

## 3P126 固体パラ水素結晶中の分子のミリ波・サブミリ波分光

(東工大院理工<sup>1</sup>・京大理<sup>2</sup>・CREST<sup>3</sup>・British Columbia大<sup>4</sup>)

溝口麻雄<sup>1,3</sup>、戸田直也<sup>1</sup>、金森英人<sup>1,3</sup>、宮本祐樹<sup>2</sup>、安藤大介<sup>2</sup>、百瀬孝昌<sup>1,3,4</sup>

【序】固体パラ水素結晶は、分子間相互作用が弱く、結晶の状態密度が疎らなために、赤外領域での高分解能分光が可能なマトリックス媒体であることが知られており、これまでに数多くの研究報告<sup>1</sup>がなされている。多くの分子について回転構造を反映すると見られる振動スペクトルが観測されているが、その遷移は結晶場との相互作用により複雑な分裂を示した。また、そのスペクトル線幅は隣接分子間の相互作用により、量子状態に大きく依存することが報告されている。一方、固体パラ水素結晶中に捕捉された分子の純回転遷移の観測は未だ行なわれておらず、振動基底状態における回転準位の情報なしに赤外スペクトルの解析することは難しい状況となっている。

今回、我々は固体パラ水素結晶に内包された分子の純回転遷移を観測し、回転エネルギー構造およびスペクトルの線幅についての知見を得ることを目的とした。振動回転遷移の帰属を容易にするというだけでなく、より高い分解能を持つミリ波・サブミリ波分光法は、固体パラ水素結晶が分子に及ぼす影響をさらに詳細に見ることを可能にすることが期待される。

【実験】装置の概要を図1に示す。クライオスタット内に溜められた液体 He を蒸発冷却することで約 2K に冷却された基板(BaF<sub>2</sub>)にサンプルガスとパラ水素ガスを吹き付けることでサンプル分子を内包した固体パラ水素結晶を作製した。結晶の生成過程はフーリエ変換赤外分光器(分解能 0.1cm<sup>-1</sup>)を用いて、サンプル分子の信号を確認しながら行なった。今回、サンプル分子としてそれぞれ CO, NH<sub>3</sub>, ND<sub>3</sub>, NO を用いた。

作製した結晶に対してミリ波(Gunn)・サブミリ波(BWO)光源(80~600GHz)の吸収を液体 He 冷却した InSb 検出器で観測した。吸収測定に対して、(i)フリーランニングした光源による吸収、(ii)位相安定化した光源による周波数変調法、およびゼーマン変調法を用いた。

【結果】フーリエ変換赤外分光器を用いた振動回転遷移の例

(NH<sub>3</sub>, NO)を図2に示した。観測した振動回転スペクトルはほぼ気相の場合と同じ振動数で現れた。観測したスペクトルに対して完全な帰属はなされていないが、結晶をアニーリングした際のスペクトル変化からサンプル分子単体のスペクトルであることが分かった(一部、クラスターのスペクトルも含む)。

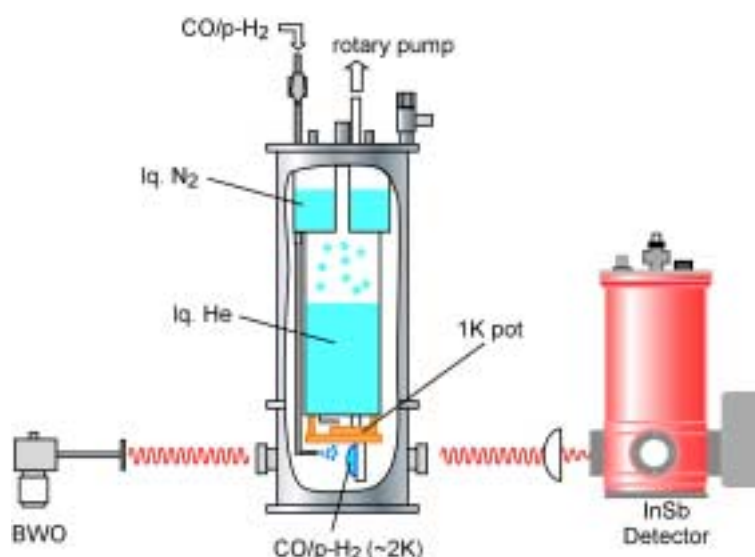


図 1. 実験装置の概要図

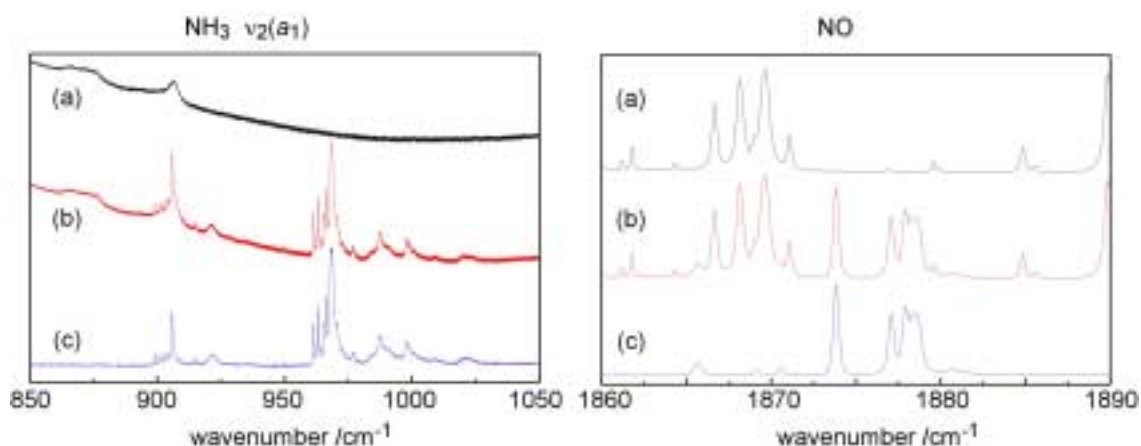


図 2. 固体パラ水素中に捕捉された分子の振動遷移

(a) p-H<sub>2</sub> のみ(観測されているスペクトルはほとんど大気中の H<sub>2</sub>O 分子の遷移)、(b) p-H<sub>2</sub> にサンプルガスを混入したとき、(c) 差スペクトル:(b)-(a)

固体パラ水素結晶内で回転運動は周りの媒体の影響を僅かに受けるために、実効的な回転定数は気相における値よりも小さくなることが知られている。そのため、振動回転遷移の解析ができていない分子に対しては周波数掃引する必要がある。

CO 分子については百瀬により振動回転遷移について詳細な解析が行なわれており、80GHz 付近に  $J=1-0$ ,  $\Delta M=0$  の遷移が存在することが予測されている。この予測に基づいて Gunn 発振器を光源とした周波数変調法による測定を試みた。変調の設定は CH<sub>3</sub>I 分子の吸収(線幅:~1MHz)を参照し、より狭い線幅(~10kHz)に対しても測定可能な変調条件での測定も試みた。逆に、1MHz 以上の線幅をもつ場合には周期 10MHz のフリッジ・ノイズの影響が大きくスペクトルを同定することは困難であった。

NH<sub>3</sub> 分子の気相中での吸収  $J_K=1_0-0_0$  は 572.5GHz のサブミリ波帯に存在することから、CO 分子に比べて、遷移モーメントおよび感度の増加が期待される。結晶に対してフリーランニングの BWO 光源を用いて 250~585GHz の範囲について数 10%以上の吸収が存在するかを調べた。この際にもフリッジ・ノイズが大きく、吸収との違いを判断することは困難であった。

上記、二例のように光源に依存したフリッジ・ノイズが観測に対して大きな影響を与えていることがわかる。そこで、光源の光強度に依存しないゼーマン変調法による検出を行なうために、サンプル分子として不対電子を持つ NO(<sup>2</sup>Π<sub>r</sub>)分子を用いた実験を進めている。すでに、図 2 に示したように固体パラ水素結晶中に NO 分子を内包することには成功しており、今後ゼーマン変調法による測定を行なう。討論会では回転エネルギー準位構造およびその線幅について議論するつもりである。

1. 百瀬孝昌, 分光研究 45, 125(1996)