

## 2 台の赤外レーザーを用いたパラ水素結晶中における CH<sub>3</sub>F 誘起による水素 Q<sub>1</sub>(0) ピーク群の解析

(東工大院理<sup>a</sup>) ○中井川晃<sup>a</sup>・金森英人<sup>a</sup>

Analysis of hydrogen Q<sub>1</sub>(0) peaks induced by CH<sub>3</sub>F in *para*-hydrogen crystal using two IR lasers

(Tokyo Tech.<sup>a</sup>) Akira Nakaigawa<sup>a</sup>, Hideto Kanamori<sup>b</sup>

We studied hydrogen Q<sub>1</sub>(0) peaks induced by CH<sub>3</sub>F in *para*-hydrogen crystal. Some of these peaks have been found in our previous studies to originate from the same CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> cluster. This time, we confirmed the change in the splitting of the *para*-hydrogen peak due to the *ortho-para* conversion of CH<sub>3</sub>F.

[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 CH<sub>3</sub>F 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 CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタと呼んでいる。(Fig.1 参照)

CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタの CH<sub>3</sub>F:ν<sub>3</sub>バンド(C-F 振動)とパラ水素の振動遷移(Q<sub>1</sub>(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。我々はこれまでにパラ水素の Q<sub>1</sub>(0)ピーク群について CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタに含まれるオルト水素の数 *n* によってピークが分裂することを確認している。

一方で同じオルト水素の数を持つ CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタから複数の Q<sub>1</sub>(0)ピークが生じていることも確認しており、この分裂については不明な点が多く残されている。

そこで我々はこの同じクラスタから生じる複数のピークの起源を明らかにするための実験的研究を行った。

[実験] 測定に用いる結晶は *para*-H<sub>2</sub> ガス(残留 *ortho*-H<sub>2</sub>: ~ 1000ppm)に CH<sub>3</sub>F 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 IR レーザーを用いた。一つは *para*-H<sub>2</sub>:Q<sub>1</sub>(0)モニター用の 2.4μm 帯の DFB レーザー (TOPTICA、DL 100 DFB) である。もう一つは CH<sub>3</sub>F:ν<sub>3</sub>バンド用の 9μm 帯の量子カスケードレーザー(Hamamatsu QCL)を減衰器に通して用

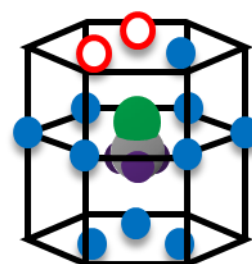


Figure 1 *n* 個のオルト水素 (白丸)と(12-*n*)個のパラ水素からなる CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタ(図は *n*=2))

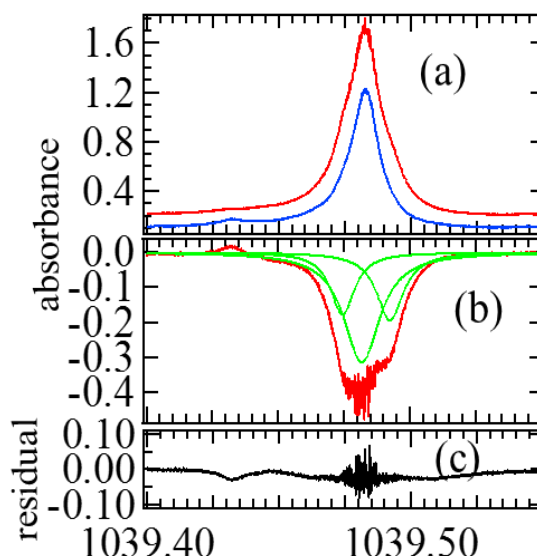


Figure 2 時間経過による CH<sub>3</sub>F:ν<sub>3</sub>バンドの *n*=1 ピークの変化。結晶作成後 1.3 時間後(a)上)と 5 時間後(a)下)のピーク。その変化量(b)を求めると主に三本のピークに分割される。(c)は三本のピークでフィッティングした際の残差。

いた。この二台のレーザーを直交する直線偏光の条件にし、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。

[結果と考察] 一種類の  $\text{CH}_3\text{F} \cdot (\text{ortho}\text{-H}_2)_n$  クラスタから生じる  $\text{CH}_3\text{F}$  のピークの強度が増減した際に、パラ水素の複数のピークが増減する理由の一つとして  $\text{CH}_3\text{F}$  のオルト-パラ依存性が考えられる。 $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$  と  $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$  では基底状態の回転量子数がそれぞれ  $J=0$ ,  $J=1$  であるため、低温なパラ水素結晶中であっても異なる状態をとる。そのため  $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$  と  $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$  ではパラ水素との相互作用が異なり、パラ水素に異なるエネルギーの振動遷移を作り出す、という仕組みである。

これを検証するために我々は低温のパラ水素結晶中では  $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$  が  $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$  に変換されるということに注目した。これを利用すれば結晶作成直後のスペクトルと結晶作成から時間がたったときのスペクトルを比較することで  $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$  と  $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$  がパラ水素のスペクトルに与える影響の違いを知ることができる。

その結果が Fig.2, Fig.3 である。Fig.2 は  $\text{CH}_3\text{F}$  のスペクトルであり、時間経過によるピークの変化量を表している(b)を見ると変化量は三本のピークに分割される。一番波数の小さいピークが  $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$  由来、中央が  $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$  由来、一番波数が大きいピークについては詳細がわかっていないが時間経過により減少することが先行研究[2][3]で確認されており、本実験でも同様に確認された。一方でパラ水素のスペクトルについても Fig.3 に示したように時間経過によって一部のピークが減少し一部のピークが増加することが確認された。これらのピークの減少速度を  $\text{CH}_3\text{F}$  のピークの減少速度と比較することでパラ水素のピークの一部について  $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$  由来であることや、 $\text{CH}_3\text{F}$  の先行研究で未帰属とされていたピークと同じ由来を持っていることが確認された。

その一方で  $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$  由来と考えられるパラ水素のピークが同じ  $\text{CH}_3\text{F} \cdot (\text{ortho}\text{-H}_2)_n$  クラスタから複数発生していることも確認され、パラ水素のピークが複数に分裂している理由については  $\text{CH}_3\text{F}$  のオルト-パラ依存以外にも理由があることがわかりその理由について検討中である。

#### <参考文献>

- [1]K. Yoshioka and D. T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)
- [2]A. R. W. McKellar, Asao Mizoguchi, and Hideto Kanamori, J. Chem. Phys. **135**, 124511 (2011)
- [3]Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, and Hideto Kanamori, J. Mol. Spec. **310**, 39 (2015)

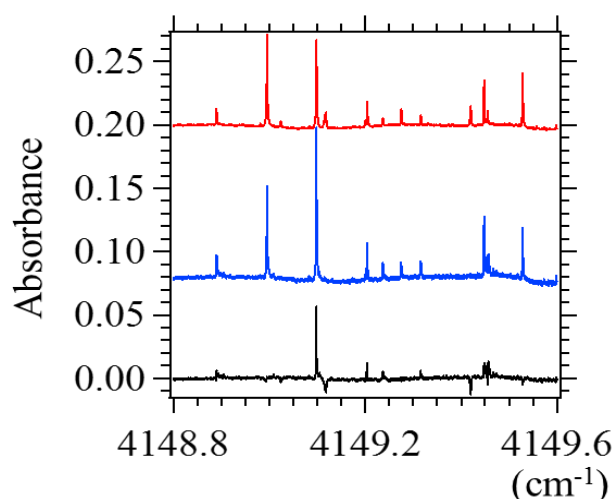


Figure 3 時間経過による  $\text{CH}_3\text{F}$  誘起による水素  $\text{Q}_1(0)$  ピーク群の変化。結晶作成から 1.1 時間後 (上段)と 5 時間後(中段)とその差(下段)。