

中赤外 QC レーザーを用いた固体パラ水素中の CH₃F の偏光依存性の測定

(東工大院理工) ○川崎博之・溝口麻雄・金森英人

Polarization spectroscopy to the CH₃F in solid *para*-H₂ by using infrared cw-QC laser
(Tokyo Institute of Technology) Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

The polarization spectroscopy to the CH₃F-(*o*-H₂)_{*n*} cluster has been performed by using cw-QC laser. The absorbance intensity of perpendicular band to the *c*-axis of *para*-H₂ is about 1.4 times stronger than parallel band. The value of $\perp //$ is around 1.4 and the value is not explained easily. We would like to talk about the meaning of the value.

【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内での分子の回転運動に関する詳細な情報を得ることができる[1]。一方、自由に回転ができない分子の系に対する偏光依存性に付いては十分な理解がなされていない。我々はこれまでに *p*-H₂ 結晶中に存在する *ortho*-H₂ とドープした 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。それ以前の 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[2]。我々は高い分解能と検出感度を持つ赤外 QC レーザー分光により、*n* = 1 のピークが図 2 に示すような非常に弱い複数のサテライトピークを持つことを見いだしている[3]。本研究ではこれらのサテライトピークを含めたピークに対して、第二近接サイトに存在する *o*-H₂ の数に依存したスペクトルの可能性を示唆してきた[4]。仮にサテライトピークが準安定な配向によるピークであると仮定すると、偏光依存性が可能になるはずである。そこで本研究では、偏光依存性を観測することによる *p*-H₂ 結晶中での CH₃F の配向についての情報の獲得、さらにサテライトピークに対する理解の促進を目指した。

【実験】サンプルは *p*-H₂ ガス (残留 *o*-H₂: ~100 ppm) に CH₃F を 0.4 ppm 程度混入し、2 K 程度に冷却した基板上に吹き付け、7 K でアニールすることで作成した。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 レーザーは縦偏光であるため、グリッドポラライザー (GP) を用いて、まず 45° 偏光のみを取り出し、その後二枚目の GP を用いて縦 (⊥) と横 (//) の二つを選択し、結晶基板に対して 45° で入射した。⊥ と // とは、基板に対して垂直方向である *p*-H₂ 結晶の *c* 軸[5]に対する平行・垂直で定義する (図 1)。レーザーは、クラスター構造への影響を無視できる 10 μW 程度まで減衰後、サンプルに照射した。

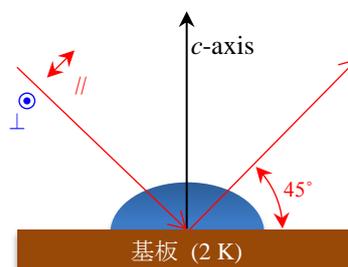


図 1: 結晶とレーザー偏光の関係

【結果】

CH₃F-(*o*-H₂)_{*n*} の *n* = 0 ~ 3 の領域に対して偏光の異なる二つの光を用いてスペクトルを観測した (図 2)。この結果から $\perp //$ の値をプロットすると、*n* の異なるすべてのクラスターに対して 1.4 近傍の値を示した (図 3)。異なるサンプルに対して同様の実験を行い $\perp //$ の値の再

現性を確認した。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している。

また、サテライトピークについては、図2中に挿入した図で示すように、 $n=0$ の \perp と \parallel の光によるスペクトルに対してメインピークの強度で規格化したところほとんど一致していることが分かった。この結果は、各サテライトピークが結晶内での特定の配向に依存したピークであると仮定した場合に、ピークごとに強弱を示すことになることから、その仮定が矛盾することを示す。よってサテライトピークを与えるクラスターもメインピークと同じ配向特性を持つと考える。

結晶内の CH_3F は C_3 軸と垂直方向には回転できないので、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。もし、 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になる。一方、 CH_3F が結晶の c 軸と垂直に配向すると仮定すると \perp/\parallel の値は $\sqrt{2}$ になる。逆に決定された観測結果 1.5(4)から、 CH_3F の C_3 軸が結晶の c 軸に対して垂直に配向したものが多く観測されることがわかる。

現在、配向の向きの決定とその原因について研究を進めており、その進捗状況を報告する予定である。

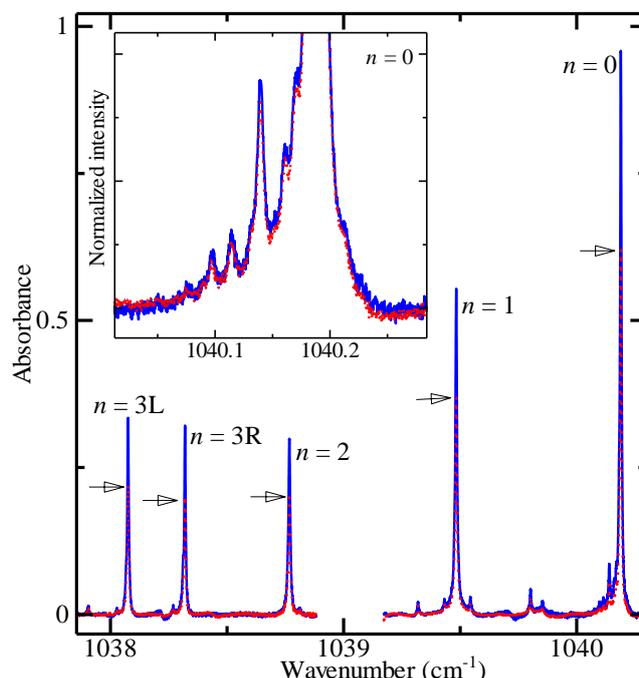


図2：偏光依存性の観測結果

実線（青）； \perp 、点線（赤）； \parallel 。矢印は \parallel のピーク強度を示す。挿入図はメインピークで規格化した \perp と \parallel の強度比

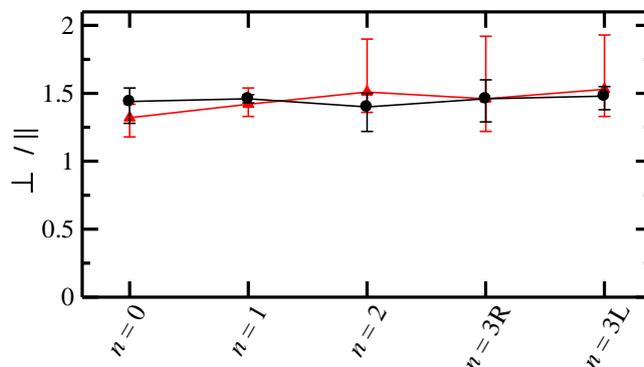


図3：異なるサンプルにおける \perp/\parallel の値

- [1] N. Toda, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Chem. Phys. 132 (2010) 234504
- [2] K. Yoshioka, D. T. Anderson, J. Chem. Phys. 119, 4731 (2003)
- [3] A. R. W. McKellar, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Chem. Phys. 135, 124511 (2011)
- [4] H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Mol. Spectrosc. (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2015.01.001>
- [5] M. E. Fajardo, S. Tam, J. Chem. Phys. 108, 10 (1998)