

■ 極低温マトリックス中の分子の分光観測 — 束縛された分子の運動を マイクロ波で見る —

超流動反応場研究グループ ■ 石 黒 正 純 ■

Microwave Spectroscopy of Molecules in Low Temperature Condensed Media
using Opto-thermal Detection Technique with Superconducting Temperature Sensor

Masazumi ISHIGURO

Research Group for Chemical Reaction in Quantum Medium in Condensed State

A simple and widely applicable microwave spectroscopy system for low temperature condensed media has been developed. We applied the technique of opto-thermal detection with a superconducting temperature sensor (STS) for the detection of very weak absorption signals of molecules trapped in quantum solid and liquid. In this article, we report the application for the observation of o-H₂ dimer in solid p-H₂ and NH₃ molecule in bulk liquid helium.

1. はじめに

量子凝縮相中、すなわち液体ヘリウムおよびその液滴中、さらに固体パラ水素(p-H₂)中に閉じ込められた分子の分光観測は、外場、すなわち周囲の溶媒により「束縛された」分子運動の研究において最も強力な手段の一つである。例えば分子の回転運動は物質との相互作用が非常に小さい量子凝縮相中においてはじめて量子化され分光観測が可能になる。相互作用が大きい他の凝縮相(マトリックス)中では回転運動が量子化されないために、そもそも分光観測は不可能といえる。さらに量子凝縮相中においては分子のエネルギー緩和は非常に遅い。これは量子凝縮相を用いて、はじめて高分解能分光が可能になることを意味する。液体Heおよびその液滴のような量子液体は等方的な束縛場における分子運動の観測を可能にし¹⁾、いっぽう、固体p-H₂のような量子固体は結晶場による異方的な束縛場

における分子運動の観測を可能にする²⁾。

量子凝縮相中における分子運動のうち、われわれはとくに液体He中における回転運動およびトンネル運動に興味をもっている。具体的には分子回転のミクロな描象とHeの超流動性の相関、さらにトンネル運動(アンモニア分子の反転運動等)のポテンシャルと分子周囲の温度・圧力の相関といった問題に非常に興味をもっている。これらの問題にアタックし束縛状態における分子運動の本質に迫るためには、束縛条件、すなわち分子周囲の温度、圧力、およびHeの超流動性を系統的に変えながら分子運動のふるまいの変化を観測するという実験が非常に重要である。そのためには内部の温度、圧力が一義的に決まってしまうHe液滴ではなく¹⁾、それらのパラメータを自由に制御できるバルク液体Heを観測場とした実験が不可欠である。さらに量子凝縮相中における分子の回転運動およびトンネル運動、とくにそのエネルギー緩和を厳密に扱った

めには、回転遷移およびトンネル分裂を、振動および電子励起状態の影響を受けないマイクロ波分光により直接観測することが重要である。以上の経緯より、われわれはバルク液体 He を観測場とした、凝縮相中における分子運動のマイクロ波分光の研究を開始した。

しかしながら、凝縮相中における分子のマイクロ波分光においてはスペクトルの線幅の広がりによるピーク強度の著しい低下が大きな障害となる。凝縮相中における線幅の広がり、エネルギーの緩和時間により決定される均一幅と、個々の分子がおかれている環境の違いにより決定される不均一幅に分けることができる。特に前者の均一幅による広がりには比較的長い時間スケールの観測を必要とするマイクロ波分光において非常に深刻なものとなる。この線幅の問題は凝縮相中の分子の分光観測をおこなう限りは避けられない問題であり、ピーク強度の問題は超高感度検出法の開発をもって解決するほかない。さらにバルク液体 He 中の分子を観測対象とした場合、液体 He は溶媒和により内包分子を安定化させる能力が著しく低いために、必然的に液体 He における分子の拡散濃度は非常に低いものとなる。この濃度の問題をカバーする上でも、超高感度検出法の開発は非常に重要である。

2. 超電導温度センサーを用いた光熱変換検出分光システムの開発³⁾

従来の直接吸収法にかわる高感度検出法の一つが光熱変換検出法である。この方法は分子が光子(マイクロ波)を吸収し緩和する過程に伴う系(マトリックス)全体の温度上昇を、マトリックス中にセットした温度センサーで検出し吸収信号を得る方法である。光源を振幅変調し、これに同期した温度上昇のみを検出することで、分子の吸収のみを選択的に検出する。温度上昇は分子が光を吸収されたときのみ生じるため、光源のパワーのふらつきや機械的振動の影響を受けない高感度測定が可能となる。われわれは、この光熱変換検出法に、極低温領域における超高感度温度センサーの一つである超電導温度センサー⁴⁾(STS: Superconducting Temperature Sensor)を組み合わせることで、シンプルな構成でありながら非常に高い感度をもつ低温凝縮相用マイクロ波分光システムを実現した。STSは超電導体の転移温度付近における急峻な温

度一抵抗特性を利用した温度センサーであり、使用できる温度範囲が転移温度付近の非常に狭い範囲に限定されるものの、その感度は従来のセンサーに比較して格段に高い。とくにマイクロ波分光においては1光子あたりのエネルギーが非常に小さいため、超高感度温度センサーを用いることは本質的に重要である。

STSは市販されていないために、超電導体(金属)をセラミック基板に真空蒸着して自作した。液体⁴Heを冷媒として用いた系においては、超電導体としてSn($T_c=3.72\text{K}$), In(3.41K), Re(1.70K), Al(1.17K)等が使用可能である(カッコ内はバルク金属の超電導転移温度を示す)。ただし実際のセンサーにおける転移温度は膜厚や不純物等によりバルクの金属の値より若干変化する。一例としてわれわれが開発したAlを超電導体に用いたSTSではその転移温度は蒸着条件により1.2–1.4Kの範囲で変化した。図1に開発したSTSの温度一抵抗特性と構造を示す。使用したAlの純度は99.99%である。センサーの抵抗値は室温において5–10 Ω であり、これより膜厚は100nm程度と推定される。われわれのシステムでは定電圧バイアスとしてSTSに約150 μV の直流バイアスを与えている。STSの動作抵抗を5 Ω と仮定したときの自己発熱は4.5nWとなる。実際の測定においては、STSは系の温度上昇のみならず、マイクロ波放射そのものも検出し、これがバックグラウンド信号となり測定を妨害する。この問題を防ぐために、STSを超伝導体(ハンダ)でコートした肉薄銅管で電磁シールドした。

図2に液体He冷却クライオスタットの断面図を示

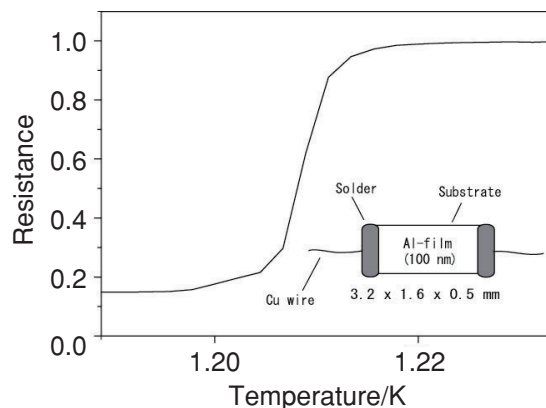


図1 超電導温度センサー (STS) の特性および構造。

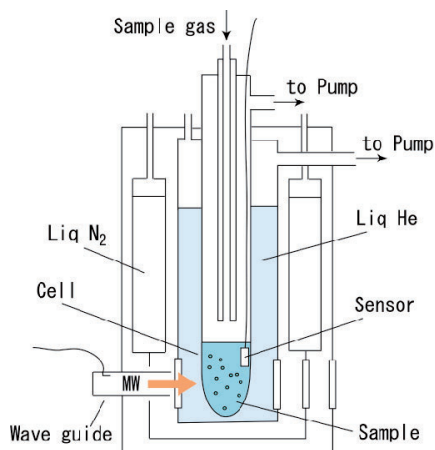


図2 液体ヘリウム冷却クライオスタット。

す。石英製試料セルが中心にセットされ、その周りに冷却用液体 He が満たされる。冷却用液体 He をメカニカルブースターポンプ(600m³/h)で減圧することで、セルの温度を1.2–4.2K に保つことができる。排気速度を手動で調整することで、測定中のセルの温度は、おおよそ 200 μ K 以内の変動範囲に保たれる。測定にはこれで充分である。観測領域はセルの底から 50mm 上にかけての領域である。この中心部に導波管(WRJ-10)の開放端からマイクロ波を照射した。分子による吸収信号を選択的に検出するために、マイクロ波を 150Hz で振幅変調(on/off変調)し、STS の出力信号をロックイン・アンプにより信号処理した。

3. 固体パラ水素中に閉じ込められたオルト水素二量体の観測

開発したシステムのテストとして、固体パラ水素(p-H₂)中に少量存在するオルト水素二量体(o-H₂)₂のマイクロ波遷移⁵⁾を観測した。この遷移は量子固体中においてこれまで測定された唯一の分子のマイクロ波スペクトルであり、クラスター形成にともなう o-H₂の回転準位 $J=1$ の分裂に相当する。Hardy らにより、11–87GHz の領域に存在する約 15 本のラインが観測されている。観測したラインは G₁と呼ばれる (F, M) = (2, 2)₊ ← (1, 0) に対応する遷移である (F : クラスターの全角運動量、 M : そのクラスター軸投影成分)。

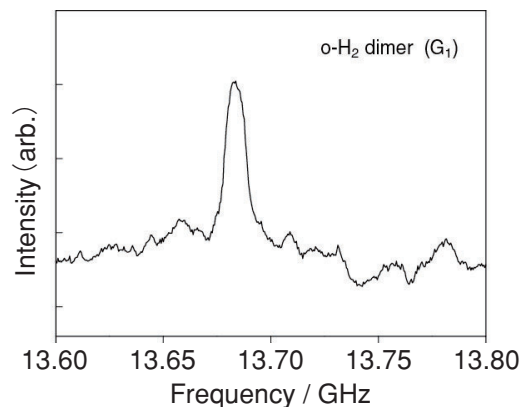


図3 固体パラ水素中におけるオルト水素二量体のマイクロ波遷移。

図3に観測したスペクトルを示す。周波数を 1 MHz 刻みで掃引し、1 点当たり 1 秒の時定数をかけて測定した。入射マイクロ波のパワーは 20mW である。観測された G₁のラインの周波数は 13.684GHz であり、Hardy らの観測値⁵⁾、13.650 (1) GHz より 34MHz 大きい。このシフトは圧力効果によるものであり、結晶作成の際に生じた結晶内部の圧力がそのまま結晶中に保存されていることを表す。さらに線幅(FWHM)は 10.3MHz であった。この値は Hardy らの値⁵⁾(3.1–4.0MHz)の約 3 倍であるが、凝縮相中における分子の高分解能分光が達成されていることを示すには十分な値である。この線幅の広がりは作成した結晶の不均一さに起因するものと思われる。われわれの最終目的は液体 He 中における分子のスペクトルの観測にあるため、線幅に対する追求はこれ以上行わなかった。なお、装置としての分解能は線幅よりもはるかに高いことに注意したい。ここで重要なことは、非常にシンプルな装置構成ながらも、わずか 200 秒の積算で S/N = 8 の吸収信号を観測できたことである。これは超電導温度センサーの超高感度をもって、はじめて可能となったものである。

4. バルク液体ヘリウム中におけるアンモニアのトンネル運動の観測

次にわれわれが現在進めているバルク液体 He 中におけるアンモニア(NH₃)分子のトンネル運動(反転運

動)⁶⁾の観測について紹介する。NH₃の中心に位置するN原子は量子力学的トンネル効果により、3個のH原子が作る平面の前後を常に往復している。NH₃のトンネル運動は2極小ポテンシャルで記述され、ポテンシャルのバリアより下にある回転エネルギー準位は2つに分裂する(トンネル分裂)。マイクロ波分光を用いることで、この分裂の直接観測が可能となり、トンネル運動ポテンシャルおよびそれに支配されるトンネル運動の詳細な研究が可能となる。観測は以下のように行った。NH₃を少量(20ppm)シードしたHeガスを、外径25mm肉厚1.5mmの石英管の先を封じた試料セル中に2Kにて凝縮させた。その後、温度をセンサーの動作点である1.2Kまで下げ、測定をおこなった。周波数は10MHz刻みで掃引した。

図4に観測されたスペクトルを示す。上より¹⁴NH₃、¹⁵NH₃およびブランクのスペクトルに対応する。20.57GHzおよび19.81GHzに観測されたラインが、それぞれ¹⁴NH₃および¹⁵NH₃による吸収と思われるラインである。22.8GHzに観測されている強いライン(B.G.)はNH₃分子による吸収ではなく、装置内の定在波により生じるバックグラウンドである。系の温度(1.2K)、NH₃分子の回転定数(～10cm⁻¹)、および各回転準位の対称性を考慮に入れると、液体He中において観測可能なマイクロ波遷移は唯一、(J, K)=(1, 1)回転準位の反転分裂1本のみである。観測され

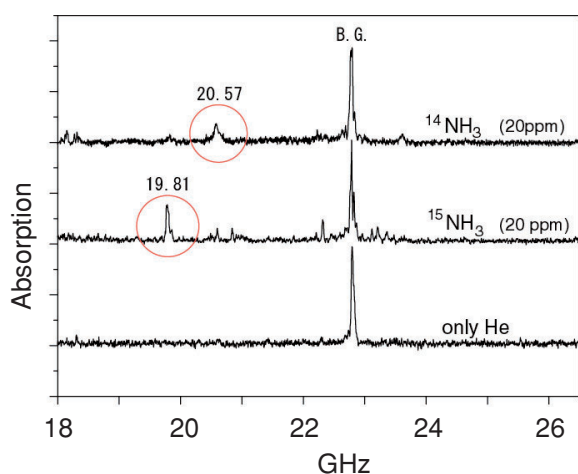


図4 液体ヘリウム中のアンモニアのマイクロ波スペクトル。

たスペクトルパターンは各同位体種ともに1本ずつである。さらに同位体置換したときの周波数比は19.81GHz(¹⁵N)/20.57GHz(¹⁴N)=96.3%であり、気相における(1, 1)回転準位の分裂^{7,8)}の周波数比95.4%とよく一致する。以上の結果は観測されたラインが¹⁴NH₃、¹⁵NH₃の(1, 1)回転準位の反転分裂であることを強く示唆する。この結果に基づくと、液体He中におけるNH₃の反転分裂の大きさは、気相(孤立状態)における分裂の87%に減少したことを示す。すなわち周囲のヘリウムの存在により、ポテンシャル障壁が高くなり反転運動が阻害されたことを意味する。今後は束縛条件とくに圧力とトンネル運動ポテンシャルの相関に焦点を当てた研究を進めていく予定である。

5. おわりに

本稿で紹介した超電導温度センサー(STS)を用いた光熱変換検出法による量子凝縮相中における分子のマイクロ波分光は、これまで非常に困難とされてきた、「束縛された」分子運動の高分解能分光観測からのアプローチを可能にした。トンネル運動に続く重要なターゲットは、やはり分子回転の問題であろう。液体ヘリウム中における回転運動に関しては、分子回転のミクロな描像、すなわち分子周囲のヘリウムがどのような状態にあるのか、という問題に興味をもたれる。超流動・常流動境界領域における回転運動のふるまいは、この問題を解明するうえで重要な鍵となるであろう。固体パラ水素中における分子回転に関しては、非等方的な限られたスペースにおける運動という視点から、分子の「形」や「サイズ」との相関、さらに結晶格子中における分子配向の問題に興味をもたれる。さらに高圧下でのふるまいも興味深い。

高分解能分光観測による分子運動の研究は、気相、すなわち孤立状態においては半世紀以上前から行われ、さらに理論も確立した伝統ある分野である。しかしながら、凝縮相中に閉じ込められた状態、すなわち「束縛された」状態における分子運動に関しては、適切な観測手法がなかったために、ほとんど手をつけられずに放置されてきた。いま、ようやく芽を吹き出した段階といってよい。理論的研究に関しても同様である。今後の発展がおおいに期待される。

参考文献

- 1) M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, A. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
- 2) T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, T. Shida, *J. Chem. Phys.* **107**, 7695 (1995).
- 3) M. Ishiguro, Y. Aratono, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 026106(2005).
- 4) U. Stoekel W. Grill, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4474 (2000).
- 5) W. N. Hardy, A. J. Berlinsky, A. B. Harris, *Can. J. Phys.* **55**, 1150 (1977).
- 6) C. H. Townes, A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy" (McGraw-Hill, New York, 1955).
- 7) R. L. Poynter, R. K. Kakar, *Astrophys. J. Suppl.* **29**, 87 (1975).
- 8) H. Sasada, *J. Mol. Spectrosc.* **83**, 15 (1980).

