Yamlab "local" monograph

10. 発光分光スペクトルによる振動緩和速度定数決定法

詳説 物理化学Monographシリーズ

Yamlab "local" monograph

発光分光スペクトルによる振動緩和速度定数決定法

§1 単一振動準位 $v = 1$励起実験[1]

ある分子を振動準位 $v = 1$へ励起し，発光を観測する場合を考え[2]，励起された $v = 1$だけでなく buffer gas との衝突により振動緩和で生成する $v = 0$からの発光が，発光分光スペクトルとして観測されるものとする。このとき，準位 $v = 0$上の分子数に対する速度式は

$$\frac{\mathrm{d}N_0^{(1)}(t)}{\mathrm{d}t} = k_{10}[\mathrm{M}]N_1^{(1)}(t) - (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])N_0^{(1)}(t) \tag{1}$$

となる。ここで，$N_{v_2}^{(v_1)}(t)$は準位 v_1へ励起後 buffer gas M との衝突により(つまり振動緩和により)生成した準位 v_2上の時刻 tにおける分子数，$k_{v,v'}$は$v \to v'$振動緩和の速度定数，$k_{\mathrm{r}v}$は輻射減衰速度定数(radiative decay rate constant つまり Einstein A係数)，$k_{\mathrm{Q}v}$は振動準位 vの M による消光速度定数を表している。時刻 tでの準位 vの発光強度$I_v(t)$と分子数$N_v(t)$の間には,

$$I_v(t) = k_{\mathrm{r}v}N_v(t) \tag{2}$$

の関係があるから，式(1)を発光強度を用いて書き直すと，

$$\frac{\mathrm{d}I_0^{(1)}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]I_1^{(1)}(t) - (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])I_0^{(1)}(t) \tag{3}$$

となる。式(3)の両辺を $t = 0$～∞で積分して

$$I_0^{(1)}(t=\infty) - I_0^{(1)}(t=0) = \frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_1^{(1)}(t)\mathrm{d}t - (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])\int_0^\infty I_0^{(1)}(t)\mathrm{d}t \tag{4}$$

を得る。$I_0^{(1)}(t=0) = I_0^{(1)}(t=\infty) = 0$ であるから，

$$\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_1^{(1)}(t)\mathrm{d}t = (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])\int_0^\infty I_0^{(1)}(t)\mathrm{d}t \tag{5}$$

が成立する。実験において boxcar を用い，励起準位の見かけの寿命よりも十分広い gate 幅を設けて発光シグナルを観測している場合，観測強度は gate 幅(Δt)内での平均シグナル強度[3]に対応し，式(5)の両辺の積分を観測(平均シグナル)強度$S_{v_2}^{(v_1)}$と gate 幅Δtの積で置き換えることができるから，

[1] 本 monograph は「Yamlab(＝山﨑研究グループ)」の内部資料的性格の強い"local"な monograph ですので，外部の方にはあまり参考にならないかもしれません。御容赦ください。

[2] ここでは，$v = 1$への励起が行われるまで $v = 0, 1$ともに分子数が0という場合を考えている。従って，電子励起状態の $v = 1$へのレーザによる励起などが好例である。

[3] オシロスコープ画面上に見える発光減衰曲線を，面積が等しい矩形波に置き換えたときの高さに対応。

$$\frac{k_{\rm r0}}{k_{\rm r1}}k_{10}[\mathrm{M}]S_1^{(1)} = (k_{\rm r0}+k_{\rm Q0}[\mathrm{M}])S_0^{(1)} \tag{6}$$

が得られる(Δt は両辺で相殺するので，式中には現れない)。これを変形して，

$$\boxed{\frac{S_1^{(1)}}{S_0^{(1)}} = \frac{k_{\rm r1}}{k_{10}}\frac{1}{[\mathrm{M}]} + \frac{k_{\rm r1}k_{\rm Q0}}{k_{\rm r0}k_{10}}} \tag{7}$$

を得る。従って，$S_1^{(1)}\big/S_0^{(1)}$ を1/[M] に対してプロットすれば，その傾きが $k_{\rm r1}/k_{10}$ に対応する。別途 $k_{\rm r1}$ が得られていれば，v = 1 → v = 0の振動緩和速度定数 k_{10} を決定することができる[1]。

§2 単一振動準位 v = 2励起実験

v = 2へ励起を行った場合の，準位 v = 1，0上の分子数に関する速度式は以下のようになる[2]。

$$\frac{\mathrm{d}N_1^{(2)}(t)}{\mathrm{d}t} = k_{21}[\mathrm{M}]N_2^{(2)}(t) - \left\{k_{\rm r1}+(k_{\rm Q1}+k_{10})[\mathrm{M}]\right\}N_1^{(2)}(t) \tag{8}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_0^{(2)}(t)}{\mathrm{d}t} = k_{20}[\mathrm{M}]N_2^{(2)}(t) + k_{10}[\mathrm{M}]N_1^{(2)}(t) - (k_{\rm r0}+k_{\rm Q0}[\mathrm{M}])N_0^{(2)}(t) \tag{9}$$

まず，それぞれを発光強度に対する式に変換すると，

$$\frac{\mathrm{d}I_1^{(2)}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{k_{\rm r1}}{k_{\rm r2}}k_{21}[\mathrm{M}]I_2^{(2)}(t) - \left\{k_{\rm r1}+(k_{\rm Q1}+k_{10})[\mathrm{M}]\right\}I_1^{(2)}(t) \tag{10}$$

$$\frac{\mathrm{d}I_0^{(2)}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{k_{\rm r0}}{k_{\rm r2}}k_{20}[\mathrm{M}]I_2^{(2)}(t) + \frac{k_{\rm r0}}{k_{\rm r1}}k_{10}[\mathrm{M}]I_1^{(2)}(t) - (k_{\rm r0}+k_{\rm Q0}[\mathrm{M}])I_0^{(2)}(t) \tag{11}$$

となる。式(10)の両辺を t = 0～∞で積分すると

$$I_1^{(2)}(t=\infty) - I_1^{(2)}(t=0) = \frac{k_{\rm r1}}{k_{\rm r2}}k_{21}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_2^{(2)}(t)\mathrm{d}t - \left\{k_{\rm r1}+(k_{\rm Q1}+k_{10})[\mathrm{M}]\right\}\int_0^\infty I_1^{(2)}(t)\mathrm{d}t \tag{12}$$

となるが，$I_1^{(2)}(t=0) = I_1^{(2)}(t=\infty) = 0$ であるから，

$$\frac{k_{\rm r1}}{k_{\rm r2}}k_{21}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_2^{(2)}(t)\mathrm{d}t = \left\{k_{\rm r1}+(k_{\rm Q1}+k_{10})[\mathrm{M}]\right\}\int_0^\infty I_1^{(2)}(t)\mathrm{d}t \tag{13}$$

---

[1] $k_{\rm r1}$，$k_{\rm r0}$，$k_{\rm Q0}$ が既知であれば，切片からも k_{10} が得られるが，誤差が大きくなりやすい。

[2] §1の v = 1励起実験の場合と同様に，v = 2への励起が行われるまで，準位 v = 0, 1, 2に分子が存在しないという条件で考えている。

と変形でき，これより，

$$\boxed{\frac{S_2^{(2)}}{S_1^{(2)}} = \frac{k_{\mathrm{r}2}}{k_{21}}\frac{1}{[\mathrm{M}]} + \frac{k_{\mathrm{r}2}(k_{\mathrm{Q}1} + k_{10})}{k_{\mathrm{r}1}k_{21}}} \tag{14}$$

が得られる。$S_2^{(2)}\big/S_1^{(2)}$ を1/[M]に対してプロットすれば，傾きが$k_{\mathrm{r}2}/k_{21}$に対応する。別途$k_{\mathrm{r}2}$が得られていれば，$\upsilon = 2 \to \upsilon = 1$の振動緩和速度定数$k_{21}$を決定することができる。

また，式(11)の両辺を $t = 0$〜∞で積分すると，

$$\begin{aligned} &I_0^{(2)}(t=\infty) - I_0^{(2)}(t=0) \\ &= \frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}2}}k_{20}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_2^{(2)}(t) + \frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_1^{(2)}(t)\mathrm{d}t - (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])\int_0^\infty I_0^{(2)}(t)\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{15}$$

となるが，$I_0^{(2)}(t=0) = I_0^{(2)}(t=\infty) = 0$ であるから

$$\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}2}}k_{20}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_2^{(2)}(t) + \frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]\int_0^\infty I_1^{(2)}(t)\mathrm{d}t = (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])\int_0^\infty I_0^{(2)}(t)\mathrm{d}t \tag{16}$$

となり，観測シグナル強度間の関係式として

$$\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}2}}k_{20}[\mathrm{M}]S_2^{(2)} + \frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]S_1^{(2)} = (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])S_0^{(2)} \tag{17}$$

が得られる。ここで，υ = 2励起での$S_1^{(2)}$と υ = 1励起での$S_1^{(1)}$は強度が異なるだけで，スペクトル形状(発光強度波長分布)はまったく同じであるから，両者の比を$S_1^{(2)}\big/S_1^{(1)} \equiv \alpha$とおくと，式(17)は

$$\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}2}}k_{20}[\mathrm{M}]S_2^{(2)} + \underline{\alpha\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]S_1^{(1)}} = (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])S_0^{(2)} \tag{18}$$

と書くことができる。なお，$S_1^{(2)}$と$S_1^{(1)}$の比αは，同じ条件(buffer 圧)で行われたυ = 2励起実験と υ = 1励起実験において観測されたスペクトル中の υ = 1の発光強度の比から決定される(このとき，PMT の HV は異なっていてもよく[1]，準位 υ = 1の分子がおかれた観測セル内の条件が同じであれさえすればよい)。υ = 1励起実験における υ = 1と0の発光観測強度の関係を示す式として§1ですでに得た式(6)

$$\underline{\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}1}}k_{10}[\mathrm{M}]S_1^{(1)}} = (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])S_0^{(1)} \tag{19}$$

を式(18)に代入すると(式(19)のアンダーライン部を式(18)のアンダーライン部に代入する)，

$$\frac{k_{\mathrm{r}0}}{k_{\mathrm{r}2}}k_{20}[\mathrm{M}]S_2^{(2)} + \alpha(k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])S_0^{(1)} = (k_{\mathrm{r}0} + k_{\mathrm{Q}0}[\mathrm{M}])S_0^{(2)} \tag{20}$$

[1] HV の違いは α の大きさに反映されるだけである。

となるから，

$$\frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20}[\mathrm{M}] S_2^{(2)} = (k_{r0} + k_{Q0}[\mathrm{M}])(S_0^{(2)} - aS_0^{(1)}) \tag{21}$$

が得られる。もし，$S_0^{(2)} - aS_0^{(1)} = 0$ であれば(つまり，v = 2励起実験で観測された v = 1の発光と v = 1励起実験で観測された v = 1の発光が同じ強度になるようにスペクトルを描いたとき，両実験での v = 0の発光が同じ強度であるならば)，$k_{20} = 0$ となるので，v = 2 → v = 0の振動緩和過程は存在しないことになる。しかし，$S_0^{(2)} - aS_0^{(1)} \neq 0$ であれば，式(21)は

$$\boxed{\frac{S_2^{(2)}}{S_0^{(2)} - aS_0^{(1)}} = \frac{k_{r2}}{k_{20}} \frac{1}{[\mathrm{M}]} + \frac{k_{r2} k_{Q0}}{k_{r0} k_{20}}} \tag{22}$$

と変形でき，$S_2^{(2)} \big/ (S_0^{(2)} - aS_0^{(1)})$ を$1/[\mathrm{M}]$に対してプロットすれば，その傾きが k_{r2}/k_{20} に対応する。別途 k_{r2} が得られていれば v = 2 → v = 0の振動緩和速度定数 k_{20} を決定することができる。

あとがき

本monographは，11/02/2002 に行われた「Yamlab」でのdiscussionにもとづいて作成されたものです。他のmonographとは異なり，内部資料的な性格がきわめて強い“local” monographであるため，汎用性が低いと思われます。御利用にあたってはこの点に御留意ください。

Yamlab “local” monograph
発光分光スペクトルによる振動緩和速度定数決定法

2002年 11月 5日 初版第1刷
2004年 2月 18日 第2版第3刷
2019年 1月 27日 第3版第2刷

著者 山﨑 勝義，竹谷 文一
発行 漁火書店
検印 山﨑

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス