

氏 名	く ま すすむ 久 間 晋
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3091 号
学位授与の日付	平 成 18 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Spectroscopic Studies of van der Waals Clusters in Superfluid He Nanodroplets (超流動ヘリウム液滴中に生成したファン・デル・ワールスクラスターの分光研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 寺 嶋 正 秀 教 授 加 藤 重 樹 助 教 授 熊 崎 茂 一

論 文 内 容 の 要 旨

真空中に 10K, 20気圧の低温・高圧のヘリウム (^4He) ガスを噴出させると, 0.38K の温度を持つ数千から数十万のヘリウム原子の液状クラスター (ヘリウム液滴) が生成される。これまでの研究で, このクラスターは超流動性を持つことが明らかにされている。このヘリウム液滴が原子・分子と衝突すると, 原子・分子はヘリウム液滴内に容易に捕捉される。特に分子が捕捉された場合は, ヘリウム液滴の超流動性のため, 回転運動がほぼ気相と同様に量子化され, その結果, 極低温分子の振動・回転・電子状態の高分解能分光が可能になる。本研究では, このヘリウム液滴分光法が分子クラスターの研究に有効であることに着目して, (I)水素分子クラスターの極低温での液体性の検証, 及び(II)水を含む分子クラスターの赤外強度決定に関する研究を行った。

(I) 水素分子クラスターの極低温での液体性の検証。

1～1500個程度のサイズの水素分子クラスターをヘリウム液滴に捕捉し, 0.38K における物性を調べた。水素分子は双極子を持たないことから, 光学的な観測は困難である。そこで, マグネシウムフタロシアニンを同時に液滴内に捕捉し, その電子励起状態のレーザー誘起蛍光をプローブとした。参照として同様のサイズのアルゴンクラスターについても観測を行った。観測されたスペクトルの遷移周波数シフト及び線幅のクラスターサイズ依存性を詳細に解析した結果, 0.38K の温度のアルゴンクラスターは堅い固体状態であるのに対して, 水素分子クラスターは 0.38K でも柔らかい液体状態にあることが明らかになった。水素分子の液体は 2K 程度で超流動性を示すことが理論的に予言されているが, 固化温度が 13.8K であるため, 2K まで液体水素を過冷却することは実験的に困難であった。今回観測した分子クラスターは 0.38K の温度でも液体状態であることが示されたことから, 本研究は水素分子の超流動実現の観点から大きな意味をもつと考えられる。

(II) 水を含む分子クラスターの赤外強度決定。

一般に分子クラスターの赤外強度を実験的に決定することは容易ではない。その原因はクラスターの数密度を正確に評価する手法がないためである。本研究では, ヘリウム液滴へ分子が捕捉される確率がポアソン分布に従うことを応用すると, ヘリウム液滴中に捕捉した分子クラスターの赤外スペクトルの観測から, 赤外吸収強度が決定できることを見出し, 実際に大気化学で重要な役割を担う水一窒素, 水一酸素, 水一アルゴンなどの水を含む分子クラスターの赤外強度を実験的に決定した。その強度は, これまで理論的に予測されていた強度の半分程度であった。赤外強度はクラスター全体の電荷の分布に非常に敏感であり, クラスター内の分子の内部運動をうまく取り込まないと, 実際の赤外強度を再現できないことを明らかにした。

以上, 本研究では, ヘリウム液滴分光法を用いることで, 低温における分子クラスターの物性, および分子クラスターの赤外強度決定に関して, これまでにない新しい知見を得た。

論文審査の結果の要旨

ヘリウム液滴分光法は過去10年ほどの間に飛躍的に発展した分光法の一つで、低温原子分子の様々な研究に応用されている。本研究で申請者（久間氏）はこのヘリウム液滴分光法が分子クラスターの研究に有効であることに着目して、水素分子クラスターの極低温での液体性の検証、及び分子クラスターの赤外強度決定手法の開発を行った。

極低温のバラ水素分子は、スピンを持たないボゾンであることからヘリウム原子同様に極低温で超流動性を持つことが理論的に予言されている。しかしながら水素分子は 13.8K で固化してしまうため、理論的に予言されている超流動転移温度の 2K まで液体水素を過冷却することが実験的に困難であり、これまで水素分子の超流動相は実現されていない。一方で、サイズを小さくしたクラスターの固化温度はバルクの固化温度より低いことが実験・理論両方で示されており、水素分子のクラスターを用いることで、水素分子の超流動相を実現できる可能性が指摘されている。本研究で、申請者はヘリウム液滴に水素分子クラスターを捕捉することで、0.38K の温度の水素分子クラスターを生成できることに着目し、液滴内に同時に捕捉したマグネシウムフタロシアニンの電子励起状態のレーザー誘起蛍光をプローブとして極低温水素分子クラスターの物性を調べた。その結果、1500個程度の数からなる水素分子クラスターは 0.38K の温度でも液体状態であることを実験的に初めて明らかにした。プローブ分子のレーザー誘起蛍光スペクトルは超流動・常流動の差を明らかにするまでの感度はもっていなかったため、水素分子の超流動相の証明までには至っていないが、理論で予言されている超流動転移温度より格段に低い温度でも水素分子が液体状態を保っていることが実験的に明確に示されており、本研究は水素分子の超流動実現の観点から非常に大きな意味をもつと考えられる。

一方、申請者はヘリウム液滴への分子捕捉の確率がポアソン分布に従うことを応用すると、分子クラスターの分光スペクトルの相対強度を定量的に決定できることに気がつき、分子クラスターの分光スペクトル強度の新しい決定方法を提案した。そして実際に、水一窒素、水一酸素などの分子クラスターの赤外強度を実験的に決定した。これら水を含む分子クラスターの赤外吸収は地球の大気の輻射バランスに影響を及ぼすことが知られており、その赤外強度の決定は大気科学の観点からも非常に重要である。分子クラスターの赤外強度は実験的に決定する方法がこれまでになく、理論計算に頼らざるを得ない状況であったが、本研究により初めて定量的に赤外強度が決定された。

以上、本研究ではヘリウム液滴分光法を用いることで、分子クラスターの低温物性、およびその赤外強度決定に関して、これまでにない新しい知見を得た。その成果は低温科学・大気化学など広範囲の研究分野に大きな貢献をしたといえる。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。