

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: 超低温・超高压下の固体水素の分光学的研究

2. 研究者氏名: 百瀬 孝昌

3. 研究のねらい

固体や液体などの凝縮系の線幅は一般的に非常に広いため、分光学的手法を用いた詳細な研究はこれまでほとんど行われていない。しかしながら、固体水素の凝縮相としては、例外的に高分解能分光が可能であることを最近見出した。固体水素はもっとも基本的で単純な分子( $H_2$ )から構成される分子性結晶であることから、分子性結晶あるいは分子間多体相互作用の研究の理想的なモデル系である。また、その簡単な構成にも関わらず、固体水素は温度や圧力を変えることによって、様々な相転移を示すことが知られている。そこで、この固体水素の高分解能分光特性を用いて、固体水素の振動・回転・電子状態の温度・圧力依存性を微視的に調べることにより、固体内の分子集団固有の相互作用の解明、特にこれまで曖昧にされてきた分子集団における多体相互作用の定量的な研究や、固体水素の相転移等の動的過程の微視的な立場からの研究を進めた。特に相転移現象の研究のためには、出来る限り低温・高压の固体を作り出すことが望まれることから、本研究ではそのための超低温・超高压下における分光手法の開発を進めながら、固体水素の様々な光学遷移の分光研究を行った。

4. 研究結果及び自己評価

本研究の成果として、以下の項目があげられる。

### I 光学用極低温クライオスタットの設計・製作

固体水素の相転移などのダイナミクスを観測するためには、1K以下の極低温にする必要がある。そこで、冷媒に $^3He$ を用いた分光測定用クライオスタットを設計製作した。光学窓には $13\mu m \sim 200nm$ の光を透過出来るよう、直径20mmの $BaF_2$ 窓を取り付け、赤外分光用の光学窓を装着したときの外部からの熱流入を抑えるための工夫を随所に行った。冷却テストでは、暗所の状態で300mK以下、光学窓を開けたときには到達温度0.8K(長時間)、0.4K(ワンショット)であり、ほぼ設計どおりのものを作ることが出来た。

### II 固体水素の結晶成長方法の確立

これまでは、閉じた銅セルの中にゆっくりと水素ガスを流し込むことによって固体水素の結晶を成長させていた。このような方法で成長させた結晶は、完全なhcp構造をとることが分光学的に示されているが、必ず光学窓を必要とするために、真空紫外の分光が出来ないなどの難点があった。そこで、今回新たに真空下で結晶を作成させる手法を検討した。これまで真空下では多結晶状の白濁した結晶しか得られなかったが、基板を2K以下の温度にし、水素ガスを高速で吹き付けることにより光学的に透明な結晶が得られることが分かった。更に、分光観測から、この高速吹きつけ法による結晶は、hcpとfccの混晶であることを明らかにした。

### III 固体中にドーピングした分子の回転線を用いた結晶構造の決定(1,2)

固体水素中にドーブした不純物の振動回転遷移の高分解能分光をプローブとすることによって、相転移現象等における固体の構造変化を回転線の分裂の変化としてスペクトル上で明瞭に分離できることを見出し、解析方法を詳細に明らかにした。固体中の不純物の振動回転スペクトルをプローブとして結晶構造や結晶軸の方向を明らかにする手法は、これまでにない全く新しい方法であり、今後固体の様々な相を研究していく上で重要な手法となりうる。

#### IV 極低温で現れるオルト水素の ordered phase の赤外吸収観測 (未発表)

非常に極低温の固体水素では、オルト水素の四重極間の相互作用が回転運動を妨げるようになり、オルト水素の量子化軸を配向した配向相があることが NMR の実験から知られている。そこで、この hcp-fcc (配向相) 転移を観測するため、固体水素の温度を変えながら純振動遷移の観測を行った。その結果、相転移に伴う急激な赤外スペクトルの変化を観測した。fcc (配向相) では純振動遷移の線幅が狭くなっていたが、この線幅の先鋭化は、配向相における vibron のバンド幅が狭くなることを示している。また、この相転移にヒステシスがある兆候を得た。

#### V 固体中に捕捉した分子の回転線の温度効果 (3,5)

固体水素中にドーブしたメタン分子の振動・回転状態の吸収スペクトルの温度・圧力依存性の観測から、周りの固体水素自身の性質を明らかにすることを試みた。スペクトル線形の温度依存性の解析から、純位相緩和の温度依存性が、 $\nu_3$  (伸縮振動) 状態・ $\nu_4$  (変角振動) 状態ともに温度のべき乗的な振る舞いをすることが明らかとなった。線幅は  $T^4$  にきれいに比例していることが実験的に得られたが、このような線幅の温度依存性の系統的な報告は未だなされていない。これまでの温度依存性の理論予測は  $T^7$  であり、実験と明らかな違いが見られたが、これには量子固体固有のフォノンの非調和性が影響していると考えられる。

#### VI 光励起に伴う結晶構造の変化と量子的な揺らぎ (4,6,7,8)

$8000\text{cm}^{-1}$  付近に現れるオルト水素周りに局在化したパラ水素の純振動遷移の第 1 高調波を、高分解能用近赤外差周波レーザを用いて観測した。その結果、振動励起状態が結晶内を飛び回る (vibron hopping) ことによる微細分裂が観測され、スペクトル構造の解析から、光励起に伴う結晶構造の瞬間的な変化に関する情報が得られることが明らかになった。また、その解析から、結晶内相互作用の異方性と、零点振動振幅の分布の異方性についての情報が得られることを明らかにした。

#### VII HD 固体水素結晶を用いた凝縮系内多体相互作用の直接観測 (投稿準備中)

固体固有の重要な相互作用として、3 体以上の多体相互作用がある。その解明は凝縮系でおこる各種現象の理解に必要不可欠である。そこで、HD 結晶の同時励起遷移を用いた多体相互作用の直接観測を試みた。HD は、分子の重心と電子分布の中心が僅かに異なるため、かすかな双極子を持つ。そのため HD は双極子に起因した相互作用が生じ、その結果  $\text{H}_2$  にはない多様な遷移が起きる。このことに着目し HD 結晶の赤外から可視域の吸収を高分解能フーリエ変換型分光装置で測定した。その結果、第 2 振動高調波の領域に、1 光子 3 分子励起と見られる遷移が観測出来た。この遷移の温度・圧力依存性を現在観測中であり、その解析から凝縮系内の多体相互作用に関する情報が得られるものと期待される。

## 自己評価と今後の予定

本研究では、量子固体の一つとして知られる固体水素を研究対象に取り上げ、その高分解能特性を生かして、固体内の動的過程を分光学的に調べることを目的として研究を進めてきた。赤外分光用の極低温クライオスタットの開発に予想以上の時間がかかり、プロジェクトの終了間際になってようやく固体水素の相転移の観測が出来る温度域に到達した。極低温に到達することによって時間がかってしまったため、当初予定していた高压発生については、実際にセルを作成するだけで研究期間が終わってしまい、高压スペクトルの観測までには至っていない。しかし、低温に関しては、実際に相転移を起こすところまで観測出来たことは評価に値する。更にその間、固体水素中にドーピングした不純物の振動回転遷移の高分解能分光をプローブとすることによって、相転移現象等における固体の構造変化を回転線の分裂の変化としてスペクトル上で明瞭に分離して観測出来ることなど、様々な新たな発見があった。これらの結果は、これから様々な条件下で生じる固体水素の多様な相のダイナミクスを分光学的に明らかにしていく上で、強力な手法として活用できるものである。その意味では、さきがけ研究 21 の研究期間を通してようやく研究準備が整い、今後数年間でこれまでの成果を基にした様々な新しい結果が出せる状況になったと言える。今後更に低い温度、高い圧力などの条件で、水素自身と不純物の振動回転線や多体同時励起遷移を観測することにより、分子性結晶の量子的揺らぎの本質の解明、極低温において出現する ordered phase あるいはスピングラス様といわれる回転量子化軸配向相の解明、更に水素の金属化の兆候などを捉えていきたいと考えている。

## 5. 領域総括の見解

最も軽い元素である水素の挙動は、基礎物理的にも燃料電池などに関係した応用的観点からも重要な研究課題であるが、極低温、高压下での実験を必要とするため、本格的研究の例は内外を問わず数が少ない。本研究者は、独自の発想による光学測定用の極低温槽を設計・製作し、低温高压下で固体水素結晶を成長させると言う難度の高い研究課題に挑んだ。その意欲的な計画を評価されて、本研究領域の第2期研究者として採択された。3年間の研究期間の大半を、実験装置の自作と試料作成に費やしたが、試行錯誤的努力の積み重ねによって、研究期間の終了間際に精密な赤外分光測定に耐える良質の固体水素結晶の作製に成功し、相転移に関係すると思われるいくつかの特徴的なスペクトル変化を観測することができた。技術的困難のため高压発生には至らず、温度・圧力を変数とした状態図の完成までには至らなかったが、その解明も時間の問題であり今後の飛躍的展開に大きな期待が持てる。“さきがけ研究 21”としての期待には十分応えたと評価出来る。

## 6. 主な論文等

- 1) Simon Tam, Mario E. Fajardo, Hiroyuki Katsuki, Hiromichi Hoshina, Tomonari Wakabayashi, and Takamasa Momose, "High Resolution Infrared Absorption Spectra of Methane Molecules Isolated in Solid Parahydrogen Matrices", J. Chem. Phys. 111 (9), 4191-4198 (1999).

- 2) Norihito Sogoshi, Toshiyasu Kato, Tomonari Wakabayashi, Takamasa Momose, Simon Tam, Michelle E. DeRose, and Mario E. Fajardo, "High Resolution Infrared Absorption Spectroscopy of C<sub>60</sub> Molecules and Clusters in Parahydrogen Solids", J. Phys. Chem. A 104(16), 3733-3742 (2000).
- 3) Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose, "Observation of Rovibrational Dephasing of Molecules in Parahydrogen Crystals", Phys. Rev. Lett. 84 (15), 3286-3289 (2000).
- 4) Takamasa Momose, Yu Zhang, and Takeshi Oka, "High Resolution Spectroscopy of Ions in -ray Irradiated Solid Parahydrogen", Physica B, 284 - 288, 387-388 (2000).
- 5) Masaaki Miki and Takamasa Momose, "Rovibrational Transitions and Nuclear Spin Conversion of Methane in Parahydrogen Crystals", Low Temp. Phys. 26(9/10), 661-668 (2000). [Fiz. Nizk. Temp. 26(9/10), 899-908 (2000).]
- 6) Takamasa Momose, C. Michael Lindsay, Yu Zhang, and Takeshi Oka, "Sharp Spectral Lines Observed in -ray Ionized Parahydrogen Crystals", Phys. Rev. Lett. 86(21), 4795-4798 (2001).
- 7) Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose, "Observation of Discrete energy States of Weakly Confined Vibron in Solid Parahydrogen", J. Phys. Chem. submitted.
- 8) Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose, "New Analysis of Pure Vibrational Overtone Transitions of Solid Parahydrogen", Mol. Phys. Submitted.

#### 国際会議における招待講演

- 1) Takamasa Momose, "High-resolution Infrared Spectroscopy of Molecules Isolated in Parahydrogen crystals", Gordon Research Conference, Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species, July 11 - 16, 1999, Plymouth State College, New Hampshire
- 2) Takamasa Momose, "High-resolution Spectroscopy of Solid Parahydrogen", CLEO/Pacific Rim '99, August 30 - September 3, 1999, Seoul, Korea
- 3) Takamasa Momose, "High-resolution Infrared Spectroscopy of Rovibrational States of Molecules in Parahydrogen Crystals", IV. Workshop on Quantum Fluid Clusters, June 25 - 28, 2000, Bavaria, Germany.
- 4) Takamasa Momose, "High-resolution Spectroscopy of Molecules in Solid Parahydrogen ", 220th ACS national meeting, Symposium on Very Low Temperature Spectroscopy and Dynamics, August 20 - 24, 2000, Washington D. C.
- 5) Takamasa Momose, "Ultra High Resolution FT Spectroscopy of Molecular Crystals", Fourier Transform Spectroscopy 2001 Topical Meeting, February 5 - 8, 2001, Coeur d'Alene, Idaho.
- 6) Takamasa Momose, "High Resolution Spectroscopy of Molecules in Quantum Crystal", Spectroscopy in the 21st Century, March 18 - 22, 2001, Hayama, Japan.

- 7) Takamasa Momose, "Dynamics of Molecules in Solid Parahydrogen", Euroconference Matrix 2001 The Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species, July 7 - 13, 2001, Szklarska Poreba, Poland.
- 8) Takamasa Momose, "Molecules in Quantum Matrices", 4th International Conference on Low Temperature Chemistry, August 3-8, 2002, Jyväskylä, Finland.

特許など

なし。