

CH₄-(pH₂)_n クラスターのヘリウム液滴赤外分光

(理研^a, UBC^b) ○久間晋^a・百瀬孝昌^b

Infrared spectroscopy of CH₄-(pH₂)_n clusters at 0.4 K

(RIKEN^a, UBC^b) Susumu Kuma^a, Takamasa Momose^b

Infrared spectroscopy of CH₄-(pH₂)_n clusters was performed at 0.4 K in helium droplets. The ν_4 vibrational mode of methane was measured by a quantum cascade laser with the variable number n of attached *para*-hydrogen molecules. Sharp, rotationally-resolved peaks were observed up to $n = 18$. We found that the rotational constant changes with n , indicating kinks at specific numbers, although the band origin shows a monotonic change. The linewidth also changes with n , showing a rich dynamical behavior of the system. While no sharp peaks were observed for $n \geq 20$, broad features of the spectra enabled tracing further changes in the rotational constant and band origin shift. We discuss these findings in view of a relation to the possible superfluid phase of *para*-hydrogen clusters.

【序】 パラ水素分子はヘリウム以外で超流動転移を起こす可能性のある凝縮相として研究がなされてきた。超流動を妨げる最も本質的な要因である転移温度 (1–2 K と理論予測) での固化は、少数多体系であるクラスターを用いることで解決されている[1]。これまで水素クラスターに埋め込まれた分子を超流動プローブとし、その振動回転スペクトルに現れる媒質としてのクラスターの性質から超流動性が検出されてきた[2, 3]。そこではクラスターサイズを変化させたときの、回転定数の変化および回転に伴うプローブ分子–クラスター間の **decoupling** による自由回転運動に基づいた議論がなされている。しかしこれまでプローブに用いられてきた分子は主に直線分子に限られており、より多様な分子を用いた研究が待たれている。そこで我々は回転運動のエネルギーが大きく、等方的かつ微弱な相互作用を持つメタン分子を用いて、そのスペクトルに現れうるパラ水素の超流動性に着目した研究を行ってきた。これまでに、温度 0.4 K という超流動にとり十分極低温のヘリウム液滴内に CH₄-(pH₂)_n クラスターを生成し、 ν_3 モードの振動回転スペクトルを測定している[4]。但し ν_3 モードは内部緩和のために線幅が太く、各クラスターサイズを分離した詳細な解析が不可能であった。そこで本研究では、最もエネルギーの低い ν_4 モードの振動回転分光により、ヘリウム液滴内 CH₄-(pH₂)_n クラスターの回転定数の変化を詳細に調べた。

【実験】 ヘリウム液滴は連続ノズルにより生成した。圧力 2 MPa、温度 16 K および 11 K のヘリウムガスを径 5 μm のアパーチャーから噴出することで、平均サイズ $N_{\text{He}} = 2 \times 10^3$ および 2×10^4 のヘリウム液滴が生成される。生成されたヘリウム液滴は温度 0.4 K の超流動状態にある。スキマーで切り出されたヘリウム液滴ビームは、各々希薄なメタンガスとパラ水素ガスで満たした小型セル(ピックアップセル)を通過することで、内部にメタンおよびパラ水素を捕捉する。それらは液滴内で凝集し、CH₄-(pH₂)_n クラスターが生成される。パラ水素は室温水素ガスからの核ス

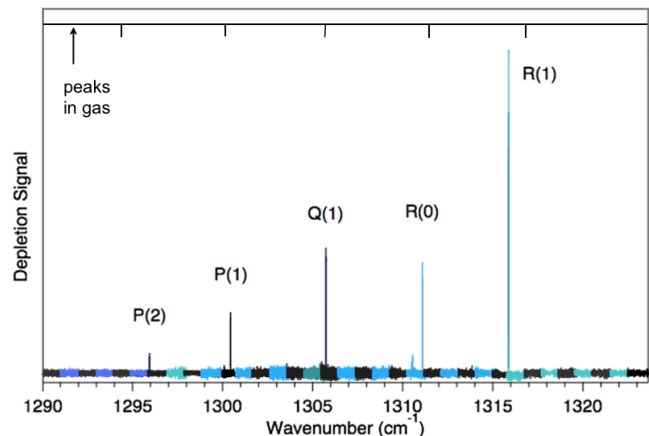


図1 ヘリウム液滴中のメタン ν_4 モードの赤外スペクトル[3]。モードホップフリースキャンをつなぎ合わせている。

ピン変換により事前に生成し、クラスターサイズはピックアップセル内の圧力により制御した。 ν_4 モードの振動回転スペクトルは、液滴ビームに平行に入射された外部共振器型量子カスケードレーザー (Daylight Solutions) により測定した。振動回転励起後の脱励起に伴うエネルギー放出による液滴サイズの減少を、下流に設置した四重極質量分析計 (Extranuclear Laboratories) を用いて検出する減衰分光法により、高感度な吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】 図 1 はメタン分子のみをヘリウム液滴に捕捉した時の ν_4 振動回転スペクトルである[3]。各々の回転ラインは、最も狭い Q(1) で半値全幅 85 MHz と非常に細い。これは ν_4 モードが最低振動励起状態であることを反映している。またバンドオリジンおよび回転定数も気相での値とほぼ変化していないことはヘリウム液滴のマトリックス媒質としての特徴である。

ここにパラ水素を、個数 n を制御しながら加えた際のスペクトルの変化を観測した。その結果、 $n = 18$ まで各クラスターサイズに対して回転線 Q(1) と R(0) が分離されたスペクトルが得られた。図 2(a) はスペクトルから求めた回転定数のクラスターサイズ依存性である。また(b)はバンドオリジンのシフトである。後者のシフトは単調な減少を示しているが、前者の回転定数は $n = 4, 8, 13$ でキックが起こっている。クラスターサイズをさらに大きくしていくと、もはやクラスターサイズ毎のピークは分離されなかったが、メタンの回転構造自体は明瞭に観測された。また各々の回転線幅を解析すると、上述のキックに対応して線幅の周期的な増減が見られた。

Mak らの $\text{CH}_4-(p\text{H}_2)_n$ クラスタ経路積分シミュレーション[6]では、 $n > 16$ でメタン周りにパラ水素の 2 層構造ができ始める。またそれ以下の個数でも、温度 1 K 以下でメタンの周りに超流動成分のリング構造が現れることが示されている。特に $n = 12$ では、20 面体構造に対応した 6 個の水素分子を含むボース粒子交換経路が見出された。但し水素分子個数を詳細に変えたシミュレーションではないため、我々が観測したキックとの対応は不明である。

このように今回の結果には未解明な点が残っているが、等方的環境における自由回転運動と超流動現象の対応関係を理解する上で、本実験データは今後の指標となる結果である。

【References】

- [1] S. Kuma *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 214301 (2007); S. Kuma *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7392 (2011).
- [2] S. Grebenev *et al.*, *J. Chem. Phys.* **132**, 064501 (2010) and references therein.
- [3] A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **136**, 094305 (2012) and references therein.
- [4] H. Hoshina *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **17**, 3818 (2016).
- [5] A. Ravi *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 025020 (2011).
- [6] Mak *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 104301 (2005).

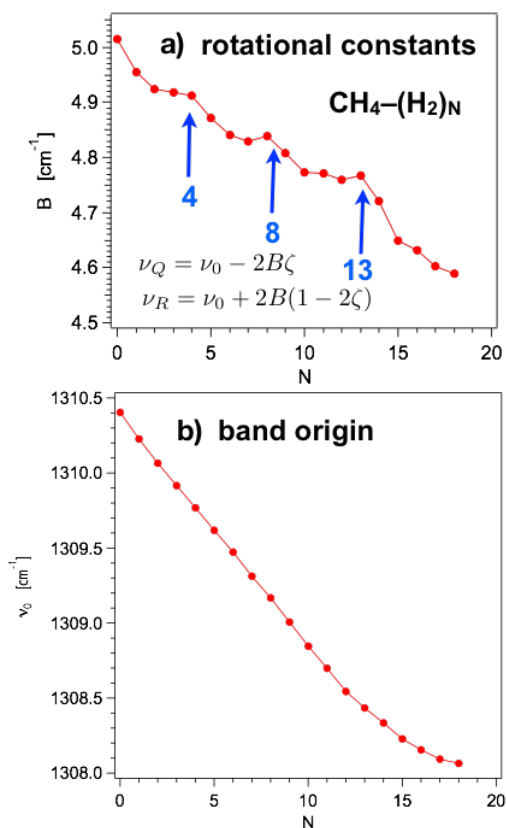


図 2 $\text{CH}_4-(p\text{H}_2)_n$ クラスタのメタン ν_4 モードにおけるクラスターサイズ依存性: a) 回転定数 b) バンドオリジン。