

量子固体であるパラ水素結晶中の CH₃F に対する赤外高分解能分光

(東工大院理工) ○川崎博之・溝口麻雄・金森英人

High resolution infrared spectroscopy of CH₃F in solid *para*-H₂(Tokyo Institute of Technology) ○Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

【序】*para*-H₂ 結晶中で自由回転する分子に対しての偏光依存性の測定は、結晶場による M 縮重の分裂を選択的に観測できるため、スペクトルの帰属や結晶中での分子の回転運動の理解に非常に有用である[1]。一方、結晶内で自由に回転ができない分子の系(CH₃F 等[2])に対する偏光依存性は、スペクトルの分裂が観測されないため、未だに十分な報告がなされていない。しかしながら、回転できない分子に対する偏光依存性の測定は、結晶内の分子の配向特性を観測できるため、*p*-H₂ 結晶の異方性の理解を促進する重要な役割を果たすと期待される。我々はこれまでに *p*-H₂ 結晶中に存在する *ortho*-H₂ とドーブした CH₃F のクラスター、CH₃F-(*o*-H₂)_{*n*} について QC レーザーを用いた研究を行ってきた。FTIR を用いた研究によって CH₃F の ν_3 バンド (C-F 伸縮振動) 付近には、*o*-H₂ の数 *n* に対応するピークが等間隔に観測されることが報告されている[3]。我々はこの系に対して高い分解能と検出感度を持つ赤外 QC レーザー分光を行うことで、各 *n* のピークが非常に弱い複数のサテライトピークを持つことを見だし、それに対してモデルを提唱してきた[4]。本研究ではサテライトピークを含めた各ピークの偏光依存性を観測し、*p*-H₂ 結晶中での CH₃F の配向についての情報の獲得と、提唱したモデルの確からしさの確認を目標とした。

【実験】サンプルは *p*-H₂ ガス (残留 *o*-H₂: ~100 ppm) に CH₄ を 20 ppm 程度と、CH₃F を 0.4 ppm 程度混入し、2 K 程度に冷却した基板の上に吹き付け、7 K でアニールすることで作成した。*p*-H₂ 結晶の結晶構造 (hcp) を確認するため、FTIR を用いて CH₄ の ν_4 バンド付近を観測した。光源には GLober, ビームスプリッターは KBr, 検出器は HgCdTe を使用し、分解能は 0.01 cm⁻¹ で測定した。その後、中赤外 QC レーザー (1040 cm⁻¹ 付近) を用いて CH₃F-(*o*-H₂)_{*n*} クラスターの ν_3 バンドにおける *n* = 0 ~ 3 の領域を観測した。 ν_3 振動は、分子の C₃ 軸に対して平行に偏光した光のみを吸収する。使用した QC レーザーは直線偏光であるため、グリッドポラライザー (GP) 2 枚を用いて、任意の偏光方向に選択し、結晶基板に対して $\theta = 45^\circ$ で入射した。ここで ⊥ と // とは、hcp 構造をとる *p*-H₂ 結晶の *c* 軸は基板に対して垂直方向になっていると考えられるため[5]、レーザーの偏光面が *c* 軸に対して平行 ($\beta = 0^\circ$)・垂直 ($\beta = 90^\circ$) により定義する (図 1)。QC レーザーの強度は、クラスター構造への影響を無視できる 10 μW 程度まで減衰し使用した。また、入射角度 θ を変えた実験として、基板に対して垂直 ($\theta = 90^\circ$) に入射した場合の偏光角 (β) 依存性も測定した。

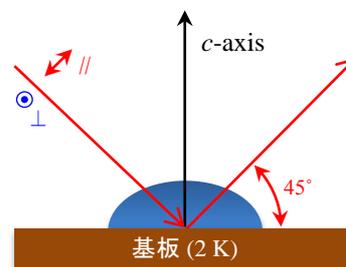


図 1: 結晶とレーザー偏光の関係

【結果と考察】

CH₄ の ν_4 バンドにおける P(1), Q(1), R(0), R(1)には、それぞれ fcc 由来のスペクトルが観測される[6]。不純物である *o*-H₂ の濃度が低い *p*-H₂ 結晶は hcp 構造の方がより安定であるため、アニールを十分に行うと、各枝における fcc 由来のピークは観測されなくなり、これにより結

晶のクオリティを判断することができる。本研究では 7 K アニールという先行研究と異なる方法を使用した。fcc 由来のピークは観測されなくなった。そのため、 $p\text{-H}_2$ 結晶は hcp 構造を持つと考えられ、その c 軸は基板に対して垂直であると判断した。

$\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ の $n = 0 \sim 3$ のサテライトを含むピークに対して偏光角 (β) 依存性を測定した。その結果から \perp ($\beta = 90^\circ$) と \parallel ($\beta = 0^\circ$) の強度比をプロットすると、 $\theta = 45^\circ$ 入射における結果では、いずれの n クラスターも 1.45 近傍の値を示した(図 2)。また、 $\theta = 90^\circ$ 入射の結果では 1 近傍の値を取ることが分かった。全ての n で同じ値をとることは、 CH_3F の配向が最近接サイトに存在するオルト水素の数に支配されないことを示唆する。また、サテライトピークについては、 $n = 0$ の \perp と \parallel の光による偏光依存した強度変化は観測されなかった。この結果は、サテライトピークが M 縮重による分裂ではないことを示しており、従来考えていたモデルと矛盾しない結果である。

より詳しい議論をするため、GP の角度 β を 10° (または 30°) 間隔で回し、スペクトルの強度変化を観測した(図 3)。この結果、 $\theta = 90^\circ$ 入射(図 3 下)では 1 付近のほぼ一定値をとるのに対して、 45° 入射(図 3 上)ではその強度がレーザーの偏光方向に依存することが観測された。

結晶内の CH_3F は C_3 軸と垂直方向には回転できない。 CH_3F が全て結晶の c 軸に沿って配向すると仮定すると、 \perp/\parallel の値は 0 になる。また、 CH_3F の配向が結晶内で完全にランダムと仮定すると、 \perp/\parallel の値は 1、つまり GP の角度 β 依存性は観測されないこととなる。 90° 入射における観測結果から、GP の角度依存性が明確に観測されないため、 CH_3F は c 軸周りにランダムに配向していることを示唆する。一方で、 45° 入射の結果から、二つの仮定では実験結果を説明できないことが明らかとなった。

現在、これらの実験結果を再現するモデルの構築と、その配向に至る理由について考察を進めており、講演ではその進捗状況を報告する予定である。

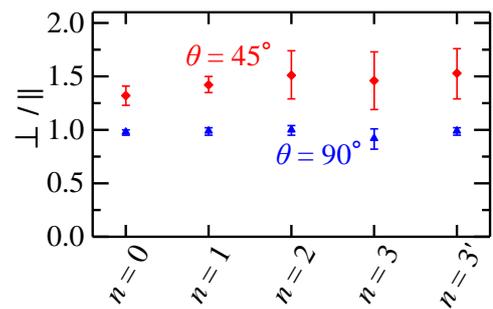


図 2: \perp/\parallel の強度比

入射角 $\theta = 45^\circ$ (四角) と 90° (三角) における偏光比

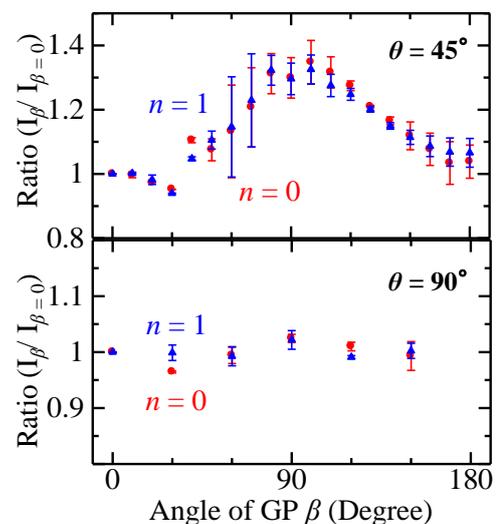


図 3: 入射角 $\theta = 45^\circ$ (上段) と 90° (下段) に対する偏光角 β の強度依存性

偏光角 $\beta = 0^\circ$ における Absorbance ($I_{\beta=0}$) を基準にした、 $n = 0$ (赤) と $n = 1$ (青) のピーク強度の GP の偏光角 β 依存性

- [1] N. Toda, A. Mizoguchi, H. Kanamori, *J. Chem. Phys.* **132**, 234504 (2010)
- [2] Y. -P. Lee, Y. -J. Wu, J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **129**, 104502 (2008)
- [3] K. Yoshioka, D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **119**, 4731 (2003)
- [4] H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 39 (2015)
- [5] M. E. Fajardo, S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237 (1998)
- [6] S. Tam, M. E. Fajardo, H. Katsuki, H. Hoshida, T. Wakabayashi, T. Momose, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191 (1999)