

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-1. 高分解能分光
小項目	1-1-9. 弱い分子間錯体の分光

概要（200字以内）

最近、気相のヘリウムクラスタの振動回転スペクトルが赤外分光およびマイクロ波分光によってよく研究され、クラスタの構造が明らかになっただけでなく、動力学的な性質も分かってきた。驚くべき結果として、ヘリウムクラスタでは数個のヘリウムから分子超流動が始まっていた。パラ水素分子クラスタの分光についても研究が始まっている。将来にはパラ水素の分子超流動の発見につながる可能性が十分にある。そのような研究はマクロなパラ水素の超流動の実現に大きな貢献すると期待される。

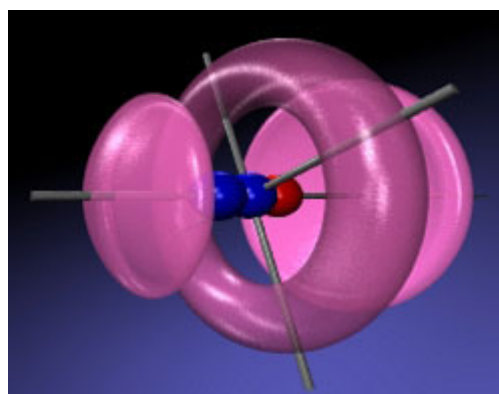


図. ヘリウムクラスタの分子超流動のイメージ

現状と最前線

ファンデルワールス分子間錯体（以下 vdW 錯体と呼ぶ）は弱い力で結合している分子複合体である。気相の vdW 錯体の分光研究によってマクロのバルク体の性質を決める分子間相互作用に関する知見が得られる。ヘリウムと結合している vdW 錯体は結合エネルギーが数十 cm^{-1} しかないため、分光的観測は困難である。以前、高感度のレーザー誘起蛍光法によって、ヘリウムの vdW 錯体の電子遷移が観測された。近年、赤外レーザー分光およびマイクロ波分光によってヘリウムの vdW 錯体の振動回転および純回転遷移が観測された⁽¹⁾。大振幅運動（内部回転など）が顕著であるから、最近になって理論計算が実験結果と比較できるようになった。特に、数個から数十個のヘリウムを含む気相の分子クラスタの分光はこの数年によく研究され、ヘリウムナノ液滴の分光研究の結果と合わせて⁽²⁾、ヘリウムの量子溶媒化あるいはヘリウムの分子超流動と関連づけられている。

数年前、ヘリウムと硫化カルボニルの vdW 錯体 He-OCS と $\text{He}_2\text{-OCS}$ はマイクロ波分光によって観測された。赤外レーザー分光でも He-OCS を観測でき、 $\text{He}_2\text{-OCS}$ のスペクトルを探したところ約 20 個までのヘリウムを含む $\text{He}_N\text{-OCS}$ クラスタ（ $N \sim 20$ まで）のスペクトルが一斉に観測された⁽³⁾。 $\text{He}_N\text{-OCS}$ クラスタの慣性モーメントと振動数は N の増加につれて変化することから、クラスタの構造および動力学的な性質が分かる。この結果、 $N = 5$ から 8 の $\text{He}_N\text{-OCS}$ の慣性モーメントはナノ液滴中の数千個ヘリウムクラスタのものより大きくなるが、もっと大きい N の $\text{He}_N\text{-OCS}$ クラスタは必ずある N の値で慣性モーメントが小さくなって、ナノ液滴の回転の軽さに戻るこ

を示唆している。この慣性モーメントの折り返しは量子溶媒化あるいは分子レベルの超流動の始まりと考えられる。He_N-OCS クラスタは慣性モーメントの折り返しが $N = 8$ まで見えなかったが、He_N-N₂O と He_N-CO₂ クラスタではそれぞれ $N = 6$ と 5 で折り返しがはっきり現れた。最近、気相の He_N-OCS クラスタはマイクロ波分光で $N = 39$ まで、赤外分光で $N = 72$ まで観測でき、慣性モーメントの最初の折り返しは $N = 9$ で観測された⁽⁴⁾。その以上の N では振動のパターンが現れ、図 1 に示すように $N = 36$ と 62 でも最大値がある。ヘリウム液滴の赤外分光によっては約 $N = 60$ でヘリウムクラスタの分子レベルの超流動が始まるが⁽⁵⁾、気相のヘリウムクラスタの赤外分光の結果から見ると $N = 60$ 付近は単に一つの最小点にしかならない。気相分光研究の確かさを見せている。

水素分子の vdW 錯体はヘリウムの vdW 錯体より結合が少々強いが、多くの水素分子を含むクラスタも最近観測された。ヘリウム液滴の赤外分光では (H₂)_N-OCS クラスタの振動回転遷移の強度変化によってパラ水素分子クラスタは約 $N = 15$ で分子超流動が始まることが示唆された⁽⁶⁾。気相の赤外分光では (H₂)_N-OCS クラスタと (H₂)_N-N₂O クラスタがそれぞれ $N = 7$ と 13 まで観測されたが、慣性モーメントの折り返しは見えなかった。もし、ヘリウムクラスタのように慣性モーメントの折り返しを見えたら、パラ水素分子クラスタの分子レベルの超流動の始まりが見出されたことになる。純粋なパラ水素クラスタはラマン分光による観測も有望な手法である⁽⁷⁾。マクロなパラ水素の超流動は現段階に実現できないから、気相の水素分子クラスタの分光研究はユニークなアプローチになる。

1. Y. Xu *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 301 (2005).
2. Toennies *et al.*, *Phys. Today* **54**, 31 (2001).
3. J. Tang *et al.*, *Science* **297**, 1945 (2002).
4. A.R.W. McKellar *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 183401 (2006).
5. Grebenev *et al.*, *Science* **279**, 2083 (1998).
6. Grebenev *et al.*, *Science* **289**, 1532 (2000).
7. G. Tejada *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 223401 (2004).

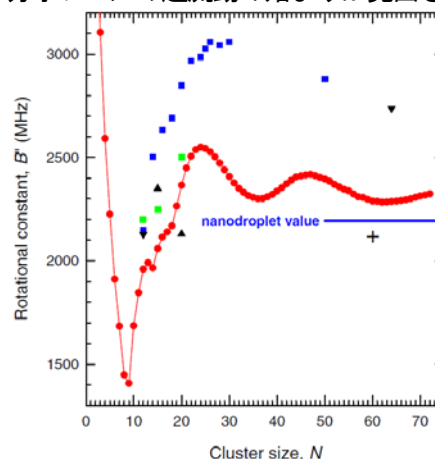


図 1. He_N-OCS の回転定数（慣性モーメントと反比例）の変化（赤点は実験値）

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

数十個のパラ水素を含む分子クラスタを気相の赤外分光、ラマン分光、マイクロ波分光などによって観測し、慣性モーメントの折り返しを見出し、パラ水素の分子超流動を示す。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

分子超流動とバルク体の超流動の関連を明らかにして、マクロなパラ水素の超流動が実現する。

キーワード

振動回転スペクトル、ファンデルワールス錯体、ヘリウムクラスタ、水素クラスタ、分子超流動