

低温結晶中の酸素および窒素分子の  
光励起と緩和過程

梶原 秀夫

①

博士論文

低温結晶中の  
酸素および窒素分子の  
光励起と緩和過程

東京大学大学院 工学系研究科

化学システム工学専攻 37307

幸田研究室

梶原秀夫

<目次>

1 章 緒論	1
1.1 低温固体中における励起化学種に関する研究の背景	2
1.2 低温固体中の O <sub>2</sub> に関する既往の研究	4
1.3 低温固体中の N <sub>2</sub> に関する既往の研究	8
1.4 本研究の特色	9
1.5 参考文献	11
2 章 低温 N <sub>2</sub> 結晶中での多光子誘起による励起 N 原子の生成と蓄積	15
2.1 概要	16
2.2 緒言	17
2.3 実験方法	18
2.4 結果	19
2.4.1 原子発光 <sup>3</sup> D→ <sup>4</sup> S	19
2.4.2 振動サテライト線	19
2.4.3 Vegard-Kaplan System	20
2.4.4 原子発光の動力学的挙動	21
2.5 考察	22
2.6 本章の結論	25
2.7 参考文献	26
3 章 低温 N <sub>2</sub> 結晶中の励起 O <sub>2</sub> の発光と緩和過程	33
3.1 概要	34
3.2 緒言	35
3.3 実験方法	36
3.4 結果	37
3.4.1 異なった温度における発光スペクトルの観察	37
3.4.2 励起スペクトルと分散スペクトル	37
3.4.3 A'-X と c-a 発光との関係	38
3.5 考察	39
3.5.1 励起状態と緩和の性質	39
3.5.2 エネルギー準位間の関係	39
3.6 参考文献	43
4 章 低温 Ar 結晶中における振動励起 O <sub>2</sub> の蓄積と紫外吸収スペクトル	53
4.1 概要	54
4.2 緒言	55
4.3 実験方法	56
4.4 結果	57
4.4.1 吸収スペクトルの同定	57
4.4.2 吸収強度と蓄積濃度分布	58
4.4.3 振動励起 O <sub>2</sub> の濃度	59
4.5 考察	62
4.6 本章の結論	64

4.7 参考文献	65
5章 低温 Ar および Kr 結晶中にドーブされた O <sub>2</sub> の B <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> 状態の振動ナンバリングとポテンシャル曲線	72
5.1 概要	73
5.2 緒言	74
5.3 実験方法	76
5.4 振動ナンバリング	77
5.5 ポテンシャル曲線	80
5.6 本章の結論	82
5.7 参考文献	83
6章 低温希ガス結晶中の O <sub>2</sub> の光励起及び緩和過程の 定量的解析	94
6.1 概要	95
6.2 緒言	96
6.3 実験方法	97
6.4 結果	98
6.4.1 IPM 法	99
6.4.2 Δ v=1 機構	100
6.4.3 Δ v=2 機構	102
6.4.4 複数の準位から緩和がおこる機構	103
6.4.5 濃度および同位体の影響	104
6.4.6 Kr 中の緩和	104
6.5 考察	105
6.5.1 光過程の定量化	105
6.5.2 振動緩和の機構	106
6.6 本章の結論	109
6.7 参考文献	110
7章 D <sub>2</sub> 固相中の O <sub>2</sub> の光励起ダイナミクス	125
7.1 概要	126
7.2 緒言	127
7.3 実験方法	130
7.4 結果	133
7.5 考察	136
7.5.1 ポテンシャルに対する溶媒和の効果	137
7.5.2 単離サイト	138
7.5.3 ライブレーションの動力学	142
7.6 結論	145
7.7 参考文献	147
8章 総括	155
8.1 まとめ	156
8.2 今後の課題	160
<業績リスト>	163
謝辞	167

## 第 1 章

### 『緒論』

### 1. 1 低温固体中の光励起の研究の背景

Pimentel ら [1] によって開発されたマトリックス単離法は、不安定化学種（ゲスト）を不活性な化学種（ホスト）の低温固体中に単離し、分光的測定を行う手法である。ホスト化学種としては、反応性の小さい、希ガスや  $N_2$  がよく用いられる。ゲスト化学種は多岐に及ぶが、代表的なものを挙げれば、ファンデルワールス錯体、フリーラジカル、分子イオン、金属クラスター、などがある。これらのゲスト化学種は、気相では他の化学種との衝突による反応や、エネルギー移動によって、非常に短い時間内に消失される。低温固相中では衝突が起こらないため、ゲストの安定な保持が可能となる。希ガス、 $N_2$  などの固相は赤外から真空紫外までの広い波長範囲の光に対し透明であるため、さまざまな分光法と組み合わせることが可能である。分光手法としては、初期には赤外吸収や ESR が用いられ、主にゲスト化学種の構造の同定などの定性的な研究が進められた。

1970 年代にはいると、レーザーが化学反応の解明に用いられるようになる。パルスレーザー光は単色性、コヒーレント性、短パルス性を持つため、分子をエネルギー選択的に、かつ瞬間的に励起することが可能である。よって、レーザー光を用いることにより、分子レベルで化学反応の進行を追跡することが可能となった。すなわち、高いエネルギーを持つ不安定な反応中間体が、どのような過程で生成、消失するのかを観察できるようになった。

低温固相においても、それまでの定性的な分析から、時間変化の情報を含む動的な挙動の解明がおこなわれるようになった。低温固相においては、並進の自由度が失われているため、エネルギー移動の過程が気相とはまっ

たく異なる。固相中の高励起状態の化学種は、並進へのエネルギー移動を起こせず、発光緩和、項間交差、格子振動へのエネルギー移動などの過程によって、エネルギーを失う。また、エネルギーを失うことができない化学種が固相の格子にトラップされて蓄積することも起こりうる。

このように、低温固相特有の緩和過程は、興味深い研究対象であるが、その機構の解明は未だ不十分である。特に、高エネルギー化学種の定量化については、これまで、ほとんど研究例が報告されていない。これは、定量測定に有効な吸収法の開発がされなかったことが原因であると思われる。

分子の動的挙動の追跡には、スペクトル解析の容易さから考えても、小分子が適している。本研究では $O_2$ と $N_2$ を対象分子としているが、これらの分子は、低温固相中における分光学的情報が、比較的充実しており、挙動の追跡が行いやすい。また $O_2$ の励起状態の緩和過程を調べることは、酸化反応の解明という点からも重要である。

一方、低温固相の応用性を考えてみる。光に対する透明性が高いことを利用した光変換媒体、固体中の分子の秩序的な配向性を利用した新しい反応場、選択的光励起や解離を行うことによる同位体分離、高密度エネルギー蓄積媒体等が考えられる。極低温を必要とする希ガス固体は実用プロセスに直結するとは思えない。しかし一般的な固体中で起きうる分子プロセスの可能性について検討するためのモデル反応場として優れた場であると言える。

## 1. 2 低温固体中の酸素分子に関する既往の研究

$O_2$ は2重結合により結ばれ、約  $5.1eV (=41000cm^{-1}, 490kJ mol^{-1})$  の結合エネルギーを持つ安定な分子である。 $O_2$ の電子状態のうち紫外光で励起できる範囲にあるものをエネルギーの小さい方から挙げると

$X(^3\Sigma_g^-)$ ,  $a(^1\Delta_g)$ ,  $b(^1\Sigma_g^+)$ ,  $c(^1\Sigma_u^-)$ ,  $A'(^3\Delta_u)$ ,  $A(^3\Sigma_u^+)$ ,  $B(^3\Sigma_u^-)$

となる (Fig. 1-1)。基底状態の  $O_2$  は同じ向きのスピンを持った電子対をもつので3重項になる。これらの電子状態の内、X状態とB状態間の遷移以外は選択則から全て禁制遷移となる。地球へ届く太陽光のうち200nm以下の波長の光は  $O_2$  によって吸収され、解離したO原子がオゾン生成の源となっているが、これはX状態からB状態への光遷移が強いこととB状態が前期解離していることによる。

低温固相中 (希ガス,  $N_2$ ) に単離された  $O_2$  の発光は電子線照射を用いた Shoen と Broida ら [2] によって初めて観察された。当初発光バンドの同定には混乱があったが、その後の研究によって Ar, Kr,  $N_2$  中の場合は  $A'(v=0, \Omega=3)$ -X の発光であり Xe 中の場合は c-a 発光であることがわかっている。気相では  $A'$  状態からの発光は a 状態に遷移し、c 状態からの発光は X 状態に遷移することが知られているが発光の強度としては非常に弱い。それに対し低温固相中では軌道に対する選択則が破られやすく ( $A'$ -X, c-a のどちらの遷移も  $\Delta\Lambda=2$  であり禁制である) かつ発光遷移は強いものとなる。逆に言えばスピンに対する選択則は守られやすい。発光が  $A'$ -X 遷移となるか c-a 遷移となるかはホストの種類や  $O_2$  の同位体によって敏感に影響をうける。

Richards と Johnson[3]は Xe 固相中で真空紫外光(149.4 or 174.4nm)によって  $O_2$  を励起し、 $c(v'=5)-a$  という振動励起状態からの発光が支配的であると報告した。これに対し Goodman と Brus[4]は 260nm (解離波長より長い) のレーザー光で Xe 中の  $O_2$  を励起した場合、 $c(v'=0)-a$  のみが観察されたと報告した。この違いは励起エネルギーにあると考えられた。励起過程が  $O_2$  を解離するエネルギー (真空紫外光あるいは電子線) で行われた場合は、解離した O 原子が再結合して  $O_2$  の  $c$  状態を選択的に形成し、解離波長より長い光で励起した場合は  $A'$  状態に主に励起されると解釈された。

Rossetti と Brus[5]は Ar, Kr,  $N_2$  固相中の  $O_2(^{16}O_2, ^{16-18}O_2, ^{18}O_2)$  を 240-260nm の色素レーザーを用いたレーザー誘起蛍光法(LIF)によって観察し、励起過程は主に  $A'$  状態への遷移であることを示唆した。彼らは  $^{16-18}O_2$  の  $A'(v=0), c(v'=2, 1, 0)$  からの発光が観察されたと報告し、これは  $A'(v=0)$  準位と  $c(v'=2)$  の準位の間に項間交差が起こり項間交差の速度は  $A'(v=0)$  と  $c(v'=2)$  の準位のエネルギー間隔に依存すると報告した。

我々の研究グループ(Okada, Kajihara, and Koda [6]) は Ar 中の  $O_2$  を 193nm で励起した場合の発光スペクトルを時間分解測定し、支配的に強く長い寿命(80  $\mu$  s)を持った  $A'-X$  発光に隠れるようにして、 $c(v'=5)-a$  という弱い発光が短い寿命で起きていることを発見した。248nm で励起した場合には  $c(v'=5)$  からの発光は観察されなかった。これは先に述べた O 原子が再結合した場合には  $O_2$  が  $c$  状態を選択的に形成すること、振動緩和の途中でも  $A'$  状態と  $c$  状態の間に項間交差が起きていることを示唆するものであった。

$N_2$  固相中においても  $A'(v=0)$  と  $c(v'=2)$  との間に項間交差が起こり、項間交差速度は温度の関数であることを本研究では明らかにした。このことは 3 章において詳しく述べる。

発光緩和した  $O_2$  は基底状態の振動励起準位にフィードされる。最近まで基底状態の振動緩和の機構について調べた報告は特に  $O_2$  のような等核 2 原子分子についてはほとんどなかった。これは等核 2 原子分子が永久双極子モーメントを持たないために赤外吸収や発光を起こさず、観察する手法が無かったことによる。1994 年にフランスの Salloum と Dubost[7] が低温固相中において励起 CO からのエネルギー移動によって振動励起した  $O_2$  の振動緩和を観察した結果、緩和速度が非常に遅いという報告を行った。本研究では純粋に光励起のみによって生成させた振動励起  $O_2$  の量的な挙動を吸収スペクトルで追跡するという手法をとった。本論文中、第 4 章に固相中に光励起によって生成、蓄積した振動励起  $O_2$  の挙動と濃度の定量化について述べた。また 6 章に振動緩和のメカニズムの解明について述べた。いずれにしても非常に遅い分子の振動緩和を調べた例はこれまでにほとんどなく、今後の発展が期待されるテーマである。

先に述べたように  $O_2$  の 200nm 以下の吸収は非常に強く、X 状態から B 状態への遷移によるものである。低温固相中においても B 状態ポテンシャルについては古くから多数の研究者によって調べられてきた。しかし既往の研究では基底状態の  $O_2(v=0)$  からの吸収を観察していたため B 状態ポテンシャルの底の位置を決定するのが難しかった。つまり B 状態における  $O_2$  の核間距離は 1.6Å と基底状態の 1.2Å にくらべかなり長いので、X( $v''=0$ ) からの吸収では B 状態の低い振動準位はフランクコンドン因子が小さく

なるためスペクトルに現れない。よって B 状態の振動量子数の決定が不正確になりがちである。本研究では基底状態の振動励起  $O_2$  からの吸収スペクトルを測定することで B 状態の振動量子数を正確に決定した。その結果、既往の研究においてまちがった同定がなされていたポテンシャルエネルギーの絶対値を修正し、溶媒和効果によるポテンシャルの安定化とホスト原子反発力によるポテンシャルカーブの急こう配化について明らかにすることが出来た。このことについては 5 章において述べる。高密度な凝縮相において顕著となるポテンシャルへのケージ効果について有意義な知見を与えたものと思われる。

$H_2$  や  $D_2$  の固相は量子固相と呼ばれる。これらの小さく軽い分子の低温固相では 0 点振動の大きさが格子間隔と同程度の大きさになるために、トンネル効果などの古典論では扱えない現象が分子のふるまいに重要な寄与をすることが予想される。7 章において、 $D_2$  および  $H_2$  固相中の  $O_2$  について述べた。尚、7 章の内容については米国カリフォルニア大学アーバイン校のアブカリアン教授のグループとの共同研究であり、私が中心的推進をした研究ではないことをここに申し述べる。

### 1. 3 低温固体中の $N_2$ に関する既往の研究

$N_2$  は結合エネルギーが約 10eV と非常に大きい (Fig. 1-2)、励起には X 線、 $\gamma$  線、電子線、もしくは気相試料ガスに放電をおこなった後に析出させる方法が主たるものであった。励起 N 原子についての研究の歴史は古く、いまから 50 年以上前に Vegard[8] や McLennan[9] がオーロラのスペクトルを解明するために行った研究が最初である。Dressler ら[10] は電子線照射によって励起した  $N_2$  固相からの発光スペクトルを詳しく解析し固相中のエネルギー移動についても言及した。

レーザー光による励起は与えるエネルギーが正確にわかるため励起過程の解明には有力な手段であるが、 $N_2$  が紫外部に強い吸収帯をもたないためレーザー光励起による研究はなかなか行われなかった。Schwentner ら[11] は真空紫外のシンクロトロン放射光やエキシマー励起色素レーザーの 2 倍高調波を励起源として固相  $N_2$  を励起し、主に発光スペクトルを調べることによって電子励起状態  $N_2$  の緩和過程について報告した。つまりこれまでの研究では光照射によっては 100nm に近いエネルギーを投入しても N 原子生成は確認されず、 $N_2$  を固相中において解離するには電子線などのより高いエネルギーが必要であった。

本論文においてはレーザー多光子吸収過程によって固相  $N_2$  を解離させたことについて第 2 章で述べる。光によって生成した N 原子は固相中に長時間保持され、励起  $N_2$  からのエネルギー移動によって電子励起を起こす等興味深い現象が観察された。

#### 1. 4 本研究の特色

本研究では低温固相として、大きな直方体状の自立型結晶 (Free Standing Crystal) を用いた。低温固相作成の一般的な方法は、低温基盤上に、試料気体をスプレー状に吹き付け、厚さ  $10 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$  の薄膜状固相を得るものである (この薄膜固相をマトリックスと言います)。薄膜マトリックスは試料の量が少なくてすむなどの長所もあるが、固相の格子の乱れが大きく (アモルファスに近い) 短波長の光が散乱しやすい、光路長が短いなどの欠点がある。これに対し、本研究で用いた自立型結晶は1辺  $1\text{cm}$  の立方体状であり、光路長が長く取れ、短波長の光に対する散乱が少ないことが特徴である。自立型結晶法は希ガス固体の発光を真空紫外の光源として有効に利用するために Schwentner ら [12] によって開発された方法である。自立型結晶作成に用いた装置図を Fig. 1-3 に示す。自立型結晶を用いることにより、これまで薄膜マトリックスでは散乱が強く観察が難しかった紫外領域の吸収スペクトルを観察することが可能となり、励起化学種の定量が行えるようになった。

光に対し広い波長範囲で透明、無秩序な反応の抑制、などの特徴をもつ低温固相を分析の手法だけではなく、より積極的に利用していくという立場、つまり反応場や光学素子、あるいは高密度のエネルギーをもつ固体としてとらえる立場にも自立型結晶は有効である。例えば、結晶中のエキシマー発光を誘導放出させる発光媒体として利用する場合も、吸収分光法によって微量の化学種の定量を行う場合にも、自立型結晶の持つ長い光路長が必要となる。

まとめると、本研究では自立型結晶を用い、低温固相中の活性小分子 ( $O_2, N_2$ )の動的挙動を定量的に追跡し、光励起および緩和過程を解明することを目的とした。

なお、マトリックス単離法に関するレビュー的なものとしては、参考文献[13],[14]がある。

1. 5 参考文献

- [1] E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 22, (1954) 1943.
- [2] L. J. Shoen and H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1184.
- [3] J. L. Richards and P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3948
- [4] J. Goodman and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1482.
- [5] R. Rossetti and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3963.
- [6] F. Okada, H. Kajihara and S. Koda, *Chem. Phys. Letters* 192 (1992) 357.
- [7] A. Salloum and H. Dubost, *Chem. Phys.* 189 (1994) 179.
- [8] L. Vegard, *Nature* 113 (1924) 716.
- [9] J. C. McLennan and G. M. Shrum, *Proc. R. Soc. A*106 (1924) 138.
- [10] O. Oehler, D. A. Smith and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2097.
- [11] N. Kuszer and N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 6965.
- [12] N. Schwentner, O. Doessel and H. Nahme, *Laser Techniques for Extreme Ultraviolet Spectroscopy*, AIP Conf. Proc. 90 (1982) 163.
- [13] 中原、朽津、幸田編、日本分光学会測定法シリーズ6「反応追跡のための分光測定」、7章、学会出版センター、(1984).
- [14] *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, eds. L. Andrews and M. Moscovits (Elsevier, Amsterdam, 1989).

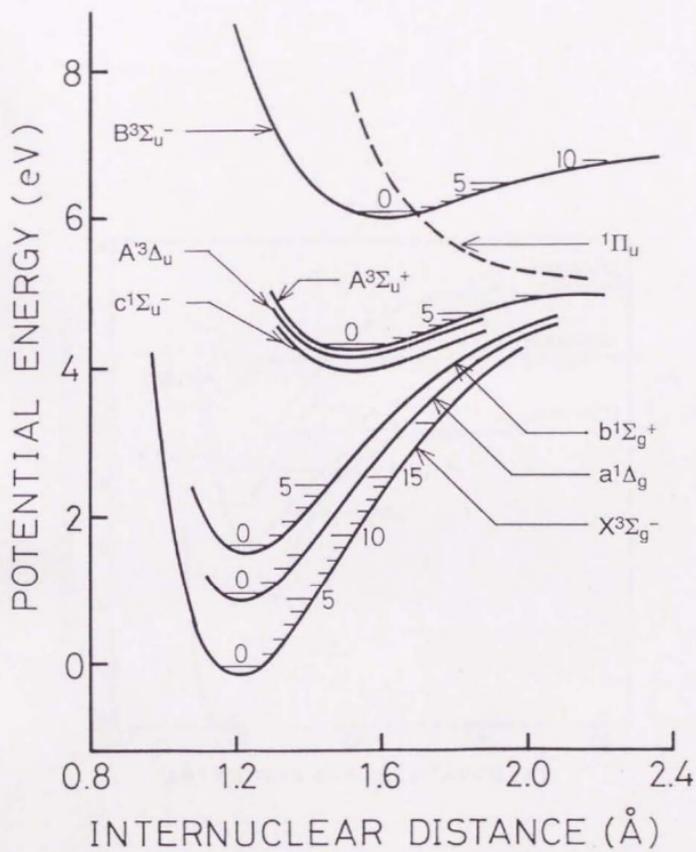


Fig. 1-1 O<sub>2</sub> のポテンシャル曲線図 (気相 J. Phys. Ref. Data, 1 (1972) 423-534 より引用)

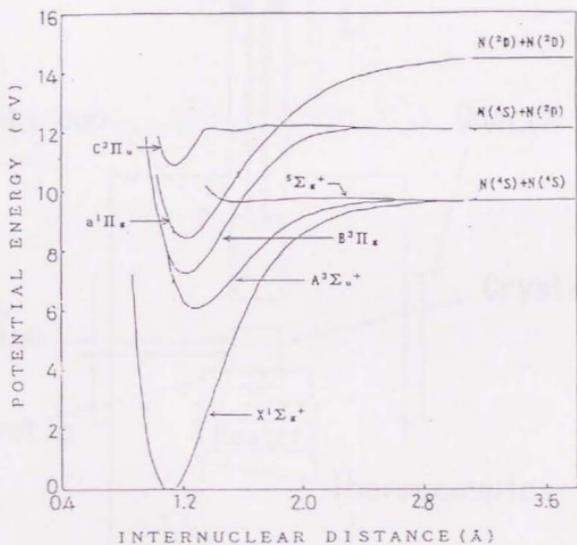


Fig. 1-2  $N_2$  のポテンシャル曲線図 (気相 J. Phys. Ref. Data 6 (1977) 113-307 より引用)

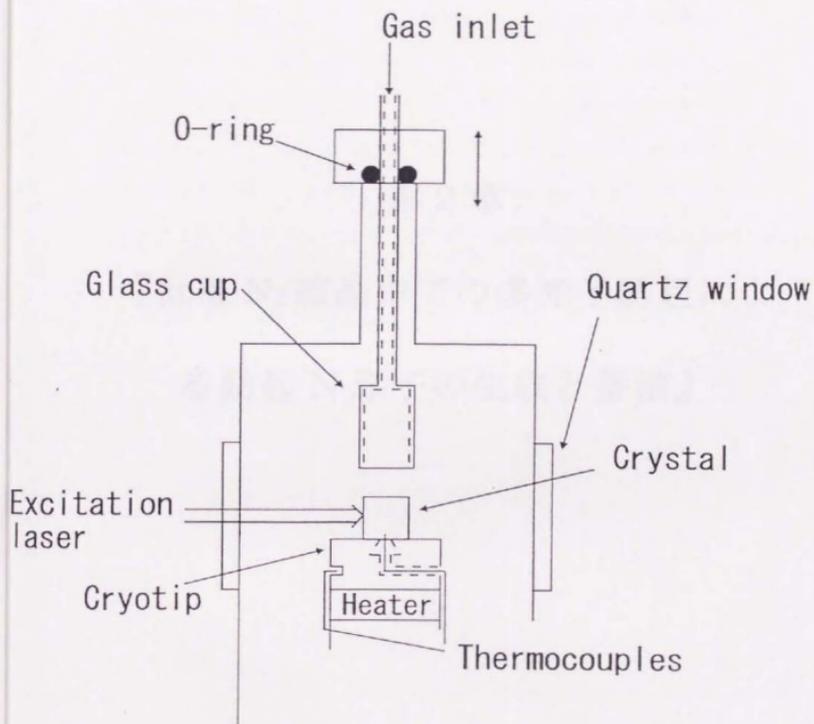


Fig. 1-3 自立型結晶作成装置圖

## 第 2 章

# 『低温 $N_2$ 結晶中での多光子誘起による励起 N 原子の生成と蓄積』

## 2. 1 概要

低温  $N_2$  結晶に対し 248nm のエキシマーレーザーを集光して照射した結果、N 原子の励起状態 ( $^2D$ ) からの発光が観察された。発光の強度はレーザーの照射とともに直線的に増加した。発光強度の増加速度は励起レーザー光強度の約 3 次に比例した。レーザー光による多光子励起 (2-3 光子過程) によって、励起状態  $N_2$  (A 状態) の生成と、光解離生成物である N 原子の生成が起きたと結論した。N 原子は結晶中に蓄積し、励起  $N_2$  からのエネルギー移動によって繰り返し励起されるという機構が明らかになった。

## 2. 2 緒言

$N_2$  結晶中に  $^2D$  状態の N 原子を生成した既往の研究としては電子線照射によるものや放電をおこした試料気体を凝縮させたものがある[1-4]。しかしながらレーザー光照射によって励起 N 原子を生成した報告は今のところない。一方、固体の希ガスマトリックス（薄膜状）の中に、電子励起状態  $N_2(A)$  を生成し、振動緩和などについて研究している例はある。その研究では 170-200nm の単色光（シンクロトロン放射）によって励起を行っている[5]。レーザー光は与えるエネルギーが正確であるから、レーザー光照射によって、 $N_2$  の活性化が可能かどうかを明らかにすることは重要である。

真空チャンバー内に自立した  $N_2$  結晶に 248nm のエキシマーレーザー光を照射したところ緑色の発光が観察された。この発光を N 原子の  $^2D \rightarrow ^4S$  の発光と同定した。多光子吸収によって N 原子が生成していることが証明された。発光の時間経過がともなう挙動を解析した結果、励起状態の  $N_2$  から基底状態の N 原子へ効率的なエネルギー移動が起こっていることがわかった。

### 2. 3 実験方法

立方体に近い形状の約  $1 \text{ cm}^3$  の大きさを持つ自立型  $\text{N}_2$  結晶を Schwentner らの方法を用いて調整した[6]。クライオスタットとその周辺機器も同様なものを使用した。 $\text{N}_2$  ガスは 99.9999%以上の純度を持つものを購入し（高千穂商事）を使用した。結晶を析出させるときの  $\text{N}_2$  ガスの圧力は 20-30Torr、析出速度は約  $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$  とした。

試料結晶は石英窓を4面に持つ真空シュラウド中で 17K に保たれ、そこに KrF エキシマーレーザーを石英レンズ（焦点距離：100 mm）で弱く集光し、石英窓をとおして照射した。励起光の強さは代表的なもので  $5 \text{ J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ 、繰り返し数は 2-15 Hz とした。結晶から放出された発光は石英レンズを用いて集光し、分光器(Nikon-p250)で分光した後、適当な光電子増倍管(Hamamatsu Photonics R928, 検出範囲 200-800nm)で検出した。 $\text{N}_2$  の発光の時間的挙動をとらえるために、デジタルオシロを使った (Tektronix 2440)。

## 2. 4 結果

### 2. 4. 1 原子発光 $^2D \rightarrow ^4S$

$N_2$  結晶にエキシマーレーザー光を照射したところ緑色の発光が観察された。発光を分光したものを図1に示す。522.6nmに見られる発光ピークは、他の励起方法によって  $N_2$  固相中で起こった N 原子の  $^2D \rightarrow ^4S$  遷移による発光と波長が一致した[1,2]。スペクトルの微細構造などの形状も Oehlerらが 14.5-18.0K において観察しているもの[2]と一致した。この発光についての既往の研究成果を考慮すると、N 原子が結晶の置換サイトにトラップされていると考えられる。

$^2P \rightarrow ^2D$  遷移による原子発光は 1042-1058nm に現れることが予想されるが、本研究でおこなった測定波長領域外であるため確認することはできなかった。

### 2. 4. 2 振動サテライト線

上で述べた 522.6nm に現れるもののほかにも、既往の研究例ではいくつかの振動サテライトバンドと呼ばれるものが観察されている[1,2]。振動サテライトバンドとは、原子と分子が隣接し弱く相互作用を及ぼしている環境において、原子が電子遷移するのと同時に、分子が振動励起または振動緩和することによっておこる発光である。電子禁制な原子発光も分子間または分子内の振動によって動的に抵働が起こっている場においては双極子許容なものとなる。本研究でも Fig. 2-2 に示すようにそれらのサイドバンドを観察した。595 nm 近辺の発光線、 $\alpha'$ 、は N 原子の  $^2D \rightarrow ^4S$  遷移と同時に原子に隣接した  $N_2(X)$  が  $v=0 \rightarrow 1$  という振動遷移をおこした

ものである。469 nm—474 nmの波長範囲の $\alpha''$ という記号がついている等間隔に並んだバンドは、原子に隣接した $N_2(X)$ の振動準位が原子遷移と同時に1つ下がるものである( $v \rightarrow v-1$ )。580 nm—589 nmに存在する $\alpha'''$ という記号がついたバンドは原子遷移と $N_2(X, v \rightarrow v+1)$ という遷移が同時に起きたものである。これらの同定は Oehler らが行ったものである[2]。

$\alpha''$  や  $\alpha'''$  という発光バンドの存在から示唆されることは、発光遷移( ${}^2D \rightarrow {}^4S$ )を起こすN原子のうちのいくらかは、振動励起状態の $N_2$ に隣接しているということである。励起状態原子( $N({}^2D)$ )に隣接したサイトに、高い振動準位にまで分布した $N_2(X)$ が存在するという事象を説明するためには、次のような分子-原子間のエネルギー移動の過程が考えられる。



すなわち、振動準位 $v'$ の電子励起 $N_2(A)$ からのエネルギー移動によって、N原子が励起( ${}^2D \leftarrow {}^4S$ )され、 $N_2$ は振動励起状態( $X, v''$ )となる。ここでもし $v'=0$ ならば、 $N({}^2D)$ の生成は $N_2(v''=14)$ まで発熱的となる。Fig. 2-2によれば $v''=14$ は分布しているが、それ以上高い順位の $v''$ は分布していない。このように我々の系で電子励起状態のN原子( ${}^2D$ )が生成するエネルギー移動過程は、主に上で述べたような過程であるといえる。サテライト発光の挙動の動力的取り扱いはずでに Dressler らによってなされている[8]。

#### 2. 4. 3 Vegard-Kaplan system

Fig. 2-3 に示すように 250-450nm の範囲に電子励起状態の $N_2(A^3\Sigma_u^+, v'=0,1)$ からの発光を観察した。よって、結晶中に確かにA状態の $N_2$ が

生成していることがわかった。発光の寿命は数ミリ秒のオーダーであった。寿命についてのさらに詳しい測定は発光強度が弱すぎたためこれまでのところできていない。

#### 2. 4. 4 原子発光の動力学的挙動

Fig. 2-4 に示すように発光の強度はレーザーの照射に伴ってほぼ直線的に増加した。レーザーの照射を中断すると発光の強度は 42 秒の寿命で減少した。発光寿命がこれまでに報告された値(37 秒)とほぼ一致することも、N 原子の発光であることを裏付けている。Fig. 2-5 に発光の増加速度がレーザー光強度の 2.8 次に比例したことをしめす。

レーザー光照射を中断すると、発光は 42 秒の寿命で減衰した。中断時間がかなり長くても、レーザー光照射を再開するとすぐに発光強度が中断前のレベルに回復することが Fig. 2-4 からわかる。Fig. 2-6 にレーザー光中断時間に対する発光の回復率を示す。発光の回復率は、レーザー光照射を中断する前の発光強度に対する、中断後 1 パルスだけレーザー光を照射したときの発光強度の比として定義する。回復率は中断時間が 200 秒より長い場合は、ほとんど一定の値(0.1 秒)をとった。この 200 秒という時間は  $N(^2D)$  が寿命 42 秒で発光緩和する時間に相当するものと思われる。このことから、レーザー照射に伴って何らかの中間体が  $N_2$  結晶中に蓄積していくことが示唆され、その中間体は基底状態の N 原子であると思われる。Fig. 2-6 によれば中間体はかなり長い時間、少なくとも 2000 秒以上、結晶中に安定に存在していることがわかる。

## 2. 5 考察

$N_2$ は最低励起状態のエネルギーが $5\text{eV}(=248\text{nm})$ 以上あるので $248\text{nm}$ の1光子吸収では励起されることはない。つまり初期過程は何らかの多光子過程であると思われる。 $N(^2D)$ からの発光強度はレーザー光強度の約3次に比例して増加したが、 $N(^2D)$ 原子が $N_2(X)$ が直接3光子を吸収することによって生成しているとは考えにくい。なぜなら直接3光子吸収という機構では、発光強度が発光の寿命( $42\text{s}$ )よりもずっと長い時間、レーザー照射時間に比例して増加し続け、飽和しないという現象を説明できないからである。上に述べた時間挙動からは明らかに $N(^2D)$ の主な生成過程の中に長い寿命を持ったある種の中間体が存在することを示している。中間体が基底状態の $N$ 原子であると思われるということはすでに述べた。

$N_2$ は $248\text{nm}$ の光の場合2光子吸収過程で励起される。 $248\text{nm}$ 2光子の持つエネルギーは $10.0\text{eV}$ であり気相の $N_2$ の解離エネルギーよりも $2000\text{cm}^{-1}$ 程大きい。 $N_2$ は3光子以上の過程で励起されることもあり得る。固相 $N_2$ のケージ効果を考えた場合、光吸収によって励起された $N_2$ のうち解離して原子を生成するのは一部にすぎないことが予想される。特に2光子吸収の場合、余剰エネルギーが小さいため解離はほとんど起こらないと考えられる。解離しなかった励起分子は解離エネルギーよりも低いエネルギーをもった幾つかの電子振動準位の階段を下っていくように緩和する。解離エネルギー近傍に励起された、希ガス固相中の $N_2$ の振動緩和や電子エネルギー移動過程については、これまで幾つかの研究グループによって調べられてきた[5,9-13]。希ガスマトリックス中に単離された $N_2$ の場合にはいくつかのボトルネックが存在するという報告がある[9]。本研究のよう

な高い  $N_2$  密度の環境下では、近接した  $N_2$  間の無輻射、かつ非共鳴なエネルギー移動の経路による緩和過程が支配的であることが予想される。本研究のように  $N_2$  結晶を用いた場合においては励起状態の  $N_2$  は結果的には主に  $A(^3\Sigma_u^+)$  状態として存在すると思われる。実際に  $A(^3\Sigma_u^+)$  状態の  $N_2$  が存在することは Vegard-Kaplan バンドの発光が観察されたことでも証明された。

励起  $N_2$  が解離して生成した基底状態の  $N$  原子は、248nm の光を吸収することが出来ない。つまり  $N(^2D)$  原子の生成には光吸収以外の過程が必要である。 $A(^3\Sigma_u^+)$  状態の分子の緩和過程を調べていくと、近隣に  $N$  原子やその他のラジカルが存在した場合には、励起状態  $N_2$  が発光緩和以外の新しい緩和過程を持つことが分かった。Zumofen らは  $A(^3\Sigma_u^+)$  状態に対応するエキシトンが拡散的に輸送されていく様やトラッピングについて議論している。彼らは高エネルギーの電子線によって励起された  $N_2$  が解離し  $N$  原子が生じ、 $N$  原子によって  $N_2(A)$  の失活が起こると考えた。同様に本研究でも、 $N(^2D)$  が生成するのは、 $A(^3\Sigma_u^+)$  状態の  $N_2$  から基底状態  $N$  原子へエネルギー移動が起こる結果であると考えられる。実際、上述したとおり振動サテライトバンドが観察され、エネルギー移動過程が存在することが示唆されている。

$N(^2D)$  原子の主に発光によって失活し、基底状態  $N$  原子が再生される。照射中断後にレーザー照射が再開されると、励起状態  $N_2$  が生成され、励起状態  $N_2$  から、固相内に蓄積されている基底状態  $N$  原子にエネルギー移動が起こることにより、 $N(^2D)$  からの発光が回復するのである。

パルス光照射を連続的に行うと発光が増加するのは、上述した機構によって  $N(^2D)$  原子が増加することに対応する。なぜなら個々のレーザーパルスによって生じる  $A(^2\Sigma_u^+)$  状態  $N_2$  の量は、そのとき存在する基底状態  $N$  原子の量よりもずっと多いと考えられるからである。このことは、Fig. 2-6 に示したように、 $N(^2D)$  の寿命よりも長い時間照射を中断した後で1パルスだけ照射したレーザー光による発光の増加量が、連続的にレーザーを照射しているときの1パルスによる発光増加量よりもはるかに多いことから証明される。つまり発光強度の増加速度がレーザー光強度の約3次に比例することは、 $N$  原子の生成過程が原則的には3光子過程であることを意味している。

## 2. 6 本章の結論

$N_2$ が低温結晶中で248nmの光を吸収し、多光子過程によってN原子と $N_2$ の電子励起状態が生成した。N原子は主に3光子過程で生成され徐々に蓄積される。蓄積したN原子は励起状態 $N_2$ からのエネルギー移動によって励起され $N(^2D)$ となり、基底状態へと発光緩和する。この励起と発光のサイクルは効率的に繰り返される。基底状態のN原子は光エネルギーのリザーバーとして長時間結晶中に保持することが出来る。

2. 7 参考文献

- [1] M. Peyron, E. M. Hoerl, H. W. Brown and H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1304.
- [2] O. Oehler, D. A. Smith and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2097.
- [3] P. L. Kunsch and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2550.
- [4] G. Zumofen, M. Loher and K. Dressler, *J. Luminescence* 40/41 (1988) 191.
- [5] D. Kuszner and N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 6965.
- [6] N. Schwentner, O. Doessel and H. Nahme, *Laser Techniques for Extreme Ultraviolet Spectroscopy*, AIP Conf. Proc. 90 (1982) 163.
- [7] F. Okada, H. Kajihara and S. Koda, *Chem. Phys. Letters* 192 (1992) 357.
- [8] K. Dressler, O. Oehler and D. A. Smith, *Phys. Rev. Letters* 34 (1975) 1364.
- [9] H. Kuehle, R. Froehling, J. Bahrtdt, F. Froehling, N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 666.
- [10] H. Kuehle, J. Bahrtdt, F. Froehling, N. Schwentner and H. Wilcke, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 4854.
- [11] D. S. Tinti and G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 3229.
- [12] G. Zumofen, J. Sedlacek, R. Taubenberger, S. L. Pan, O. Oehler and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2305.
- [13] S. L. Pan, G. Zumofen and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 3482.
- [14] F. Colletti and A. M. Bonnot, *Chem. Phys. Letters* 45 (1977) 580.

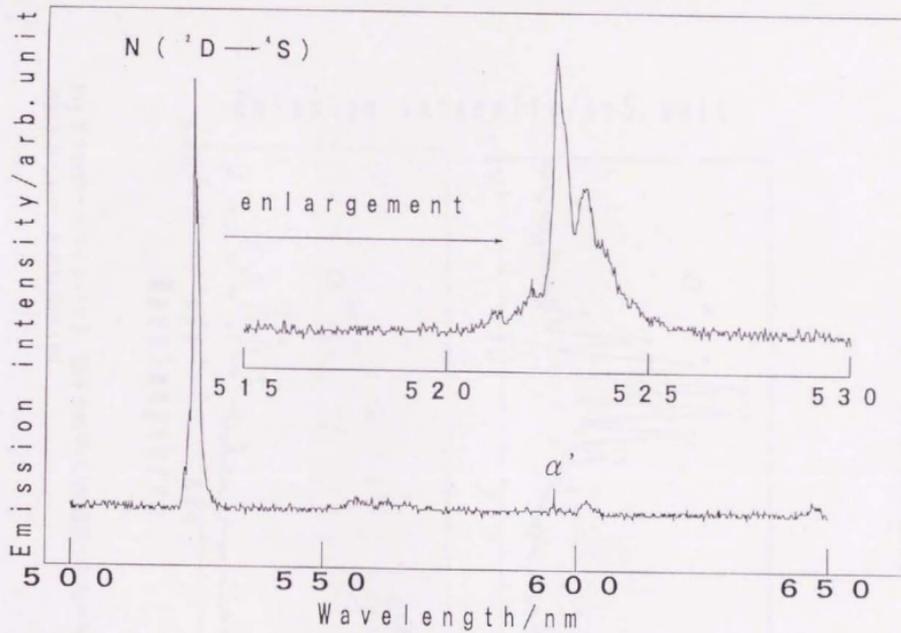


Fig. 2-1 KrF レーザー照射による N<sub>2</sub> 結晶の発光スペクトル.  $\alpha'$  とされた発光線は N 原子の <sup>2</sup>D → <sup>1</sup>S 遷移と、N<sub>2</sub>(X) の振動遷移、 $v=1 \leftarrow 0$  が同時に起きたもの. 結晶温度は 17K.

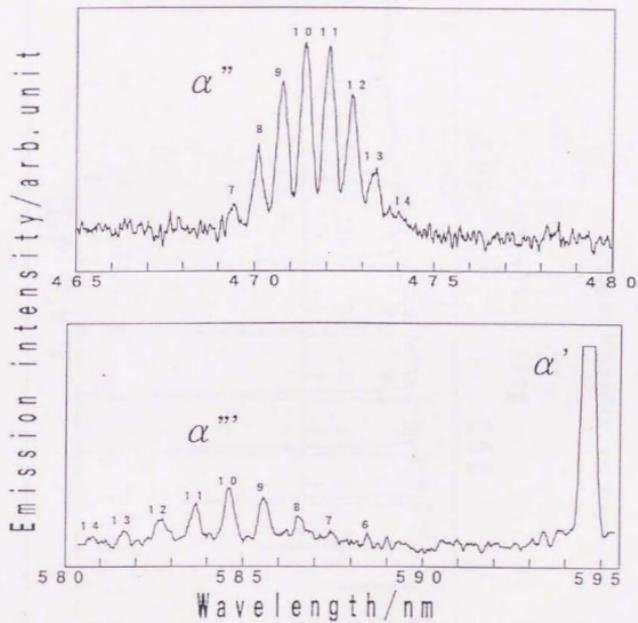


Fig. 2-2 振動サテライトバンド. 図中の数字は発光遷移する前の  $N_2(X)$  の振動量子数をあらわす. 結晶温度は 17K.

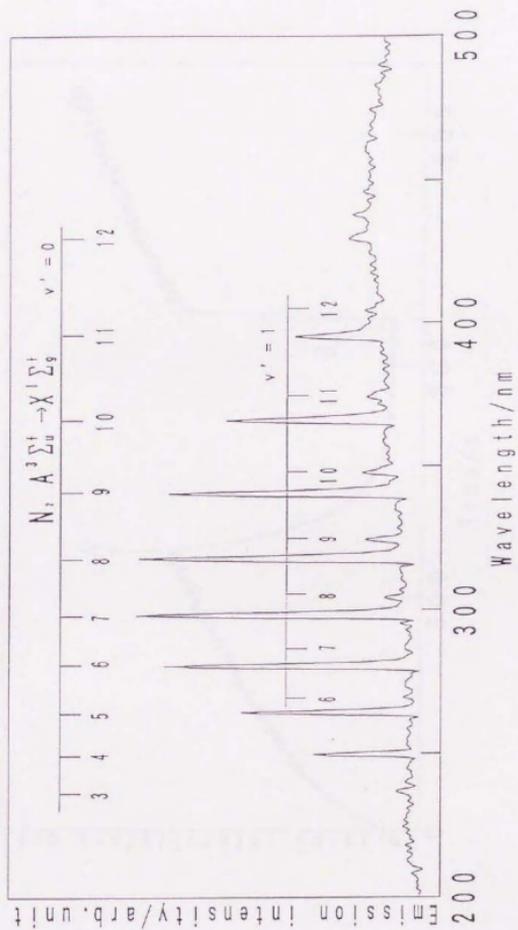


Fig. 2-3 Vegard-Kaplan 発光バンド

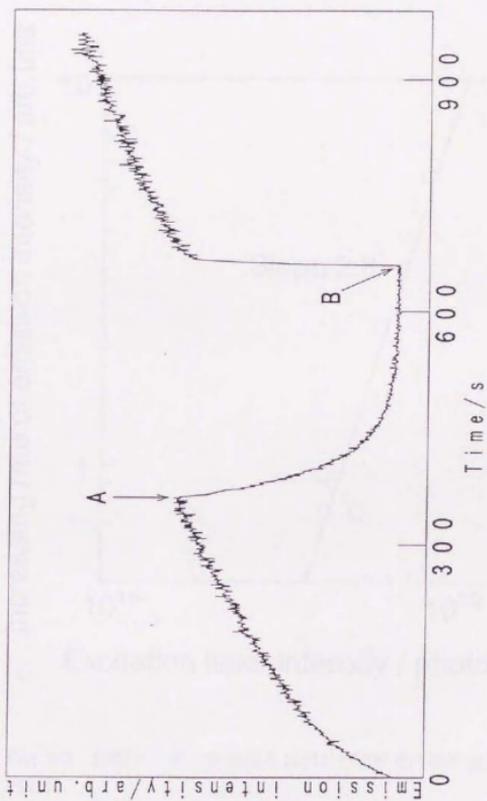


Fig. 2-4  $N^2D \rightarrow S$  発光の時間変化. 矢印 A の示す点でレーザー照射を中断し、矢印 B の示す点で照射を再開した. レーザーの強度は  $2J\text{ cm}^{-2}\text{ pulse}^{-1}$ 、繰り返し数は 10Hz.

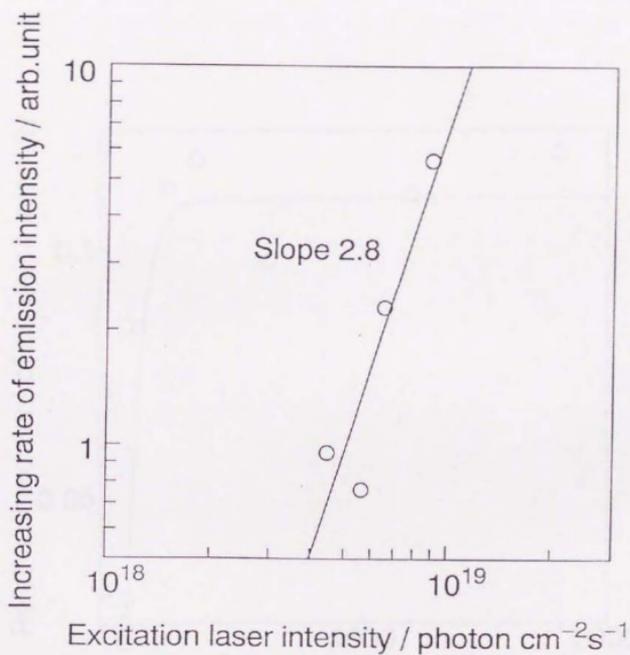


Fig. 2-5 励起レーザー光強度と  $N(^2D \rightarrow ^4S)$  発光の増加速度との関係。座標軸は両対数。

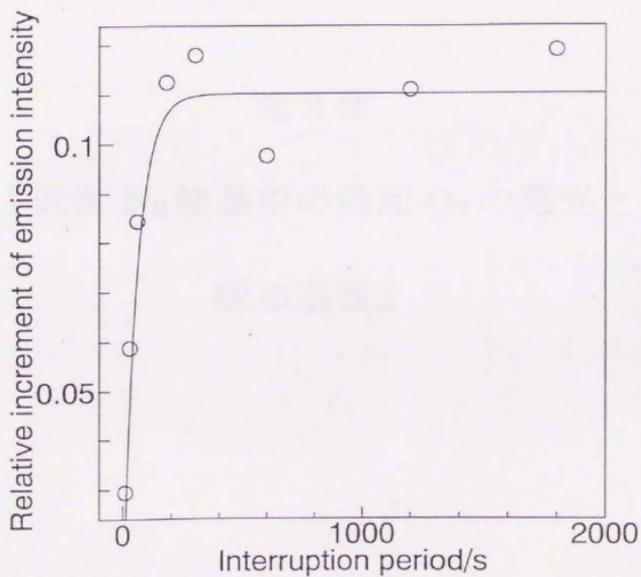


Fig. 2-6 レーザー照射を中断していた時間と、 $N(D \rightarrow S)$ 発光の回復率の関係。発光の回復率とは、レーザー光照射を中断する直前での発光強度に対する、レーザー光照射を再開した後の1パルス目による発光強度の比。

## 第 3 章

『低温  $N_2$  結晶中の励起  $O_2$  の発光と

緩和過程』

### 3. 1 概要

低温  $N_2$  結晶中に含まれた酸素分子に 240-260nm の光を照射した。2つの発光バンドが観察され、一つは  $A'(^3\Delta_u)$  状態の、 $\Omega=3, v'=0$  の準位から  $X(^3\Sigma_g^-)$  状態へのもの、もう一つは  $c(^1\Sigma_u)$  状態の  $v'=0$  の準位から  $a(^1\Delta_g)$  状態へのものであると同定された。この2つの発光バンドは励起波長に依らずに観察された。光照射による励起の後、後者の発光は前者の発光が失活するとほぼ同じ速度で成長した。このことから、 $A'$  ( $\Omega=3, v'=0$ ) の準位から、それより低いエネルギーに位置する  $c$  状態の振動準位へ、フィードが起こっていることが示唆された (他の準位から  $c$  状態へのフィードも併存しうる)。結晶の温度が上昇するにつれ、準位間の項間交差の速度は速まった。また  $A'$ - $X$  発光をモニターしながら測定した励起スペクトルは、 $c$ - $a$  発光をモニターしながら測定した励起スペクトルと一致した。ヘルツベルグ帯の電子状態間の項間交差と振動緩和がどのように関連しているかについて議論した。

### 3. 2 緒言

Shoen や Broida らの希ガスマトリックス中や  $N_2$  マトリックス中の  $O_2$  の発光についての先駆的な研究[1]以来、低温固相中の  $A'(^3\Delta_u), A(^3\Sigma_u^+), c(^1\Sigma_u^+)$  などのヘルツベルグ帯に属する状態に関する分光的情報、緩和過程については多くの優れた研究がされてきた（レビューとしては Slanger, Cosby らによるもの[2]が詳しい）。Goodman, Brus らはレーザー光励起を用い、固相  $N_2$  や固相希ガス中の  $O_2$  の励起スペクトルを 240-290nm の波長範囲で測定した。固相  $N_2$ 、Ar、Xe 中では  $A'(^3\Delta_u)$  状態の特定の準位へ励起した場合、一重項と三重項の励起状態の中で、振動緩和が速くおこることを示した。しかしヘルツベルグ帯を形成する電子状態 ( $A, A', c$ ) の、高い振動準位の間で起こる緩和機構については、未だ十分に分かっていない。

Goodman, Brus ら[3]は固相  $N_2$  中において  $^{16}O_2$  と  $^{16-18}O_2$  の  $A'-X$  発光と  $^{18}O_2$  の  $c-a$  発光を観察した。その後 Rossetti, Brus ら[4]は Ar および Kr マトリックス中で  $^{16-18}O_2$  の  $A'-X$  と  $c-a$  の発光を同時に観察し、 $A'$  から  $c$  状態への交差緩和（項間交差）について研究した。しかし固相  $N_2$  中において  $^{16}O_2$  の  $c-a$  発光は観察された例はない。つまり  $^{16}O_2$  については交差緩和が存在するかどうかは不明であった。

本研究では固相  $N_2$  中において、 $^{18}O_2$  の  $c-a$  発光を初めて観察し、 $A'$  状態から  $c$  状態への交差緩和の証拠を得た。245-260nm の波長範囲での励起スペクトルと発光スペクトルからは、励起エネルギーに依存する現象は見いだせなかった。このことの意味についても後で議論する。

### 3. 3 実験方法

酸素を微量(0.7%-1.0%)に含んだ約  $1 \text{ cm}^3$  の立方体型の  $\text{N}_2$  結晶を Schwentnerらの方法[5]に従って調製した[6]。気体  $\text{N}_2$  は 99.9999%以上のものを購入し使用した。適量の酸素を後から気体  $\text{N}_2$  に混合した。結晶析出のときのクライオスタット中での  $\text{N}_2$  の圧力は 20-30Torr とし析出速度は  $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$  とした。

一定温度(17K-35K)に保たれた試料に KrF エキシマーレーザー (パルスエネルギー、 $2.1\text{-}4.9 \text{ mJ pulse}^{-1}/4 \text{ mm } \phi$ ; 繰り返し数、10-15Hz) または色素レーザー (エネルギー分解能、 $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ; パルスエネルギー、 $0.01 \text{ mJ pulse}^{-1}/1 \text{ mm } \phi$ ; 繰り返し数、10-15Hz) を石英窓を通し真空チャンバー内の結晶に照射した。光照射を受けた結晶からの発光を石英レンズで集光し、分光器(Nikon-P250)で分光した後、光電子増倍管(Hamamatsu Photonics R928, 検出範囲: 220-800nm)で検出した。光電子増倍管からの出力は、必要に応じてボックスカー積分機(EG&G 4121B)や、デジタルオシロ(Tektronix 2440)を用いて処理した。

また酸素を微量に含む  $\text{N}_2$  の液体からの発光も測定した。この測定では内容積  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 、4面に石英窓をもつ高圧セルをジュラウド内に設置して使用した。

### 3. 4 結果

#### 3. 4. 1 異なった温度における発光スペクトルの観察

$O_2$ を微量に含む  $N_2$ 結晶に KrF レーザーまたは 245-250nm の範囲の色素レーザーを照射したところ、2つの発光バンドが観察された。そのうち一つのバンドは、低温においてはよく知られた  $A'-X$  の発光であった。温度を上げると  $A'-X$  発光遷移による発光の強度は徐々に弱まった。しかしこの強度減少にともなって、新しい発光バンドが現れ強度が増加した。新しい発光の、振動間隔の情報と波長の値をもとにして、この発光バンドを  $^{16}O_2$  の  $c(v'=0)-a$  遷移によるものと同定した。

Fig. 3-1 は異なる温度における発光を表している。 $A'-X$  と  $c-a$  の遷移による発光が  $0.1 \sim 1.1 \mu s$  のゲートをかけることで観察できた。 $c-a$  遷移発光は液相においても弱い強度で観察された。 $N_2$ 結晶において  $c-a$  遷移が観察されたのは初めてのことであるので、プログレッションの波長の値を Table 3-1 に示す。パージ・スポーナープロットによる  $a(^1\Delta_g)$  状態の分子定数を Table 3-2 に示す。

#### 3. 4. 2 励起スペクトルと分散スペクトル

Fig. 3-2 は  $A'-X(0,8)$  と  $c-a(0,6)$  遷移をモニターしながら得られた励起スペクトルである。スペクトルは異なった遷移をモニターした場合について全く同じであった。Fig. 3-3 には2つの異なる励起波長における分散スペクトルの対比を示した。励起波長は、一つは  $A'(^3\Delta_u)$  状態の  $v=8, \Omega=2$  の準位に対応し、もう一つは  $A'(^2\Sigma_u^+)$  状態の  $v=7$  の準位に対応している。観察された  $A'-X$  の発光スペクトルは、励起波長には依存していないように

見えた。これらの二つの実験から、どの準位へ励起されたかという情報は、最終的に発光する準位に到達するまでには失われてしまうということがわかった。

### 3. 4. 3 A'Xとc-a発光との関係

A'Xとc-a発光との相関を調べるために、発光測定のタイミング（ゲート）を変化させながら分散スペクトルを測定したのがFig. 3-4である。この図から分かることは、c-a遷移がA'X遷移の減少にともなって現れるということである。

定量的な解析を行うために、二つの発光の時間的挙動をそれぞれの波長で測定した。一つはA'Xに対応しもう一つはc-aに対応する。これらの発光の典型的な時間的挙動をFig. 3-5に示す。A'X発光の失活は単純な指数関数に従い、一方c-a発光は指数関数的に増加し、減少することがわかった。速度定数については失活曲線を経過時間に対し対数プロットして求め、Table 3-3に示した。A'X発光の失活速度定数は、c-a発光の立ち上がりの速度定数よりも、いくらか小さいことがわかった。

A'X遷移の発光強度は温度上昇とともに単調に減少し、一方c-a遷移の強度は21.0Kよりも22.5Kにおいての方が強いことがわかった。

### 3. 5 考察

#### 3. 5. 1 励起状態と緩和の性質

GoodmanとBrusの既往の研究[3]によると、固相中の $O_2$ の240-290nmの吸収は、 $A'(^3\Delta_g) \leftarrow X(^3\Sigma_g^-)$ 遷移が支配的である。一方気相では支配的なのは $A(^3\Sigma_g^-)$ 状態への遷移である。しかし固相中では、 $A'$ 状態は近くに存在する $A$ 状態によって振動をうける。また $A$ 状態自身への光吸収も起こり、ゼロフォノンラインを持たないブロードなピークとして現れる。

本研究では、異なる発光遷移( $A' \rightarrow X$  or  $c \rightarrow a$ )をモニターしている場合にも、励起スペクトルに差が生じないことを示した。また、異なる励起波長(一つは $A'$ 状態の $v=8, \Omega=2$ への励起、もう一つは $A$ 状態の $v=7$ への励起)で励起しても観察される発光スペクトルが変化しなかった。これらの結果は、Goodman, Brusらの主張、すなわち $A$ 及び $A'$ 状態は主に $A'$ 状態の $v=0$ 準位にフィードしていく、という機構を裏付けることになった。 $A$ 及び $A'$ 状態を経由する速い振動緩和が存在し、 $A$ 状態の $v=0$ に達した分布はすばやく $A'$ 状態に戻り $A'$ の $v=0$ に供給されるということが言える。

#### 3. 5. 2 エネルギー準位間の関係

本研究で見いだした現象は、 $^{16}O_2$ の場合も比較的高い温度であれば $c \rightarrow a$ が観察されると言うこと、 $c \rightarrow a$ 発光の立ち上がり速度定数は $A' \rightarrow X$ 発光の失活速度定数と同じオーダーの値であり、温度の増加とともに増加するということである。

$c$ 状態の立ち上がりと失活の挙動を表すためのもっとも単純なモデル次のようなものである。すなわち、 $A'$ 状態の失活は、 $X$ 状態への発光、 $c$ 状

態への項間交差、その他の非発光過程、の3つの経路で行われ、速度定数がそれぞれ  $k_1, k_2, k_3$  であるというものである。c 状態への分布の供給は項間交差を経由しておこり、失活は発光、非発光過程を経由するものとした。発光失活、非発光失活それぞれの速度定数を  $k_4, k_5$  とする。結果的に A' と c 状態の濃度は次のように書ける。

$$[A'] = [A']_0 \exp \{-(k_1+k_2+k_3)t\}$$

$$[c] = [k_2[A']_0 / \{(k_1+k_2+k_3)-(k_4+k_5)\}] [\exp\{-(k_4+k_5)t\} - \exp\{-(k_1+k_2+k_3)t\}]$$

ここで下添字 0 は初期値を表す。このモデルによると、A' → X の失活速度定数は c → a 発光の立ち上がり速度定数と等しい。実験値では前者の速度定数は後者の定数と同じオーダーであったが、若干小さかった。このことは c 状態へ供給される機構は主に A' 状態  $v=0$  準位からのものであるが、他の c 状態へ供給する機構も平行して存在することを示していると思われる。残念ながら本研究における発光スペクトルの解析によっては、後者の機構を直接的に裏付ける証拠は見つからなかった。

2種の発光(A' → X, c → a)において、濃度と発光強度の間の比例定数が同じではないと思われるため、 $k_2/(k_1+k_2+k_3)$ の比は決定できなかった。しかしながら  $k_2$ の温度依存性は、21.0K と 22.5K で得られた発光の時間挙動を比較することによって求めることができた。ここで仮定したことは発光緩和と非発光緩和の速度定数の比、すなわち  $k_4/k_5$  は2つの温度下において同じであるということである。 $k_2$ の相対値を Table 3-3 に示した。A' → X 発光の失活速度定数と、 $k_2$ の相対値の温度依存性をアレニウスプロットの形で Fig. 3-6 に示した。

気相においては c 状態の  $v=2$  準位は、A' 状態の  $v=0, \Omega=2$  よりも

$60.17\text{cm}^{-1}$ だけ低エネルギー側に位置する[1]。Arマトリックスにおいては Rossetti と Brus が  $^{16-18}\text{O}_2$  と  $^{18}\text{O}_2$  からの c-a 発光を観察しているが  $^{16}\text{O}_2$  からは観察していない。彼らは  $^{16}\text{O}_2$  においては c 状態、 $v=2$  準位への交差が、少なくとも  $15\text{cm}^{-1}$  だけ吸熱的であるとしている。もし c 状態への分布が交差によってなされれば、 $v=2$  が主に経由されるはずであり、 $v=0$  準位への緩和は速やかにおこり c-a 発光が起こるはずである。

$\text{N}_2$  マトリックスにおいては c-a 発光は  $^{16}\text{O}_2$  のもののみが Goodman, Brus らによって観察されている。それゆえ  $\text{N}_2$  固相中では  $^{18}\text{O}_2$  においては c 状態における  $v=2$  の準位は、A' 状態における  $v=0, \Omega=3$  の準位よりも低エネルギーに位置しており、一方  $^{16-18}\text{O}_2$  や  $^{16}\text{O}_2$  においてはそうではないと考えられる。本研究においては  $^{16}\text{O}_2$  においても比較的高い温度では c-a 発光が現れることが示された。Fig. 3-6 より A' $\rightarrow$ X 発光の失活速度定数に よっての見かけの活性化エネルギーはおよそ  $130\text{cm}^{-1}$  であることがわかり、 $k_2$  の温度依存性もこの値とそれほど違ってはいないだろうと思われる。おもしろいことに A' 状態の失活速度や項間交差速度の温度依存性は、Rossetti や Brus が観察した Ar 結晶中の  $^{16-18}\text{O}_2$  における温度依存性よりもずっと大きかった。活性化エネルギーが c 状態における  $v=2$  の準位と A' 状態における  $v=0$  の準位との間のエネルギー差に正確に対応するかどうかは今の所ははっきりしない。しかし、前者の準位が後者の準位よりも高い位置に存在することは確かである。

Ar 中の  $^{16-18}\text{O}_2$  が c 状態において振動緩和する場合、途中の振動準位である  $v=2, 1$  は、その準位からの発光が観察されたため直接モニターすることができた。本研究においてはそのような発光は観察されなかった。しか

し観察されなかったということが、c 状態の  $v=2$  の準位への分布の供給が主に A' 状態  $v=0$  の準位を経由して起こるということを否定するわけではない。つまり  $N_2$  中での c 状態における振動緩和が、 $^{18}O_2$  [3]でも  $^{16}O_2$ でも同等に速いということを考えれば、途中段階( $v=1,2$ )からの発光が見えないということは起こりうる現象である。

結論として、本研究でわかったことは  $N_2$  結晶中における酸素分子の主な緩和は、A' 状態の  $v=0$  の準位から c 状態の  $v=2$  の準位への項間交差を経由し、その後 c 状態の  $v=2$  の準位から  $v=0$  の準位への振動緩和が起こることであった。ただし c 状態への分布の供給には他の未知な機構がいくらか寄与している可能性がある。

3. 6 参考文献

- [1] L. J. Shoen and H. P. Broida, J.C.P. 32, 1184 (1966)
- [2] T. G. Slanger and P. C. Cosby, J.P.C. 92, 267 (1988)
- [3] J. Goodman and L. E. Brus, J.C.P. 67, 148 (1977)
- [4] R. Rossetti and L. E. Brus, J.C.P. 71, 3963 (1963)
- [5] N. Schwentner, O. Doessel and H. Nahme, in:  
Laser techniques for extreme ultraviolet spectroscopy,  
AIP Conf.Proc.,90 (1982), p163
- [6] F. Okada, H. Kajihara, and S. Koda, Chem. Phys. Lett.,192, 357  
(1992)

Table 3-1  $c^1 \Sigma_u(v'=0) \rightarrow a^1 \Delta_g$  遷移による発光線のエネルギー

Band ( $v', v''$ )	Gas <sup>a)</sup> $\nu(\text{cm}^{-1})$	In $N_2$ <sup>b)</sup> $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E^c$ $\nu(\text{cm}^{-1})$
(0, 2)	21834	21715	-119
(0, 3)	20403	20276	-126
(0, 4)	18997	18885	-112
(0, 5)	17619	17518	-100
(0, 6)	16267	16170	-96
(0, 7)	14942	14844	-97
(0, 8)	13644	13555	-89
(0, 9)	12374	12285	-89

a) T. G. Slanger, J. Chem. Phys., **69**, 4779 (1978) and Ref. No. 2)

b) present work

c) energy (in  $N_2$ ) - energy (gas phase)

Table 3-2  $a^1 \Delta_g$  状態の分光定数

	<i>Gas</i>	<i>Xe<sup>4)</sup></i>	<i>Solid Ar<sup>4)</sup></i>	<i>N<sub>2</sub><sup>3)</sup></i>
$T_{00}$	24782 <sup>1)</sup>	24552	—	24649
$\omega_e$	1509.76 <sup>2)</sup>	1507	1512.0	1507.5
$\omega_e x_e$	13.065 <sup>2)</sup>	13.8	13.67	13.4

unit  $\text{cm}^{-1}$ .  $T_{00}$  is the energy difference between the  $v = 0$  level of  $c$  and that of  $a$  state.

Literatures:

- 1) P. H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1**, 423 (1972).
- 2) J.-C. Nieh and J. J. Valentine, J. Phys. Chem., **91**, 1370 (1987).
- 3) J. L. Richards and P. M. Johnson, J. Chem. Phys., **65**, 3948 (1976).
- 4) A. C. Becker, U. Schurath, H. Dubost, and J. P. Galaup, Chem. Phys., **125**, 321 (1988).
- 5) present work

Table 3-3 各温度での、A'-X 発光の失活速度定数、c-a 発光の立ち上がりおよび失活速度定数、 $k_2$ の相対値.

$T$ /K	$k_{\text{decay}}(A'-X)$ /s <sup>-1</sup>	$k_2(\text{relative})$	$k_{\text{rise}}(c-a)$ /s <sup>-1</sup>	$k_{\text{decay}}(c-a)$ /s <sup>-1</sup>
15.5	$9.5 \times 10^3$	—	—	—
18.0	$2.9 \times 10^4$	—	—	—
21.0	$1.1 \times 10^5$	1	$4.0 \times 10^4$	$1.6 \times 10^5$
22.5	$2.6 \times 10^5$	3.2	$5.7 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$
27.0	$3.7 \times 10^6$	—	$1.3 \times 10^7$	$4.5 \times 10^5$

The decay rate constant of A'-X emission and the rise rate constant of c-a emission correspond to  $k_1 + k_2 + k_3$ , and the decay rate constant of c-a emission corresponds to  $k_4 + k_5$ , according to the model described in text.

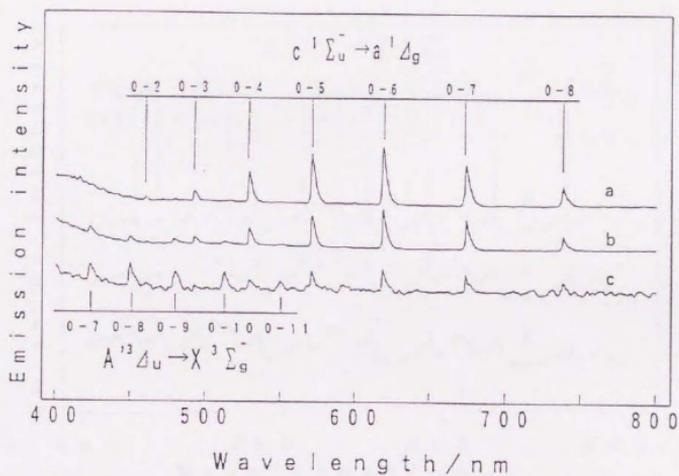


Fig. 3-1 温度による発光スペクトルの変化。励起光 248nm。分光装置の波長分解能 0.3nm。ボックスカーのゲート 0.1-1.1  $\mu$  s。温度は、a 35K; b 29K; c 24K。

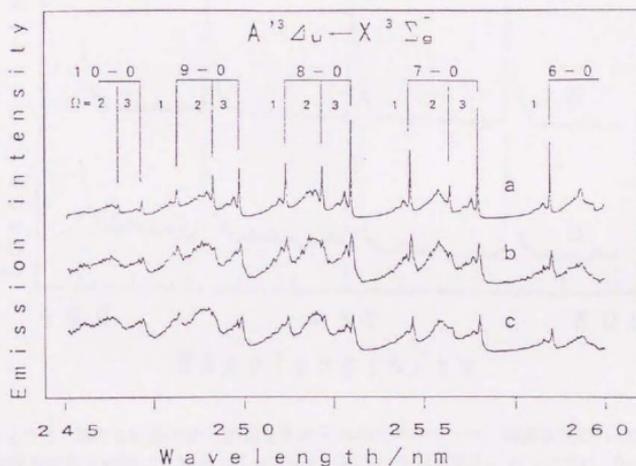


Fig. 3-2 異なる波長の発光をモニターしたときの、励起スペクトル. aは結晶温度 14.9K において  $A' \leftarrow X(0, 8)$  発光をモニターしたもの. bは結晶温度 22.5K、c-a (0, 6) 発光をモニター. cは結晶温度 22.5K、 $A' \leftarrow X(0, 8)$  発光をモニター.  $A' \leftarrow X$  遷移に対応した同定を図中に示した.

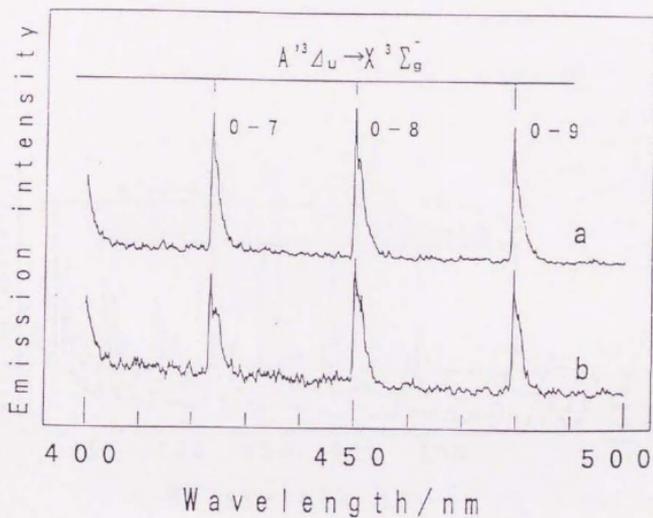


Fig. 3-3 異なる波長の光で励起したときの発光スペクトル。結晶温度は14.9K、装置の波長分解能は0.3nm、ボックスカーのゲートは0-0.5  $\mu$  s. aは251.19nmの光でA'状態の $v=8$ 、 $\Omega=2$ の準位へ励起したもの（ただし波長はこう正していない、Fig. 2とは対応している）。bは251.84nmの光でA'状態の $v=7$ の準位に励起したもの。

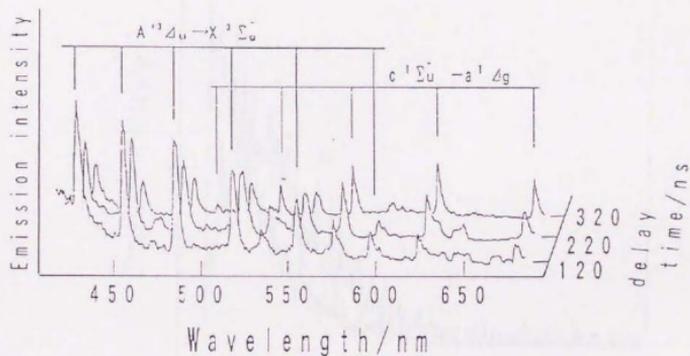


Fig. 3-4 観察の遅れ時間を変えたときの発光スペクトルの変化. 結晶温度 26K. 励起光 248nm. 分光装置の波長分解能 0.03nm. 遅れ時間は励起光のタイミングからゲートをあけるまでの時間に相当している (ゲート幅は 100ns).

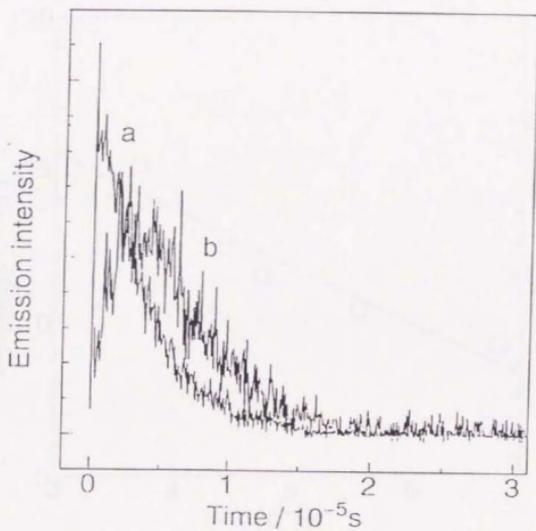


Fig. 3-5  $A' \rightarrow X(0,8)$  発光と  $c \rightarrow a(0,6)$  発光との時間的關係。結晶温度 22.5K。励起光 248nm。装置の波長分解能 0.3nm。a は  $A' \rightarrow X(0,8)$  発光、失活時定数 = 3.9  $\mu$  s。b は  $c \rightarrow a(0,6)$  発光、立ち上がり時定数 = 1.8  $\mu$  s、失活時定数 = 4.4  $\mu$  s。

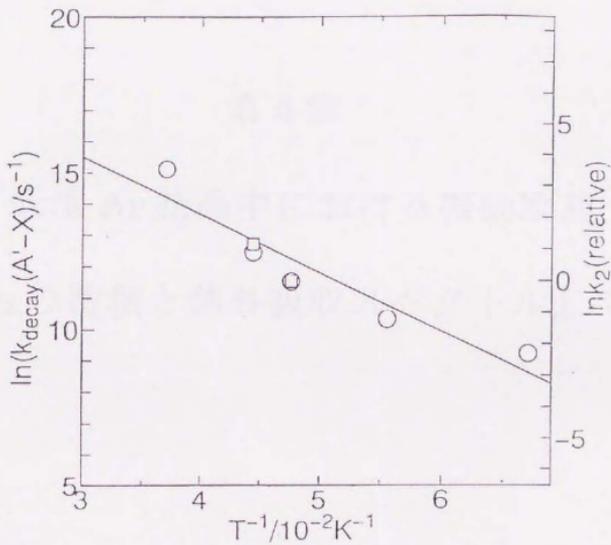


Fig. 3-6  $A' \rightarrow X$  発光の失活時定数と  $k_2$  の相対値のアレニウスプロット。直線の傾きは  $130\text{cm}^{-1}$  の活性化エネルギーに相当している。丸が失活時定数、四角が  $k_2$  の相対値に対応している。

## 第4章

# 『低温 Ar 結晶中における振動励起 O<sub>2</sub> の蓄積と紫外吸収スペクトル』

#### 4. 1 概要

低温 Ar 結晶中にドープした O<sub>2</sub> に対し KrF レーザーを照射し、紫外吸収スペクトルを測定した結果、多数の吸収線が観察された。これらの吸収線を振動励起 O<sub>2</sub>(v''=4-11) から B 状態(v'=0-8) への遷移と同定した。同定に際し Schnepf と Dressler (J. Chem. Phys. 42 (1965) 2482) の提案した B 状態の振動量子数のナンバリングを採用した。KrF レーザーを 4.9 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> の強度、繰り返し数 10 Hz の条件で結晶に対し照射した際の、振動励起 O<sub>2</sub> の定常状態濃度は、3.4 × 10<sup>18</sup> molecules cm<sup>-3</sup> であり、これは全 O<sub>2</sub> の 0.07% に相当していた。

#### 4. 2 緒言

低温マトリックス中の電子励起状態  $O_2$  の緩和過程については精力的な研究がなされてきた[1-15]。低温マトリックス中において紫外光によって Herzberg あるいは Schumann-Runge 領域に励起された  $O_2$  は基底状態の振動励起準位へ発光緩和することが知られている。我々も Ar や  $N_2$  結晶中の  $O_2$  の発光緩和過程における上位状態の項間交差の挙動について報告してきた[1,2]。しかし基底状態の振動励起  $O_2$  がどのような挙動をするのかは明らかになっていない。最近 Salloum と Dubost[16]が、Ar マトリックス中において、振動励起  $O_2$  の振動緩和が非常に遅いことを報告した。彼らは高振動励起 CO からのエネルギー移動によって振動励起  $O_2$  を生成している。振動緩和が遅いとすると、 $O_2$  を含むマトリックスを紫外レーザー光によって励起することで、振動励起  $O_2$  が蓄積することが予想される。

本研究では  $O_2$  をドーブした自立型 Ar 結晶に KrF レーザー光を照射し高振動励起  $O_2$  からの吸収スペクトルを観察した。自立型結晶は薄膜状のマトリックスと異なり長い光路長を持つため、結晶中に蓄積した振動励起  $O_2$  の量を見積もることに適している。

#### 4.3 実験方法

少量の  $O_2(O_2/Ar=0.16\%)$  を含み、1cm の光路長をもつ直方体型の自立型 Ar 結晶を Schwentner らの方法によって調製した。この方法によると単結晶粒度が数百  $\mu m$  の比較的大きな自立型結晶を調製することができる。使用したガスについては  $O_2$  が 99.999%、Ar が 99.9999% の純度のものを購入しそのまま用いた。

16K に保った結晶全体に KrF エキシマーレーザー光を真空チャンバーに取り付けた石英の窓を通して照射した。典型的な照射条件は、強度  $4mJ pulse^{-1} cm^{-2}$ 、繰り返し数 10Hz であった。吸収測定用の光源の重水素ランプ光を KrF レーザー光と直角方向から結晶に照射し、透過光を分光器 (Jobin Yvon HRS2) で分光し、光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics R928, 有感度波長範囲 185-850nm) で検知した。 $O_2$  の解離を防ぐために、重水素ランプの 210nm 以短の波長の光を 1cm 厚のヘプタンフィルターによってカットした。ただし 210nm 以短の波長範囲のスペクトルを観察するときにはフィルターは使用しなかった。分光装置の波長分解能 (半値全幅) は 250nm において  $0.04nm(6cm^{-1})$  に相当であることを 296.73nm の水銀の原子発光線によって確認した。光電子増倍管からのシグナルを、オペアンプによって増幅した後、PC で処理した。

#### 4. 4 結果

##### 4. 4. 1 吸収スペクトルの同定

試料結晶全体が KrF エキシマーレーザーの照射下にあるとき、吸収スペクトル中の 180-310nm の波長領域に多数の吸収線が現れた (Fig. 4-1)。D<sub>2</sub> ランプと分光器の間の光路上にある空気を取り除かなかつたために、200nm 以下の波長範囲には気相の O<sub>2</sub> による吸収線が重なっていた。個々の吸収線は Fig. 4-1(a) の挿入図に示すように、約 20cm<sup>-1</sup> の半値全幅をもつ強く鋭いピークと、その短波長側の弱いブロードなピークとで構成されていた。これらの吸収ピーク特徴を、それぞれゼロフォノンラインとフォノンウイングであるとみなした。ゼロフォノンラインの半値全幅は装置の分解能よりもブロードであった。

ほとんどの吸収線が O<sub>2</sub> の X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 状態から B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> 状態への遷移であると同定できた。O<sub>2</sub> の基底状態の v''=0 準位から B 状態の低い振動準位への吸収遷移は強度が非常に弱いために、これまでの研究においては [18-22]、B 状態の振動量子数のナンバリングについて正確な決定が難しく議論が分かれていた。実際 Boursey ら [18] は Bass と Broida [19] や Schnepf と Dressler [20] が同定した B 状態の振動量子数のナンバリングの値を、1 つ小さい値に変更した。Fugol ら [21] は <sup>18</sup>O<sub>2</sub> を用いた同位体シフトの測定によって Boursey らの同定が正しいことを確認したと報告し、その後の研究者 [16, 22] にはこの同定が用いられてきた。

しかしながら本研究では、Bass と Broida [19] や Schnepf と Dressler [20] がおこなったナンバリングを採用した。この振動量子数のナンバリングが疑いなく正しいものであることを確認するために、<sup>16</sup>O<sub>2</sub> と <sup>18</sup>O<sub>2</sub> を用いた

同位体シフトの測定を行った。また参考文献[19,20]のナンバリングをより  
確実にするために、吸収バンドの強度分布を B と X 状態間のフランクコン  
ドン因子と比較対応させた。振動ナンバリングの決定のための実験結果と  
解析の詳細については第 5 章で述べる。

198-208nm に観察されている 5 つのブロードなピークについては、B(v')  
←X(v"=4) の遷移に対応するフォノンウイングであると思われるが波長の  
決定が難しいため同定することを控えた。

観察された吸収線の波長を Table 4-1 の各セルの上段に示した。観察波  
長と計算から予想される波長との誤差は 0.06nm であった。このことから  
ほとんどの吸収線は B-X 遷移によるものだと結論づけることができる。

本研究で得られた B 状態のエネルギー値を文献値と比較したものを  
Table 4-2 に示す。本研究のエネルギー値は、最近 Gudipati[22]がシンク  
ロトロン放射を用いて得た値とよい一致を示した。ただし Gudipati のエ  
ネルギー値については、振動量子数を 1 つずらして比較した。本研究では  
鋭いゼロフォノンラインを用いて解析を行っているため、過去のどの研究  
よりも正確なデータとなっている。

#### 4. 4. 2 吸収強度と蓄積濃度分布

レーザー照射を続けると、各吸収線の吸光度は増加し数分で定常値に達  
した。吸光度、 $\ln(I_0/I)$ 、と吸収断面積  $\sigma(\nu)$  の関係は次式ようになる。

$$\ln\{I_0(\nu)/I(\nu)\} = N\alpha(\nu')\sigma(\nu), \quad (1)$$

ここで  $I_0$  と  $I$  はそれぞれ試料結晶を透過する前と後の  $D_2$  ランプ光の強度  
であり、 $N$  はカラム密度、 $\alpha(\nu')$  は全  $O_2$  分子に対する振動準位  $\nu'$  の  $O_2$  の

モル分率、 $\nu$  は波数を表す。(1)式を、ある吸収線について積分すると積分吸収強度は、

$$\int_{\text{line}} \ln \{I_0(\nu)/I(\nu)\} d\nu = AN\alpha(\nu'), \quad (2)$$

となり、ここで

$$A = \int_{\text{line}} \sigma(\nu) d\nu. \quad (3)$$

である。積分吸収係数、 $A$ 、は  $B(\nu') \leftarrow X(\nu'')$  遷移の振動子強度、 $f(\nu', \nu'')$ 、との関係は次の式で表される。

$$f(\nu', \nu'') = (1.131 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}) A. \quad (4)$$

(2)-(4)式を用いると次の式を導くことができる。

$$\alpha(\nu'') = (1.131 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}) \frac{1}{Nf(\nu', \nu'')} \int_{\text{line}} \ln \left( \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu. \quad (5)$$

#### 4. 4. 3 振動励起 $O_2$ の濃度

振動励起  $O_2$  の濃度の見積り方について、以下に例を示しながら説明する。KrF レーザーを試料結晶に対し  $4.9 \text{ mJ pulse}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  の強度、 $10 \text{ Hz}$  の繰り返し数でおよそ 10 分程度照射し、吸光度が定常に達したときの、 $B(\nu'=2) \leftarrow X(\nu''=7)$  の遷移に同定される吸収線 ( $250.66 \text{ nm}$ ) の吸光度 ( $\ln(I_0/I)$ ) は、 $0.84$  であった。ピークにおける吸光度に半値全幅 (FWHM)；このピークの場合  $20 \text{ cm}^{-1}$  を乗じることにより、積分吸収強度、 $\int_{\text{line}} \ln(I_0/I) d\nu$ 、は  $16.8 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられる。

一方、気相における Schumann - Runge 吸収帯の振動子強度、 $f(\nu', \nu'')$ 、は Yoshino ら [23] や Laux と Kruger [24] によって報告されている。吉野らは気相における光吸収測定によって  $B(1 \leq \nu' \leq 12) \leftarrow X(\nu''=0)$  という遷移に対す

る  $f$  値を得ている。また Laux と Kruger は *ab initio* 計算によって  $B(0 \leq v' \leq 14) \leftarrow X(0 \leq v'' \leq 21)$  という遷移に対応する  $f$  値を得ている。このように実験、計算のそれぞれの方法で得られた  $f$  値は、 $B(1 \leq v' \leq 12) \leftarrow X(v''=0)$  という遷移に関しては、10%以内の誤差範囲で一致していた。よって、本研究では振動励起  $O_2$  の遷移に対して Laux と Kruger の  $f$  値を用いることにした。例としてあげている、 $B(v'=2) \leftarrow X(v''=7)$  という遷移に対する振動子強度、 $f(v'=2, v''=7)$ 、は Laux と Kruger らによれば  $2.273 \times 10^{-3}$  である。

ここで Ar 結晶の屈折率が吸収断面積に及ぼす影響について考慮する必要がある。溶媒中の積分吸収断面積、 $A_s$ 、と低密度の気相における積分吸収断面積、 $A_g$ 、との間に成り立つ関係式については、様々な報告があるが [25-28]、本研究では次の単純な形の式を採用した [26]。

$$\gamma = \frac{A_s}{A_g} = \frac{1}{n} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2, \quad (6)$$

ここで、 $n$  は溶媒の屈折率を表し、 $\gamma$  は  $A_s/A_g$  と定義した。固相の Ar の屈折率は、 $n=1.29$  [29]、であるので、 $\gamma=1.16$ 、が得られる。屈折率についての補正、 $\gamma$ 、を考慮すると(5)式は以下の形になる。

$$\alpha(v'') = (1.131 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}) \frac{1}{N \gamma f(v', v'')} \int_{\text{line}} \ln \left( \frac{I_0(v)}{I(v)} \right) dv. \quad (7)$$

Ar 結晶中の積分吸収断面積が、気相中の積分吸収断面積を  $\gamma$  によって補正された値と、大きくは異ならないと仮定して、(7)式に値を代入する。すなわち  $\int_{\text{line}} \ln \{I_0/I\} dv = 16.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $N=4.47 \times 10^{19} \text{ molecules cm}^{-2}$ ,  $f=2.273 \times 10^{-3}$ ,  $\gamma=1.16$  を(7)式に代入すると、 $\alpha(v''=7) = 1.55 \times 10^{-4}$  が得られる。

定常状態におけるそれぞれの振動準位、 $v''$ 、のモル分率と濃度を上に述べた方法によって求めた。算出に当たって、共通の  $v''$  から異なる  $v'$  への遷

移に対応する複数の吸収線を用いた。Table 4-3 にその結果を示した。 $\nu''=4-8$  までの濃度を合計すると、 $3.2 \times 10^{16}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  となり、これは全  $\text{O}_2$  の 0.07% に相当していた。 $\nu'' > 8$  の準位については、吸収が弱いために濃度を正確に求めることができなかったが、概算では  $2 \times 10^{15}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  以下であると見積もられた。

#### 4. 5 考察

低温 Ar, Kr, N<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>マトリックス中において 248nm 付近の紫外光を吸収した O<sub>2</sub>は、Herzberg 領域の A<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>状態や A<sup>3</sup>Δ<sub>g</sub>状態に励起することが知られている[1,2,5,11]。気相では、基底状態から A や A'状態への遷移は禁制である。このように選択則が破れる現象は、高圧の気相においても報告されている[30]。Arマトリックス中において Herzberg 領域に励起された O<sub>2</sub>は、A<sup>3</sup>Δ<sub>g</sub>状態においてナノ秒以下の時間範囲で振動緩和し、A<sup>3</sup>Δ<sub>g</sub>(v'=0, Ω=3)の準位から基底状態の振動励起準位へ発光緩和することが知られている。発光緩和の際には Franck-Condon 則により基底状態の v''=7-8 が分布の最大になることがわかっている[1]。

ある準位の定常状態における濃度は、その準位に対する流入速度と流出速度とのバランスとによって決定されている。それぞれの準位の定常状態濃度のレーザー光強度に対する依存性を Fig. 4-2 に示す。濃度はレーザー光強度の約 0.9 次依存することがわかった。基底状態の振動励起 O<sub>2</sub>が 1 光子過程によって生成し、消失過程にはレーザー光の寄与がなく濃度に対する 1 次過程であるとする、光に対する 1 次依存性が説明される。濃度がレーザー光強度に対しほぼ 1 次依存性を示したので、高強度のレーザー光を用いることで大量の振動励起 O<sub>2</sub>を生成し、蓄積することも可能であると考えられる。

最近 Danilychev と Apkarian[31]は Ar 結晶中にドープした O<sub>2</sub>を集光した 193nm のレーザー光を照射した時、基底状態と a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>状態との間に光定常状態(photo-stationary state)が形成されることを報告した。我々も a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>状態からの遷移と同定できる吸収線を紫外域(200-350nm)において探

索したが発見できなかった。これは  $a^1\Delta_g$  状態の濃度が小さいこと、または  $a^1\Delta_g$  状態からの紫外域における遷移が禁制であること、のどちらか、あるいは両方の原因であると思われる。

#### 4. 6 本章の結論

本研究では、低温 Ar 結晶中に高濃度に蓄積した振動励起  $O_2$  からの吸収スペクトルを初めて観察した。振動励起  $O_2$  の緩和速度が遅いために蓄積がおこったものとする。吸収スペクトルはゼロフォノンラインから構成されており従来の方法よりも電子励起状態について正確なエネルギーの決定が可能であることを示した。従来試みられていなかった結晶中の活性化学種の定量を振動励起  $O_2$  に対し行った。本研究の方法は、結晶中の振動励起状態化学種の、蓄積効果や振動緩和を定量的に追跡することに対し、有力な新しい方法であることを示した。

4. 7 参考文献

- [1] F. Okada, H. Kajihara and S. Koda, Chem. Phys. Lett. 192 (1992) 357.
- [2] H. Kajihara, T. Okamura, F. Okada and S. Koda, Laser Chemistry, 15 (1995) 83.
- [3] A. C. Becker, U. Schrath, H. Dubost and J. P. Galaup, Chem. Phys. 125 (1988) 321.
- [4] T. G. Slinger and P. C. Cosby, J. Phys. Chem. 92 (1988) 267.
- [5] J. Goodman and L. E. Brus, J. Chem. Phys. 67 (1977) 1482.
- [6] A. V. Danilychev and V. A. Apkarian, Chem. Phys. Lett. 246 (1995) 139.
- [7] J. Bahrtdt and N. Schwentner, J. Chem. Phys. 85 (1986) 6229.
- [8] J. L. Richards and P. M. Johnson, J. Chem. Phys. 65 (1976) 3948.
- [9] K. P. Crone and K. -J. Kugler, Chem. Phys. 99 (1985) 293.
- [10] A. V. Danilychev, V. A. Apkarian, J. Chem. Phys. 99 (1993) 8617; J. Chem. Phys. 100 (1994) 5556.
- [11] A. V. Danilychev, V. E. Bondybey, V. A. Apkarian, S. Tanaka, H. Kajihara and S. Koda, J. Chem. Phys. 103 (1995) 4292.
- [12] R. Rossetti and L. E. Brus, J. Chem. Phys. 71 (1979) 3963.
- [13] R. L. Brooks, J. Chem. Phys. 85 (1986) 1247.
- [14] J. P. Galaup, R. Charneau and H. Dubost, J. Luminescence 40/41 (1988) 250.
- [15] H. Dubost, J. P. Galaup and R. Charneau, J. Luminescence 38 (1987) 147.
- [16] A. Salloum and H. Dubost, Chem. Phys. 189 (1994) 179.
- [17] N. Schwentner, O. Doessel and H. Nahme, in: Laser techniques for extreme ultraviolet spectroscopy, AIP Conf. Proc., 90 (1982) p.163.
- [18] E. Boursey, J. Roncin and N. Damany, Chem. Phys. Lett., 5 (1970) 584.

- [19] A. M. Bass and H. P. Broida, *J. Mol. Spec.* 12 (1964) 221.
- [20] O. Schnepf and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2482.
- [21] I. Ya. Fugol, L. G. Gimpelevich and L. I. Timchenko, *Opt. Spectrosc.* 40 (1976) 159.
- [22] M. S. Gudipati, *Chem. Phys.* 201 (1995) 451.
- [23] K. Yoshino, D. E. Freeman, J. R. Esmond and W. H. Parkinson, *Planet. Space Sci.* 31 (1983) 339.
- [24] C. O. Laux and C. H. Kruger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 48 (1992) 9.
- [25] W. C. Mallard and J. W. Straley, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 877
- [26] W. B. Person, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 319
- [27] A. D. Buckingham, *Proc. R. Soc. A* 248 (1958) 169
- [28] R. L. Fulton, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4141
- [29] H. Jodl, in: *Chemistry and physics of matrix isolated species*, eds. L. Andrews and M. Moscovits (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [30] Y. Ohshima, Y. Okamoto and S. Koda, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11830.
- [31] A. V. Danilychev, V. A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 139.

Table 4-1 実測および計算によって求めた  $B^3 \Sigma_g^-(v') \leftarrow X^3 \Sigma_g^-(v'')$  遷移の吸収波長

$B(\text{cm}^{-1}) v' \setminus v''$	$X(\text{cm}^{-1})^d$											
	0	1556	3087	4594	6077	7536	8972	10386	11777	13147	14495	15822
0	obs. <sup>a)</sup>											
48892	calc. <sup>b)</sup>	204.47	211.19	218.25	225.68	233.49	241.73	250.43	259.62	269.35	279.67	290.64
49594	obs.					229.69	237.66	246.07	254.99	264.39	274.34	284.82
	calc.	201.58	208.11	214.96	222.15	229.72	237.70	246.10	254.97	264.35	274.29	284.82
50272	obs.					226.18	233.92	242.05	250.66	259.71	269.32	279.40
	calc.	198.86	205.21	211.87	218.86	226.20	233.92	242.06	250.64	259.70	269.28	279.42
50937	obs.					222.86	230.37	238.20	246.50	255.35		
	calc.	196.26	202.45	208.92	215.72	222.85	230.34	238.22	246.53	255.29	264.54	274.32
51569	obs.					219.73	227.02	234.70	242.78	251.27		
	calc.	193.84	199.89	206.20	212.81	219.75	227.03	234.69	242.74	251.23	260.19	269.65
52187	obs.					216.77	223.92	231.36	239.14		265.19	
	calc.	191.56	197.45	203.61	210.05	216.81	223.89	231.33	239.16	247.39	256.07	265.23
52776	obs.					214.09	221.00	228.22				
	calc.	189.42	195.18	201.19	207.48	214.07	220.98	228.22	235.83	243.84	252.26	261.15
53345	obs.					211.50	218.22	225.31				
	calc.	187.40	193.03	198.91	205.06	211.49	218.23	225.30	232.71	240.50	248.69	257.32
53872	obs.					209.16	215.73	222.67				
	calc.	185.57	191.09	196.85	202.87	209.16	215.75	222.65	229.89	237.49	245.47	253.88

a) Ref. [3].

b) The energy values of vibrational levels of the B state, determined so as to result in the best fit between the observed and calculated absorption wavelengths.

c) The peak wavelengths (nm) of the observed absorption lines. All wavelengths are those in air.

d) The wavelengths calculated from the determined B levels and the X levels.

Table 4-2  $X(v''=0)$ の準位を基準にしたときの B 状態の振動準位のエネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ )

$v'$	Gas <sup>a)</sup>	A <sub>r</sub> <sup>b)</sup>	A <sub>r</sub> <sup>c)</sup>	A <sub>r</sub> <sup>d)</sup>	A <sub>r</sub> <sup>e)</sup>	A <sub>r</sub> <sup>f)</sup>	A <sub>r</sub> <sup>g)</sup>
0	49356.8	48892					
1	50044.4	49594		49213			
2	50709.5	50272	50273	49950			
3	51350.8	50937	50907	50659			50911.3
4	51968.3	51569	51541	51348			51565
5	52559.8	52187	52163	52000	52110	52181	52148.5
6	53121.4	52776	52750	52631	52715	52776	52764.9
7	53654.7	53345	53313	53220	53275	53333	53299.2
8	54154.9	53872	53860	53790	53820	53859	53824.2

a) A. S. -Cheung, K. Yoshino, W. H. Parkinson and D. E. Freeman, J. Mol. Spec. 119 (1986) 1.

b) Present work. c) Ref. [22]. d) Ref. [21]. e) Ref. [18]. f) Ref. [20]. g) Ref. [19].

The vibrational numbering of Refs. [18], [21], [22] has been raised by one as a result of the present authors' new assignment.

Table 4-3 振動励起 O<sub>2</sub><sup>a</sup> のモル分率  $\alpha(v'')$  と濃度 C.

$v''$	$\alpha(v'')$	C/molecules cm <sup>-3</sup>
4	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(8.2 \pm 1.8) \times 10^{15}$
5	$(1.8 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(8.2 \pm 3.3) \times 10^{15}$
6	$(1.8 \pm 1.0) \times 10^{-4}$	$(7.9 \pm 4.3) \times 10^{15}$
7	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(5.3 \pm 2.3) \times 10^{15}$
8	$(5.7 \pm 2.4) \times 10^{-5}$	$(2.5 \pm 1.1) \times 10^{15}$

a) The values were obtained in the steady state under the KrF laser irradiation to the Ar crystal doped with 0.16 % O<sub>2</sub> at a fluence of 4.9 mJ cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup> and a repetition rate of 10 Hz.  $\pm$  means one standard deviation for the variation among the transition intensities to different  $v'$  levels from a common  $v''$  level.

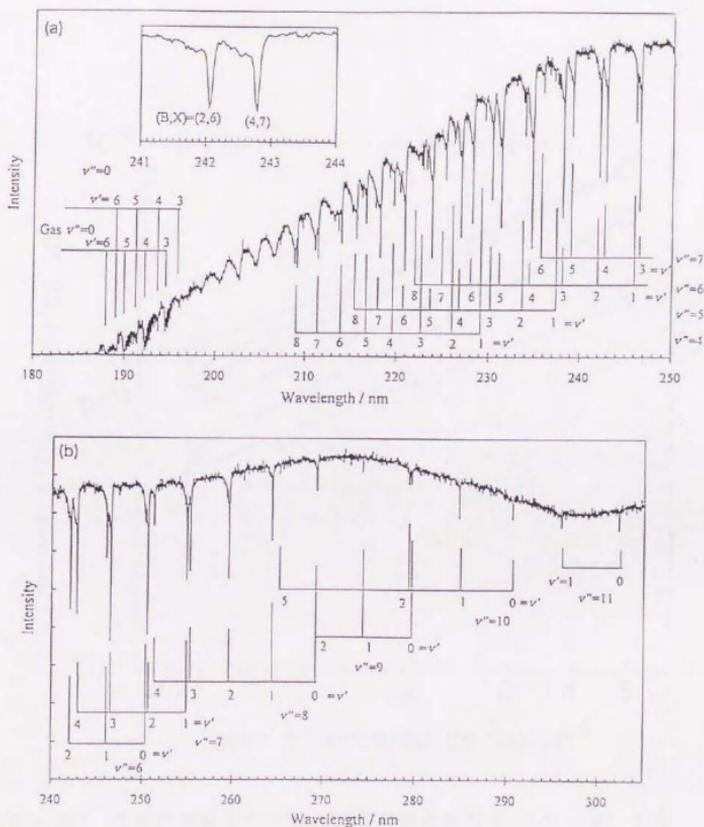


Fig. 4-1 0.16%の $O_2$ を含んだAr結晶へのKrFレーザー照射下における吸収スペクトル、(a)180-250nm、(b)240-305nm。 $B^3 \Sigma_u^-(v') \rightarrow X^3 \Sigma_g^-(v'')$ 遷移に対応する同定を図中に示す。(a)の中で200nmより短波長側に見える吸収線には、 $D_2$ ランプと分光器の間の光路に残った気相の $O_2$ によるものが混ざっている。吸収線の拡大したものを(a)中の挿入図に示す。

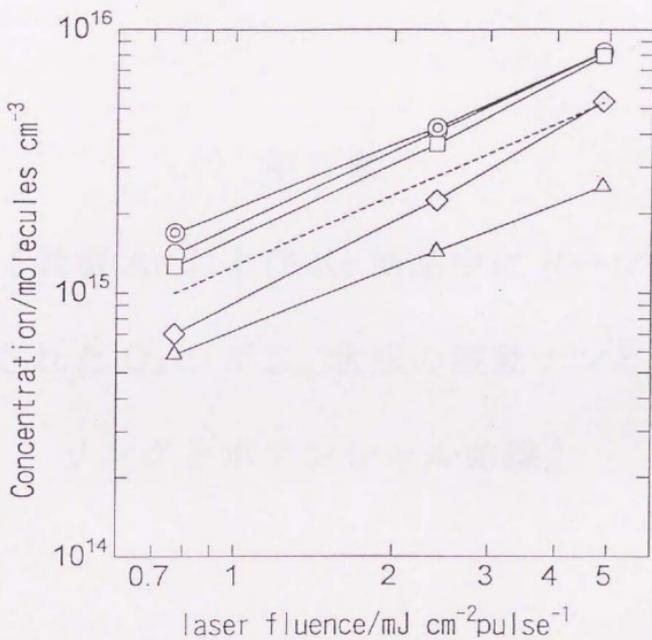


Fig. 4-2 各振動準位  $v^*$  における定常濃度と励起 KrF レーザー光強度との関係。座標軸は両対数。○は  $v^*=4$  を表し、同様に、◎:5, □:6, ◇:7, △:8 をそれぞれ表す。傾きが 0.9 の点線を比較のために示す。

## 第5章

『低温 Ar および Kr 結晶中にドーブ  
された  $O_2$  の  $B^3 \Sigma_u^-$  状態の振動ナンバ  
リングとポテンシャル曲線』

## 5. 1 概要

低温 Ar, Kr 結晶中にドーブした  $O_2(^{16}O_2, ^{18}O_2)$  に対し、KrF エキシマーレーザー光 (248nm) を照射した。レーザー光照射によって蓄積した振動励起  $O_2$  の、 $B^3 \Sigma_u^-(v') \leftarrow X^3 \Sigma_g^-(v'')$  遷移による紫外吸収スペクトルを観察した。鋭いゼロフォノンを持つ吸収線の波長から、 $B^3 \Sigma_u^-$  状態のエネルギーを正確に決定した。同位体シフトの測定、実測吸収バンドの強度分布と計算で求められた  $f$  値の強度分布との比較等の検討から、Boursey ら (Chem. Phys. Lett. 5, 584-586 (1970)) と Fugol ら (Opt. Spectrosc. 40, 159-163 (1976))、の研究における、 $B^3 \Sigma_u^-$  状態の振動量子数のナンバリングを、一つ大きい値に訂正した。B 状態のポテンシャル曲線は気相のものにくらべて Ar 中で  $471\text{cm}^{-1}$ 、Kr 中で  $694\text{cm}^{-1}$  と大きく安定化し、また核間距離が大きい領域で勾配が急になることがわかった。

## 5. 2 緒言

これまで低温希ガス中の  $O_2$  の  $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$  遷移に対する研究は、もっぱら真空紫外領域の光源を用いた基底状態の  $v''=0$  準位からの吸収スペクトルによって行われてきた[1-5]。BassとBroida[1]は希ガスマトリックス中でバンド構造をもった吸収線を初めて観察し  $B \leftarrow X$  遷移によるものと同定した。SchnepfとDressler(SD)は[2]Arおよび  $N_2$  マトリックス中のB状態のポテンシャル曲線について報告した。X状態とB状態の、平衡核間距離は、それぞれ  $1.2\text{\AA}$ と  $1.6\text{\AA}$ と大きく異なり、またB状態が浅く広がったポテンシャルであるため、気相中とマトリックス中での吸収スペクトルには大きな差があった。その後、Bousey、Roncin、Damany(以後BRD)[3]はDresslerらのおこなったAr中の振動ナンバリングを一つ小さい値に訂正した。後に、Fugol、Gimpelevich、Timchenko(以後FGT)[4]はNe, Ar, Kr, Xe中における  $B \leftarrow X$  遷移の吸収波長を報告し、BRDの振動ナンバリングが正しいことを確認したと主張した。その後の研究者はBRDおよびFGTの決定したナンバリングを用いている。

しかしながら、上で述べた研究ではFranck-Condon因子が小さいためにB状態の低い振動準位への吸収が観察できないか、あるいは観察できた場合にも、吸収線がブロードであるため正確な吸収波長が決定できなかった。つまり、従来の研究ではB状態の振動ナンバリングやエネルギーを決定することが困難であった。

4章において、Ar結晶中にドープした  $O_2$  に対しKrFエキシマーレーザーを照射すると振動励起  $O_2$  が蓄積することを報告した。Kr結晶中にドープした  $O_2$  においても同様な蓄積が観察された。基底状態の高い振動準位

から B 状態の低い振動準位への遷移は、ほぼ垂直遷移であるため、鋭く強い吸収線が観察できることが期待される。この条件を利用して、本研究では既往の研究よりも、かなり正確にそれぞれの振動準位のエネルギーを決定することができた。振動ナンバリングを信頼性の高いものにするために、 $^{18}\text{O}_2$ を用いた同位体シフトの測定も行った。複数の準位間の吸収線が観察されたことを利用し、測定された振動プログレッションの強度分布を計算によって求められた f 値の強度分布と比較した。決定された振動準位のエネルギー値を用いた計算によってポテンシャル曲線の形状を求めた。希ガス原子が B 状態のポテンシャル曲線に与える影響について論じる。

### 5. 3 実験方法

ArおよびKrの自立型結晶の作成方法、励起レーザー（KrFエキシマーレーザー）、吸収スペクトル測定用光源（D<sub>2</sub>ランプ）、分光装置、検出器等は4章と同じなので省略する。同位体<sup>18</sup>O<sub>2</sub>は99.9%のものを購入し（高千穂商事）そのまま使用した。結晶中のO<sub>2</sub>の濃度は0.17-0.33%の範囲で実験を行った。D<sub>2</sub>ランプの205nmより短波長の光は0.05M CoSO<sub>4</sub>水溶液を用いたフィルターによってカットした。

#### 5. 4 振動ナンバリング

微量の  $^{16}\text{O}_2$  または  $^{18}\text{O}_2$  を含む Ar または Kr 結晶に KrF レーザー光を照射し続けると 190-310nm の波長範囲の吸収スペクトル中に多数の吸収線が観察された。Fig. 5-1 に Kr 結晶中の  $^{16}\text{O}_2$  および  $^{18}\text{O}_2$  の吸収スペクトルを示す。Ar 結晶中の  $^{16}\text{O}_2$  の吸収スペクトルは 4 章に示した。吸収線は鋭いゼロフォノンラインの短波長側にフォノンウイングが付く形状をしていた。Kr 結晶中におけるゼロフォノンラインは Ar 結晶中のものより幅が広がった。

ほとんどの吸収線が  $X^3\Sigma_g^-$  状態から  $B^3\Sigma_u^-$  状態への遷移と同定できた。緒言ですでに述べたように B 状態の振動ナンバリングに関しては、これまで議論が分かれていた。下に述べるような丁寧な解析を行い、BRD と FGT のナンバリングを一つ大きく訂正した。つまり、(Ar 中のものに関しては) SD のナンバリングを復活させたことになる。

吸収線の波長を Table 5-1 の各カラムの上段に示す。Table 5-1(a) は Ar 中の  $^{16}\text{O}_2$ 、(b) は Kr 中の  $^{16}\text{O}_2$ 、(c) は Kr 中の  $^{18}\text{O}_2$  である。Ar 中の  $^{16}\text{O}_2$  については 4 章において示したものを参照されたい。測定波長と計算波長との差は 0.11nm 以下であり、ほとんどの吸収線が B-X 遷移に同定できることがわかった。本研究で決定された、Ar および Kr 結晶中の B 状態の振動準位のエネルギーを Table 5-2 に示す。Table 5-2 には比較のため SD[2] が報告した  $\text{N}_2$  中のエネルギーも載せた。

振動量子数、 $v'$ 、を正確に決定するために、 $^{16}\text{O}_2$  と  $^{18}\text{O}_2$  の吸収スペクトルを比較した。実測された、同位体によるエネルギーシフト  $\Delta E_{\text{obs}}$  を Table 5-3 に挙げる。同位体によるエネルギーシフトは下に示す理論式から導く

ことができる。

$$\begin{aligned} \Delta E^i &= E(^{18}\text{O}_2) - E(^{16}\text{O}_2) \\ &= (1-\rho) \omega_e'(v'+1/2) - (1-\rho^2) \omega_e x_e'(v'+1/2)^2 \\ &\quad - (1-\rho) \omega_e''(1/2) + (1-\rho^2) \omega_e x_e''(1/4) \end{aligned}$$

ここで

$$\rho = (\mu^{16}/\mu^{18})^{1/2}; 1-\rho = 0.0573$$

である。定数  $\omega_e''$ 、 $\omega_e x_e''$ 、 $\rho$  に値を代入すると上式は次のようになる。

$$\Delta E^i = 0.0573 \omega_e'(v'+1/2) - 0.111 \omega_e x_e'(v'+1/2)^2 - 45$$

ここで、基底状態の分子定数、 $\omega_e''$ 、 $\omega_e x_e''$ 、は Becker ら[10]によって報告されている Ar 中の値を用いた。励起状態の分子定数、 $\omega_e'$ 、 $\omega_e x_e'$ 、は本研究において Birge-Sponer プロット法によって求め、

$$\omega_e'' = \begin{cases} 703 \text{ (in Ar)} & \text{or} & 700 \text{ (in Kr)} & \text{for Num}(v'-1) \\ 728 \text{ (in Ar)} & \text{or} & 734 \text{ (in Kr)} & \text{for Num}(v') \\ 753 \text{ (in Ar)} & \text{or} & 768 \text{ (in Kr)} & \text{for Num}(v'+1) \end{cases}$$

$$\omega_e x_e'' = 10.8 \text{ (in Ar)} \quad \text{or} \quad 11.8 \text{ cm}^{-1} \text{ (in Kr)}$$

という値を得た。ここで Num(v') は本研究で採用したナンバリング、Num(v'-1) は v' の値を一つ小さくしたナンバリング、Num(v'+1) は v' の値を一つ大きくしたナンバリングである。Table 5-3 に同位体シフトの計算値を測定値と比較できるように示した。本研究で採用したナンバリング、Num(v')、による計算値が測定値にもっとも近いことがわかる。

同定の正確さを更に確認するために、吸収線の強度分布を Laux と Kruger[11]が気相の O<sub>2</sub> について ab initio 計算で求めた f 値を使って導いた強度分布と比較した。気相の O<sub>2</sub> に対する f 値は結晶中の O<sub>2</sub> のものと大

幅な変化はしないという判断のもとに、気相の  $f$  値を用いた。本研究で採用したナンバリング、 $\text{Num}(v')$ 、を採用した場合、実測された強度分布は計算による強度分布とおおむねよい一致を示した。Fig. 5-2 に Ar 中における基底状態の  $v'' \geq 9$  の準位からの遷移について示す。X( $v''=10$ )からのプログレッションを見ると、B( $v'=5$ )への遷移が弱くなることを計算では予測しているが、実測分布はよくこの節（ふし）を再現している。より低い準位、 $v''=4-8$ 、からの遷移においても実測された強度分布と計算による強度分布はよい一致を示した。

一方、BRD と FGT の振動ナンバリング、 $\text{Num}(v'-1)$ を採用すると、様々な問題が生じる。まず  $\text{Num}(v')$ のナンバリングにおいて B 状態の  $v'=0$  としてきた準位が存在しなくなるので、 $v'=0$  への遷移と同定されたピークは無理をして他の遷移に帰属しなければならない。例えば  $\text{Num}(v')$ において  $B(v'=0) \leftarrow X(v''=9)$  と同定された 279.7nm のピークは、 $\text{Num}(v'-1)$ では  $B(v'=1) \leftarrow X(v''=10)$  または  $B(v'=3) \leftarrow X(v''=11)$  という遷移に帰属させなければならない。このようにして  $\text{Num}(v'-1)$ を用いて同定した吸収バンドの強度分布を、計算による強度分布と比較したものを Fig. 5-2(b)にあげる。Fig. 5-2(b)において合理的説明がつかないことをあげる。第一に、基底状態の  $v''=9$  からのプログレッションに相当するピークが、測定されなくなることである。第二に  $v''=10-12$  からのプログレッションにおいて、B 状態の  $v'=0$  への遷移は計算による強度分布から判断して、観測されるべきであるが、観察されていないことである。よって BRD と FGT によるナンバリング  $\text{Num}(v'-1)$ は強く否定されたと考える。Kr 中における吸収スペクトルについても計算による強度分布と同様な比較を行い、やはり FGT の同定は否

定される結果となった。

## 5. 5 ポテンシャル曲線

実験的に決定された Ar 結晶および Kr 結晶中の B 状態の振動準位のエネルギー値を用い、Oldenberg[12]の方法によってポテンシャル曲線を計算した。この方法を用いるためには、ポテンシャルの極小値より左側（核間距離  $r$  が平衡核間距離  $r_0$  よりも短い領域）の曲線について既知でなければならない。本研究の場合は、核間距離が短い領域ではポテンシャルは希ガス原子の影響を受けないと仮定し、気相の  $O_2$  のポテンシャル曲線[13]を用いた。Oldenbergの方法では次の基本的な関係式を用いる。

$$\oint pdq = 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} [2\mu(E-V)]^{1/2} dr = (v'+1/2)h \quad (1)$$

ここで  $\mu$  は換算質量、 $E$  は準位  $v'$  のエネルギー、 $V$  は  $r$  の関数としてのポテンシャルエネルギーである。積分区間  $r_{\min}$ ,  $r_{\max}$  は  $V(r)$  がエネルギー  $E$  を持つときの 2 つの  $r$  の値である。 $r_{\min}$  は上で述べたように既知とした。

(1)式を満たすような  $V$ 、つまり各  $v'$  に対する  $r_{\max}$  の値を繰り返し積分計算によって求めた。

比較的低い振動準位 (Ar 中では  $v' \leq 8$ 、Kr 中では  $v' \leq 10$ ) のエネルギーについては本研究で得られた値を用い、比較的高い振動準位 (Ar 中では  $9 \leq v' \leq 15$ 、Kr 中では  $11 \leq v' \leq 15$ ) のエネルギーについては、Gudipati[7]の報告した値を、 $v'$  のナンバリングを訂正して用いた。 $(v'+1/2)$  の 5 次の多項式フィッティングによって振動間隔をなめらかにしたエネルギー値を、ポテンシャル曲線の計算に用いた。5 次のフィッティングによって求められた、B 状態の分子定数を Table 5-4 に示す。Fig. 5-3 には計算さ

れた Ar および Kr 結晶中のポテンシャル曲線を、比較のための気相におけるポテンシャル曲線とともに示す。ポテンシャルエネルギーの絶対値は基底状態の  $v''=0$  の準位を基準としており、また(1)式を満たす繰り返し計算の過程において、最大  $25\text{cm}^{-1}$  の誤差が含まれている

Ar および Kr 中の B 状態のポテンシャル曲線の極小値より右側は、気相のそれと比べて勾配が急になっていることがわかる。Fig. 5-3を見ると、核間距離  $r=1.8\text{A}$ 、振動準位  $v=3$  近辺で、結晶中のポテンシャルは気相のものからずれ始めていることがわかる。気相における解離エネルギーより大きいエネルギー領域においても、結晶中のポテンシャルはかなりの急こう配を持ち、振動準位も見られる。希ガス原子による反発力により  $\text{O}_2$  の解離が抑制されていることを表していると思われる。

気ガス結晶中の B 状態のポテンシャル曲線は気相のものに比べて大きく安定化していることがわかった。Table 5-2 よりホストが  $\text{N}_2 < \text{Ar} < \text{Kr}$  の順に、安定化の度合いが強くなっていることがわかる。基底状態のポテンシャルエネルギーは気相においても結晶中においても大きな変化を生じないと考え、Table 5-2 のエネルギーは、基底状態の  $v''=0$  の準位を基準としている。エネルギーの安定化は B 状態の空間的に広がった電子軌道と、希ガス原子の電子軌道との間にはたらく引力によるものと解釈できる。既往の研究によれば A' 状態の安定化の度合いは本研究で得られた B 状態の安定化よりもずっと弱いことがわかっている。安定化の大きさは  $\text{O}_2$  の電子状態の性質とホスト化学種の物性によって決定されていると思われる。

## 5. 6 本章の結論

$^{16}\text{O}_2$ または $^{18}\text{O}_2$ を少量ドーブした Ar, Kr 結晶に KrF レーザーを照射し、結晶内に蓄積された振動励起  $\text{O}_2$  の吸収スペクトルを詳細に解析し、希ガス結晶中の B 状態の振動量子数の値を修正した。希ガス結晶中の B 状態の分子定数とポテンシャル曲線の決定を行った。周りを取り囲む希ガスの影響によって、B 状態のポテンシャル曲線は気相のものに比べ大幅に安定化しており、かつ急峻な形状をもつことがわかった。

5. 7 参考文献

- [1] A. M. Bass and H. P. Broida, *J. Mol. Spec.* 12, 221-230 (1964).
- [2] O. Schnepf and K. Dressler, *J. Chem. Phys.* 42, 2482-2489 (1965).
- [3] E. Boursey, J. Roncin and N. Damany, *Chem. Phys. Lett.* 5, 584-586 (1970).
- [4] I. Ya. Fugol, L. G. Gimpelevich and L. I. Timchenko, *Opt. Spectrosc.* 40, 159-163 (1976).
- [5] J. Bahrdt and N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 85, 6229-6230 (1986).
- [6] A. Salloum and H. Dubost, *Chem. Phys.* 189, 179-204 (1994).
- [7] M. S. Gudipati, *Chem. Phys.* 201, 451-462 (1995).
- [8] N. Schwentner, O. Doessel and H. Nahme, in: *Laser techniques for extreme ultraviolet spectroscopy*, AIP Conf. Proc., 90, 163-176 (1982).
- [9] H. Kajihara, T. Okamura and S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* 256, 126-132 (1996).
- [10] A. C. Becker, U. Schrath, H. Dubost and J. P. Galaup, *Chem. Phys.* 125, 321-336 (1988).
- [11] C. O. Laux and C. H. Kruger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 48, 9-24 (1992).
- [12] O. Oldenberg, *Z. Physik* 56, 563 (1929).
- [13] A. S-C. Cheung, D. K-W. Mok, Yan Sun, and D. E. Freeman, *J. Mol. Spec.* 163, 9-18 (1994).
- [14] A. S. -Cheung, K. Yoshino, W. H. Parkinson and D. E. Freeman, *J. Mol. Spectrosc.* 119, 1-10 (1986).
- [15] T. G. Slanger and P. C. Cosby, *J. Phys. Chem.* 92, 267-282 (1988).

Table 5-1 実測および計算によって求めた  $B^3 \Sigma_g^-(v')$  ←  $X^3 \Sigma_g^-(v'')$  遷移の吸収波長

(a) Ar 結晶中の  $^{18}\text{O}_2$

B( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	v'		X( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>					
			7 124	8 486	9 827	11 148	12 450	13 732
			v''					
			5	6	7	8*	9	10
49 578	1	obs. <sup>c</sup>			251.49		269.24	278.93
		calc. <sup>d</sup>	235.48	243.28	251.49	260.14	269.26	278.89
50 222	2	obs.	231.96	239.52	247.46	255.80	264.68	274.03
		calc.	231.96	239.53	247.48	255.85	264.67	273.97
50 846	3	obs.	228.65	235.98	243.74		260.32	
		calc.	228.64	236.00	243.71	251.82	260.36	269.35
51 448	4	obs.	225.48	232.74	240.21			
		calc.	225.53	232.68	240.17	248.05	256.33	265.04
52 032	5	obs.	222.62	229.56				
		calc.	222.60	229.56	236.85	244.50	252.55	261.00
52 603	6	obs.	219.83	226.59				
		calc.	219.83	226.61	233.72	241.16	248.99	257.20
53 146	7	obs.	217.21	223.86				
		calc.	217.22	223.84	230.77	238.03	245.64	253.63
53 664	8	obs.	214.79	221.30				
		calc.	214.76	221.23	228.00	235.08	242.50	250.29

<sup>a</sup> Ref. 10

<sup>b</sup> The energy values of vibrational levels of B state, determined so as to result in the best fit between the observed and calculated absorption wavelengths.

<sup>c</sup> The peak wavelengths (nm) of the observed absorption lines. All wavelengths are those in air.

<sup>d</sup> The wavelengths calculated from the determined B levels and X levels.

\* The absorption from the v''=8 level grew intense after the interruption of laser light. During the irradiation, the absorption lines from the v''=8 level are very weak (thus not tabulated here), since the KrF laser light (248nm) is strongly absorbed by the v''=8 level.

(Table 5-1 の続き)  
(b) Kr 原子中の  $^{10}\text{O}_2$

$\nu'$	obs. <sup>a</sup>	calc. <sup>d</sup>	$\nu''$																	
			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11								
48 670	obs.	219.31	226.81	234.71	243.03	251.83	261.13	270.97	281.47	292.50	304.30									
49 375	obs.	215.96	223.23	230.88	238.93	247.42	256.39	265.89	275.98	286.58	297.86									
50 039	obs.	212.92	219.97	227.39	235.20	243.43	252.10	261.27	270.97	281.24	292.15									
50 695	obs.	209.98	216.88	224.09	231.66	239.62	248.00	256.83	266.16	276.15	286.66									
51 323	obs.	207.25	213.93	220.94	228.31	236.05	244.20	252.79	261.86	271.45	281.60									
51 928	obs.	204.70	211.22	218.02	225.16	232.75	240.65	248.99	257.78	267.06	276.88									
52 518	obs.	202.30	208.62	215.26	222.26	229.57	237.28	245.38	253.88	262.92	272.43									
53 075	obs.	199.87	206.22	212.78	219.52	226.63	234.18	242.07	250.31	259.12	268.35									
53 602	obs.	197.94	203.95	210.38	217.02	224.00	231.33	239.02	247.11	255.63	264.61									
54 138	obs.	195.82	201.78	208.00	214.50	221.34	228.49	236.00	243.88	252.17	260.91									
54 608	obs.	194.04	199.87	205.96	212.43	219.06	226.06	233.41	241.12	249.22	257.75									
	calc.	194.04	199.88	205.99	212.38	219.06	226.06	233.41	241.12	249.22	257.75									

<sup>a</sup> Ref. 10

<sup>b</sup> The energy values of vibrational levels of B state, determined so as to result in the best fit between the observed and calculated absorption wavelengths.

<sup>c</sup> The peak wavelengths (nm) of the observed absorption lines. All wavelengths are those in  $\mu$ .

<sup>d</sup> The wavelengths calculated from the determined B levels and X levels.

<sup>e</sup> The absorption from  $\nu''=7$  level grew intense after the interruption of laser light. During the irradiation, the absorption lines from the  $\nu''=7$  level are very weak (thus not tabulated here), since the KrF laser light (248nm) is strongly absorbed by the  $\nu''=7$  level.

(Table 5-1 の続き)  
(c) Kr 結晶中の  $^{18}\text{O}_2$

$\nu$	$\lambda(\text{cm}^{-1})^a$									
	3	4	5	6	7 <sup>b</sup>	8	9	10		
0	obs. <sup>c</sup>									
	calc. <sup>d</sup>	218.30	232.66	240.40	248.53	257.11	266.15	275.72	285.80	295.82
1	obs.									
	calc.	222.10	229.25	236.75	244.64	252.95	261.69	270.93	280.62	290.68
2	obs.									
	calc.	218.92	225.86	233.14	240.79	248.83	257.29	266.21	275.62	285.62
3	obs.									
	calc.	216.06	222.82	229.90	237.33	245.14	253.35	261.98	271.10	280.68
4	obs.									
	calc.	213.30	219.88	226.77	234.00	241.58	249.55	257.80	266.76	276.25
5	obs.									
	calc.	210.78	217.13	223.88	230.90	238.29	246.04	254.18	262.75	271.70
6	obs.									
	calc.	208.32	214.56	221.10	227.93	235.15	242.69	250.61	259.61	269.61
7	obs.									
	calc.	205.90	212.17	218.52	225.17	232.21	239.58	247.30	255.40	264.11
8	obs.									
	calc.	203.82	209.87	216.05	222.65	229.50	236.68	244.13	252.11	260.61
9	obs.									
	calc.	201.90	207.70	213.89	220.30	227.01	234.04	241.39	249.11	257.61
10	obs.									
	calc.	199.95	205.70	211.75	218.02	224.59	231.46	238.65	246.19	254.61

<sup>a</sup> Ref. 10  
<sup>b</sup> The energy values of vibrational levels of B state, determined so as to result in the best fit between the observed and calculated absorption wavelengths.

<sup>c</sup> The peak wavelengths (nm) of the observed absorption lines. All wavelengths are those in air.

<sup>d</sup> The wavelengths calculated from the determined B levels and X levels.

<sup>e</sup> The absorption from  $\nu=7$  level grows intense after the interruption of laser light. During the irradiation, the absorption lines from the  $\nu=7$  level are very weak (thus not tabulated here), since the KrF laser light (248nm) is strongly absorbed by the  $\nu=7$  level.

Table 5-2 X 状態の  $v''=0$  を基準にしたときの、B 状態の振動準位のエネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ ) の比較.

$v$	Gas <sup>a)</sup>	N <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	Ar <sup>c)</sup>	Ar <sup>d)</sup>	Kr <sup>d)</sup>	Kr <sup>d)</sup>
0	49356.8		48892		48670	
1	50044.4		49594		49375	
2	50709.5		50272	50273	50039	50043
3	51350.8		50937	50907	50695	50687
4	51968.3		51569	51541	51323	51317
5	52559.8	52268	52187	52163	51928	51931
6	53121.4	52837	52776	52750	52518	52511
7	53654.7	53376	53345	53313	53075	53077
8	54154.9	53891	53872	53860	53602	53612
9	54621.1	54416		54388	54138	54142
10	55049.7	54879		54889	54608	54632
11	55437.8	55316		55368		55077
12	55783	55720		55789		55521
13	56083.7	56092		56199		55915
14	56338.4	56468		56583		56257
15	56548.3	56757		56955		56592

<sup>a)</sup> Ref. 14

<sup>b)</sup> Ref. 2

<sup>c)</sup> This work

<sup>d)</sup> Ref. 7. The vibrational numbering has been raised by one as a result of the present new assignment.

Table 5-3 B 状態の同位体シフト  
(a) Ar 結晶中

$v$	$E_v$ of $^{16}\text{O}_2(\text{cm}^{-1})$	$E_v$ of $^{18}\text{O}_2(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_v^{\text{exp}}$	$\Delta E^i(v'-1)^{\text{a)}$	$\Delta E^i(v')^{\text{b)}$	$\Delta E^i(v'+1)$
0	48892	-	-	-	-25	16
1	49594	49578	16	-25	14	54
2	50272	50222	50	13	51	89
3	50937	50846	91	48	85	122
4	51569	51448	121	81	117	153
5	52187	52032	155	111	146	181
6	52776	52603	173	139	173	207
7	53345	53146	199	165	198	231
8	53872	53664	208	189	220	252

$E_v$  is the energy of B( $v$ ) levels from the  $v''=0$  level of X state obtained by experiments.  $\Delta E_v^{\text{exp}} = E_v(^{18}\text{O}_2(\text{cm}^{-1}) - E_v(^{16}\text{O}_2(\text{cm}^{-1}))$ .  $\Delta E^i$  is calculated from the theoretical equation (see text).  $\Delta E^i(v)$  is for the accepted numbering Num( $v$ ).  $\Delta E^i(v-1)$  and  $\Delta E^i(v+1)$ , for Num( $v-1$ ) and Num( $v+1$ ), respectively.

<sup>a</sup> for Num( $v-1$ ); this is the same as the numbering of Boursey et. al. (Ref. 3).

<sup>b</sup> for Num( $v$ ); this is the chosen numbering by the present work, and is the same as the numbering of Schnepf and Dressler (Ref.2).

(Table 5-3 の続き)

(b) Kr 結晶中

$v'$	$E_v$ of $^{16}\text{O}_2(\text{cm}^{-1})$	$E_v$ of $^{18}\text{O}_2(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{v,\text{exp}}^i$	$\Delta E^i(v'-1)^a$	$\Delta E^i(v')^b$	$\Delta E^i(v'+1)$
0	48670	48710	-39	-	-24	16
1	49377	49349	28	-25	15	54
2	50045	50003	42	14	52	89
3	50696	50608	88	50	86	121
4	51323	51208	115	84	117	151
5	51928	51781	148	115	146	178
6	52518	52341	177	143	173	202
7	53075	52875	200	169	196	224
8	53602	53386	216	192	217	243
9	54138	53863	275	212	236	260
10	54608	54339	268	230	251	274

$E_v$  is the energy of  $B(v')$  levels from the  $v''=0$  level of X state obtained by experiments.  $\Delta E_{v,\text{exp}}^i = E_v(^{18}\text{O}_2(\text{cm}^{-1}) - E_v(^{16}\text{O}_2(\text{cm}^{-1}))$ .  $\Delta E^i$  is calculated from the theoretical equation (see text).  $\Delta E^i(v')$  is for the accepted numbering Num( $v'$ ).  $\Delta E^i(v'-1)$  and  $\Delta E^i(v'+1)$ , for Num( $v'-1$ ) and Num( $v'+1$ ), respectively.

<sup>a</sup> for Num( $v'-1$ ); this is the same as the numbering of Fogol et. al. (Ref. 4).

<sup>b</sup> for Num( $v'$ ); this is the chosen numbering by the present work.

Table 5-4  $v'=0-15$  のエネルギー値から計算した B 状態の分子定数( $\text{cm}^{-1}$ )

	gas <sup>a</sup>	in Ar <sup>b</sup>	in Kr <sup>b</sup>
$T_e$	49005	48534	48311
$\omega_e$	709.06	728.0	733.7
$\omega_e x_e$	10.61	12.33	16.78
$\omega_e y_e$	-0.0592	0.261	0.755
$\omega_e z_e$	-0.0240	-0.0265	-0.0382
$\omega_e a_e$	0.00221	0.0007	0.0004

The  $v''=0$  level of X state was adopted as the energy origin both for the gas-phase and crystals.

<sup>a</sup> Ref. 15

<sup>b</sup> Present work

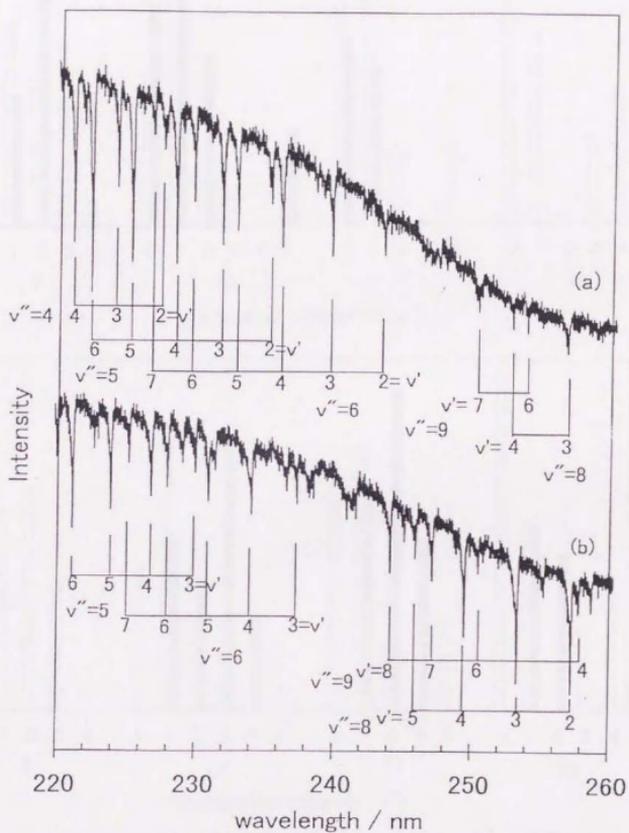


Fig. 5-1 0.16%のO<sub>2</sub>を含んだKr結晶へのKrFレーザー照射下における吸収スペクトル、(a)<sup>16</sup>O<sub>2</sub>、(b)<sup>18</sup>O<sub>2</sub>。レーザー光強度は6mJ pulse<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>。

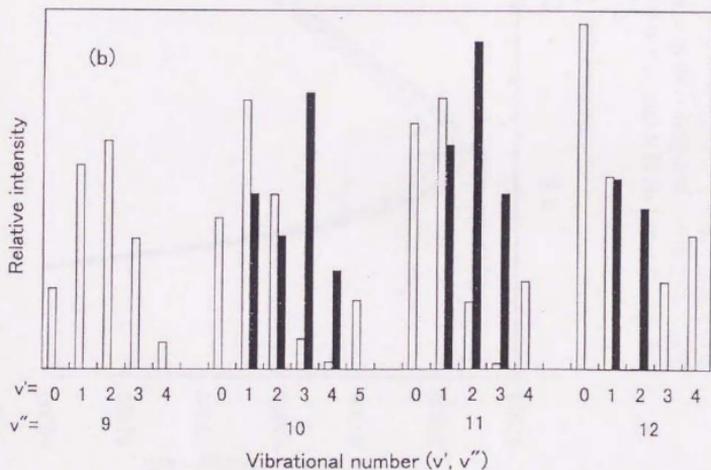
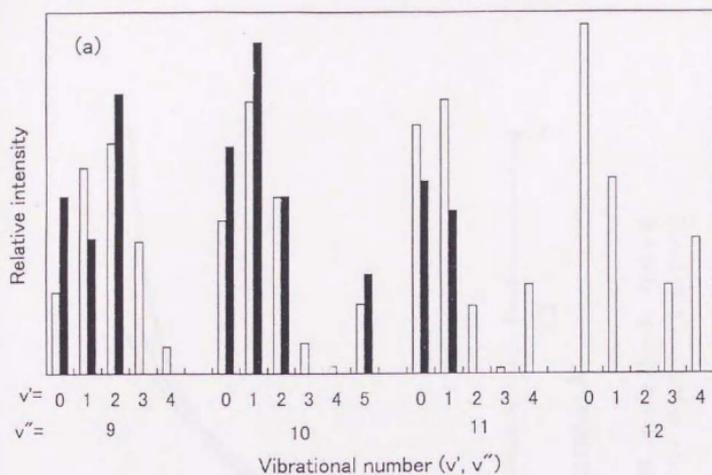


Fig. 5-2  $B(v') \leftarrow X(v'')$ 遷移の吸収強度の、実測による分布(黒)と計算による分布(白)の比較。(a)は本研究の振動ナンバリングによる同定、(b)はFugolらの振動ナンバリングによる同定。

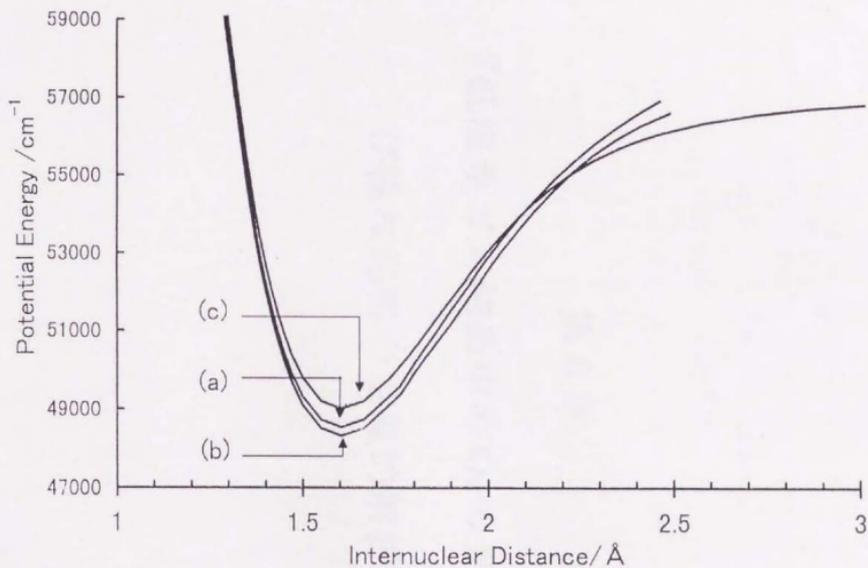


Fig. 5-3  $B(\Sigma_g^-)$ 状態のポテンシャル曲線. (a)Ar 結晶中. (b)Kr 結晶中. (c)気相中. X 状態の  $v=0$  のエネルギーが気相中と結晶中で等しいと仮定し原点とした.

## 第 6 章

# 『低温希ガス結晶中の $O_2$ の光励起及び緩和過程の定量的解析』

## 6. 1 概要

$O_2$ を微量に含んだ希ガス結晶に対しエキシマーレーザー光(248nm)を照射すると振動励起  $O_2$ が生成し、紫外吸収バンド( $B^3 \Sigma_u^-(v') \leftarrow X^3 \Sigma_g^-(v'')$ )が観察された。励起レーザー光中断後の吸光度の時間変化を測定した結果、振動励起  $O_2$ の緩和速度が非常に遅いことがわかった。IPM法(Integrated time-Profile Method)を用いて吸光度の時間変化の解析を行った結果、振動緩和の機構がカスケード的( $v+1 \rightarrow v \rightarrow v-1$ ;  $\Delta v=1$ )であるよりも、むしろ1つとばし( $v+2 \rightarrow v \rightarrow v-2$ ;  $\Delta v=2$ )で起きている可能性が高いことが示唆された。緩和速度は振動準位が低いほど遅く、 $v''=4$ の準位の緩和時定数は約150秒であった。Ar結晶中の248nmの光に対する $O_2$ の吸収断面積は約 $1 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ と見積もられた。

## 6. 2 緒言

化学反応における反応物、生成物はしばしば振動励起状態を含み、特に  $O_2$  の振動励起状態は大気化学反応において重要な役割を負っているので関心が高い[1]。オゾンの光解離生成物としての振動励起  $O_2$  がオゾンの再生成に関わることも最近報告されている[2]。気相における振動エネルギー移動過程に比べ凝縮相中とくに固相中における分子の振動エネルギーの移動については未解明な部分が多い。希ガス固相は構造が単純であり固相中のエネルギー移動について基礎的な知見を得られることが期待される。

これまで希ガス固相中における振動緩和の研究は励起状態からの発光を用いた LIF 法などが主流であったため、ほとんどが電子励起状態を用いるものであり基底状態の振動緩和を扱った例はない。特に、基底状態の等核 2 原子分子は最も基本的な分子であるにもかかわらず、双極子モーメントを持たないため IR 吸収法などが適用できず、他に有効なモニター法が乏しいため研究が遅れていた。最近 Sallom と Dubost[4] が希ガス固相中に振動励起 CO からのエネルギー移動によって生成した基底状態の振動励起  $O_2$  を LIF 法を用いてモニターし、振動緩和挙動が遅いことを報告した。本研究では、紫外レーザー光励起によって固相中に蓄積した振動励起  $O_2$  の紫外吸収スペクトルを測定し、吸光度から振動励起  $O_2$  の濃度を見積もった(4章)。吸収法は分子の定量がしやすいことが長所である。本章ではレーザー励起中断後の振動励起  $O_2$  の緩和にともなう、吸収スペクトルの時間変化を詳細に調べ、緩和現象を定量的に明らかにした。

### 6.3 実験方法

結晶作成法、レーザー照射条件、分光手法などは4章と同様である。結晶の媒体はArおよびKrを用いた。O<sub>2</sub>の濃度はAr結晶の場合0.17%から0.025%まで変化させ、Kr結晶の場合は0.17%で測定をおこなった。また同位体<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を用いた実験も行った。

#### 6. 4 結果

O<sub>2</sub>を微量に含む Ar 結晶に対し KrF レーザーを照射した際の、吸収スペクトル中には、多数の吸収線が現れ、これらが結晶中に蓄積された振動励起 O<sub>2</sub>からの吸収(B<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>(v')←X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>(v''))と同定されることを4章、5章で述べた。ここでは、振動励起 O<sub>2</sub>がどのように緩和するか、その挙動について追跡する。

0.025%の O<sub>2</sub>をドープした Ar 結晶に対し、15分以上 KrF レーザー光照射(21mJ pulse<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)を行うと振動励起 O<sub>2</sub>(v''=4-10)の濃度は定常状態に達し、その後、レーザー光照射を中断すると、その濃度はゆっくりと減少した。Fig. 6-1(a, b, c)に各振動励起 O<sub>2</sub>のレーザー照射中断からの経過時間に対する変化を示す。縦軸は4章の方法によって見積もられた振動励起 O<sub>2</sub>の濃度である。濃度の時間変化の追跡に用いた吸収線は Table 6-1の通りであり、見積もられた濃度には40%前後の誤差が含まれていると考えられる。レーザー照射中断前のそれぞれの v''における定常濃度 (t=0に相当)は、準位が低いほど大きいという傾向があった。減少速度は低い準位ほど遅くなる傾向にあるように見える。減少の挙動は単純な指数関数ではなく、はじめゆっくりと減少し途中から速く減少した。減少が単純指数関数的にならないことの理由として、より高い準位からの失活による population がおこっていると考えられる。v''=9の濃度がレーザー中断直後に増加するのは、KrF レーザー光(248nm)照射中は v''=9の O<sub>2</sub>が、B(v'=7)←X(v''=9)、という遷移によって光を再吸収し、励起されてしまうことによる (Table 4-1 参照)。

#### 6. 4. 1 IPM法

振動緩和の機構を解明するために新潟大学の Yamasaki[5]が考案した IPM法(Integrated Profile Method)を用いた。IPM法は振動緩和の速度定数を決定するための新しい手法であり、従来、不確実性の多い非線形フィッティングを行っていた速度定数決定を、線形回帰法によって可能にしたところに特徴がある。

例を挙げて解析法を示す。Fig. 6-1(b)中の  $v''=6$  の濃度  $[O_2]_{v''=6}$  (以下  $C_6$ ) は、より高いエネルギーに位置する準位(以下  $X$  とする)からの緩和によって増加し、より低いエネルギーに位置する準位(以下  $Y$  とする)への緩和によって減少していると考えられる。



緩和過程を濃度に対する一次過程とすると  $C_6$  が満たすべき速度式は

$$\frac{d}{dt}C_6 = k_x X - k_6 C_6 \quad (1)$$

となる。ここで  $k_x, k_6$  は緩和速度定数である。  $X$  が単純指数関数的に表せる関数の場合(1)式は解析的に解けて(3)式となる。すなわち

$$X = X_0 \exp(-k_x t) \quad (2)$$

のとき

$$C_6 = \left( \frac{k_x X_0}{k_x - k_6} + C_{60} \right) \exp(-k_6 t) - \frac{k_x X_0}{k_x - k_6} \exp(-k_x t) \quad (3)$$

ここで  $X_0, C_{60}$  は初期値であり、高い準位の緩和の方が速いこと、すなわち  $k_x > k_6$  を仮定している。従来の方法では、実測された  $C_6$  の時間変化曲線を(3)式にフィッティングさせることによって速度定数  $k_6, k_x$  を求め

ていた（非線形フィッティング）。しかし非線形フィッティングは2つの速度定数、 $k_x, k_e$  の大きさが近い場合は精度が極端に悪くなることが、Yamasaki によって指摘されている。本研究の場合、各振動単位の緩和速度定数が近い値をもつであろうことは Fig.6-2 から見て取れる。また、上位状態 X に相当すると思われる  $v=7$  や  $v=8$  の濃度の時間変化が、(2)式を満たすような単純減少型の指数関数となっていないため、(3)式を用いたフィッティングでは正確な速度定数の見積もりが期待できない。よって従来の(3)式を用いた非線形フィッティングは、時間変化曲線の解析には不相当であると判断した。

(1)式の両辺を積分すると(4)式が得られる。

$$C_e(t) = C_{e0} + k_x \int_0^t X dt - k_e \int_0^t C_e dt \quad (4)$$

(4)式の左辺  $C_e$  は実測値であり、右辺の  $\int C_e dt$  は  $C_e$  の時間変化曲線を図積分したものである。X が仮に  $v=7$  や  $8$  であるとすると  $\int X dt$  も図積分によって求めることができる。すなわち統計的立場からみれば(4)式は、独立変数が  $\int X dt$ 、 $\int C_e dt$ 、従属変数が  $C_e(t)$ 、部分回帰係数が  $k_x, k_e$  と見なすことができる。回帰係数は線形重回帰分析をすることにより決定できる。このようにして、(3)式を用いて非線形フィッティングをする代わりに、(4)式の形で線形回帰分析を用いるのが IPM 法である。

#### 6. 4. 2 $\Delta v=1$ 機構

ここで、カスケード的な振動緩和( $v+1 \rightarrow v \rightarrow v-1$ )を仮定する。すると  $v=6$  に対する上位状態 X としては  $v=7$  のみであるから(4)式は

$$C_0(t) = C_{00} + k_7 \int_0^t C_7 dt - k_6 \int_0^t C_6 dt \quad (5)$$

の形になる。ここで  $k_7$  は  $[O_2]_{v=7}$  (以下  $C_7$ ) の緩和速度定数である。

振動準位  $v''$  の濃度  $C_{v''}$  は、吸収線の強度を用いて以下の式で算出した。

$$C_{v''} = (1.131 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}) \frac{1}{\gamma f(v', v'')} \int_{\text{line}} \ln \left( \frac{I_0(v)}{I(v)} \right) dv \quad (6)$$

ここで  $\gamma$  は気相と結晶の屈折率を補正する係数、 $f(v', v'')$  は気相の  $O_2$  について計算された遷移  $B(v') \leftarrow X(v'')$  の振動子強度、 $I_0$  と  $I$  はそれぞれ試料結晶を透過する前の光強度および透過後の光強度である。(6)式を用いて見積もられた濃度  $C_{v''}$  は吸光度を測定する吸収線の選び方によって  $\pm 40\%$  程度のばらつきがあることがわかった(4章)。この誤差は、気相中と結晶中とで  $f$  値の分布、すなわち Franck-Condon 因子の分布に差があることに寄っていると思われる。よって  $C_{v''}$  は真の濃度  $[O_2]_{v''}$  に対し  $40\%$  程度の誤差を含むと考える必要がある。補正係数を  $\alpha$  とし、見かけの濃度  $C_{v''}$  と真の濃度  $[O_2]_{v''}$  には

$$[O_2]_{v''} = \alpha_{v''} C_{v''} \quad (7)$$

という関係があるとすると、(5)式は次のように書き換える必要がある。

$$\alpha_6 C_6(t) = \alpha_6 C_{60} + \alpha_7 k_7 \int_0^t C_7 dt - \alpha_6 k_6 \int_0^t C_6 dt$$

両辺を  $\alpha_6$  で割り、

$$C_6(t) = C_{60} + \frac{\alpha_7}{\alpha_6} k_7 \int_0^t C_7 dt - k_6 \int_0^t C_6 dt \quad (8)$$

(8)式を用いて重回帰分析を行うと回帰係数として  $(\alpha_7 / \alpha_6) k_7$  と  $k_6$  が求められる。ここで  $k_6$  には補正係数が付かないことが重要である。すなわち正確な濃度がわからない条件でも、濃度に比例する量の時間変化がわかって

いれば、一つの速度定数は正確に求められる。他の振動単位についても IPM 法を用いて緩和速度定数を求めた。このようにして求めた  $\Delta v=1$  の緩和機構を仮定した場合の緩和速度定数、 $k_v$ 、を Table 6-2 にあげる。低い振動単位ほど緩和速度が遅くなる傾向があることがわかる。また回帰分析における相関のよさをあらわす確実度を Table 6-3 に示す。確実度とは完全に相関している場合に 1 を示し、全く相関がない場合に 0 を示す指標である。IPM 法によって求めた速度定数を用いて、濃度の時間変化曲線を計算し、実測値の曲線と比較したものを、Fig. 6-2(a),(b),(c) に示す。実測と計算の曲線は概形において一致を示しているが、レーザー光中断直後、すなわち  $t$  が小さい領域においては、ずれが目立つ。より高い単位からの緩和による population が現れるのは、 $t$  が小さい領域であるので、このずれのもつ意味は大きいと言える。

#### 6. 4. 3 $\Delta v=2$ 機構

次に一つ飛ばしの振動緩和機構、すなわち  $v''+2 \rightarrow v'' \rightarrow v''-2$  という緩和過程を仮定してみる。 $v''=6$  の単位へは  $v''=8$  から緩和が起こることになるから (8) 式は次のようになる。

$$C_6(t) = C_{60} + \frac{\alpha_6}{\alpha_8} k_8 \int_0^t C_8 dt - k_6 \int_0^t C_6 dt \quad (9)$$

(9) 式を用いた回帰分析によって求めた緩和速度定数、確実度をそれぞれ Table 6-2、Table 6-3 に示す。また求められた速度定数を用いて計算した時間変化曲線を、実測曲線と比較したものを Fig. 6-3(a),(b),(c) に示す。Table 6-2 を見ると  $\Delta v=1$  を仮定した場合よりも緩和速度定数は遅く見積

もられることがわかる。Table 6-3を見ると、確実度は $\Delta v=2$ を仮定した方が $\Delta v=1$ を仮定した場合よりも、よくなっている（1に近い）ことがわかる。Fig. 6-2とFig. 6-3を比較すると、 $\Delta v=2$ を仮定したFig. 6-3の方が、特に $t$ が小さい領域において、実測曲線と計算によって求められた曲線の一致がよいことがわかる。よって少なくとも $\Delta v=1$ の仮定よりは $\Delta v=2$ の仮定の方が事実に近いと言える。

#### 6. 4. 4 複数の準位から緩和がおこる機構

複数の準位から一つの準位へ緩和が起こるという機構を仮定し解析を行った。はじめに $\Delta v=1$ と $\Delta v=2$ が同時に起こるという仮定、すなわち $v''=6$ に対して $v''=7$ と8から緩和が起きるという仮定に基づいて解析をおこなった。 $\Delta v=1,2$ が同時に起こるとした場合の緩和速度定数と確実度をTable 6-2とTable 6-3にあげる。Table 6-3から確実度は $\Delta v=2$ を仮定した場合とほぼ同程度の値をとっており、また $\Delta v=1$ を仮定した場合よりは相関がいいことがわかる。Table 6-2からも、 $\Delta v=2$ を仮定した場合の緩和速度定数の値とそれほど変化しないことがわかる。すなわち、 $\Delta v=1,2$ が同時に起こるとした場合も $\Delta v=1$ の機構の寄与は非常に小さいということが示唆された。

次に、3つの準位から緩和が起こるという仮定をおこなった。すなわち $\Delta v=1,2,3$ が同時におこるという仮定である。この仮定に基づいて重回帰解析を行ったところ、緩和速度定数が負になるという矛盾が、ほぼ全ての準位について生じた。よって $\Delta v=1,2,3$ が同時におこるという機構は、あり得ないと判断した。

以上の IPM 法による解析から、もっとも事実に近いと思われる機構は  $\Delta v=2$  であることがわかった。

#### 6. 4. 5 濃度および同位体の影響

$O_2$  の Ar 中の濃度を 0.025%, 0.17% に変化させた場合の失活曲線についても、IPM による解析を行い、緩和機構が  $\Delta v=1$  なのか 2 なのかという検証を行った。いずれの濃度においても  $\Delta v=2$  の機構がもっとも相関がよいという結論を得た。 $\Delta v=2$  という緩和機構を仮定した場合の、各濃度での緩和速度定数を Table 6-4 に示す。測定を行った濃度範囲、0.17-0.025% においては、緩和速度の濃度依存性はほとんど見られなかった。

同位体  $^{18}O_2(^{18}O_2:Ar=0.17\%)$  についても緩和機構を調べた。 $\Delta v=2$  の緩和を仮定した機構がもっともいい相関を示した。緩和速度定数をやはり Table 6-4 に示す。顕著な同位体の影響は見られなかった。

#### 6. 4. 6 Kr 中の緩和

Kr 結晶に 0.17% ドープした  $O_2$  についての緩和機構を IPM 法によって解析した。 $\Delta v=1$ 、 $\Delta v=2$ 、 $\Delta v=1$  と 2 が同時、などの機構を仮定して重回帰分析をおこなったが、どの仮定においてもよい相関が得られなかった。

## 6. 5 考察

### 6. 5. 1

低温 Ar 結晶中において 248nm の光によって低温結晶中で励起された O<sub>2</sub> は準安定電子励起状態である A'状態に遷移し素早く振動緩和した後、発光緩和して基底状態の振動励起準位にフィードする[6-8]。この発光緩和の際の各振動準位への population 分布はフランクコンドン因子に依存しその実験値は既に得られている。よって励起光 1 パルスによって励起された O<sub>2</sub> のうち、ある特定の v" にフィードする O<sub>2</sub> の比率は求められる[5]。

十分にレーザー照射を続けた後、振動準位の濃度は定常状態に達する。定常状態では、単位時間にある準位に流入する O<sub>2</sub> の量と、その準位から消失する量が等しくなる。IPM 法による解析から、 $\Delta v=2$  の緩和機構が支配的であることが示唆されたので、準位 v" について以下の速度式が成り立つ。

$$\sigma I_{\text{excite}} N Q_{v''} + k_{v''+2} [O_2, v''+2]_{ss} - k_{v''} [O_2, v'']_{ss} = 0 \quad (1)$$

ここで  $\sigma$  は励起光に対する O<sub>2</sub> の吸収断面積 (cm<sup>2</sup>)、 $I$  は励起光強度 (photon s<sup>-1</sup>)、 $N$  は O<sub>2</sub> 全体のコラム密度 (molecule cm<sup>-3</sup>)、 $Q_{v''}$  は発光の際に準位 v" にフィードする比率 (-)、 $k_{v''}$  は準位 v" の緩和速度定数 (s<sup>-1</sup>)、 $[O_2, v'']_{ss}$  は準位 v" の定常状態濃度である。第 1 項が蛍光による濃度増加、第 2 項と第 3 項が振動緩和による濃度の増加と減少をそれぞれ表す。

0.17% の O<sub>2</sub> をドーブした Ar 結晶に 248nm のレーザーを  $I=2.62 \times 10^{10}$  photon pulse<sup>-1</sup> の強度、10Hz の繰り返し数で照射したときの各振動準位の O<sub>2</sub> の定常濃度、A'→X 発光時の強度分布  $Q_{v''}$ 、および振動緩和速度定数  $k_{v''}$  を Table 6-5 に示した。ここで振動緩和定数  $k_{v''}$  として  $\Delta v=2$  の機構を仮定

した場合のものを採用した。(1)式を満たすような吸収断面積 $\sigma$ を算出し、Table 6-5に示した。248nmの光に対するAr結晶中の $O_2$ の吸収断面積は約 $1 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ と求められた。ただし、振動準位の違いによってばらつきが非常に大きいのは、定常状態濃度の絶対値に大きな誤差が含まれていることによると思われる。

Ohshimaら[9]は、高密度気相中での $O_2$ の光吸収断面積の増加について報告している。彼らの溶媒密度と光吸収断面積との関係式を用いると、Ar結晶中の $O_2$ の248nmの光に対する吸収断面積は $4 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ となり、本研究で得た値と、オーダー的には一致する。

#### 6. 5. 2 振動緩和の機構

振動緩和機構については、基底状態の中の準位間のみで振動緩和がおけると仮定した場合に、 $\Delta v=1$ や複数の準位からの緩和過程よりは、 $\Delta v=2$ という機構が事実に近いということが示唆された。しかし、失活曲線のフイッティングに用いたIPM法は、緩和機構の特定に対する決め手とはなり得ない。

Danilychevら[10]は、Ar中において193nmの光によって解離エネルギーより高いエネルギー位置に励起された $O_2$ の緩和には、 $a^1 \Delta_g$ 状態が超寿命種として関与すると報告しており、基底状態の準位間のみでの緩和という本研究の仮定の正当性はまだ証明されたとはいえない。実際Ar固相中において $a \rightarrow X$ 遷移による発光は観察された例もある[11-13]。しかし、Okadaら[6]は、Ar結晶中で193nmの光によって励起された $O_2$ は $c^1 \Sigma_u^- \rightarrow a^1 \Delta_g$ 遷移による発光を起こすが、248nmの光においてはその発光が観

察されないと報告している。よって、248nmの光のように、 $O_2$ の解離エネルギー（約242nm）よりも小さいエネルギーの光で励起された場合は、a状態にはフィードが起こらないということも考えられる。また、 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移による発光は本研究においても観察され、過去にも報告例がある[14]。しかし $b \rightarrow X$ の発光寿命は約30msと緩和が速いため、基底状態の緩和過程の時間オーダー（数十s）と直接関係することはないと考えた。

緩和速度が遅い理由は大きく分けて2つあると考えられる。1つは $O_2$ が双極子モーメントを持たないために赤外発光をともなう振動緩和が起こらないこと、もう一つは希ガス結晶のフォノンエネルギー（Ar:  $60\text{cm}^{-1}$ 、Kr:  $45\text{cm}^{-1}$ ）と $O_2$ の振動量子エネルギー（X状態において約 $1500\text{cm}^{-1}$ ）の大きさが非常に異なるため、格子フォノンへのエネルギー移動速度が遅くなることである。

分子の振動エネルギーがフォノンへ移動し、多数のフォノンが一度に励起させることによって起こる緩和は、マルチフォノン緩和と呼ばれる。マルチフォノン緩和の速度は、一度に励起させられるフォノンの個数の階乗に逆比例するという理論が報告されている[15]。実際、 $O_2$ でも励起状態における振動緩和はns以下でおこる。これは、励起状態、たとえば $A^3\Delta_u$ 状態では振動量子エネルギーが約 $800\text{cm}^{-1}$ と基底状態に約半分の大きさであるため、一度に励起されるフォノンの数が半分になり、フォノンへのエネルギー移動が桁違いに速くなることによると考えられる。

Salloumら[4]は、 $O_2$ からAr格子へのエネルギー移動は、誘起四重極子モーメントを介した発光遷移とマルチフォノン緩和の競争過程であるという報告をしている。彼らはLIF法によって振動励起準位の失活挙動をモ

ニターし、得られた失活曲線を単純指数関数フィッティングして緩和速度をもとめている。6.4.1 で書いたように、単純指数関数フィッティングでは速度定数の見積もりに大きな誤差を含むおそれがある。実際、Salloumらの報告している緩和速度と本研究で得られた緩和速度はかなり値に差があり、この差がフィッティング手法の差によっている可能性はある。

本研究で示唆された、 $\Delta v=2$  という振動緩和機構はこれまでに報告例がない新規なものである。振動励起  $O_2$  から  $v''=0$  の  $O_2$  への比較的遠距離のエネルギー移動がおきている、または四重極子モーメントが緩和に関わっているなどの可能性が挙げられるが、現在のところ、結論を下すまでには至っていない。物理的意味づけをするには、より詳細な、理論からのアプローチが必要であると思われる。

## 6. 6 本章の結論

Ar 結晶中にドーブされた振動励起  $O_2$  の緩和過程を、紫外吸収スペクトルの時間変化測定により追跡した。振動励起  $O_2$  の失活曲線を IPM 法によって解析した結果、 $\Delta v=2$  という新規な振動緩和過程が示唆された。振動緩和速度の決定をおこない、光吸収断面積の見積もりなど、緩和現象の定量化を行った。

6. 7 参考文献

- [1] X. Yang, J. M. Price, J. A. Mack, C. G. Morgan, C. A. Rogaski, D. McGuire, E. H. Kim and A. M. Wodtke, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3944.
- [2] H. Park and T. G. Slanger, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 287.
- [3] H. Dubost, J. P. Galaup and R. Charneau, *J. Luminescence* 38 (1987) 147.
- [4] A. Salloum and H. Dubost, *Chem. Phys.* 189 (1994) 179.
- [5] K. Yamasaki, *J. Chem. Phys.* In press.
- [6] F. Okada, H. Kajihara and S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 357.
- [7] T. G. Slanger and P. C. Cosby, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 267.
- [8] J. Goodman and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1482.
- [9] Y. Ohshima, Y. Okamoto and S. Koda, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11830.
- [10] A. V. Danilychev, V. A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 139.
- [11] K. P. Crone and K. -J. Kugler, *Chem. Phys.* 99 (1985) 293.
- [12] J. P. Galaup, R. Charneau and H. Dubost, *J. Luminescence* 40/41 (1988) 250.
- [13] H. Dubost, J. P. Galaup and R. Charneau, *J. Luminescence* 38 (1987) 147.
- [14] A. C. Becker, U. Schrath, H. Dubost and J. P. Galaup, *Chem. Phys.* 125 (1988) 321.
- [15] A. Nitzan, S. Mukamel and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 200.

Table 6-1 時間変化をモニターした吸収線の遷移、波長、f値

$\nu''$	$\nu'$	Wavelength / nm	f-value
4	6	214.09	1.81E-03
5	6	221	2.98E-03
6	4	234.7	2.99E-03
7	4	242.78	3.34E-03
8	1	264.39	2.00E-03
9	1	274.3	3.08E-03
10	1	284.82	3.75E-03

Table 6-2 異なる緩和機構を仮定した場合に求められる緩和速度定数

$v''$	$k / s^{-1}$		
	decay process		
	$\Delta v=1$	$\Delta v=2$	$\Delta v=1$ and 2
4	0.00927	0.00641	0.00757
5	0.0109	0.00844	0.00921
6	0.0153	0.0116	0.0116
7	0.0192	0.0152	0.0146
8	0.0246	0.023	0.0239
9	0.0585	-	-

Table 6-3 失活曲線のフィッティングにおける相関の確実度

$\nu''$	確実度		
	decay process		
	$\Delta \nu=1$	$\Delta \nu=2$	$\Delta \nu=1$ and 2
4	0.9985	0.9988	0.9989
5	0.9983	0.9989	0.999
6	0.9978	0.9986	0.9986
7	0.9921	0.9946	-
8	0.976	0.982	0.982
9	0.829	-	-

Table 6-4 緩和速度定数に対する濃度および同位体の効果

$v''$	$k / s^{-1}$			
	$^{16}O_2 : Ar$			$^{18}O_2 : Ar$
	0.025%	0.05%	0.17%	0.17%
4	0.00741	0.00641	0.00914	0.0126
5	-	0.00844	0.00864	0.00729
6	-	0.0116	0.0113	0.00871
7	-	0.0152	0.0167	-
8	-	0.023	0.0148	-
9	-	-	0.0311	-

Table 6-5 光定常状態におけるパラメーターの値と吸収断面積

$v''$	$[O_{2,v''}]_{ss} / \text{molecules cm}^{-3}$	$Q_{v''} / -$	$k_{v''} / \text{s}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^2$
4	$8.48 \times 10^{15}$	0.034	0.00641	$2.4 \times 10^{-22}$
5	$3.61 \times 10^{15}$	0.071	0.00844	$6.3 \times 10^{-23}$
6	$2.26 \times 10^{15}$	0.12	0.0116	$2.7 \times 10^{-23}$
7	$9.79 \times 10^{14}$	0.18	0.0152	-
8	$6.47 \times 10^{14}$	0.17	0.023	-

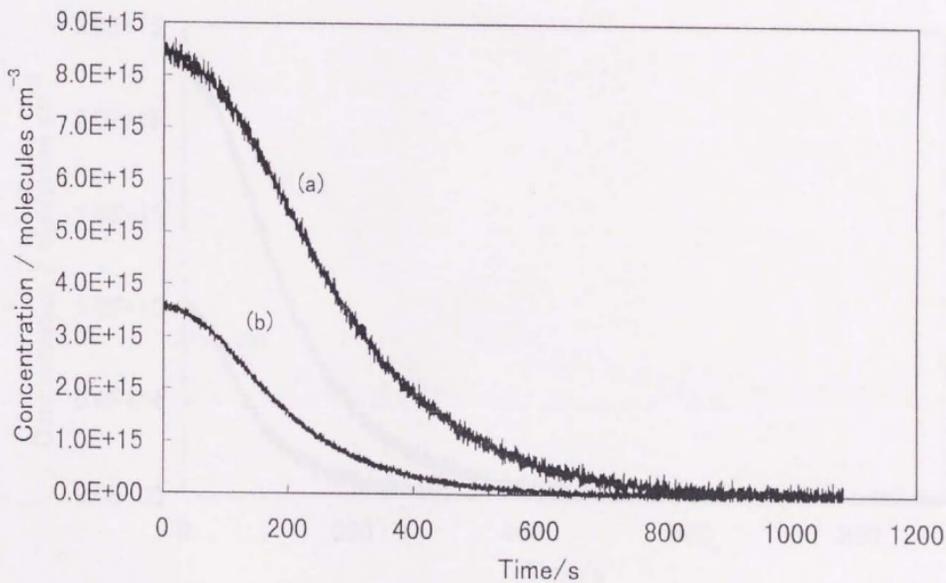


Fig. 6-1(a) 振動励起  $\text{O}_2$  の失活曲線. (a) $v''=4$ 、(b) $v''=5$ .

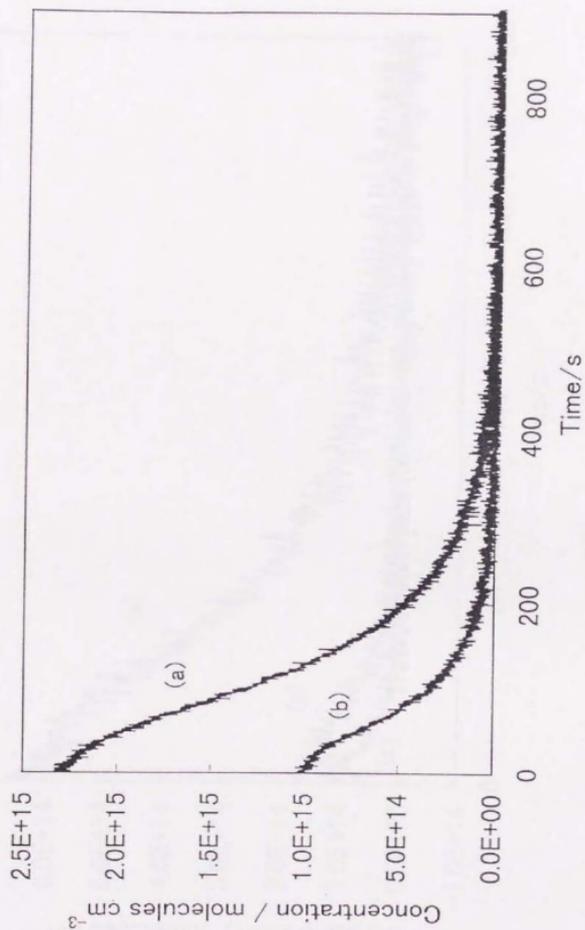


Fig. 6-1(b) 振動励起  $O_2$  の失活曲線. (a)  $\nu^m=6$ , (b)  $\nu^m=7$ .

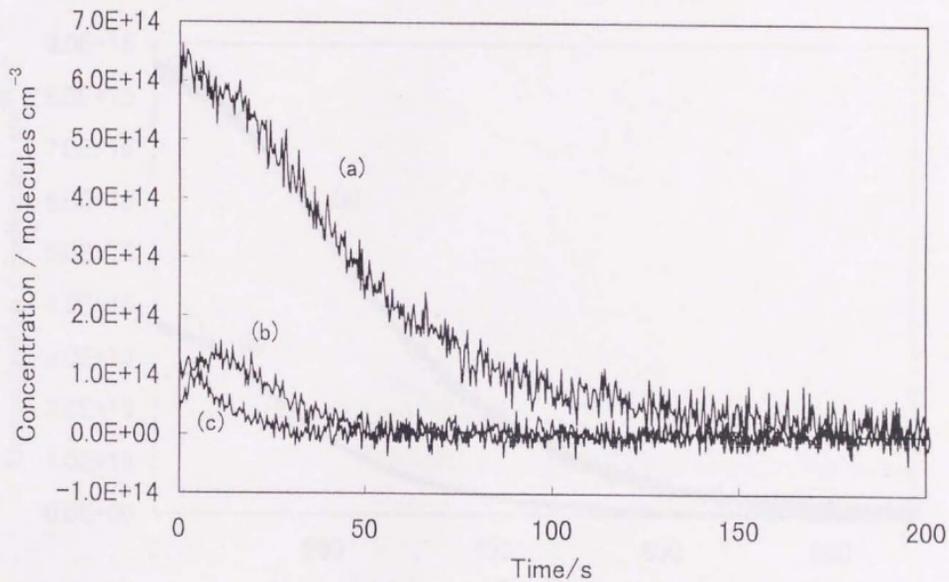


Fig. 6-1(c) 振動励起  $O_2$  の失活曲線. (a)  $v''=8$ 、(b)  $v''=9$ 、(c)  $v''=10$ .

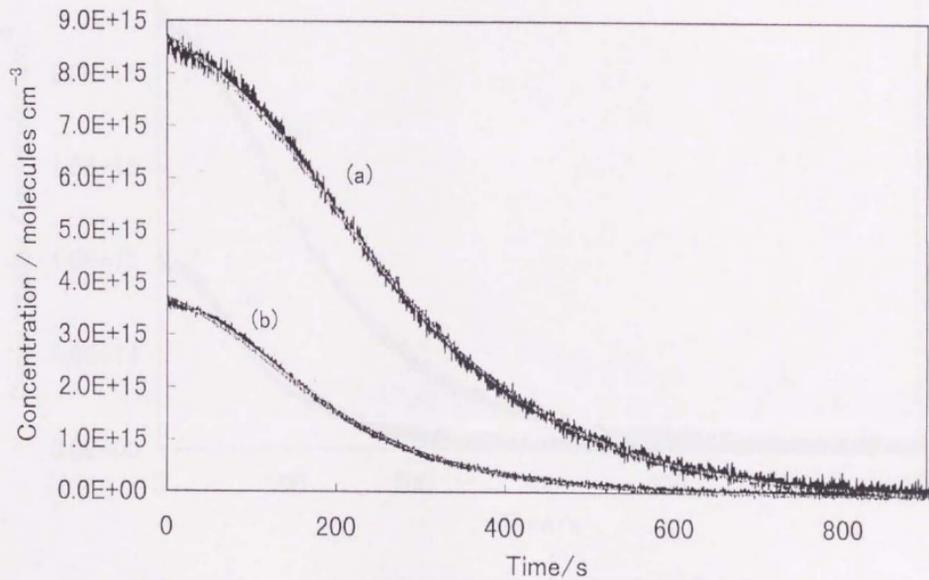


Fig. 6-2(a)  $\Delta v=1$  の緩和機構を仮定した場合の失活曲線のフィッティング. (a) $v=4$ 、(b) $v=5$ .

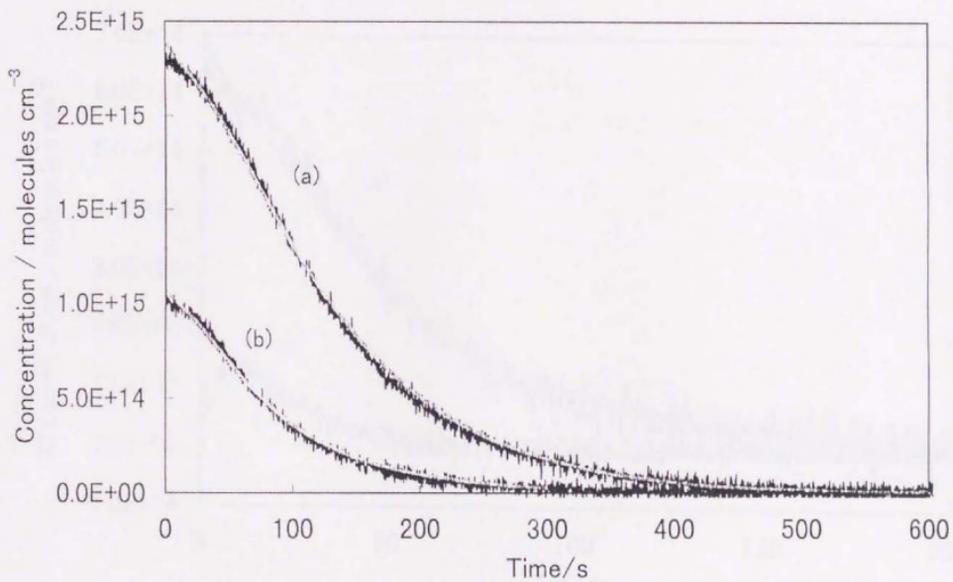


Fig. 6-2(b)  $\Delta v=1$  の緩和機構を仮定した場合の失活曲線のフィッティング. (a) $v=6$ 、(b) $v=7$ .

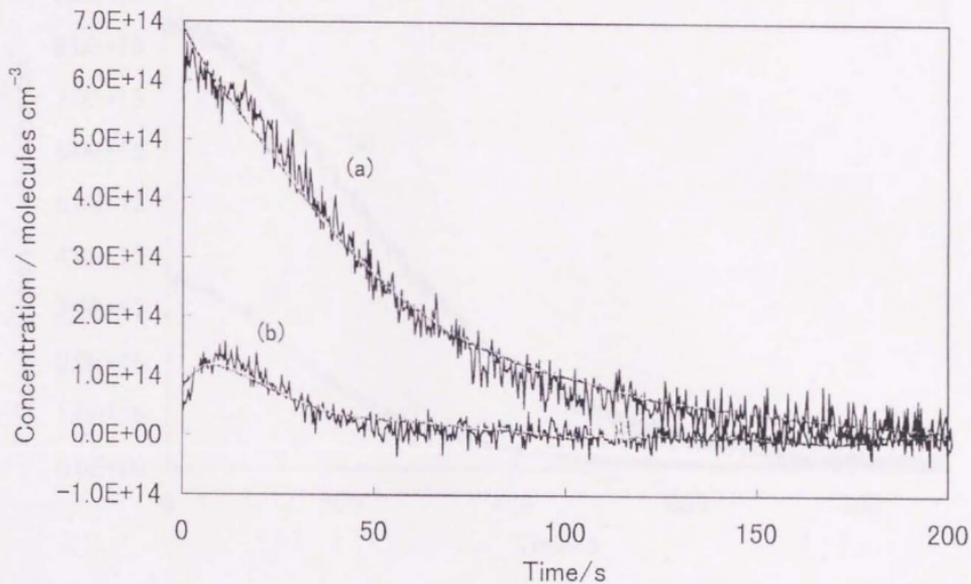


Fig. 6-2(c)  $\Delta v=1$ の緩和機構を仮定した場合の失活曲線のフィッティング. (a) $v''=8$ , (b) $v''=9$ .

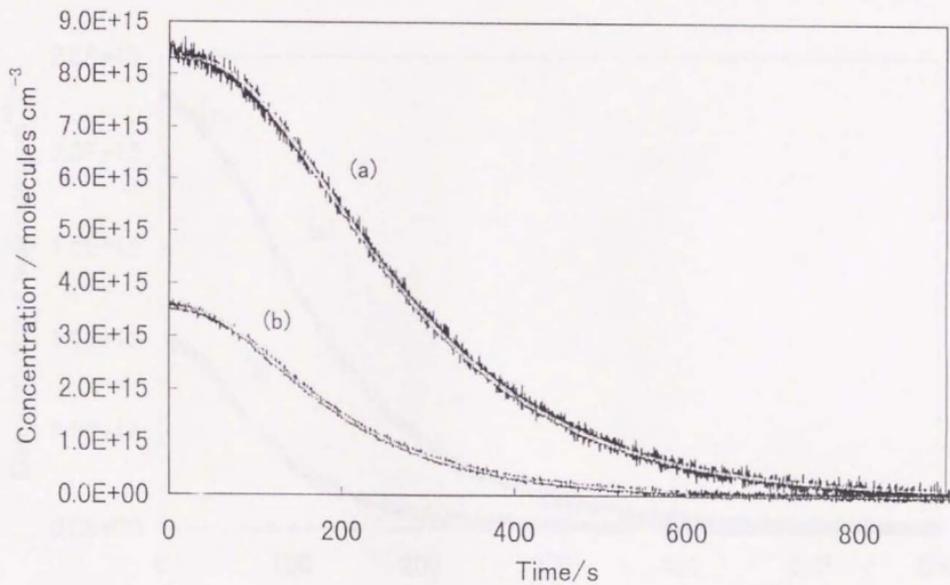


Fig. 6-3(a)  $\Delta v=2$  の緩和機構を仮定した場合の失活曲線のフィッティング. (a) $v=4$ 、(b) $v=5$ .

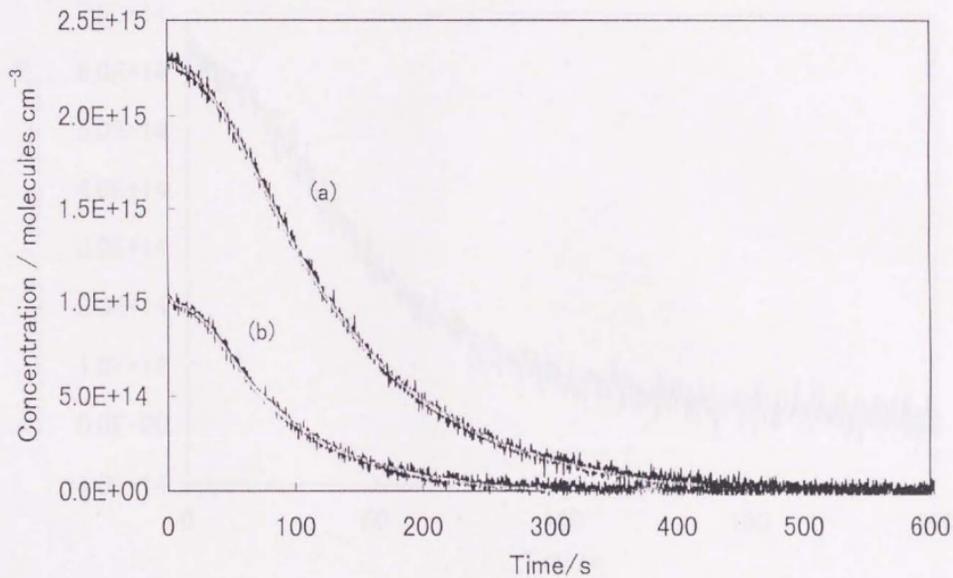


Fig. 6-3(b)  $\Delta v=2$  の緩和機構を仮定した場合の失活曲線のフィッティング. (a) $v^*=6$ 、(b) $v^*=7$ .

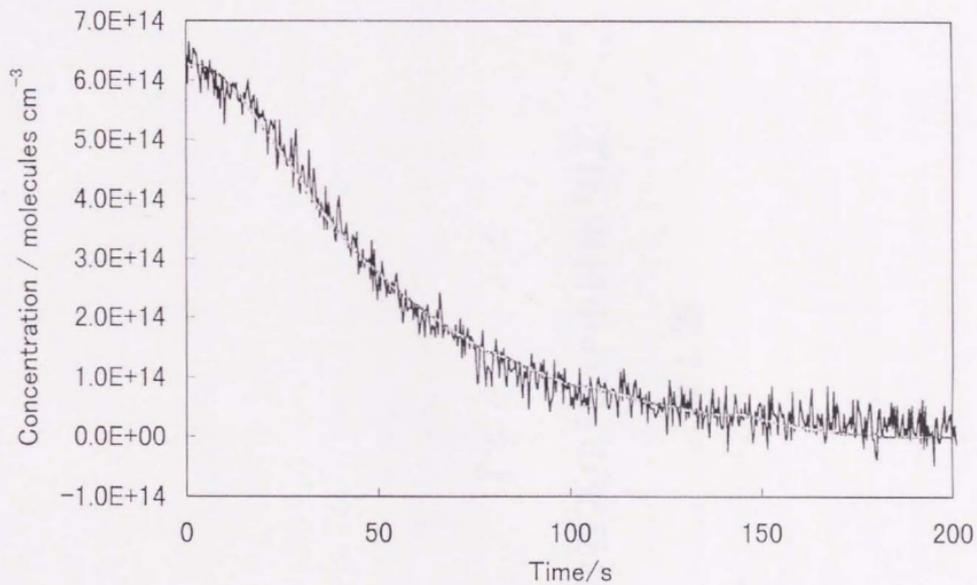


Fig. 6-3(c)  $\Delta v=1$ の緩和機構を仮定した場合の失活曲線のフィッティング.  $\nu''=8$ .

## 第 7 章

『D<sub>2</sub> 固相中の O<sub>2</sub> の光励起

ダイナミクス』

## 7. 1 概要

$D_2$  マトリックス中に単離された  $O_2$  についての分光学的研究を行った。標準的なマトリックス単離法を用いた結果、 $H_2$  中の  $O_2$  は観察できなかったが  $D_2$  中の  $O_2$  は観察することができた。 $O_2$  を  $A' \ ^2 \Delta_g \leftarrow X^3 \Sigma_g^-$  遷移に対応する共鳴遷移によって励起した場合、あるいは 193nm の光によって解離エネルギーよりも大きいエネルギーで励起した場合は、双方とも振動緩和した  $A'$  状態から基底状態への発光緩和が観察され、発光寿命は 5.4  $\mu$  s であった。励起する準位の  $\Omega$  成分を変化させても発光の偏光率は  $1.25 \pm 0.05$  で一定であったことから、 $O_2$  はマトリックス中で回転しておらず、また励起遷移において  $^3 \Delta_g$  状態とそれに隣接する  $^3 \Pi_g$  状態が、結晶場の効果によって混合していることが示唆された。このことは  $O_2$  のおかれた局所的な場が  $Y_{43} + Y_{43}$  という非等方性をもつことを示し、結果として  $O_2$  は fcc サイトに分子軸を [1, 1, 1] 方向に向けてトラップされていることが示唆された。観察されたゼロフォノンラインの強度を説明するためにはスピナー軌道多重項、つまり  $\Omega$  量子数の順序、をこれまで気相において受け入れられてきたのは逆にしなければならないことがわかった。 $D_2$  中に単離された  $O_2$  においてゼロフォノンラインと librational サテライトピークとの間隔は、 $A'$  状態において約  $15\text{cm}^{-1}$ 、 $X$  状態において約  $25\text{cm}^{-1}$  であった。これらのプログレッションの強度解析を行った結果、励起状態の分子軸は基底状態に比べ傾いていることが示唆された。 $O_2$  をドーブした  $D_2$  または  $H_2$  を Xe の膜で覆いアニーリングを施したところ Xe の膜によって振動を受けた単離  $O_2$  のスペクトルと思われるものが現れた。

## 7.2 緒言

低温希ガスは寿命の短い化学種の、単離と分光学的測定のためのマトリックスとして、多く用いられてきた。最近では、これら希ガスマトリックスは凝縮相一般におけるダイナミクスを調べる上でのモデル系として重要視されている[1]。量子個体[2]とは単一粒子のゼロ点振幅が格子間隔と比べて無視できないくらいの大きさになるもので、未だ研究が遅れている多体のダイナミクスの描像を得るのにふさわしい媒体である。古典力学に従う化学種を量子個体中に単離すること、量子個体中の古典力学的化学種の拡散、ホストの集団としての自由度とゲストとの相互作用、局所的なエネルギーの拡散、などはどれもまったく手のつけられていない未解明な問題である。このような観点から見たとき、水素固相は興味深い系である。放射性であるトリチウムはここでは無視するとしても、それぞれ全く異なった性質をもつ[3-5]3つの同位体( $D_2$ 、 $H_2$ 、 $HD$ )を用いることが可能である。この特徴を利用することによって、ゼロ点運動やトンネル効果、ホスト分子の対称性が動力学的挙動にどのような影響を与えるかを調べることが出来る。こういった視点でのレビューとしては、最近 Fajardo ら[6]によって書かれた、「The spectroscopy and reactive dynamics of atoms trapped in molecular hydrogen matrices」がある。

固体水素中のダイナミクス研究の出発としてホストとゲストの間の光化学について調べることの出来る  $O_2$  を選んだ。 $D_2$  中に単離された  $O_2$  のスペクトルを観察することはできたが、 $H_2$  中の  $O_2$  のスペクトルを観察することは出来なかった。この点については後ほど議論するが  $H_2$  と  $D_2$  がホストとして量子的に振る舞うかまたは古典的に振る舞うかの違いによるのかもしれないし、拡散効果がきいているのかもしれない。

希ガス固相あるいは  $N_2$  固相中に単離された  $O_2$  の電子スペクトルについてはこれまで詳しく調べられてきており、かなりわかってきている[7-10]。とくに同位体によって異

なった緩和ダイナミクスをとることは興味深いところである。5eV以上の紫外光によって共鳴的あるいは解離的に励起された $^{16-18}\text{O}_2$ は $A^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ という発光を示す。気相におけるこの遷移はHerzbergによって詳しく調べられており[11-16]Herzberg IIIバンドと命名されているが、非常に弱い。 $A'$ 状態は $A^3\Sigma_u^+$ 状態と $c^1\Sigma_u^+$ 状態との間に位置している。マトリックスの温度を上昇させるとAr,  $\text{N}_2$ マトリックス中[6, 10]あるいはKrマトリックス中[17]においては $A'$ 状態の $\text{O}_2$ は $c$ 状態へと項間交差を起こす。つまり $A' \rightarrow X$ 発光に代わって $c \rightarrow a$ 発光が観察される。特に $\text{N}_2$ 固相中の項間交差過程については第3章に詳しく述べた。この項間交差過程における振動単位の共鳴は同位体によってその挙動が著しく異なる。つまり $^{16-18}\text{O}_2$ においては低温においても $c \rightarrow a$ 発光が支配的となる。 $A' \rightarrow X$ や $c \rightarrow a$ 遷移が観察されることはマトリックス中ではスピンやパリティの選択則は守られるが軌道についての選択則が破られやすいことを示唆している。このように軌道について禁制な遷移の強度がマトリックスという環境中ではけた違いに大きくなるという現象は、局所的な相互作用とダイナミクスについての高感度のプローブとなりうる。

等核2原子分子である $^{16-18}\text{O}_2$ は基底状態においては偶数の回転量子数は存在しないため、もっとも低いエネルギーにおいても $J=1$ として存在する。これは、やわらかいホスト中では $\text{O}_2$ が回転することを意味するのだろうか。量子固体はゼロ点エネルギーにおいても大きな振幅をもつから、(熱を加えないでも)自動的にアニーリングをすることも予想される。これは、自然に溶質を排除して集合化が進行することを意味するのかわ、それとも溶質が均質に溶け込んだ非平衡な固溶体が形成できるのだろうか。不純物のまわりでホストがアニーリングしたとすると局所的にはどのような構造をとるのだろうか。 $\text{D}_2$ は古典的なファンデルワールス原子よりも格段に軽いので、溶質分子に対する振動もそれだけ弱いのだろうか。これらの疑問に答えるためにスペクトルを詳細に解析した。

水素固相中にドープした $O_2$ に対する分光の既往の研究について述べる。 $H_2$ 固相に対するプロトンビーム照射による励起実験において、不純物の $O_2$ の $A^1 \rightarrow X$ 発光と0原子の $S \rightarrow D$ 発光スペクトルが得られた例が報告されている[18]。 $D_2$ 固相中に存在する不純物分子を確認するために電子線励起の実験が行われている[19]。450nmを中心とした構造のないブロードな発光は $O_2$ クラスターからのものと解釈すべきと思われる。さらに最近では、Schetsovら<sup>1</sup>が水素固相の自己拡散について調べるために $O_2$ をドープした水素固相に対しESR実験を行っている[20]。この研究において $O_2$ からのESRの信号が観察されなかったことは興味深い。これは固相 $D_2$ 中によって $O_2$ の基底状態の角運動量が失活させられていることを意味している。

### 7. 3 実験方法

マトリックスは液体ヘリウム流を使用した冷凍機の冷却部にとりつけられた無酸素銅の表面に成長させた。基盤の温度は自然な流れの場合は5.3K、メカニカルポンプによって強制的に流れをおこした場合は3.6Kまで下がった。クライオスタットは全てステンレス製の超高真空シュラウド内に設置され、MgF<sub>2</sub>窓と石英窓の部分は金属ガスケットによってシールを行った。銅の基盤の温度は、裏面にとりつけたシリコンダイオード (Lakeshore Cryotronics, 精度±0.05K) によって測定した。シュラウド内はターボ分子ポンプによって室温での圧力で10<sup>-8</sup>Torr以下に減圧した。冷却中はポンプからの油分の逆流を防ぐために、クライオスタット部とポンプ部はバルブによって切り離れた。クライオポンプの作用によって、系内は10<sup>-8</sup>Torr以下に保たれた。

あらかじめ混合しておいた気体試料を基盤上に、リークバルブを通して噴射し析出させた。本研究で報告するほとんどの実験において試料気体の組成はO<sub>2</sub>:D<sub>2</sub>=1:500で行った。試料固相によって反射したHe:Neレーザー光の干渉縞をモニターすることによって、固相の膜 (以下マトリックス) の厚みを測定した。マトリックスの厚みは30-100 μmで実験を行った。O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、などの試料固相やXeによって表面を覆った試料に対する実験においても上と同様な装置を用いた。

試料からの発光は25cm分光器に取り付けたOMA(Optical Multichannel Analyzer; Princeton Applied Research社製、OMA-3)を用いるか、25cm分光器(Schoeffel)または75cm分光器(Spex)に取り付けた光電子増倍管(Hamamatsu R-666)を用いて、検出した。過渡的な発光はデジタルオシロスコープ(Tektronics 2430)を用いて、積算および記録を行った。データはIEEE-486インターフェースを通し、パソコンで積算、解析を行った。励起光源としては、エキシマーレーザー励起の色素レーザー光の2倍高調波、または193nmのArFレーザー光を用いた。

マトリックスへ溶質を単離するためには予混合試料気体の析出を出来るだけ速く行うことが必要である[21]。これは析出中にホストの自己拡散がおこらないようにするためであり、ホストの融点の1/3以下の温度で析出を行うことが必要である。本研究の装置において基盤温度は3.6Kであるので $H_2$  ( $T_m=13.8K$ ) に対して温度の条件は満たしている。しかし $H_2$ 固相中に単離した $O_2$ のスペクトルを得ることは出来なかった。 $D_2$  ( $T_m=18.6K$ ) の場合は十分な濃度の $O_2$ が単離された安定したマトリックスが得られ、下に述べるような分光的な研究を行うことができた。本研究では典型的な組成として $O_2:D_2=1:500$ の濃度で実験を行ったが、その場合の発光強度を同濃度での $N_2$ 中に単離された $O_2$ の発光強度と比較すると、 $D_2$ マトリックス中に単離し発光する $O_2$ の濃度は1-10ppmであると見積もられた。

析出速度が $D_2$ マトリックスの調製に対し、非常に重要な要素であることがわかった。温度3.8K以下、背圧 $5 \times 10^{-7}$ Torr程度、析出速度 $1.5 \mu m/min$ 、の遅い析出では、不安定なマトリックスが形成された。マトリックスの厚さが $\sim 1 \mu m$ 程度まで成長すると、チャンパー内の圧力が大きく変動し始めた。これはマトリックスの一部が基盤からはがれ落ちたことによると思われる。温度を3.8Kよりも上昇させると、膜の成長は安定化した。つまり4K以下の温度でゆっくりとした析出を行うと、熱的に不安定なトラッピングサイトに $O_2$ がトラップされるとと思われる。このようなマトリックスを5.5K以上の温度に一度上昇させアニーリングを行うと、モノマーからのレーザー誘起蛍光が完全に消え失せた。これは $O_2$ の拡散とクラスターリングが格子欠陥によって促進されているためと考えられる。基盤温度を3.8-5.3Kに保ちながら、 $2.5 \mu m/min$ 以上の速さで析出したばあいは熱的に安定なマトリックスが得られた。このような条件で析出を行った場合は、シユラウド内の圧力は $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torrで安定していた。このようにして析出したマトリックスは7-9Kまでの温度を上昇させたときも、単離された $O_2$ が消失したり拡散

したりすることはなかった。

マトリックスの熱的安定性を更に高めるために、Xe の膜によってマトリックスの表面を覆うことを試みた。その結果、 $\sim 20\text{K}$  でアニーリングを行うと単離した  $\text{O}_2$  からのスペクトルが観察されたが、それらは Xe の膜の近くに存在する  $\text{O}_2$  からの発光であった。おもしろいことには、はじめは全く発光を起さなかったマトリックスにおいても、Xe 膜によって覆いアニーリングを行うと、単離した  $\text{O}_2$  からの発光が観察されるようになった。 $\text{H}_2$  マトリックスの場合も Xe 膜で覆うことによって発光を観察することができた。

#### 7. 4 結果

励起光源として、 $A'(^2\Delta_g) \rightarrow X(^2\Sigma_g^-)$ 遷移に対する共鳴的な光を用いた場合も、連続状態への遷移に対応する 193nm の光を用いた場合も、 $D_2$ マトリックス中に単離された  $O_2$  からの発光が同じ様に観察された。Fig. 7-1 の挿入図で示すようなスペクトルが観察され、振動緩和した  $A'(^2\Delta_g) \rightarrow X(^2\Sigma_g^-)$ 遷移によるものと同定できた。 $N_2$  及び  $D_2$  マトリックス中における  $v'=0 \rightarrow v''=8$  という発光線の概形を Fig. 7-1 の (a) と (b) において比較する。 $D_2$  中のスペクトルは  $N_2$  中のものに比べて  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$  ブルーシフトしており、またゼロフォノンラインはブロードで、フォノンサイドバンドは長波長側にかなり広がっていた。

4K での蛍光の寿命は  $D_2$  中、 $N_2$  中でそれぞれ  $5.4 \pm 0.3 \mu\text{s}$ 、 $216 \pm 15 \mu\text{s}$  と測定された。 $N_2$  中の寿命は、Goodman ら [6(a)] による既往の研究での値とよく一致した。本研究の条件では  $c \rightarrow a$  遷移による発光が観察されなかった。 $A'$  ( $v=0$ ) からの緩和経路としては、発光による緩和過程以外では  $c$  状態へのエネルギー移動のみしか知られていない、これらの寿命は主に発光緩和によって決定されていると仮定した。希ガスマトリックス中においては、この軌道的に禁制な遷移 ( $A' \rightarrow X$ ) が劇的に強められることは報告されている。蛍光の寿命から判断すると、 $X$  状態から  $A'$  状態への遷移は  $D_2$  中では  $N_2$  中よりも 50 倍程度強められていると考えられる。しかし、同様な条件で比較した場合  $N_2$  中の発光は  $D_2$  のものより、おおそ二桁強度が強かった。 $O_2$  と  $N_2$  は理想的な固溶体を形成する [22] ので、4K において  $N_2$  中に微量ドープした  $O_2$  が完全に単離していると考えてよい。 $D_2$ 、 $N_2$  の両方のマトリックスにおいて蛍光の量子収率を 1 と仮定し、観察された発光の強度を比較すると、最良の条件で析出をした場合にも、 $D_2$  中の単離した  $O_2$  の濃度は 1-10ppm のオーダーであると考えられる。

色素レーザーの2次高調波を用いて、励起スペクトルを測定した。スペクトルの一部をFig. 7-2に示し、ゼロフォノンラインと同定されたラインについてTable 7-1に示す。ここでスピン軌道多重項のナンバリングを逆転して同定した報告[14]に従って同定を行っているが、本研究で得られた結果は、スピン軌道多重項のナンバリングがノーマルであることを示唆している。このスペクトルについて気をつけるべきところをいくつか挙げる。 $\Omega=2$ の成分が最も強い遷移であり、 $8\text{ cm}^{-1}$ の半値全幅の強いゼロフォノンラインとその $15\text{ cm}^{-1}$ 長波長側に同様な半値全幅をもった弱いサイドバンドとで構成されている(Fig. 7-2の挿入図参照)。 $\Omega=1$ の成分のフォノンサイドバンドは強くはつきりしているが、ゼロフォノンラインは非常に弱く、5-7Kでアニーリングした場合にのみ強く現れる。アニーリングの効果をFig. 7-3に示す。 $\Omega=3$ の成分は、ほぼ同程度の強度を持ち $15\text{ cm}^{-1}$ だけ離れた2本のラインで構成されている。これらの特徴は、振動ブロッグレーション全体を通して観察された。Table 7-1を見ると、 $\Omega$ が異なる成分間の間隔、 $E(\Delta\Omega=1)=A\Lambda\Sigma$ 、は測定誤差の範囲内で等しく、回転していない分子のスピン軌道スプリッティングであると予想される。スピン軌道スプリッティングは $v=2$ における $2A=150\pm 3\text{ cm}^{-1}$ から、 $v=9$ における $2A=133\pm 3\text{ cm}^{-1}$ へと単調に減少する。スピン軌道スプリッティングのこの振動依存性は気相における依存性[13, 15]とほぼ同一である。対照的に、希ガスや $\text{N}_2$ 中ではスプリッティングは非常に誤差が大きい[6]。これらのマトリックス中で観察されたばらつきは、隣接するフォノンを経由して $A^3\Sigma^+$ 状態との混合が起こることによっていると考察されている[6]。

$D_2$ マトリックス中の $\text{O}_2$ が回転しているかどうかを確かめるために $A'(v^*=9) \leftarrow X(v^*=0)$ というバンドに対し偏光測定を行った。励起した $\Omega$ の成分に関わらず、発光は偏光比 $P \equiv I_{\parallel} / I_{\perp} = 1.25 \pm 0.05$ で偏光していた。これは、振動準位 $v=9$ から $v=0$ に緩和する間、 $\text{O}_2$ は回転していないことを意味する。この偏光比は、吸収および発光の両過程

において、遷移モーメントが分子軸に対し垂直であることを意味している。

Fig. 7-4 は異なる固相中に単離されたモノマーの  $O_2$  の  $v=8-9$  の領域を表している。Fig. 7-4(a) は純  $D_2$  中、(b) は  $O_2/D_2$  を Xe 膜で覆い  $\sim 27K$  でアニーリングしたもの、(c) は  $O_2/H_2$  を Xe 膜で覆い  $20K$  でアニーリングしたもの、(d) は純  $N_2$  中のものである。Xe によって覆われたもののスペクトルは  $D_2$  中のもよりも、 $N_2$  中のものに近いことが明らかに見て取れる。Xe で覆われたマトリックスにおける発光は、温度変化を繰り返して行っても消失せず、発光強度は温度に対し直線的かつ可逆的に変化した。すなわち  $4K$  と  $10K$  の間では発光強度は  $50\%$  変化した。Xe で覆った試料の場合、振動は長い距離の間に働く力の効果 (long-range effect) であり、Xe に隣接した  $O_2$  が発光しているわけではないことが言える。なぜなら、Xe 中に単離された  $O_2$  の  $A' \rightarrow X$  発光は隣接した Xe によって失活させられるという報告があるからであり、本研究においてもそれを確認したからである。本研究ではさらに、 $O_2$  に Xe が 1 原子だけ存在する場合にも発光が失活させられることを確認した。これは  $D_2$  中に  $O_2$  と Xe を  $1:5:500=O_2:Xe:D_2$  のモル比でドーピングしたマトリックスに対する実験によって確認した。そのような固相中の励起スペクトルは、強度は弱い  $D_2$  中に単離された  $O_2$  のスペクトル、すなわち Fig. 7-4(a)、と同様な特徴を持っていた。励起スペクトルをとってから、これらの試料に  $193nm$  のレーザー光を照射すると、 $Xe0$  の発光が観察された。これは  $O_2:Xe$  のペアのうちの  $O_2$  が光解離して生成したものであると思われる。これらのことから、Xe で覆われた試料から、アニーリング後のみ見られる発光スペクトルは、Xe 膜によって振動を受け、少なくとも 1 層の  $D_2$  あるいは  $H_2$  によって囲まれた  $O_2$  からのものであると結論した。

## 7. 5 考察

固相の  $D_2$  あるいは  $H_2$  に対するプロトン照射、電子線照射をおこなった既往の研究において、不純物として含まれていた  $O_2$  のスペクトルは観察されている[17, 18]。それらの試料では、液体からの析出行っているため、 $O_2$  の濃度は  $\sim 1$  ppm ほどであると見積もられる。対照的に  $O_2/N_2$  の混合系は相図が確立した、理想的な固溶体を形成する[22]。 $D_2$  中と  $H_2$  中の発光スペクトルとの強度の比較をおこなうことにより、本研究の実験条件では気体試料の濃度には関係なく、非常に少ない量の  $O_2$  のみが単離され、発光が観察されていると結論した。 $A' \rightarrow X$  という発光は  $O_2$  のダイマーによって失活させられることが知られており、本研究においても純  $O_2$  の膜では発光が起こらないことを確認した。よって、 $D_2$  中では非常に弱い発光しかおこらず、 $H_2$  中では全く発光が起こらないという実験事実は、マトリックスの析出の際に、激しい集合化が起こっていることを意味していると思われる。析出速度が速い方が  $D_2$  中への単離が起こりやすいのは、析出時に分子が表面に存在する時間が短く、拡散、集合化が十分に起こらないからと解釈できる。一方、モニターしている発光は禁制遷移であるのでサイト選択制が強く、おそらくはマイナーなサイトが発光に関わっていると考えられる。試料マトリックスは肉眼で見た限り透明であり、厚み測定の際には He:Ne レーザーの干渉縞が 20-50 個は楽に見ることができた。試料マトリックスは初期の析出条件に関わらず自発的にアニーリングが行われていたと考えられる。 $D_2$  の相変化についてはこれまでよく調べられてきた[4, 23]。析出した薄い膜においては fcc と hcp の両方が現れるであろう。これらの 2 つの相の間の相転移温度はバラ  $D_2$  の比率に依存している。 $H_2$  の場合は相転移は可逆的であるが、 $D_2$  では温度の変化を繰り返すと立法相に転移したままになることが知られている[23]。マトリックスのバルクの部分は相図どおりに相変化すると思われるが、ゲスト分子が単離されているサイトのまわりの構造は  $O_2$ - $D_2$  間の局所的な相互作用によって決定されている

と思われる。J=1 の状態の異方性が系を hcp 構造に変化させるのに十分な力を持っているとすれば、安定なトラッピングサイトも局所的には hcp であると考えられる。最後に、本研究の実験はノーマルな状態の  $D_2$  を用いたが、 $0_2$  は基底状態において常磁性をもつため再近接の位置の  $D_2$  は析出の時間内にオルトに変換されていたと思われる。実際、 $0_2$  が効率的に水素のオルトとバラを変換することを利用して、水素固相中の拡散について調べた研究例も報告されている[20]。上に述べたように、本研究の試料マトリックスにおいては、 $D_2$  の平衡状態結晶格子中に、オルト  $D_2$  が単離され、オルト  $D_2$  のケージの内部に  $0_2$  が単離されていることが示唆された。

#### 7. 5. 1 ポテンシャルの溶媒和

$D_2$  固相中で観察された  $0_2$  のゼロフォノンラインのエネルギーを、気相のものとともに Table 7-1 に挙げる。励起状態の振動プログレッションは3次の非調和項、 $\omega_{3y_s}$ 、まで考えれば、気相の場合と同様によりフィッティングがおこなえる。 $D_2$  固相中の電子状態は気相に比べ約  $100\text{cm}^{-1}$  レッドシフトしていた。調和振動子としての振動数、 $\omega_0$  は約 3% 小さくなっていた。固相中のポテンシャルは非調和項、 $\omega_{3x_s}$  が小さくなり、調和振動子に近くなっていると思われるが、3次の項、 $\omega_{3y_s}$  は気相と同等な値を持っていた。しかしこれらのパラメーターの値は Table 7-1 からわかるように、かなり大きな誤差を含んでいる。最も信頼できる値は、 $\Omega=2$  の成分のプログレッションから導出した値である。パラメーターには大きな誤差が含まれているものの、気相と比べた場合系統的な差異があるのは明らかである。この差は気相と固相のエネルギーを Fig. 7-5 の様に比較すると明らかになる。電子状態の底や  $v=0$  の準位は約  $120\text{cm}^{-1}$  レッドシフトしているが、この効果は核間距離が大きい領域では  $D_2$  による反発力によって打ち消されている。v が変化したときにエネルギーのシフトがゼロ点に漸的に近づいてい

ないことは重要である。曲線を外掃するとエネルギーシフトが正となり、これはエネルギーが気相  $O_2$  の解離限界を越えた点においてもケージからの反発力が働き、ポテンシャルカーブを結合性のものにして示している。実際、193nmの光によって励起した場合も解離には至らず、 $A'$  状態の  $v'=0$  から  $X$  状態への発光が観察される。このように  $D_2$  固相は  $O_2$  の光フラグメントである  $O(^1P)$  を押し戻す効果を持っている。それに関わらず、 $O_2$  自体の解離極限はほとんど変化しない。

ここで基底状態のポテンシャルは  $D_2$  中においても気相のパラメーターでよく表現されると仮定すると、発光は  $\Omega$  状態の最も低い準位から起きていることが振動解析から決定される。マトリックス中に存在する、スピン軌道スプリッティングが小さく、軽い分子では、異なった  $\Omega$  状態間の無輻射遷移が効率よく起こることが期待される。よって Fig. 7-1 の発光スペクトルにおいて長波長側に裾をひいた肩の部分は、フォノンサイドバンドと同定できる。

#### 7. 5. 2 単離サイト

ここでは、 $D_2$  中において観察されたいくつかの事実を合理的に説明することを試みようと思う。その実験事実とは、励起スペクトルにおいて2つの成分のゼロフォノンラインしかはっきりとは確認されなかったこと、 $A'$  状態と  $X$  状態との間の遷移双極子モーメントが気相にくらべ非常に大きくなっていること、またその遷移双極子が分子軸に対し垂直であること、の3点である。

$O_2$  はフントのケース(a)に属し、 $\Lambda$  がよい量子数として定義できる。基底状態は  $\Sigma$  状態であるので、遷移双極子モーメントは分子軸に垂直に立つことになる。基底状態は他の電子状態とはエネルギー的に離れた位置に存在するので、それらと相互作用はもたず、マトリックス中においても振動をほとんど受けけないことが知られている。遷移双極

子モーメントが大きくなるためには、X 状態からの遷移の上位状態である  $^3\Delta_1$  状態は何らかの形で  $\Pi$  状態と混合しなければならない。スピンとパリティの選択則を考慮すると、この状態は 3 重項でかつ  $u$  (ウンゲラーデ) である必要がある。気相では、解離的ポテンシャルの  $^3\Pi_1$  状態は基底状態との間に輻射遷移を起こすこと、また  $A'$  状態とも混合することが知られている。よって、 $D_2$  中において遷移強度が強くなるのはこの  $^3\Pi_1$  状態が寄与していると言える。このことは  $A'$  状態の振動単位の間隔が等間隔であり、それぞれの振動単位への遷移強度にばらつきがないことも矛盾しない。

$^3\Delta_1$  状態と混合した状態が特定できたから、次はそれぞれの  $\Omega$  成分との混合の機構を考える。ゼロフォノンラインについて考えたとき、マトリクス中で分子は回転していないから、 $^3\Delta_1$  状態と  $^3\Pi_1$  状態との間に働く相互作用のうち  $\Omega$  成分の違いに依存するものは、スピン軌道カップリングのみである。一次の摂動のみを考えた場合スピン軌道カップリングによって  $^3\Delta_1$  と  $^3\Delta_2$  の成分はそれぞれ  $^3\Pi_1$  と  $^3\Pi_2$  状態と混合する [24]。  $^3\Delta_3$  成分はスピン-回転カップリングによってのみ混合するが、回転していない状態の場合これは起きない。このように、 $\Omega=3$  の成分のゼロフォノンラインは観察できないと思われる。このことを考慮すると、最も低いエネルギーを持つ成分が  $\Omega=1$  であり、高いエネルギーを持ちゼロフォノンラインが観察されず、フォノンサイドバンドのみ観察される成分が  $\Omega=3$  であると考えられる。このことは  $^3\Delta_1$  状態のスピン軌道多重項がノーマルであることを意味し、初期に Herzberg [11] によって行われた同定と一致し、より最近気相の  $A' \rightarrow X$  遷移について行われた解析結果 [12-16] とは相容れない。ここで、それぞれの  $\Omega$  成分がフォノンサイドバンドを持っていたことがこの同定と矛盾しないことを指摘しておく。フォノンサイドバンドでは、分子は歪んだ回転 (ライブレション) を行っており、回転状態が重なってくるので、基底関数として回転の基底が入ってきて、分子の持つ自由度が増加する [25]。回転が重なってくることは、スピン回転相互

作用によって、 ${}^3\Delta_g$  状態の3つの $\Omega$ 成分全てが ${}^3\Pi_g$ と混合しうることを意味する[24]。これらのミキシングは既に気相分子で観察されているが、ホスト原子が軽い場合には、さらに強いスピン軌道カップリングがおこるとは考えにくい。

次に、発光寿命が短くなる、すなわち遷移強度が大きくなることを説明する。今、重原子は存在しないので、格子による摂動は静電的なものに限られる。これは軌道の混合のみが起きることを意味している。遷移双極子モーメントが分子軸に対し垂直であることを考慮すれば、 $\Delta$ 状態と $\Pi$ 状態とを混合させるような相互作用ポテンシャルが必要である。

$$V_{int} = \langle S \Sigma | \langle L, \Lambda | V(R, \theta, \phi) | L', \Lambda' \rangle | S', \Sigma' \rangle \\ = \langle L, \Lambda | V(R, \theta, \phi) | L', \Lambda' \rangle \delta_{SS'} \delta_{\Sigma\Sigma'} \quad (1)$$

相互作用ポテンシャルを単離サイトのまわりで極座標展開すると

$$V(R, \theta, \phi) = \sum_{kl} V_{kl}(R) Y_{kl}(\theta, \phi) \quad (2)$$

$\Pi$ 状態は、 $l=2, \Lambda=\pm 1$ 、であり $\Delta$ 状態は、 $l=2, \Lambda=\pm 2$ 、であり、 $l=\Lambda+\Lambda'$  であるので、 $l$ として許されるのは1と3である。ベクトルの関係から $k \geq l+l'$ 、 $k \geq 4$ が必要である。加えて、 $V_{int}$  は格子のサイトの全対称表現に従うように変換される必要がある。hcp 格子の場合 $l$ が奇数のケースは $z \rightarrow -z$ という鏡映操作に対し対称でないので除外される。よってここで求められる混合はhcp サイトでは起こり得ない。fcc 格子におけるサイトの対称性はオクタヒドラル(正八面体対称)である。 $0_h$ の全対称表現の中で、 $z$  軸(分子軸)方向が $[100]$ の場合に異方性をもつ部分は、 $Y_{44}+Y_{4-4}$ である[26, 27]。この場合も、求められる混合を起こすことはできない。しかし、分子軸が $[111]$ 方向を向いている場合には、オクタヒドラルサイト中のポテンシャルは次式で与えられる[27]。

$$V(R, \theta, \phi) = V(R) \{Y_{40} - (10/7)^{1/2}[-Y_{43} + Y_{4-3}]\} \quad (3)$$

このポテンシャルにおいて、異方性をもつ部分、 $[-Y_{40}+Y_{4-3}]$ は $\Pi$ 状態と $\Delta$ 状態が混合する際の条件を満たす。さらに、六方型の固相や、立法型の固相にもこのようなサイト対称性をもつサイトは存在しない。よって、発光が観察された分子は、fccの平衡状態の格子中に、分子軸が $[111]$ 方向の状態に単離していると結論した。

このように特有のサイトが必要であることは、観察された分子が非常に少なかったこととも深い関わりがある。もし、大部分の分子がhcpサイトに単離されているとすれば、それらの分子は気相の分子と同等な振動子強度( $\tau_{rad} = 10 - 50$  s)しか持たず、発光は、 $5 \mu$  sの寿命の発光より、ずっと弱くなるため観察することはできない。この解釈はXeで覆われた試料において発光が観察されたこととも対応する。結果のセクションで述べたように、 $O_2$ と $H_2$ を析出させた試料においては、はじめLIFによる発光は観察されなかった。しかしXeの膜で覆い、アニーリングを行うと発光が観察された。これは $O_2$ はXeによる処置を受ける前にも $H_2$ 中に単離されていたが、Xeに覆われることによって観察できるようになったということの意味している。ここで、 $O_2$ は $H_2$ 中のhcpのサイトに単離されると仮定する。Xeの膜が存在する場合、Xeの膜内に $O_2$ を十分に含むことができ、かつXeの格子の影響でfcc構造をもった $H_2$ の集団が形成されると思われる。既に述べたように、Xeに接した $O_2$ は発光しない。また、 $D_2$ 中においての実験では、Xe膜で覆いアニーリングを行うと、摂動を受けたスペクトルが現れ、ももとのスペクトルを隠すまでに成長するという事実も重要である。

上に述べた考察は $D_2$ 中における実験事実を説明することはできたが、より重い希ガス、 $N_2$ 、などのマトリックスや覆われた試料などでは、摂動はより複雑であり説明が難しいと思われる。考察が難しい一つの理由は、より重いホスト化学種のマトリックス中のスペクトルでは $\Omega=1$ から3までのピークが同じ程度の強度ではっきりと観察されることである。 $N_2$ とArのマトリックスにおいては偏光比は $D_2$ 中と同様に1.3であり、分

子が回転していず、スピン回転カップリングは期待できない。静電的な作用のみを仮定し、一次の摂動を考えた場合、 $\Omega=3$  のラインがはっきりと観察できることは説明できない。この場合、外部の重原子効果、つまりスピン軌道カップリングをホストから分子へ伝える手段としての交換力、を考える必要がある。重い希ガスの結晶においては振動準位に依存した、 $\Omega$ 成分によって異なる摂動が観察されているが、この場合は気相や $D_2$ 中の分子では存在しない隣接電子状態からの強い摂動であると解釈されている。Xeによって覆われた試料の場合も、はっきりと観察されたゼロフォノンラインの解釈には同様な議論が必要であると思われる。

### 7. 5. 3 ライブレーションダイナミクス

$\Omega=1, 2$ のそれぞれのラインは分裂しているように見え、その分裂間隔は等しかった。これは同じ原因であることを示していると思われる。この分裂には2つの原因が考えられる。一つはライブレーションであり、もう一つは重心の運動(局所的フォノン)である。本研究では前者であると考え。分子とホストとの質量が、かなり異なることを考慮すれば、分子の重心運動は $D_2$ をまきこみ、基準モード以外の様々な振動数の振動を引き起こすと考えられる。よって重心運動では、単一のピークが現れることは期待しにくい。

オクタヒドラル場での二原子分子のゆがめられた振動については、Devonshireによって初めて調べられた[25]。彼の表、またはさらに詳しいSauer[28]の表によると、オクタヒドラルサイトに置換された2原子分子の回転抑止エネルギー障壁の大きさが見積もることができる。 $^3\Delta$ 状態の場合、ゆがめられた回転は対称コマの基底の組み合わせとして考えるのが適当である。しかし分子軸の周りの回転は自由に許されるような場合には(本系では $\Lambda$ や $\Omega$ が保存されること相当する)、ゆがめられた回転は2原子分

子と全く同様に取り扱われる[29]。軽いホスト中に重い不純物が混ざるような場合は、分子の動きとケージの動きに対する補正をしなければならぬので、これらのモデルの適応には注意が必要である。今、ライブレーターが自由な状態の  $O_2$  と同じ慣性モーメントを持つと仮定すると、3  $\Delta$  状態の  $v=7$  では  $B=0.75\text{cm}^{-1}$  となり、観察された  $15\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 20B$ ) の間隔は、運動がほとんど調和振動的であることが示唆され、自由回転へのエネルギー障壁は約  $50B$  ( $40\text{cm}^{-1}$ ) であると見積もられる。調和的極限においては、ライブレーションを回転の基底関数で解析するのは不自然である。ここでは一次元の角振動子を考える。

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{2} k(\theta - \theta_e)^2 = E\varphi \quad (4)$$

ここで  $\omega = (k/I)^{1/2}$  である。励起状態および基底状態の力の定数が理想的に振る舞うとした場合、 $(\omega_e^*/\omega_e) = (B^*/B)^{1/2} \sim 1.4$  である。励起状態のライブレーションエネルギーは  $15\text{cm}^{-1}$  であるので、基底状態では約  $21\text{cm}^{-1}$  であると予想される。これは、発光スペクトルにおいて、ゼロフォノンラインから約  $25\text{cm}^{-1}$  はなれたところにサテライトピークが観察された事実と一致する。実験的に決定された振動子の振動数、 $\omega_e^* = 25\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_e = 15\text{cm}^{-1}$ 、を用いて、調和的波動関数を計算し、また励起状態と基底状態の二つのポテンシャルの極小における角度、 $\theta_e^*$  と  $\theta_e$  の関数としてのフランクコンドン因子を計算した。観察された分裂の強度のパターンは、 $\Omega=2$  と  $\Omega=1$  に対しそれぞれ、 $|\theta_e^* - \theta_e| = 17^\circ$  と  $26^\circ$  に対応することがわかった。分裂したスペクトルのうちの一つを Fig. 7-2 に示す。観察された分裂のプログレッションが調和的な性質を持っていることは固相中の分子の実効的な慣性モーメントが、まわりのケージの動きをとまうことによって、自由分子よりもかなり大きいことを意味する。式(4)において、実効的な慣性モーメントが自由分子よりも大きいということは、基底状態と励起状態との間の傾き

角が、より小さくなることを意味する。本研究で採用した傾き角の絶対値には不確かさがあるが、観察された分裂プログレッションの強度のパターンを説明するためには、分子軸が相対的に傾くことは必要である。このような相対的な傾きは、原理的には、電子の角運動量の分子軸とのカップリングの度合いが少なくなり、逆に結晶格子の軸とのカップリングが強まる結果と解釈できる。

## 7. 6 結論

$D_2$  固相中の  $O_2$  の遷移 ( $A' \rightarrow X$ ) を観察、解析し、ゲストと環境の構造と運動について、詳しい描象を獲た。この遷移は軌道的に禁制ではあるが、ファンデルワールス固相中ではその強度が強まるという性質をもち、その性質を利用して局所的な相互作用を明らかにすることができることを示した。 $D_2$  固相中では fcc サイトに存在し、分子軸が [111] 方向に向いた  $O_2$  のみが観察されるという結論を導いた。一方で、 $H_2$  固相中では  $O_2$  が観察されないのは hcp サイトに存在するためであるとした。Xe で覆った試料では、fcc 構造をとった  $H_2$  中に  $O_2$  が単離されているという状況が Xe の膜の中の空隙に形成されると考えられる。

$D_2$  固相中に単離され観察された  $O_2$  は大きい回転障壁のために回転できず、ほとんど調和振動的な振動を隣接した原子とともに行うことがわかった。この事実は、重い希ガス中において CN が自由回転している [30] という報告と対称的である。Xe のような固相の場合、置換位置の空隙は、ケージ原子によって“押しつぶされる”ことがない。よって、比較的小さい不純物分子は、ゆるく等方的な空隙の中で自由回転することができる。量子固相中ではゼロ点振動が大きいため、ケージ原子は不純物のまわりの隙間を、エネルギーが最小になるように埋めてしまう。これは比較的低密度な  $D_2$  固相中に、高密度な  $O_2(o-D_2)_{12}$  というクラスターが単離しているという描像に近い。同様な描像は Xe 膜によって覆われた試料固相についても言える。これらの固相を温度変化によってアニーリングすると、Xe 膜による振動をうけながらも単離された分子のスペクトルが得られた。これは分子の周りを少なくとも一層の水素が完全に取り巻いていることを意味する。実際、ホスト-ホスト間のポテンシャルよりも、ホスト-ゲスト間のポテンシャルの方が相互作用が強く深い場合には、第一層の溶媒の層はゲストの周りに強く局在化すると考えられる。もしゲスト-ホストポテンシャルの動径方向の座標における極小

値が、 $H_2-H_2$  ペアポテンシャルよりもずっと深いところにあれば、第一層の溶媒層は強く局在化し、少なくとも動径方向に対しての量子固相としての性質は失われていると考えられる。この描像は、 $N_2/He$  に対し放電を行ったのち低温で凝縮させた研究において、多数の  $N$  原子が観察された事実を説明するためにも使われた[31]。

表面を覆われた試料のスペクトルは、より重いファンデルワールス格子中に単離された場合のものによく似ていたが、その機構には不明な点が多い。しかしながら、それらの固相試料中において  $\Omega=3$  の遷移がはっきりと確認できたということは、重原子固相が分子に対し交換力による摂動を与えていたことによると思われる。

本研究における、 $A'$  状態のスピンの軌道カップリングによる分裂の解析から、スピンの軌道多重項がノーマル（エネルギーが低い方から  $\Omega=1,2,3$ ）であることが導き出された。格子によって  $\Omega$  準位の順序が逆転することはないので、気相においても、現在受け入れられているものとは逆に、スピンの軌道多重項はノーマルであると思われる。

7. 7 参考文献

- [1] *Photophysics of Matrix Isolated Molecules*, edited by V. A. Apkarian and V. E. Bondybey, Chem. Phys. Vol. 189. (1994)
- [2] J. deBoer, *Physica* 14, 139 (1948)
- [3] J. van Kranendock, *Solid Hydrogen: Theory of the Properties of Solid H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>* (Plenum, New York, 1983).
- [4] L. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* 52, 593 (1980).
- [5] P. C. Souers, *Hydrogen Properties for Fusion Energy* (University of California, Berkeley, 1986).
- [6] M. E. Fajardo, S. Tam, T. L. Thompson, and M. E. Cordonnier, *Chem. Phys.* 189, 351 (1994).
- [7] (a) J. Goodman and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 67, 1482 (1977); (b) R. Rosseti and L. E. Brus, *ibid.* 71, 3963 (1979).
- [8] J. L. Richards and L. Johnson, *J. Chem. Phys.* 65, 3948 (1976).
- [9] F. Okada, H. Kajihara, and S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* 192, 357 (1992)
- [10] H. Kajihara, T. Okamura, F. Okada, and S. Koda, *Laser Chem.* 15, 83 (1995)
- [11] G. Herzberg *Can J. Phys.* 31, 657 (1953).
- [12] P. H. Krupenic, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 423 (1972).
- [13] T. G. Slanger, *J. Chem. Phys.* 69, 4779 (1978).
- [14] P. C. Wraight, *Chem. Phys. Lett.* 71, 127 (1980).
- [15] B. Coquart and D. A. Ramasay, *Can. J. Phys.* 64, 726, (1986).
- [16] C. M. L. Kerr and J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.* 64, 36, (1986).
- [17] A. V. Danilychev and V. A. Apkarian (unpublished data).
- [18] R. L. Brooks, *J. Chem. Phys.* 85, 1247, (1986).

- [19] B. Stenum, J. Schou, H. Sorensen, and P. Gurtler, *J. Chem. Phys.* 98, 126 (1993)
- [20] V. Shevtsov, A. Scherbakov, P. Malmi, e. Ylinen, and M. Punkkinen, presented at Conference on Physics and Chemistry of Quantum Solids, Fluids, Films, and Clusters, Newport, CA, 1995.
- [21] S. Cradock and A. J. Hinchcliff, *Matrix Isolation* (Cambridge University, Cambridge, 1975).
- [22] L. Mayer, *Adv. Chem. Phys.* 16, 343, 1969; T. A. Scott, *Phys. Lett.* 27, 89 (1976).
- [23] H. Mayer, *Physica B* 197, 13 (1994).
- [24] K. Freed, *J. Chem. Phys.* 45, 4214 (1966).
- [25] A. F. Devonshire, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 153, 601 (1936).
- [26] H. Bethe, *Ann. Phys.* 3, 133 (1929).
- [27] H. Watanabe, *Operator Methods in Ligand Field Theory* (Prentice Hall, New Jersey, 1966).
- [28] P. Sauer, *Z. Phys.* 194, 360 (1966).
- [29] V. A. Apkarian and E. Weitz, *J. Chem. Phys.* 76, 6796 (1982).
- [30] G. Schallmoser, A. Thoma, B. E. Wurfel, and V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* 219, 101 (1994); B. E. Wurfel, N. Caspary, J. Agreiter, A. Thoma, A. M. Smith, and V. E. Bondybey, *J. Chim. Phys.* 92, 351 (1995).
- [31] R. E. Boltnev, E. B. Gordon, V. V. Khmelenko, I. N. Krushinskaya, M. V. Martynenko, A. A. Pelmenev, E. A. Popov, and A. F. Shestakov, *Chem. Phys.* 189, 367 (1994).

Table 7-1 D<sub>2</sub>固相中に単離されたO<sub>2</sub>の、A'-X遷移による吸収線のゼロフォノンラインの位置.

$\nu$	$\Omega$	$E(\text{cm}^{-1})$			
		Solid D <sub>2</sub>		Gas phase <sup>a</sup>	
2.	3			35 776	
	2		35 809		35 933
	1			35 956	36 082
3	3	36 390		36 505	
	2		36 540		36 662
	1			36 690	36 809
7.	3			39 053	
	2		39 105		91 95
	1			39 237	39 336
8.	3	39 498		39 574	
	2		39 630		39 713
	1			39 769	39 850
9.	3	39 974		40 036	
	2		40 105		40 171
	1			40 240	40 304
10	3	40 393		40 432	
	2		40 520		40 560
	1			40 642	40 687
11	3	40 740		40 752	
	2		40 860		40 871
	$\Omega=1$	$\Omega=2$	$\Omega=3$	Gas( $\Omega=2$ ) <sup>b</sup>	
$T_e$	34 816(50)	34 679(22)	34 564(46)	34 757	
$\omega_e$	795(29)	787(12)	769(22)	812	
$\omega_e x_e$	7.3(4.6)	5.8(1.8)	3.0(3)	9.6	
$\omega_e y_e$	-0.80(0.2)	-0.87(0.08)	-0.98(0.08)	-0.79	

<sup>a</sup>Reference 15.

<sup>b</sup>Reference 13.

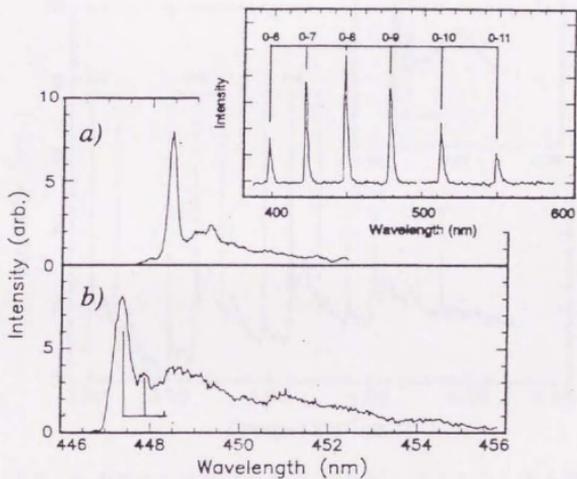


Fig. 7-1  $D_2$  固相中に単離された  $O_2$  の発光スペクトル (挿入図) と  $0 \rightarrow 8$  遷移の拡大. (a)  $N_2$  固相中. 励起光  $252.217\text{nm}$ . (b)  $D_2$  固相中. 励起光  $249.328\text{nm}$ . どちらの場合も濃度は  $1:500$ , 固相温度は  $4.9\text{K}$ . (b) 中で線で書いたスペクトルは Franck-Condon 因子の計算によって求められたライブラレーションのピークの位置をあらわす.

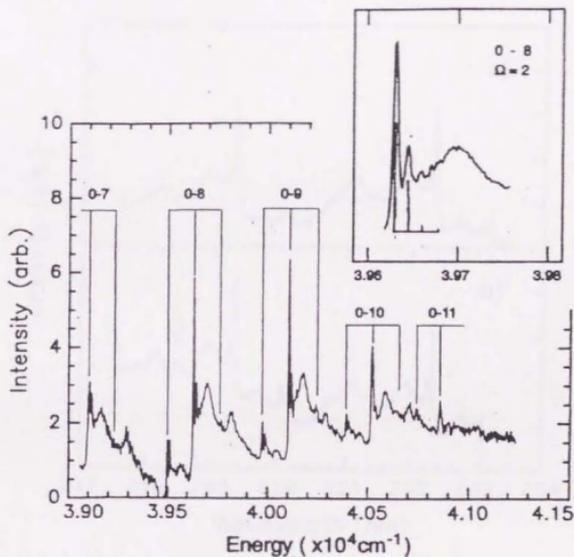


Fig. 7-2 D<sub>2</sub>固相中に単離されたO<sub>2</sub>の励起スペクトル. 挿入図にはライブラーシヨンの位置が見えるように $\Omega=2$ の成分を拡大してしめす. 挿入図中で線で書いたスペクトルは、調和振動子を仮定した場合に Franck-Condon 因子の計算によって求められたライブラーシヨンのピークの位置をあらわす (本文参照) .

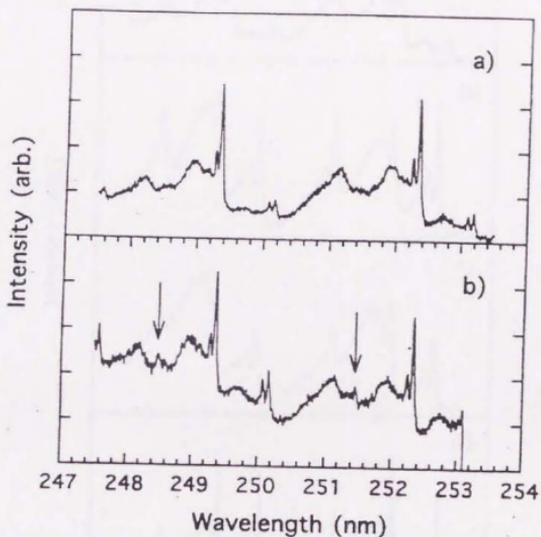


Fig. 7-3  $D_2$  固相中に単離された  $O_2$  の励起スペクトル. 固相温度は (a)3.6K、(b)7.7K. 温度上昇にともない  $\Omega = 3$  の成分が見えるようになるのがわかる (矢印で示した部分). (b)においてスペクトルが急になくなっているのは試料固相が蒸発してしまったため.

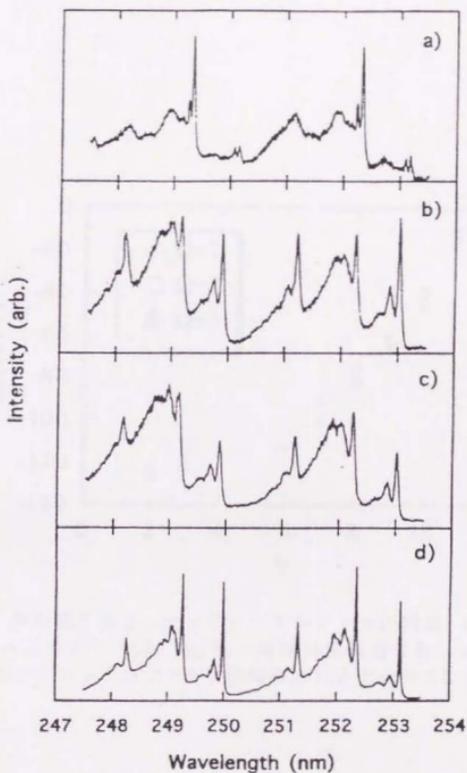


Fig.7-4  $O_2(A')$ 状態の  $v=8$  と  $9$  に対応する励起スペクトル. (a)は純  $D_2$  固相、 $T=3.6K$ . (b)は  $D_2$  固相を Xe 膜で多い  $27K$  まで温度を上げてから  $7.7K$  まで温度を下げて測定したもの. (c)は  $H_2$  固相を Xe 膜で覆い、 $20K$  まで温度を上げてから  $4.1K$  まで温度を下げて測定したもの. (d)は純  $N_2$  固相、 $T=5.7K$ . どの場合も  $O_2$  濃度は  $0.2\%$ .

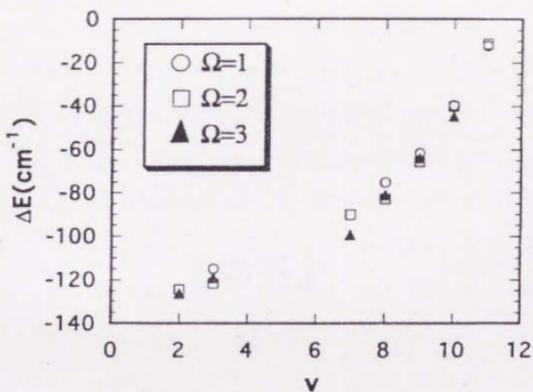


Fig. 7-5 振動量子数と、マトリックスシフトとの関係。縦軸は気相と固相のエネルギーの差、 $E_g - E_s$ 。横軸は振動量子数。v=0 では約  $120\text{cm}^{-1}$  あったレッドシフトが、解離限界付近ではゼロになるのがわかる。

## 『総括』

## 8. 1 まとめ

低温結晶中において、レーザー光によってエネルギー選択的に励起された  $O_2$ 、 $N_2$  の動的挙動、すなわち、多光子励起、エネルギー移動、交差緩和、振動緩和などの過程について、レーザー誘起蛍光、紫外吸収法などの分光学的手法によって明らかにした。

光照射によって低温固相中の  $N_2$  の励起、および解離が可能であることを、初めて明らかにした。低温  $N_2$  結晶に対する KrF レーザー光(248nm)の集光照射によって、励起  $N_2(A)$  と励起  $N(^3D)$  が生成することを、 $N_2$  の分子発光 ( $A \rightarrow X$ ) と  $N$  の原子発光 ( $^3D \rightarrow ^4S$ ) を観察することで確認した。2光子過程によって  $N_2$  が励起され ( $A \rightarrow X$ )、同時に3光子過程によって  $N_2$  が光解離して  $N$  原子を生じることがわかった。光解離して生じた  $N$  原子は、再結合せずに結晶の格子中にトラップされるため、レーザー光照射を続けると結晶中に蓄積していき、光照射中断後も何日というオーダーの長い時間、結晶中に保持されることがわかった。低温固相特有の活性化学種の蓄積現象が明らかになった。

低温結晶中の  $O_2$  については、ホスト原子、結晶温度、励起波長などによって、ポテンシャル曲線、光励起過程や緩和過程が、どのように変化するか、また気相との顕著な違いはどこか、ということに重点を置きながら研究をおこなった。 $O_2$  の光励起とそれに引き続く過程は大きく四つに分けられる。すなわち、基底状態から電子励起状態への光励起過程、電子励起状態における振動緩和過程、電子励起状態から基底状態への発光緩和過程、基底状態における振動緩和過程、である。

光励起過程では、結晶中の  $O_2$  は 248nm 付近の光を吸収して場合 A' 状態へ励起される。Ar 結晶中の  $O_2$  の 248nm に対する吸収断面積は、約  $1 \times 10^{-22} \text{cm}^2$  と、気相に比べ二桁以上大きくなることがわかった。低温固相中において  $O_2$  が光吸収をしやすくなることは、定性的にはこれまでわかってきたが、定量化したのは初めてのことである。Kr や  $N_2$  がホストの場合は、やはり光吸収が大きくなると思われるが、 $D_2$  がホストの場合は特殊な環境に単離された  $O_2$  のみが光励起されることが示唆された。これは、 $D_2$  の格子定数が小さいため  $O_2$  が単離しにくいことが主な原因と考えられる。

電子励起状態 (A, A', c) における緩和過程は、主に A' 状態の振動準位を経由し、ナノ秒以下の時間オーダーで起きる大変速いものである。詳細な緩和過程はホストによって変化し、特に  $N_2$  がホストの場合は、結晶温度に顕著な影響を受けることがわかった。 $N_2$  結晶中では A'  $^3\Delta$  状態と c  $^1\Sigma$  状態との間の項間交差が観察され、その速度が温度に強い影響を持っていた (活性化エネルギー  $130 \text{cm}^{-1}$ )。これは希ガスや  $D_2$  がホストの場合は全く見られない現象であった。その結果、 $N_2$  結晶中の  $O_2$  の発光は、20K 以下の温度では 450nm に中心波長を持つものに対し、25K 以上では 600nm にシフトするという、大変おもしろい現象となって観察された。また、ホストにかかわらず、どの準位に励起されたかという情報は、発光緩和する前に失われてしまうことがわかった。

電子励起状態から基底状態への発光緩和過程は、原則的に A'  $\rightarrow$  X という遷移によって起こる。気相の遷移が c-a 状態間で強いとは対照的である。励起光と発光の偏光を調べると、 $D_2$  固相中においては  $O_2$  は自由回転して

いないことがわかった。

基底状態の振動緩和過程は、Ar、Kr 結晶中では非常に遅く、そのため光励起を連続的に行うと振動励起  $O_2$  が蓄積することがわかった。一方  $N_2$  結晶中では、振動励起  $O_2$  の蓄積は観察されなかった。これは  $N_2$  中では  $O_2$  の振動緩和が速いことを意味していると思われる。Ar 結晶中では振動緩和は、振動準位の階段を一つ飛ばしに下がるように ( $\Delta v=2$ ) で起きているのではないか、という一見信じがたい機構が示唆されたが、結論を下すには至っていない。Ar、Kr 中とも振動励起  $O_2$  の寿命は、長いもので 100 秒を越えていた。

振動励起状態の分子が低温固相中で、これほど長い寿命を持つことは、これまで全く報告されていなかったが、フランスのグループから、本研究が行われているのと同時期に報告がなされた。先を越されてしまったのは残念だが、同時期に異なる手法によって同じ現象を追っていたという偶然は、この研究を刺激的なものにしてくれた。

基底状態の振動緩和を追跡した手法は紫外吸収法である。この手法は、これまで行われてこなかった、低温固相中の励起分子の定量を可能にした。本研究の場合は、結晶中に蓄積した振動励起  $O_2$  の濃度を見積もることができ、その結果、光吸収断面積などの他の過程の定量も可能になった。

また、紫外吸収法によって、振動励起  $O_2$  の吸収スペクトルが測定されたことによって、B 状態のポテンシャル曲線についての既往の研究の間違いが発見され、それを訂正することができた。B 状態は浅く広がった形状のポテンシャル曲線であるため、環境の影響を受けやすく、 $N_2$ , Ar, Kr の順に安定化エネルギーが大きくなる傾向があった。また、結合距離が大き

い領域においては、解離が妨げられるため、ポテンシャル曲線は気相中のものよりもかなり急勾配な形状を示した。

このように、本研究においては、低温結晶中の光励起  $O_2$  および  $N_2$  の動的挙動を定量的に明らかにした。特に自立型結晶を用いた紫外吸収法は、固相中の光過程の定量化に対して、有効な新しい手法であることを実証することができたと考える。

## 8. 2 今後の課題

$O_2$ の振動緩和については、 $\Delta v=2$ という新規な緩和過程が示唆されたが、その証拠は未だ弱く、緩和機構の特定や物理化学的意味付けが今後の課題として残された。

本論分には記述しなかったが、結晶中の $O_2$ の $A' \rightarrow X$ という強い発光遷移をレーザー発振させることも、この研究の動機付けの一つであった。6章に述べたように、ArやKr結晶中においては基底状態の振動緩和が遅く、 $A' \rightarrow X$ という発光遷移において逆転分布が期待できないため、この発光を誘導放出させることは非常に難しいと思われる。実際、 $A' \rightarrow X$ 発光バンドの中の一つのピークに一致させた色素レーザー光を用いて、誘導放出を試みる実験も行ったが、誘導放出は検出されなかった。しかし $N_2$ 結晶中においては振動励起 $O_2$ の寿命はかなり短く、蓄積がおこらないことは実験で確認した。よって $N_2$ 結晶中の $O_2$ の場合は、 $A' \rightarrow X$ 遷移を誘導放出させることが可能であるかもしれない。実験的には $N_2$ 結晶において誘導放出を試みる機会が作れなかったことは残念である。3章で述べたように、 $N_2$ 結晶中の $O_2$ の発光は温度によって遷移の種類が変化し、発光波長が大きくシフトする。よって、温度によって発光波長が大きく変化するレーザー媒体になる可能性が、まだ残されているのではないだろうか。

低温固相を、応用プロセスに近づけるための基礎的な知見は、ある程度得られたと考える。筆者が思い描く応用プロセスは、準位選択的な反応の実現であり、具体的には選択的振動励起を用いた同位体分離が、最も実用との相性が高いと思われる。従来のレーザー光による同位体分離は選択的振動励起遷移を用いて多光子解離または2段階解離するものである。しか

しファンデルワールス結晶中においては、 $O_2$ でみられたようにエネルギーが散逸する速度が非常に遅い場合がある。よって解離エネルギーより低いエネルギーしか持たない振動励起分子が、ホスト化学種と振動誘起反応を起こす可能性もあると思われる。

自立型結晶による方法の欠点はゲスト化学種の単離性が悪いことである。ゲストとホストとをあらかじめ混合させてから析出させるため、特に極性をもつようなゲスト化学種は集合化しやすく、これをどう防ぐかが大きな問題点となる。

幸い希ガスや  $N_2$  結晶中にドープされた  $O_2$  の場合は、ほぼ単離しているということを示す事象が、いくつか見られている。例えば、結晶中の  $O_2$  を 193nm の光で解離し（ほとんど解離しないが 1% くらいが解離する）、その後結晶温度を 25K まで上げるとオゾンが生成することが紫外吸収スペクトルによって確かめられた。これは、結晶温度が上昇すると希ガスの格子がゆるみ、光解離フラグメントの O 原子が、結晶中を移動し  $O_2$  と反応することによる。すなわち、温度上昇を行う以前では、O 原子と  $O_2$  は隣接していない、よって  $O_2$  がダイマーなどを形成していないことを意味する。

しかし、幸田研究室でこれまで行われた実験では  $OCS$ 、 $CHClF_2$ 、 $HCl$  などの分子は非常に集合化しやすいことがわかっている。集合化した分子は互いにエネルギー移動を起こしやすく失活しやすい。エネルギー移動を積極的に利用することも可能性としては考えられるが、基本的には分子同士が単離された状態を想定するべきである。また集合化によってスペクトル線幅が不均一広がりを起こしブロードとなるので線幅のシャープさを

要求されるようなプロセス（例：同位体分離）には致命的な問題となる可能性がある。

結晶中の分子の集合化状況や結晶自体の欠陥などを、直接知るための手法は少ない。分子のおかれた環境については発光、吸収スペクトル等の線幅、形状に、その情報が含まれているが、これを解析するのは複雑であり、また間接的な方法でもある。結晶状況を知るためにはX線回折を用いることが有効だが、実際に測定するには装置のセッティングの問題もあり簡単ではないであろう。要求される単離性とのかねあいで、吹きつけ法によるマトリックス単離法と、自立型結晶法を併用する必要もあると思われる。

【業績リスト】

< 学術論文投稿リスト >

- (1) 平成4年 Chemical Physics Letters 雑誌 192巻 357-361頁

「Emission and relaxation of electronically excited  $O_2$  produced by 193nm irradiation in a low-temperature Ar crystal」 (岡田文雄氏、幸田清一郎氏と共著)

- (2) 平成6年 Chemical Physics 雑誌 186巻 395-400頁

「Multi-photon induced atomic nitrogen production in a low-temperature nitrogen crystal」 (岡田文雄氏、幸田清一郎氏と共著)

- (3) 平成7年 Laser Chemistry 雑誌 15巻 83-92頁

「Emission and relaxation of electronically excited  $O_2$  doped in a low temperature  $N_2$  crystal」 (岡村友之氏、幸田清一郎氏と共著)

- (4) 平成7年 Journal of Chemical Physics 雑誌 103巻 4292-4299頁

「Photodynamics in oxygen doped solid deuterium」 (A. V. Danilychev 氏、  
V. E. Bondybey 氏、V. A. Apkarian 氏、田中智史氏、幸田清一郎氏と共著)

- (5) 平成7年 Chemical Physics Letters 雑誌 233巻 555-558頁

「Observation of the Xe-S charge transfer emission in crystal Xe doped with OCS」  
(田中智史氏、幸田清一郎氏、V. A. Apkarian 氏と共著)

- (6) 平成8年 Chemical Physics Letters 雑誌 256巻 126-132頁

「UV absorption spectra of vibrationally excited  $O_2$  and its accumulation under KrF excimer laser irradiation」 (岡村友之氏、幸田清一郎氏と共著)

<学会口頭発表リスト>

「希ガス結晶中における励起酸素分子の緩和挙動」

梶原秀夫、岡田文雄、幸田清一郎

分子構造討論会（日吉）1991年11月

「低温N<sub>2</sub>結晶への紫外レーザー照射による窒素活性種の生成」

梶原秀夫、岡田文雄、幸田清一郎

日本化学会春季年会（大阪）1992年3月

「低温窒素結晶の光励起による準安定化学種の生成とその応用」

梶原秀夫、金森英人、岡田文雄、幸田清一郎

化学工学会第25回秋季大会（東京）1992年10月

「紫外レーザー照射下の低温N<sub>2</sub>結晶中の光物理化学過程」

梶原秀夫、岡田文雄、金森英人、岡村友之、幸田清一郎

日本化学会春季年会（東京）1993年3月

「固相および液相N<sub>2</sub>中のO<sub>2</sub>の光励起と緩和機構」

梶原秀夫、岡村友之、幸田清一郎

第9回化学反応討論会（京都）1993年6月

"Emission and relaxation of electronically excited O<sub>2</sub> in a low temperature N<sub>2</sub> crystal"

Hideo Kajihara, Tomoyuki Okamura, Seiichiro Koda

International Symposium on Molecular Energy Transfer and Reaction Dynamics in Honor of  
Professor Soji Tsuchiya (Tokyo) August 1993

「低温固相中の窒素原子の多光子生成と緩和の速度論」

梶原秀夫、岡田文雄、幸田清一郎

日本化学会第67春季年会(大阪) 1994年3月

「低温Xe結晶中のOCSの光励起と後続過程」

田中智史、梶原秀夫、幸田清一郎

第10回化学反応討論会(東京) 1994年5月

「低温キセノン結晶中で光励起された硫黄関連化学種の動的挙動」

田中智史、梶原秀夫、幸田清一郎

化学工学会第27回秋季大会(名古屋) 1994年9月

「紫外吸収法による低温結晶中の励起酸素分子の緩和過程」

梶原秀夫、岡村友之、幸田清一郎

第11回化学反応討論会(北海道) 1995年5月

"Vibrational relaxation of ground state O<sub>2</sub> in a low temperature Ar Crystal"

Hideo Kajihara, Tomoyuki Okamura, Seiichiro Koda

Yamada Conference XLIII on Structures and Dynamics of Clusters

(Shimoda) May 1995

「低温結晶中のレーザー励起小分子の緩和過程」

梶原秀夫、幸田清一郎

第1回低温化学セミナー —トンネル反応と極低温技術— (茨城) 1995年7月

「重水素固体内の酸素分子の光物理過程」

田中智史、梶原秀夫、幸田清一郎、A. V. Danilychev, V.E. Bondybey, V. A. Apkarian

分子構造総合討論会 (仙台) 1995年9月

「低温希ガス中にドーブしたO<sub>2</sub>の振動励起状態の吸収スペクトルと振動緩和」

梶原秀夫、幸田清一郎

日本化学会第70春季年会 (東京) 1996年3月

「低温希ガス中にドーブしたO<sub>2</sub>の紫外吸収スペクトルと励起状態の緩和過程」

梶原秀夫、幸田清一郎

第12回化学反応討論会 (姫路) 1996年5月

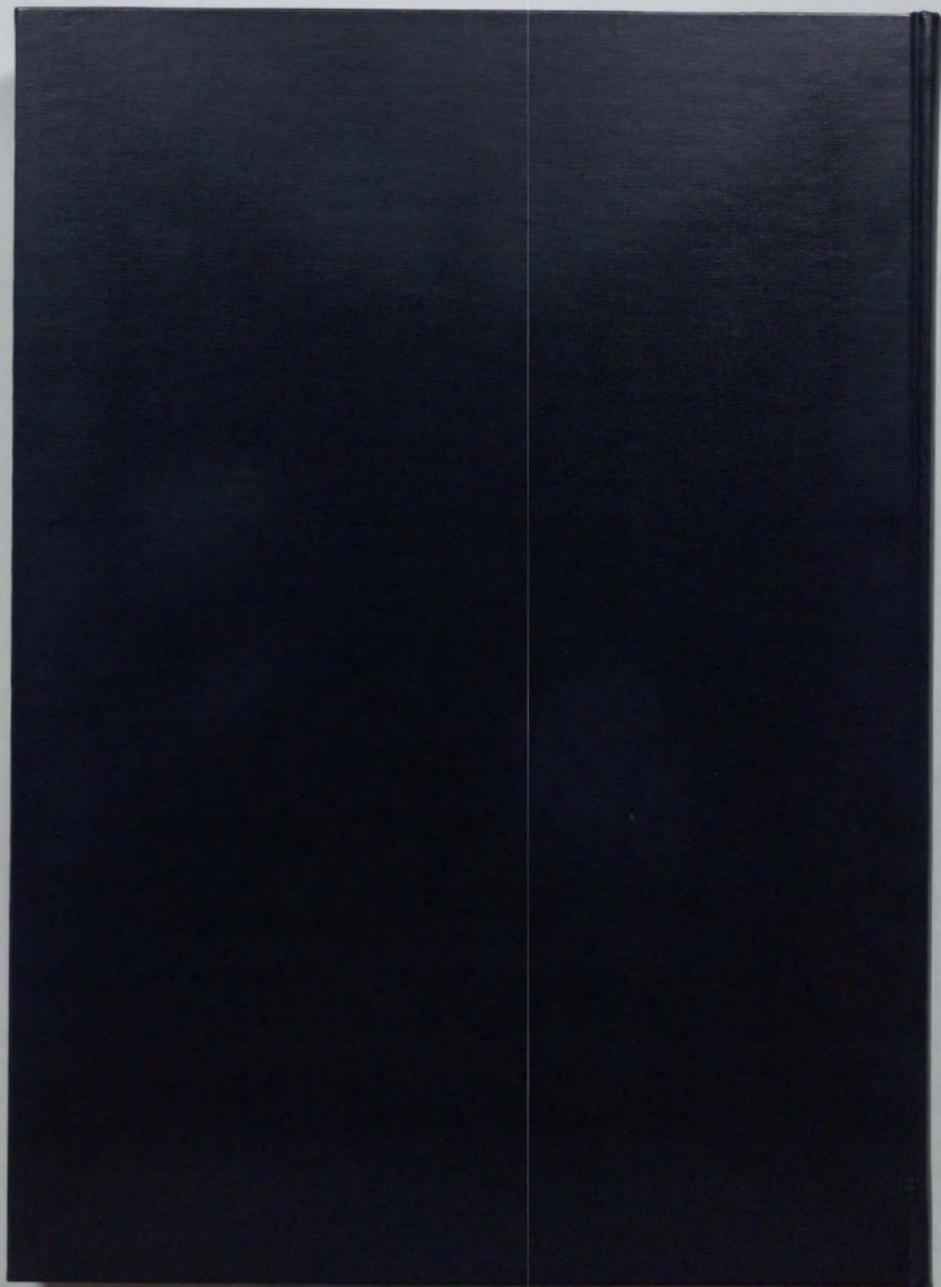
## 謝辞

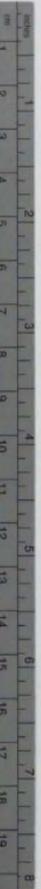
本論文は、筆者が1992年から1996年に、東京大学大学院工学系研究科化学工学専攻(1994年より化学システム工学専攻)幸田研究室で行った研究をまとめたものであります。この仕事を博士論文としてまとめ上げることができたのは、筆者にとってこの上ない喜びでありますとともに、スタッフの先生方、諸先輩方への感謝の気持ちに耐えません。特に、指導教官であります幸田清一郎教授には、修士、博士論文にわたって事細かな指導を頂き、また、就職か進学かで迷い半年遅れて博士課程に進学するなど、優柔不断な筆者に根気よくつきあってくださり、感謝の気持ちは言葉に尽くせないほどであります。本当にありがとうございました。またスタッフとして指導して下さった金森英人助教授、大島義人講師、高見昭憲助手、王晓琳助手、船越正機助手には、実験その他に行き詰まったときなど、たいへん貴重なアドバイスを頂き、精神的にもさまざまな励ましをして頂いたことをたいへん感謝しております。ありがとうございました。共同研究のためカリフォルニア大学アーバイン校に訪れた際には、V. A. Apkarian教授とA. V. Danilychev氏に、実験や議論はもとより、慣れない外国での生活面についてまで大変お世話になりました。厚く感謝の意を表します。ジャパンエナジーの岡田文男さんには、研究の初期の頃に実験のやり方を手取り足取り教えて頂きましたことを大変感謝しております。博士課程の審査をしていただいた、小宮山宏教授、越光男教授、尾嶋正浩教授、大久保達也講師に、厚くお礼を申し上げます。その他、幸田研究室で一緒に仕事をさせて頂いた先輩方、同輩、後輩諸君、特に、未熟者の筆者に惜しみない協力をしてくれた岡村友之君、田中智史君には深い感謝の気持ちでいっぱいあります。どうもありがとうございました。

最後になりましたが、IPM法について丁寧に教えて下さった新潟大学の山崎勝義助教授に謝意を表します。また、投稿前の論文原稿を送ってくださったケルン大学のM. S. Gudipati氏に謝意を表します。

1996年9月

梶原秀夫





# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM, Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM, Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

