

## 冷却した分子の新しい物理と化学

### New Physics and Chemistry of Cold Molecules

代表研究者 東京工業大学・情報通信総合研究機構 百瀬 孝昌  
Tokyo Institute of Technology, National Institute of Information and  
Communications Technology Takamasa Momose  
共同研究者 東京工業大学 金森 英人  
Tokyo Institute of Technology Hideto Kanamori

Molecules at very cold temperatures are expected to behave quite differently from those at high temperatures. For example, a significant enhancement of reaction cross section is expected for some systems below 10 K because of the tunneling process, resonance effect and its large thermal de Broglie length. However, little is known about the intrinsic properties of cold molecules because of the difficulty in making free cold molecules. We have investigated physical and chemical properties of molecules below 4 K using molecules embedded in quantum condensed phases, and obtained the following new results: (1) Experimental proof of nuclear spin conservation in bimolecular chemical reactions. (2) Investigation of fluxionality of large hydrogen clusters at 0.4 K towards the observation of superfluidity of hydrogen molecules. In addition, we have develop new techniques of making free cold molecules in the gas phase by combining techniques of Buffer gas cooling, Stark filtering, and infrared cavity decelerator.

#### 研究目的

原子・分子を極限まで冷却することにより、高温ではみられない新規な現象が観測されると期待されている。近年のレーザー冷却技術の急速な発展によって達成された原子のナノケルビン域でのボーズ凝縮体は物質の量子効果がマクロに顕れた例である。一方、分子は振動・回転・化学反応性といった多様性を持つことから、数ケルビン程度の温度でも高温では見られない新規な現象が観測されると期待されている。しかしながら極低温の分子を作る手法が未だ十分に確立されていないため、極低温分子の研究は未開拓の研究分野である。本研究では、これまでに研究代表者らが確立した固体パラ水素や超流動ヘリウム液滴といった量子凝縮相に封じ込める技術を活用して、1-4ケルビンの温度における分子の物理・化学的性質を分光学的に調べるとともに、ミリケルビン以下の分子を生成する新しい実験手法を開発し、低温分子研究に応用する事を目指した。その結果、(1) 量子凝縮相中の低温化学反応を用いた、化学反応における核スピン保存則の実験的証明、(2) 水素分子の超流動相実現のための実験技術開発、および

(3) バッファーガス冷却、シュタルク選別、光双極子力を用いた新しい冷却分子生成法の開発、について新しい結果を得ることができた。

## 研究経過及び考察

### (1) 化学反応における核スピン保存則の実験的証明

化学反応は原子間の結合が組み変わる大変劇的な分子変化である。しかしながら、分子内の磁気的な相互作用は非常に弱いので、化学反応がおきても、始状態および終状態の核スピン角運動量に一定の関係(核スピン保存則)があることが示唆されている。しかしながら、化学反応における核スピン保存則が実際どの程度厳密な保存則であるかは、実験的にはほとんど示されていない。代表研究者らのこれまでの研究で、量子凝縮相の一つである固体パラ水素に捕捉した分子が気相とほぼ同じ振動回転エネルギー構造を持ち、またかご効果が小さいために極低温での化学反応研究に容易に応用できる事が明らかとなった。この特長を生かして、固体水素中に捕捉した  $\text{CH}_2\text{Cl}$  の光解離で生成する極低温  $\text{CH}_2$  と  $\text{H}_2$  の反応過程を高分解能赤外分光法で追跡することにより、二分子化学反応における核スピン保存則がほぼ成り立っていることを今回示すことができた。

$\text{CH}_2\text{Cl}$  は 248nm の光で解離させると、三重項状態の  $\text{CH}_2$  が 100% できることが知られている。一方、193nm の光を用いると一重項状態と三重項状態の  $\text{CH}_2$  が両方生成する。一重項の  $\text{CH}_2$  は水素分子( $\text{H}_2$ )と直接反応して一段階挿入反応で  $\text{CH}_4$  が生成すると考えられるが、三重項  $\text{CH}_2$  は電子スピンの配置の関係から水素分子の一段階挿入反応は起こらず、 $\text{H}_2$  の解離状態に近い状態を経由した二段階反応で  $\text{CH}_4$  が生成されると考えられる。反応物である  $\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2$  ともに  $I=0$  と  $I=1$  の二つの異なる核スピン状態を持つ。一方、生成物の  $\text{CH}_4$  は 4 つの等価な水素原子核を持つために  $I=0, I=1, I=2$  の 3 つの核スピン状態を持つ。もし反応における核スピン保存則が厳密に成り立つとすると、例えば、 $\text{CH}_2(I=1) + \text{H}_2(I=0)$  では、一段階挿入反応では生成メタンの核スピン状態は 100%  $I=1$  と予測されるが、二段階反応では、 $I=2$  が 42%、 $I=1$  が 50%、 $I=0$  が 8% と期待される。メタンは分子の対称性から  $J=0$  の回転状態は  $I=2$  の核スピン状態と、 $J=1$  は  $I=1$  と、 $J=2$  は  $I=0,1$  とのみ結合している。このことを利用すると、極低温での反応を回転状態まで分離した高分解能赤外分光法で観測することにより、反応における核スピン保存則の定量的な検証が可能である。実験の結果、理論的予測と 5% 以内で反応生成物の核スピン分布比が一致することが示された。今回の実験で反応における核スピン保存則の厳密性が定量的に検証できたと考えている。

### (2) 水素分子の超流動相実現のための実験技術開発

よく知られた液体ヘリウムの超流動現象は、ヘリウム原子がボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC)を起こした結果発現していると説明されている。これまでに、ヘリウム、アルカリ原子などの系で BEC 転移が観測されているが、未だ分子の超流動現象および BEC の実現及びその観測は達成されておらず、極低温で現れる分子の新しい相として多くの研究者の注目を集めている。水素分子は水素原子核二個と電子二個からなる複合ボーズ粒子として取り扱えることから、ヘリウム同様に超流動・BEC 転移が起こると予想されている。 $J=0, I=0$  のパラ水素の予想 BEC 転移温度は 6 ケルビンであることから、もっとも超流動・BEC 転移しやすい系としてこれまでに多くの研究がなされてきた。しかしながら、水素分子は 13.8 ケルビンで凝固するため、超流動転移温度まで液体状態で過冷却することができず、未だ水素分子の超流動・BEC 転移は達成されていない。

我々は、系の粒子数を減らすと凝固点が降下する性質を持つことに着目し、低温の巨大水素クラスターでは、水素分子の超流動・BEC 状態が観測できるのではないかと考え、その分光研究を進めた。1000 個程度の巨大水素クラスターを生成するために、超流動ヘリウム液滴に水素クラスターを捕捉する手法を用いた。超流動ヘリウム液滴はヘリウム原子数約  $10^6$  個の原子集団で、温度 0.4K で超流動の性質を持つ事が知られている。この液滴はその中に容易に異分子を捕捉する。今回は、ヘリウム液滴の中に 1 から 1000 個程度の水素クラスターを捕捉し、同時に捕捉したプローブ分子のレーザー誘起蛍光の水素クラスターサイズ依存性を観測することで、0.4 ケルビンにおける水素クラスターの性質を調べた。同様な手法で生成したアルゴン原子クラスターとの比較から、0.4 ケルビンでの水素クラスターが非常に柔らかく、プローブ分子が容易にクラスターの中に入ることができることが明らかになった。この結果から 1000 個程度の水素クラスターは 0.4 ケルビンでも液体同様の状態で存在していると考えられる。水素分子の超流動・BEC 予想転移温度よりかなり低い温度で水素クラスターの流動性が確認されたことから、現在それが超流動の性質を持つかどうか、さらに詳しく検討しているところである。

### (3) 新しい冷却分子生成法の開発

我々はこれまで、数ケルビン以下の低温領域での化学反応を観測するために、固体パラ水素結晶や超流動ヘリウム液滴の量子凝縮相に捕捉した分子を対象に研究を行い、非アレーニウスの温度応答をするトンネル反応等の低温特有の物理・化学現象を研究してきた。しかし、さらに極低温(ミリケルビン)で、かつ環境との相互作用の無い状態で素反応を研究する場合、孤立分子系での極低温の実現が不可欠となる。内部温度及び相対並進温度に対しては、超音速分子線の利用により 1 ケルビン以下の低温が容易に得られるが、実験室系での並進温度の冷却は容易ではない。既に原子に対しては、磁気光学的相互作用を用いてナノケルビンまでの冷却が実現され、ボーズ・アインシュタイン凝縮を始めとした低温原子の物理的性質の解明が始められている。一方分子に対しては、Stark 電場、バッファーガス、光定在波による室温分子の減速や、回転分子線源を用いた機械的な低速分子発生、あるいは Stark 電場による低速分子の選別などが試みられている、しかしながら未だ到達温度は 0.1 ケルビン K 程度であり、今後のさらなる発展が望まれている。

本研究では、まず 0.1 ケルビン以下の並進温度をもつ分子集団を得るために、バッファーガス冷却と六極子電場による低速分子選別を組み合わせた実験装置を組み立て、実際に得られる分子線の性質を調べた。室温でもボルツマン分布に従って一定量の極低温の分子が存在する。この極低温の分子だけをシュタルク効果を用いてとりだすのが、低速分子選別法である。低速分子はガイドに従って運動方向が曲げられるため、シュタルク電場を与える電極を曲げておくと、低速分子のみが電極が曲げられた方向に動くため、結果として低速分子選別が実現される。従来の研究では、四極子電場による分子選別が行われていたが、本研究では六極子場を採用した。これは六極子場では低速分子を場の中心に捕捉することが可能となり、軌道の安定性が向上し分子の透過率が上昇することが予測されるためである。実験には永久双極子の比較的大きいベンゾニトリルを用いた。その結果、曲率 75 mm で曲げた電極では 30 m/s の並進速度(温度換算で 5 K)、12.5 mm の曲率の電極では 5 m/s(0.3 ケルビン)の分子が選別され、0.1 ケルビン程度の温度の分子ビームの発生に成功した。

0.1 ケルビン程度の温度の分子ビームが得られると、光双曲視力を用いたさらなる減速が可能である。我々は、赤外光の定在波を用いた光双極子減速法を新たに提案し、そ

の減速効率の理論的解析を行った。その結果、10 ミリケルビン程度まで予備冷却できていると、分子を完全に止めて、光トラップの中に捕捉することが可能であることが明らかとなった。現在、実際に光双極子減速装置を組み立てているところである。

#### 研究発表

##### 口頭発表

1. Takamasa Momose, "Chemical Reactions in quantum matrices. What can we learn?", Invited Talk, International Conference on Low Temperature Chemistry, August 27 - September 1, 2006, Chernogolovka, Russia.

2. Takamasa Momose, "Spectroscopy of Hydrogen clusters : Non-rigidity of small parahydrogen clusters at 0.4 K", Invited Talk, Cryo Crystals 2006, September 3 - 8, 2006, Kharkov, Ukraine.

3. Takamasa Momose, "Physics and Chemistry of Molecules in Quantum Solids and Fluids", Invited Lecture, 1st CLAMS Seminar, Center for Laser Atomic and Molecular Sciences, The University of New Brunswick, November 2, 2006, Fredericton, Canada

4. Takamasa Momose, "Spectroscopy and Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen and He Droplets", Invited Talk, The 22nd Annual Symposium on Chemical Physics, November 3-5, 2006, Waterloo, Canada

5. Takamasa Momose, "Spectroscopy and Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen and in He Droplets", Invited Lecture, The Woodward Lecture Series in the Chemical Sciences, Harvard University, November 30, 2006, Harvard, USA

6. Takamasa Momose, "Non-rigidity of Hydrogen Clusters at 0.4 K", Invited Talk, 37th Winter Colloquium on The Physics of Quantum Electronics, January 2 - 6, 2007, Snowbird, Utah, USA

7. Takamasa Momose, " Spectroscopy and Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen Crystals and in He Droplets ", Invited Talk, 2007 Western Spectroscopy Association, January 31 - February 2, 2007, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, USA

8. Takamasa Momose, " Spectroscopy and Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen Crystals and in He Droplets ", Invited Lecture, The University of California, Irvine, February 20, 2007 Irvine, California, USA.

9. Takamasa Momose, " High-resolution Spectroscopy of Quantum Crystal", Invited Lectures, Frontiers in Spectroscopy, Chemical Physics 880, The Ohio State University, February 28 - March 2, 2007, Ohio, Columbus, USA.

10. Susumu Kuma, and Takamasa Momose, "Laser Induced Fluorescence of Phtalocyanine in Hydrogen Droplets", Oral Presentation, 62nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 18-22, 2007, Columbus Ohio.

11. Daisuke Ando, Susumu Kuma, Masaaki Tsubouchi, and Takamasa Momose, "Spectroscopy of Cold Molecules Produced by Velocity Filtering", Oral Presentation, 62nd International

Symposium on Molecular Spectroscopy, June 18-22, 2007, Columbus Ohio.

12. Takamasa Momose, " Spectroscopy of Hydrogen Clusters: Non-rigidity of Large Parahydrogen Clusters at Low Temperatures", Invited Talk, APS/DAMOP2007, June 5-9 2007, Calgary, Canada

13. Susumu Kuma, Daisuke Ando, Masaaki Tsubouchi, and Takamasa Momose, "A New Optical Decelerator To Make Ultracold Molecules", Poster Presentation, APS/DAMOP2007, June 5-9 2007, Calgary, Canada

14. Takamasa Momose, " High-resolution Matrix Isolation Spectroscopy of Molecules in Solid Parahydrogen", Invited Talk, July 15 - 20, 2007, Gordon Conference on Physics and Chemistry of Matrix Isolated Species, Bates College, Maine, USA.

15. Susumu Kuma, Daisuke Ando, Masaaki Tsubouchi, and Takamasa Momose, "A New Optical Decelerator To Make Ultracold Molecules", Poster Presentation, Coherent Control of Ultracold Molecular Processes, August 1 - 4, 2007, Vancouver, Canada.

16. Takamasa Momose, "An IR cavity decelerator and trap for cold molecules", Invited Talk, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, September 24-27, 2007, Kobe, Japan

17. Takamasa Momose, "Spectroscopy and Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen," invited Lecture, University of Southern California, October 7, 2007. Los Angeles, USA.

#### 誌上発表

1 Susumu Kuma, Haruka Goto, Mikhail N. Slipchenko, Andrey F. Vilesov, Alexander Khramov and Takamasa Momose; " Laser Induced Fluorescence of Mg-Phthalocyanine in He Droplets: Evidence for Fluxionality of Large H<sub>2</sub> Clusters at 0.38 K", J. Chem. Phys. **127**(21), 214301 (7 pages) (2007).

2 Mizuho Fushitani, Yuki Miyamoto, Hiromichi Hoshina, and Takamasa Momose ; "*In Situ* Photolysis of CD<sub>3</sub>I in Solid Orthodeuterium" , J. Phys. Chem. **111**(49), 12629-12634 (2007).

3. Yuki Miyamoto, Mizuho Fushitani, Daisuke Ando and Takamasa Momose; " Nuclear Spin Conversion of Methane in Solid Parahydrogen. ", J. Chem. Phys. in press.

4. Yuki Miyamoto and Takamasa Momose ; "Infrared Spectroscopy of Chloromethyl Radical (CH<sub>2</sub>Cl) and its Nuclear Spin Conversion in Solid Parahydrogen. ", J. Phys. Chem. A. in press.