素中に捕捉した CD_4 の ν_4 遷移の高分解能赤外スペクトルである。線幅は 0.01cm^{-1} 以下であり、分子の回転線とともに結晶場による回転角運動量の空間射影成分 M のわずかな分裂も明瞭に観測されている。スペクトルの解析の結果、回転定数は気相のほぼ90%の値をとることが明らかにな



固体パラ水素中の CD_4 の ν_4 遷移の高分解能赤外スペクトル

っている。表はこれまでに解析されている固体水素中の分子の回転定数を気相と比較したものである。回転定数はどの分子も気相の80-95%の値をとっていることがわかる。詳細にみると、気相での回転定数が小さいほど固体水素中での回転定数の減少は大きく、また固体パラ水素中よりは固体オルト重水素中の方が回転定数の減少は大きい。この回転定数の減少は、メタンなどの分子の回転運動に伴って周りの水素分子が運動することにより生じる運動エネルギーで、見かけ上慣性モーメントが増加した様に見えるのと理解される。しかし定量的な評価は今のところ行

固体水素中の分子の回転定数(cm^{-1})と気相の回転定数との比

	gas	$p\text{-H}_2$	$p\text{-H}_2/\text{gas}$	$o\text{-D}_2$	$o\text{-D}_2/\text{gas}$	文献
CH_4	5.24	4.79	91 %	4.32	82 %	[3]
CD_4	2.59	2.30	89 %	2.09	81 %	[4]
CD_3 B	4.80	4.53	94 %			[5]
C	2.39	2.03	85 %			
CO	1.92	1.60	83 %			[6]

われていない。

表に示した比較的回転定数の大きい分子は自由な回転運動をしている事が明らかである。一方、 C_{60} など重い分子は回転していないと考えられ

ている。また固体水素中の SiH_4 の回転運動も非常に制限されているとの報告がある[7]。固体中の分子の回転運動については Pauling が最初の考察をしている[8]。凝縮相中の分子が量子化された回転運動をするためには、分子が回転するときに感じる異方的な結晶場ポテンシャルの高さより回転定数が十分大きくなくてはならない。量子凝縮相中では粒子間相互作用が小さいために、一般的な固体に比べて量子凝縮相中の分子は回転しやすいといえるが、重い分子の場合は量子化された回転運動ができないと考えられる。

【量子液体中の分子の回転】 液体ヘリウムや液体水素などのバルクの液体への分子の分散はこれまで数多く試みられているが、ヘリウム・水素分子間の相互作用が弱いために分子がすぐ凝集してしまい、未だ成功していない。この困難を克服して、超流動液体中に分子を捕捉する手法として、ヘリウム液適法が開発され、ここ数年盛んに研究が行われている[1]。ヘリウムガスを 10K 程度まで冷やしたノズルから真空下に噴出させると、ヘリウム原子が 10^3 - 10^5 個あつまった液滴ができる。この液滴の温度は約 0.4K であり、その内部状態は超流動の性質を示す。この液滴には分子を容易に捕捉することができる。その回転状態は完全に量子化されている。量子固体とは異なり、かなり大きな分子まで量子化された回転運動をしていると考えられているが、気相に比べてその回転定数の減少は非常に大きい。たとえば SF_6 の回転定数は気相の 36%である[9]。超流動液体中のこの大きな回転定数の減少は、量子固体の場合のそれと大きく異なり、分子とヘリウムの相互作用によって分子の周りのヘリウムの一部が常流動となり、分子とともに回転運動をするために生じていると考えられている[10]。

[1] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, Ann. Rev. Phys. Chem. **49**, 1 (1998).

[2] T. Momose and T. Shida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **71**, 1 (1998).

[3] T. Momose 他, J. Chem. Phys. **107**, 7707 (1997).

[4] H. Hoshina 他, J. Chem. Phys. **110**, 5728 (1998).

[5] H. Hoshina, M. Fushitani, T. Momose, 投稿中.

[6] M. Fajardo, T. Momose, 投稿準備中.

[7] L. Li, J. T. Graham, W. Weltner, Jr. J. Phys. Chem. A **105**, 11018 (2001).

[8] L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430 (1930).

[9] M. Hartmann 他, Phys. rev. Lett. **75**, 1566 (1995).

[10] Y. Kwon, K. B. Whaley, J. Chem. Phys. **119**, 1986 (2003).