固体パラ水素の高分解能振動励起スペクトル ～振動励起子の非局在化とスペクトルの関係～

香 月 浩 之

チューリヒ大学物理化学研究科,
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zuerich, Switzerland

(2003年11月10日 受理)

High-Resolution Spectroscopy of Vibrational Transitions of Solid Parahydrogen
～relation between the delocalization of exciton and spectrum～

Hiroyuki KATSUKI

Physical Chemistry Institute, University of Zuerich,
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zuerich, Switzerland

(Received November 10, 2003)

1. はじめに

1.1 固体の振動励起状態

凝縮系中での赤外吸収分光では通常、様々な線幅広がり
の要因によって、非常にブロードなスペクトルしか観測す
ることができない。例えば固体中では、気相中と比べて分
子間距離が小さいため、分子間相互作用に基づく緩和過程
が重要となる。この結果励起状態の寿命は短くなり、均一
線幅は増大する。また、不純物や結晶のひずみ等個々の分
子の周囲の環境は異なっており、これらは不均一線幅をも
たらす。さらに、凝縮系固有の線幅要因である振動励起状
態のバンド形成も吸収線の線幅広がりの一因となる。

バンド形成の最も単純な例として2分子系を考える。
分子間に相互作用がない場合には振動励起状態は縮退して
おり、励起状態の固有関数として各分子の振動波動関数
 ϕ_1, ϕ_2 をそのまま用いることができる。しかし、振動励起
子間の相互作用 V が無視できない場合には縮退は破れ、
固有関数としては $\phi_1 \pm \phi_2$ を用いる必要がある。この場
合、振動励起子の分布も両分子上にまたがったものにな
る。つまり、励起状態の非局在化である。以下ではこのよ
うな相互作用を vibron hopping と呼ぶことにする。対象
が無数の分子からなる分子性結晶では、無数の縮退した状
態間の hopping 相互作用の結果、振動励起状態はブロー

ドなバンド構造をとり、励起状態の波動関数は結晶中に非
局在化することになる。

以上のように様々な要因が重なり合っているため、固体
のブロードな吸収スペクトルから分子間の相互作用に関す
る情報を導き、詳しい議論を行うことは一般に困難である
と言える。

1.2 固体水素の分光的特徴

固体水素は最もシンプルな分子性結晶であるが、分子間
相互作用の弱さと分子の軽さのために、他の固体とは大き
く異なった特徴を持っている¹⁾。例えば、各水素分子は固
体中においてもほぼ自由回転しており回転量子数が定義で
きる。特に、極低温下でのパラ水素はほぼ全て $J=0$ の状
態にあるため、その回転波動関数は等方的となり、固体パ
ラ水素はいわば「分子内振動の自由度を持った希ガス結
晶」のように振る舞うことが知られている²⁾。

さらに固体パラ水素においては、均一及び不均一な線幅
広がりの影響が非常に小さく、固体中であるにもかかわらず、
気相における Doppler 極限をもしのぐほどの幅の狭
い遷移が報告されている³⁾。均一幅が小さいことは次のよ
うに説明される。水素分子の振動周波数、回転定数が
 4401 cm^{-1} , 61 cm^{-1} と非常に大きいため、励起状態が緩
和するときに周囲の熱浴とやりとりするエネルギーも非常
に大きなものとなる。固体水素のデバイ温度は120 K

(83.4 cm^{-1})であるため⁴⁾, 水素分子の分子内振動のエネルギーが熱浴に拡散する場合には熱浴との高次の非調和相互作用が必要となる. そのような相互作用はとても弱いいため, 固体パラ水素中の励起状態のポピュレーション緩和は非常に遅く, その結果スペクトル線幅は鋭くなる. 一方, 不均一幅が小さい理由は, 結晶中での水素分子のフォノンの零点振動の振幅が大きく, 結晶にひずみや欠損が生じにくいいためである⁵⁾. vibron hopping 相互作用による振動バンド幅についても, 倍音, 三倍音, となるにつれて後述するようにおよそ2桁ずつ小さくなっていく.

以上の理由から, 他の凝縮系ではブロードな線幅に埋もれて観測できない固体の振動励起状態における励起子間相互作用の影響を, 固体パラ水素中では特に倍音領域の高分解能スペクトル測定によって直接スペクトルの分裂として観測する事ができる.

本稿では, 固体パラ水素の $Q_n(0)$ 振動吸収遷移 ($v=n \leftarrow 0, J=0 \leftarrow 0$) の $n=1, 2, 3$ の各場合について得られたスペクトルに基づき, 振動励起エネルギーが固体中でどのような状態で分布しているかについてモデル計算から得られた結果を紹介する⁶⁻⁸⁾.

ここで本研究で測定した $Q_n(0)$ 吸収遷移のメカニズムについて説明しておく. $J=0$ のパラ水素分子は等方的な回転波動関数を持つため, 孤立状態にある分子では遷移モーメントはゼロであり, $Q_n(0)$ 振動吸収遷移は禁制である. しかしながら固体パラ水素結晶では常に微量ながら不純物として $J=1$ 状態を占めるオルト水素が存在する. このオルト水素は永久四重極子モーメントを持っているため, その周囲にあるパラ水素分子に誘起双極子モーメントを生じさせる. このようなオルト・パラ対が固体中に存在していると, レーザーの電場と誘起双極子モーメントが相互作用し, その結果パラ水素の振動吸収遷移が観測される. オルト水素は固体パラ水素内において, レーザー光との相互作用を引き起こす「アンテナ」として働くと考えてもらえばよい.

2. 実験

2.1 固体水素の作成

通常の水素ガスはオルト:パラ比が3:1で混在している. このノーマル水素を14.0 Kにおいて触媒中 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) を通過させることであらかじめパラ水素に変換しておく. パラ水素とオルト水素間の相互変換は磁気的な相互作用がない限り室温でも進行が非常に遅いことが知られている. 以下の実験における結晶中のオルト水素濃度は $Q_1(0)$, $Q_2(0)$ では0.01%以下であり, $Q_3(0)$ では0.1%以下である.

固体水素の結晶は, 液体ヘリウムクライオスタットに固定された銅製のセルに室温のパラ水素ガスを流し込むことで気体から直接成長させる. この結果得られる結晶はマク

ロなサイズで結晶軸方向を定義できる六方最密構造をもった単結晶となっている. 測定時の結晶温度は5.0 Kである.

2.2 測定手法

固体パラ水素の $Q_n(0)$ 遷移周波数は $n=1, 2, 3$ のそれぞれについて4153, 8070, 11758 cm^{-1} である. $Q_1(0)$ 遷移については Welsh らによればはじめて赤外吸収が観測され⁹⁾, Poll らによるバンド計算¹⁰⁾は実験結果に良く一致している. $Q_3(0)$ 遷移については Dickson らによる高分解能スペクトルが報告されているが^{11,12)}, $Q_2(0)$ 遷移に関しては Mengel らによる低分解能スペクトルの報告があるだけであり¹³⁾, 今回高分解能の $Q_2(0)$ スペクトルを初めて観測した. またこの高分解能 $Q_2(0)$ スペクトルと比較するために, より高い分解能で $Q_1(0)$, $Q_3(0)$ 遷移の測定を行った.

$Q_1(0)$ 遷移の観測には FTIR 分光器 (Bruker HR-120) を用い $Q_3(0)$ 遷移の観測には CW レーザー (Ti:Sapphire) を用いた. 遷移周波数が8000 cm^{-1} 付近の $Q_2(0)$ 遷移に関しては, この周波数帯域の適当なレーザー光源が存在しないため, 2台の CW レーザー (Ti:Sapphire 及び色素) の差周波発振を用いた¹⁴⁾.

$Q_2(0)$ 測定の際の装置の概略を図1に示す. 変調に tone-burst 法¹⁵⁾と呼ばれる強度変調を用いているため, 吸収は二次微分形で得られる. この測定における分解能は3 MHz である.

測定されたスペクトルを図2に示す. $Q_1(0)$ 遷移 (図2(a)) は線形が非対称で3 cm^{-1} の幅を持ったブロードな吸収スペクトルとして観測され, 高分解能における測定でも微細構造は得ることができなかった. このことから, $v=1$ の振動励起状態は通常の固体同様バンド構造を形成していると考えられる¹⁰⁾. 一方, $Q_2(0)$ 遷移ではスペクトルの様子は全く異なり, 0.3 cm^{-1} 間隔で分裂した2つの吸収 (図2(c)) がみられ, これらがさらに20 MHz 程度の線幅を持った微細な構造を持っている. これらの線幅の狭

図1 $Q_2(0)$ 遷移観測用の高分解能差周波レーザー装置図.

図2 $Q_n(0)$ 吸収スペクトル. (a) FTIR 分光器による $Q_1(0)$ 吸収スペクトル, (b) Bloch 関数を用いて計算した励起状態バンド密度, (c) $Q_2(0)$ スペクトル, (d) parallel 偏光高分解能スペクトル, (e) perpendicular 偏光高分解能スペクトル, (f) $Q_2(0)$ 遷移の計算周波数及び強度破線は parallel 遷移, 実線は perpendicular 遷移, (g) $Q_3(0)$ スペクトル (parallel 遷移), (h) $Q_3(0)$ スペクトル (perpendicular 遷移), (i) $Q_3(0)$ 遷移の計算周波数及び強度破線は parallel 遷移実線は perpendicular 遷移.

い吸収線はすべて、遷移強度に明確な偏光依存性があることも確認された (図 2(d), (e)).

$Q_3(0)$ 遷移でも、 0.45 cm^{-1} の間隔で分裂した 2 ヶ所に微細な吸収線が観測された (図 2(g), (h)). しかし、観測された吸収の本数は $Q_2(0)$ よりも少ない. $Q_3(0)$ 遷移の線幅は 30 MHz と $Q_2(0)$ よりも大きな値だが、この理由は遷移強度をかせぐためにオルト水素の濃度を増した結果、個々のパラ水素分子の周囲のオルト水素の分布に変化が生じ、不均一幅が増大したためである.

3. モデルハミルトニアンを用いた 遷移エネルギー、遷移強度の計算

ここでは、実験で得られたスペクトルを比較的単純なハミルトニアンを用いて記述する手法について紹介する. スペースの都合上計算の詳細については文献⁶⁻⁸⁾を参照して頂きたい. 固体中の相互作用の要因としては水素分子間の分散力相互作用、そしてオルト水素の四重極モーメントによる誘起相互作用が挙げられる. 以下の取り扱いでは分子の配向に依存する結晶場相互作用、分子の振動励起子間の相互作用である vibron hopping 相互作用に分けて考慮する. まず基底関数のとり方について示し、次に各相互作用について具体的に説明する.

3.1 基底関数系

上述したように、 $Q_n(0)$ 遷移はオルト水素とパラ水素のペアがあっではじめて起こりうる遷移である. このため、固体水素を表す基底関数としては、1 個のオルト水素とその周囲を取り囲むパラ水素分子の波動関数の直積を用い

る. オルト水素は $J=1$, パラ水素は $J=0$ の状態のみを考慮すればいいので振動基底状態は

$$|m\rangle_{gr} = |\nu=0, J=1, M=m\rangle \prod_{i=1}^N |\nu_i=0, J=0, M=0\rangle \quad (1)$$

と表せる. m はオルト水素の方位量子数であり $m=0, \pm 1$ をとる. 振動励起状態 ($\nu=n$) の基底系は

$$|\nu_i=n, m'\rangle_{ex} = |\nu=0, J=1, M=m'\rangle \prod_{j \neq i}^N |\nu_j=0, J=0, M=0\rangle \quad (2)$$

と表すことができる. 振動励起状態の基底として、1 分子上に振動励起状態が完全に局在化した状態を用いていることに注意して欲しい.

N は振動励起状態が広がると考えられるオルト水素周りのパラ水素分子の数を表す. 実際の計算においてはオルト水素から 4 番目の近接分子までに相当する 38 個のパラ水素分子を考慮した. もし振動励起状態が十分に非局在化しているならば、さらに多数のパラ水素を考慮する必要があるが、後に示すように $Q_2(0)$, $Q_3(0)$ の場合にはこの基底で十分である.

3.2 結晶場相互作用

まず、オルト水素とパラ水素のペアを取り出して考える. オルト水素の配向に依存するポテンシャルの最低次の項は

$$V = B_0 C_{20}(\omega) + B_2 [C_{22}(\omega) + C_{2-2}(\omega)] \quad (3)$$

のように表される。\$C_{lm}(\omega)\$ は Racah の球面調和関数、\$\omega\$ はペア軸に対するオルト水素の配向を表す。パラ水素は \$J=0\$ の等方的な状態にあるため、その角度は式(3)に現れない。

式(3)の第1項は、各分子の重心が固定されているときの表現だが、実際にはそれぞれの分子がゼロ点振動によって格子点の周囲にかなり広がった密度分布をしているため、その補正として第2項が必要となる、この項は固体水素のフォノンの量子性の大きさを反映しているといえる^{1,2,16)}。固体中でオルト水素がパラ水素分子に囲まれているような状態では式(3)をすべてのオルトパラ対について和をとる必要がある。振動の基底状態にある場合には、結晶の対称性から

$$V_{gr} = \sum_{\text{all pairs}} V = \epsilon C_{20}(\Omega) \quad (4)$$

となる。\$\Omega\$ は結晶軸に対するオルト水素の配向である。各パラ水素分子との相互作用が互いに打ち消しあう寄与をするため、\$\epsilon\$ の大きさは \$0.01 \text{ cm}^{-1}\$ 程度と非常に小さい。

一方、パラ水素の振動励起状態では分子の分極率が変化するため、ペアポテンシャルの大きさも変化する。この影響は \$V_{gr}\$ に対する付加項として

$$V_{ex} = V_{gr} + \Delta B_0 C_{20}(\omega) + \Delta B_2 [C_{22}(\omega) + C_{2-2}(\omega)] \quad (5)$$

のように表される。

3.3 vibron hopping 相互作用

これまで、振動励起状態は1つの分子上に局在していると考えてきたが、実際には近接するパラ水素分子間で振動励起状態の hopping が起こる。具体的には、分散力相互作用のうち、パラ水素の分子内振動モードに依存する相互作用によって、振動励起状態の波動関数が非局在化する。2つのパラ水素分子をそれぞれ \$i, j\$ とし、各分子の分子内振動モードを \$q_i, q_j\$ とすると、hopping 相互作用 \$V_{hop}\$ は

$$V_{hop} = \sum_{m, n} \frac{1}{m!n!} \frac{\partial^{m+n} V}{\partial^m q_i \partial^n q_j} q_i^m q_j^n = \sum_{m, n} V_{mn} \quad (6)$$

と表される。\$v=2\$ 状態がホップするには最低次の寄与として \$V_{22}\$ が必要であり、\$v=3\$ 状態のホップには \$V_{33}\$ が必要となる。実際の計算に際して、3.1節で定義した励起状態の基底表現を用いてホッピングパラメータ \$\sigma_{2n}\$ を最近接パラ水素間の行列要素

$$\sigma_{2n} = \langle v_i = n, m' | V_{nn} | v_j = n, m' \rangle$$

と定義する。最近接以外のペアについては相互作用は \$R^{-6}\$ に比例して減少すると考えられる。

これらの行列要素を用いて、遷移周波数、遷移強度を計算し、実験結果にあうように式(4)、(5)の結晶場パラメータ及び vibron hopping 相互作用パラメータ \$\sigma_{2n}\$ の最適化を行った。

4. 解 析

\$Q_2(0)\$, \$Q_3(0)\$ それぞれについて計算の結果得られた周波数と遷移強度を図2(f), (i)に示す。周波数と偏光依存性のみを考慮してパラメータの最適化を行ったが、得られた遷移強度も実験とよく一致している。この結果によると、\$Q_2(0)\$, \$Q_3(0)\$ で見られた \$0.3\$ 及び \$0.45 \text{ cm}^{-1}\$ の分裂は励起状態における結晶場相互作用項 \$\Delta B_0\$ の影響であることが導かれた。ゼロ点振動由来の補正項 \$\Delta B_2\$ は \$\Delta B_0\$ の \$2\%\$ 程度の大きさだが、実験で得られたスペクトルの本数を説明するためには無視できない項である⁷⁾。

Vibron hopping 相互作用に関しては、\$Q_2(0)\$ では振動励起状態のホッピングパラメータとして \$\sigma_4 = -0.0038 \text{ cm}^{-1}\$ という値が定まったが、\$Q_3(0)\$ 遷移ではホッピングによる状態分裂は実験精度内では観測されなかった (\$|\sigma_6| < 0.0001 \text{ cm}^{-1}\$)。ホッピングが無視できる場合、\$Q_2(0)\$ のスペクトルは \$Q_3(0)\$ と全く同じ構造を示すはずであり、\$Q_2(0)\$ 遷移で観測された余分な分裂はホッピングによる付加的な分裂であると結論される。

ここで、もう一度 \$Q_1(0)\$ 遷移について言及しておく。図2(a)のスペクトルから、\$v=1\$ 励起状態は結晶内でかなり非局在化していると予想される。このような系の記述には、3.1節で定義したような基底関数系は適切ではなく、むしろ Bloch 関数を用いた方が都合がよい。図1(b)に結晶場相互作用を考慮せず、ホッピングパラメータ \$\sigma_2 = -0.19 \text{ cm}^{-1}\$ と仮定して計算した振動励起状態のバンドの状態密度を示した。遷移強度を考慮していないので実測のスペクトルとの直接の比較は出来ないが、両者は非常によく似ており、\$v=1\$ 状態は Bloch 波動関数でうまく記述されることが出来る。

以上をまとめると、固体水素の \$Q_n(0)\$ 遷移においては、ホッピング相互作用とオルト水素の異方性に基づく結晶場相互作用の大きさの大小関係によって励起状態の非局在の度合いが決まると考えられる。

図3(a)に結晶場相互作用の結果生じる振動励起状態の準位分裂を示す。オルト水素の最近接 (NN) と第二近接 (NNN) 位置に振動励起したパラ水素がある場合のエネルギー準位の差を \$\Delta E\$ を考えると、この値はほぼ \$\Delta B_0\$ により決まる。この図から vibron hopping パラメータ \$\sigma_{2n}\$ が \$\Delta E\$ 程度かそれより大きく、NN から NNN への非局在化が起こった場合、同時に結晶全体への非局在化が起こることがわかる。

励起状態の振動量子数と \$\Delta E\$ との関係は次のように見積もられる。結晶場相互作用のパラメータ \$\Delta B_0\$ は振動励起

図3 (a)結晶場相互作用によるオルト・パラ水素対の $Q_n(0)$ 励起状態の分裂．オルト水素の NN (Nearest Neighbour) パラ水素が励起された場合と NNN (Next Nearest Neighbour) が励起された場合でのエネルギー準位の差を ΔE と定義する．(b) ΔE とホッピングパラメータ σ の大小関係と $Q_n(0)$ 励起状態の非局在の度合いの関係． $v=1, 2, 3$ の各場合で ΔE の大きさがほぼ一定である一方、 σ は約2桁ずつ変化する．

状態と基底状態における分極率の差 ($\alpha_n - \alpha_0$) にほぼ比例する．例えば、 $v=1$ と $v=3$ の状態での分極率の変化 $(\alpha_3 - \alpha_0) / (\alpha_1 - \alpha_0)$ は3.1程度の値となる．この結果、 ΔE のオーダーは終状態の振動量子数によらずほぼ 0.1 cm^{-1} 程度の値になる．一方 vibron hopping パラメータ σ_{2n} の大きさに関してはおよそ $\sigma_{2n+2} / \sigma_{2n} = 0.01$ の関係が見積もられている¹¹⁾．つまり、 $v=1$ と $v=3$ の状態で 10^4 という大きな変化が生じる．

ΔE と σ_{2n} の相対的な大きさと振動励起状態の非局在性の関係を図3(b)に示す． $v=1$ 状態では $\Delta E \sim \sigma_2$ となるために、NN から NNN、さらに結晶全体への励起状態の非局在化が起こりうるが、 $v=2$ では $\Delta E > \sigma_4$ のため励起状態はオルト水素の最近接の位置にある12個のパラ水素の間でのみ非局在化を起こす．さらに $v=3$ では、実験精度範囲で $\Delta E \gg \sigma_6 \sim 0$ となるため、ホッピングの影響はもはや無視でき、結晶場分裂した1つの準位に振動励起が局在していると考えることが出来る．

5. ま と め

固体パラ水素の持つ分光上の利点を生かし、凝縮相中の多体系における振動励起の非局在性を議論した．特に興味深いのは $Q_2(0)$ 遷移の場合であり、この場合結晶場相互作用、vibron hopping 相互作用の影響がどちらも直接観測され、固体中でのバンド形成の初段階ともいえる状態にあることが示された．また、結晶場相互作用における量子的なゼロ点振動の影響 (ΔB_2) を $Q_2(0)$ 、 $Q_3(0)$ の実験において直接観測することが出来た．

ここで述べたような高分解能スペクトルの測定は、他の固体では線幅の広がりの影響で一般に難しい．しかし固体水素中に単離した分子のクラスター¹⁷⁾や、分子数100個程度からなる小さな気相クラスターの振動励起であれば、同様に高分解能スペクトルの観測も可能であると思われる．このような系における振動励起エネルギーの分布との比較が出来れば非常に興味深い．

謝辞

以上の研究は京都大学大学院在籍時のものである，当時の指導教官であった百瀬孝昌助教授のアドバイスを，研究指導に感謝します。

参 考 文 献

- 1) J. Van Kranendonk: Solid Hydrogen, *Theory of the properties of solid H_2 , HD, and D_2* (Plenum, New York, 1983).
- 2) T. Momose and T. Shida: Bull. Chem. Soc. Jpn. **71**, 1 (1998).
- 3) D. P. Weliky, K. E. Kerr, T. J. Byers, Y. Zhang, T. Momose, and T. Ika: J. Chem. Phys. **105**, 4461 (1996).
- 4) I. F. Silvera: Rev. Mod. Phys. **52**, 393 (1980).
- 5) T. Oka: Annu. Rev. Phys. Chem. **44**, 299 (1993).
- 6) H. Katsuki, T. Nakamura, and T. Momose: J. Chem. Phys. **116**, 8881 (2002).
- 7) 香月浩之，百瀬孝昌：物性研究 **80**, 13 (2003).
- 8) H. Katsuki, M. Fushitani, and T. Momose: Low Temp. Phys. **29**, 832 (2003).
- 9) H. P. Gush, W. F. Hare, E. J. Allin, and H. L. Welsh: Can. J. Phys. **38**, 176 (1960).
- 10) S. M. Bose and J. D. Poll: Can. J. Phys. **68**, 159 (1990).
- 11) R. M. Dickson, T. Momose, T. J. Byers, and T. Oka: Phys. Rev. B **57**, 941 (1998).
- 12) R. M. Dickson and T. Oka: Phys. Rev. B **57**, 950 (1998).
- 13) M. Mengel, B. P. Winnewisser, and M. Winnewisser: Phys. Rev. B **55**, 10420 (1997).
- 14) T. Momose, T. Wakabayashi, and T. Shida: J. Opt. Soc. Am. B **13**, 1706 (1996).
- 15) H. M. Pickett: **19**, 2745 (1980).
- 16) S. Luryi and J. Van Kranendonk: Can. J. Phys. **57**, 136 (1979); **57**, 307 (1979); **57**, 933 (1979).
- 17) H. Katsuki, T. Momose, and T. Shida: J. Chem. Phys. **116**, 8411 (2002).

PROFILE

香月浩之 Physical Chemistry Institute, University of Zürich, Switzerland post doctoral researcher 博士 (理学)

〔略歴〕平成13年3月京都大学大学院理学研究科博士課程修了，同年4月より現職。〔専門〕凝縮系の振動分光，非線形分光

h.katsuki@pci.unizh.ch