

蛍光スペクトル測定による分子性結晶の構造相転移について

阿部 浩二

電気通信大学・電子物性工学科

1. はじめに

相転移の研究の多くは原子や分子の平均的な平衡位置の変化に着目してが行われてきたと思われる。我々は原子の変位を伴う構造相転移は必ず電子状態にも影響を与える筈で、相転移の情報を電子状態から捕らえる事が可能であると考えている。励起電子状態は基底状態に比べ、非常に不安定であるがために、周囲の環境の変化を敏感に捕らえることが出来る。また、蛍光は個々の分子・原子の励起電子状態からの発光であり、局所的な情報を含んでおり、一般に揺らぎの発散（但し、時間空間的な二乗平均；付録参照）が観測されないと言われている1次転移の局所的な揺らぎを相転移の前駆現象として捕らえることが可能であると考えている。

ここでは蛍光スペクトルの測定から構造相転移を検出しようとして行ってきた研究を紹介する。以下では、蛍光スペクトルと蛍光寿命について基礎的な知識を与え、どのようなことが期待されるのかを述べ、実験方法といくつかの実験例を紹介する。

2. 吸収・蛍光スペクトル

2.1 光の吸収と発光

通常の分子や原子は電子状態でいえば安定な基底状態にある。Fig.1a に示すように、電子は基底状態でも励起状態でも原子核の運動の影響を受け、電子状態の中には振動の準位がある。光の吸収により分子は電子励起状態 S_1 の振動準位のどれか最もエネルギーの低い最低次の振動準位へ分子内緩和する。励起状態は不安定であるので、有限の寿命で滞在し、余分なエネルギーを放出して元の励起状態に緩和する。一般に、この緩和過程には光を放出して基底状態に戻る輻射過程（radiative process）と音や熱としてエネルギーを放出する無輻射過程（non-radiative process）がある。通常は同じスピン多重度の状態間の遷移によるものを蛍光と呼び、異なる多重度間の遷移によるものを燐光と呼ぶ。

吸収スペクトルは基底状態から励起状態のいずれかの振動準位への遷移であり、蛍光は励起状態から基底状態のいずれかの振動準位への遷移であるので、その遷移確率 p は電子の波動関数を用いて、

$$p = \int \psi_j^*(r, R) \mu \psi_i(r, R) d\tau$$

で示される。 r は電子の座標、 R は原子核の座標を表す。一般に異なる対称性を持つ励起電子状態への遷移確率が多い。吸収スペクトルから励起状態の振動準位の構造の情報を得ることが出来る。各吸収線の強度は断熱近似と Franck-Condon の原理からそれぞれの電子状態の振動準位の波動関数の重なり積分である Franck-Condon 因子 q_{ij}

$$q_{ij} = \left| \int \chi(R)_i \chi(R)_j dR \right|^2$$

により決まる。蛍光スペクトルの場合も同様であるが、蛍光スペクトルは励起状態の最低の振動レベルから基底状態の振動準位への遷移であるために、基底状態の振動準位の情報が得られる。一般的には励起状態と基底状態のポテンシャルの極小の位置がずれているので Fig. 1a に示すように蛍光スペクトルと吸収スペクトルは鏡像関係にあることが多い。

吸収・蛍光スペクトルの微細構造からラマン散乱や赤外吸収の実験と同様に格子振動や分子振動の情報を得ることが出来き、相転移に伴う対称性の変化がこの微細構造に反映される。特に、1個のフォノンを介して、吸収や蛍光が生じる場合には光散乱と同様な相転移に伴う選択則の変化が現れる。

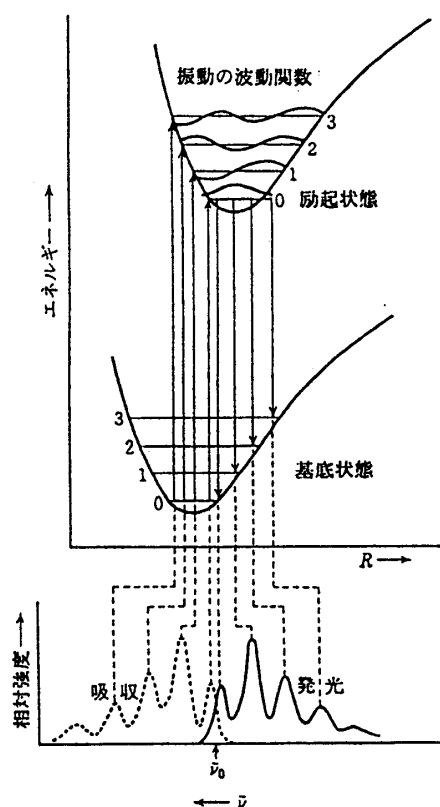


Fig.1a 吸収・発光スペクトル

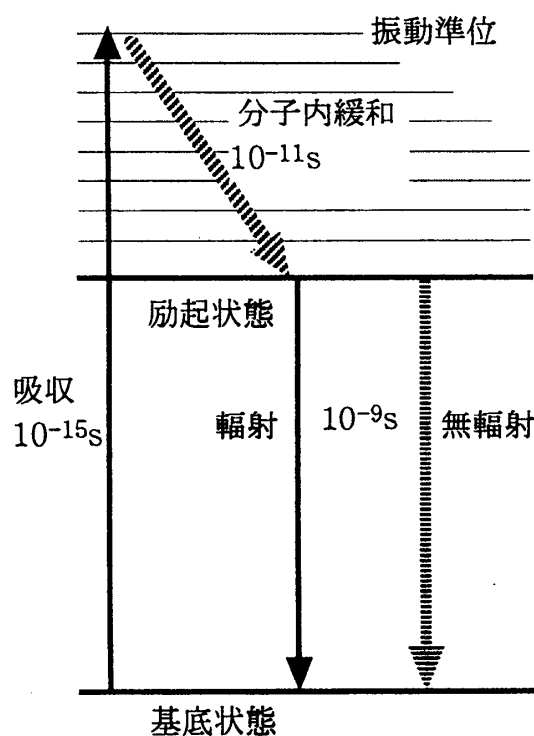


Fig.1b 励起電子状態の緩和プロセス

2.2 蛍光寿命

励起された分子は分子内緩和により Fig.1b の様に励起状態の最低振動準位へ非常に速く (10^{-11} sec 程度で) 緩和するので、励起分子の寿命の大部分は励起状態の中では最も安定な S_1 励起状態に留まる時間である。励起分子からの発光である蛍光を観測すれば、励起状態にある分子の寿命が測定できる。

輻射遷移の速度定数を K_r 、無輻射遷移の速度定数を k_{nr} 、 $t=0$ での励起分子の数を $N(0)$ とすると N の時間変化は

$$\frac{dN}{dt} = -(k_r + k_{nr}) \quad (1)$$

で与えられ、

$$N(t) = N(0)e^{-(k_r + k_{nr})t} \quad (2)$$

となり、励起状態の分子の数は指数関数的に減少する、励起分子の寿命 τ は $1/\tau = (k_r + k_{nr})$ である。観測される蛍光強度は、

$$I(t) = k_r N(t) = k_r N(0)e^{-(k_r + k_{nr})t} \quad (3)$$

と表され、ある時刻 t にある励起分子の数に比例するので、励起状態の寿命 τ を蛍光寿命と呼ぶ。寿命 τ は2つの速度定数 k_{nr} と k_r により決まる。輻射遷移 k_r はであり、物質により決まり、温度や圧力と言った外部環境の変化に影響を受けず、分子の自然放出により決まる。一方、 k_{nr} は環境の変化に影響を受けやすく、寿命 τ の変化は大部分が無輻射遷移の速度定数の変化と言うことになる。例えば、気体や液体では温度が高いほど分子同士の衝突の頻度が高く、衝突によってエネルギーを失いやすくなる。

無輻射過程が熱的に活性化される、例えば、励起状態と基底状態のポテンシャルが交差する場合にはエネルギー障壁を乗り越えて基底状態へ遷移するので、 τ の Arrhenius 型の温度変化からエネルギー障壁の高さを見積もる事が出来る。

緩和の過程が単純な場合、式 (3) で示されるように励起状態の緩和は単一の τ で表すことが出来るが、励起状態で化学反応を起こす系ではエネルギー障壁を介して2つの励起状態間を移り変わるため、励起状態の減衰は2つの指数関数の形になる。また、励起状態が空間的に伝播する系では、stretched exponential Decay と呼ばれるより複雑な減衰が観測される [1]。この様な減衰は複雑液体やガラスの系に置いて観測される緩和と類似している。

2.3 揺らぎと蛍光寿命

励起電子状態にある分子は準安定状態にあるため、分子の周りの環境の変化を非常に敏感に捕らえることができ、その影響は蛍光寿命に反映される、蛍光スペクトルは電子状態の振動準位の情報をあたえることを述べてきた。先に述べたように環境の変

化は輻射過程ではなく、無輻射過程に大きな影響を与える。固体の場合には直接的な分子同士の衝突は期待できないが分子の大きな変位は周りの励起分子に影響を与え、無輻射遷移が増大すると考えられる。従って、Landau の現象論で示されるように、相転移点近傍でゆらぎが大きくなる場所では、原子や分子の揺らぎによる変位が大きくなるため無輻射遷移が増大し、寿命 τ の短縮化が期待される (Fig.2)。また、感受率の発散、ラマン散乱の周波数シフト等の前駆現象が見られない 1 次の不連続的な相転移でも、転移に伴う構造変化は非常に大きく、局所的には何らかの前駆現象的振る舞いが生じてもおかしくない。1 次転移では、2 相の共存が起こり、転移点近傍では核の発生が局所的に短時間の寿命で起ると考えられている。これも一つの構造の揺らぎであり、

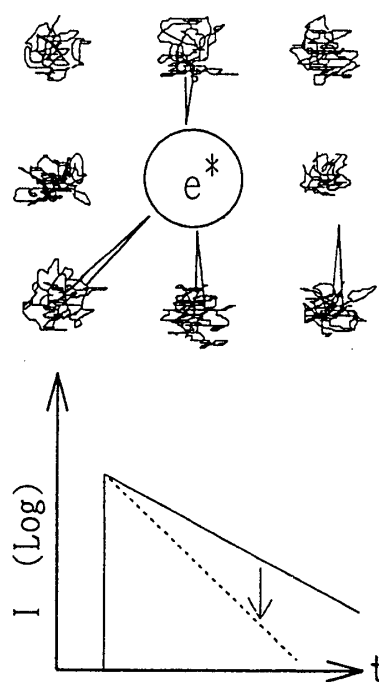


Fig.2 揺らぎと蛍光寿命

局所的で短時間の情報を検出できる蛍光寿命の測定

ではこの様な 1 次転移の前駆現象を捕らえることができる。ラマン散乱や誘電率の測定では平均的な揺らぎを観測しているの、時間的空間的に相関のない、局所的で短寿命の揺らぎを検出することはできない。

2.4 局所的プローブからの蛍光

結晶に含まれる蛍光分子が結晶の構成分子と同じ場合には 2.2 節で述べたような構成分子の振動構造が蛍光スペクトルの中に反映されるが、母体とは異なるプローブ分子からの蛍光スペクトルには、母体結晶とプローブ分子の相互作用によりバンドモードあるいはローカルモードが観測される [2]。この場合にはプローブ分子固有の振動モードの他にその振動モードに付随して母体結晶の振動モードがサイドバンドとして観測され、そのサイドバンドから母体結晶の情報が得られる。

3. 実験装置

3.1 蛍光スペクトルの測定

Figure4 に実験配置図を示す。試料の励起にはパルス幅 10 ピコ秒、繰り返しが 82MHz の Mode locked pulse YAG レーザーを用いている。分子の吸収端により励起光を適当な波長にする必要があり、有機分子 (ベンゼン環を持つ) の場合には 300nm くらいの紫外域の励起光が必要となる。我々の場合は色素レーザー (580nm~610nm) を非線形結晶 (KDP) の SHG (高調波) を光源として用いている。紫外域でのスペクトル測定を行うため、集光用のレンズ等の光学系には紫外域の波長を透過する石英の材質のものを使用している。蛍光スペクトルの測定には小型分光器と 2 次元 ICCD (Image intensifier

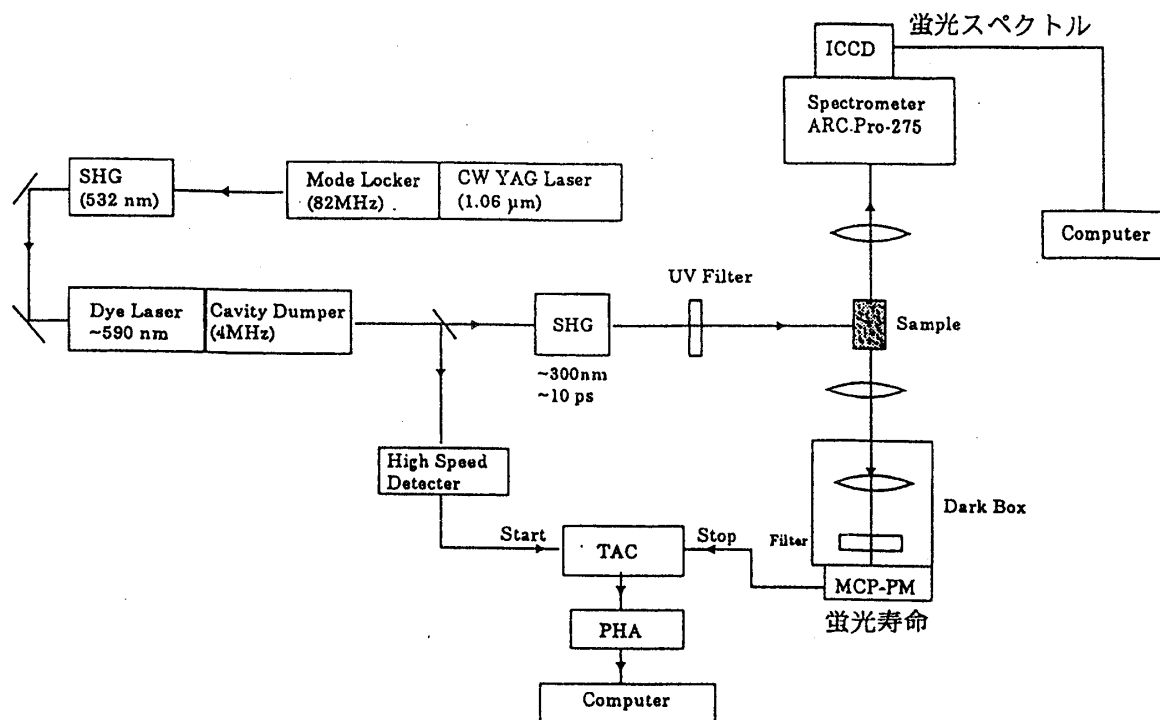


Fig.3 蛍光スペクトル・寿命の測定装置配置図

付) 検出器とを組み合わせたものを使っている。ICCD 検出器は固体レーザーの強度の時間的不安定性に依らずスペクトルデータの積算が可能であり、測定後のデータ解析においても便利である。

3.2 蛍光寿命の測定 (単一光子相関計)

いくつかの測定方法があるが、我々の目的が相転移を研究することにあるので強いレーザー光を試料に照射する事は望ましくない。そこで、我々のレーザーパルスの幅が 10 ピコ秒で繰り返しが速いという利点を生かした単一光子相関法と呼ばれる微弱な信号に対しても感度の良く、短寿命の蛍光の測定が可能な方法を用いている。この方法は Fig.4(b)のように1つの励起パルスに対して高々1個の蛍光フォトンが出るように励起光の強度を調節する

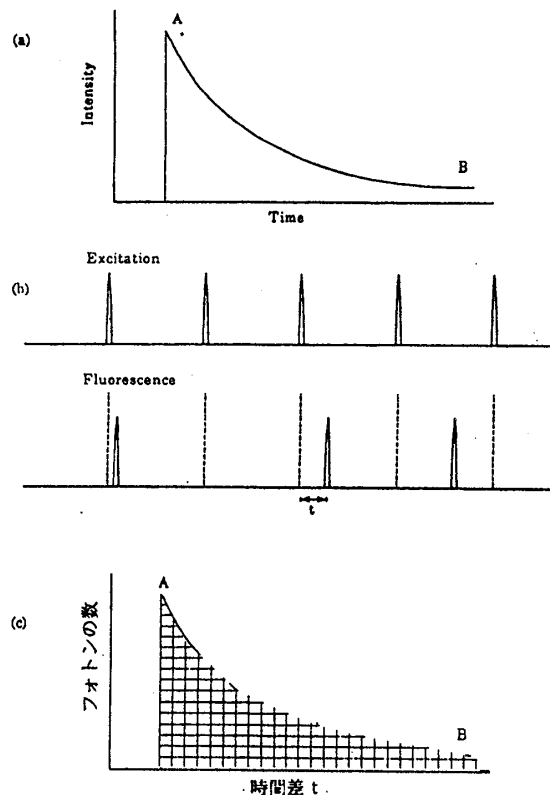


Fig. 4 単一光子計数法

(これを Single photon event と呼ぶ。)と、蛍光光子は励起光に対してどれだけ遅れて発光するかは確率的に起こることになる。この遅れ時間(時間差) t_l に対して光子が現れる回数即ち蛍光の強度をグラフ化すると蛍光強度の減衰曲線が出来る (Fig.4(c))。寿命 τ とは励起状態にある分子の数が $1/e$ になるときの時間であること、つまり励起直後の $\tau \gg t$ では光子はたくさん放出され、 $\tau \ll t$ ではあまり放出されないことを想像すれば良い。この様な事象を数多く行えば、例えば 82 MHz で 8 千万回も繰り返せば指数関数的な減衰が表現できることになる。この遅れ時間である時間差を電圧の振幅に変換して pulse height analyzer (波高分析装置) でカウントする方法を TAC (Time to Amplitude Converter) と呼んでいる。(この方法は中性散乱で散乱中性子のエネルギーを調べる時の Time of flight に使用されているのと同じである。)

4 いくつかの実験結果

4.1 レゾルシンの α - β 相転移での蛍光寿命の短縮化

蛍光寿命に 1 次の相転移の前駆現象が検出された例としてレゾルシンの結果を示す [3]。

レゾルシンはベンゼン環に水酸基が二つ meta-の位置に置換された分子の水素結合からなる分子性結晶であり、358.7 K で α - β 相転移を起こす。この相転移では水素結合の相手をがらりと変える再結合 Fig.5 が起こるために強烈な 1 次の相転移であり、相転移後は反強誘電体の ADP ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) と同様に白濁することがある。レゾルシンは結晶育成時に水溶液中の酸素と反応して母液が赤褐色(紅茶色)に着色する。この反応で生成され不純物を蛍光プローブとして ppm 程度(正確には分かっていない)取り込んだ結晶について測定した蛍光スペクトルの寿命の温度変化を示す。

ラマン散乱の周波数シフトには Fig.6 に示すように前駆現象的な振る舞いは見られず、先の議論とよく合う。Fig.7 に蛍

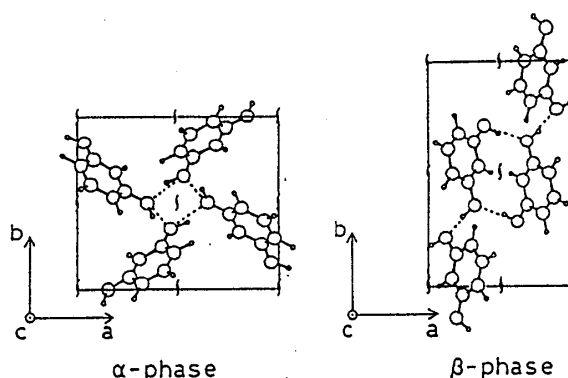


Fig.5 レゾルシンの相転移に伴う構造変化

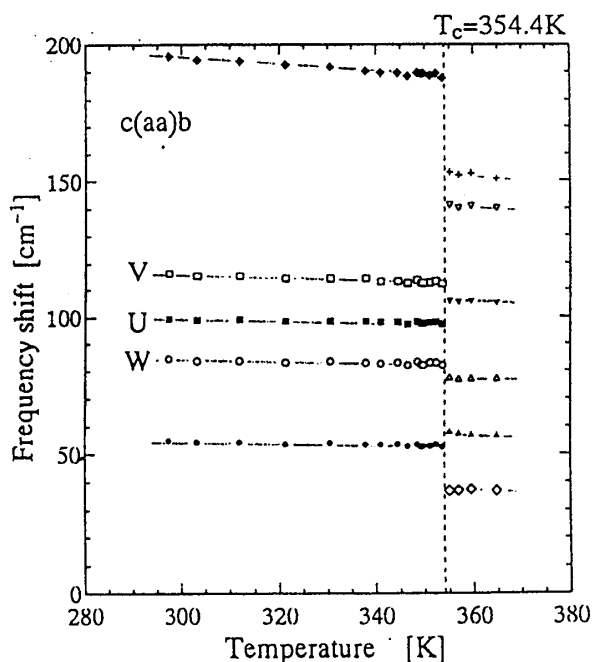


Fig. 6 ラマン散乱の周波数シフト

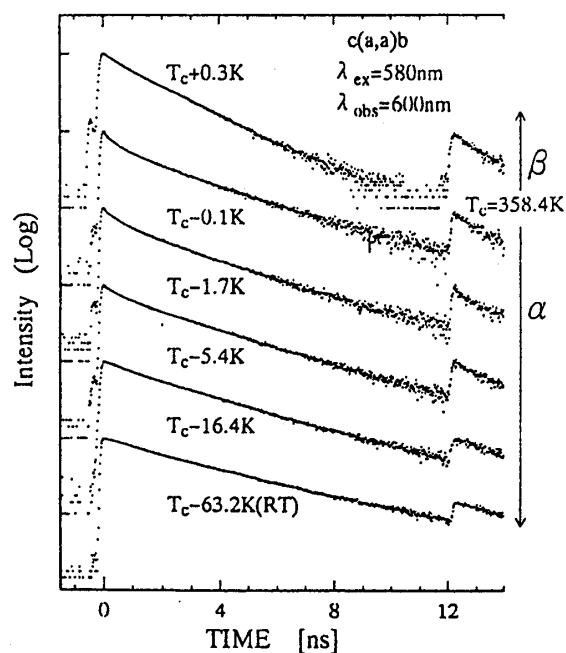
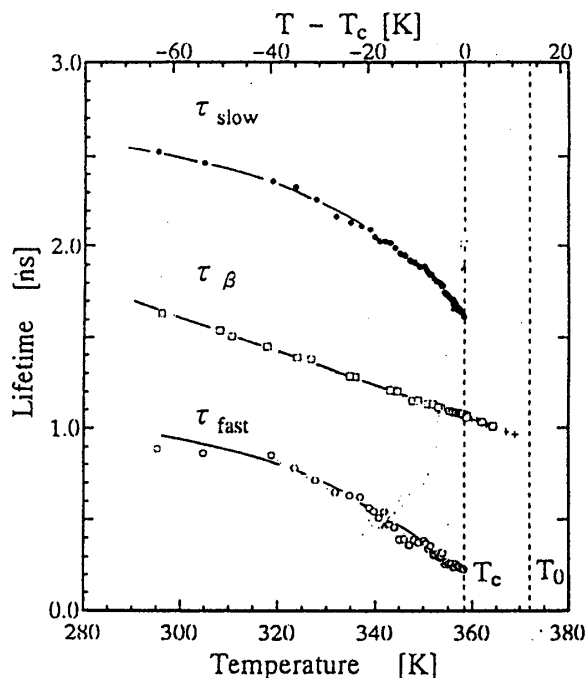
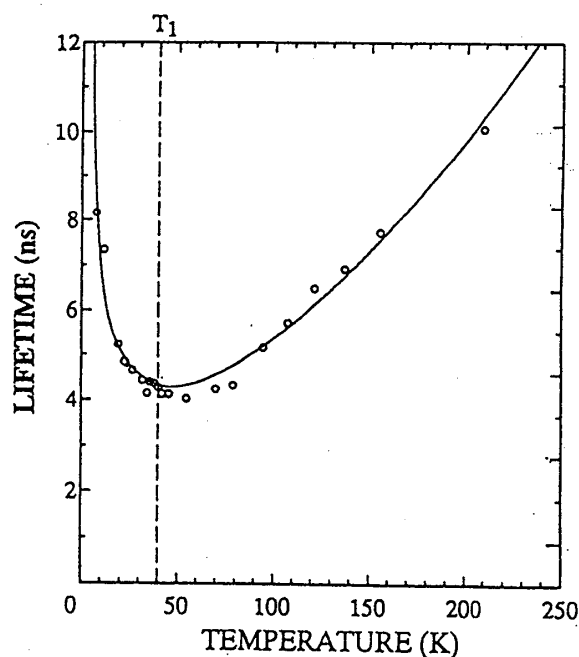


Fig. 7 蛍光強度の減衰曲線の温度変化

光の減衰曲線の温度変化を示す。室温 RT から転移点に近づくにつれ殆ど単一の指数関数的な減衰からと次第に短い寿命を持つ成分の強度が増大し、2つの成分を持つ減衰になることが分かる (Fig.7)。2つの寿命成分を τ_{fast} と τ_{slow} として解析を行った結果、Fig.8 の寿命の温度変化を得た。2つの τ はともに転移点に向かって、転移温度の下約 20 K から寿命の短縮化が見られ、転移点で τ_{β} への飛びが観測された。この寿命の短縮化が単なる温度変化ではなく、相転移の影響であることを示すために、1 次転移ではよく知られている過冷却状態の β 相での寿命の温度変化の測定結果を一緒に示してある。転移温度では何の異常も示さず、寿命の短縮化は $\alpha - \beta$ 相転移の前駆現象を示している事が分かる。

4.2 ビフェニルの不整合相転移での蛍光スペクトルの微細構造の変化

ビフェニルはベンゼン環が 2 個 para- の位置に付いた分子性結晶であり、低温 40 K で連続的な 2 次の不整合相転移を起こす事がよく知られている。さらに 19 K で 1 つの軸方向の変調構造が消失する 1 次の構造相転移を起こす。

Fig.8 蛍光寿命 τ の温度変化Fig. 9 蛍光寿命 τ の温度変化

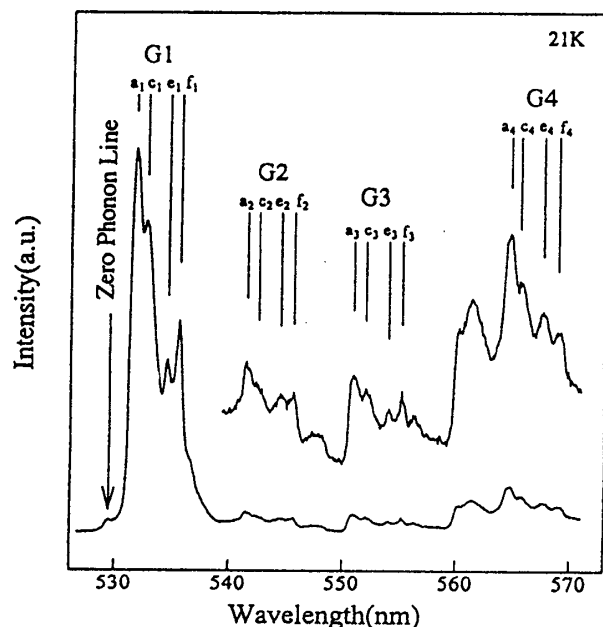


Fig. 10 蛍光寿命の温度変化

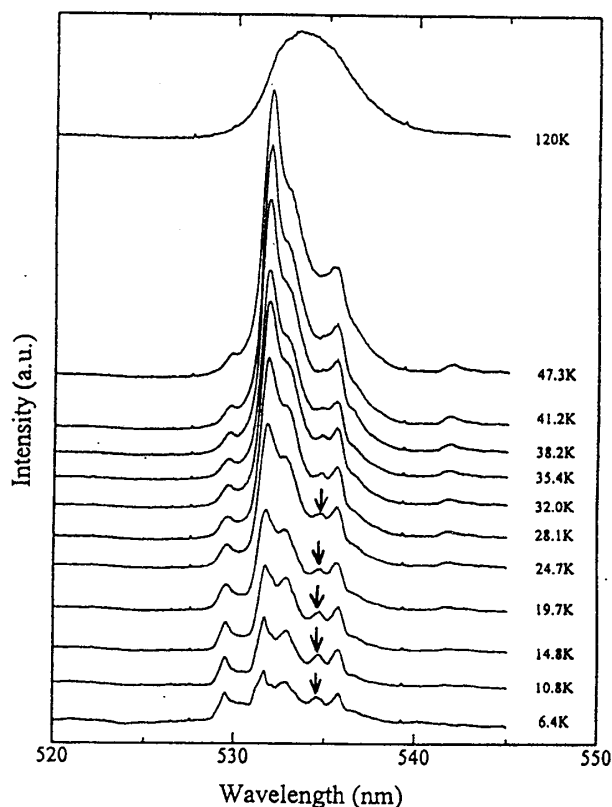


Fig.11 蛍光スペクトルの温度変化

蛍光寿命の温度変化と蛍光スペクトルの温度変化を Fig.10 と Fig.11 に示す [4]。この場合にも結晶育成時に取り込まれる不純物からの蛍光をプローブとした。蛍光寿命の変化はレゾルシンの時ほど顕著ではないが転移点近傍で寿命が最小になっていることが Fig.9 から分かる。Figure10 の蛍光スペクトルには振動の微細構造が見られる。これは不純物分子のローカルモードのなかに現れるフォノンサイドバンドである。図中で拡大された部分はフォノンサイドバンドのレプリカである。サイドバンドは表 1 のようにアサインできる。サイドバンドの出現は不純物が周りの環境の変化に敏感であることを示している。e₁と記されたピークの温度変化を見ると (Fig.11)、温度上昇に伴い強度が弱くなり、転移点の上では観測されない。このモードはベンゼン環同士の面内ベンディングモードであり、赤外活性なモードで不整合相では活性で転移

Table 1 振動モードのアサイメント (帰属)

Fluorescence Peak ^A	Wavenumber (cm ⁻¹)	Frequency Shift from ZPL(cm ⁻¹)	Assignments and Annotations
z	18,886	0	pure electronic transition from the impurity
a ₁	18,809	77	78 ^C Bu, torsion-transition mode ^E
b ₁	18,795	91	95 ^D Bg, Lv+Lu(libration) or 78 ^C +14 ^B
c ₁	18,765	121	118 ^C Bg, Lv+Lu(libration) ^F
d ₁	18,750	136	136 ^C Au, out-of-plane bending ^{E,F}
e ₁	18,700	186	188 ^C Au, CC-C deformation ^{E,F}
f ₁	18,664	222	not found in BP vibrational spectra or 110 ^D × 2
g ₁	18,639	247	247 ^D Ag(Bg), out-of-plane bending, degenerated

点以上では活性である。このモードの積分強度の温度変化は Fig.12 に示すように2つの転移温度で異常を示している。また、この強度の変化は中性子散乱の衛星反射の強度の温度変化と対応しており、蛍光スペクトルから構造相転移の研究が可能であることを示している。

5. 終わりに

この研究は始まったばかりで現在のところ、前駆現象や相転移の変化を捕らえることが可能であることを示すことはできた。しかし、これまでの相転移の理論に対してどのように対応するのかはまだ確定しているわけではない。この様な中で我々と共に研究を進めてくれた研究室の卒業生達にこの場を借りて深く感謝します。

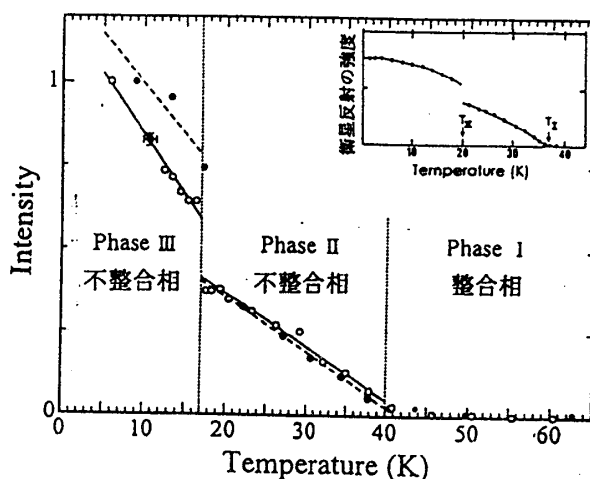


Fig.12 振動モードの積分強度の温度変化

参考文献

- [1] 東健一、長倉三郎：緩和現象の化学（岩波書店、1973）
 - [2] K.K.Rebane : "Impurity Spectra of Solids, Elementary Theory of Vibrational Structure", Plenum Press, New York, 1970
 - [3] T.Shigenari , E.Kojima, Y.Ino and K.Abe: Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2112.
 - [4] Xiao-Hong Liu, N.Sato, K.Abe and T.Shigenari : J. Phys. Soc. Jpn 65 (1996) 2259.
- その他、全般にわたって、参考とした教科書を以下に示します。
- 木下一彦、御橋廣眞編：日本分光学会 蛍光測定；生体科学への応用、学術出版センター
 - 森野米三、島内武彦、藤原鎮男、大木道則編：分光科学 68-A 南江堂 1968
 - 山田安定：物理学最前線 6 “固体の構造相転移と中性子散乱”、共立出版 1984

付録：揺らぎと相転移

構造相転移の研究に置いては、揺らぎが重要な物理量であることはよく知られている。熱力学的平衡状態にある系の揺らぎは $|Q(t) - \langle Q \rangle|^2$ と表せる。固体（特に結晶）を構成している原子や分子の数は極端に多く、統計物理で扱う系としての条件を十分に満たしている。従って、統計力学で学んだようにある物理量 Q を観測したとき、その期待される値の含む誤差、即ち揺らぎは非常に小さい。

通常のスペクトロスコピーでは、時間・空間の平均の揺らぎを観測している。揺らぎの時間相関関数 $\langle Q(t)Q(t+\tau) \rangle$ のフーリエ変換は $Q(t)$ のパワースペクトル $|\langle Q(\omega) \rangle|^2$ であり、

$$\langle |Q(\omega)|^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int \langle Q(t)Q(t+\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau$$

(Wiener-Khinchin の定理) として知られる。このパワースペクトルはラマン散乱では入射光の電場によって誘起された分極率 α の揺らぎ $(\partial\alpha/\partial Q)$ のスペクトルとして観測される。

揺らぎ $Q(t)$ に共役な力 f を考えると感受率 $\chi(\omega)$ は f に対する応答関数である。

$$Q(\omega) = \chi(\omega)f(\omega), \quad \chi(\omega) = \chi(\omega)' + \chi(\omega)''$$

揺らぎのパワースペクトルと感受率の複素成分は揺動散逸定理より

$$\langle |Q(\omega)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \left(n(\omega) + \frac{1}{2} \right) \chi''(\omega) \cong \frac{k_B T}{\pi\omega} \chi''(\omega)$$

平衡状態にある系の揺らぎは外力に対する応答 $\chi(\omega)$ に比例する量である事が分かる。この $\chi(\omega)$ の Fourier-Laplace 変換したものが、 δ 関数的外力に対する $Q(t)$ の応答関数 $\Phi(t)$ である。 $\Phi(t)$ が時定数 τ で減数するとき、 $Q(t)$ の相関関数 $\langle Q(t)Q(t+\tau) \rangle$ の τ と同じものを表す。