

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

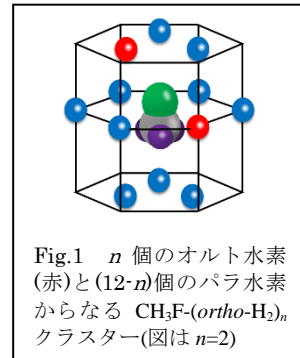
(東工大院理^a)○中井川晃^a・金森英人^a

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

(Tokyo Institute of Technology.^a)Akira Nakaigawa^a, Hideto Kanamori

We studied the local structure of a point defect due to doped CH₃F in the *para*-H₂ crystal by pump-probe spectroscopy with two CW-IR lasers. The high resolution spectra of the *p*-H₂:Q₁(0) transition around the CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} cluster were selectively observed and attributed to each cluster structure by using the strong correlation with the already assigned spectra of the CH₃F:*v*₃ band.

[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 をドーブした場合、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)

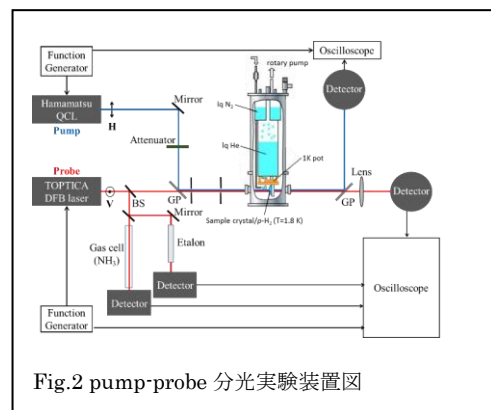


CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} クラスタの CH₃F:*v*₃ バンド(C-F 振動)とパラ水素の振動遷移(Q₁(0))については、FTIR を用いた研究 [1] によって複数のピークが存在することが知られている。我々はこれまでに

*v*₃ バンドに関しては、FTIR を用いた研究で観測はされていながら帰属のついていなかったピークに対し、9 μm の 2 台の量子カスケードレーザー(QCL)を用いた pump-probe 測定を行うことによって、ピーク同士の相関を調べ、サテライトピークとして CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} クラスタの構造と結びつけた帰属を行った[2]。本研究では *p*-H₂ のスペクトルを probe するレーザーを導入することによって特定のクラスタから生じる dopant(CH₃F)と host(*p*-H₂)のスペクトルの相関を調べ、CH₃F-(*ortho*-H₂)_{*n*} クラスタの局所、非局所の性質に関する新しい知見を得ることを目指し、dopant/pump-host/probe と呼ぶべき実験を行った。

[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 もしくは 40ppm 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 2.4 μm 帯の DFB レーザー (TOPTICA、DL 100 DFB) で、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)と微小



出力の probe($\sim 10 \mu\text{W}$)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、グリッド偏光子を用いて同軸に重ね、サンプル結晶を通過した後、再び偏光子を用いて分離し、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検出した。実験の概要を Fig.2 で示す。データとして取得するサンプリングポイントの数を増やし、検出器の時間応答補正処理を行ない、昨年報告したスペクトル[3]よりも、分解能および、吸収係数の測定精度を向上させた。

[結果と考察]

Fig.3 に前回報告した CH_3F 濃度が 20ppm と今回測定した 40ppm のサンプルの $p\text{-H}_2\text{:Q}_1(0)$ の赤外吸収スペクトルを載せる。 CH_3F 濃度が 40ppm のサンプルには 20ppm のもので観測されたピークに加えて、新たなピークが多数観測された。すでに観測されていたピークについては、周波数およびスペクトル線幅は結晶の濃度によらず、 0.001cm^{-1} の精度で再現されていることを確認した。

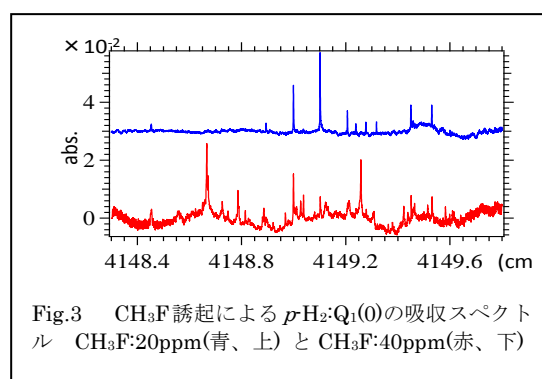


Fig.3 CH_3F 誘起による $p\text{-H}_2\text{:Q}_1(0)$ の吸収スペクトル CH_3F :20ppm(青、上)と CH_3F :40ppm(赤、下)

新たに観測されたピークに対しは、dopant/pump-host/probe 測定を行い、既知のクラスター構造との相関を調べた。各 $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスターの ν_3 ピークを Pump する前後のスペクトル変化を観測した結果の一部を拡大したものを Fig.4 に示した。この方法によって、新しく観測されたピークの中には、dopant/pump によって変化するもの($n=1$ を pump した時に減少している Fig.4 の C,E)と変化しないもの(Fig.4 の A,B)があることが確認できたので、変化したもののみを $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスター由来のものとした。不応答のピークの原因としては CH_3F 以外のドーパントの混入や CH_3F の多量体が考えられるが、本研究で注目している $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスターと直接関係ないので今回は取り扱わない。

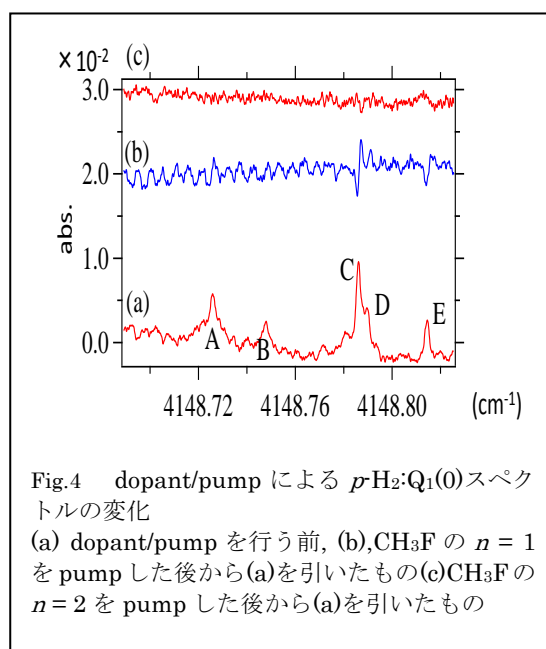


Fig.4 dopant/pump による $p\text{-H}_2\text{:Q}_1(0)$ スペクトルの変化
(a) dopant/pump を行う前, (b) CH_3F の $n=1$ を pump した後から (a) を引いたもの (c) CH_3F の $n=2$ を pump した後から (a) を引いたもの

新たに観測された $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスター由来のものとして既に観測され、分類されているピーク群との関連を調べることによって、 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)

[3] 分子分光研究会 2017 (東工大理) 中井川晃, 川崎博之, 金森英人