

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H04464

研究課題名（和文）量子液滴ビームを駆使したナノ水素超流動相の微視的探索

研究課題名（英文）Nano-superfluidity study in a quantum droplet beam

研究代表者

久間 晋（Kuma, Susumu）

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：50600045

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、量子液滴ビームとして知られるヘリウムナノ液滴を用いた微視的スケールでの超流動相探索を目的とした、具体的にはヘリウム液滴中に生成したナノ水素クラスターを対象に、内包分子の回転運動に対する媒質の超流動応答を検出した。実験ではまず水素クラスターの液体性を検証した。さらにレーザー分光法により、少数の水素クラスターに超流動性が存在し、それが内包分子の自由回転運動と慣性モーメントの変化として観測された。またヘリウム液滴ビームの超流動ビームとしての性質を探究するために、液滴内に生成した分子イオンを観測し、それらが孤立イオンと異なり液滴媒質内固有の準安定状態をとることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出した水素クラスターの超流動は、新奇なナノスケール超流動物質として今後更なる解明が期待される大きなステップである。液滴ビームとレーザー分光の手法で観測された微視的な超流動応答は、他の物性測定手法ではアプローチするのが困難な測定量であり、本手法の強力さを示している。分子イオンの準安定状態の観測は、その生成過程にどのようになる超流動環境が寄与するかを解明するための重要な一歩である。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to explore the nanoscale superfluidity using helium droplets as a quantum droplet beam. We found that the nanoscale molecular hydrogen clusters shows the microscopic superfluid properties probed by spectroscopy of embedded molecules inside. Further studies which were performed to characterize the properties of the droplet beam showed that molecular ions produced in the droplets were found in metastable states, which are not the lowest energy states observed in the isolated gas phase.

研究分野：量子ナノ科学

キーワード：ヘリウム液滴 超流動 水素

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究では水素超流動相を実現するために、温度 0.4K のヘリウム液滴からなる量子液滴ビーム中にナノ水素凝縮体を生成し、微視的スケールでその量子物性に迫る。これまで超流動実現の最大の障壁であった超流動転移温度 (< 2 K) での固化、というバルクでは不可避な相転移を抑制するために、ナノサイズ過冷却水素を実現する。液体性および超流動性のナノスケールでの検出には、水素及び内包分子をプローブとするレーザー分光法を用いる。プローブ分子の回転運動に対する微視的応答から超流動性に迫る。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ginzburg らにより予言された水素超流動相を実現するために、温度 0.4K のヘリウム液滴からなる量子液滴ビーム中にナノ水素凝縮体を生成し、微視的スケールでその量子物性に迫ることを目的とする。ナノ水素凝集体が示す液体性そして超流動性を、水素及び内包分子をプローブとするレーザー分光法を駆使し微視的なナノスケールから巨視スケールに近いミクロンサイズまでの幅広いサイズ領域で明らかにする。微視的スケールを超えて巨視的スケールでの超流動水素の実現可能性を見極めるための土台となる。

### 3. 研究の方法

本研究ではヘリウム液滴に捕捉したパラ水素ガスから生成される少数水素クラスターの超流動性を検証する。温度 0.4K のヘリウム液滴内での捕捉水素個数を制御した内包分子の赤外スペクトル測定により、クラスターサイズに敏感に依存すると予想される超流動性を検出する。また大サイズ ( $N > 1000$ ) 水素クラスターをノズルから直接生成し、その性質をビーム速度とスペクトル測定により明らかにする。極低温における過冷却水素の存在を明らかにするとともに、水素分子のオルト・パラ核スピンに依存する物理量の検出を目指す。さらにこれらを理論的に解明するために水素分子間の有効ポテンシャルにより水素クラスターをモデル化し、経路積分動力学法に基づくシミュレーションにより、液体性及び超流動性を明らかにする。またヘリウム液滴内に分子イオンを生成し、ナノスケールの超流動性がその生成過程に与える寄与を解明する。

### 4. 研究成果

まず、低温パルスノズルから直接噴出した水素ガスにより生成される巨大水素クラスターの性質を、クラスタービーム速度測定と内包分子のスペクトル測定により明らかにした。特に、生成したクラスターはヘリウム液滴温度 0.4K までは冷却されていないまでも、バルク凝固点 13.8K より遥かに低い 5K 以下の温度にあることが推察された。さらにこのクラスターが液体の性質を持つことをスペクトル測定により明らかにした。この結果を液滴サイズ  $10^5$  の巨大水素クラスターにおいて見出したことは、巨視的スケールでの物性との関連を調べる上で意義が大きい。

次にヘリウム液滴中にパラ水素 (核スピン  $I = 0$ ) からなる水素分子クラスターを生成した。クラスターの内部にはメタン分子を含んでおり、このプローブ分子の回転に対する応答を元に、パラ水素クラスターの液滴温度 0.4 K における超流動性を明らかにした。メタン分子の中赤外領域における振動回転スペクトルから、クラスターサイズに依存する回転定数を計測した。この回転定数には、メタンだけでなく水素クラスター中の常流動成分の寄与が含まれる。常流動成分の減少として超流動成分の増加を観測した。

観測結果を説明するために量子モンテカルロ法に基づく水素分子の超流動シミュレーションを行った。実験で観測された回転定数は慣性モーメントの逆数である。この慣性モーメントにはプローブ分子であるメタンの値に加えて、周囲を取り囲む水素クラスターの回転運動への寄与に関する詳細な情報が含まれている。シミュレーションでは上記の実験に対応するクラスターサイズで超流動成分が存在することが見出された。

さらにヘリウム液滴に内包した中性分子をイオン化することで液滴内に分子イオンを生成し、ナノ液滴環境の化学変化過程への寄与を解明した。特に超流動環境により分子イオンの効率的な冷却が、これまで孤立分子イオンとして観測されてきた安定構造と異なる準安定な構造の分子イオンの生成に有利であることを見出した。これは新たなナノスケール超流動性の展開であり、その動的な過程に対する寄与を明らかにすることで微視的超流動への理解を深める結果で

ある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Otani Hatsuki, Nakahara Hiroko, Goto Haruka, Kuma Susumu, Momose Takamasa	4. 巻 155
2. 論文標題 Electronic spectroscopy of Mg-phthalocyanine embedded in cold hydrogen clusters produced by a pulsed nozzle	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 044309 ~ 044309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0056499	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Iguchi Arisa, Singh Amandeep, Bergmeister Stefan, Azhagesan Andrew A., Mizuse Kenta, Fujii Asuka, Tanuma Hajime, Azuma Toshiyuki, Scheier Paul, Kuma Susumu, Vilesov Andrey F.	4. 巻 14
2. 論文標題 Isolation and Infrared Spectroscopic Characterization of Hemibonded Water Dimer Cation in Superfluid Helium Nanodroplets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8199 ~ 8204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c02150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Iguchi Arisa, Singh Amandeep, Kuma Susumu, Tanuma Hajime, Azuma Toshiyuki	4. 巻 401
2. 論文標題 Vibrational spectroscopy of aniline cations and their H-loss cations in helium droplets	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 111903 ~ 111903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jms.2024.111903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 S. Kuma, T. Teramoto, and T. Azuma
2. 発表標題 Toward the investigation of wave packet dynamics in He nanodroplets by velocity map imaging
3. 学会等名 第37回化学反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安達大貴, 大澤萌香, 奥村拓馬, 松本淳, 寺本高啓, 久間晋, 歸家令果, 東俊行
2. 発表標題 ヘリウムナノ液滴に捕捉された分子の量子波束の観測: 運動量画像観測装置の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. R. Harries, A. Iguchi, and S. Kuma
2. 発表標題 A new superfluid liquid helium droplet machine
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口有紗, 久間晋, 田沼肇, 東俊行
2. 発表標題 極低温に冷却された孤立分子イオンの赤外振動分光に向けた開発
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久間晋, 大谷 初季, 百瀬孝昌
2. 発表標題 パラ水素クラスターの微視的超流動
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口 有紗, 久間 晋, 田沼 肇, 東 俊行
2. 発表標題 イオン化された超流動ヘリウム液滴のサイズ分布測定
3. 学会等名 原子衝突学会第46回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井口 有紗, 久間 晋, 田沼 肇, 東 俊行
2. 発表標題 超流動ヘリウム液滴ビームの静電場軌道制御
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口 有紗, 久間 晋, 田沼 肇, 東 俊行
2. 発表標題 超流動ヘリウム液滴による極低温分子イオンの生成と赤外振動分光
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久間晋
2. 発表標題 Molecular approach to superfluid nano clusters
3. 学会等名 第5回クラスター階層領域研究会, (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井口有紗
2. 発表標題 超流動ヘリウム液滴による冷却アニリンイオンの生成
3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井口有紗
2. 発表標題 極低温ヘリウム液滴中の芳香族分子イオンの生成
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	三浦 伸一  (Miura Shinichi)  (10282865)	金沢大学・数物科学系・教授   (13301)	
研究 分担者	中野 祐司  (Nakano Yuji)  (20586036)	立教大学・理学部・准教授   (32686)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
カナダ	University of British Columbia			
米国	University of Southern California			
オーストリア	University of Innsbruck			