

## 酸素高圧凝集相の電子スペクトルと分子解離

(兵庫県立大院物質理学\*, 物材機構\*\*) ○赤浜裕一\*, 川村春樹\*, 遊佐 齊\*\*

【序】酸素の温度圧力相図(図1)には分子間相互作用を反映して、多彩な物性を示す高压相が現れる。特に、 $\epsilon$  相では、強い光学的異方性(多色性)の他、分子内伸縮振動の赤外活性や長距離磁気秩序の消失が報告されて、また 100 GPa付近で金属化と超伝導が観測され、その結晶構造や電子状態が注目されていた。最近我々は  $\epsilon$  相の構造が酸素分子の 4 量体:( $\text{O}_2$ )<sub>4</sub>から成っていることを明らかにした[1]。本研究では、これら酸素高圧凝集相の相転移に伴う電子状態変化と分子解離に注目して超臨界流体から  $\beta$  そして  $\delta$  相さらには  $\epsilon$  相にわたる凝集相の電子スペクトルを調べた。

【実験】サファイヤまたはタイプIIaダイヤモンドをアンビル材に用いた高压セルを使い、金属ガスケットに開けた直径 200  $\mu\text{m}$ の試料室に低温で液体酸素を封入し、試料とした。凝集酸素の可視紫外領域の吸収スペクトルの測定は分子研極端紫外光研究施設BL-B1ステーションで行い、焦点距離 1 mの瀬谷-波岡型モノクロメータを用い、 $\text{MgF}_2$ 窓で仕切られた真空容器の中で高压セルの酸素による吸収スペクトルをフォトマル検出器で測定し、吸収端と二分子吸収の圧力依存性を室温で 18 GPaの圧力まで求めた。圧力はルビー蛍光法で決定した。

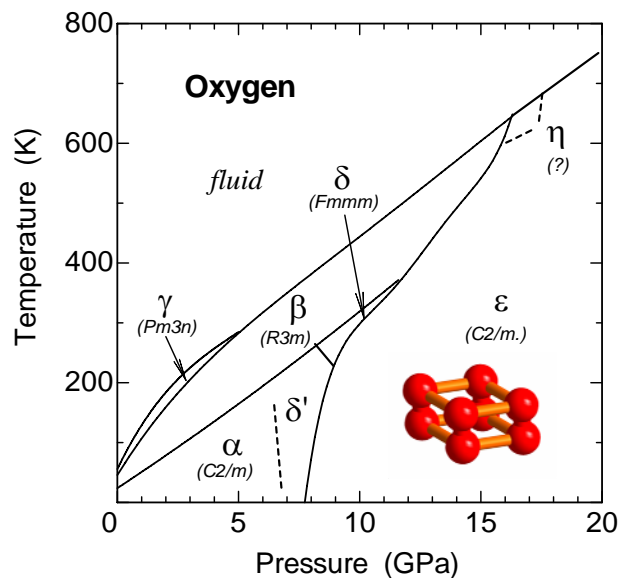


図1 酸素の温度圧力相図

【結果と考察】得られた凝集酸素相の電子スペクトルの圧力下での展開を図2に示す。この吸収スペクトルはスピン三重項の基底状態とその励起状態によって特徴付けられる。本来孤立分子では、Schumann-Runge 状態以外の励起状態への電気双極子遷移は選択則から厳密に禁止されているが、凝集相では分子間相互作用を介して、Herzberg 状態への励起による強い吸収と二分子吸収が観測される。

紫外域のHerzberg状態 ( ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ ,  ${}^3\Delta_u$ ,  ${}^1\Sigma_u^-$ ) へ励起に伴う強い吸収は低圧側の超臨界流体では 2700 Å程で観測され、圧力の増加に伴いレッドシフトする。最近我々は ${}^{16}\text{O}_2$ - ${}^{18}\text{O}_2$ 混合試料への 248 nmエキシマレーザー照射実験から、この吸収によって酸素分子が解離することを明らかにしている。この吸収端をベースラインと吸収の立ち上がりの交点として定義して求めた圧力依存性を図3に示す。低圧で 5 eV弱の紫外域にあったHerzberg状態へ

の励起に対応する吸収端は、圧力と共に減少して、20 GPaでは 3 eVになる。この間 10 GPaで  $\epsilon$  相に転移すると急激な長波長シフトを示し、電子状態が不連続に変化したことを示唆した。以前の報告[2]との比較から、今回の吸収端は(b)で示したものに对应した。この吸収は2  $p$ 電子の  $\pi$  から  $\pi^*$ への電子励起で、分子解離を伴うことから、この圧力依存性を延長してバンドギャップが消える 300 GPa付近で分子の解離が起こると予想される。

一方、超臨界流体から  $\beta$  そして  $\delta$  相で二分子吸収: 5000–6000 Åに  $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Delta_g(0-0, 1-0, 2-0)$ 、4000–5000 Åに  $2^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^1\Delta_g(0-0)$  そして 3000–4000 Åでは  $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Sigma_g^+(0-0, 1-0, 2-0)$  が観測された。二分子吸収は 1 GPa付近の流体相から圧力と共にその強度が増加し、吸収線の波長はブルーシフトを示す。6 GPaで  $\beta$ 相に転移すると、 $2(^1\Delta_g)$ と  $2(^1\Sigma_g^+)$ への吸収が選択的に強くなる。また、吸収線の幅は極端に広がり、吸収線の圧力によるブルーシフトも流体に比べ大きい。この短波長シフトは交換相互作用:  $J$ の圧力効果とみられる。9.7 GPaでの  $\delta$ 相のスペクトルは $\beta$ 相と良い対応を示す。ところが、10 GPaで  $\epsilon$ 相へ転移すると低圧相に特徴的な二分子吸収は消え、5000 Å (2.5 eV)付近に幅の広い吸収帯が現れて、様相は一変する。この変化は初めに述べた  $\epsilon$ 相でのクラスター形成に起因すると見られる。 $\epsilon$ 相の結晶は、強い光学的異方性のため、可視光を透過するlight facetと、赤色のcolored facetを持つ。赤色の原因は、5000 Åに新たに現れた幅の広い吸収帯で、2 eV程にその長波長端がある。図3の(a)の吸収端はこの幅の広い吸収帯の長波長端に対応した。

得られた結果を高圧相の構造やラマンそして赤外分子振動データと合わせて各高圧相の物性を議論する。

[1] H. Fujihisa Y. Akahama *et al.* Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 085503.

[2] S. Desgreniers *et al.* J. Phys.Chem. **94**, 1117 (1990).

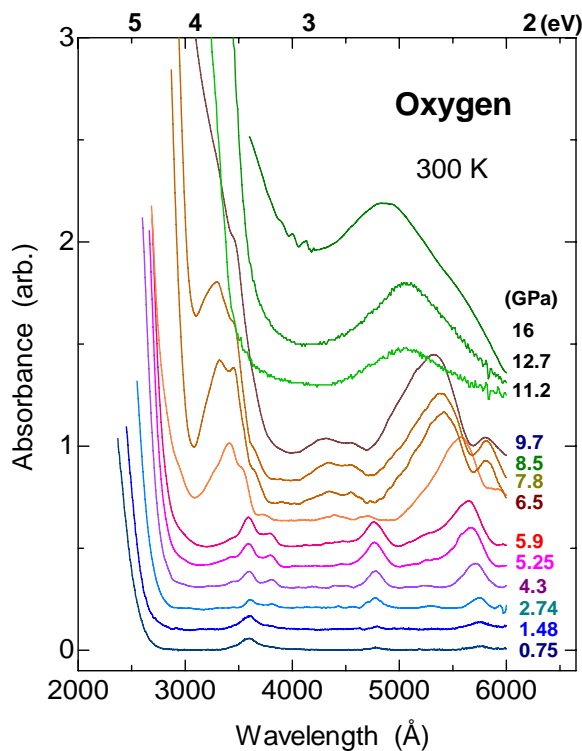


図1 酸素の電子スペクトルの圧力変化

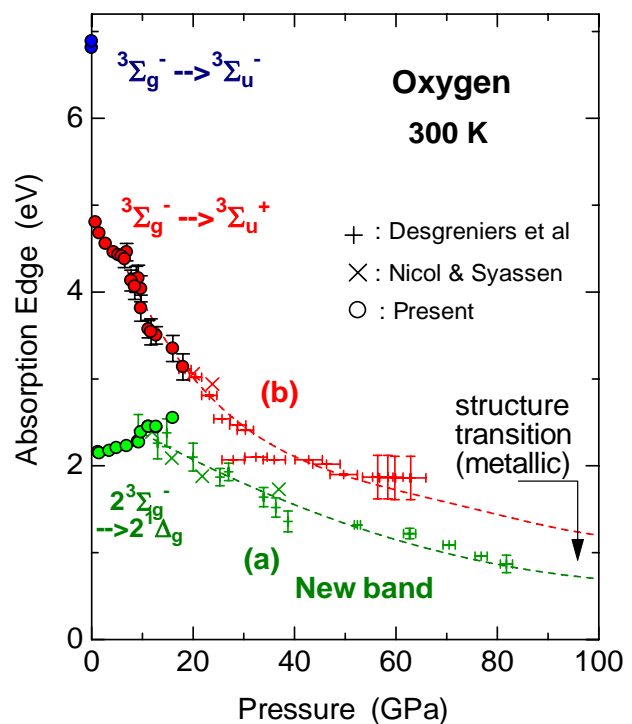


図2 吸収端の圧力変化