

## QC レーザーを用いた赤外光励起による $p\text{-H}_2$ 結晶中の $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ システムの動的挙動の研究

(東工大院理工) ○川崎博之・溝口麻雄・金森英人

Dynamic behavior of  $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$  system of  $p\text{-H}_2$  crystal by infrared light excitation using QC laser

(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( $p\text{-H}_2$ )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 2.3 Debye の  $\text{CH}_3\text{F}$  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( $J=1; o\text{-H}_2$ )は  $p\text{-H}_2$  より強い分子間力を持つために優先的に最近接サイトで  $\text{CH}_3\text{F}$  分子と結びつき、図 1 に示すような分子クラスター  $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n [n=0,1,2..]$  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  $\text{CH}_3\text{F}$  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 cw-量子カスケード(QC)レーザーを用いることによって、これまでにフォトクロミック現象<sup>2)</sup>、 $\text{CH}_3\text{F}$  のオルト-パラ状態の分離<sup>3)</sup>、上記のメインピークの近傍に存在する多数のサテライトピーク<sup>4)</sup>について見いだしてきた。特に各メインピークの低波数側に現れる 6 本のサテライトピークが各メインピークに共通するシリーズとして認識できることから、第 2 近接サイトに存在する  $o\text{-H}_2$  とのクラスターに対応するのではないかという仮説を立てた。しかしながら、メインピークの高波数側に存在するサテライトピークの存在等、このモデルでは説明できない現象もあった。今回、我々はこのモデルを実験的に検証するために、パンプ-プローブ実験を導入し、各ピークの動的挙動を詳細に調べた。

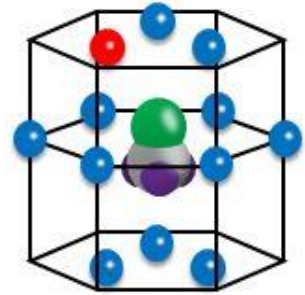


図 1 hcp 構造の  $p\text{-H}_2$  結晶中の  $\text{CH}_3\text{F}$  と最近接サイトに入った  $o\text{-H}_2$ (赤玉)。この図は  $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$  において、 $n=1$  のクラスターに対応する。

**【実験】**サンプルは  $p\text{-H}_2$  ガス(残留  $o\text{-H}_2$ : ~100 ppm)に  $\text{CH}_3\text{F}$  を 1 ppm 程度混入し、2K に冷却した基板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。 $\text{CH}_3\text{F}$  の  $\nu_3$  バンドに対して、中赤外 QC レーザーを用い測定を行った。パンプしたいピークに共鳴させた QC レーザー(出力:~10 mW)を照射し、数秒後にアッテネーターを用いて出力 10  $\mu\text{W}$  以下に強度を減衰させ、 $n=0\sim 2$  のクラスターピークを含む広範囲 (~1  $\text{cm}^{-1}$ ) をプローブした。

**【結果と考察】**図 2(a)に示すように、 $n=0$  (1040.19  $\text{cm}^{-1}$ )近傍のサテライトピーク ( $n'$  で示す) の  $n'=6\sim 4$  を順にパンプした場合、基本的にパンプしたピークだけが順に消失していく結果が得られた。このような独立した消失過程は各ピークがある単一のクラスター構造と 1:1 対応していることの証拠と考えた。一方で  $n'=3$  をパンプすると、図 2(b)に示すように、

$n'=2$  や  $1$ 、さらにはメインピークの高波数側に存在する  $n'=-1$  で示すピークが同時に減少した。今までは、パンプ過程によって消失したピーク強度が相補的に別のピークの強度増加として現れることは、フォトクロミックな現象として認識してきたが、このように複数のピークが連動して減少する挙動を観測したのは、今回が初めてである。これは単一クラスター構造・単一ピークという今までの前提を覆すものである。第2近接クラスターモデルの観点からは、同一シリーズとしている  $n'=3$  と  $n'=4,5,6$  が異なる挙動を示す理由が必要となる。

そこで、あらためて  $n=1$  のメインピークのパンプ過程によって引き起こされる  $n=0$  のサテライトピークの強度の変化を詳細に観測することにした。結果は図3(a)に示すように、 $n=1$  のメインピーク( $1039.48\text{ cm}^{-1}$ )をパンプしたところピークはほぼ消失し、相補的に  $n=0$  のサテライトピークが増加している。パンプの前後の減少分と増加分の積分吸収強度を比較すると $\sim 99\%$ 一致するため、ほぼすべてのピーク強度が  $n=0$  のサテライトピークに移動したと考えられる。一方、 $n=0$  のサテライトピーク側では、図3(b1)で示すように、 $n'=-2$  から  $n'=6$  まで広く分布していることがわかる。第2近接クラスターモデルでは  $n'=6$  のピークが6個の  $\sigma\text{-H}_2$  が存在することになるが、1個の  $\sigma\text{-H}_2$  しか近傍にはいない初期状態から、6個の  $\sigma\text{-H}_2$  が集まる終状態となる道筋が必要となる。以上の二つの実験結果から、サテライトピークを第2近接クラスターモデルで説明することは困難と判断した。

したがって、サテライトピークに対応する物理モデルを新に構築する必要があるが、その鍵となるは、 $n'=3$  のピークが関連する連動する複数のピークの振る舞いである。今後はこの点に注目した実験を進めて行く。

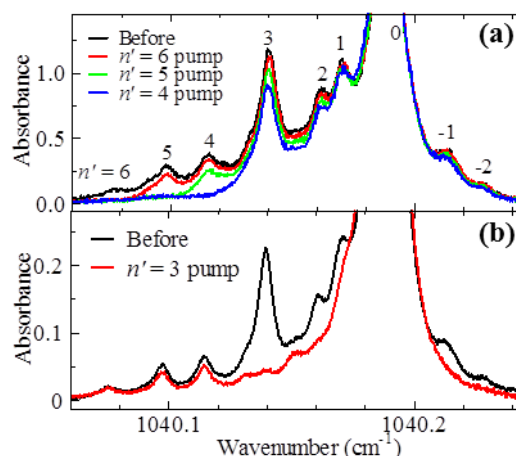


図2  $n=0$  のサテライトピークのパンプ結果  
(a) 黒線：パンプ前、赤線： $n'=6$  のパンプ、緑線： $n'=5$  のパンプ、青線： $n'=4$  のパンプ  
(b) 黒線：パンプ前、赤線： $n'=3$  のパンプ

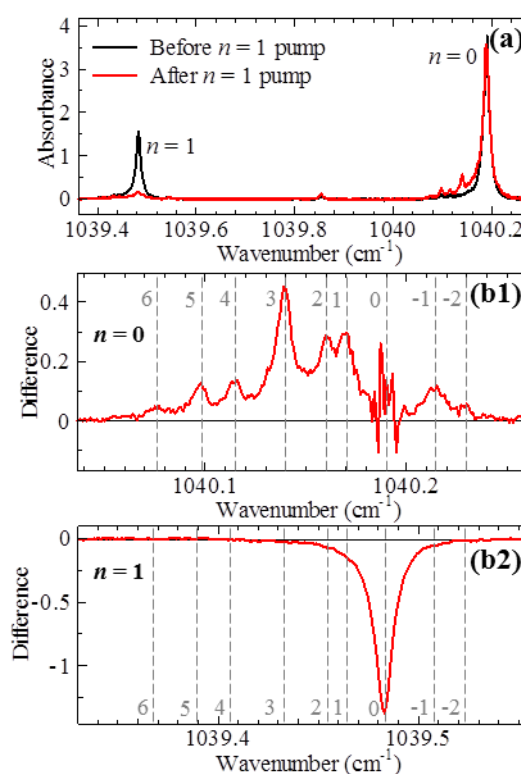


図3  $n=1$  のメインピークのパンプ結果  
(a) 黒線：パンプ前、赤線：パンプ後  
(b1)  $n=0$  と (b2)  $n=1$  のサテライトを含むパンプ前後の増加量

- 1) K.Yoshioka, D.T.Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)
- 2) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11587 (2011)
- 3) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, J. Chem. Phys. **135**, 124511 (2011)
- 4) 川崎博之, 溝口麻雄, 金森英人, 分子科学討論会 (2013) 4D10