

# $p$ -H<sub>2</sub> 結晶中の CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> に対する pump-probe 分光 (東工大院理工) ○川崎博之・金森英人

## pump-probe spectroscopy of CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> clusters in solid $p$ -H<sub>2</sub> (Tokyo Institute of Technology) Hiroyuki Kawasaki, Hideto Kanamori

We studied the dynamics of a reversible process in the CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> cluster by pump and probe spectroscopy using two cw-QC lasers. We observed the time-dependence of the  $n = 0 - 3$  peaks and  $d = 1$  lines at the pumping of the  $n$ -th line. By pumping, one *ortho*-H<sub>2</sub> of CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>1</sub> cluster is moved away and the cluster structure became  $n = 0$ . In order to discuss and understand about the mechanism, we have analyzed the change of each peak intensity at every second.

【序論】パラ水素結晶中に CH<sub>3</sub>F を閉じこめ、その  $\nu_3$  バンド (C-F 振動) を観測すると、水素中にわずかに残るオルト水素とのクラスターである CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> のスペクトルが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) を用いた分光実験において、あるクラスターピークに 10 mW 程度のレーザー光を照射するとそのピークが消失し、別のクラスターピークが強度を増すフォトクロミックな現象が観測された[2]. これは、pump 光によって励起された CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスターの振動エネルギーが格子系に緩和する過程で、最近接サイトに存在するオルト水素が別のサイトへと移動した結果、別のクラスター構造に変化したことに起因すると解釈されている. しかしながら、このフォトクロミックな現象に関して、未だに定量的な議論はなされていない. 定量的な解析が可能となると、未だに帰属のついていないピークの帰属や、クラスター構造の変化に関する理解が促進することが期待される. そこで、本研究では CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> に対して二台の cw-QCL を用い、pump 光によって環境に変化を与えた状態を probe 光でリアルタイムに観測する、pump-probe 実験を行い、定量的な解析を試みた.

【実験】測定に用いる結晶は  $p$ -H<sub>2</sub> ガス(残留  $o$ -H<sub>2</sub>: ~1000 ppm)に CH<sub>3</sub>F を 1 ppm 程度混入し、2 K に冷却した基板の上に吹き付け、その後 7 K でアニールすることで作製した. CH<sub>3</sub>F の  $\nu_3$  バンドに対して、二台中赤外 cw-QCL(1040 cm<sup>-1</sup> 付近) を用い測定を行った. 一台の cw-QCL を出力 10  $\mu$ W 程度に減衰させ、1 cm<sup>-1</sup> 程度の probe 領域を rapid scan する. そこに特定のスペクトルピークに発振波数を固定した、もう一台の cw-QCL を 0.1 ~ 10 mW の pump 光として同軸で導入した. この optical pumping による probe スペクトルの変化を、大容量メモリーのデジタルオシロスコープで 20 秒間連続して観測した. Rapid scan の周期は 10 ms とし、測定後に時間変化の定量解析に必要な時間分解能となるように適当な時間範囲のデータをコンピューターで積算し、十分な S/N のスペクトルとした.

【結果と考察】Fig.1 に  $n = 0$  のクラスターに相当するスペクトルに対して pump 光を照射した際の、前後のスペクトルとその変化を示す. このような時間単位のスペクトルの変化を今回初めて取得することに成功した. この結果から Fig.2 に示すように、pump 光を照射している各時間における積分吸収強度を定量的に求めることができる.

pump 光により  $n = 0$  のメインのピークを pump すると、クラスターにオルト水素がないため、スペクトルが変化しないことが予想される。しかし実験結果から、メインピークの減少と共に  $n = 1$  のクラスターに対応するピークと、帰属のついていない  $d$  で示したピークの増加が観測された。

pump による  $n = 0$  のスペクトルの変化を確認すると、Fig.3 に示す通り、ピークの線幅が細くなっていることが明らかとなった。ピーク的位置などから、帰属のついていない最近接サイトや第二近接サイトに存在するオルト水素とのクラスター構造[1,3]とは異なるクラスターに対応するスペクトルが減少したと判断できる。そこで、今回の減少したスペクトルは、第三近接以上離れたところに存在するオルト水素とのクラスターに起因すると予想した。つまり pump 後のスペクトル線幅は、オルト水素が非常に少ないパラ水素結晶内での真の  $\text{CH}_3\text{F}$  の線幅であると考えられる。この結果、従来パラ水素結晶内での  $\text{CH}_3\text{F}$  の線幅は  $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  程度とを考えていたが、従来の 70 %ほど細い線幅で観測されることが明らかとなった。

$d$  で示したシリーズのピークは pump により増加することは従来から知られていた。しかし、その強度比が pump 時間の経過に伴い変動することが今回の観測で初めて記録に残せるようになり、定量的な時間変動解析が可能になった。このピークの時間変化から、これらのピークが Boltzmann 因子のような温度に依存するスペクトルである可能性がでてきた。この仮説に従うことで、ピーク強度の時間的ふるまいなどから、 $\text{CH}_3\text{F}$  の周りの結晶温度の変化や、結晶内での回転定数などを求めることができると期待し、現在解析を進めている。

#### 参考文献

- [1] K. Yoshioka and D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **119**, 4731 (2003)
- [2] A. R. W. McKellar, A. Mizoguchi, and H. Kanamori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11587 (2011)
- [3] H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 39 (2015)

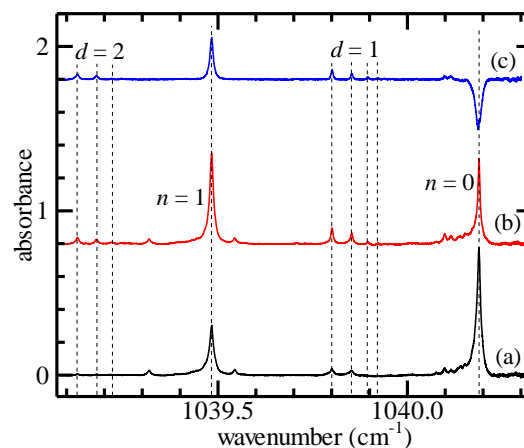


Fig.1  $n = 0$  の pump による、吸収スペクトルの変化  
(a) pump 光照射前、(b)19 秒間 pump 光を照射した後、  
(c) (b)と(a)の差

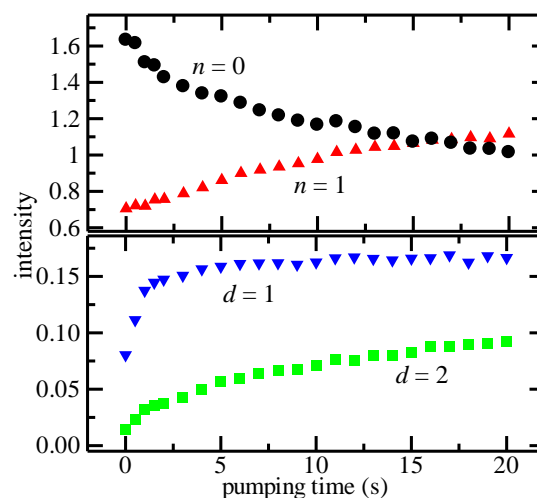


Fig.2 pump による、積分吸収強度の変化

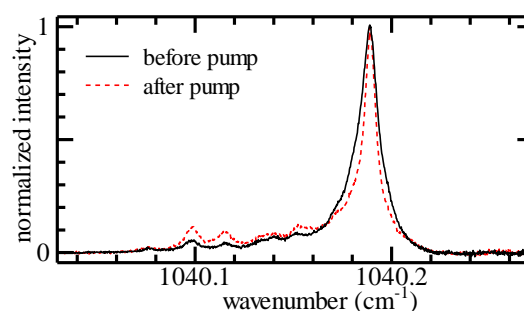


Fig.3 pump による、 $n = 0$  のスペクトルの変化  
実線：照射前、破線：照射後