

氏 名	か 香 月 浩 之
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2474 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	High-resolution Absorption Spectroscopy of Molecules in Solid Parahydrogen (固体パラ水素中における分子の高分解能吸収スペクトル)
論文調査委員	(主 査) 教 授 梶 本 興 亜 教 授 鷲 田 伸 明 助教授 百 瀬 孝 昌

論 文 内 容 の 要 旨

凝縮相では、隣同士の分子間距離が小さいために、気相とは異なる励起状態を持つ。この凝縮系固有の励起状態を微視的に解明するため、固体水素の高分解能分光特性を活かして、様々な分子の赤外振動遷移を観測した。固体中に捕捉した孤立分子や分子クラスターとともにパラ水素自身の赤外スペクトルの解析から、振動のエネルギーが固体中においてどのような形で存在し、またどのように緩和するか、その系依存性を議論した。

【1】CD₄の振動緩和

固体パラ水素中の分子の振動緩和の機構を明らかにする目的で、固体水素中に単離したCD₄分子の振動遷移の線幅の温度依存性について研究を行った。振動スペクトルはほぼ Lorentz 型の線形を示したことから、観測されている線幅はほぼ均一幅によるものであると結論づけた。温度を 3.7K~8.5K の範囲で変化させたところ、その線幅は劇的に変化し、最大で 25倍もの変化を示した。全ての変化は可逆的であった。均一線幅の原因として population の緩和 (T₁ 過程) と純粋位相緩和 (T₂ 過程) が考えられるが、線幅の温度変化プロットから、T₁ 過程と T₂ 過程を分離することができた。解析の結果、CD₄ の振動励起状態の T₁ 寿命が ν_3 励起状態と ν_4 励起状態で大きく異なっていることが示された。この理由として、 ν_3 励起状態よりわずかに低エネルギーのところに赤外不活性な ν_1 , $\nu_2 + \nu_4$ 振動励起状態が存在しているために、マトリックス中で ν_3 励起状態からこれらの状態への無輻射緩和過程が phonon とのエネルギーのやりとりにより非常に効率よく起こっていると考察した。一方の T₂ 過程については、線幅の温度プロットから T⁴ の温度依存性を見いだした。振動遷移の純粋位相緩和の理論から、acoustic phonon による純粋位相緩和過程は T⁷ の温度依存性、optical phonon では $\exp(-E/kT)$ 型の温度依存性を持つことが知られているが、実測の温度依存性は前者のメカニズムを示唆した。しかし、この場合でも実測の T⁴ 依存性は理論の T⁷ 依存性と異なっていた。この違いには、水素分子の大きな零点振動の影響が反映されていると考えられる。この一連の実験から、単離した分子内の振動エネルギーは、緩和先のエネルギー準位が存在しない限り、固体水素中で非常に長い T₁ 寿命を持ち、一方で周囲の phonon との相互作用の結果、温度に強く依存する T₂ 緩和現象を示すことが明らかになった。

【2】SF₆ クラスターの振動励起状態

SF₆ 分子の ν_3 振動遷移を観測したところ、910~960cm⁻¹ の範囲で非常に複雑な吸収が得られた。サンプルの濃度を変えることにより、スペクトルの概形は大きく変化した。この高濃度の時に得られたスペクトルは SF₆ のクラスターによるものである。そこで、双極子-双極子相互作用モデルを用いてスペクトルの解析を行ったところ、n=4 (4 量体) までの SF₆ クラスターが存在していることが確認された。振動エネルギーの分布という観点から見ると、孤立した分子上に存在する振動励起状態 (vibron) が、クラスターにおいては縮退した状態となるために、相互作用の結果、vibron の非局在化が起こり、状態の分裂が生じると考えることができる。

【3】固体パラ水素の純振動励起

固体パラ水素の $Q_n(0)$ 遷移 ($v=n \leftarrow 0, J=0 \leftarrow 0, n=2, 3$) の高分解能分光を行った。これらの遷移は固体パラ水素中に微量に存在している「不純物」オルト水素の四重極子モーメントに誘起される遷移であるため、オルト水素を「プローブ」として、その周囲に存在するパラ水素の振動励起状態を研究することができる。 $Q_2(0)$ 遷移の測定では、色素レーザーと Ti/Sapphire レーザーの差周波レーザー発振を用い、Tone-Burst 変調によってシグナルを観測した。この結果、線幅 20MHz の鋭い遷移が約 18 本観測された。同様に $Q_3(0)$ 遷移について、Ti/Sapphire レーザーを用いて測定したところ、計 10 本の遷移が観測された。これらの結果を説明するために、結晶中での結晶場ポテンシャルと振動励起状態間の vibron hopping 相互作用を仮定して、Hamiltonian 行列を計算した。この際、基底状態を記述するために 1 つ、励起状態を記述するために 5 つのパラメータを定義した。遷移周波数について非線形最小二乗フィットを行い、最適なパラメータを決定した。また、遷移強度の計算も行った。計算の結果、 $v=3$ 状態における vibron hopping 相互作用は、 10^{-5}cm^{-1} 程度の大きさで、無視できることが示された。このことが $Q_2(0)$ 、 $Q_3(0)$ スペクトルの吸収本数の違いの原因となっている。さらに $Q_2(0)$ 、 $Q_3(0)$ のいずれの場合でも、量子固体の特徴といえる、分子の零点振動の大きさをあらわに考慮する事で生じる項が無視できない寄与を持つことが導かれた。

以上の結果と、以前に行われた $Q_1(0)$ の遷移の研究を踏まえた結果、hopping パラメータの大きさ σ と、オルト水素の最近接パラ水素と第二近接パラ水素間のエネルギー準位差 ΔE の間に $\sigma \sim \Delta E$ が成り立つときには vibron は結晶中に非局在化し、一方で $\sigma \ll \Delta E$ となる場合には vibron はオルト水素の最近接のパラ水素上に局在していることが示された。さらに vibron hopping 相互作用の大きさそのものが $\sigma(v=2) \gg \sigma(v=3)$ であることから、 $Q_3(0)$ の場合には vibron がオルト水素に隣接する 1 つのパラ水素に局在していると見なしても良いことが示された。

論文審査の結果の要旨

一般に、凝縮相の光学遷移の線幅は均一・不均一広がりによって太くなり、スペクトル構造が消失してしまうという難点がある。しかし、固体水素では弱い分子間相互作用のために、凝縮相としては特異的に光学遷移の線幅が細く、高分解能分光が可能である。申請者（香月氏）はこの固体水素の高分解能特性に注目して、固体中に捕捉した孤立分子や分子クラスター、およびパラ水素自身の振動回転遷移の分光を行うことにより、凝縮系内における分子の振動励起状態間の相互作用および励起状態の緩和過程の詳細を明らかにした。

まず、メタンの振動回転線の線幅の温度依存性から、変角振動の振動励起状態の緩和が純位相緩和によって起こることを明らかにした。固体内の振動励起状態の位相緩和についてはこれまで理論的に T^7 の温度依存性が予測されていたが、観測された温度依存性は T^4 を示し、理論予測とは大きく異なることを明らかにした。この違いには固体水素の量子性が影響していると考えられる。

一方、固体水素中に SF_6 を捕捉してその赤外スペクトルを観測したところ、4 量体までの SF_6 クラスタが存在していることを確認した。クラスタの赤外スペクトルは、振動励起状態間の相互作用で縮退がとける事によって生じる大きな分裂を示した。その定量的な解析から、振動励起状態間の双極子-双極子相互作用および誘起双極子-双極子相互作用の大きさを定量的に得ることができた。

さらに、固体パラ水素の $Q_n(0)$ 遷移の高分解能レーザー分光を行うことにより、固体内の振動励起状態の空間的広がり的大小を検討した。観測された細かい分裂線の解析から、振動励起予の hopping 周波数を定量的に得た。さらに、スペクトルの定量的な解析には、量子固体の特徴といえる分子の零点振動の大きさをあらわに考慮する事で生じる項をハミルトニアンに導入する必要があることを明らかにした。

以上、申請者の研究は、固体水素中の様々な分子の励起状態の高分解能分光を行うことで、凝縮相内の振動励起状態の相互作用と動的過程に関して新たな知見を得た。その成果は物理化学およびその周辺分野に大きな貢献をしたといえる。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

本論文および参考論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問した結果、合格と認めた。