

NaNO₂における共鳴二次光放出

京大, 理 加藤 利三

NaNO₂ は強誘電体として有名な物質であり, $T_c \approx 163^\circ\text{C}$ で相転移を示す。 T_c 以下の強誘電相では, 斜方晶の結晶で空間群は Gv^2 に属する。 充分低温 (LNT 以下) では殆んどすべての NO₂ 基が b 軸 (分極軸) 方向に整列しており, 光学的性質や誘電的特性に強い異方性を示す。 また, この結晶は融点が 277°C と低く, プラスティックであること, あるいは NO₂ 基による vibronic な吸収および発光線を示すなど, 分子性結晶の色彩も強くもっている。¹⁾

低温においてこの結晶が示す 可視～紫外領域の鋭い線状の吸収および発光のシリーズは NO₂ 基内の電子遷移に NO₂ 基の内部振動が結合して生じたものである。²⁾ これらのスペクトルの特徴は, oriented gas model³⁾ によって理解される部分も多いが, 上記の吸収や発光線に付随して現われる side bands の構造は Frenkel 励起子と phonon との相互作用によるものとして説明される。⁴⁾ このように NaNO₂ の光スペクトルには, バンド的性質と局在的性質とが共存した特徴があり, スペクトルにいろいろを添えている。 この結晶の最低一重項励起状態 (¹B₁) は, NO₂ 基の ν_2 振動と結合した中の狭い ($\sim 10\text{cm}^{-1}$) の vibronic 準位からなっており, 結合している ν_2 振動のエネルギーは 基底状態 (¹A₁) のそれに較べて約 2 割程小さい。 このため, この系では 共鳴二次発光 (通常ルミ. O.L., ホットルミ. H.L., および共鳴ラマン R.R.S.) の成分がスペクトル的に分離して観測される可能性があり, 興味をもたれている。

[1] NaNO₂における ホットルミネッセンス

Fig. 1 は, 近紫外領域における NaNO₂ の一重項吸収および発光スペクトルを示したもので, $\nu_{00} = 25973.6 \pm 3\text{cm}^{-1}$ のゼロホノン線を中心に, 左側の吸収と, 右側の発光スペクトルがほぼ mirror image の関係にある。 吸収線のシリーズは NO₂ 基の ¹A₁ → ¹B₁ 遷移に NO₂ 基の ν_1' および ν_2' 振動が結合したもので, これから得られる ¹B₁ 状態の vibronic 準位 $E_{n_1'n_2}$ は, (1) 式で表わされる。

$$E_{n_1'n_2} = E_{00} + \hbar(n_1'\nu_1' + n_2'\nu_2') \dots (1)$$

但し $E_{00} = \hbar\nu_{00}$, $\nu_1' = 1020\text{cm}^{-1}$, $\nu_2' = 630\text{cm}^{-1}$ である。 一方, 発光線のシリーズから, 基底状態 ¹A₁ の振動準位 $E_{n_1n_2}$ は

$$E_{n_1n_2} = \hbar(n_1\nu_1 + n_2\nu_2) \dots (2)$$

で表わされる。 但し $\left(\begin{matrix} \nu_1 = 1328 \\ \nu_2 = 828\text{cm}^{-1} \end{matrix} \right)$

光吸収によって励起された固体の系は, 通常, 速い格子緩和によって励起状態の最低準位にいたり, そこからルミネッセンス (O.L.) を放出して基底状態に戻るか, あるいは無輻射的に緩和する。

NO₂ 基の場合, vibronic 準位

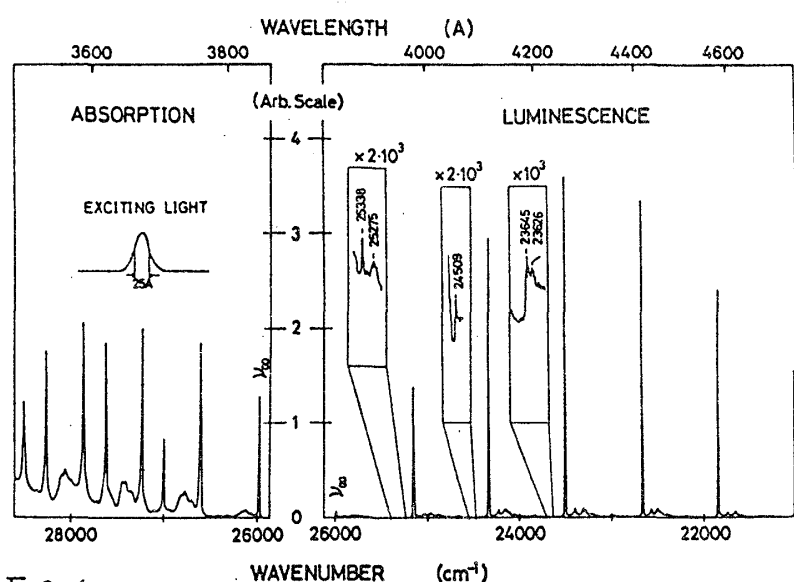


Fig. 1

の間隔が格子振動のエネルギーに較べて数倍大きいので、格子緩和がやゝ遅いと考えられ、このため、高い vibronic 準位から緩和する途中での遷移による発光、即ち H.L. が観測にいたる可能性がある。Rebane 等(ソ連)は、アルカリハライド中の不純物 NO_2 基について H.L. の検出に成功し、 NO_2 基の vibronic 準位の緩和時間として数十ピコ秒という値を得、⁵⁾ 又 NaNO_2 結晶についても予備的データを報告している。⁶⁾

NaNO_2 において、 $(n'_1, n'_2) \rightarrow (n_1, n_2)$ 遷移に対応する H.L. のエネルギーは (1) および (2) 式より、

$$h\nu_{n'_1 n'_2 \rightarrow n_1 n_2} = E_{n'_1 n'_2} - E_{n_1 n_2} = h(\nu_{00} + n'_1 \nu'_1 + n'_2 \nu'_2) - h(n_1 \nu_1 + n_2 \nu_2) \dots\dots (3)$$

で表わされる。(O.L. は $h\nu_{00 \rightarrow n_1 n_2}$ に対応する。) この系では、前述の通り $\nu'_1 \neq \nu_1, \nu'_2 \neq \nu_2$ なので、H.L. は O.L. とはスペクトル上分離される。この実験では、水銀灯の 365 nm line で結晶を励起し、H.L. の検出を試みたが、この条件下でも (n'_1, n'_2) および (n_1, n_2) の種々の組合せにより、数十本の H.L. 線が予想される。しかし、実際に観測されたのは Fig. 1 の挿入図に示した 5 本の line である。いずれも O.L. 線の 10^{-4} 程度の強さで、他の可能な line は O.L. の side bands で覆われて検出できなかった。これらの 5 本の line について、その励起波長依存性を調べた結果、そのうち 3 本の line が確かに H.L. であることが確認された。即ち励起光のエネルギーがこれらの line の始状態に達した時に始めて現われることが確認された。Fig. 2 は 25338 cm^{-1} (b) および 25275 cm^{-1} (a) line について励起波長依存性を示したものである。確認された 3 本の H.L. 線と O.L. 線の強度比および O.L. 線の decay time ($\sim 7 \text{ nsec}$) から、 $^1\text{B}_1$ 状態の vibronic 準位の寿命として、Fig. 3 に示した値を得た。これらの値は、アルカリハライド中の NO_2 基の場合と較べて約 1 桁小さく、 NaNO_2

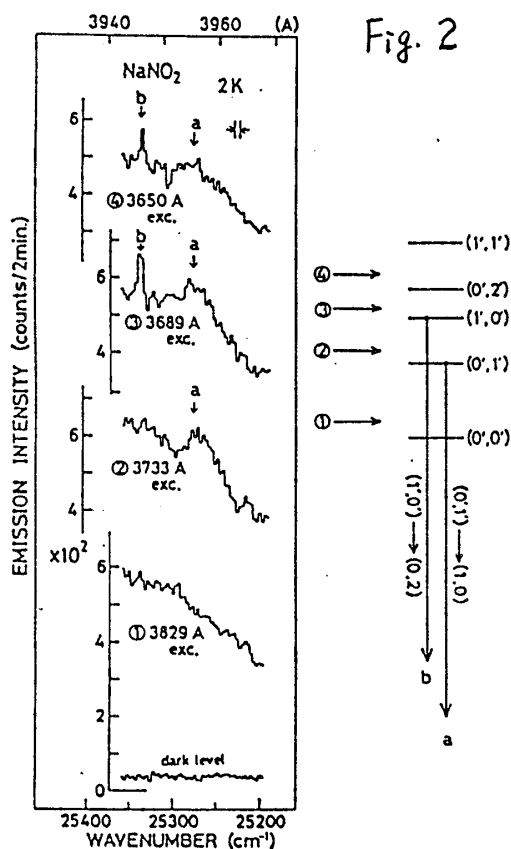
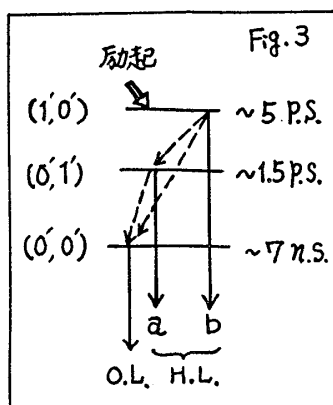


Fig. 2

では NO_2 基が母体構成イオンである効果を反映している



と思われる。この実験では、励起光のバンド幅が広く、吸収線の他に side band もカバーしているので、より精密な議論を行なうには、巾の狭い強力な励起光による実験が必要である。

[2] NaNO_2 における共鳴ラマン散乱

共鳴ラマン散乱(R.R.S.)は、H.L. や O.L. と共に共鳴二次放出光の重要な成分であり、励起状態の特性、特に位相緩和に関する知見を与える。この研究では、励起光のエネルギーを広い範囲で変化させて R.R.S. と H.L. や O.L. の相互関係を調べることを目指しているが、現在の所、励起光のエネルギーが、 ν_{00} よりやゝ上 ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$)

までしか届かないので、ここでは主に ν_{00} 附近を励起した場合の R.R.S. の振舞について述べる。

Fig. 4 は、入射光のエネルギー $E_i \approx \hbar\nu_{00}$ の時の多重散乱スペクトルを示したもので、O.L. と同様 $1/2$ 間隔のシリーズを形成している。スペクトルはシャープな線と裾の部分のブロードな成分から成り、シャープな線は E_i の移動と共に shift し、 $E_i = \hbar\nu_{00}$

で共鳴的に強くなる。この時の多重散乱光の強度分布は $I_n \propto e^{-S} S^n / n!$ の Poisson 分布に近く、 $S \approx 3.5$ である。この共鳴散乱光の振舞(強度分布および偏光特性)は、 $(0,0')$ を中間状態とする R.R.S. として説明することができる。即ち $I_n(E_i) \propto B \left| \frac{\langle n|0' \rangle \langle 0|0 \rangle}{\hbar\nu_{00} - E_i + i\hbar/2} \right|^2 \approx B \left| \frac{\langle 0|0' \rangle}{\hbar\nu_{00} - E_i + i\hbar/2} \right|^2 \cdot e^{-S} S^n / n! \dots (4)$ (4) 式で B が偏光依存性を、 $|\langle n|0' \rangle|^2$ が強度分布を与え、但し、 $B = |\langle \psi(A_1) | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | \psi(B_1) \rangle \langle \psi(B_1) | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M} | \psi(A_1) \rangle|^2$, $|\langle n|0' \rangle|^2 \approx e^{-S} S^n / n!$ エネルギー分母が共鳴効果を示す。

E_i が $\hbar\nu_{00}$ より $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ 程小さくなると、高次の散乱光は極端に弱くなり、一次の散乱のみが相対的に強く残るようになり、共鳴から非共鳴への移行が観測される。但しこの波長域には、 NO_3^- 不純物による多数の吸収線があり、これらが各々共鳴発光を示すので、共鳴から非共鳴への移行過程を全部追跡するのは今の所困難である。

$E_i > \hbar\nu_{00}$ の領域に移ると、二次放出光は E_i とともに移動するシャープな成分と、O.L. の位置に留るブロードな成分になる。前者は E_i の増加と共に急速に減少するが、後者は増大する。両者の強度比は励起光の強度により異なり、強い励起の場合、シャープな成分は、 $E_i = \hbar\nu_{00}$ で却って減少する。(Fig. 5) 又、シャープな成分とブロードな成分の割合は温度でも異なり、Fig. 6 で見られるように、30 K 以上では殆んどがブロードな成分に移行する。これらの二成分間の移行は、励起状態の緩和と密接に関連しており、現在更に詳しい実験を進めている。

- 1) 沢田正三, 他: 日本物理学会誌 19(1964)408.
- 2) J.W. Sidman: J. Am. Chem. Soc. 79(1957)2669.

Fig. 4

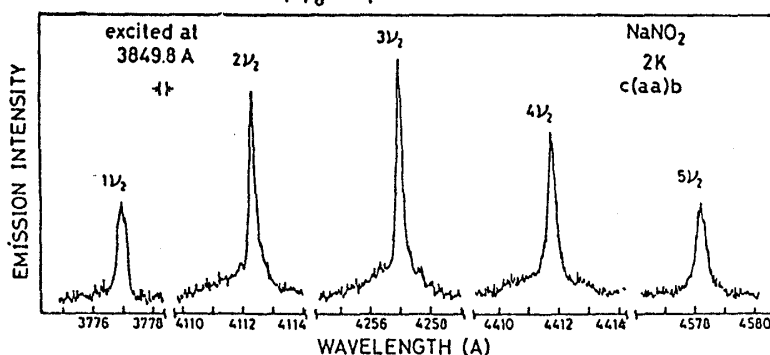


Fig. 5

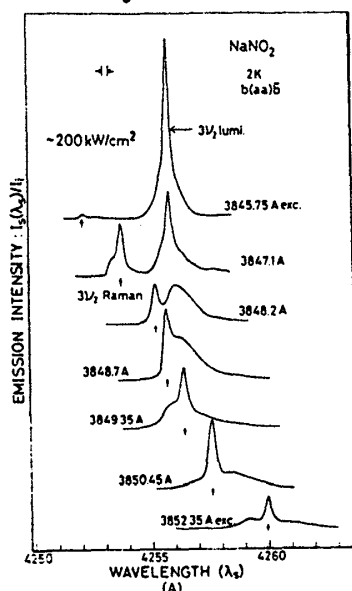
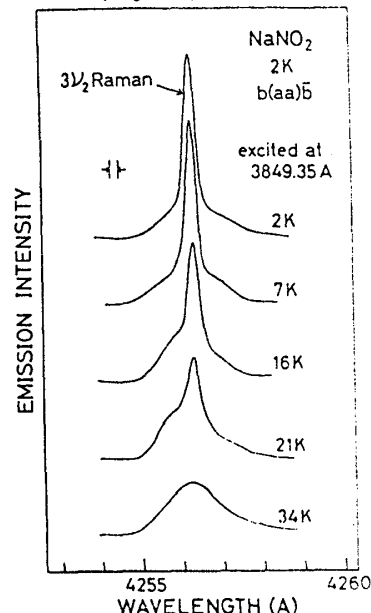


Fig. 6



3) A.S. Davydov: Theory of Molecular Exciton, (Plenum Press, New York 1971) p. 31.

4) M. Kamada et al: J. Phys. Soc. Jpn. 39(1975)1004.

5) P. Saari & K. Rebane: Solid State Comm. 7(1969)887.

6) Ya. Yu. Aaviksoo et al: Sov. Phys-Solid State 19(1977)477.