

## 固体パラ水素に捕捉された CO 分子の振動回転線の線幅と周波数シフト

(東工大院理工・CREST) ○溝口麻雄、戸田直也、金森英人

【序】固体パラ水素( $p\text{-H}_2$ )結晶は、格子間隔が  $3.8\text{\AA}$  と大きく、格子間の相互作用が小さいため、高分解能分光が可能なマトリックス媒体として知られている。この結晶中に捕捉された CO 分子はほぼ自由に内部運動できるため、気相中と同様の振動回転スペクトルを観測することができる。しかし、スペクトルの線幅や周波数シフトを与える物理的起源については未だに明らかにされていない。我々は固体パラ水素中でのスペクトルに現れる線幅やシフトの物理的起源について知見を得るために、結晶の純度、温度を変化させた測定を行ったので、その結果を報告する。

【実験】結晶作成に用いる  $p\text{-H}_2$  は冷却されたオルト-パラ変換触媒  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  に  $n\text{-H}_2$  を通すことで得られた。 $p\text{-H}_2$  の純度はその冷却温度に依存して自由に変化させることが可能である。クライオスタットの 1 K pot 中に溜められた液体ヘリウムをロータリーポンプで減圧し、 $\text{BaF}_2$  基板を約 2 K に冷却した。CO を内包したパラ水素結晶は、3cm 離れた吹き付けノズルから  $\text{BaF}_2$  基板に、パラ水素で約 2ppm に希釈した CO を流速 70ccm で約 60 分間吹き付けることで作成した。吹き付け時間は結晶成長度合いを Fourier 変換赤外分光装置(分解能  $0.1\text{ cm}^{-1}$ )で確認しながら、決定した。吹き付け終了後、結晶を最安定の hcp 構造とするために、結晶温度を 7.5 K まで上げ、数秒間放置した後、再び冷却した。図 1 に示すように、観測されるスペクトルは結晶場の影響により回転量子数  $J$  の結晶軸(c 軸)への射影成分  $M$  の縮退がとける。CO の  $R(0)$  および  $P(1)$  領域で発振する中赤外半導体レーザー(分解能  $< 20\text{ MHz}$ )を用いて、スペクトルの線幅および周波数シフトの温度依存性を測定した。基板はレーザーの光軸に対して 45 度の角度で取り付けられており、図のような偏光を持つレーザー光に対して垂直および平行遷移の観測が可能となる。各スペクトルに対してベースラインを線形関数で補正した後、Voigt

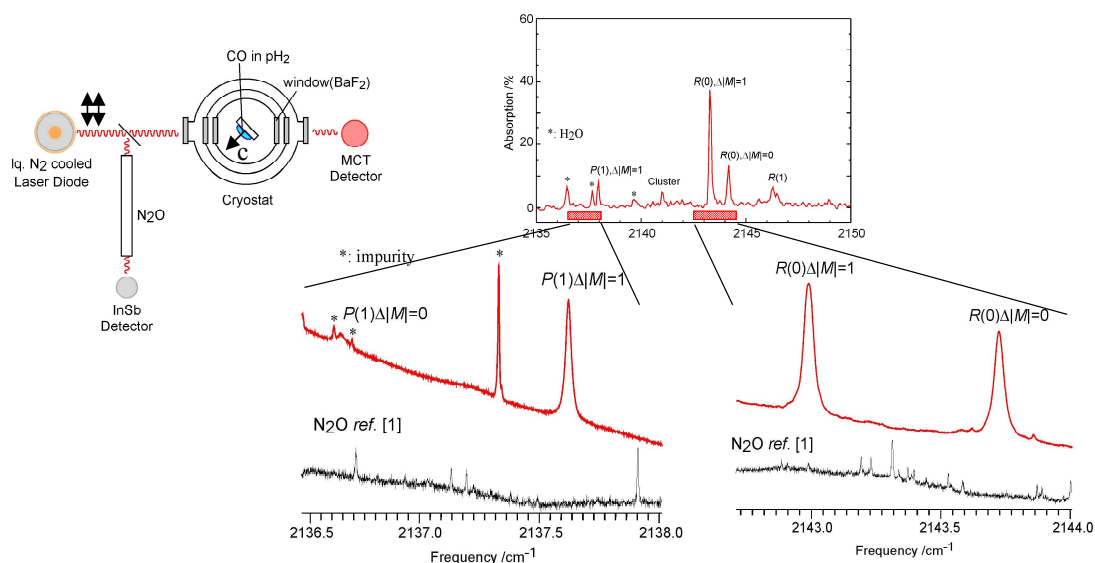


図 1. CO のスペクトル測定

[1] G. Guelachvili, K. N. Rao, "Handbook of Infrared Standard IP" (1993) Academic Press

関数で fitting し、Gauss 幅と Lorentz 幅に分離した。

【結果】図2に  $R(0)$  垂直遷移のスペクトルに対する線幅の温度依存性を示す。観測した Gauss 幅は  $R(0)$  と  $P(1)$  の全ての遷移に対して約 0.5GHz の大きさを示した。一方、Lorentz 幅は温度と共に増加し、 $y=550\text{MHz}+9.3\times T^{3.8}\text{MHz}$  温度依存性を示した。また、低温極限( $T=0$ )における Lorentz 幅は垂直遷移では 550MHz 程度であるのに対して平行遷移では 1100MHz 程度となった。CO の回転量子数の射影成分  $M$  によって Lorentz 幅、つまり均一幅が異なるという結果は、 $p\text{-H}_2$  結晶の格子振動が CO の回転運動に異方性を与えることを示している。一方、約  $T^4$  に比例して Lorentz 幅が増加することに対する理論的な解釈は得られていない。しかし、線幅については Kerr らによる固体水素の  $Q_1(0)$  線の測定[1]、Katsuki らによって  $p\text{-H}_2$  結晶に補足した  $\text{CH}_4$  の振動回転遷移の測定[2]においても  $T^4$  に比例することが報告されている。また、Kerr らは線形が温度上昇に伴い Lorentz 幅が支配的になることも示した[1]。これらの結果は我々の観測結果と良い一致を示しており、観測された現象が  $p\text{-H}_2$  結晶中における一般的な振舞いであると考えられる。

一方、温度変化に対する各遷移の周波数シフト量を図3に示す。 $R(0)$  垂直と  $P(1)$  平行遷移は共に温度上昇に伴い高周波数側に、 $R(0)$  平行と  $P(1)$  垂直遷移は低周波数側にシフトするため、振動基底、および励起状態の結晶場分裂が減少する傾向を示した。Kerr らは固体水素の  $Q_1(0)$  線が温度上昇に伴い結晶のモル体積が増加するため、高周波数側に  $0.0668\times T^{4.42}\text{MHz}$  のシフトを起こすことを示した[1]。モル体積の増加に加えて、回転量子数に依存した周波数シフトを考慮する必要があり、その理論的解釈については現在検討中である。

[1] K. E. Kerr, T. Momose, D. P. Weliky, C. M. Gabrys, and T. Oka, PRL **72**, 3957(1994)

[2] H. Katsuki and T. Momose, PRL, **84**, 3286(2000)

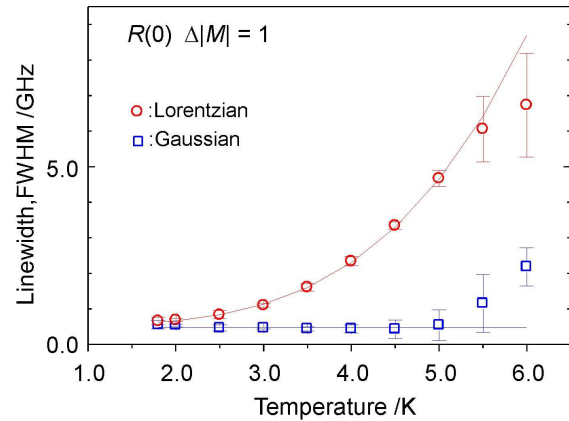


図2.  $R(0)$  垂直遷移の線幅に対する温度依存性。赤は Lorentz 幅、青は Gauss 幅を示す。プロットは観測値、実線は Lorentz 幅に対して  $y = a + bT^3.8$ 、Gauss 幅に対しては  $y = a$  で fitting した計算値。

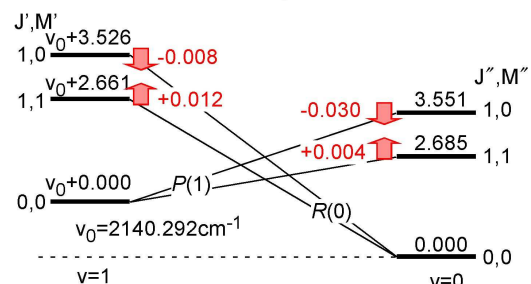
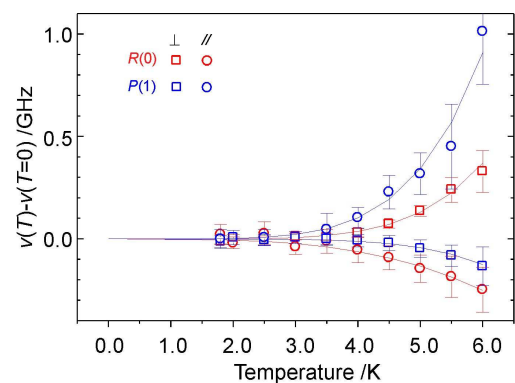


図3.  $R(0)$  および  $P(1)$  遷移の周波数シフトに対する温度依存性とエネルギー準位

赤は  $R(0)$  遷移、青は  $P(1)$  遷移を、また□は垂直遷移、○は平行遷移を示す。プロットは観測値、実線は  $y = bT^3$  で fitting した計算値。