

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**

§1 単一振動準位 $\nu = 1$ 励起実験¹

ある分子を振動準位 $\nu = 1$ へ励起し、発光を観測する場合を考え²、励起された $\nu = 1$ だけでなく buffer gas との衝突により振動緩和で生成する $\nu = 0$ 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 $\nu = 0$ 上の分子数に対する速度式は

$$\frac{dN_0^{(1)}(t)}{dt} = k_{10}[M]N_1^{(1)}(t) - (k_{r0} + k_{Q0}[M])N_0^{(1)}(t) \quad (1)$$

となる。ここで、 $N_{\nu_2}^{(\nu_1)}(t)$ は準位 ν_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 ν_2 上の時刻 t における分子数、 $k_{\nu,\nu'}$ は $\nu \rightarrow \nu'$ 振動緩和の速度定数、 $k_{r\nu}$ は輻射減衰速度定数(radiative decay rate constantつまり Einstein A 係数)、 $k_{Q\nu}$ は振動準位 ν の M による消光速度定数を表している。時刻 t での準位 ν の発光強度 $I_\nu(t)$ と分子数 $N_\nu(t)$ の間には、

$$I_\nu(t) = k_{r\nu}N_\nu(t) \quad (2)$$

の関係があるから、式(1)を発光強度を用いて書き直すと、

$$\frac{dI_0^{(1)}(t)}{dt} = \frac{k_{r0}}{k_{r1}}k_{10}[M]I_1^{(1)}(t) - (k_{r0} + k_{Q0}[M])I_0^{(1)}(t) \quad (3)$$

となる。式(3)の両辺を $t = 0 \sim \infty$ で積分して

$$I_0^{(1)}(t = \infty) - I_0^{(1)}(t = 0) = \frac{k_{r0}}{k_{r1}}k_{10}[M] \int_0^\infty I_1^{(1)}(t)dt - (k_{r0} + k_{Q0}[M]) \int_0^\infty I_0^{(1)}(t)dt \quad (4)$$

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

$$\frac{k_{r0}}{k_{r1}}k_{10}[M] \int_0^\infty I_1^{(1)}(t)dt = (k_{r0} + k_{Q0}[M]) \int_0^\infty I_0^{(1)}(t)dt \quad (5)$$

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 $S_{\nu_2}^{(\nu_1)}$ 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(=山崎研究グループ)」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、 $\nu = 1$ への励起が行われるまで $\nu = 0, 1$ とともに分子数が 0 という場合を考えている。従って、電子励起状態の $\nu = 1$ へのレーザー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。

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

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

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

を得る。従って、 $S_1^{(1)}/S_0^{(1)}$ を $1/[M]$ に対してプロットすれば、その傾きが k_{r1}/k_{10} に対応する。別途 k_{r1} が得られていれば、 $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ 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 $\nu = 2$ 励起実験

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

$$\frac{dN_1^{(2)}(t)}{dt} = k_{21} [M] N_2^{(2)}(t) - \{k_{r1} + (k_{Q1} + k_{10}) [M]\} N_1^{(2)}(t) \quad (8)$$

$$\frac{dN_0^{(2)}(t)}{dt} = k_{20} [M] N_2^{(2)}(t) + k_{10} [M] N_1^{(2)}(t) - (k_{r0} + k_{Q0} [M]) N_0^{(2)}(t) \quad (9)$$

まず、それぞれを発光強度に対する式に変換すると、

$$\frac{dI_1^{(2)}(t)}{dt} = \frac{k_{r1}}{k_{r2}} k_{21} [M] I_2^{(2)}(t) - \{k_{r1} + (k_{Q1} + k_{10}) [M]\} I_1^{(2)}(t) \quad (10)$$

$$\frac{dI_0^{(2)}(t)}{dt} = \frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20} [M] I_2^{(2)}(t) + \frac{k_{r0}}{k_{r1}} k_{10} [M] I_1^{(2)}(t) - (k_{r0} + k_{Q0} [M]) I_0^{(2)}(t) \quad (11)$$

となる。式(10)の両辺を $t = 0 \sim \infty$ で積分すると

$$I_1^{(2)}(t = \infty) - I_1^{(2)}(t = 0) = \frac{k_{r1}}{k_{r2}} k_{21} [M] \int_0^{\infty} I_2^{(2)}(t) dt - \{k_{r1} + (k_{Q1} + k_{10}) [M]\} \int_0^{\infty} I_1^{(2)}(t) dt \quad (12)$$

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

$$\frac{k_{r1}}{k_{r2}} k_{21} [M] \int_0^{\infty} I_2^{(2)}(t) dt = \{k_{r1} + (k_{Q1} + k_{10}) [M]\} \int_0^{\infty} I_1^{(2)}(t) dt \quad (13)$$

¹ k_{r1} , k_{r0} , k_{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 $\nu = 1$ 励起実験の場合と同様に、 $\nu = 2$ への励起が行われるまで、準位 $\nu = 0, 1, 2$ 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、

$$\frac{S_2^{(2)}}{S_1^{(2)}} = \frac{k_{r2}}{k_{21}} \frac{1}{[M]} + \frac{k_{r2}(k_{Q1} + k_{10})}{k_{r1}k_{21}} \quad (14)$$

が得られる。 $S_2^{(2)}/S_1^{(2)}$ を $1/[M]$ に対してプロットすれば、傾きが k_{r2}/k_{21} に対応する。別途 k_{r2} が得られていれば、 $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ 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 $t = 0 \sim \infty$ で積分すると、

$$\begin{aligned} I_0^{(2)}(t = \infty) - I_0^{(2)}(t = 0) \\ = \frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20}[M] \int_0^\infty I_2^{(2)}(t) dt + \frac{k_{r0}}{k_{r1}} k_{10}[M] \int_0^\infty I_1^{(2)}(t) dt - (k_{r0} + k_{Q0}[M]) \int_0^\infty I_0^{(2)}(t) dt \end{aligned} \quad (15)$$

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

$$\frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20}[M] \int_0^\infty I_2^{(2)}(t) dt + \frac{k_{r0}}{k_{r1}} k_{10}[M] \int_0^\infty I_1^{(2)}(t) dt = (k_{r0} + k_{Q0}[M]) \int_0^\infty I_0^{(2)}(t) dt \quad (16)$$

となり、観測シグナル強度間の関係式として

$$\frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20}[M] S_2^{(2)} + \frac{k_{r0}}{k_{r1}} k_{10}[M] S_1^{(2)} = (k_{r0} + k_{Q0}[M]) S_0^{(2)} \quad (17)$$

が得られる。ここで、 $\nu = 2$ 励起での $S_1^{(2)}$ と $\nu = 1$ 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 $S_1^{(2)}/S_1^{(1)} \equiv a$ とおくと、式(17)は

$$\frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20}[M] S_2^{(2)} + a \frac{k_{r0}}{k_{r1}} k_{10}[M] S_1^{(1)} = (k_{r0} + k_{Q0}[M]) S_0^{(2)} \quad (18)$$

と書くことができる。なお、 $S_1^{(2)}$ と $S_1^{(1)}$ の比 a は、同じ条件(buffer 圧)で行われた $\nu = 2$ 励起実験と $\nu = 1$ 励起実験において観測されたスペクトル中の $\nu = 1$ の発光強度の比から決定される(このとき、PMT の HV は異なってもよく¹、準位 $\nu = 1$ の分子がおかれた観測セル内の条件が同じであればよい)。 $\nu = 1$ 励起実験における $\nu = 1$ 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

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

を式(18)に代入すると(式(6)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)、

$$\frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20}[M] S_2^{(2)} + a(k_{r0} + k_{Q0}[M]) S_0^{(1)} = (k_{r0} + k_{Q0}[M]) S_0^{(2)} \quad (19)$$

¹ HV の違いは a の大きさに反映されるだけである。

となるから,

$$\frac{k_{r0}}{k_{r2}} k_{20} [M] S_2^{(2)} = (k_{r0} + k_{Q0} [M]) (S_0^{(2)} - a S_0^{(1)}) \quad (20)$$

が得られる。もし、 $S_0^{(2)} - a S_0^{(1)} = 0$ であれば(つまり、 $\nu = 2$ 励起実験で観測された $\nu = 1$ の発光と $\nu = 1$ 励起実験で観測された $\nu = 1$ 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 $\nu = 0$ の発光が同じ強度であるならば)、 $k_{20} = 0$ となるので、 $\nu = 2 \rightarrow \nu = 0$ の振動緩和過程は存在しないことになる。しかし、 $S_0^{(2)} - a S_0^{(1)} \neq 0$ であれば、式(20)は

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

と変形でき、 $S_2^{(2)} / (S_0^{(2)} - a S_0^{(1)})$ を $1/[M]$ 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 $\nu = 2 \rightarrow \nu = 0$ 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 山崎 勝義, 竹谷 文一
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
