

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

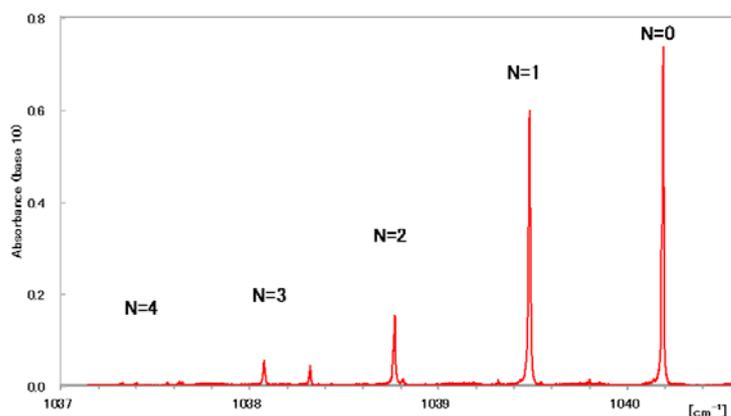


図 1 $\text{CH}_3\text{F}\text{-}(o\text{-H}_2)_N$ クラスターの ν_3 バンド吸収スペクトル

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。

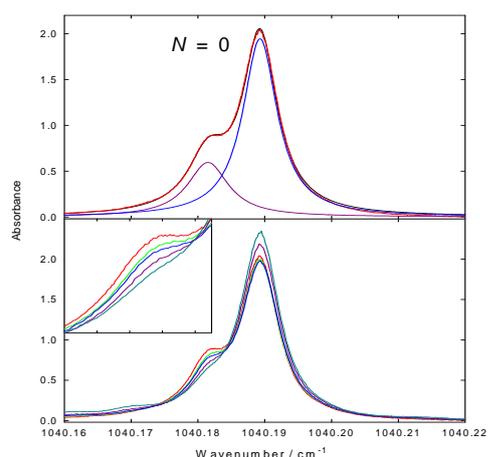


図2 拡大した $N=0$ ピーク。(上) Lorentzian fitting 結果。(下) 赤、緑、藍、紫、青の順に結晶作成から 0, 0.4, 0.7, 3, 6 時間後に測定したスペクトル

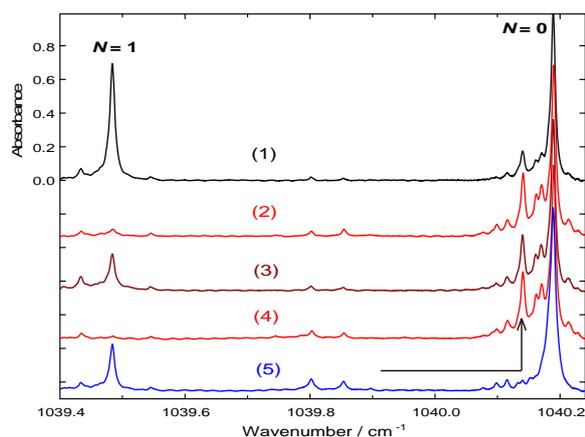


図3 (1)bleaching 前。(2) $N=1$ @ 1039.48cm^{-1} のピークを bleaching 後 : $N=1$ が消失し、 $N=0$ のサテライトピーク @ 1040.14cm^{-1} は増加 (3) 25 分間放置後 : $N=1$ が 30% 回復している。(4) $N=1$ のピークを再 bleaching 後 : 完全に消失。(5) サテライトピーク @ 1040.14cm^{-1} を bleaching 後 : $N=1$ が復帰している。

- 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)