

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2009～2014

課題番号：21104003

研究課題名（和文）ナノ空間貯蔵標的の量子干渉性研究

研究課題名（英文）Studies of quantum coherency of targets stored in nano-space

研究代表者

川口 建太郎（Kawaguchi, Kentarou）

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：40158861

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 81,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、コヒーレントなパルス光での励起後の、超放射現象をニュートリノ対放射の検出に利用するための基礎的研究を行ってきた。低温水素マトリックス中にトラップしたサンプル、および気相でのサンプルで緩和過程を調べる事により適したシステムを探した。気相では連続発振赤外OP0レーザーを用いて、CH₃F分子の ν_4 バンドでFID信号、フォトンエコーなどコヒーレント現象の観測を続け、圧力変化による減衰曲線より圧力幅係数に関する知見を得た。そのチェックのためにLamb dip法を用いた圧力幅係数の測定を行った。

研究成果の概要（英文）：The present research is a basic one toward the detection of the paired neutrino radiation by the super-radiance phenomenon. We investigated spectroscopically a sample trapped in a low-temperature hydrogen matrix and gas-phase samples, and searched for a suitable system for the study of the relaxation process. In the gas phase, we observed FID signals, photon echo signals as coherent phenomena, and obtained the pressure dependent parameter. For comparison, we also obtained the pressure broadening parameter of the CH₃F ν_4 band by the Lamb dip method.

研究分野：分子分光学

キーワード：非線形分光 コヒーレント効果 緩和現象

1. 研究開始当初の背景

ニュートリノ質量分光ではニュートリノ質量の絶対値と質量混合角の決定をおこなうことを目的とする。その際、利用する1光子+ニュートリノ対生成過程は、通常は検出できないほどの小さな確率しか持たない。しかしながら、コヒーレントな条件下で原子または分子の標的総数をアボガドロ数程度まで増加させれば、これまで見られていないニュートリノ対生成プロセスが検出でき、その閾値からニュートリノ質量を決めることが出来る。そのための最適な原子、分子システムを見出すこと、およびコヒーレントな条件を実現するための条件を見出すことが求められてきている。

2. 研究の目的

本研究においては、ナノ空間に貯蔵され、量子干渉性に優れた原子または分子標的集団の開発研究を行うことを目的とした。計画研究 A01 を実現するためには、(1)アボガドロ数に近い標的数が得られ、(2)標的原子(分子)が孤立系に近い環境を有し、量子干渉性に優れた原子または分子標的の開発が不可欠である。このために、希ガス(または水素)マトリックス、フラーレン(C₆₀)等の内部に標的となる原子・分子を大量に埋め込み、貯蔵する技術を探求する。本研究では開発した低温マトリックスなどでの超放射現象を用い、量子干渉性の検証を行うことを目的とした。ターゲット原子(分子)とホスト間の相互作用を解明し、ニュートリノ対生成事象の観測への適用を目指した。

3. 研究の方法

発光でニュートリノ対生成過程が起こる確率は非常に小さいので、励起状態に高度のコヒーレンスを実現し、超放射とよばれるプロセスを引き起こすことが必須となる。それが起こる条件として励起状態の緩和過程を調べる必要がある。また、周りとの相互作用が小さな固体サンプルを用いることを考えた。このようなことから以下の実験を行った。(1)パラ水素固体中に標的原子・分子をトラップしたマトリックス分光 超放射の強度は原子・分子数の二乗に比例することから、気相に比べ数密度の大きな凝縮相では大きな増幅が期待される。しかしその一方で、凝縮相では周囲との相互作用により一般にコヒーレント時間が短く、超放射が起こりにくい。そこで我々は量子固体である固体パラ水素を用いて、標的分子を高密度かつコヒーレンスの良い状態で捕捉することを目的とした。マトリックス単離法による分析手法が近年高度化し、赤外振動回転遷移のみならず電子状態励起が可能になった。この手法は、母体となる原子・分子を極低温にして結晶化し、標的となる原子や分子を置換的に埋め込む技術である。これらの分子性結晶を母体に使う手法の特徴は、母体と標的原子・分子との相互作用が弱く孤立系に近いシステムが得られること、低温

にすることにより振動回転準位が凍結され(フォノンレスモードの出現等)非常に単純で線幅の細いスペクトルが得られること等にある。例えば、固体パラ水素マトリックスに埋め込まれた重水素の振動回転遷移の線幅は 9 MHz (=0.0003 cm⁻¹) しかなく、ガス中でのドップラー幅より小さい。このようにマトリックス単離法は孤立原子・分子の量子性を凝縮系の中で実現し、高分解能分光を可能にする手段と非常によい。

電気冷凍機により 3.5 K に冷却された光学結晶基板に、磁性触媒により純度 99.95% 程度に調整されたパラ水素ガスと標的原子・分子を同時に吹き付けて試料を作成した。可視光領域ではキセノン原子、赤外領域ではフッ化水素 HF を用い、スペクトルを測定した。HF は気相において初めて超放射が観測された分子である。その分子は単純な振動回転構造を持ち、また大きな電気双極子能率により大きな放射強度が見込まれるため、超放射の観測に適していると言えるので、本研究で採り上げた。水素マトリックス中では分子の振動運動の励起に対しては相互作用が小さなことが知られているのも理由の一つである。

(2)赤外線レーザーを用いた気相 CH₃F 分子の Free Induction Decay (FID), フォトンエコーの実験 これらはシュタルク・スイッチング法による transient 現象の観測から緩和時間に関する知見を得る目的で行った。

1/2 パルスの条件で CH₃F, CH₄ 分子の振動回転線を励起し、FID 信号を観測した。また 1/2 パルスの後、パルスを照射しフォトン・エコーを観測した。

(3) Lamb dip 法による CH₃F v₄ 振動の圧力幅測定 (2)で行った実験で得られた回転緩和時間が過去の圧力幅定数から見積もられる値と大きな違いがあったので、線幅の狭い Lamb dip 法でスペクトル線幅の圧力依存性を調べた。

(4)赤外・赤外二重共鳴分光 連続発振 OP0 レーザーとパルス発振 OP0 レーザーにより CH₃F 分子の v₄, 2v₄ バンドの時間分解 2 重共鳴分光を行った。この方法では各状態の縦緩和時間が得られるのが特徴である。

4. 研究成果

量子干渉性の優れたナノ空間貯蔵標的の開発はニュートリノ質量分光にとり本質的な役割を果たす。本研究では、標的原子・分子のナノ空間への大量貯蔵法を開発し、量子干渉性に優れた標的集団の励起法を確立することを目標としている。特に、希ガスまたはパラ水素固体マトリックスに各種標的を高濃度で埋め込み、ニュートリノ質量分光で必要とされる赤外から紫外全領域を含む電子状態励起の研究を行った。また開発したマトリックスを用いマクロコヒーレンスの要求

する高度な量子干渉性を検証した。

(1) 固体パラ水素中に単離されたフッ化水素標的の作成および赤外吸収スペクトルの観測試料中のフッ化水素の状態を調べるためにフーリエ変換型分光器を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。3500 cm^{-1} から4000 cm^{-1} の領域に多くの吸収線が観測された。固体パラ水素中のフッ化水素の分光学的研究はこれまでほとんどなされていないため、各吸収線の帰属を行った。単離されたフッ化水素分子のほかに、残留大気分子とのクラスターやフッ化水素の多量体が観測された。単離されたフッ化水素の振動回転線の線幅は4 cm^{-1} であり、この値は他のハロゲン化水素の固体パラ水素中での線幅に比べて大きい。一方で二量体や多種分子とのクラスターの吸収線幅は、およそ0.1 cm^{-1} と小さいことが分かった。単離フッ化水素の大きな線幅は回転緩和に由来し、回転エネルギーと固体パラ水素のフォノン状態密度分布の一致が良いために、緩和が促進されていると説明することができる。クラスターで線幅が細いのは回転が阻害されているために回転緩和が起こらないためである。固体パラ水素の振動とフッ化水素の純回転の同時遷移と考えられる吸収が4189 cm^{-1} に観測された。この遷移からフッ化水素の固体パラ水素中での回転定数はおよそ19 cm^{-1} と見積られる。この値は気相での値の90%であることから、フッ化水素は自由回転に近い状態にあると言える。パラ水素と同様に量子凝縮相として知られるヘリウム液滴中では、フッ化水素に電場をかけることで線幅が二桁程度小さくなるという報告がある。固体パラ水素中でも同様の手法を用いて系のコヒーレンスを向上させるのは今後の課題である。

(2) CH_3F のFID, フォトンエコーの実験ではサンプルの圧力変化により横緩和時間に関する知見を得た。後に述べるLamb dip法から得られる値と不一致が認められ、これまでの解釈で考慮されていなかった項の寄与を検討した。

(3) 零バイアス・シュタルクスイッチング法を利用できるようにして、信号対雑音比が向上したLamb dipを測定できた。それを利用してスペクトル線幅の圧力変化より横緩和時間をいくつかの遷移に対して測定できた。このように飽和分光法により系統的に緩和過程を調べたのは初めてで、多くのスペクトル線が重なっている波長3ミクロン帯では個々のスペクトル線を分離して測定するのが特徴である。引き続き CH_3Br 分子へも応用している。

(4) FIDでもLamb dip法で得られる緩和時間はいわゆる横緩和時間と呼ばれるもので、その中には始状態(振動基底状態)と終状態(振動励起状態)の両方の緩和に関する情報を含んでいる。そこで、パルス発振レーザーと連続発振レーザーを用いた赤外・赤外二重共鳴法を CH_3F 分子に適用し、状態毎の縦緩和

時間を吸収スペクトル線の強度の減衰から決定できた。

CH_3F 分子でシュタルク変調Lamb dip法により、圧力幅定数を求めることができ、論文として公表した。マトリックス単離法の技術は進展させることができ、標的となる原子や分子をナノ空間に貯蔵できるようになった。フッ化水素分子のマトリックス分光、および SiF_4 分子のパラ水素マトリックス赤外分光について論文として公表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計19件)

W. Chen, K. Kawaguchi, P. F. Bernath, J. Tang, “Simultaneous analysis of the Ballik-Ramsay and Phillips systems of C_2 and observation of forbidden transitions between singlet and triplet states”, W. Chen, K. Kawaguchi, P. F. Bernath, J. Tang, 査読有 *J. Chem. Phys.* 142, 064317-1, -10 (2015) doi:10.1063/1.4907530

Y. Okabayashi, Y. Miyamoto, J. Tang, K. Kawaguchi, “Pressure broadening of transitions in the CH_3F ν_4 band using Stark modulated Lamb dips”, Y. Okabayashi, Y. Miyamoto, J. Tang, K. Kawaguchi, 査読有, *Chem. Phys. Lett.* 619, 144-147 (2015) doi:10.1016/j.cplett.2014.11.040

K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, and T. Ishiwata, “FTIR Spectroscopy of NO_3 : Perturbation Analysis of the $\nu_3+\nu_4$ State”, 査読有 *J. Phys. Chem. A*, **117**, 13732-42 (2013). doi:10.1021/jp40782g

R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, “Fourier transform infrared spectroscopy of the ν_2 and ν_4 bands of NO_3 ”, 査読有 *J. Mol. Spectrosc.* 283, 10-17, 2013. doi: 10.1016/j.jms.2012.11.005

T. Amano, F. Matsushima, T. Shiraishi, C. Shinozuka, R. Fujimori, and K. Kawaguchi, “THz rotational spectrum of H_2F^+ ”, 査読有 *J. Chem. Phys.* 137, 134308, 2012 doi:10.1063/1.4757018

Y. Miyamoto, H. Ooe, S. Kuma, K. Kawaguchi, K. Nakajima, I. Nakano, N. Sasao, J. Tang, T. Taniguchi, M. Yoshimura, “Spectroscopy of HF and HF-containing clusters in solid parahydrogen”, 査読有 *J. Phys. Chem. A* 115, 14254-14262, 2011 doi:10.1021/jp207419m

P. R. Varadwaj, R. Fujimori, and K. Kawaguchi,

“High-resolution Fourier transform infrared absorption spectroscopic study of the ν_6 band of $c\text{-C}_3\text{H}_2$ ”, 査読有 *J. Phys. Chem. A*, 115, 8458-8463, 2011
doi:10.1021/jp204068w

R. Fujimori, K. Kawaguchi, and T. Amano, “Submillimeter-wave rotational spectroscopy of H_2F^+ ”, 査読有 *Astrophys. J. Letters* 729, L2(4pp), 2011
doi:10.1088/2041-8205/729/1/L2

S Civiš, I Matulková, J Cihelka, P Kubelik, K. Kawaguchi and V E Chernov, “Time-resolved FTIR emission spectroscopy of Cu in the 1800–3800 cm^{-1} region: transitions involving f and g states and oscillator strengths”, 査読有 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 25002 (7pp), 2011
doi:10.1088/0953-4075/44/2/025002

M.Ferus, P. Kubelik, K. Kawaguchi, K. Dseniya, P. Spanel, S. Civis, “HNC/HCN Ratio in Acetonitrile, Formamide, and BrCN Discharge”, 査読有 *J. Phys. Chem. A*, 115, 1885-1899, 2011
doi:10.1021/jp1107872

[学会発表](計 57 件)

K. Kawaguchi (Invited), H_2F^+ : Herschel Observation and Laboratory Chemical Reaction Study, Workshop on interstellar matter 2014, Oct. 17, 2014 Hokkaido University

若林知成、和田資子、宮本祐樹、久間晋、笹尾登、川口建太郎、三量体ピスマスの近赤外発光スペクトル, 第 8 回分子科学討論会(広島) 2014 年 9 月 21 日

W. Chen, J. Tang, K. Kawaguchi, Observation of the forbidden transitions between the $A^1\Pi_u$ and $b^3\Sigma_g^-$ states of C_2 , 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2014, June 17, Champaign-Urbana, USA

M. D. Saksena, K. Sunanda, M. N. Deo, K. Kawaguchi, Rotational analysis of high resolution F. T. Spectrum of $a^3\Sigma^- - a^3\Pi$ transition of the CS molecule, 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2014, June 17, Champaign-Urbana, USA

Y. Okabayashi, J. Tang, Y. Miyamoto, and K. Kawaguchi, Time-resolved IR-IR double resonance for the ν_4 and $2\nu_4 - \nu_4$ vibration-rotation transitions of CH_3F , 68th Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2013, June 20, Columbus, USA

西口 和宏, 宮本 祐樹, 唐 健, 川口 建太郎, 紫外-赤外二重共鳴法による小型アルコール類の高分解能赤外分光, 第 7 回分子科学討論会(京都) 2012 年 9 月 26 日
永廣 久幸, 藤森 隆彰, 宮本 祐樹, 唐 健, 川口 建太郎, 赤外 CW-OPO レーザーを用いた H_2F^+ , H_2Cl^+ の時間分解分光, 第 7 回分子科学討論会(京都) 2012 年 9 月 24 日
宮本祐樹、大江裕公、唐健、川口建太郎他、固体パラ水素に捕捉された HF 及び含 HF クラスターの分光
第 1 1 回分子分光研究会(広島市立大学) 2011 年 5 月 2 1 日

岡林裕介、唐健、川口建太郎他、 CH_3F 分子のシュタルク・スイッチング法による Photon echo の観測, 第 1 1 回分子分光研究会(広島市立大学) 2011 年 5 月 2 0 日

K. Kawaguchi, Early negative ion studies related to C_6H^- and recent ion spectroscopy, International symposium for Spectroscopy of Molecular Ions in the Laboratory and in Extra-terrestrial Space (Kos, Greece) 2010 Oct. 4.

[図書](計 1 件)

S. T. Nakagawa, “Diamond: Properties and Uses”, NOVA Publisher, New York, 145-153, 2012

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 建太郎 (KAWAGUCHI KENTAROU)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 40158861

(2) 研究分担者

唐 健 (TANG JIAN)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：40379706

中嶋 享 (NAKAJIMA KYO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：80400240

中川 幸子 (NAKAGAWA SACHIKO)
岡山理科大学・理学部・教授
研究者番号：10098585

平原 靖大 (HIRAHARA YASUHIRO)
名古屋大学・環境学研究科・准教授
研究者番号：30252224

(3)連携研究者
久保園 芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：80221935

若林 友成 (WAKABAYASHI TOMONARI)
近畿大学・理工学部・教授
研究者番号：30273428