

固体水素の振動励起状態の高分解能分光研究

— 固体の量子性と振動励起子の部分的非局在状態の直接観測 —

京都大学大学院理学研究科化学専攻 香月 浩之¹, 百瀬 孝昌²

(2002 年 12 月 3 日受理)

固体水素はもっとも基本的な分子 (H_2) の結晶であり、分子性結晶の理想的なモデルとして古くから注目されてきた。また、固体ヘリウムと並ぶ量子固体の一つとしても注目されている。本稿では、パラ水素分子のみからなる結晶 (固体パラ水素) の純粋振動遷移 $Q_n(0)(v=n \leftarrow 0, J=0 \leftarrow 0)$ の吸収スペクトルを高分解能レーザー分光の手法により測定した結果について報告する。特に、固体の量子性、および結晶内での振動励起子の局在・非局在性に関する情報がスペクトルの解析から直接得られることが明らかになったので、その点を中心に報告する。

1 はじめに

一般に、固体や液体などの凝縮相の光学遷移のスペクトル線幅は、気相などの孤立系の線幅の 100 倍～1000 倍あるいはそれ以上太いことが知られている。例えば分子の振動回転遷移が観測される赤外領域では、気相の分光スペクトルの線幅が Doppler 幅で決まるおよそ 0.005 cm^{-1} であるのに対して、固体や液体などの線幅は $1 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ にも達する。凝縮相の線幅がこれほどまでに太い原因は、(1) 近接する原子・分子間の強い相互作用のために生じる均一幅、および (2) 局所的な環境の違いによって生じる不均一幅、がいずれも顕著なためである。凝縮相の分光スペクトルには分子間相互作用などに関する情報を豊富に含んでいるはずであるが、この線幅の広がりによる微細構造の消失のため、凝縮相の分光スペクトルから得られる情報量は残念ながら一般に非常に少ない。

ところがこの例外が 10 年ほど前にシカゴ大学の Oka らの研究グループによって見いだされた [1, 2]。彼らは、パラ水素分子が結晶になった固体パラ水素を高分解能赤外レーザー分光で調べ、 $J=6 \leftarrow 0$ 純回転遷移の線幅 (半値全幅: FWHM) が $180 \text{ MHz}(= 0.006 \text{ cm}^{-1})$ しかないことを見いだした [1]。さらに、固体パラ水素の純振動励起状態 ($v=1, J=0, k=0_+$) への誘導ラマン遷移の線幅が $15 \text{ MHz}(= 0.0005 \text{ cm}^{-1})$ 以下であることが明らかにされた [2]。これらの線幅は、孤立分子のスペクトル線幅と比べても一桁以上狭く、凝縮相の分光で問題となる均一・不均一線幅の広がりが固体水素では非常に小さいことを示している。

¹現在の所属: Physical Chemistry Institute, University of Zuerich, Switzerland, e-mail: h.katsuki@pci.unizh.ch

²e-mail: momose@kuchem.kyoto-u.ac.jp

固体水素は最も簡単な分子 (H_2) からなる分子性結晶であるとともに、固体ヘリウムと並ぶ量子固体 [3] の一つとして、古くから盛んに研究されてきた [4, 5, 6]。日本でも永宮、中村らによる理論研究が盛んに行われている [7, 8]。1980 年代までの実験的研究は比熱測定などのマクロな性質の測定が中心であったが、Oka らが見いだした高分解能特性を生かした固体水素の研究がここ 10 年ほどで急速に進展した [9, 10]。光学遷移の高分解能分光手法を用いると、物質の性質を構成粒子一つ一つの微視的な観点から明らかにできることから、これまでのマクロな性質に関する実験データとは異なった情報を得ることができる。特に、通常は線幅の中に隠れてしまうような分子間相互作用による微細分裂が固体水素ではあらわに観測できる結果、凝縮相中の分子の分子間相互作用の異方性や励起状態の緩和などに関してこれまでにない情報が得られている [9, 10, 11, 12]。

本稿では、この高分解能分光研究の一環として最近我々が行った、固体パラ水素の純振動遷移 $Q_n(0)$ のレーザー分光の結果を報告する。特に、固体の量子性に関する情報、および凝縮系内の振動励起子の局在・非局在性に関する情報が、いかにスペクトルの解析から得られたかを中心に議論する。

2 固体水素の物理的特性

通常の分子性結晶では、分子間の強い相互作用のために分子の回転運動は強く抑制され、孤立系のような量子化された回転状態を定義することはできない。しかし、水素分子が集合した液体水素や固体水素は非常に特別で、凝縮相中でも個々の水素分子の回転状態が完全に量子化され、孤立系と同じように回転量子数 J が良い量子数の一つとなっている [13]。これは、水素分子の質量が軽いことと、水素分子間の相互作用が極端に弱いためである。

水素分子 (H_2) は水素原子の核スピンの波動関数および回転の波動関数の対称性のため、パラ水素（全核スピン量子数 $I=0$, 回転量子数 J が偶数）とオルト水素（全核スピン量子数 $I=1$, J が奇数）の 2 通りの状態が存在する。この 2 つの状態間の変換速度は通常の条件下では非常に遅いため、パラ水素とオルト水素は全く別の分子と考えても差し支えない。結晶は常圧下では 13.8 K 以下でのみ存在するが、このような極低温では、パラ水素分子は $J=0$ の回転状態、オルト水素分子は $J=1$ の状態のみを占有している。

$J=0$ の回転状態を占めるパラ水素分子の大きな特徴は、 $J=0$ の回転波動関数が等方的であるため、永久多極子を全く持たないことである。このためパラ水素だけからなる結晶は分子性結晶であるにもかかわらず、あたかも（最も質量の軽い）希ガスの固体として取り扱うことができる。オルト水素濃度が十分に低い固体パラ水素の結晶構造は六方最密充填 (hcp) である。一方、 $J=1$ の回転状態を占めるオルト水素分子は、 $J=1$ の回転波動関数の異方性のため、永久四重極子を持つことが特徴である。

通常の固体では、結晶内の原子・分子間距離は構成粒子のペアポテンシャルが最小となる距離とほぼ等しい。（例えばネオンの場合、ネオン間ペアポテンシャルが最小となる距離は 3.07 Å、ネオン結晶の原子間距離は 3.16 Å である。）一方、水素分子の場合は分子間の弱い相互作用のために

結晶の格子束縛力が非常に弱く、そのため格子振動のゼロ点振動振幅が大きくなり、結果として結晶内の分子間距離も大きくなる。パラ水素分子間のペアポテンシャルが最小になる距離は $3.28 \text{ \AA}$ であるが、結晶内の分子間距離は $3.78 \text{ \AA}$ と、ペアポテンシャルが最小になる距離より二割ほど大きい。また格子振動のゼロ点振動振幅は結晶内の分子間距離の 20 % にも達する。この大きなゼロ点振動振幅と大きな分子間距離は、量子固体の特徴である [3]。

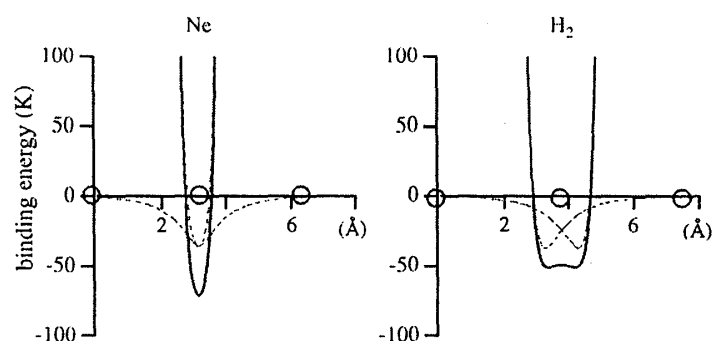


図 1: ネオン結晶（通常の固体）と 固体水素（量子固体）の格子束縛ポテンシャルの比較

量子固体の格子振動の特異性が図 1 に示されている。この図はネオンと水素の結晶の格子の束縛ポテンシャルを比較したものである。簡単化のために結晶を一次元として取り扱い、図の○の位置に各原子・分子が存在したときの真中の粒子が感じるポテンシャル（実線）を考える。ここでは、真中の粒子が感じるポテンシャルが左右の粒子からのペアポテンシャル（破線）の和で表されると近似している。ネオン結晶のような通常の固体ではペアポテンシャルが最小となる距離にネオン原子が存在するため、各原子の感じるポテンシャルは図 1 左の実線で示すように調和振動子型ポテンシャルでよく近似される。一方、固体水素のような量子固体では、ペアポテンシャルが最小となる距離よりはるかに遠い位置に各粒子が存在するため、それぞれの粒子の感じるポテンシャルは図 1 右の実線で示すように二つの極小を持つ広がったポテンシャルとなっている。特に各粒子の存在確率が最も高いはずの中心点でポテンシャルが上に凸となっていることが特徴である。そのため、格子振動のゼロ点振動振幅が非常に大きなものとなる。この大きなゼロ点振動振幅が以下で述べるスペクトルの解析上重要になる。

3 固体パラ水素の $Q_n(0)$ 遷移

本研究で対象とした $Q_n(0)$ 遷移は、パラ水素分子の $v=0, J=0$ の基底状態から $v=n, J=0$ の純振動励起状態への光学遷移である。水素分子は等核二原子分子であるため、孤立分子ではこのような光学吸収は起こらない。しかし、固体水素中では分子間の相互作用の異方性のために、弱いながらもこの光学吸収が観測される。

今回の研究では、固体パラ水素中に 0.01% 程度微量に混在する $J=1$ オルト水素の四重極子の電場によってまわりのパラ水素上に誘起された双極子による光学吸収を観測している。 $J=1$ のオルト水素のもつ四重極子 Q は位置 $\mathbf{R}$ (位置ベクトル $\vec{R}$ 、距離 R) のところに

$$E_p(\vec{R}) = (-1)^p \sqrt{15} Q \sum_m C(1, 2, 3; p, -m) \frac{C_{2,m}(\Omega_o) C_{3,m-p}^*(\Omega)}{R^3} \quad (1)$$

の電場をおよぼす。ここで、 p は球表現での方向を表す指標 ($p = 0, \pm 1$)、 $C(1, 2, 3; p, -m)$ は Clebsch-Gordan 係数、 Ω_o と Ω はそれぞれオルト水素の結晶軸に対する配向 (Euler 角) と、オルト水素と位置 $\mathbf{R}$ を結ぶベクトル $\vec{R}$ の結晶軸に対する配向を示す。また、 $C_{l,m}(\Omega)$ は Racah の球面調和関数であり、通常用いられる球面調和関数 $Y_{l,m}(\Omega)$ と $C_{l,m}(\Omega) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m}(\Omega)$ という関係にある。水素分子は分極率 α をもつので、式 (1) の電場によってまわりのパラ水素上に $\mu = \alpha E$ の双極子が誘起される。この誘起双極子が光の電場と相互作用することによって $Q_n(0)$ 遷移が観測されるのである。したがって、光と相互作用するのは、固体中にほぼ均一に分散しているオルト水素の近傍のパラ水素のみである。またここで重要なことは、光学遷移前後の角運動量の保存則のため、パラ水素の $v=n \leftarrow 0, J=0 \leftarrow 0$ 励起に伴ってこのパラ水素上に双極子を誘起しているオルト水素自身の回転角運動量の射影量子数 M も変化をする点である。従って、今回観測した遷移は、 $Q_n(0) + Q_0(1)$ と記述すべき二分子同時励起遷移である。

固体パラ水素の振動量子数 $v=1, 2, 3$ の各状態への遷移は、 $Q_1(0)$ 遷移が $4,153 \text{ cm}^{-1}$ 、 $Q_2(0)$ 遷移が $8,070 \text{ cm}^{-1}$ 、 $Q_3(0)$ 遷移が $11,758 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。 $Q_3(0)$ 遷移については Dickson ら [14] によって高分解能レーザー分光を用いた詳細な研究がなされている。また、 $Q_1(0)$ 遷移については、 $v=1$ の振動励起状態のバンドの状態密度 [15] を反映した吸収スペクトルが観測されている。一方、 $Q_2(0)$ 遷移については Mengel ら [10] によるフーリエ変換型赤外分光装置を用いた研究がこれまでになされている。今回我々は、高分解能レーザー装置を用いて $Q_2(0)$ 遷移をこれまで以上の高分解能で観測することにより、新たなスペクトル分裂を観測することができた [16]。この微細分裂に、固体の量子性に関する情報、および振動励起子の固体内の広がりに関する情報が、あらわに含まれていることが解析の結果明らかになった [16, 17]。この $Q_2(0)$ 遷移の観測結果を、同時に測定した $Q_3(0)$ 遷移と比較しながら、これらの詳細について以下で議論する。

4 実験

4.1 固体パラ水素結晶

市販の水素ガスはオルト水素を 75% 含んでいる。そのため、固体パラ水素の結晶を作成するためには、まず純粋なパラ水素ガスを精製する必要がある。我々は、購入した水素ガスを 14K 程度に冷却した酸化鉄触媒の中に通過させることによって、オルト水素をパラ水素に変換している [11]。14K の極低温ではオルト水素はパラ水素より熱的に高いエネルギー状態にあるため、常磁性触媒中でほとんどのオルト水素がパラ水素に急速に変換される。14K での熱平衡が達成されていると仮定すると、オルト水素の濃度は約 10^{-5} 程度になる。我々の実験方法では、このようにして生成したほぼ純粋なパラ水素ガスを一度室温に戻してタンクにため、その後固体水素の結晶を新たに作成している。そのためにわずかながらパラ水素からオルト水素への逆変換が起こり、実際の結晶中のオルト水素濃度は約 0.01% 程度 (10^{-4}) となっている。

結晶は銅ブロックを円筒形にくりぬいた筒 (直径 2cm, 長さ 10cm) の中にゆっくりと水素ガスを流し込むことによって作っている。筒の両端には BaF₂ の光学窓板をインジウムでとめてあり、この窓を通して光学遷移を観測している。結晶は筒の外周部から中心方向にむかって徐々に成長する。このようにして成長させた結晶は、結晶の *c* 軸 (図 5 参照) が筒の動径方向を向いていることが明らかになっている [18]。結晶作成時の銅ブロックの温度は 8.5K であり、結晶作成後、結晶の温度を 4.5~5.0 K に下げた後から光学測定を行っている。

今回は $Q_2(0)$ と同時に $Q_3(0)$ 遷移も再測定を行った。 $Q_2(0)$ 遷移に比べて $Q_3(0)$ 遷移の遷移強度はおよそ 1/100 程度であるため、 $Q_3(0)$ 遷移の観測はより困難である。そこで、吸収強度を稼ぐために $Q_3(0)$ 遷移を測定する際にはオルト水素濃度を $Q_2(0)$ の場合よりも 10 倍程度濃くした。第 3 章で述べたように、 $Q_n(0)$ 遷移はオルト水素とパラ水素のペア遷移であるために、オルト水素の濃度を増加することで、遷移の強度も強くすることができる。

4.2 高分解能分光用レーザー装置

$Q_2(0)$ 遷移周波数は $8,070\text{ cm}^{-1}$ である。この領域で、連続的に波長を変えることのできる高分解能分光用レーザー装置は市販されていない。そこで我々は、差周波発振の原理に基づいた高分解能分光用レーザー装置 [19] を組み立て、今回の観測に用いた。レーザーシステムおよびその光学系の概要を図 2 に示した。

この差周波レーザーでは、波長可変単一周波数色素レーザーの $18,000\text{ cm}^{-1}$ の光と波長可変単一周波数チタンサファイヤレーザーの $10,000\text{ cm}^{-1}$ の光を KTP 結晶の中で混合することにより、 $8,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の光を発生させている。光混合は Type II で、2つの入射レーザー光の周波数を同時に変えることで位相整合をとっている [19]。色素レーザーの強度が 200 mW、チタンサファイヤレーザーの強度が 150 mW の時に、差周波レーザーのパワーはおよそ $100\text{ }\mu\text{W}$ 得られている。周波数純度はおよそ 1 MHz ($= 0.00003\text{ cm}^{-1}$) である。実際の測定時には、チタンサファイヤレーザーの周波数を位相整合がとれる範囲内のある特定の値にロックし、色素レーザーの周波数を掃

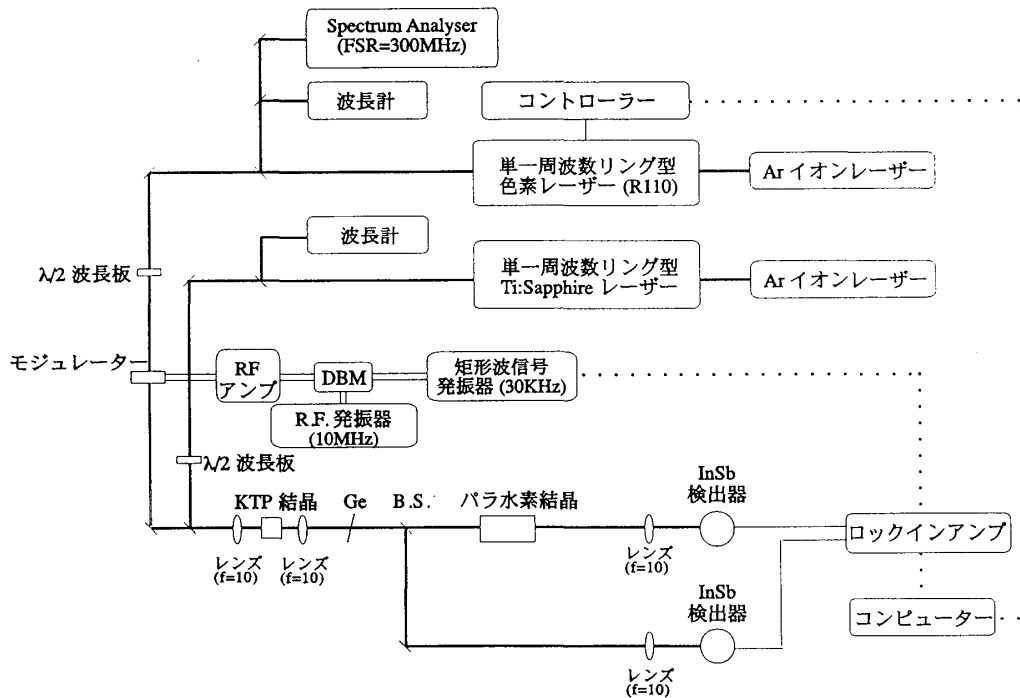


図 2: $Q_2(0)$ 測定に用いた差周波レーザーシステムの概略図

引する事で差周波の周波数を変化させた。

光の検出には窒素冷却の InSb 検出器を用いている。測定にはロックイン検波法を用いた。ロックイン検波のための光の変調には光学チョッパーを用いた光の ON-OFF 変調法と、tone-burst 法 [20, 21] の二種類を用いている。後者の tone-burst 法とは、位相変調と強度変調を組み合わせた方法である。ラジオ波 (RF、実際には $\sim 10\text{MHz}$ の周波数の RF を採用) をかけた LiNbO_3 結晶の中に光を通すことによってレーザーの周波数に対して RF 周波数だけずれた位置にサイドバンドをたて、さらにこのサイドバンドを ON-OFF (30kHz 程度) することによりシグナルを観測している。この方法を用いると、吸収は二次微分形で得られるが、光学チョッパーを用いたときに比べて、感度がおおよそ 100 倍良くなる。

$Q_3(0)$ 遷移の測定には、波長可変単一周波数チタンサファイヤレーザーの出力そのものを用いた。シグナルの検出には $Q_2(0)$ の場合と同様 tone-burst 法を用いている。

5 実験結果

5.1 $Q_2(0)$ 遷移

光学チョッパーによる変調法を用いて得られた $Q_2(0)$ 遷移のスペクトルを図 3(a) に示す。スペクトルは 0.3cm^{-1} の間隔で大きく二組に分裂し、それぞれのグループ内でさらに微細な分裂が観測されている。tone-burst 変調法を用いることで、図 3(b) および (c) に示したような微細な分裂

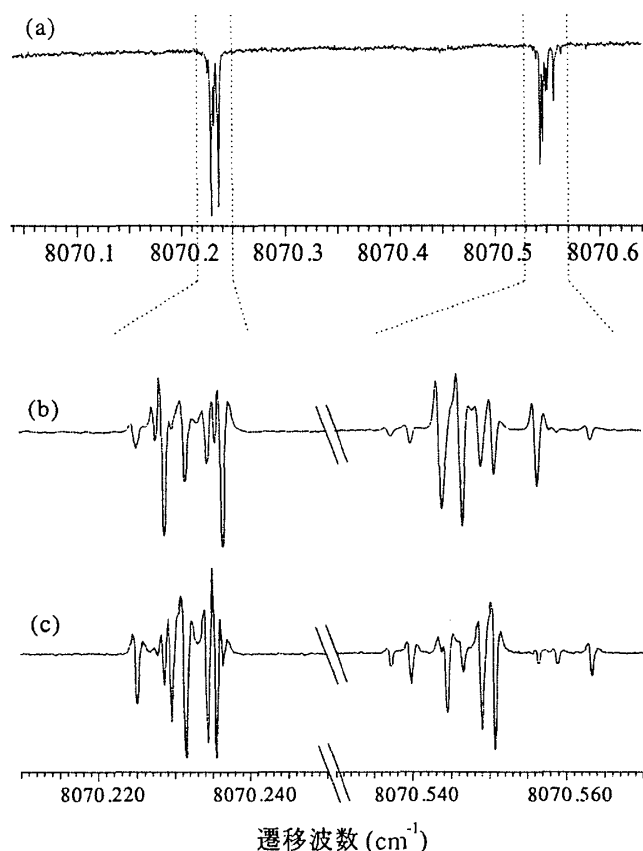


図 3: $Q_2(0)$ 遷移スペクトル。(a): 光学チョッパー変調法によるスペクトル。(b): tone-burst 変調法によるスペクトル (光の偏光が結晶 c 軸に平行)。(c): tone-burst 変調法によるスペクトル (光の偏光が結晶 c 軸に垂直)。

を明瞭に分離することができた。吸収線の FWHM (半値全幅) は約 20 MHz であった。図 3(b) は結晶の c 軸に対してレーザーの偏光面を平行にして光を入射したときのスペクトルであり、(c) は結晶の c 軸に対して垂直な偏光を入射した場合のスペクトルである。図 3(b), (c) から明らかに、全ての遷移について、強度の偏光依存性が観測された。

5.2 $Q_3(0)$ 遷移

$Q_3(0)$ 遷移を tone-burst 変調法によって測定したスペクトルを図 4 に示す。 $Q_3(0)$ 遷移はまず 0.45 cm^{-1} の間隔で大きく二組に分裂し、さらにそれぞれに微細な構造が観測されている。 $Q_2(0)$ 遷移と比較した場合のスペクトル構造の最も大きな違いは、観測されている遷移の本数が $Q_3(0)$ では下側のバンドで 4 本、上側のバンドで 6 本と、図 3 の $Q_2(0)$ 遷移にくらべて約半分になっていることである。スペクトル線幅は 30 MHz (FWHM) と図 3 の $Q_2(0)$ 遷移に比べて太いが、これは観測のためオルト水素濃度を高くしている影響である。この $Q_3(0)$ 遷移については、Dickson ら [14] によって既に同様なスペクトルが観測されているが、我々は検出感度を向上させた結果、彼らよりオルト水素濃度を低くすることができ、 $Q_3(0)$ 遷移においても微細構造をはっきりと分離した

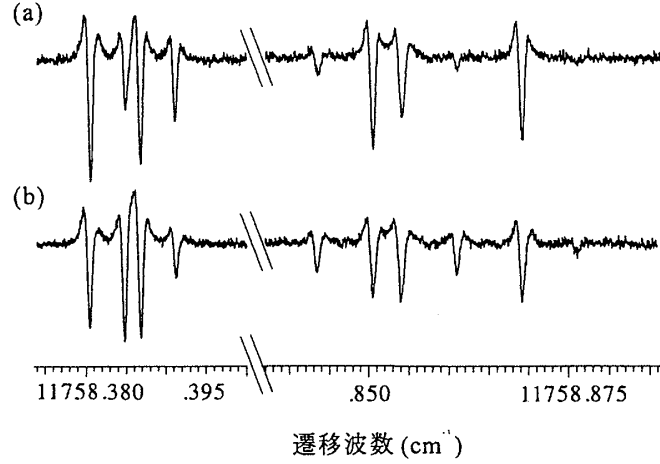


図 4: tone-burst 変調法による $Q_3(0)$ 遷移スペクトル。(a): 光の偏光が結晶 c 軸に平行。(b): 光の偏光が結晶 c 軸に垂直。

スペクトルを得ることができた。

6 解析

この章では、実験で得られたスペクトルの解析を行うために必要なハミルトニアンについて解説する。まずはじめに解析をする上で重要となる、固体の量子性と振動励起子の移動 (vibron hopping) の効果についてそれぞれ 6.1 章および 6.2 章で解説した後、解析に必要なハミルトニアンの説明とそれを用いた解析結果を 6.3 章以降で説明する。

6.1 固体の量子性

固体水素内では、各水素分子は周りの水素分子から及ぼされるポテンシャルに捕捉されている。このポテンシャルの異方性が図 3、図 4 のスペクトル構造を引き起こしている。第 2 章で述べたように、固体水素内では水素分子の格子振動のゼロ点振動振幅が無視できないほど大きいので、水素分子間の相互作用を考えると、水素分子の存在確率の広がりを考慮しなくてはならない。

個々の水素分子の回転状態に影響を及ぼすのは、水素分子の配向に依存した相互作用、いわゆる異方的相互作用ポテンシャルである。水素分子のような二原子分子の間に働く異方的相互作用ポテンシャルは Racah の球面調和関数を用いて一般に

$$V(R, \omega_1, \omega_2) = \sum_{l_1, l_2, m} A_{l_1 l_2 m}(R) C_{l_1, m}(\omega_1) C_{l_2, -m}(\omega_2), \quad (2)$$

と表せる。ここで、座標軸として分子 1 と分子 2 を結ぶ軸 (以下でペア軸と呼ぶ) をとり、この軸に対する各分子の配向を ω_1, ω_2 と表している。また展開係数 $A_{l_1 l_2 m}$ は距離 R の関数である。

ここで、分子 1 が $J=1$ のオルト水素、分子 2 が $J=0$ のパラ水素の場合を考え、この二つの分子が互いに距離 R_0 だけ離れた空間位置に固定されているとする。この場合、水素分子の対称性から、式 (2) の右辺各項のうち l_1, l_2, m が偶数の項だけがゼロでない値をとることが導ける。また式 (2) で配向変数 ω_1 に作用するのは $J=1$ の回転波動関数、変数 ω_2 に作用するのは $J=0$ の回転波動関数であるので、行列要素をとったときに意味のある（行列要素がゼロにならない）項は $l_1 = 2, l_2 = 0$ に限られる（ $l_1 = 0, l_2 = 0$ は配向に依存しないポテンシャルなのでここでは無視する）。すなわち、オルト-パラ相互作用は

$$V(R_0, \omega_1) = B_0(R_0)C_{2,0}(\omega_1) \quad (3)$$

という簡単な式に書ける。ここで係数 $B_0(R_0) \equiv A_{200}(R_0)$ である。式 (3) は、古典的な結晶の場合に適用できる式である。

さて、固体水素内では格子振動のゼロ点振動振幅が大きいいため、二つの分子が互いに距離 R_0 だけ離れた空間位置に固定されているとした上の近似は適当ではない。このゼロ点振動振幅の効果を取り込む手法は renormalization と呼ばれ、Luryi, van Kranendonk らによって詳細に議論されている [22]。彼らの結果によると、ゼロ点振動振幅の効果を取り込んだ場合の相互作用ポテンシャルは

$$V(R_0, \omega_1) = \tilde{B}_0(R_0)C_{2,0}(\omega_1) + \tilde{B}_2(R_0)[C_{2,2}(\omega_1) + C_{2,-2}(\omega_1)] \quad (4)$$

となる。ここで R_0 はゼロ点振動の中心間の距離で、古典的な分子間距離と同一と考えて良い。式 (4) 右辺第一項は式 (3) と同じであるが、係数にはゼロ点振動の renormalization の結果が含まれているので、係数 B_0 の上に $\sim$ をつけて区別している。式 (4) の右辺第二項は renormalization の結果生じる新たな配向依存の項である。

式 (4) は定性的には以下のように理解される。相互作用ポテンシャルは、対象としている分子の対称性あるいは空間の属する対称性に対して全対称表現でなければならない、すなわち如何なる対称操作を作用させてもその形を変えない、という一般的要請がある。もし、ゼロ点振動の分布が空間的に完全に対称（球面的）な分布をしている場合、相互作用ポテンシャルは分子間軸に対して $C_{\infty v}$ 点群の全対称表現でなければならない。2 次までの Racah 関数の線形結合でそのような対称性を満たすものは $C_{2,0}(\omega)$ だけである。この極限が古典的なポテンシャル（式 (3)）に対応する。逆に、ゼロ点振動振幅が有限の大きさに広がっていても、空間的に等方（正確にはペア軸まわりの回転に対して全対称）な場合は、相互作用ポテンシャルは式 (4) の右辺第一項のみで表される。一方、ゼロ点振動の分布の広がりには実際には三次元的に等方的とは限らない。例えば、hcp 構造をもつ固体水素の結晶の場合は、六方最密充填面内 (ab 面内) とそれに垂直な方向 (c 軸方向) とでは環境がわずかに異なる。そのためゼロ点振動の分布は ab 面内あるいは c 軸方向にひずんでいると考えられる。このような扁平のひずみの分布を持つ“粒子”間の相互作用を考える場合、“粒子”間の軸に対して C_{2v} 点群で全対称表現となる関数のみが許されるはずである。そのような関数は $C_{2,0}(\omega)$ と $C_{2,2}(\omega) + C_{2,-2}(\omega)$ であることが容易に導ける。すなわち、式 (4) 右辺第二項はゼロ点振動の分布が空間的に有限で、かつ等方的でないことによって生じる項であると理解される。

実際の結晶の中では水素分子は周りのすべての水素分子からの相互作用を受けている。この全相互作用を結晶場ポテンシャル V_{cry} と呼ぶことにする。ここで対象としているのは $J=1$ のオルト水素と $J=0$ のパラ水素であるが、 $J=0$ のパラ水素間には異方的相互作用は存在しない（行列要素がゼロでない項が存在しない）ので、パラ水素分子間の相互作用は考慮する必要はない。したがって、ここではオルト水素とパラ水素の間の相互作用のみを考慮する。また相互作用はすべて二体相互作用の和で記述できると仮定する。

今、パラ水素結晶の中に一つだけオルト水素分子が存在するとし、このオルト水素の近傍のパラ水素が振動励起される場合を考える。水素分子の基底状態と振動励起状態では、分極率がわずかに異なるため、相互作用の大きさも異なる。すなわち、振動励起される前は相互作用はすべて等価であるが、一つのパラ水素分子が振動励起されたとき、この励起状態にある水素分子の関与する相互作用だけは特別に考える必要がある。

まず、全てのパラ水素分子が振動基底状態にあるときを考える。量子効果も含んだ相互作用ポテンシャルである式 (4) を hcp 結晶内のすべてのパラ水素分子について和をとることにより、オルト水素の配向に依存する結晶場ポテンシャルが得られる。その結果は

$$V^{gr}(\Omega_1, R_0) = \epsilon_{2c} C_{2,0}(\Omega_1) \quad (5)$$

となる。ここで Ω_1 は結晶軸に対するオルト水素の配向であり、 ϵ_{2c} は結晶場パラメータと呼ばれる係数である。式 (5) の計算の過程で、式 (4) の各分子間のペア軸に対するオルト水素の配向 ω_1 を結晶軸に対するオルト水素の配向 Ω_1 に変換するため、 $C_{2,m}(\omega_1) = \sum_n D_{n,m}^2(\mathcal{R}) C_{2,n}(\Omega_1)$ の関係式を用いた。ここで、 $D_{n,m}^2$ は Wigner の回転行列 [23]、 $\mathcal{R}$ は結晶軸に対するペア軸の配向である。

式 (5) からわかるように、全てのパラ水素分子が振動基底状態にある場合、量子性を考慮した二体間相互作用ポテンシャル（式 (4)）を用いても、結晶場ポテンシャルは $C_{20}(\Omega)$ の項のみが残る。これは、量子性を考慮しない式 (3) を用いた場合と結果的に同じ式である。式 (4) 右辺第二項のような $C_{2,\pm 2}(\Omega)$ の形をした配向依存性が残らないのは、オルト水素の周囲のパラ水素結晶の配置の対称性 (D_{3h}) によってキャンセルしてしまうからである。

他方、 j 番目の水素分子が振動励起された場合の全ポテンシャルを式 (5) からのずれとして表現すると、

$$\begin{aligned} V^{ex}(\Omega, R_0) = & \epsilon_{2c} C_{2,0}(\Omega) + \Delta \tilde{B}_0 \sum_{m'=-2}^2 D_{m',0}^2(\mathcal{R}_j) D_{m',0}^{2*}(\Omega) \\ & + \Delta \tilde{B}_2 \sum_{m'=-2}^2 [D_{m',2}^2(\mathcal{R}_j) + D_{m',-2}^2(\mathcal{R}_j)] D_{m',0}^{2*}(\Omega), \end{aligned} \quad (6)$$

となることが導ける。右辺の第一項は基底状態の結晶場ポテンシャル（式 (5)）であり、第二、三項は振動励起に伴う変化を表す。 $\mathcal{R}_j$ はオルト水素と j 番目のパラ水素分子を結ぶペア軸の結晶軸に対する配向である。 $\Delta \tilde{B}_n$ ($n=0$ or 2) は励起状態のパラメータ $\tilde{B}_n^{ex}$ と基底状態のパラメータ $\tilde{B}_n$ の差 $\tilde{B}_n^{ex} - \tilde{B}_n$ を表している。式 (6) で重要な点は、量子性の特徴である格子のゼロ点振動に直接関係するパラメータ $\Delta \tilde{B}_2$ が第三項に直接あらわれていることである。ちなみに、古典的な相互作用の式 (3) を用いた場合の結晶場ポテンシャルは、式 (6) 右辺の第一項、第二項のみの形となる。

図 3、図 4 のスペクトル構造を解析する上で量子性に起因する式 (6) 右辺第三項が不可欠であることが解析の結果明らかになった。その詳細は第 7 章にて議論する。

6.2 Vibron hopping

液体や固体などの凝縮相では、隣り合う原子・分子間の距離が小さいため、気相などの孤立系とは異なる様々な現象が起こる。その一つが励起子の移動 (hopping) である。今回の研究で対象としている分子の振動励起状態の移動を我々は vibron hopping と呼んでいる。

分子 i が第 n 振動励起状態にあり他の分子がすべて基底状態にある状態を $|n_i\rangle \equiv |v=n\rangle_i \prod_{k \neq i} |v=0\rangle_k$ と記述する。 $|n_i\rangle$ の状態と $|n_j\rangle$ の状態間には相互作用が働くため、分子 i から分子 j への振動励起子の移動が起こる。分子 i と分子 j だけの二分子系を考えると、その状態の定常解は相互作用ハミルトニアンを V_{hop} として $2 \langle n_i | V_{hop} | n_j \rangle$ だけ分裂した 2 つの状態になる。 N 個の分子からなる系では最大 N 個の状態に分裂する。したがって、この vibron hopping 効果は分光学的にはスペクトルの分裂として観測されるはずである。この効果は一般的な結晶すべてに存在するが、実際には分光スペクトルの線幅の広がりによって微細分裂は観測されず、あたかもいわゆる連続のバンド構造のように観測される。しかし以下で述べるように、固体水素では線幅が十分に鋭い結果、この vibron hopping による微細分裂が直接観測されることが明らかになった [16]。

振動励起状態の移動は、具体的には分散力相互作用の分子内振動座標依存性によって生じる。その詳細は省略するが、定性的には振動量子数が 1 増加するにつれて vibron hopping 相互作用の強さは約 1/100 になると予測されている [14]。

6.3 Hamiltonian

この章では、解析に必要なハミルトニアンを議論する。固体水素中では、各水素分子の振動回転状態が良く定義されているので、系のハミルトニアンを $H = H_{rv} + V_{int}$ と表すことができる。ここで、 H_{rv} は各水素分子の振動回転を記述するハミルトニアンで、孤立分子の振動回転ハミルトニアンの和で記述できるとする。 V_{int} は水素分子間の相互作用を表すポテンシャルであり、これはさらに $V_{int} = V_{cry} + V_{hop} + V_{St}$ の三項に分離できる。ここで、 V_{cry} は結晶場ポテンシャル、 V_{hop} は vibron hopping 相互作用を表す項、 V_{St} はオルト水素の電場によって周囲のパラ水素のエネルギー準位が安定化する寄与を表している。

結晶場ポテンシャル V_{cry} は、振動基底状態では式 (5)、振動励起状態では式 (6) であることは 6.1 章で述べた。vibron hopping 相互作用を表す項 V_{hop} は 6.2 章で記述したものであり、以下では隣り合ったパラ水素分子間の相互作用の行列要素 $\langle n_i | V_{hop} | n_j \rangle$ を σ で表している。

相互作用ハミルトニアンの第三項 V_{St} は、中心のオルト水素の電場のシュタルク効果によって周りのパラ水素のエネルギーが安定化する項である。シュタルク効果による安定化エネルギーは電場の大きさ E の二乗 (分極率を α として $-\frac{1}{2}\alpha E^2$) に比例するので、距離が遠くなるほど小さくなる。逆に言うと、オルト水素分子の第一近接にあるパラ水素が最も安定化の寄与を受ける。我々

の解析に必要なのは、基底状態と励起状態間のエネルギーのシフトについての情報なので、すべての分子が基底状態にある場合を基準として、一つの分子が振動励起の状態になったときの安定化エネルギーの変化が重要である。最近接距離 (3.783 Å) におけるオルト水素の四重極子による電場の大きさはおよそ 100 MV cm^{-1} であるので、例えば $v=2$ の振動励起状態にパラ水素が励起されたときと励起される前との安定化エネルギーの違いは、分極率の値 ($\alpha_{v=0} = 5.414 \text{ a.u.}$ 、 $\alpha_{v=2} = 6.373 \text{ a.u.}$ [24]) を用いておよそ -0.01 cm^{-1} と計算される。この大きさは、vibron hopping などの他の相互作用とほぼ同じ大きさであるので、この V_{St} をあらわに考慮する必要がある。具体的な式は文献 [16] に記述した。

6.4 基底関数

$Q_n(0)$ 遷移はオルト水素分子の四重極子によってまわりのパラ水素分子上に誘起される双極子モーメントによる遷移であり、励起に伴ってパラ水素分子の振動量子数とともにオルト水素の回転の射影量子数 M も変化することは既に述べた。従って遷移周波数を計算するにあたり、パラ水素と共にオルト水素の振動回転波動関数も考慮する必要がある。また vibron hopping 効果で振動励起子が固体内に広がるため、固体水素内すべてのパラ水素の波動関数を考慮しなければならない。そこで、 i 番目の分子の振動回転の状態を $|v; J, M\rangle_i$ と書いたとき、基底状態の基底関数として

$$|M\rangle_{gr} = |v=0; J=1, M\rangle_1 \prod_{k=2}^{\infty} |v=0; J=0, M=0\rangle_k$$

振動励起状態の基底関数として j 番目のパラ水素分子が振動励起された状態

$$|M; j\rangle_{ex} = |v=0; J=1, M\rangle_1 |v=n; J=0, M=0\rangle_j \prod_{k=2, k \neq j}^{\infty} |v=0; J=0, M=0\rangle_k$$

(ただしいずれも $M=0, \pm 1$) をとり、系のハミルトニアン $H = H_{rv} + V_{int}$ の固有解をこれらの基底関数の線形結合として求めることで、遷移エネルギーを計算した。

6.5 計算結果

解析をする上でさらに注意が必要なのは、hcp 結晶中では最近接のオルト水素－パラ水素ペアに二種類の異なるペアが存在する、という点である。最近接分子は全部で 12 個（結晶 ab 面内に 6 個、上下の面外にそれぞれ 3 個ずつ）あるが、図 5 に示したような面内のペア (IP: 図左) と、面外のペア (OP: 図右) は、そのペア軸から見た周囲の環境が異なる。そのため、ペア軸を基準としたゼロ点振動の分布（およびそのひずみ）が異なると考えられることから、量子的なひずみを表している式 (6) の係数 $\Delta \tilde{B}_2$ は IP と OP で別々に取り扱った方がよい。また $\Delta \tilde{B}_0$ についても、量子効果がくり込まれていること、また実際の結晶における最近接水素分子間距離が結晶 ab 面内のものと面外のもので異なる（結晶の c/a 比が理想的なものからずれている）可能性がありその影響が $\Delta \tilde{B}_0$ の IP と OP のずれとしてあらわれることから、これも IP と OP で別々に取り扱った方がよい。

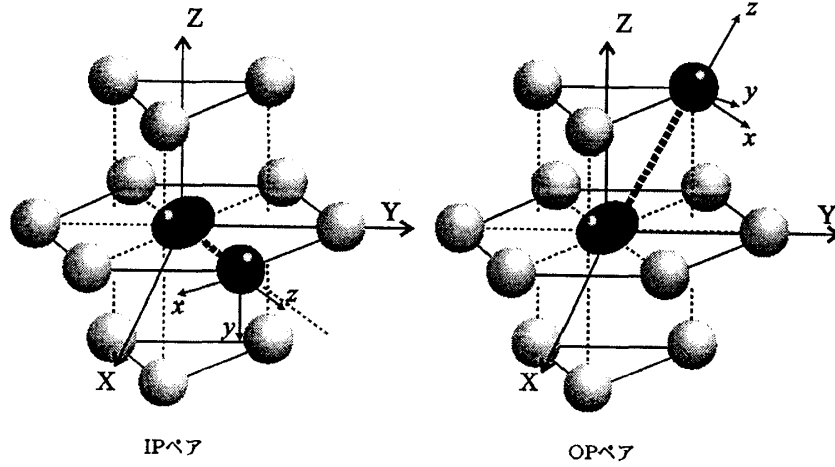


図 5: 二種類のオルト水素-パラ水素ペア。(左): 面内 (IP) ペア。(右): 面外 (OP) ペア。楕円が $J=1$ オルト水素、濃い丸が振動励起状態の $J=0$ パラ水素、薄い丸が基底状態の $J=0$ パラ水素分子を表す。それぞれの場合の結晶固定座標 (XYZ) とペア軸固定座標 (xyz) も示している。結晶の c 軸は結晶固定座標の Z 軸と同一である。

そこで実際の計算では、ハミルトニアンの中で5つ結晶場パラメータ ϵ_{2c} 、 $\Delta\tilde{B}_0(\text{IP})$ 、 $\Delta\tilde{B}_0(\text{OP})$ 、 $\Delta\tilde{B}_2(\text{IP})$ 、 $\Delta\tilde{B}_2(\text{OP})$ と hopping パラメータ σ の6つのパラメータを独立な変数とし、最小二乗法を用いて遷移周波数に最もあうようにこれら各パラメータを決定した。 $Q_2(0)$ 遷移と $Q_3(0)$ 遷移のそれぞれについて、最小二乗計算によって決定された各パラメータを表1に示した。

表 1: 観測スペクトルから得られたパラメータの値 (単位 cm^{-1})。

parameter	$Q_2(0)$	$Q_3(0)$
ϵ_{2c}	-0.0116(2)	-0.0112(2)
$\Delta\tilde{B}_0(\text{IP})$	-0.5278(5)	-0.7879(4)
$\Delta\tilde{B}_0(\text{OP})$	-0.5287(5)	-0.7880(3)
$\Delta\tilde{B}_2(\text{IP})$	-0.0045(2)	-0.0069(3)
$\Delta\tilde{B}_2(\text{OP})$	0.0149(3)	0.0236(2)
σ	-0.0038(1)	0.0

() 内の数字は最後の桁に対する誤差 (1σ) を表す。

表1から以下のことが導ける。まず基底状態の結晶場パラメーターである ϵ_{2c} は $Q_2(0)$ 遷移と $Q_3(0)$ 遷移で別々に計算しているにもかかわらず、精度良く一致している。基底状態は両方の遷移で同一であることから当然の結果であるが、逆にこの一致は解析の正当性を示していることにもなる。 $\Delta\tilde{B}_0$ については、IP と OP で別々に取り扱っているにもかかわらず $Q_2(0)$ 遷移と $Q_3(0)$ 遷移ともに $\Delta\tilde{B}_0(\text{IP})$ と $\Delta\tilde{B}_0(\text{OP})$ がほぼ誤差範囲内で一致している。このことは我々が観測した結

晶の c/a 比が理想的なものに近いことを示している。一方、 $\Delta\tilde{B}_2$ については、その大きさは $\Delta\tilde{B}_0$ の数%であるが、IP と OP で符号も含めて有意に異なっている結果が得られた。hopping パラメータ σ については、 $Q_2(0)$ 遷移に関しては決定できたが、 $Q_3(0)$ 遷移については測定精度範囲内では決定できなかった。次章でこれらの結果をさらに詳しく考察する。

7 考察

7.1 基底状態の分裂

すべてのパラ水素分子が基底状態にある場合でも、式 (5) の結晶場ポテンシャルによって、 $J=1$ のオルト水素の射影量子数 M が 0 と ± 1 の二準位に分裂する。その分裂の幅 δ は、

$$\delta = E(M = \pm 1) - E(M = 0) = -0.6\epsilon_{2c} \quad (7)$$

であり、表 1 の値から $\delta = 0.00696 \pm 0.00012 \text{ cm}^{-1}$ と符号も含めて正確に得られた。この分裂は、固体水素の比熱の異常性の原因となっていると考えられ [25]、その分裂幅を実験的に正確に求めることが長年の課題であった。これまで熱測定や NMR 測定などによる値が報告されている [5, 26] が、値の大きさ・符号とも測定方法によって大きく異なっている。我々の今回の値は、当然のことながら同じ分光手法を用いて Dickson らによって求められた値 [27] に近いが、今回の測定の方がスペクトル分解能が高いため、求められた値の精度も今回の値の方が良いと考えられる。また、 $M=0$ のレベルの方がエネルギーが低いこともスペクトルの解析から一意的に決定されていること [27] は重要である。今回得られた実験値は、これまで報告されている理論値よりも一桁程度小さい [22, 25]。係数 ϵ_{2c} には結晶の量子性の影響がくり込まれているが、これまでの理論計算はそのくり込みが十分でないと考えられる。さらに高精度の理論計算による検証が望まれる。

7.2 固体の量子性

6.1 章で示したように、振動励起状態のエネルギー準位を解析することで、固体の量子性に関する情報が係数 $\Delta\tilde{B}_2$ として直接的に得られる。まず、振動励起状態のエネルギー準位の分裂における各パラメータの役割を明らかにするために、それぞれのパラメータによってどのように準位が分裂していくか、その様子を図 6 に示した。図 6(a) は式 (6) の右辺第一項の基底状態の結晶場ポテンシャルのパラメータ ϵ_{2c} による分裂である。図 6(b) は式 (6) の右辺第二項の $\Delta\tilde{B}_0$ まで、(c) は第三項の $\Delta\tilde{B}_2$ まで考慮したときの分裂を表す。図 6(d) は vibron hopping 相互作用の効果をさらに取り込んだ時に生じる分裂を表す（この最後の項の詳細は 7.3 章で述べる）。

図 6 から明らかなように、実験で観測されている大きな分裂 ($Q_2(0)$ 遷移では 0.3cm^{-1} 、 $Q_3(0)$ 遷移では 0.45cm^{-1}) は $\Delta\tilde{B}_0$ の影響であることがわかる。これは、振動励起に伴って結晶の対称性が低下するためである。また、表 1 に見られるように $\Delta\tilde{B}_0(\text{IP})$ と $\Delta\tilde{B}_0(\text{OP})$ はほぼ同一の値であることから、 $\Delta\tilde{B}_0$ の段階 (図 6(b)) では IP と OP の違いはない。一方、 $\Delta\tilde{B}_2(\text{IP})$ と $\Delta\tilde{B}_2(\text{OP})$ は

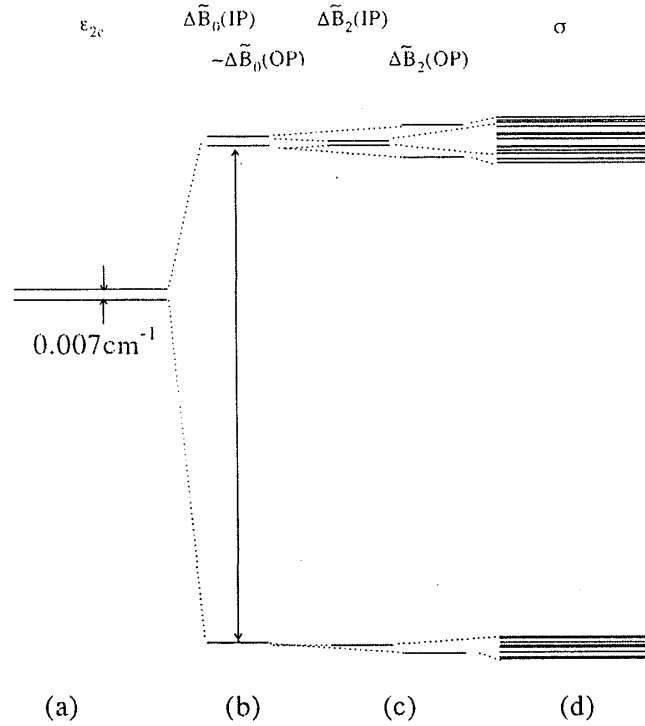


図 6: 振動励起状態のエネルギー準位の分裂の様子。(a): 式 (6) の右辺第一項のみ考慮。(b): 式 (6) の右辺第二項まで考慮。(c): 式 (6) の右辺第三項まで考慮。(d) 式 (6) の右辺すべての項と vibron hopping 相互作用を考慮。

その値が全く異なるため、 $\Delta\tilde{B}_2$ の段階 (図 6(c)) で分裂状態が IP と OP とで異なってくる。すなわち量子性を表す $\Delta\tilde{B}_2$ の影響で新たな分裂が起きることになる。

以上のことをもとに $Q_3(0)$ 遷移について考える。 $Q_3(0)$ 遷移では vibron hopping 相互作用の影響は観測されておらず、結晶場相互作用の 5 つのパラメータのみを考慮することで実験結果のスペクトルを完全に再現することができる。図 7 は実測のスペクトルを $Q_3(0)$ 遷移の遷移周波数の理論計算と比較したものである。図 7(a) は古典的な結晶の場合 (あるいは量子的な効果はあるがゼロ点振動のひずみがない場合) に対応する ϵ_{2c} と $\Delta\tilde{B}_0$ のパラメータのみを考慮した計算で得られる遷移周波数、図 7(b) は量子性を表す $\Delta\tilde{B}_2$ まで考慮した計算の周波数、図 7(c) が実測のスペクトルである。この図から明らかなように、 $\Delta\tilde{B}_0$ までしか考慮しない場合、高周波数側の遷移の本数が計算では 5 本しか得られず実測の 6 本を再現できていない。すなわち、古典的な結晶を仮定した場合、周波数だけでなく遷移の本数も実測を再現できていない。いいかえると、量子性の効果を表す $\Delta\tilde{B}_2$ を考慮することによって初めてスペクトルのパターンおよびその周波数を正確に再現できることになる。今回の高分解能測定によって、格子振動のゼロ点振動振幅の広がりがあるが有限かつ歪んでいるために生じる効果が、遷移の分裂および遷移周波数のシフトという形で直接的に観測されたということができる。

Luryi、van Kranendonk によると [22]、式 (4) 右辺第二項の量子性を現す項の係数 $\tilde{B}_2$ は、古典

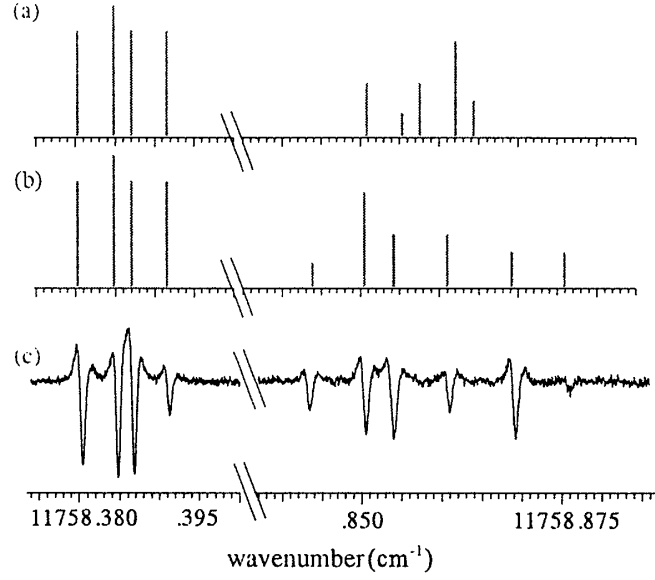


図 7: $Q_3(0)$ 遷移スペクトルの理論計算と実測との比較。(a): ϵ_{2c} および $\Delta\tilde{B}_0$ のみを考慮した計算。パラメータは表 1 の値を用いている。(b): $\Delta\tilde{B}_0$ と $\Delta\tilde{B}_2$ を考慮した計算。最小二乗で求めた最適パラメータは表 1 の値。(c) 実測スペクトル (図 4(a) と同じ)。

的な相互作用を表す式 (3) の係数 B_0 と

$$\tilde{B}_2(R) = \frac{\sqrt{6}}{4} \eta B_0(R), \quad (8)$$

の関係にある。式 (8) の η はゼロ点振動振幅の拡がりの軸対称性からのゆがみを表すパラメータで

$$\eta = \frac{1}{R_0^2} \langle u_x^2 - u_y^2 \rangle \quad (9)$$

で定義されている。ここで u_x 、 u_y は相互作用軸（ペア軸）に垂直な方向へのゼロ点振動振幅による瞬間的な水素分子の位置のずれを表すベクトル (図 5 参照) であり、 $\langle \dots \rangle$ は平均操作を表す。

Luryi と van Kranendonk は、励起に伴う局所的な格子のゆがみを考慮した計算により、IP ペアと OP ペアの η の比を $\eta(\text{IP})/\eta(\text{OP}) = -1/3$ と求めた [22]。表 1 を見ると、今回の高分解能分光スペクトルの解析結果から $Q_2(0)$ 遷移、 $Q_3(0)$ 遷移ともに $\Delta\tilde{B}_2(\text{IP})/\Delta\tilde{B}_2(\text{OP}) \sim -0.30$ という比が得られていることがわかる。この比はパラメータ $\tilde{B}_2$ の振動励起状態と基底状態の差 $\Delta\tilde{B}_2$ の値の IP ペアと OP ペアの比であり、 $\tilde{B}_2(\text{IP})/\tilde{B}_2(\text{OP})$ ではないことから、 $\eta(\text{IP})/\eta(\text{OP})$ の比と直接比較することはできない。しかし、実測で得られた $\Delta\tilde{B}_2(\text{IP})/\Delta\tilde{B}_2(\text{OP}) \sim -0.30$ の値と理論的な $\eta(\text{IP})/\eta(\text{OP}) = -1/3$ の値の類似性は注目に値する。今回の実験データをもとに、固体の量子性をより正確に取り込んだ理論計算が行われることが望まれる。

7.3 vibron hopping 相互作用

$Q_2(0)$ 遷移の場合には、 $\Delta\tilde{B}_0$ 、 $\Delta\tilde{B}_2$ の結晶場相互作用による分裂に加えて、vibron hopping による分裂を考慮する必要がある。図 6(d) で明らかなように、この vibron hopping 相互作用を考慮すると、励起状態の準位はさらに細かく分裂する。この分裂が、 $Q_2(0)$ 遷移のスペクトルに $Q_3(0)$ 遷移より複雑な構造が観測されている原因である。

スペクトルの解析の結果、表 1 に示したように、 $v=2$ の振動励起状態における vibron hopping 相互作用の大きさが $\sigma=-0.0038\text{ cm}^{-1}$ であると得られた。他方、 $v=3$ の振動励起状態では、vibron hopping 相互作用の大きさは実験の測定精度 (0.00003 cm^{-1}) 以下であった。また、 $v=1$ の振動励起状態における vibron hopping 相互作用の大きさはおよそ -0.2 cm^{-1} と得られている [15]。Dickson らの予想通り [14]、振動量子数が 1 増加するにつれて vibron hopping 相互作用の大きさが約 1/100 になっていることが実験的に示されたことになる。

計算で得られた振動波動関数の解析の結果、 $v=2$ の励起状態では振動励起エネルギーのほぼ 99% がオルト水素に最近接の 12 個のパラ水素分子上に存在し、残りがさらに遠くのパラ水素分子上まで広がっていることが明らかになった。これに対して、 $v=1$ の励起状態では振動励起エネルギーがほぼ結晶全体に広がっていることが知られている [15]。 $v=1$ に比べて $v=2$ の励起状態がオルト水素周りに局在化している原因は、 $v=2$ の振動励起状態の vibron hopping 相互作用が他の相互作用に比べて弱いためである。他方、 $v=3$ の励起状態では vibron hopping 相互作用が非常に小さいため、一つのパラ水素上に振動励起エネルギーが完全に局在している状態と考えられる。

$v=2$ の励起状態がたまたま数えられる程度の有限個のパラ水素上にのみ部分的に局在しているために、振動励起状態の広がりやスペクトルの分裂という形で直接的に検出できた。この $v=2$ の振動励起状態における励起エネルギーの部分的非局在化状態は、一般的な固体における励起子のバンド形成の前駆体の状態と考えることができる。固体水素は分子性結晶の理想的なモデルであることから、今回のような固体水素の高分解能分光の研究を進めることによって、励起子の様々な状態、たとえば固体内における励起子の局在・非局在化の問題等に対して、新たな情報を与えると期待される。

8 おわりに

固体パラ水素の $v=0$, $J=0$ の基底状態から $v=2$, $J=0$ および $v=3$, $J=0$ の純振動励起状態への光学遷移 ($Q_2(0)$ 、 $Q_3(0)$) を高分解能レーザー分光の手法を用いて観測した。そのスペクトルの線幅は 30 MHz 程度と非常に狭いものであった。この狭い線幅のために、固体の量子性の結果生じる新たなスペクトル分裂、および振動励起状態が部分的に非局在化することによって生じる別のスペクトル分裂を、それぞれ直接観測することができた。特に、固体の量子性による分裂の直接観測は、他の手法では得られない初めての例である。固体水素は固体ヘリウムと並ぶ量子固体の一つであるが、固体水素の振動回転状態の高分解能スペクトルの観測・解析をさらに進めることによって、固体ヘリウムの研究からは得られない量子固体の特徴が今後さらに明らかにされるもの

と期待される。

参考文献

- [1] M. Okumura, M. C. Chan, and T. Oka, Phys. Rev. Lett. **62**, 32 (1989).
- [2] T. Momose, D. P. Weliky, and T. Oka, J. Mol. Spectrosc. **153**, 760 (1992).
- [3] L. H. Nosanow, Phys. Rev. **146**, 120 (1966).
- [4] I. F. Silvera, Rev. Mod. Phys. **52**, 393 (1980).
- [5] J. Van Kranendonk, *Solid Hydrogen, Theory of the properties of solid H₂, HD, and D₂*, (Plenum, New York, 1983).
- [6] P. C. Souers, *Hydrogen Properties for Fusion Energy*, (Univ. of California Press, Berkeley, 1986).
- [7] 永宮 建夫, 岸 尚, 物性研究 **39**, 64 (1951).
- [8] 中村 伝, 瓜生 典清, 物性研究 **96**, 49 (1956).
- [9] T. Oka, Annu. Rev. Phys. Chem. **44**, 299 (1993).
- [10] M. Mengel, B. P. Winnewisser, and M. Winnewisser, Phys. Rev. B **55**, 10420 (1997).
- [11] T. Momose and T. Shida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **71**, 1 (1998).
- [12] H. Katsuki, and T. Momose, Phys. Rev. Lett. **84**, 3286 (2000).
- [13] J. C. McLennan, and J. H. McLeod, Nature (London) **123**, 160 (1929).
- [14] R. M. Dickson, T. Momose, T. J. Byers, and T. Oka, Phys. Rev. B **57**, 941 (1998).
- [15] S. K. Bose, and J. D. Poll, Can. J. Phys. **68**, 159 (1990).
- [16] H. Katsuki, T. Nakamura, and T. Momose, J. Chem. Phys. **116**, 8881 (2002).
- [17] T. Momose, H. Katsuki, and M. Fushitani, Low Temp. Phys. 印刷中.
- [18] D. P. Weliky, K. E. Kerr, T. J. Byers, Y. Zhang, T. Momose, and T. Oka, J. Chem. Phys. **105**, 4461 (1996).
- [19] T. Momose, T. Wakabayashi, and T. Shida, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 1706 (1996).
- [20] H. M. Pickett, Appl. Opt. **19**, 2745 (1980).

- [21] C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff, and R. J. Saykally, *Opt. Lett.* **8**, 310 (1983).
- [22] S. Luryi and J. Van Kranendonk, *Can. J. Phys.* **57**, 136 (1979); **57**, 307 (1979); **57**, 933 (1979).
- [23] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957).
- [24] W. Kołos, and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **46**, 1426 (1967).
- [25] T. Nakamura, *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* **14**, 135 (1955).
- [26] R. Schweizer, S. Washburn, and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **37**, 289 (1979).
- [27] R. M. Dickson, T. J. Byers, and T. Oka, *J. Low Temp. Phys.* **102**, 241 (1996).