

FTIR 吸収スペクトル線形解析による *para*-H₂ 結晶中の
CH₃F-(*ortho*-H₂)_n クラスターモデルの検証

(岡山大院自然¹, ブリティッシュコロンビア大化学², 東工大院理工³)

宮本 祐樹¹, 百瀬 孝昌², 金森 英人³

Validation of a cluster model by lineshape analysis of FTIR absorption
spectra of CH₃F-(*ortho*-H₂)_n clusters in solid *para*-H₂.

(Okayama Univ.¹, The Univ. of British Columbia², Tokyo Tech.³)

Yuki Miyamoto¹, Takamasa Momose², Hideto Kanamori³

【序】マトリクス分光法は不安定な化学種などを不活性な低温固体中に捕捉し分光する手法である。しかし、従来の希ガスマトリクスでは、捕捉分子とマトリクスの相互作用が強く、高分解能分光によって分子間相互作用などの詳細な情報を得ることは難しかった。一方、固体パラ水素や超流動ヘリウム液滴といった量子マトリクスを用いることで高分解能分光が可能であることが知られており、近年、多くの研究がなされている。

CH₃F-(*ortho*-H₂)_n ($n = 0, 1, 2, 3 \dots$) は固体パラ水素中で多くの研究がなされているクラスターである¹⁾⁻³⁾。CH₃F は大きな電気双極子を持つため、固体パラ水素中で不純物として含まれるオルソ水素とクラスターを形成し、 ν_3 バンド (C-F 伸縮) に特徴的な等間隔に並んだスペクトルを示すことが知られている。その強度比はサンプル中のオルソ濃度に依存し、それぞれのピークが n の異なるクラスターに対応する。一方で他のバンドにはこのような構造は観測されておらず、これらのクラスターの詳細については未だ良く理解されていない。本研究では、 3000cm^{-1} の領域に観測される ν_1 、 $2\nu_5$ および ν_4 バンドに着目し、その赤外吸収線形を解析することで、この系の理解を深めることを目的とした。

【実験】固体パラ水素サンプルはクライオスタット中で 3.6K まで冷却された BaF₂ 基板に、およそ 10ppm の CH₃F を含むパラ水素ガスを吹きつけて作成した。オルソ水素濃度の異なる三種のサンプルを用意し ($250, 3900, 5500\text{ppm}$)、それぞれの赤外吸収スペクトルを FTIR 分光器 (Bruker IFS-120HR) により測定した (分解能 0.1cm^{-1} または 0.015cm^{-1})。

【結果・考察】以下の図に観測されたスペクトルを示す。 ν_3 バンドの構造がオルソ濃度により変化し、高濃度ほど重心が低波数側にシフトしている。これらの鋭いピーク (線幅はおよそ 0.02cm^{-1}) がそれぞれ一つの n に対応しており、 n が大きくなるほど遷移周波数が小さくなっている。一方

で 3000cm^{-1} 領域に観測された3つのバンドは、これまでの報告同様に分裂した構造を持たず、非対称で線幅の広い吸収を示した。しかしオルソ濃度の増加に従い、その重心が高波数側にずれていくことがわかった。そこで、各濃度の結晶における ν_3 バンドで観測されたクラスターピークの強度が他のバンドでも共通であると仮定し、線幅と周波数シフト量をアジャスティングパラメータとして最小二乗法でフィッティングしたところ、3つのバンドの線形をうまく再現できることがわかった (図の赤線)。これはこれら3つのバンドも ν_3 バンドと同様に $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ のそれぞれの吸収からなることを示唆している。得られた線幅は ν_3 バンドに比べて一桁以上大きく、また周波数シフトは向きが逆で小さかった。さらに ν_1 と $2\nu_5$ バンドの強度比から、これらのバンド間のフェルミ共鳴による混合の大きさを見積ったところ、およそ気相における値と同等であった。

以上の結果は、フォトクロミズム実験⁴⁾によっても確認されており、本研究によって提示されているクラスターモデルの妥当性を示している。本研究で得られた線幅や周波数シフトのモード依存性はこれらのクラスターの量子固体中での振る舞いについての重要な情報であると言える。

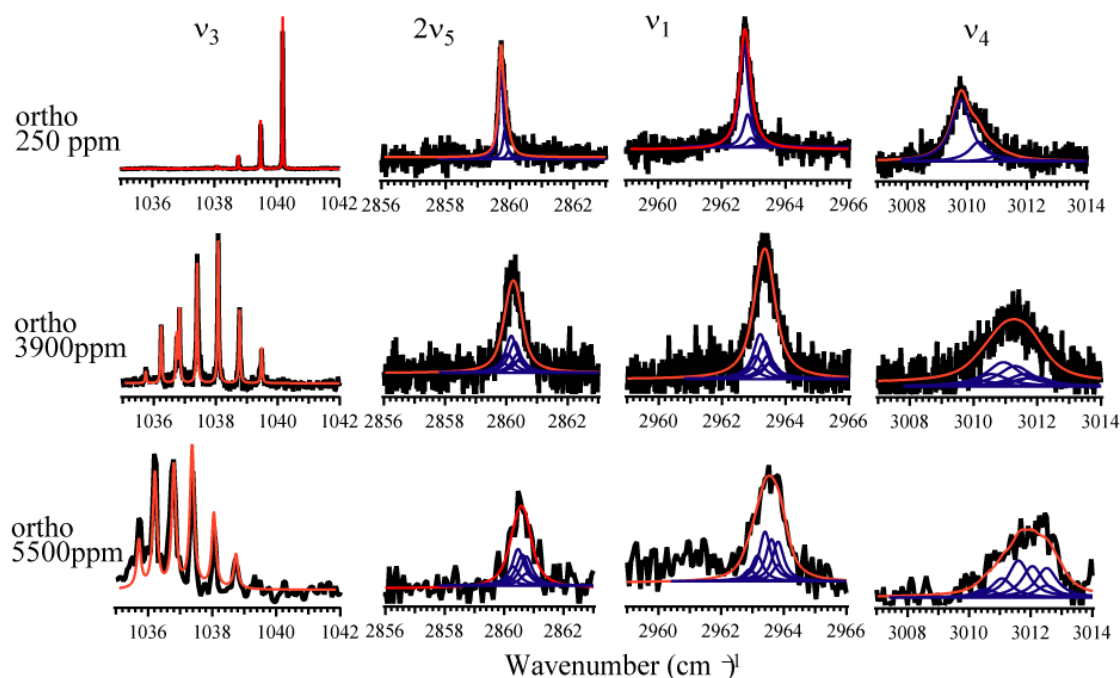


図 固体パラ水素中 $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ の赤外吸収スペクトル。黒線が観測されたスペクトル。赤線は最小二乗法によるフィッティング。青線はフィッティング結果をそれぞれのクラスター成分ごとに示したものの。

- 1) K. Yoshioka and D.T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)
- 2) Y.-P. Lee, Y.-J. Wu and J. T. Hougen, J. Chem. Phys. **129**, 104502 (2008)
- 3) A. McKellar, A. Mizoguchi, H. Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 11587 (2011), J. Chem. Phys., **135**, 124511 (2011)
- 4) 宮本祐樹, 溝口 麻雄, 金森英人, 分子科学討論会 (2012) 2D17