

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

We studied the dynamics of a reversible process in the CH_3F -(*o*- H_2) $_n$ cluster by pump and probe spectroscopy using two cw-QC lasers. We showed the time-dependence of the $n=0$ satellite band and $n=1/2$ line on the pumping of the $n=1$ line.

The $n=0$ satellite band was analyzed by a line profile fitting considering the existence of the *ortho*- and *para*- CH_3F .

[序]量子固体であるパラ水素結晶中に CH_3F を閉じこめ、その ν_3 バンドを観測すると、水素中に僅かに残る *o*- H_2 とのクラスター、 CH_3F -(*o*- H_2) $_n$ のスペクトルが n に依存して等間隔に観測されることが知られている[1]。近年、高分解能の量子カスケードレーザー (QCL) を用いた分光測定により、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が明らかになった[2]。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ズムも発見されている[3]。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 を用いたパンプ-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。

[実験]サンプルは *p*- H_2 ガス (残留 *o*- H_2 : ~ 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、7 K でアニールすることで作成した。 CH_3F の ν_3 バンドに対して、二台中赤外 QCL (1040 cm^{-1} 付近) を用いた。 $n=1$ のクラスターピークに対し一台の QCL (出力: ~ 10 mW) をパンプ光として照射し始めると同時に、出力 10 μW 以下に減衰させたもう一台の QCL で広範囲をプローブした。パンプ後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。

[結果と議論]

1) $n=0$ のサテライトに対するフィッティング

図 1 に示すように $n=1$ (1039.48 cm^{-1}) を十分な時間パンプした時、 $n=0$ と帰属されているピーク (1040.19 cm^{-1}) 周辺のサテライトが強度を増した。サテライトは主に 8 本存在し、そのほとんどが $n=0$ の低エネルギー側に観測された。本実験の極低温下において CH_3F の持つ等価な水素原子により、オルト ($K=0$) とパラ ($K=1$) の二準位のみが存在し、強いオルトのスペクト

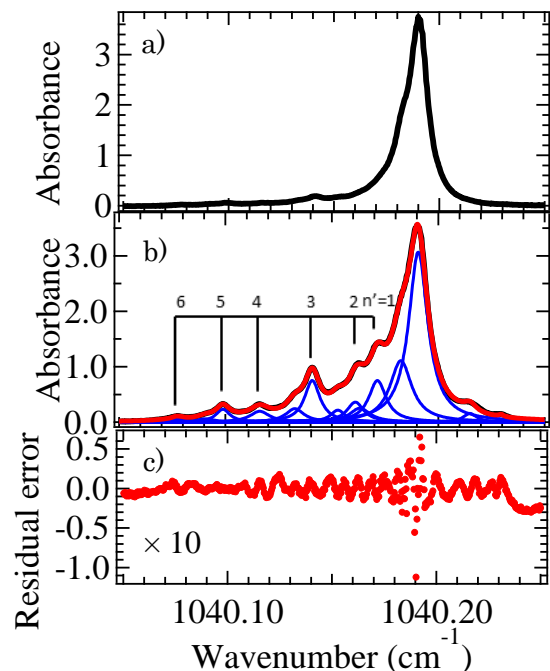


図 1 パンプ直後の CH_3F -(*o*- H_2) $_n$ のスペクトル
a) パンプ前, b) パンプ後のスペクトル、及びローレンツ関数を用いたフィッティング結果、
c) 観測したスペクトルとシミュレーションの残差 (スケールを 10 倍に拡大)

ルの低波数側に弱いパラ状態のスペクトルが観測されることが McKellar により報告されている。今回測定したサテライトの中で最大の $n' = 3$ (1040.14 cm^{-1}) も低波数側に肩を持っていることから、これらのサテライトが CH_3F が関与するスペクトルであることが分かる。そこで、オルトとパラの強度比（面積比）は一定になると仮定し、以下に示すローレンツ関数を用いて、 $n = 0$ を含むサテライトに対してフィッティングを行なった。

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

ここで、ローレンツ関数の第一項はオルト CH_3F 、第二項はパラ CH_3F に対するラインプロファイルで、 A_i , B_i , γ_i^o , γ_i^p で決定される面積比が一定になる条件を加えた。フィッティングにより残差はピークの強度に対して $1/50$ 以下まで収束した。オルト CH_3F の各ピークの間隔がほぼ一定として決定できた。このような等間隔のスペクトル構造は CH_3F 周囲の第一層に $o\text{-H}_2$ が存在する数によって現れる等間隔の構造と同様の性質を示すと考えられる。第一層に $o\text{-H}_2$ が付加した時よりもシフト量が小さいことから、我々は第二層 (6 個の等しい配置を持つ) の $o\text{-H}_2$ の数に依存した現象であると考えている。また、サテライトの $n' = 3$ のピークがほか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ている。

2) パンプ光による時間変化の観測

図 2 にパンプ光によるスペクトルの時間変化を示した。その過程において図中の $n = 1/2$ と呼ばれる由来が解明されていないピークが、パンプ光の照射時間に依存して、変化を示すことが分かった。その時間変化は、図 2b に示すように $n = 1$ のピークをパンプすると、 $n = 0$ のサテライト及び $n = 1/2$ が増加し始める、しかしサテライトは約 5 秒以後も増加し続けるのに対して $n = 1/2$ は減少し始めるというものである。さらに充分長い時間パンプ光を照射したときのスペクトルと $t = 0$ のスペクトルとの差をとると、 $n = 1$ の信号が完全に消失した際に $n = 0$ のサテライトのみが増加していることが分かった。この系が閉じているとすると、このような振る舞いを示す $n = 1/2$

は $n = 1$ の構造をもったクラスターが、第二層に $o\text{-H}_2$ が存在するクラスターへと変化する中間状態ではないかと考えられる。現在、系を単純化し、マスター方程式を用いた解析を行なっている。

今後は以上の現象を説明するクラスターモデルの構築を目指しており、今回はこれらの進捗状況を報告する。

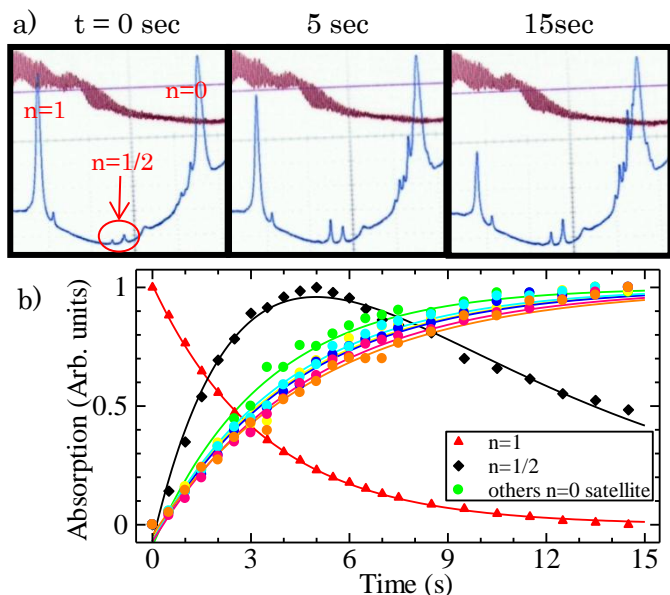


図 2 パンプ光吸収後の各ピーク強度の時間変化
a) スペクトルの変化を示した。左からパンプ光照射 0, 5, 15 秒後のプローブ信号。紫色は波長補正のエタロン信号。
b) 各ピークに対する時間依存性

- [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)