

2 台の CW 赤外レーザーを用いた pump-probe 分光による CH₃F/*p*-H₂ 結晶の局所構造の研究

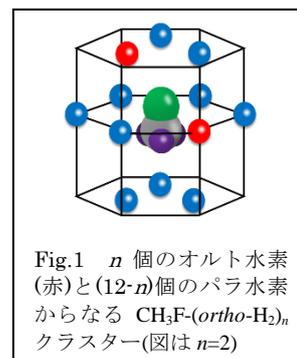
(東工大院理)○中井川晃・川崎博之・金森英人

Study of the local structure of CH₃F/*para*-H₂ crystal by pump-probe spectroscopy with
two CW-IR lasers

(Tokyo Institute of Technology)Akira Nakaigawa, Hideto Kanamori, Hiroyuki
Kawasaki

We studied the local structure of CH₃F/*para*-H₂ crystal by pump-probe spectroscopy with two CW-IR lasers. The high resolution spectra of *p*-H₂;Q₁(0) around the CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} cluster was observed and strong correlation with the CH₃F:*v*₃ band was studied.

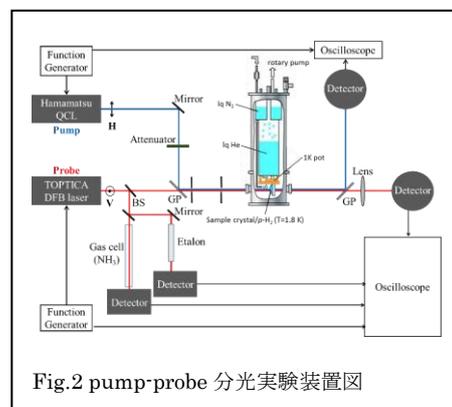
[序論] パラ水素結晶は六方最密充填構造をとることが知られており、この中にごく少数の CH₃F をドーピングした場合、その 12 個の最近接サイトには *n* 個のオルト水素と (12-*n*) 個のパラ水素が配置すると考えられるので、これを CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} クラスタと呼んでいる。(Fig.1 参照)



CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} クラスタの CH₃F:*v*₃ バンド(C-F 振動)とパラ水素の振動遷移(=Q₁(0))については、FTIR を用いた研究 [1] によって複数のピークが存在することが知られている。我々はこれまでに *v*₃ バンドに関しては、2 台の量子カスケードレーザー(QCL)を用いた pump-probe 測定を行い、ピーク同士の関係やサテライトの構造について調べてきた[2]。一方で、パラ水素の振動遷移に関しては高分解能な分光実験は行われておらず、十分な解析が行われていない。このパラ水素の振動遷移が高分解能で測定が行われれば、CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} クラスタの性質について今までと異なる視点からの知見を得ることが可能となる。

[実験]

測定に用いる結晶は *p*-H₂ ガス(残留 *o*-H₂: ~ 1000ppm)に CH₃F を 20 ppm 混入したものを、2 K に冷却した基板の上に吹き付け、その後 7 K でアニーリングして生成した。測定には二種類の cw-IR レーザーを用いた。一つは *p*-H₂;Q₁(0)モニター用の 2.4μm 帯の DFB レーザー (TOPTICA、DL 100 DFB) を使用する。このレーザーは probe にのみ使用し、その出力は数 mW である。*v*₃ バンド用には量子カスケードレーザー(Hamamatsu QCL)を高出力



の pump 光(~18 mW)と微少出力の probe(~10 μ W)光として用いた。この二台のレーザーを直交する直線偏光の条件とし、偏光板を用いて同軸に重ね、結晶を通過した後、再び偏光板を用いて分離し、さらにバンドパスフィルターを使って、それぞれを別の検出器で分離検出した。実験の概要を Fig.2 で示す。

[結果と考察]

今回測定した実験の例として、Fig.3 に $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ バンドの $n=2$ ピークを pump した際の $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ バンド (下図) と $p\text{-H}_2:\text{Q}_1(0)$ 群ピーク (上図) の関係を示した。 ν_3 の 1038.8cm^{-1} の $n=2$ のピークは pump によってほとんど bleaching される一方で、 1039.5cm^{-1} の $n=1$ のピークがサテライトピークを従えて生成する。これに呼応して、 $\text{Q}_1(0)$ の 4149.1cm^{-1} のピークがほぼ消失し、代わりに 4149.0cm^{-1} にピークが新生した。このような相関関係に基づいて、 $\text{Q}_1(0)$ のピーク群の各ピークを $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n$ クラスタとして帰属付けすることに成功した。(Fig.4 参照) この結果から、 $n=0\sim 3$ までの $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n$ クラスタは $\text{Q}_1(0)$ のピークとして複数に分裂すること、また、 n の増減と出現周波数の関係が ν_3 バンドとは逆方向であることを確認した。さらに、各ピークは近接するサテライトピークを従えており、その分裂パターンは ν_3 バンドで解析されたサテライト構造が一致していることを見いだした。ただし、サテライトピークのエネルギーシフトの向きは ν_3 バンド逆であり、その間隔も $1/3$ 縮まっている。(Fig.5 参照)

以上このことから、 $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n$ クラスタと $\text{Q}_1(0)$ のスペクトルの間には強度の相関をもとに、 CH_3F 近傍の $p\text{-H}_2$ 構造の情報を引き出すべく解析を行っている。

[1]K. Yoshioka and D. T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)

[2]H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Mol. Spectrosc. **310**, 39 (2015)

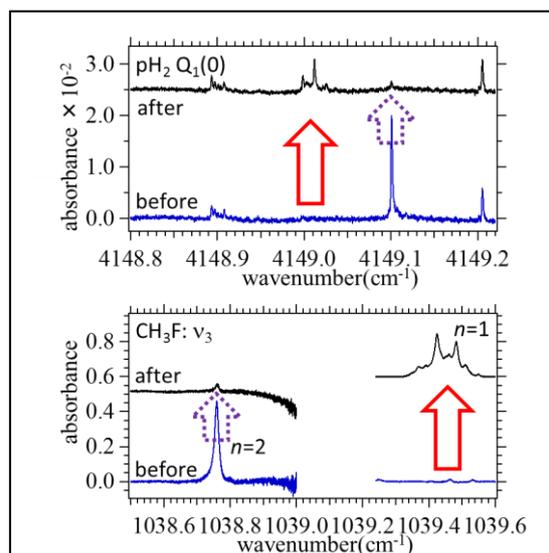


Fig.3 $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ バンドの $n=2$ ピークを pump した際の ν_3 バンド (下) と $p\text{-H}_2:\text{Q}_1(0)$ 群ピークにおける、pump 前後のそれぞれのスペクトルの変化 (上)。両方で消失するピークと新生するピークが呼応する。

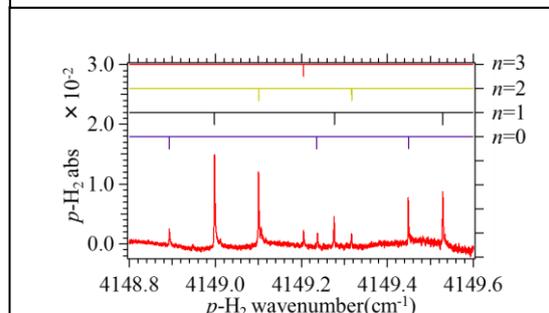


Fig.4 $\text{Q}_1(0)$ ピーク群の全体図とそのクラスタとしての帰属

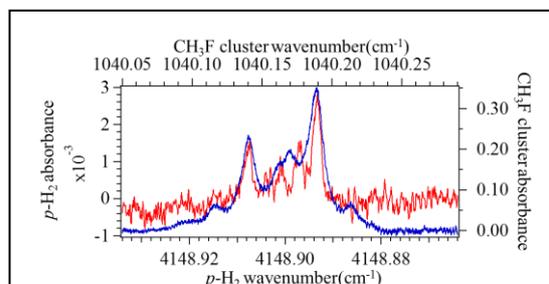


Fig.5 $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ (青)と $\text{Q}_1(0)$ (赤)の一本のピークをそれぞれ拡大したもの。黒は $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ に対する fitting 結果