

赤外-赤外2重共鳴分光法による $para$ - $H_2$ 結晶中の $CH_3F-(ortho-H_2)_n$ クラスターモデルの検証(岡山大院・自然<sup>1</sup>, 東工大院・理工<sup>2</sup>) 宮本 祐樹<sup>1</sup>, 溝口 麻雄<sup>2</sup>, 金森 英人<sup>2</sup>IR-IR double resonance experiment of  $CH_3F-(ortho-H_2)_n$  clusters in solid  $para$ - $H_2$   
(Okayama Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Inst. Tech.<sup>2</sup>) Y. Miyamoto<sup>1</sup>, A. Mizoguchi<sup>2</sup>, H. Kanamori<sup>2</sup>

【序】極低温パラ水素( $J=0; p-H_2$ )結晶中は量子固体としての性質を持つ、非常に優れたマトリクス結晶として知られている。その結晶の中に電気双極子モーメント 2.3 Debye の  $CH_3F$  分子をドーブすると、残留不純物として存在するオルソ水素( $J=1; o-H_2$ )は $p-H_2$ より強い分子間力を持つために優先的に  $CH_3F$  分子と結びつき、図1に示すような分子クラスター $CH_3F-(o-H_2)_n$ を形成するとされている。このことは FTIR 分光によって観測された  $CH_3F$  分子の全対称 C-F 伸縮振動 $\nu_3$ モードのスペクトル<sup>1)</sup>が示す、 $n=0$ から 12 までのクラスターに相当する 13 本のピークがほぼ等間隔に並ぶという特徴的なスペクトルパターン(図3左参照)に基づいている。

我々は赤外量子カスケード(QC)レーザー分光を用いた高分解能分光法によって、この特徴的なスペクトルの詳細を観測したところ、この分子クラスターに相当するスペクトルピークがフォトクロミズムを示すことを発見し、固体中のクラスター構造の動的な振る舞いを光で可逆に制御できることを実証した<sup>2)</sup>。さらに、この分子クラスターにおける $\nu_3$ バンドのユニークな特性を説明するために、 $p-H_2$ 結晶の特徴である量子固体としての性質を反映したクラスターモデルを模索しているが、 $\nu_3$ 以外の振動バンドではこのような特徴的なスペクトル構造が観測されていない(図3右参照)ことが、このモデルの適用性を限定的なものとしていた。本研究では赤外-赤外の二重共鳴の手法を導入し、 $\nu_3$ モードにおけるフォトクロミズム効果をそれ以外の振動モードで同時モニター観測することによって、この系の特殊性の背景にある量子効果の解明を目指した。

【実験】実験配置図を図2に示す。 $CH_3F/p-H_2$ 結晶の作成装置は従来の CO 分子の実験<sup>3)</sup>で用いたものと同じである。BaF<sub>2</sub>基板上に吹き付け法で $[CH_3F]=0.4$  ppm、 $[o-H_2]=\sim 100$  ppmを含むパラ水素の薄膜状(約 3mm厚)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 構造に相転移させた後に、温度を 1.8 K に維持して分光測定を行った。赤外分光光源としては、3 $\mu$ m 帯の cw-OPO レーザー (EMS : Spectostar) および、9  $\mu$ m 帯の QC レーザー

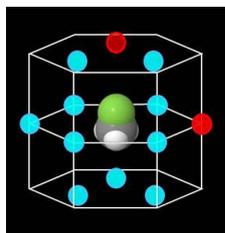


図1 hcp 構造の  $p-H_2$  結晶中の  $CH_3F$  と最近接サイトに入った  $o-H_2$  (赤玉)。この図は  $CH_3F-(o-H_2)_n$  において、 $n=2$  のクラスターに対応する。

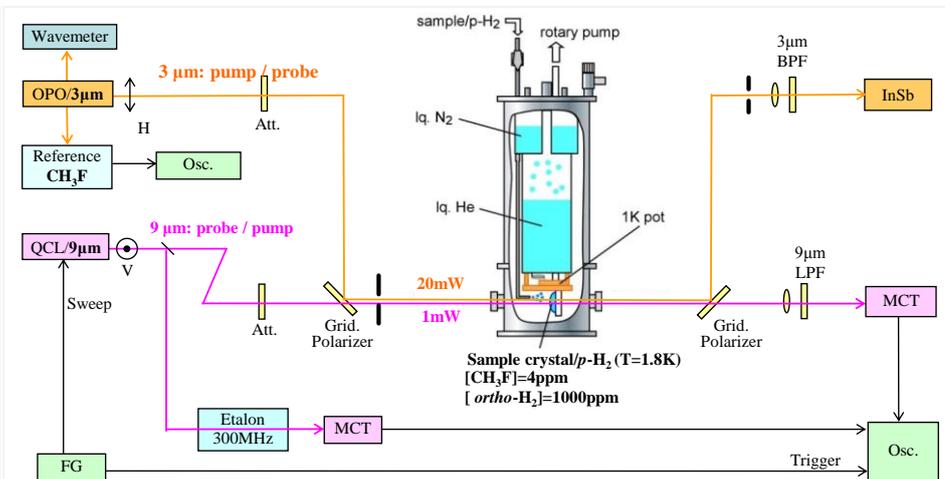


図2 赤外2重共鳴実験配置図：3 $\mu$ mと9 $\mu$ mレーザーのpumpとprobeの役割は交代可

(Hamamatsu:L10195)を用いた。いずれも周波数掃引が可能であり、Pump 光と Probe 光の役割を交代させることができる。偏光を直行させた2つの赤外レーザービームをグリッド偏光子を用いて同軸に重ね、結晶を通過後、再び偏光子で分離して、それぞれの検出器で検出した。ビームの直径は結晶上で約5mmとした。

【結果】図3に、本実験で調べた3つの振動モードのエネルギー項値と FTIR スペクトル<sup>4)</sup>を示す。

○ $v_3$ モード励起、 $v_1, 2v_5$ モードでモニターする実験

図4[上]は出力を1 $\mu$ Wまで減衰させた9 $\mu$ mレーザーで測定した $v_3$ バンドの初期状態のスペクトルで、赤で示されるように $n=0$ と1のクラスターピークがほぼ同じ強度の Lorentzian として観測されている。次に9 $\mu$ mレーザーの出力を1mWに上げ、 $n=1$ ピークの波長に固定したまま10秒間照射する。その直後に再び9 $\mu$ mレーザーの出力を1 $\mu$ Wに下げてモニターしたスペクトルでは、 $n=1$ のピークの95%が消失する bleaching 効果が観測される一方、 $n=0$ のピークは相補的に強くなっている様子が観測されている。これは $n=1$ クラスターが $n=0$ クラスターに移行したことを意味する。この変化を3 $\mu$ mの $2v_5$ モードで同時モニターしたものが下図である。前後でのスペクトルの変化は、 $v_3$ モードでの $n=1$ から $n=0$ への移行を反映するものであり、青で示す差スペクトルに現れた単一 Lorentzian ピークは $n=1$ のピークに相当すると解釈できる。この結果から $2v_5$ モードの初期スペクトルも2つのコンポーネントからなり、 $v_3$ モードのスペクトルと同じ重みの $n=1$ と $n=0$ のスペクトルの重ね合わせとなっていることが確認できた。ただし、各ピークのスペクトル線幅は $v_3$ モードと比較して5倍太く、また $n=1$ のポジションシフトの方向は逆である。同様の結果は $v_1$ モードの同時モニター観測でも再現された。

○ $v_1$ モード励起、 $v_3$ モードでモニターする実験

3 $\mu$ m側の $v_1$ 、および $2v_5$ モードにおいて、一つのクラスターピークに相当する場所をレーザー励起した場合には、出力を Lorentzian 幅の比以上の20mWとした場合においても、bleaching 効果は観測されなかった。一方、9 $\mu$ m側で同時モニターした $v_3$ スペクトルには、結晶全体を昇温したときに相当するような変化が現れた。

【考察】パラ水素結晶中の $\text{CH}_3\text{F}$ の $v_3$ モードのみで観測されていた特異的なスペクトルパターンはその他の振動モードにおいても存在し、 $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ クラスター共通の性質であることを確認した。しかしながら、そのスペクトル幅やポジションシフトには強い振動モード依存性があり、パラ水素結晶中の分子クラスター構造のダイナミクスを解明するための重要な情報を提示している。

1) K. Yoshioka and D.T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)

2) A. McKellar, A. Mizoguchi, H. Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 11587 (2011), J. Chem. Phys., **135**, 124511 (2011)

3) N. Toda, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Chem. Phys. **132**, 234504 (2010)

4) 宮本祐樹, 百瀬孝昌, 金森英人, 分子科学討論会 (2012) 2D18

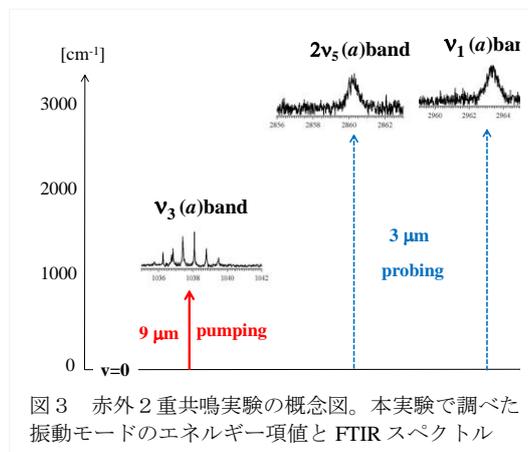


図3 赤外2重共鳴実験の概念図。本実験で調べた振動モードのエネルギー項値と FTIR スペクトル

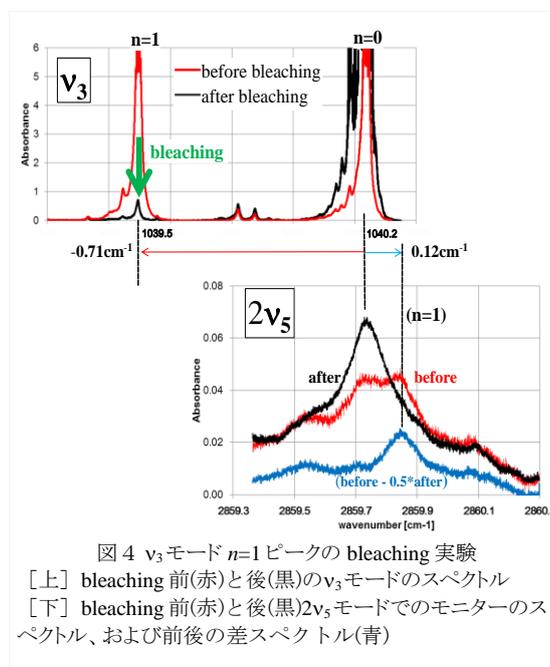


図4  $v_3$ モード $n=1$ ピークの bleaching 実験  
[上] bleaching 前(赤)と後(黒)の $v_3$ モードのスペクトル  
[下] bleaching 前(赤)と後(黒) $2v_5$ モードでのモニターのスペクトル、および前後の差スペクトル(青)