

## 動的中赤外 QC レーザー分光法による $p$ - $H_2$ 結晶中の $CH_3F$ クラスターの研究 (東工大院理工) ○川崎博之・溝口麻雄・金森英人

Dynamics of  $CH_3F$ -(ortho- $H_2$ ) $_n$  clusters in solid para- $H_2$  crystal studied by pump and probe spectroscopy using two cw-Quantum Cascade lasers.

(Tokyo Institute of Technology) ○Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

【序】液体ヘリウム温度においてパラ水素( $p$ - $H_2$ ) は  $v=0, J=0$  の量子準位を取るため、その波動関数の等方性により、全く電気多極子モーメントを持たない。そのため極低温パラ水素結晶中は量子固体としての性質を持ち、周辺の分子と相互作用を持たない優れたマトリックス媒体として知られる。その媒体の中に電気双極子モーメント 2.3Debye の  $CH_3F$  分子をドーピングすると、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に基づいている<sup>1)</sup>。本研究室ではそれらの特徴的なスペクトルに対して、cw-量子カスケードレーザー(QCL)を用いた高分解能分光法を用いることで、スペクトルは単一の波形ではなく、多数のサテライトピークを持つことを明らかにした<sup>2)</sup>。また、クラスターピークに 10 mW 程度の光を照射したとき、数秒でそのスペクトルが消失するフォトクロミックな現象も報告した<sup>3-4)</sup>。今回、我々はこの特色を利用し、これらのピークに対して二台の QCL を用いたポンプ-プローブ実験を行い、スペクトルの強度の時間変化を観測することで、各ピークの帰属を考察することを目的とした。

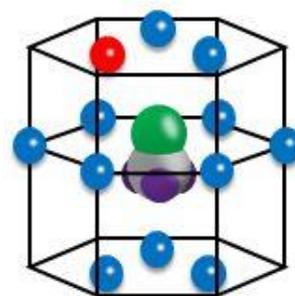


図 1 hcp 構造の  $p$ - $H_2$  結晶中の  $CH_3F$  と最近接サイトに入った  $o$ - $H_2$  (赤玉)。この図は  $CH_3F$ -( $o$ - $H_2$ ) $_n$  において、 $n=1$  のクラスターに対応する。

【実験】サンプルは  $p$ - $H_2$  ガス(残留  $o$ - $H_2$ :  $\sim 100$  ppm)に  $CH_3F$  を 1 ppm 程度混入し、2K に冷却した基盤上に吹き付けて結晶成長させたものを、7 K でアニーリングした。 $CH_3F$  の  $\nu_3$  バンドに対して、二台中赤外 QCL を用いた。 $n=1$  のクラスターピーク( $1039.48\text{ cm}^{-1}$ ) に対し一台の QCL(出力: $\sim 10\text{ mW}$ )をポンプ光として照射し始めると同時に、出力  $10\text{ }\mu\text{W}$  以下に減衰させたもう一台の QCL で広範囲 ( $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ ) をプローブした。照射中のスペクトルの時間変化はオシロスコープの画面をビデオ撮影することにより得た。

【結果と考察】図 2 に示すように、 $n=1$

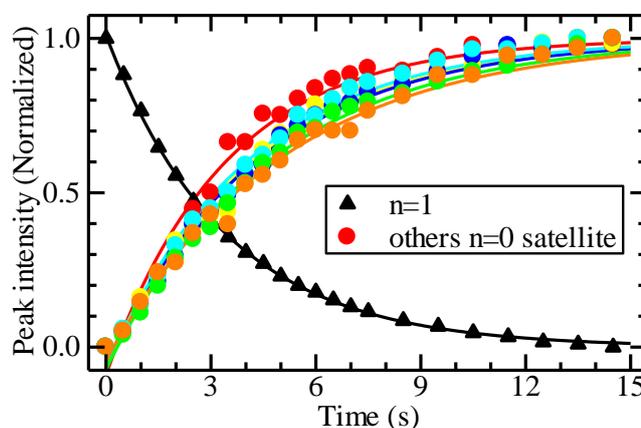


図 2 パンプ光吸収による各ピーク強度の時間変化

のピークを十分な時間パンプしたとき、 $n = 1$  の減少に伴い、 $n = 0$  のピーク ( $1040.19 \text{ cm}^{-1}$ ) 近傍に存在する複数のサテライトが強度を増した。サテライトの各ピークはほぼ同じ時定数を持って増加していることから、これらの複数のサテライトピークは類似するクラスター構造に起因すると考えた。そこで我々は、 $n=0, 1, 2$  の各ピーク近傍に存在するサテライトシリーズに対し、一つのフィッティング関数を用いてフィッティングを試みた。図 3 に示すように  $n = 0$  と帰属されているピーク周辺のサテライトは主に 8 本存在し、その内の 6 本が  $n = 0$  の低エネルギー側に観測された。サテライトの各ピークには  $n'$  という記号を用いるとすると、 $n' = 3$  のピークにはその低波数側に小さな肩があり、これは以前 McKellar により報告された  $\text{CH}_3\text{F}$  のメチル基の等価水素核によるオルト ( $K=0$ ) とパラ ( $K=1$ ) による構造と酷似している。このことからすべての  $n'$  のピークについても同様に、オルトとパラのセットになっているとしてフィッティングを行った。このとき、オルトとパラの強度比 (面積比) は共通の値となると仮定し、以下に示すローレンツ関数を用いた。

$$f(\omega) = \sum_{i=0}^8 \left[ \frac{A_i}{(\omega - \omega_i^o)^2 + (\gamma_i^o)^2} + \frac{B_i}{(\omega - \omega_i^p)^2 + (\gamma_i^p)^2} \right]$$

ここで、ローレンツ関数の第一項は  $o\text{-CH}_3\text{F}$ 、第二項は  $p\text{-CH}_3\text{F}$  に対するラインプロファイルで、 $A_i, B_i, \gamma_i^o, \gamma_i^p$  で決定される面積比が一定になる条件を加えた。図 3 に  $n = 0$  のサテライトラインに対するフィッティングの結果を示す。最小二乗解析の残差はピークの強度に対して  $1/100$  以下とすることができた。サテライトシリーズ ( $n'$ ) のピークはメインシリーズ ( $n$ ) とは異なり、一定の間隔では現れてはいない。またメインシリーズの場合のシフト量  $\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$  に比べ、シフト量が  $\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$  と小さい。強度に関してもサテライトの  $n' = 3$  のピークが他の  $n'$  のピークに比べ大きいことから、マジック数的な安定配置が存在しているのではないかと考えられ、ポアソン分布的な強度分布を持つメインシリーズとは性質が異なる。そして、同じ関数を  $n = 1$  や  $2$  のサテライトシリーズに対してもフィッティングを行い、 $n = 0$  同様、上記の性質を示すことが確認された。以上のことから、サテライトラインは最近接第二層 (6 個の等しい配置を持つ) の  $o\text{-H}_2$  の数に依存するクラスター構造の可能性が示唆される。

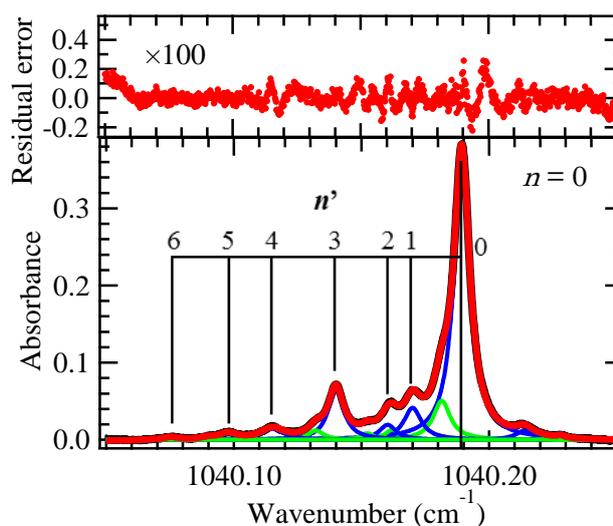


図3 パンプ直後の  $\text{CH}_3\text{F}(o\text{-H}_2)_{n=0}$  のスペクトル及びローレンツ関数を用いたフィッティング結果。上は観測したスペクトル (青と緑のローレンツ関数はそれぞれ  $\text{CH}_3\text{F}$  のオルトとパラに対応)。下はシミュレーションの残差 (スケールを 100 倍に拡大)

- 1) K.Yoshioka, D.T.Anderson, J. Chem. Phys. 119, 4731 (2003)
- 2) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, J. Chem. Phys. 135, 124511 (2011)
- 3) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 11587 (2011)
- 4) 宮本祐樹, 溝口麻雄, 金森英人, 分子科学討論会 (2012) 2D17