

フェムト秒レーザー誘起パルス X 線回折法による

無機結晶の過渡的構造変化

(1 東北大院・理, 2 東北大・理)

○松島 進一¹, 五月女 光¹, 東 遥介², 梶本 真司¹, 福村 裕史¹

[序] 物質に高強度のフェムト秒レーザーを集光照射すると、時間幅サブピコ秒程度のパルス X 線が発生する。また、X 線回折法は分子構造を直接決定する手法としてきわめて有用であり、パルス X 線と組み合わせることで、分子構造の過渡変化を高い時間分解能で観測することが可能になると期待される。これまでにいくつかの物質についてパルス X 線回折が試みられてきたが、多くは高強度の励起条件下における、金属や半導体の光誘起相変化やコヒーレントフォノンの観測であり、分子の過渡構造決定を目的とした報告は少ない。我々は、高繰り返しフェムト秒レーザーを用い、比較的穏やかな励起条件下における、パルス X 線回折法の開発を行ってきた。本研究では、無機結晶を試料とし光励起にともなう過渡変化の観測を試みた。

[実験] チタンサファイアレーザーの基本波 (800 nm, ~200 fs, 2.5 kHz) を用いて、パルス X 線回折系を構築した。レーザーパルスは X 線発生パルス (1.0–2.3 W) と励起パルス (0.05–1.25 W) に分割した。X 線発生パルスを対物レンズにより、録音用カセットテープに集光照射することによりパルス X 線が発生させ、X 線レンズを用いて試料表面に集光した。試料により回折した鉄の特性 X 線を、X 線 CCD で観測した。このとき、励起パルスに光学遅延をかけることにより、光照射に伴う X 線回折パターンの過渡的な変化を観測した。試料には、GaAs 単結晶および $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 単結晶を用い、それぞれ (111) および (220) の回折を観測した。測定中は電動ステージを用いて走査することにより試料の損傷を避けた。

[結果と考察] GaAs (111) について測定を行った。光照射に伴い、過渡的な回折ピークのシフトおよび線幅の増大を観測した。我々のパルス X 線回折系では、X 線レンズを用いるため、原点を直接決定するのが困難であるため、すでに報告例のある回折線幅の時間変化を比較し、時間原点を決定した (Fig. 1)。

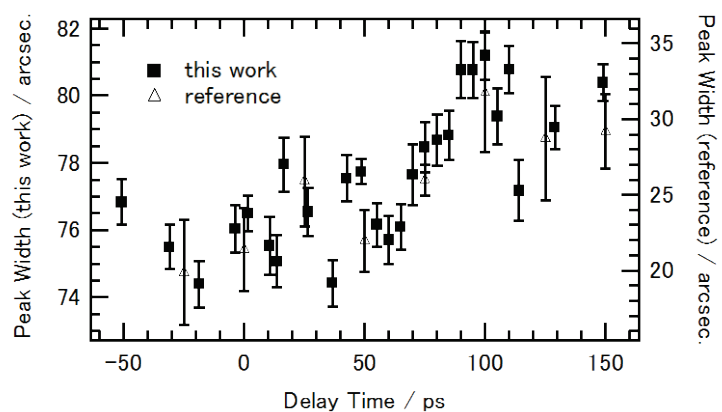


Fig.1 GaAs(111)の光照射に伴う回折線幅の時間変化

また、50ps 以降の回折パターンからパルス到達前の回折パターンを差し引くと膨張に相当する微分型のパターンが観測された (Fig. 2). これは、結晶格子の熱膨張を観測したものと考えられる。

次に、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (220) について測定を行ったところ、光照射に伴い、遅延時間に依存しないピーク

のシフトおよび回折線幅の増大を観測した (Fig. 2). これは、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (220) は熱拡散がおそいため、繰り返しパルス照射による熱の履歴があるために温度が上昇しピークがシフトしたと考えられる。また、線幅に関しては、温度上昇によるブロードニングのみでは説明できないため、励起光の強度分布を反映したものと考えられる。

さらに、遅延時間 29.6–42 ps について、GaAs (111) と同様に、パルス到達前の回折パターンを差し引くと、微少な膨張に相当する微分型のパターンが観測された。また、ほかの遅延時間では、きわめて微少な収縮とみられる回折パターンの変化を観測した。これらは、光照射による過渡変化を観測したものと考えられる。

講演では、より詳細な測定系に関する検討と合わせて、測定に適した試料や観測された過渡変化について考察し報告する。

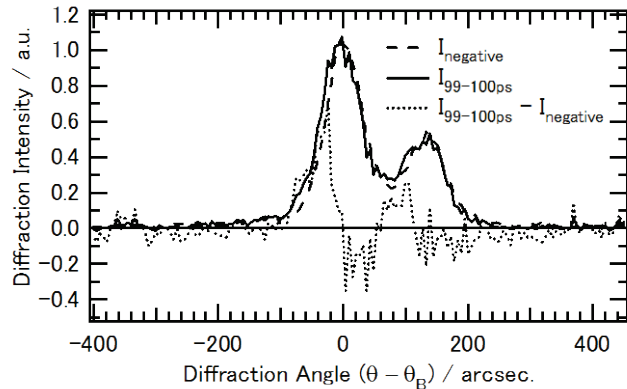


Fig.2 GaAs(111)の光照射に伴う回折ピークシフト

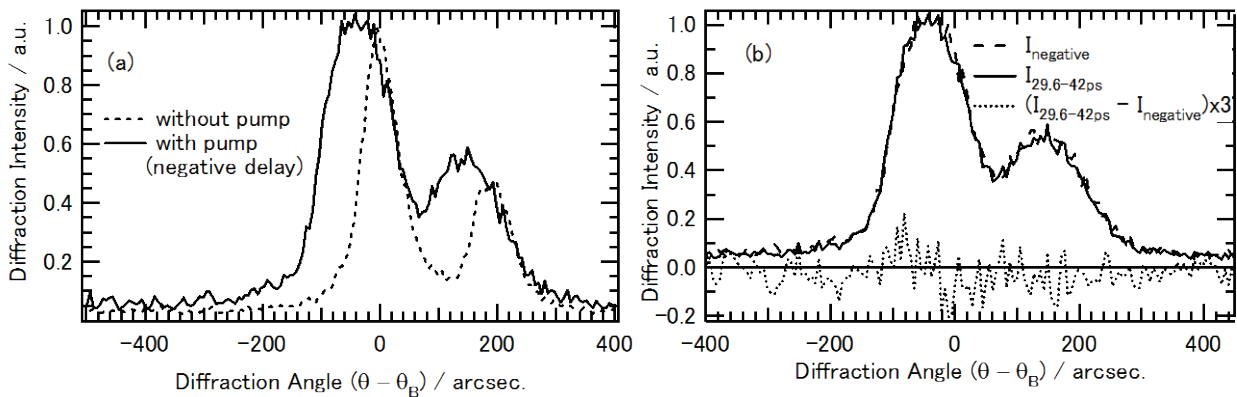


Fig.3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (220)の光照射に伴う回折ピークシフト

(a) 定常的なピークシフト, (b) 過渡的なピークシフト

参考文献

1. C. Rose-petruck, et. al., *Nature*, **398**, 310–312 (1999)
2. M. Silies, et. al., *Appl. Phys. A*, **96**, 59–67 (2009)

異なる2方式の面測定ラマンイメージング装置の製作と応用

埼玉大院理工¹, (株)エス・ティ・ジャパン², 国立歴史民俗博物館³○坂本章¹, 落合周吉², 東山尚光², 増谷浩二², 木村淳一², 小瀬戸恵美³

【序】これまでのラマンイメージング装置では一般に、試料を走査して点または線状のプロープ位置を変えながら、各測定点におけるラマンスペクトルを測定し、その後、特定のラマンバンドに注目してデータを再構成してラマンイメージを得ている。本研究では、ラマン励起レーザー光を試料のイメージ測定領域に一度に照射し、散乱された光を面で捉える方式の2種類の携帯型ラマンイメージング装置を製作した。1つは液晶チューナブルフィルター(LCTF)によって連続的に波長選択しながら CCD 検出器で2次元検出する方式であり(LCTF方式)、もう1つは、次元圧縮型イメージファイバーを用いることにより、波長掃引やイメージ走査することなく、フルスペクトルとイメージデータを同時に取得できる装置である(次元圧縮方式)。本発表では、これら2つの携帯型ラマンイメージング装置の製作と文化財への応用について報告する。

【装置の概要】[LCTF方式]ラマン励起レーザー光(785, 532 nm)を試料のイメージ測定領域全体に照射し、試料から散乱された光を液晶チューナブルフィルター(LCTF)によって連続的に波長選択(ラマンシフトを掃引)して CCD 検出器で2次元検出することにより、イメージング測定領域における全てのラマン散乱強度(すなわちラマンイメージ)を得た。波数分解は LCTF の透過スペクトルの半値全幅で決まり、約 10 cm^{-1} である。

[次元圧縮方式]製作した次元圧縮方式のラマンイメージング装置の概略図を図1に示す。ラマン励起レーザー光(785 nm)を試料のイメージ測定領域(2 mm×2 mm)全体に照射し、試料から散乱された光をラマンイメージプロープを介して“次元圧縮型イメージファイバー”に導いた。ラマンイメージプロープには、レイリー除去フィルターも組み込まれている。“次元圧縮型イメージファイバー”は、試料側で2次元に配列された個々のファイバー素線($\phi 25\text{ }\mu\text{m}$, 16本×16本=256本)を分光器側で1次元に並べ直したものであり、2次元のイメージを1次元に圧縮することができる。ファイバー出力端におけるファイバー素線の1次元配列を、専用設計した分散型小型分光器の入射スリットに対応する位置に設置し、それぞれのファイバー素線からのラマン散乱光を分散型小型分光器で分光した。ここで、ファイバー素線の1次元配列には、直線状のものと、各ファイバー素線からの光が回折格子に上下方向から斜入射することによる分散の違いを補正するために曲線状にしたものを用いた。分光されたラマン散乱光を CCD 検出器(縦256ピクセル×横1024ピクセル)

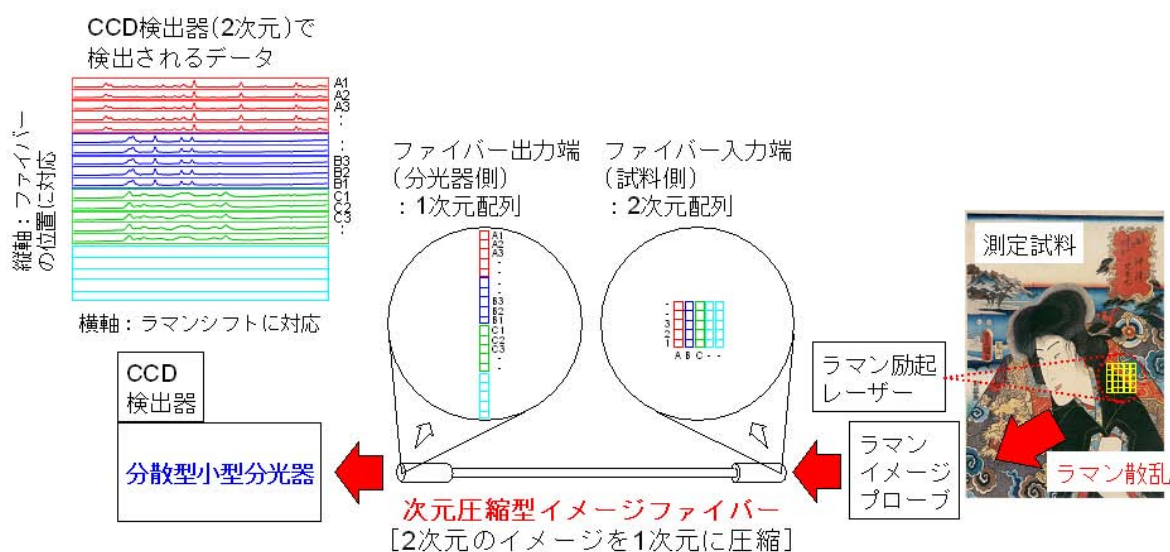


図1 次元圧縮方式のラマンイメージング装置の概略図

セル)で2次元検出すると、データの横軸はラマンシフトに対応し、縦軸はファイバー素線の位置、すなわち試料のイメージ測定領域における各測定点の位置に対応する。したがって、波長掃引やイメージ走査することなく、イメージ測定領域の全ての位置のフルラマンスペクトルを同時に取得できる。取得したデータを再構成すれば、測定した全てのラマンシフトにおけるイメージデータに変換することができる。波数分解は、約 5 cm^{-1} である。

【結果と考察】 LCTF 方式のラマンイメージング装置を用いて行った浮世絵と版木の色材同定の一例を図2に示す。図2(a)は、浮世絵「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」(1847年頃)の緑色部分のラマンスペクトルである。低波数領域(約 $300, 350 \text{ cm}^{-1}$)と高波数領域(約 2145 cm^{-1})に、それぞれ特徴的なラマンバンドが観測された。約 300 cm^{-1} と 350 cm^{-1} のラマンバンドは石黄(As_2S_3) (図2(b))に、約 2145 cm^{-1} のラマンバンドはプルシアンブルー($\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) (図2(c))に帰属され、この浮世絵の緑色部分は、石黄(黄色)とプルシアンブルー(青色)の混合(混色)により緑色を表現していることがわかった。

LCTF を用いたラマンイメージング装置は、特定の波長(ラマンシフト)でのイメージングには最適であったが、広い波数範囲のスペクトル取得には波長(ラマンシフト)掃引が必要となり、比較的長い測定時間(20分程度)を必要とした。そこで、波長掃引やイメージ走査することなく、2次元イメージの各部位のラマンスペクトルを全て同時に取得可能な次元圧縮方式のラマンイメージング装置を開発した。

図3に、装置のテストのために作成したモデル試料の測定結果(測定画面の一部)を示す(測定時間10秒)。モデル試料はドーサを引いた未晒生漉紙を支持体としてそれぞれ辰砂と日本藍を鹿膠で塗布したものを金属板の左右に貼ったものである。図3(a)は CCD カメラにより撮影した試料の可視像、図3(b)は CCD 検出器の2次元検出データイメージ、図3(c)は図3(b)の白線、すなわち可視像(図3(a))に四角形(赤)で示した部分(辰砂)のラマンスペクトル、図3(d)はラマンスペクトル(図3(c))に青線で示したラマンバンド(245 cm^{-1})の強度を用いて作成したラマンイメージである。可視像(図3(a))とラマンイメージ(図3(d))が良く対応していることが分かる。また、CCD 検出器の2次元検出データイメージ(図3(b))においては、上から順に、辰砂部分、金属部分(顔料なし)、日本藍部分からのラマンスペクトルが、図3(a)の空間分布に対応して観測されていることが確認できる。当日の発表では、装置全体のクロストークや光が回折格子に上下方向から斜入射することによるイメージの曲がりとその補正についても述べる予定である。

【謝辞】 LCTF 方式の製作は、科学技術振興機構 革新技術開発研究事業(「文化財測定用携帯型ラマンイメージング・顕微赤外分光装置の開発研究」, 平成17-19年度)として推進された。次元圧縮方式の製作は、先端計測分析技術・機器開発事業「プロトタイプ実証・実用化プログラム」(「文化財等複合材料評価用ラマンイメージング装置の開発」, 平成21-23年度)として推進されている。

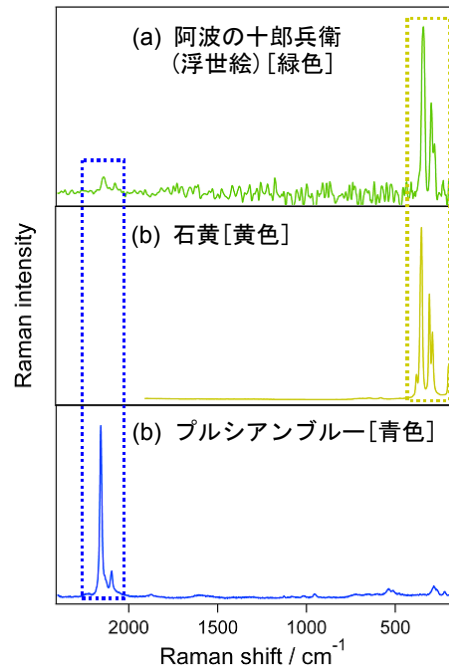


図2 (a)浮世絵「鏗鏘手練鍛の名刃 阿波の十郎兵衛」の緑色部分、(b)石黄、(c)プルシアンブルーのラマンスペクトル

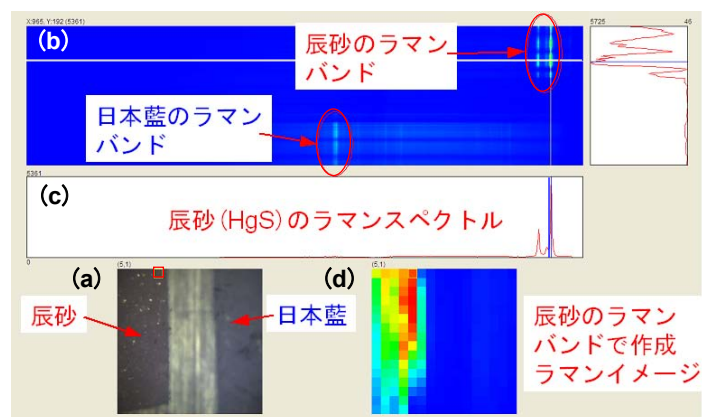


図3 次元圧縮方式のラマンイメージング装置(785 nm 励起)による測定データの例

1C08

Bleaching 信号からみたポリ 3 ヘキシルチオフェン薄膜の光励起ダイナミクス

(大阪市大院理*, CREST/JST**) ○鐘本勝一***, 安井基晃*, 小澄大輔***, 橋本秀樹***, 唐沢力*

【序論】 π 共役ポリマーはすぐれた電子機能・光機能を有し、かつ加工が容易であることから、次世代オプトエレクトロニクス材料として期待されている。特に、有機EL素子や光伝導素子など、半導体素子への応用が注目されている。それら π 共役ポリマーの中でも、ポリ 3 ヘキシルチオフェン（以下、P3HT）は、薄膜状態で自己組織的に層構造を形成することが知られ、FET材料としても注目されている [1]。さらに、P3HTは、一般のアモルファスポリマー薄膜内に存在する凝集相のモデルとしても捉えることが出来る。そのことから、P3HT薄膜の光励起ダイナミクスを明らかにすることは、 π 共役ポリマーの基礎物性を解明するために不可欠な課題である。本発表においては、P3HT薄膜に対して、cw励起および100fsパルス励起の光誘起吸収(PIA)分光を行った結果について報告する。特に、そのダイナミクスを調べるのに、PIAのBleaching成分に注目することが有効であることを示す[2]。

【実験】 ガラス基板上にP3HT-RRのクロロベンゼン溶液をスピコートして薄膜を作成し、各測定に用いた。定常的PIA(cwPIA)の測定では、励起光源にAr⁺レーザー(cw; 488nm)を、プローブ光源にタングステンランプを用いた。励起光を変調し、同期する透過光変化をロックイン検出した。過渡的PIA(fsPIA)では、100fsのチタンサファイアレーザーによる測定系を用いた。基本波(800nm)を分岐させ、一方を光パラメトリック増幅器で波長変換(480nm)させ励起光とし、もう一方はサファイア板に通し白色変換させプローブ光とした。実験は、室温で真空中もしくは窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】 cwPIA スペクトルを図1に示す。透過光が増える成分(Bleaching成分)と減る成分(吸収成分)が観測されている。1.2eV と 1.8eV 付近にみられる二つの吸収ピークは、過去に報告されたポーラロンキャリアの吸収遷移に一致し、ここでもポーラロンキャリアに由来すると考えられる。注目すべき特徴は Bleaching 信号にみられるスペクトル構造である。この Bleaching 信号はキャリアに転換される species の電子状態を反映するが、吸収スペクトルとは形状が異なる、三つの比較的シャープな遷移が観測されている。

続いて fsPIA スペクトルを図2に示す。吸収成分は弱いながらも、明瞭な Bleaching 信号が観測されている。時間経過につれて、

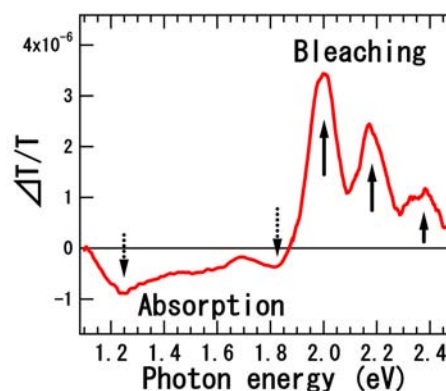


図1 P3HT の CW-PIA スペクトル

Bleaching スペクトルは、形状が変化するとともに、遷移エネルギーが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。次に、2.02eV における fsPIA 信号の時間変化を、図 3 に示す。信号は励起直後から速やかに減衰するが、10ps あたりから上昇に転じていることがわかる。FsPIA におけるこれらの結果は、薄膜内で励起状態の高エネルギー側から低エネルギー側への移動が起こっていることを示唆する。それと関連して、これまで、P3HT と類似した薄膜において、光励起発光が低エネルギー側に移動する migration が、数 10~200ps の時間領域で観測されることが報告されている[3]。そのことから、図 2 における Bleaching のスペクトル変化は、励起子の migration と関係していると考えられる。それは、光励起状態の大部分は、励起子として存在していることを意味している。

当日は、光励起ダイナミクスの詳細について報告する。

【参考文献】

- [1] H. Sirringhaus, et al., Nature **401**, 685 (1999).
- [2] K. Kanemoto, M. Yasui, D. Kosumi, A. Ogata, M. Sugisaki, T. Karasawa, I. Akai, and H. Hashimoto, Phys. Rev. Lett., **103**, 187402 (2009).
- [3] T. Kobayashi, J. Hamazaki, M. Arakawa, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui, Phys. Rev. B **62**, 8580 (2000).

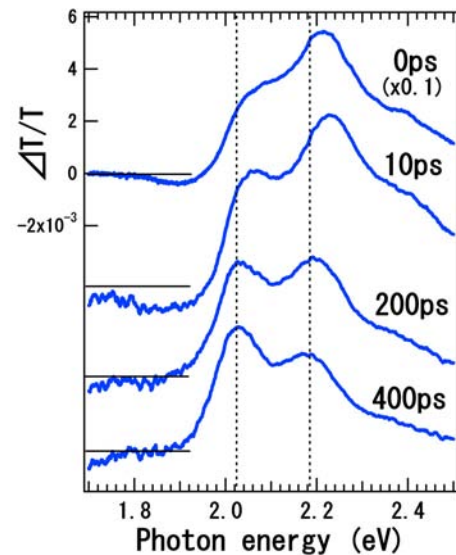


図 2 P3HT の fsPIA スペクトル。点線は 400ps のスペクトルのピーク位置を表わす

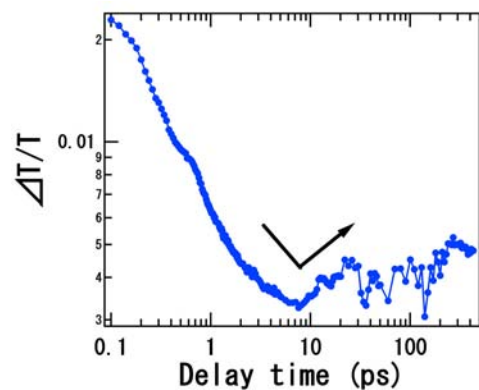


図 3 2.02eV における fsPIA スペクトルの時間変化。

Electron Separation and Relaxation Dynamics in Anatase-Rutile Coupled Photocatalysts: Dependence on Excitation Wavelength and Rutile Particle Size

Tao Chen and Koichi Iwata

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University / Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan

Titanium dioxide (TiO_2) is a typical and important photocatalyst that has been widely used in many photocatalytic reactions. Anatase and rutile are two major crystal phases of TiO_2 . For many photocatalytic reactions, anatase shows much higher activity than rutile. More interesting is a phenomenon observed by many groups that the anatase-rutile coupled TiO_2 photocatalysts usually show higher photocatalytic performance than either pure anatase or pure rutile. Spatial separation of charge carriers by electron transfer between anatase and rutile has been considered as the main reason to explain the synergistic effect of anatase and rutile, but the detailed mechanism of the interphasial electron transfer is still unclear and on debate.

In our previous work^[1], femtosecond time-resolved near-IR spectroscopy has been used to investigate the interphasial electron transfer in anatase-rutile coupled TiO_2 photocatalysts. After the excitation at 370 nm with a fs pulse, a broad absorption corresponding to the free conduction band electrons appears in pure anatase (particle size ~ 30 nm). These conduction band electrons show a fast trapping process and a slow decay component in a sub-picosecond time scale. The time-resolved spectra of a pure rutile (particle size ~ 100 nm) catalyst show strong negative absorption at wavelength shorter than 1330 nm and weak positive absorption at the longer wavelength range. The negative absorption is due to the stimulated emission and the positive absorption is ascribed to the conduction band electrons. The reason for the weak absorption of the conduction band electrons in this rutile catalyst is explained by the low absorption efficiency of the electrons in TiO_2 with a large particle size. For anatase-rutile coupled catalyst, both of the positive and the negative absorption appears. Because the positive absorption from the electrons observed on rutile is weak, the strong positive absorption observed in this anatase-rutile coupled catalyst is mainly due to the electrons in the anatase part. The decay dynamics of these electrons in the anatase part shows only one slow decay component. The fast trapping process observed on pure anatase is not observed on this catalyst. These results indicate the presence of fast electron transfer from rutile to anatase within 100 fs.

To further understand the electron transfer mechanism, dependence of the electron separation and relaxation dynamics in anatase-rutile coupled photocatalysts on the wavelength of the excitation and the particle size of rutile component has been studied in this work. Figure 1 shows the time dependence of the absorption change of anatase powders excited by 370 nm, 355 nm, and 300 nm fs pump pulses. The density of the initially photogenerated electrons changes depending on the excitation wavelength. The electron relaxation dynamics is sensitive to the electron density in the anatase particles. When the electron density increases, the ratio of the fast decay component and the slow decay component decreases. Figure 2 shows the time dependence of the absorption of 4:1 anatase-rutile powders excited by 370 nm, 355 nm, and 300 nm fs pump pulses. All of these decay curves show only one slow decaying component. The result is different from pure anatase for

the excitation at 370 nm or 355 nm, but similar to for the excitation at 300 nm. These results indicate that the driving force for the electron transfer is probably the different electron density in anatase and rutile particles. When the photon energy of the pump pulse is close to the band gap of anatase, the density of the photogenerated electrons in anatase is low and the density of the photogenerated electrons in rutile particle is relatively high. Hence, many electrons in rutile diffuse into anatase particles quickly. When the 300 nm pump pulse is used to excite this anatase-rutile catalyst, the electron densities in both of anatase and rutile particles are high. Therefore, the electron transfer between anatase and rutile particles is not observed in an obvious way.

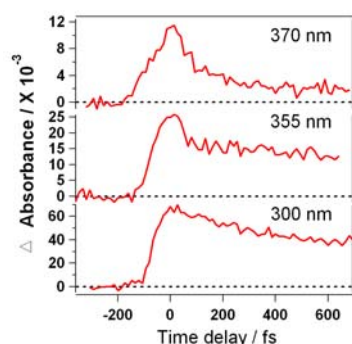


Figure 1 Time dependence of the absorption change of anatase powders excited by 370 nm, 355 nm, and 300 nm fs pump pulses.

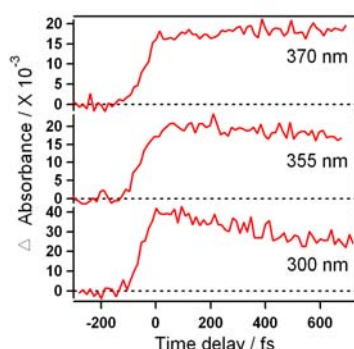


Figure 2 Time dependence of the absorption change of 4:1 anatase-rutile powders excited by 370 nm, 355 nm, and 300 nm fs pump pulses.

Sample	Apparent rate constant(min^{-1})
Anatase	0.22
Rutile (~100 nm)	0.09
4:1 Anatase-Rutile (R~100 nm)	0.27
10:1 Anatase-Rutile (R~100 nm)	0.30
Rutile (~15 nm)	0.04
4:1 Anatase-Rutile (R~15 nm)	0.24
10:1 Anatase-Rutile (R~15 nm)	0.32
Photolysis of MB	0.03

Table 1 Activities of TiO_2 photocatalysts on degradation of methylene blue.

To improve the electron transfer from rutile to anatase so as to increase the photocatalytic activity of anatase-rutile catalyst, one possible way is to decrease the distance for the electron transfer. It is expected that the efficiency of the electron transfer from rutile to anatase will increase with decreasing the particle size of rutile. To examine whether this anticipation is true or not, the same anatase was coupled with another rutile catalyst with a smaller particle size of ~ 15 nm. After the excitation at 370 nm with a fs pulse, a broad and strong absorption corresponding to the conduction band electrons appears in this rutile with the small particle size. These electrons do not decay in 800 fs. The 4:1 anatase-rutile (R~15 nm) coupled catalyst also gives a broad and strong absorption, and these electrons do not decay either in 800 fs. It is still difficult to judge whether the electron transfer efficiencies in anatase-rutile (R~100 nm) and anatase-rutile (R~15 nm) catalysts are similar or not. The studies on other anatase-rutile (R~15 nm) catalysts with different weight ratios of anatase and rutile are ongoing.

Table 1 compares the photocatalytic activities of different TiO_2 photocatalysts on degradation of methylene blue. Anatase shows a higher activity than rutile. The activities of anatase-rutile coupled catalysts are higher than anatase. The best synergetic effect is observed on 10:1 anatase-rutile (R~15 nm) catalyst. Though the activity of the small size rutile used in this study is low, 10:1 anatase-rutile (R~15 nm) catalyst shows the highest activity, which is possibly due to the high efficiency of the electron transfer from rutile to anatase in this catalyst.

Reference

[1] T. Chen and K. Iwata, The 90th annual meeting of the chemical society of Japan, 3D1-44, Higashi Osaka, (2010).

固体パラ水素中における非局在励起子の量子干渉制御

(分子研¹, 総研大²) ○香月 浩之^{1,2}, 岡野 泰彬¹, 大森 賢治^{1,2}

【序】 これまでの我々の研究¹⁻⁴において、気相中の孤立ヨウ素分子を対象とした波束干渉制御の研究を行ってきた。本研究では波束干渉制御の手法を量子凝縮系である固体パラ水素に応用し、凝縮系中の非局在励起子(vibron, roton)の量子干渉制御の可能性を探る。パラ水素とは、液体ヘリウム温度において $v=0, J=0$ の量子準位をとる水素分子であり、その波動関数の等方性により、基底状態において全く電気多極子モーメントを持たない。結果的に、凝縮系においても分子間の相互作用は非常に弱く、固体パラ水素の特徴として、振動回転状態はほぼ自由な多体系波動関数を用いて記述することができる。また、特に振動励起子に関してはそのエネルギーが 4150cm^{-1} と非常に大きく、周囲の熱浴とのカップリングが弱いため、非常に長い緩和寿命を持つことが知られている。このような系において、量子状態の制御を高精度に行うことができると、量子情報処理、量子古典境界の探索など様々な意味合いで重要な意義を持つ。

【実験】 図1に、実際の実験で使用した固体パラ水素結晶を示す。直径は 25mm 、長さは 8mm である。結晶は放射状に成長し、マクロなサイズにわたって単結晶構造をとっている。このような結晶を記述する $v=1$ 状態の波動関数は局在基底関数

$$|v_i=1\rangle = \prod_{j \neq i}^n |v_j=1, J=0\rangle |v_j=0, J=0\rangle$$

の一次結合で表すことができる。 i, j は水素分子を表すインデックスである。分子間には弱いけれども無視できない程度の分子間相互作用が存在し、そのハミルトニアンは

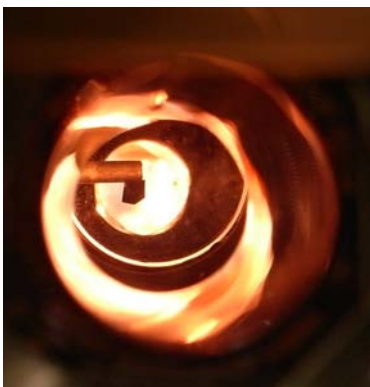


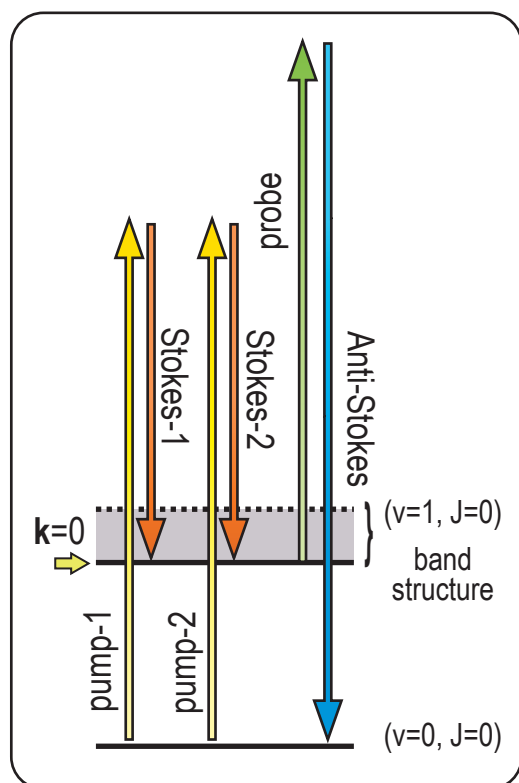
図1 固体パラ水素の写真
φ25xt8mmの銅セル中に作成

3次元のFrenkel励起子と同じ形をしている。振動の純粋励起状態($v=1, J=0$)の場合、分子間相互作用の結果として、振動励起状態はおよそ 3cm^{-1} の幅を持ったバンド構造をとる。本研究ではバンドの一番底にある $k=0$ の状態を励起して、基底状態との間にコヒーレントな重ね合わせの波束を作成し、さらに二つ目の波束と量子干渉をさせることにより、波束のコヒーレント制御を行った。 $v=1, J=0, k=0$ の状態は局在基底関数を用いて、

$$|v=1, J=0, k=0\rangle = \sum_i^N \frac{1}{\sqrt{N}} |v_i=1\rangle$$

と表される。実験には CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) の手法を応用し、干渉計を用いてパルス間隔を±10 アト秒の精度でされたポンプパルス対及びストークスパルス対を生成した (図 2 を参照)。Pump-1, Stokes-1 のパルス対で作成してから遅延時間 τ 経過後に二つ目の波束を作成し、最終的な波束の状態を probe パルス入射後の Anti-Stokes 光として計測した。

【結果】 二つの波束を作成する遅延時間 τ を掃引しながら、Anti-Stokes 光の強度を測定した場合、周期 8.03fs のシグナルが観測された。強度は通常の CARS の場合のほぼ 0~4 倍の間で変動しており、非常にコントラストの高い干渉が得られた。 τ を 100ps 程度まで増加させた場合でも、ほとんど干渉のコントラストは劣化せず、固体パラ水素中という凝縮系中の非局在化した励起状態を対象として、精度の高い干渉操作を数百 ps から 1ns 程度の比較的長い期間にわたって行うことが可能であることが実証された。



固体パラ水素中では振動励起のみではなく、回転の励起子 (roton) を生成することも可能であり、そうした複数の量子準位を対象とした干渉制御も可能である。詳細に関しては当日発表する。

図 2 干渉実験に用いたフリンジ分解 CARS 測定スキーム。

【参考文献】

1. H. Katsuki, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5189 (2010).
2. H. Katsuki, et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 103602 (2009).
3. H. Katsuki, et al., Science **311**, 1589 (2006).
4. H. Katsuki, et al., Phys. Rev. A, **76**, 013403 (2007).

パラ水素結晶中の CH_3F 分子 ν_3 バンドの量子カスケードレーザー分光

(東工大院・理工¹, National Research Council Canada²) A. R. W. McKellar^{1,2}, 溝口 麻雄¹, 金森 英人¹

【序】 CH_3F 分子 ν_3 バンドは 1048cm^{-1} をバンドオリジンとする全対称 C-F 伸縮振動であるが、極低温のパラ水素($p\text{-H}_2$)結晶中では残留オルソ水素($o\text{-H}_2$)と分子クラスター $\text{CH}_3\text{F}\text{-}(o\text{-H}_2)_N$ を形成し、 1040cm^{-1} 付近に $N=0$ から 12 までのクラスターに相当するピークが一本ずつほぼ等間隔に並ぶという特徴的なスペクトルを提示することが FTIR 分光によって報告¹⁾されている。このことは $p\text{-H}_2$ より強い分子間力を有する $o\text{-H}_2$ が数の上では 10^{-4} しか存在しないものの、大きな極性(2.3 Debye)を有する CH_3F と優先的にクラスターを形成するものと解釈されている。しかしながら、そのスペクトルが等間隔に現れる理由やクラスターの分子構造については何も解明されていない。我々はこの ν_3 バンドのユニークなスペクトルは $p\text{-H}_2$ 結晶の特徴である量子固体としての性質を反映したものであることを想定し、濃度、温度等の実験パラメーターを振り、その変化をピークの強度パターンのみならず、スペクトル線型の変化や微少サテライトピークを詳細に観測することによって、その本質の解明を目指すこととした。また、 $p\text{-H}_2$ 結晶中の CH_3F の回転運動については格子定数の関係から分子軸周りは自由回転できるので、 $K''=0$ と 1 からの平行遷移を分離して観測できれば、 CH_3F 側のオルソ・パラ状態を含めた議論が期待できる。これらの観測を実現するために、量子カスケード(QC)レーザーを用いた高感度高分解分光法を導入した。実際、実験を始めてみると、用いた QC レーザー高出力特性によって、スペクトルの可逆な漂白作用(bleaching)という新たな現象を見いだした。

【実験】 $\text{CH}_3\text{F}/p\text{-H}_2$ 結晶の作成装置は以前 CO 分子の実験²⁾で用いたものと同じである。BaF₂ 基板上に吹き付け法で $[\text{CH}_3\text{F}] = 0.4 \text{ ppm}$, $[o\text{-H}_2] = \sim 100 \text{ ppm}$ の数 mm 厚の薄膜状の結晶を作成し、瞬間的に 7 K まで温度を上昇させるアニーリング処理によって hcp 構造とした後に、温度を低温限界の 1.8 K に結晶を維持して分光測定を行った。用いた QC レーザー (Hamamatsu:L10195) は室温で $1036\text{--}1042\text{cm}^{-1}$ の範囲を出力 30mW で単一モード連続発振するものである。人為的なスペクトル線型の歪を排除するために無変調の直接吸収法を採用したが、光源ノイズは極めて少なく吸収強度も数 10% と強いので十分な S/N のスペクトルをオシロスコープ上で実時間観測することができた。波長のキャリブレーションには周波数標準気体スペクトル、及び etalon からの周波数マーカを同時にデジタルオシロスコープ上で取り込んだ。

【結果】 観測を始めてすぐに、オシロスコープ上でモニターしている吸収線が次第に弱くなっていくことに気がついた。いわゆる光照射による漂白効果である。光密度は $1\text{mW}/\text{mm}^2$ の条件であった。以降、積極的に漂白作用、あるいは hole burning を目的とする実験以外は、QC レーザーを 100 分の 1 以下に減光してプローブ光とした。図 1 は結

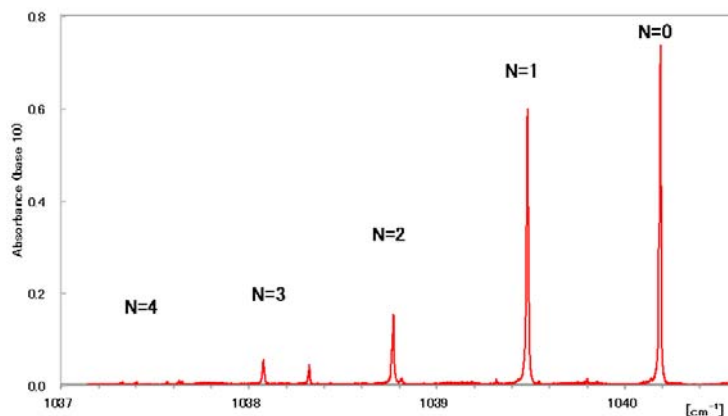


図 1 $\text{CH}_3\text{F}\text{-}(o\text{-H}_2)_N$ クラスターの ν_3 バンド吸収スペクトル

晶作成直後に観測した全体のスペクトルであるが、FTIR で報告されていた $N=0, 1, 2, 3$ シリーズの周辺にも多数の微弱なサテライトピークが存在している。これらのピークは後述の図3のスペクトルにも認められるように周波数再現性があり、 N =整数のメインピークと同様の線幅 $0.006 \sim 0.008\text{cm}^{-1}$ のローレンツ関数として観測されることから、これらのピークも結晶中の $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_N$ の安定構造に対応するものと考えられる。

○スペクトルにプローブ光の偏光依存性は見られなかった。これは $p\text{-H}_2$ 結晶の c 軸対称性を持つ結晶場に依って量子化されていた CO 分子の回転運動とは異なる結果である。

○作成直後の結晶では $N=0, 1, 2, 3$ の全てのメインピークにおいて red wing shoulder が観測された。

図2 (上) の $N=0$ ピークの関数フィッティングの結果で示されるように、分離した強い方を $K'=0 \leftarrow K''=0$ 、 0.0077cm^{-1} 低波数側の弱い方を $K'=1 \leftarrow K''=1$ 遷移と帰属した。この分裂幅は気相中での回転定数 ($A_1 - A_0$) の値 -0.0098cm^{-1} に相当するもので、値が 20% 程減少していることは振動励起による分子構造の変化が結晶中では気相より抑制されることを示している。図2 (下) にはスペクトルの時間経過を示した。この結果からは始めは 20% の強度があった $K=1$ のピークが時間と共に減少し、その分、 $K=0$ のピークが補填されている様子が分かる。 $K=1$ のピークの減衰速度からオルト-パラ変換の時間が数時間のオーダーであることが分かる。

○漂白作用あるいは hole burning : 波長を特定のピークに固定して高強度の QC レーザーを照射後、微弱光条件に戻してスペクトルを観測すると、ピークの消失、及び補填のダイナミクスをモニターすることができる。一旦、呼応するピークの組を見つけると、ピーク間で可逆的に強度のやり取りを起こすことができる。図3にその例を示す。この結果は分子クラスターのある安定構造から別の安定構造への構造変化を光で可逆的に制御できることを示している。

【考察】以上の結果から、観測されたピークは CH_3F の周りに配置する複数の $o\text{-H}_2$ がどの近接格子サイトを占めているかを表していると考えられる。したがって、光照射によるピークの強度変化を追跡することは特定の初期配置状態を設定して、 $o\text{-H}_2$ の CH_3F 周りの配位ダイナミクスを調べることができる有力な実験手段を手にしたと言える。

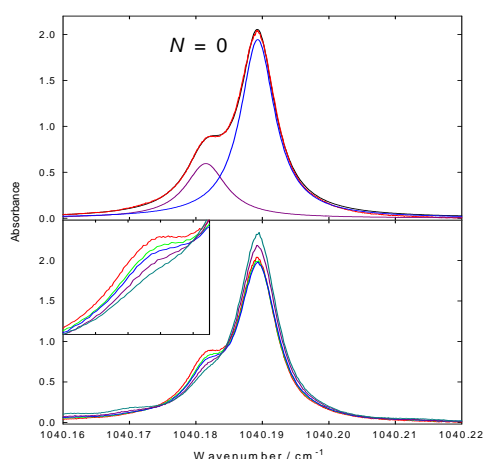


図2 拡大した $N=0$ ピーク。(上) Lorentzian fitting 結果。(下) 赤、緑、藍、紫、青の順に結晶作成から 0, 0.4, 0.7, 3, 6 時間後に測定したスペクトル

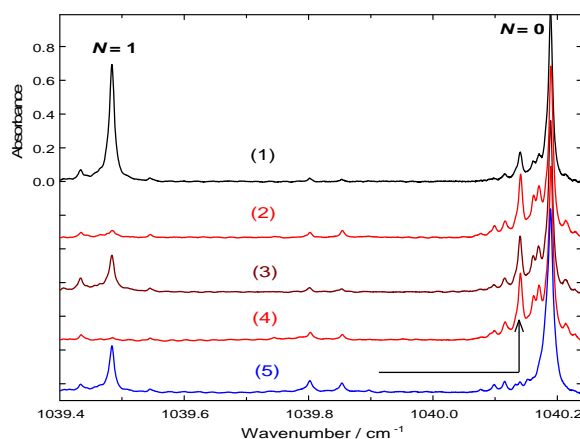


図3 (1)bleaching 前。(2) $N=1$ @ 1039.48cm^{-1} のピークを bleaching 後 : $N=1$ が消失し、 $N=0$ のサテライトピーク @ 1040.14cm^{-1} は増加 (3) 25 分間放置後 : $N=1$ が 30% 回復している。(4) $N=1$ のピークを再 bleaching 後 : 完全に消失。(5) サテライトピーク @ 1040.14cm^{-1} を bleaching 後 : $N=1$ が復帰している。

- 1) K. Yoshioka and D.T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)
- 2) N. Toda, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Chem. Phys. **132**, 234504 (2010)