

1. アルカリ・ハライドにおける光化学反応

アルカリ・ハライドや銀ハライドでは、電子系を励起することによって格子欠陥が生成することがよく知られている。¹⁾このような現象は、電子系と格子系の強い相互作用の結果生じるもので、欠陥生成がどのような条件のもとでおこるか明らかにするには、最近半導体などで問題となりつつある電子・正孔再結合による欠陥移動の機構を説明する指針となるものと考えられる。

電子励起系のもつエネルギーが、格子欠陥生成のエネルギーに転換される機構について、アルカリ・ハライドでは1954年以来ありとあらゆるモデルが提案されている。どのようなモデルが提案された、それがどのような理由で消えていったかという歴史的な記述の詳細はここでは省略するが、他の物質での同様な過程の機構を明らかとする参考にならう。初期にはSeitzの較位での欠陥の再結合による欠陥生成、Varleyの二重イオン化すなわち正のハロゲン・イオン生成による欠陥生成などが提案されたが、いずれもアルカリ・ハライドにおける欠陥生成の主要原因でないことが明らかとなっている。1965年にPooleyが緩和励起子または自己捕獲された励起子から、F中心(電子を捕獲した空格子点)とH中心(格子間ハロゲン原子)が生じるものと提案した。緩和励起子とF-H中心対は図1(a)に示すように互いに異性体で、この反応は典型的な光化学反応であるといえる。

Pooleyは、F-H中心対の生成と励起子の最低状態での再結合による発光とが互いに相補的な現象であると考えた(図1(b))。しかしながら平井ら⁴⁾がF中心生成に要する時間おくれが、励起子の最低状態での寿命にくらべて小さいという点を指摘した。これがもとになり1973年にKabler²⁾と伊藤-西堂³⁾は独立に緩和励起子のより高励起状態とF-H中心対とが、図1(b)のように断熱ポテンシャルによって結ばれているものと提案した。Kablerは、このような断熱不安定性(この命名は豊沢⁵⁾による)をもたらす励起状態を特に指定しなかった。これに対し伊藤-西堂は、緩和励起子の X_2^- (Xはハロゲン原子)を励起すると、 X_2^- 分子イオンとそれと隣接するアルカリ・イオンとの間の反発ポテンシャルが小さくなり、緩和励起子からF-H中心対に転換するものと考えた。これに対し1974年に豊沢⁵⁾は、緩和励起子の電子を励起すると、擬似ヤーン・テラー効果によって断熱不安定性が生じ、図1(b)に示される断熱ポテンシャル曲線が形成するものと提案した。このようにF-H中心の生成機構を説明するには、緩和励起子の高い励起状態の知見が必要である。

2. 二重励起分光法を用いたアルカリ・ハライドの光化学反応

いまでも電子存在状態の励起状態の研究には、光吸収、発光および蛍光や光化学変化の励起スペクトル、さらに光二色性などの実験が広く利用されてきた。緩和励起子の基底状態は、ESRやENDORの実験によってその電子構造の詳細が明らかになっているが、その励起状態を実験的に明らかにするには、緩和励起子について、上記の実験を行なうことが必要であろう。このような目的のうちの一つの手法は、パルス電子線で緩和励起子を生成し、その寿命の間にレーザー光を照射し、発光、光化学変化などを測定する。このような実験は初めてWilliams⁶⁾が行なった。彼らは、フェルトロン加速器で発生した電子線パルスを試料に照射した後、三重項励起子以外の不安定な中心がすば

が消えてしまつたから、ルビー・レーザーで発した光パルスで照射し、緩和励起子の励起状態におけるF中心の生成および三重項-一重項変換の生じることを示した。このような研究は、平井らに踏襲されたが、彼らの研究ではレーザー光の波長が単一であるため、得られる知見が限定されている。筆者らは、電子線パルスとダイ・レーザーを用いて発生したレーザー光とを併用し、緩和励起子と種々の励起状態に励起し、三重項-一重項変換およびF中心生成の作用スペクトルを測定した。このような手法を二重励起分光法と呼ぶ。

二重励起分光法は、三重項-一重項変換および光化学反応の励起スペクトルを求める手法のひとつであるが、基底状態から、一光子吸収または二光子吸収による直接励起で求める励起スペクトルと本質的に異なっている。二重励起を用いる時には、最初に生じた励起状態は、多くの場合 Jahn-Teller歪または自己捕獲による歪のため対称性が下がっている。従って、基底状態の配位では縮退している状態の縮退がとけていることが多い。アルカリ・ハライドの緩和励起子の最低状態では、P状態の縮退が完全にとけている。二重励起で作用スペクトルを求めると、縮退のとけた各準位へ別個に励起出来るため、基底状態からの直接励起では得られない知見が得られる。

筆者らは、次のような方法で緩和励起子の励起状態における光化学変化などの無輻射過程を明らかにしてきた。

(1) 緩和励起子を励起することにより、その一部は退色(他の状態へ変化)する。偏光を用いて退色をし、退色光と平行および垂直に偏光した光で退色量を測定すると、その波長における偏光度が求められる。緩和励起子の上述のP状態の各サブ状態への遷移による吸収帯は、広い中にも、2いる。上述のように偏光度の波長依存性を測定し、図2上半分に示すように、緩和励起子の電子の $1s(A_{1g})$ 軌道から、2Pの各サブ準位(b_{1u}, b_{2u}, b_{3u})への遷移による吸収帯を求めた。⁶⁾

(2) NaCl, KCl, RbBr および KBr について、2Pの各状態およびさらに高い($n=3$ 以上)の状態へ励起することによるF中心の生成収率および三重項-一重項変換を求め、図2下半分に示す結果を得た。KClにおいては電子が2P準位のもっとも低いエネルギーをもつ b_{2u} 軌道へ励起すると、F中心およびH中心が生成することが明らかとなった。⁷⁾ NaClにおいては、 b_{3u} 軌道と b_{2u} 軌道とがほとんど重なっている。⁸⁾ この場合、偏光したレーザー光パルスで照射しつつ一重項発光量の変化を測定し、その途中で偏光方向を 90° 回転させた。これに伴う発光量の変化から b_{3u} の一重項発光から従って、発光と相補的なF中心生成は b_{2u} 軌道から生じていることを示した。⁹⁾

(3) 図3のNaClにおいて、 $n=3$ へ励起する時にはF-H中心はほとんど生成せず、一重項-三重項変換のみが生じる。これと同様の結果は、KBr, RbBr および Li^+ 不純物に捕獲された緩和励起子についても得られる。¹⁰⁾ この結果は無輻射過程において選択性があることを示すもので、その理由については目下検討中である。

遷移モデルでは、 b_{2u} 軌道と A_{1g} 軌道の相互作用により不安定性が生じ、F-H中心が生じるとするもの、上述の結果と矛盾する。これに対し b_{2u} 軌道へ励起した時には、Auger遷移により X_2^- の励起がおこり、¹¹⁾反撓ポテンシャルが弱められF-H中心が生成するものと考えられる。

3. 三重励起分光法のその他の応用

アルカリ・ハライドで行なった手法は他の物質、弗化物などに応用出来る。今後次のような発展が考えられる。

(1) 内部変換過程および光化学反応の時間おくれの決定

電子線パルスで緩和励起子を作っておき、これをピコ秒レーザーで励起し、三重項励起子最低状態の回復およびF中心生成または一重項発光の時間おくれを測定する。タイ・レーザーを用いて、各準位へ別個に励起することにより、各準位間の遷移確率を決定出来る。このような実験は、無輻射遷移について直接的な知見を与えるものである。また分子結晶のように結合の小さい結晶で、種々の振電準位へ選択的に励起した時の脱励起についての知見も得られよう。

(2) SrF_2 やアルカリ添化物などで、2個の緩和状態が存在することが提案されている。この両者の間の転換が電子励起によって生じることが知られているが、このような現象は、電子・格子相互作用の新しい問題として興味深い。

(3) 緩和励起子には、電子励起状態と正孔が励起した状態とがある。互いの間のAuger遷移の確率を実験的に定めることは興味がある。

- 1) R. T. Williams, Semiconductors and Insulators 3, 251 (1978) and N. Itoh, Advance in Physics (in print).
- 2) M. N. Kabler, Lecture Notes for NATO Advanced Study Institute on Radiation Damage Processes in Materials, Corsica, August (1973).
- 3) N. Itoh and M. Saidoh, J. de Physique 34, C-9 101 (1973).
- 4) M. Hirai, Y. Kondoh, T. Yoshinari and M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan 30, 440 (1971).
- 5) Y. Toyozawa, Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, eds. E. E. Koch, R. Haensel and C. Kunz (Pergamon Vieweg, Braunschweig, 1974) and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan 44, 482 (1978).
- 6) K. Soda, K. Tanimura and N. Itoh, J. Phys. Soc. Japan, 50, 2385 (1981).
- 7) K. Soda and N. Itoh, J. Phys. Soc. Japan 48, 1618 (1980).
- 8) K. Soda and N. Itoh, J. Phys. Soc. Japan __, (1981).
- 9) K. Soda, unpublished.
- 10) K. Tanimura, unpublished.
- 11) N. Itoh, A. M. Stoneham and A. H. Harker, J. Phys. Soc. Japan 49, 1364 (1980).

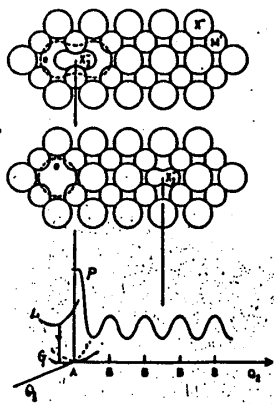


図1. X_2^- の位置と断熱ポテンシャル。Gは基底状態。Lは緩和励起子の最低状態。Pは断熱不安定性をもちF-H中心生成の導く状態である。

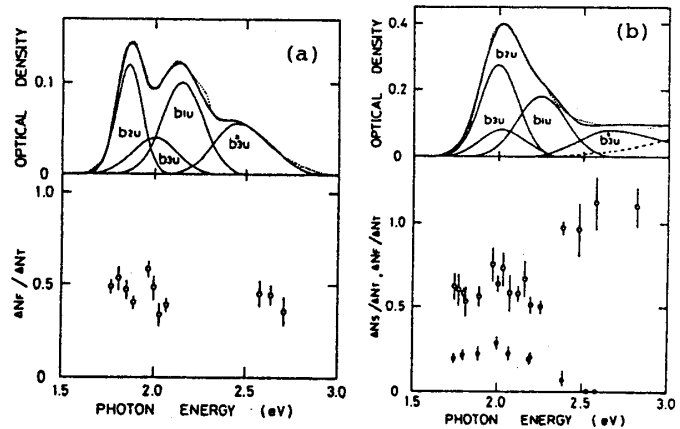


図2. KCl (a) および NaCl (b) において、三重項最低状態にある緩和励起子で励起した時、三重項状態以外の状態へ誘起確立のうちF-H中心生成(○)と三重項-一重項変換(●)の生じる部分比と励起波長との関係。KClでは一重項発光は生じない。