

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287089

研究課題名(和文)パラ水素結晶中のラジカル分子を磁気センサとする電子の電気双極子モーメントの探査

研究課題名(英文) Searching for the electron's EDM by using a radical molecule in para hydrogen crystal as a magnetic sensor

研究代表者

金森 英人 (Kanamori, Hideto)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：00204545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は「パラ水素結晶中のラジカル分子を磁気センサとする電子の電気双極子モーメント(eEDM)の探査」と題し、eEDMの存在を実証するために、極性ラジカル分子をp-H<sub>2</sub>結晶中に取り込み、eEDMのシュタルクエネルギーに起因する熱的状态分布数の変化を、検出しやすい別の物理量の変化として観測することを目標としている。そのためには、ラジカル分子を結晶内に大量に作成する技術および、極性分子の結晶内の配向をモニターし、外部電場によって配向を制御するための研究を行った。その結果、HgHラジカルがp-H<sub>2</sub>結晶内生成の確認とCH<sub>3</sub>F分子のp-H<sub>2</sub>結晶内での配向をモニターすることに成功した。

研究成果の概要(英文)：This research titled “Searching for the electron's EDM by using a radical molecule in para hydrogen crystal as a magnetic sensor” has performed to establish a new experimental approach for the detection of eEDM by using polar molecular radical in the p-H<sub>2</sub> crystal. As the result, we established to generate a certain amount of HgH radicals in the crystal, which is one of the promising candidate molecules for the eEDM experiment. Another result is an establishment of monitoring the orientation of a polar molecule in the p-H<sub>2</sub> crystal by using IR polarization laser spectroscopy. From this work, we found that the orientation of CH<sub>3</sub>F molecule is not along the crystal c-axis but tilted 64.5 degree from it.

研究分野：細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：電子の電気双極子モーメント パラ水素結晶 分子配向 極性分子

### 1. 研究開始当初の背景

電子の永久双極子モーメント (eEDM) を観測することは、時間反転対称性の破れの証明になるが、予想される大きさは非常に小さく、未だに観測されていない。近年では、測定限界を向上させるために、外部電場を使った原子系から、極性分子の大きな分子内電場を利用した分子系の観測に移行している。現状でチャンピオンデータを出している実験手法、すなわち、分子線ビームとしたラジカル分子の eEDM によるシュタルクエネルギーシフトを超高分解能レーザー測定で計測するアイデアでは、不確定原理による相互作用時間限界を超えることは不可能であるため、現行値より桁違いの精度向上は望めなく、抜本的に新しい原理に基づく実験の提案が求められていた。

本研究は「パラ水素結晶中のラジカル分子を磁気センサとする eEDM の探査」と題し、電子固有の EDM の存在を実証するために、 $p\text{-H}_2$  結晶中に取り込んだ不対電子を有する極性ラジカル分子を用いた測定法を提案し、その基盤技術を確認することを目的とした。具体的には不対電子を有する極性ラジカル分子を極低温の  $p\text{-H}_2$  結晶中に取り込み、eEDM のシュタルクエネルギーに起因する熱的状态分布数の変化を、検出しやすい別の物理量の変化として観測するという、不確定性原理に制限されない手法を提案するものである。母体結晶として選んだ  $p\text{-H}_2$  結晶は電気・磁気的多極子モーメントを持たない  $p\text{-H}_2$  から構成されているため、結晶内相互作用が極めて小さい量子個体としての性質を備えている。その結果、ドーピングされた分子が結晶内で自由に回転することができるため、外部電場で配向制御が可能な系として注目した。しかしながら、eEDM 測定では極性分子の結晶内の配向を外部電場によって特定の空間方向にそろえ、また一気に反転させることが必要であり、さらに分子内電子スピンの配向についても、外部磁場を使って同空間方向に沿って順方向と逆方向に反転させる必要があるが、これらの可能性についての研究はほとんどなされていないばかりか、分子の配向をモニターする手段すら確立していない状況であった。

### 2. 研究の目的

先に述べた eEDM 測定の当時の背景のもと

に、現状を打破するための新しい実験手法のアイデアを実現するための基盤技術として、

- 1) ラジカル分子を含む  $p\text{-H}_2$  結晶サンプルの作成技術の確認、および
  - 2)  $p\text{-H}_2$  結晶内の極性分子の配向のモニターと配向制御手段の確認
- を 2 つを確認することを研究目標として研究を遂行した。

### 3. 研究の方法

1) 「ラジカル分子を含む  $p\text{-H}_2$  結晶サンプルの作成技術の確認」に関する研究の方法  
多くの先行研究は気相のサンプルを用いて測定が行われているが、測定対象の分子数は  $10^6$  個程度に限られている。測定感度は対象分子数の平方根に比例して向上することから、大量のサンプルを準備できる固相が有利となるので、本研究では相互作用が非常に小さい良質なマトリックス媒質である  $p\text{-H}_2$  結晶内に大量のラジカルを生成することを目指した。eEDM 測定に有利な重元素を含むラジカル分子としては、分子内電場の相対論的増強効果が量子化学理論計算で大きいと予測される重元素を含む極性分子の中から、基底電子状態が eEDM 測定に適した  $^2\ 1/2$  状態である HgH ラジカルを選択した。一般にラジカル分子は化学反応性が高いので、 $p\text{-H}_2$  薄膜結晶生成時に同時に生成して取り込む必要があるが、目的のラジカル分子だけの含む純度の高い結晶中を作成することは難しい。そこでラジカルの原料となる Hg 原子を含む  $p\text{-H}_2$  結晶を準備し、以下の紫外線光化学反応を用いて目的のラジカル分子を結晶中で作成することとした。

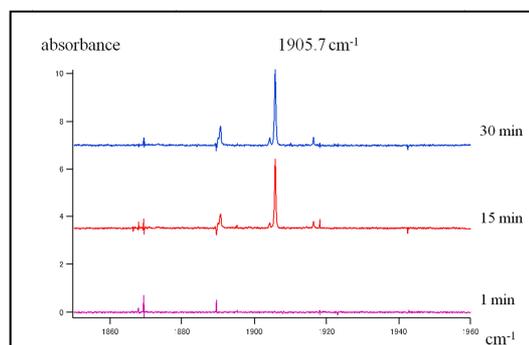
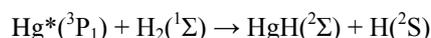


図 1. 251.8 nm 励起時間による HgH<sub>2</sub> の FTIR 吸収スペクトルの時間変化

まず Hg/*p*-H<sub>2</sub> 結晶を作成するために、Hg 蒸気を含んだパラ水素ガスをマルチキャピラリを通して冷却基板に吹きつけた。結晶中の Hg の量をモニターするために、紫外 LED を光源とする吸収分光スペクトルを測定した。その結果、*p*-H<sub>2</sub> 結晶中の Hg を目標の 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> までドーピングできたことを確認した。しかしながら、吸収ピーク波長は 251.80 nm となり、気相での 253.65 nm から大きくブルーシフトすることが分かった。

次に波長可変色素レーザーの第 2 高調波を使っての反応を行ない、反応生成物である HgH と HgH<sub>2</sub> の濃度の時間変化を FTIR 分光器を用いてモニターした (図 1)。

その結果、HgH は結晶内の水銀と水素の光化学反応において中間生成物であり、HgH<sub>2</sub> が最終生成物として蓄積されていくことが分かった。

## 2) 「*p*-H<sub>2</sub> 結晶内の極性分子の配向制御とモニター手段の確立」に関する研究の方法

分子の配向を直接モニターするための赤外レーザー分光システムを用いて、パラ水素結晶に閉じこめた極性分子の配向制御に関する実験に取り組んだ。*p*-H<sub>2</sub> 結晶中で自由回転する分子に対しての偏光依存性の測定は、

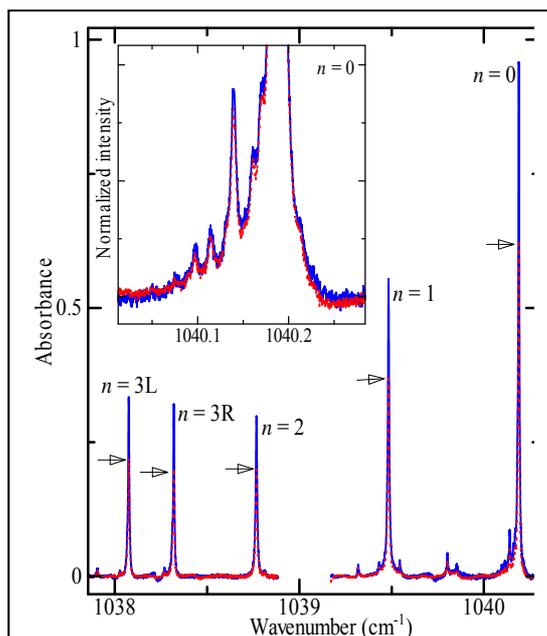


図 2: 偏光依存性の観測結果  
実線 (青);  $\cdot$ 、点線 (赤);  $\parallel$ 。矢印は $\parallel$ のピーク強度を示す。挿入図はメインピークで規格化した  $\perp$  と  $\parallel$  の強度比

結晶場による M 縮重の分裂を選択的に観測できるので、スペクトルの帰属や結晶内での分子の回転運動に関する詳細な情報を得ることができる。一方、本研究の対象となる重元素を含むラジカル分子のように m 自由に回転ができない系に対する偏光依存性に付いては十分な理解がなされていなかった。

[参考文献 1] 我々はこれまでに行ってきた *p*-H<sub>2</sub> 結晶中に存在する *o*-H<sub>2</sub> とドーピングした CH<sub>3</sub>F のクラスターである CH<sub>3</sub>F-(*o*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> の赤外吸収バンドを QC レーザーを用いた偏光分極分光法を導入することによって、CH<sub>3</sub>F 分子の結晶内配向情報を得ることを目指した。

[参考文献 2,3]

実験に用いたサンプルは *p*-H<sub>2</sub> ガス (残留 *o*-H<sub>2</sub>: ~100 ppm) に CH<sub>3</sub>F を 0.4 ppm 程度混入し、2 K に冷却した基板に吹き付け後、7 K でアニールすることで作成した。中赤外 QC レーザー (1040 cm<sup>-1</sup> 付近) を用いて CH<sub>3</sub>F-(*o*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> クラスターの  $\nu_3$  バンドにおける  $n=0\sim 3$  の領域を観測した。 $\nu_3$  振動は、分子の C<sub>3</sub> 軸に対して平行に偏光した光のみを吸収する。使用した QC レーザーは縦偏光であるため、グリッドポーラライザー (GP) を用いて、まず 45° 偏光のみを取り出し、その後二枚目の GP を用いて縦 ( $\perp$ ) と横 ( $\parallel$ ) の二つを選択し、結晶基板に対して 45° で入射した。(図 2)。レーザーは、クラスター構造への影響を無視できる 10  $\mu$ W 程度まで減衰後、サンプルに照射した。

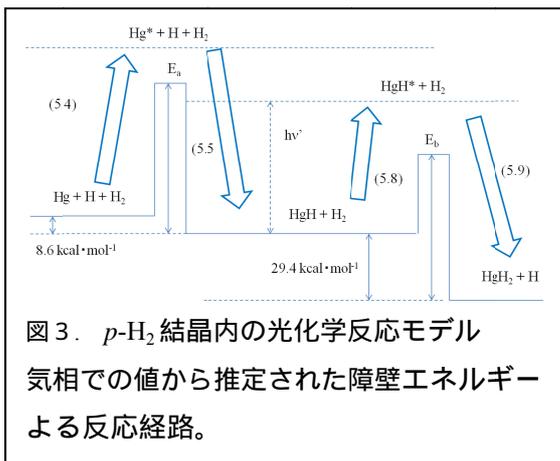
## 4. 研究成果

### 1) 「ラジカル分子を含む *p*-H<sub>2</sub> 結晶サンプルの作成技術の確立」に関する成果

光化学反応を用いた。水銀原子の供給には Hg を同伴させた *p*-H<sub>2</sub> 気体を極低温基板に吹き付ける方法を採用し、紫外吸収スペクトルを測定することによって、*p*-H<sub>2</sub> 結晶中での Hg の吸収スペクトルが線幅約 2nm の孤立ピークとして観測されたことから、Hg 原子が結晶中で孤立した状態であること、また吸収強度から目標である 10e<sup>19</sup> 個/cc の濃度を實現していることを確認した。さらに、スペクトルのピーク波長が気相より 2nm ブルーシフトすることを発見したため、波長可変紫外レーザーを用いて光反応生成物の波長依存性を調べた。生成物の定量には FTIR を用い、

紫外光照射時間ごとの反応生成物の生成量をモニターした。

その結果、HgH ラジカルの生成速度には紫外光波長依存性が見られたが、最終生成量については、ある一定値以上の照射で  $10e^{17}$  個/cc で飽和することが分かった。一方、この反応の二次生成物と考えられる  $HgH_2$  の生成量は照射紫外光量に比例した。これらの実験結果をもとに、結晶内での化学反応に関するモデルを構築した(図3)。



## 2) 「 $p-H_2$ 結晶内の極性分子の配向制御とモニター手段の確立」に関する成果

偏光分光法を用いて  $CH_3F$  の結晶内の配向を調べた(図4, 5)。光吸収遷移強度が C-F 伸縮振動の方向と光の電気ベクトルの内積に比例することから、プローブ光の偏光依存性を観測することによって分子軸の配向の情報が以下のような情報が得られた。

$CH_3F-(o-H_2)_n$  の  $n = 0 \sim 3$  の領域に対して偏光の異なる二つの光を用いてスペクトルを観測した。この結果から  $I_{//}$  の値をプロットすると、 $n$  の異なるすべてのクラスターに対して 1.4 近傍の値を示した。全ての  $n$  で同じ値をとることは、 $CH_3F$  の配向が最近接サイトに存在する  $o-H$  の数に支配されないことを示している。

また、サテライトピークについては、 $I_{\perp}$  と  $I_{//}$  光のスペクトルに対して、メインピークの強度で規格化したところほとんど一致していることが分かった。この結果は各サテライトピークが結晶内での特定の配向に依存した場合、ピークごとに強弱を示すことに反する。このことからサテライトピークを与えるクラスターもメインピークと同じ配向特性

を持つことが分かる。

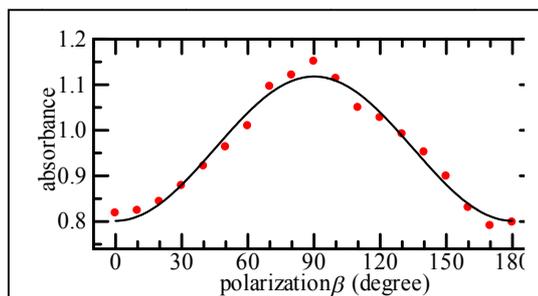


図4. 結晶内  $CH_3F$  分子の偏光依存性  
プローブレーザー入射角 45 度での実験結果(点)とフィッティング結果(線)

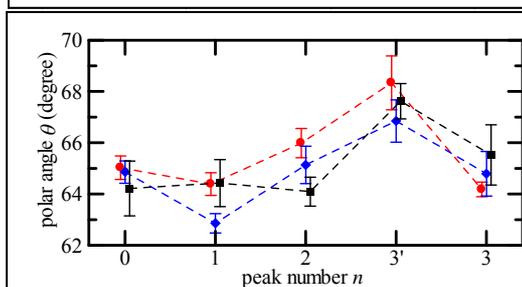
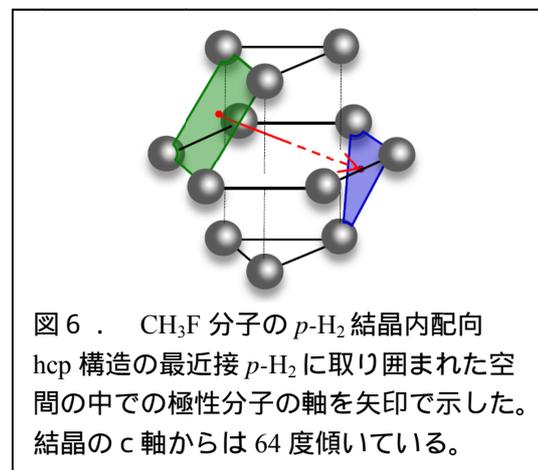


図5. 結晶内  $CH_3F$  分子の配向角  
三つの異なる結晶(赤、青、黒)での各クラスターごとの偏光実験の結果を 1 の誤差で示した。 $n = 3'$  だけが有意に異なる。

以上の結果を解析した結果、図6に示すように、分子は結晶の  $c$  軸から  $64^\circ$  傾いた等価な 6 つの配置を取ることを実験的に初めて確定し、この結晶が有する自由度の高さを示した。

このうち、極性が  $c$  軸の正方向を向く 3 つと負方向を向く 3 つの間の転換はポテンシャル障壁が小さい反応経路が幾何学的に存在するので、外部電場による配向も可能であ



ると結論した。

<引用文献>

K. Yoshioka, D. T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)

A. R. W. McKellar, A. Mizoguchi, and H. Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 11587-11589

A. R. W. McKellar, A. Mizoguchi, and H. Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11587 (2011)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, New series of satellite peaks associating with the  $\nu_3$  band of  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  clusters in solid *para*- $\text{H}_2$  studied by high resolution quantum cascade laser spectroscopy. J. Mol. Spectroc., **310**, 39–44 (2015) 査読有

H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, Polarization spectroscopy of the  $\nu_3$  band of  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  clusters in solid *para*- $\text{H}_2$  studied by high resolution quantum cascade laser spectroscopy. J. Chem. Phys. **144** 184306 (2016) 査読有

Y. Miyamoto, A. Mizoguchi, and H. Kanamori, Experimental verification of the cluster model of  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  in solid *para*- $\text{H}_2$  by using mid-infrared pump-probe laser spectroscopy. J. Chem. Phys. **146**, 114302 (2017); doi: 10.1063/1.4978227 査読有

〔学会発表〕(計5件)

H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, Polarization spectroscopy to the  $\text{CH}_3\text{F}$  in solid *p*- $\text{H}_2$  by using infrared cw-QC laser. 分子分光研究会 (2015), 九州大学

H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, 67<sup>th</sup> International symposium on molecular spectroscopy, RD04, (2014), Urbana-Champaign, IL, USA

H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, High resolution infrared spectroscopy of  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  clusters in solid *para*- $\text{H}_2$ ", 68<sup>th</sup> International symposium on molecular spectroscopy, RJ06, (2015), Urbana-Champaign, IL, USA.

H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori "High-resolution IR-QCL spectroscopy of  $\text{CH}_3\text{F}$  in solid *para*- $\text{H}_2$ ", Symposium on

advanced molecular spectroscopy July18-19 P22 (2015) U.Tokyo, Japan.

H. Kanamori, "Dynamics of  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  clusters in solid *para*- $\text{H}_2$  crystal studied by pump and probe spectroscopy using two cw quantum cascade lasers", Pacificchem (2015) Hawaii USA

〔その他〕

ホームページ

<http://www.molec.ap.titech.ac.jp/> <http://>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

金森 英人 (KANAMORI Hideto)  
東京工業大学・理学院・准教授  
研究者番号 : 00204545

(2)研究分担者

溝口 麻雄 (MIZOGUCHI Asao)  
東京工業大学・理学院・助教  
研究者番号 : 20322092