光パルス法による分子の励起状態の研究

吉原 経太郎*

(昭和47年10月5日受理)

Dynamic Properties of Excited States Studied by Pulse Method

Keitaro YOSHIHARA

Institute of Physical and Chemical Research
(Wako, Saitama)

1. はじめに

光パルスを分子の励起状態の研究に用いることは古くから行われており、発光寿命、エネルギーの移動の知見を得ることに非常に役立っている¹⁾²⁾³⁾。又近年閃光光分解法⁴⁾ (flash photolysis) が Norrish と Porter によってはじめられ光パルス法は化学反応の研究の最も有力な手段の一つとなった。このため彼らは 1967 年度のノーベル賞を受賞している。この方法は強力な閃光光源で瞬間的に多数の分子に光化学反応をおこさせて生ずる短寿命中間体の吸収スペクトルを測定するものである。これは高速化学反応において原系と生成系の間に考えうるいくつかの反応系路のうちの一つを決定する最も効果的な手段であろう。閃光光源のパルス巾は数マイクロ秒 (マイクロ秒 = 10^{-6} 秒) であり比較的時分解能が優れているので化学反応の動的挙動を追求めることも大きな特徴である。この方法は化学反応の研究の他に不安定中間体の分子構造および電子構造の決定、有機化合物の三重項状態などの準安定状態の吸収スペクトル、光イオン化、エネルギー移動などの研究に広く応用された。

速い現象の測定に定常光ではなくてパルス光が必要なる理由は i) 高い時分解能が得られ、諸現象の動的な過程が追求めること、ii) 瞬間的な光強度が大ききで、したがって場合によって 100% に近い分子を励起できることが挙げられよう。i) については後に詳しく述べるこ

とにして、ii) について考える。励起光強度と励起分子の数の関係は、光パルス巾が励起状態の寿命に比べて短い場合、励起状態の分子数 $n(\text{ケ}/\text{cm}^3)$ は $n=n_0 \exp(-t/\tau)$ で表わされる (n_0 は $t=0$ における励起分子数)。したがって、測定可能な励起分子の濃度を得られる十分大きな尖頭出力をもつ光を用いて諸物性の測定を時間 τ の間に完了すればよい。他方、定常光による励起の場合には、定常状態の条件から $n \approx I \sigma n_0 \tau$ (但し I は光強度 (光子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$), n_0 は基底状態の分子数, σ は光吸収断面積 (cm^2)*) となる。通常の高圧水銀灯を用いた程度では、 n_0 と同等な n の濃度を得られるためには τ 秒程度のものに限られ、高速反応の中間体を測定することはとうてい不可能である。ところがパルス光を用いた場合、本稿で専ら記述する一重項励起状態では $\tau \sim 10^{-8} \text{ sec}$, $\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であると考え、 n と n_0 が同等な濃度になるためには $I \sim 2.5 \times 10^{24} \text{ ケ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であればよい。これに対しパルスレーザー光の出力はルビーレーザーの基本波; 694 nm (せん頭出力 200 MW の場合) では $I \sim 1.4 \times 10^{27} \text{ ケ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$; 高調波 347 nm (せん頭出力 5 MW の場合), $I \sim 2 \times 10^{25} \text{ ケ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。窒素がスレーザー (波長 337 nm, 出力 2.5 MW の場合) でも

* $I = I_0 10^{-\epsilon c d} = I_0 \exp(-\epsilon c d \ln 10) = I_0 \exp(-\sigma N d / 1000)$ で定められる。ここで ϵ , c , d , N はそれぞれ分子吸光係数 ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), モル濃度, 光路, Avogadro 数である。したがって $\sigma = \frac{1000 \epsilon \ln 10}{N} = 3.84 \times 10^{-21} \epsilon$ 。

* 理化学研究所 (埼玉県和光市広沢 2 の 1)

$I \sim 4 \times 10^{24} \text{ケ/cm}^2 \cdot \text{sec}$ となって、高速反応中間体を充分の濃度つくるのが可能となる。ここで充分短いパルス光を用いれば試料の温度上昇も最少限にとどめられる利点にも留意したい。光励起によって試料の温度が変化したり、不必要な試料の変質、破壊などが起こることは我々がしばしば経験する困難だからである。

次に分子のエネルギー状態とそれらの状態に関連して起る諸現象を概観してみたい。Fig. 1 に基底状態が一重

Fig. 1. 分子のエネルギー単位.

項である通常の安定な化合物のエネルギー単位を示すと共に、これらのエネルギー単位間の遷移の名称を示した。ここで S_i は一重項状態、 T_i は三重項状態を示す。また輻射を伴った遷移を $\longrightarrow$ で示し、無輻射遷移を $\sim\sim\sim$ で示した。 $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$ は電子スピン多重度の上から禁制遷移であるので通常 $10^5 \sim 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ 程度の遅い過程であり、この場合の発光をりん光という。また $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$ は、スピン多重度の上から許容遷移であり $10^{11} \sim 10^6 \text{sec}^{-1}$ 程度の速さであって、この場合の発光をけい光と呼ぶ。後者の動的過程の研究は前者に比べてはるかに困難である。近年的になって光源として強力なレーザーが用いられたことや、測定法も非常に進歩したことによってパルス法による研究もようやく新しい機運を迎え盛んな研究が行われるようになった。本稿では専らけい光過程についてその研究方法と研究例を記述することにしたい。

きわめて最近になってピコ秒 (10^{-12} 秒) 程度の巾をもつレーザーパルスを用いて励起状態の研究を行うことができるようになった。これによって分子内におけるさら

に速い過程、振動緩和や高い励起状態間の無輻射遷移⁵⁻⁷⁾の研究が行われるようになった。このような時間になると光電的測定法で直接的に研究することは現在のところ困難であるので実験方法もナノ秒 (ナノ秒 = 10^{-9} 秒) 以上の方法と全く異っている。したがってピコ秒領域の研究手法および研究例については別に簡単にふれることにしたい。

2. けい光過程と競争する様々な過程

けい光過程の時間変化を測定することによってどのような分子内または分子間の過程を研究することができるであろうか。これより順を追ってのべてみたい。

(1) 分子内過程

まず光励起によって S_1 状態へ励起された分子はけい光を出すことができるがまた同時に無輻射遷移によって S_0 戻ったり (これを内部変換 (Internal Conversion) という) スピン多重度を変えて T_1 状態へ移行したり (これを項間交差 (Intersystem Crossing) という) またはイオン化、解離などの過程を経たりしてそのエネルギーを失ってゆく。これは次のように表わすことができる。

これらは一分子的反応であるので M^* の減衰は指数函数的である。もし光励起が瞬間的に完了するならば M^* の時間変化は

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp \{-(k_1 + k_2 + k_3)t\} \quad (1)$$

で表わされる。ここで $[M^*]_0$ は $t=0$ における M^* の濃度である。 τ_F をけい光寿命とすると

$$\tau_F = 1/(k_1 + k_2 + k_3) \quad (2)$$

で表わされ、けい光量反収率 (Φ_F) は

$$\Phi_F = k_1/(k_1 + k_2 + k_3) \quad (3)$$

である。 τ_F と Φ_F の測定より k_1 と $k_2 + k_3$ が求められる。ここで

$$1/\tau_F^0 = k_1 = \Phi_F/\tau_F \quad (4)$$

によって定義される τ_F^0 は自然寿命 (natural lifetime)

または放射寿命 (radiative lifetime) と呼ばれ、この状態の吸収の遷移強度に直接関係したもので、吸収強度の実測によって求めることができる。もし吸収と発光が鋭い線であって、同じ波数である場合には Einstein の輻射の理論によって

$$1/\tau_{10}^0 = 2.88 \times 10^{-9} \nu_{10}^2 n_{10}^2 \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (5)$$

が導かれる。ここで τ_{10}^0 は準位 1 から 0 への自然寿命を示し、 n は屈折率 $\epsilon(\nu)$ は ν における分子吸光係数である。一般の分子の場合には上のような条件は成り立たず、吸収も発光も巾広く、又ストークシフトも大きい。このような場合に拡張したのが

$$1/\tau_F^0 = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\nu_0 - \nu)^3}{\nu} \epsilon(\nu) d\nu \quad (6)$$

で n は吸収と発光全域に亘る媒体の平均の屈折率であり ν_0 は吸収と発光が対掌的 (Mirror Image) になっている場合のいわゆる 0-0 位の波数である⁸⁾。さらに一般的に振動状態をも考慮した式⁹⁾は

$$1/\tau_F^0 = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle \nu^{-3} \rangle_{av} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (7)$$

$$\langle \nu^{-3} \rangle_{av} = \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int F(\nu) \nu^{-3} d\nu}$$

で表わされる。 $F(\nu)$ 秒はけい光スペクトルである。

吸収強度より τ_F^0 が求まって k_1^{-1} と比べることができるのは、吸収とけい光がもちろん同一の状態の電子遷移である場合であって、分子間相互作用や溶媒との相互作用によって、けい光を発する励起状態が変化してしまう場合もあるので注意しなければならない。このような例はベンゼンとテトラシアノベンゼンの電荷移動錯体の励起状態において観測される¹⁰⁾¹¹⁾。この系では τ_F が $150n$ sec となるのに対して τ_F^0 は約 $50n$ sec に相当し $\tau_F > \tau_F^0$ となってしまう。 $k_2, k_3 \geq 0$ であるから上の実験事実から直ちにけい光状態が吸収した状態と明らかに異なっていることが分る。このようにしてこの系では光を吸収した直後の状態 (Franck-Condon 状態) から、励起状態で最も安定した別の状態へ分子の相互配置を変えながら変化した後にけい光を出すものであることがわかる。

$S_1 \xrightarrow{k} S_0$ の内部変換は同じスピン状態の間での分子内無輻射遷移の一つの場合で、この他にも内部変換としては $S_n \xrightarrow{k} S_1$ の電子状態間の遷移や振動励起状態間の緩和例えば $S_1(v=1) \xrightarrow{k} S_1(v=0)$ への変換などを含んでいる。後二者の過程は複雑な分子では非常に速く $\leq 10^{12}$

sec⁻¹ の程度であることが知られている。

$S_1 \xrightarrow{k} T_1$ の項間交差もまたけい光過程と競争する過程の一つであるがこの過程に関して直接的に動的挙動を追求する研究は極めて少い。この解説の最後に少し触れるにとどめたい。以上で分子内過程でけい光過程と競争する過程について述べたが、次に分子間相互作用によって S_1 状態の挙動がどのように変化するか考えてみたい。

(2) 分子間過程

分子間のエネルギー移動に関する一般的な解説は既に数多く書かれている¹²⁾¹³⁾。したがってここでは一重項励起状態に関連したものに限ってその概要を述べることにしたい。

エネルギーの供与体を M 、受容体を Q とすると、分子間のエネルギー移動は

で表わされる。 M^* から Q へのエネルギー移動が双極子-双極子相互作用によって行われる場合で分子が固定されている場合には、 M^* の減衰は Förster の理論によれば次のように表わされる。

$$I_F = C \exp \{ -t/\tau_0 - 2x(t/\tau_0)^{1/2} \} \quad (9)$$

$$x = \pi^{3/2} N R_0^3 [Q]/1500 \quad (10)$$

R_0 は critical transfer distance と呼ばれるもので、 τ_0 は Q が存在しない場合の M^* の寿命である。このような M^* の時間変化は実際にいくつかの例について確かめられているが、ここでは多環芳香族有機化合物のピレンと有機色素 Sevron yellow をセルローズアセテート中に溶してかためた系¹⁴⁾について Fig. 2 に示す。実線は実測を表わし、丸印が実測に合うように選んだ x を用

Fig. 2. ピレン—色素系におけるピレンけい光の減衰曲線。色素 (Sevron yellow) の濃度 ($\times 10^{-3}M$): (a) 0, (b) 0.63, (c) 2.4, (d) 4.3, (e) 9.4.

いて計算によって求めたものである。減衰曲線の様子はこのような機構でのエネルギー移動の存在を示しているように考えられる。

通常の流動性溶媒で励起分子に拡散のある場合のエネルギー移動の取扱いは大へん複雑である。横田、谷本¹⁵⁾はこのような場合のけい光の減衰過程を近似的に次のように求めた。

$$I_F = C \exp \left\{ -t/\tau_0 - Bx(t/\tau_0)^{1/2} \right\} \quad (11)$$

$$B = \left[\frac{1 + 10.87z + 15.5z^2}{1 + 8.743z} \right]^{3/4} \quad (12)$$

$$z = D\alpha^{-1/3} t^{2/3} \quad (13)$$

$$\alpha = R_0^3/\tau_0 \quad (14)$$

ここで D は拡散係数、 x は (6) 式と同じ定義である。Birks と Georgiou¹⁶⁾ はフエナントレンからアクリジンへの共鳴エネルギー移動が粘度 4~10 cp の範囲で上の式にあうことを確かめた。また粘度が小さいときには (11) 式は一つの指数関数によって表わされることが分り

$$I_F = C \exp (-t/\tau_0 - k[Q]t) \quad (15)$$

となる。ここで k は二分子速度定数である。この場合にはよく知られているように

$$\tau_F' = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3 + k[Q]} \quad (16)$$

$$= \frac{\tau_F}{1 + \tau_F k[Q]} \quad (17)$$

$$\Phi_F' = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3 + k[Q]} \quad (18)$$

$$= \frac{\Phi_F}{1 + \tau_F k[Q]} \quad (19)$$

となり、次の有名な Stern-Volmer の式が成り立つ。

$$\frac{\tau_F}{\tau_F'} = \frac{1}{1 + \tau_F k[Q]} = \frac{\Phi_F}{\Phi_F'} \quad (20)$$

次に衝突によってエネルギー移動がおこる場合の一般論および具体的な例について井口、平山¹⁷⁾ が詳しい研究を行っている。これによるともし (i) いわゆる “active sphere” (半径 R_0) 中でエネルギー移動がおこり、その外では起らないと考えるならば (Perrin model), すなわち、

$$k(R) = \begin{cases} \infty & R < R_0 \\ 0, & R > R_0 \end{cases} \quad (21)$$

ならば、けい光の減衰は、

$$\varphi_F = \exp \left\{ -t/\tau_0 - \frac{[Q]}{[Q_0]} \right\} \quad (22)$$

$$[Q_0] = 3/(4\pi R_0^3)$$

となる。次に (ii) もし k が距離 R によらないと考えるならば、すなわち、 $k(R) = k = \text{一定}$ ならば

$$\varphi_F = \exp \{-t/\tau_0 - k[Q]t\} \quad (23)$$

となり、再び Stern-Volmer モデルと一致する。さらに (iii) エネルギー移動が Förster の理論に従って、 k が次のように距離の逆二乗に比例する場合、

$$k(R) = \frac{t}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^n \quad (24)$$

で表わされる場合は、

$$\varphi(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{n} \right) \frac{[Q]}{[Q_0]} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/n} \right\} \quad (25)$$

となる。ここで、エネルギー移動が双極子-双極子相互作用でおこる場合は $n=6$ 、双極子-四極子相互作用の場合は $n=8$ である。これらの議論では拡散がないこと、エネルギー移動が分子の相対的な位置によらないこと、およびエネルギー移動がエネルギー供与体から受容体へと行われることが仮定されている。拡散がある場合の議論はさらに複雑であるが、Noyes の総説¹⁸⁾ に詳しい。

(3) エクサイマーとエクサイプレス

ここで、光パルスを用いた興味ある応用例で、上の速度式に表われなかった二、三の例について述べよう。はじめにとり上げるのは、励起状態の分子がその寿命の間に同種の基底状態の分子と相互作用して過渡的に安定な錯体を作る場合について考えよう。このような錯体をエクサイマー (Excimer) といい、異種の分子間についてできる錯体をエクサイプレックス (Exciplex) という¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾。溶液中の多環芳香族化合物ピレンについて Förster によって最初に見出されたエクサイマーについては、その後数多くの化合物について研究され、生成過程、電子構造、結合エネルギーの測定などが行われているが、ここでは速度論的研究について述べたい。エクサイマーの生成過程は次のように示される。

ここで $(M \cdots M)_2^*$ はエキサイマー、 $h\nu_{MF}$ はモノマー励起状態からのけい光（ピレンの無極性溶媒中では ~ 390 nm にけい光のピークがある）、 $h\nu_{EF}$ はエキサイマーからのけい光（同じく 460 nm にピークがある）。この場合速度式としては前に挙げた場合と異って、 k_3 の反応式で示される正方向の反応があるのみでなく、 k_4 の反応式で示される逆方向の反応があることである。上の過程の解は、瞬間的な光励起に対しては、

$$[M]^* = \frac{[M^*]_0(\lambda_2 - X)}{\lambda_2 - \lambda_1} \{e^{-\lambda_1 t} + A e^{-\lambda_2 t}\} \quad (26)$$

$$[(M \cdots M)_2^*] = \frac{[M^*]_0 k_3 C}{\lambda_2 - \lambda_1} \{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\} \quad (27)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} [X + Y \mp \{(Y - X)^2 + 4k_3 k_4 C\}^{\frac{1}{2}}] \quad (28)$$

$$X = k_1 + k_2 + k_3 C, \quad Y = k_4 + k_5 + k_6 \quad (29)$$

$$A = \frac{X - \lambda_1}{\lambda_2 - X} \quad (30)$$

となる。ここで $[M^*]_0$ は $t=0$ における M^* の濃度である。 C は M^* と結合する基底状態の分子の濃度であるが、エキサイマーの場合、ほぼその試料の濃度であり、エキサイプレックスの場合、 M^* と結合する物質の濃度である (26), (27) 式より分ることはモノマーけい光の減衰は λ_1, λ_2 で表わされる二つの指数関数の和で示されることであり、エキサイマーまたはエキサイプレックスのけい光は λ_2 の速度で“立ち上がり”， λ_1 の速度で減衰してゆくことが分る²²⁾。Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれペリレン—N, N-ジメチルアニリン (DMA と略記) 系のモノマー減衰の様子²³⁾，およびペリレン—DMA 系のエキサイプレックスの時間変化²⁴⁾を示す。いずれの場合もそれぞれ (26) および (27) 式をよく表わしており，上記に示した反応機構が正しいものと考えられる。光パルスの実験から速度定数を求めるには，ペリレン—DMA を例にして記述すると次のようになる。 $k_1 + k_2$ は稀薄なピレン溶液のけい光の減衰より求められる。(28), (29) 式より $\lambda_1 + \lambda_2$ は C と直線関係にあり，その傾斜より k_3 が求められる。また k_4 および $k_5 + k_6$ はエキサイプレックスけい光が最大になる時間， t_m ，

Fig. 3. ペリレン—DMA 系におけるけい光の減衰曲線。溶媒・ベンゼン。

Fig. 4. ピレン—DMA 系のエキサイプレックスのけい光時間変化。溶媒・シクロヘキサン。

$$t_m = \frac{\ln(\lambda_2/\lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (31)$$

からあるいは直接的に $\lambda_2 - \lambda_1$ より求められる。このようにして求めた速度定数を Table 1 に示す。 k_3 の値はその大きさから考えて，エキサイマーまたはエキサイプレックスの生成反応がいわゆる拡散律速であるかまたはそれに近い反応であることを示している。このようにして求めた速度定数よりペリレン—DMA 系とペリレン—DMA 系エキサイプレックスの全過程のけい光量子収率

Table 1. 速度定数の測定値 (20°C)

	溶 媒	$(k_1+k_2) \times 10^{-7}(\text{sec}^{-1})$	$k_3 \times 10^{-9} (\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$	$k_4 \times 10^{-7} (\text{sec}^{-1})$	$(k_5+k_6) \times 10^{-7}(\text{sec}^{-1})$
ピレン—DMA (エクサイプレックス)	シクロヘキサン	0.20	9.8	1.8	0.53
ペリレン—DMA ^{a)} (エクサイプレックス)	ベンゼン	20.2	4.86	4.2	2.7
ピレン ^{b)} (エクサイマー)	シクロヘキサン	0.225	6.7	6.5	1.5

a) 文献 22 b) 文献 23

(Φ_E) に関して次のように考えられる。 Φ_E は

$$\Phi_E = \Phi_E' \frac{k_3 \tau}{1 + k_4 \tau'} C \left(1 + \frac{k_5 \tau C}{1 + k_4 \tau'} \right)^{-1} \quad (32)$$

$$= \Phi_E' f(C)$$

のように表わされる。但し、 $\tau = (k_1 + k_2)^{-1}$, $\tau' = (k_5 + k_6)^{-1}$, $\Phi_E' = k_5 \tau'$ である。Table 1 に与えられた値を用いて、 $C = 10^{-3} \text{ M}$ とすると、 $f(C)$ の値はピレン—DMA およびペリレン—DMA に関して、それぞれ 0.5 および 8×10^{-3} となる。このことがピレン—DMA のけい光量子収率がペリレン—DMA のものよりも大きいという指摘²⁵⁾を説明するものであろう。つまり(32)式において、けい光の強さはこの2つの系において $k_3/(k_1 + k_2)$ が著しく異なっていることと関係があることが分るのである。

(4) 動的消光と静的消光

けい光の消光またはエネルギー移動の研究において基本的な、静的消光 (static quenching) と動的消光 (dynamic or collisional quenching) について述べよう。静的消光とはエネルギー供与体 M とエネルギー受容体 Q とが基底状態で分子錯体、例えば電荷移動錯体を形成しこれが消光過程に関与する場合であり、動的消光は概に述べて来たように M^* と Q が衝突することによって消光がおこる場合である。これは次のように表わされる。

この場合の定常状態のふるまいは²⁶⁾

$$I/I_0 = (1 - \gamma\alpha) / (1 + k_3\tau_0[Q]) \quad (33)$$

但し、 $\tau_0^{-1} = k_1 + k_2$, $\gamma = k_5 / (k_4 + k_5)$, $\alpha = K_{eq}[Q] / (1 + K'_{eq}[Q])$, $K'_{eq} = K_{eq} \epsilon_M / \epsilon_{(MQ)}$ であり、 ϵ_M , $\epsilon_{(MQ)}$ はそれぞ

れの物質の励起波長における分子吸光係数である。このような解析の例として、Ware らによる 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (HNA) のけい光のピリジンによる消光の研究が挙げられる²⁷⁾。この系の消光はこれまで動的消光によるものと考えられて来た²⁸⁾ が定常法とパルス法を組み合わせた詳細な研究によって (MQ)*, この場合 HNA とピリジンの励起状態における水素結合体のけい光はほとんど基底状態における水素結合体, MQ の励起によってできることが分った。このように消光過程の機構の再検討を要するものは他にも考えられる。例えば β -ナフトールとトリエチルアミンの水素結合体の例でも上記の場合と同様になることが確かめられた²⁹⁾。もしこれらの系で動的消光のみが起っているならば、既に記したように適当な条件の下で (MQ)* のけい光の“立ち上り”が見られるはずであるが、実際には観測されなかった。

以上の例でわかるように基底状態でも錯体を作りやすい化合物の系では基底状態の平衡を十分に考慮に入れて解析すべきであって、単に時間分解けい光スペクトルが得られるというような単純な理由でその機構を速断してはならない。

(5) 励起状態間の相互作用による消光

試料に照射する光源を強くしてゆくと、けい光の減衰がしだいに速くなってゆく現象がしばしば見られる。これは励起状態の濃度が高くなって、寿命の間に分子間相互作用のため消光がおこるためである。これはアントラセン結晶の励起子について Bergman, Levine, Jortner³⁰⁾ によってはじめて観測された。つまり n を励起分子、または励起子の濃度とすると

$$-dn/dt = \alpha n + \gamma n^2 \quad (34)$$

となる。ここで α および γ は、それぞれ励起分子の一分子のおよび二分子の消光過程の速度定数である。この式より

$$\frac{1}{n} = \left(\frac{1}{n_0} + \frac{\gamma}{\alpha} \right) e^{\alpha t} - \frac{\gamma}{\alpha} \quad (35)$$

となる。ここで n_0 は $t=0$ における励起分子の濃度である。 $1/n$ に対して $e^{\alpha t}$ をとれば直線関係が得られ切片より γ を求めることができる。 α は励起光を弱くした場合のけい光寿命の逆数である。Fig. 5 A, B にペリレン結

Fig. 5 A. ペリレン結晶のエキサイマー型けい光の減衰。上段、励起光が弱いとき。下段、励起光を強くしたとき。

Fig. 5 B. $1/n$ — $\exp(\alpha t)$. Fig. 5 A のペリレン結晶。

晶のエキサイマー型けい光の室温における例を示す³¹⁾。Fig. 5 A 上段は弱い光によるけい光の励起の場合で、指数函数的な減衰を示す。Fig. 5 A 下段は高密度励起の場合の減衰で、これを (35) に従ってプロットしたものが Fig. 5 B である。励起は窒素ガスレーザーでピーク出力は 20kW である。この場合 γ 値は $8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ と比較的小さいが、実際に見られるけい光寿命の変化はかなり顕著なものがある。励起状態間の相互作用については 4—(4) にくわしく述べる。

3. けい光の減衰測定

以上けい光の減衰に与える分子間相互作用の問題、およびその速度論について見て来たが、次に実際の測定について、その方法、問題点、およびこれらの方法を用いたいくつかの興味ある研究について述べよう。けい光寿命の測定は今日まで技術的な困難さのために他の方法によるけい光特性の研究に比べ、その普及がかなり遅れていたといえる。データーの集大成も少く、わずかに Birks らの総説と Berlman³²⁾ による著書がある程度である。しかしながら最近では光源、測定装置共に市販のものが各種出ようになり、この方面の研究も急速に発展してゆくものと考えられる。ナノ秒の領域でのけい光の指数函数的な減衰には位相法 (phase shift technique) があり非常に有効な手段を提供しているが、ここでパルス法に限って記すことにしたい。

(1) 光 源

ナノ秒光源³²⁾³³⁾³⁴⁾としては、紫外—可視光源として水素、重水素、窒素等の放電管および、赤外光源としてクリプトン等の放電管がある。これらの光源は広い波長領域が得られること、例えば重水素放電管は紫外部に連続的な波長依存性をもっていること、パルスのくり返し数が多くとれること等の特長をもっている。一方光が弱く、パルスの“切れ”がよくないという欠点もある。一方これらと逆の特徴をもったものにレーザーがある。ここでは窒素ガスレーザーについて述べる³⁵⁾³⁶⁾。このレーザーは尖頭出力が高く多くの色素レーザーを発振させることができるので、色素レーザーと組み合わせることによって可視—近赤外域の光源とすることができる³⁷⁾。またパルス巾も最も短いもので 0.7n sec が報告されている³⁸⁾。窒素レーザーの発振波長は 337 nm (窒素の second positive band, $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ の遷移) であり、くりかえしは約 1 kHz までとることができる³⁹⁾。筆者らの製作したレーザーは同軸型構造をとっている。Fig 6 に概略を示す。尖頭出力約 20 kW, くり返し約 20 Hz であり、

Fig. 6. 同軸型窒素ガスレーザーの構造。

パルス巾は約 $3.5n$ sec であってパルスの“切れ”はきわめてよい。これは、このレーザーにおいて励起状態の性質から反転分布が瞬間的にしかおこらない。いわゆる self-termining laser となっているためである。このレーザーはくり返し発振が可能であるために、後に述べるサンプリング法や光子計数法の光源として用いることができる点に特徴がある。この他に速い速度でのくり返しが不可能であるが高出力特性をもったパルスレーザーとしてはルビーレーザー（基本波 694 nm, 第二高調波 347 nm）、Nd³⁺ ガラスレーザー（基本波 1.06 μ m, 第二高調波 530 nm）などがある。レーザーの出現以来、応用する可能なナノ秒光源の種類も多くなっている。使用目的、測定の方法に応じて、光強度、波長、パルス巾、くり返し数等の条件の選択巾は広がって来ている。このような光源は自ら製作するのは多少の困難を伴うのが普通なので、けい光減衰測定の普及に大きな障害となっていたと考えられるが、この数年で上に挙げた光源のほとんどが市販されるようになっており、今後大いにこの方面の研究が普及し進展するものと期待される。

(2) オシロスコープによる方法

パルス法で最も簡明な測定方法は速い光電子増倍管とオシロスコープを組み合わせる方法であろう。オシロスコープとしてはサンプリングオシロスコープと高帯域オシロスコープとがあって、それぞれ特長がある。まずサンプリングオシロスコープは、ナノ秒以下の立ち上りでミリボルトの感度をもっている。この場合、くり返しパルスが必要で、ある定まった時間 $t=0$ から、 Δt 時間内の信号の大きさをパルスのくり返しごとに少しづつ時間を遅らせながら測定してゆくものである。 Δt の現象を 1–14 GHz の帯域巾でサンプルし、これを比較的遅いオシロスコープのブラウン管上に表示する。測定系を Fig. 7 に示す。1 GHz の帯域は 1 n sec に相当するからこの場

Fig. 7. サンプリングオシロスコープによるけい光寿命の測定。

合測定器としては充分速いといえる。また上のようにして得た時間変化をゆっくり X–Y レコーダー等へ描き出させる機能もあるので便利である。また手動掃引機構によって、任意の時刻 $t=t_1$ における信号をとり出すこともできる。したがって分光器の波長を変えることによって、時刻 t_1 における現象の波長依存性、つまり時間分解スペクトルを得ることも可能である。これについては後に触れることにしたい。この他オシロスコープではないが、サンプリングオシロスコープと似た原理に基いたものに、Boxcar 積分器がある。これは Δt の大きさが可変であり、また t_1 も任意に設定できるが、現在のところ時間分解能はあまり優れていないので 10 n sec 以下の時間変化を正確に測定することは不可能であるが雑音の大きな信号に対して、これを平均化する目的には有力である。くり返しのない一回だけの現象には広帯域のオシロスコープと接写撮影装置によって測定を行う。最近までこのような目的に合う速い（周波数帯域 1 GHz）オシロスコープには 10 V の入力が必要としており、けい光寿命の測定には適していなかった。しかし最近では周波数帯域 500 MHz でミリボルトの感度を有するものが現われたので、今後多くの場合充分の精度をもって、けい光寿命の研究に使用できることになった。この方法は最も簡単であることもあって大いに普及するものと考えられる。

(3) 増倍管ゲート方式

微弱な発光を高速度で検出するには光電子増倍管を用いるのが最も適しているが、増倍管中を走行する電子がアノードに到着する時間にばらつきがあって、充分鋭いパルス光が入った場合においても出力には時間的な巾

が生ずる。これを transit time spread といい、時間分解能に限界を与えている。この難点がある程度解決するものが、Bennett によって最初に行われた方法³⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾である。増倍管の各ダイノードを遅延ケーブルで結合して、カソード側より負の数百Vの鋭いパルスを与え、このパルスがダイノードを進行して行くのに同期した光電子のみを増巾してゆく。したがってこのダイノードに与えられた電圧パルスより速すぎる光電子や遅すぎるものは増巾されない。時間分解能としては、 $1\sim 2n$ sec が得られる⁴¹⁾。この方法は光源パルスに対してダイノードへの電圧パルスを variable delay を用いれば前に述べたのと同じようにサンプリング方式とすることができレコーダー上にナノ秒の減衰過程を記録することができる。また遅延時間を固定して、時間分解スペクトルを得ることもできる。

またこれとは別に光電子増倍管の光電面とダイオードの間にグリッドを入れて制御する方法も考えられており⁴²⁾、時間分解能もかなり高いが、増倍管が高価なため現在あまり普及していない。

(4) 像変換管 (Image Converter Tube) を用いる方法

けい光物質と光電子増倍管の間に像変換管 (Image converter tube) を用いる方法である。この方法ははじめ Dreeskamp⁴³⁾ らによってX線パルスを用いて行われたが、Yguerabide³⁹⁾ は高圧水素放電管を光源とする系について測定を行った。その原理図を Fig. 8 に示す。けい光は閃光光源と可変遅延線を通して同期した像変換管のフォトカソードによって光電子に変換され、光電子は偏向板で掃引されて管の反対側にあるけい光スクリーンにあたって発光する。偏向板の電圧の立ち上りは $1n$ sec 程度である。このゲートパルスはある時間 t と $t + \Delta t$ の間の光電子をサンプルし、また時間掃引することができるから、前に述べたサンプリング法と同じ原理で動作することになる。時間分解能はビームの直径、掃引速度等によって定まるが、この場合 transit time spread は非常に小さく、全体としての分解能は $0.1n$ sec 以下と推定されている³⁹⁾。小型の水素放電管を用い、試料の前後に分光器を配置していることから考えて、この系の感度はかなり高いものと考えられる。

最後に Yguerabide はくり返しのデーターを (Analog-to-Digital Converter) 系に導入して、シグナルの平均化を行っている。けい光スクリーンのたて軸を時間軸にとり、横軸を波長軸にとるようにすれば、一枚の写真の上に時間分解スペクトルが撮影できる。これは後に

Fig. 8. 像変換管によるけい光寿命測定法。

述べる $S_1 \rightarrow S_n$ 吸収スペクトルの研究で用いられた。

(5) 光子計数法

次にあらゆる方法の中で最も感度が高くまた精度もよい方法として光子計数法 (Single-Photon Method) がある。ある基準の時刻 $t=0$ に対して、けい光として出される一ケの光子を光電子増倍管に受光して、その $t=0$ に対する遅れ時間 t を time-to-amplitude converter (TAC) 回路で電気的なパルスの大きさに変換して、これを波高分析器で記録蓄積する。このようなサイクルを多数回 (数千回～数 10 万回) くり返して、その結果統計的平均としてけい光の減衰が得られる。原理を Fig. 9 に示す。

この装置の最も大切な所は TAC 回路である。この回路はまず start パルスを受けて時間の掃引をはじめるが、このパルスは実験の方法によって光源の駆動パルス、光源の光、あるいはけい光のパルスの何れでもよい。掃引を行っている間にけい光の一光子を計数する光電子増倍管より stop パルスを受けると掃引を止める、そして $(t_{\text{stop}} - t_{\text{start}})$ に相当する電圧を発生させる。この回路の時間分解能は大へんよく、例えば Ortec 437A では約 $10p$ sec である。この電圧は波高分析器の相当するチャンネルに入力される。このようにして蓄積されたデ

Fig. 9. 光子計数法によるけい光寿命測定の実験結果。

Fig. 10. 光子計数法のブロック図。TAC: time-to-amplitude converter, CFPHT: constant fraction pulse-height timing, ACC: analog-to-digital converter, MCPHA: 波高分析装置。

ーターはブラウン管に表示される他、紙テープ、X-Y プロッター、X-Y レコーダー、タイプライター等に出すことができる。一例としてここでは筆者らの研究室で行っている方式のブロックダイアグラムを Fig. 10 に示す。ここでは光源の光を RCA 8850 光電子増倍管に fiber glass を通して導入し、TAC を start させる方法をとっている。

光子計数に用いる光電子増倍管は高い増巾率をもち、速い立ち上がり時間をもったものでなければならない。又、暗電流を減少させるために $0^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$ に冷却するとよい結果を与える。

次に大切なことは、光電子増倍管と TAC の間に適当な波形整形回路と discriminator を入れることである。光電子増倍管の光電面における光電子の放出およびその後各ダイノードにおける電子放出過程が本来大きなばら

つきをもった現象であるために出力のピークの高さに大きな巾をもっている*。又、熱電子放出等による dark pulse も大きな巾をもっており、一光子計数による出力の小さいものは dark pulse の内の大きなものより小さなこともありうる。したがって信号を適当なレベルに切る必要がある。また、discriminator のレベルを正しく選ぶことによって S/N 比の改善ができる。

さらに TAC の stop パルスも光電子増倍管出力のパルスの高さや形によらず一定に動作させる必要がある。このための方式はいくつかあるが、二つの基本的な方法は (i) constant amplitude discriminator——ある一定の電圧をこえる点をもって時間の基準とするもの (Fig. 11 A) と (ii) constant fraction discriminator——入力パルスのある定められたしかも一定の割合となる点をもって基準とするもの (Fig. 11 B) とがある。(i) にも実際の改良方法はいろいろあるが、Fig. 11 A に示した単

Fig. 11. 光子計数法における timing 法, (A) Leading-edge timing, (B) Constant fraction of pulse-height timing.

* もっともよい光電子増倍管でも、一光子に相当する出力は 3~1 の巾をもっておりそうでないものは通常約 10~1 の巾をもっている。

純な例では入力パルスの高さによって基準の時刻が大きく変化することが分る。(ii) では実際には入力パルスを二分し、一方を遅延し、他方を減衰させ、この両者を加えて、bipolar パルスを作りこれが0と交る点をもって時間の基準とする。この方法ではパルスの高さによる時間のずれはなくすることができる。

光子計数法では一回の光パルスに対して1ケの光電子放出に対応しなければならない。stop チャンネルに2ケ以上の光子が同時に入るとけい光の減衰は正しい形を与えない。したがってこの点を十分に満足させるためには光パルスの利用率を5~20%に限定するのが普通である。

光子計数法では、single-channel analyser で t と $t+Δt$ の時間のみを選択し、波高分析装置をいわゆる multiscaling mode で用いることによって時間分解スペクトルの測定を行うこともできる。

なお光子計数法でけい光寿命の測定を行うための電子回路は全て原子核実験用に市販されている回路の組み合わせで間に合うものばかりである。また最近光源も組み合わせたものも市販されるようになった。

4. ナノ秒パルスを用いたいくつかの研究

ここでは以上述べたような各種の方法を用いて行われているいくつかの研究例について述べたい。

(1) 微弱なけい光寿命の測定

分子の励起エネルギーの無輻射遷移は結晶中又は溶媒中では格子振動や溶媒と分子の相互作用によって非常に複雑化している。したがって、純粋に分子内の問題として研究するには励起状態の寿命の間に分子間の衝突がないような充分稀薄な状態(孤立分子の状態)で測定しなければならない。このような系では発光も極めて弱いで、従来の方法では測定できない。これを解決する方法は二つあり、一つはパルスレーザーを用いて光源の強度を大きくすることで、他はここに述べる光子計数法を用いて測定感度を上げることであり、この二つの研究法が極めて最近に応用されている。前者の方法は5.で述べることにする。後者の研究ではベンゼン孤立分子⁴⁰⁾について行われている。光源は重水素放電管で0.75 m 分光器で励起波長を細かく分光し、 S_1 の22の異った振動数単位を個別に励起し、そのけい光寿命を測定している。各単位で光化学反応を含む無輻射遷移が詳しく研究されている。ここで注目すべきことは、無輻射遷移の速さは S_1 の最低振動単位、 S_1 ($v=0$) から励起エネルギーを上げるにしたがって少しづつ速くなるが、これは振動量子の

上昇に伴って振動によるエネルギーの緩和が速くなるというこれまでの理論を裏づけていることである。実験的に興味深いことは、尖頭出力が余り高くないナノ秒光源の光を高い分解能の分光器(0.75 m の分光器の4次光を使用)を用い、且つ、0.006 torr の気圧のけい光寿命を測定することができたことであろう。光子計数法は今後無輻射遷移の研究や禁制遷移の研究に大いに用いられるものと期待される。

光子計数法を用いてけい光寿命を測定した例は他にもいくつか報告されているが、粒子線でシンチレーターの寿命を報告したものがある⁴⁵⁾。この場合スチルベンのけい光寿命をピークからの強度が 10^{-6} に達するまでの大へん広い強度範囲について測定してこの間に二つ以上の寿命が存在することを見出している。

(2) 時間分解けい光スペクトル

二つの寿命のけい光スペクトルまたは時間的に変化しているスペクトルが部分的に重っている場合、その寿命または時間変化の違いを利用してこれらのスペクトルを時間的に分解するものである。このようにすることによって二つのけい光状態の動的な挙動を研究することができる。一般にけい光強度は

$$I_F = \int d\nu \int F_\nu(t) dt \quad (36)$$

で表わされる。ここで $F_\nu(t)$ は波数 ν でのけい光の時間変化である。 $F_\nu = F_\nu^{t_0} \exp(-(t_0-t)/\tau)$ で表わされるとすると

$$I_F = \tau \exp(t_0/\tau) \int F_\nu^{t_0} d\nu \quad (37)$$

となる。ここで注目すべきことは I_F が τ に比例することであり、したがって τ の小さなものは定常光励起によるけい光スペクトルでは τ の大きなものに比較して小さく表われることである。一例としてペリレン結晶のエクサイマー型けい光と格子欠陥からのけい光を Fig. 12 に示す⁴⁶⁾。前者はけい光のピークが $\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$ あり寿命 91 ns であり、後者はピークが 19000 cm^{-1} 寿命が 8 ns であり寿命の違いが10倍以上である。したがって、Fig. 12 に見られるように定常光の励起では格子欠陥のけい光はエクサイマー型けい光のすそにかくれて観測されないが、時間分解スペクトルでははっきり観測されている。また逆に欠陥からの発光が充分減衰した後のけい光スペクトルはエクサイマー型発光の正しい形を与えている。

次に時間的に変化するスペクトルの例としてすでに2—(3)で述べたエクサイマーについて Fig. 13 に示す²⁴⁾。

Fig. 12. 時間分解けい光スペクトル。ペリレン結晶, 77°K.

Fig. 13. 時間分解けい光スペクトル。ピレン溶液, 3.2×10^{-3} M, 溶媒シクロヘキサン.

励起直後にはピレンモノマーのけい光が 390 nm 付近に現われる。時間と共にこれが消費され、エキサイマーのけい光が 460 nm 付近に生長してゆくことがよくわかる。

この他に時間分解のスペクトルは励起状態で溶媒を含めた系の電荷移動錯体の構造変化⁴⁷⁾, 励起分子の回転によるエネルギー緩和過程の研究⁴⁸⁾などに欠せない手段となっている。

(3) レーザーフォトリシス法による一重項励起分子および短寿命反応中間体の研究

すでに 1. で一般的に述べたように充分短く、高い光強

度をもった光源を応用することによって、非常に高濃度の励起分子、または反応中間体を作ることができる。したがってこれらの化学種の吸収スペクトルが測定できた同時にその動的挙動を追求することができる。このような研究をナノ秒で行うことができるようになったのは、励起光源としてレーザーが用いられるようになったため²⁾, これまでのマイクロ秒に限られた研究をさらに短い時間領域に広げることができた。これは研究の考え方としては従来の閃光法と全く軌を一にするものであるが、特にレーザーフォトリシスと呼ぶことが多い。

ナノ秒領域でこの種の実験を行うには、励起光源と分光用連続光源 (モニター光源) の時間一致をどのようにして得るかが問題となる。モニター光源は必要な測定時間内で、分光写真を撮る等、測定するために充分強力な光でなければならない。これを解決する一つの方法はレーザー光による気体の絶縁破壊を利用するもので、Navak と Windsor⁴⁹⁾ が最初に成功した。Fig. 14 に示

Fig. 14. Novak と Windsor によるレーザーフォトリシスの装置.

すように Q スイッチルビーレーザー (パルス巾 30 n sec, 出力 200 MW, 波長 694 nm) からの光を非線型素子結晶に通して第二高調波 (347 nm, 出力 5 MW) を発生させた後、これをプリズムで基本波と分離する。前者を試料の励起光源とし、後者を気体のセル中にレンズで集光し、光のもつ電場によって気体を絶縁破壊させてスパーク光を発生させ、これをモニター光源とする。この光源は励起光とナノ秒の範囲で完全に同期した光となる。スパーク光の持続時間は気体の種類によって種々変えることができ、例えばキセノンでは 1 μ sec 以上、アルゴン約 200 n sec, 酸素約 30 n sec 等である。モニター光源を分光器で分光写真を撮るか、あるいは像変換管を用いて、動的挙動を観測することができる。このような方法で芳香族有機化合物コロネン (けい光寿命約 300 n sec)

の一重項励起状態の吸収スペクトル ($S_1 \rightarrow S_n$ 吸収スペクトル) がはじめて観測された。

その後 $S_1 \rightarrow S_n$ 吸収スペクトルの研究は数多く行われるようになり、励起光源としてはルビーの他に Nd^{3+} ガラスレーザーの第四高波 (265 nm)、窒素ガスレーザー (337 nm) などが用いられ、又電子線パルスによる励起も行われている。またモニター光源としてはレーザー光の一部を使って励起する色素のけい光やキセノン閃光光源なども用いられている。特殊なものとしては、試料からのけい光の再吸収を用いる方法もある。

これらの方法で $S_1 \rightarrow S_n$ 吸収スペクトルが測定された例は、ベンゼンおよびそのメチル置換体⁵⁰⁾⁵¹⁾、ナフタリン⁵²⁾⁵³⁾、アントラセン⁵⁴⁾⁵⁵⁾、フェナントレン⁵⁶⁾、ピレン⁵⁶⁾⁵⁷⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾をはじめとする多環芳香族化合物⁴⁹⁾⁵³⁾⁵⁶⁾、電荷移動錯体⁵⁵⁾⁶⁰⁾、エキサイプレックス⁶¹⁾、色素⁶²⁾等多数に上っている。

多環芳香族化合物でえられた興味ある結果の一つは、けい光寿命、 $S_1 \rightarrow S_n$ 吸収の減衰、($T_1 - T_n$) 吸収の立ち上りが実験誤差の範囲で一致することであり、通常の溶液状態では三重項状態は最低励起一重項状態より無輻射遷移によって形成されるということを示しているものと考えられる (後に述べるようにベンゾフェノンの場合、ピコ秒パルスによる実験では異った様相を呈する)。またベンゼン⁵⁰⁾ では光化学反応にもとづく短寿命の反応中間体の吸収も見出されて興味深い。強い電荷移動錯体の電荷移動励起平衡状態においては、(電子供与体)⁺ (電子受容体)⁻ という構造に近い極性の大きな状態であると考えられるが、実際にトルエン-テトラシアノベンゼン系の $S_1 \rightarrow S_n$ 吸収スペクトルでは、テトラシアノベンゼンアニオンの吸収とほぼ一致するスペクトルが得られた⁶⁰⁾。

(4) 高密度励起状態

2-(5) において述べたように、強力なパルス光源を用いて励起状態または励起子を数多く作り出すことによって、励起状態の化学種の間にいろいろな意味における相互作用が大きくなってゆき、これが原因となってけい光の減衰やスペクトルに変化を与えることが予想される。このような例として相互作用によるけい光の消光がある。これは二つの励起状態の分子が相互作用して、一つは基底状態に戻り、他は2倍の励起状態のエネルギーを得てイオン化するという一種の Auger 過程であると考えられている。この現象は溶液中の励起分子に関しても⁶³⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾、結晶中の励起子に関しても³⁰⁾⁸¹⁾⁶⁶⁾、広く一般に見出されている。この相互作用には少なくとも二つの

過程が含まれており⁶⁷⁾⁶⁸⁾、(i) 励起子がある相互作用半径内に入るための励起子移動の過程と (ii) 相互作用によって消光する過程であるが、通常 (i) が律速段階であるので^{*}、速度論的な研究によって励起子移動の機構を研究することが可能である⁸¹⁾。例えばピレンやペリレン (結晶中で分子面を重ねるような二量体的構造になっており、最低の励起子準位は二量体特有の電子状態と帰属され、この準位と基底状態の電子的結合は弱い) においては、 γ 値の絶対値は小さい。また γ 値には明らかな温度変化が見られ、活性化エネルギーが求められる。このことは二量体的な準位の励起子が局在励起子となっており、励起子移動を比較的小しにくい状態となっていることを意味している。励起子移動の際には格子振動の助けを必要とし、そのために活性化過程が存在する一種のホッピング機構となっている。一方アントラセンでは結晶中で単量体的であって、励起子準位と基底状態との間の電子的結合も強いので励起子移動は大へんおこしやすい。この系での γ 値はピレン、ペリレン系より3桁ほど大きく、また 4°K から室温までの温度範囲で $\gamma \propto T^{-n}$, $n=0.5$ の関係を示す⁶⁹⁾。このことは励起子移動がいわゆるバンド的機構でおこっていることを示し、温度変化は励起子移動がフォノンによって散乱されていることを示している。これらの結果は今日迄行われてきた不純物を用いた励起子移動の研究と矛盾しない上に、不純物の様々な影響による本質的なあるいは実験上の困難を除去できる励起子移動の新しい研究法として期待できる。

高密度励起状態における分子間相互作用の他の例は励起状態において基底状態よりも分子の双極子モーメントが著しく大きくなる場合、例えば弱い電荷移動錯体 (双極子モーメントは基底状態、励起状態でそれぞれ 0 および約 10 D である) が挙げられよう。大きな双極子モーメントをもった励起子が至近距離に存在するので、双極子相互作用によって全体的な電子状態が変化することが期待され、スペクトルに影響を与えるものと考えられる。ナフタリン-テトラシアノベンゼン錯体においてこのような変化に対応するものと思われるスペクトルの変化が観測されている⁶⁶⁾。励起子間に束縛力が存在する場合には、二つの励起子の結合による「励起子分子」が存在することがいくつかの無機化合物において知られている。

* Choi 67) によればアントラセン結晶では (ii) の過程の速さは $\sim 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ である。

5. ピコ秒パルスを用いた研究

レーザーによるピコ秒⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾⁷³⁾パルスの発生は最近の大きな進歩であり、ピコ秒パルスを分子分光学的研究にどのように応用してゆくかは今後の大きな研究課題となるであろう。前にも述べたように複雑な分子の高い電子的な励起状態および電子的にも振動的にも励起された状態のエネルギー緩和過程は非常に速い過程であり、ピコ秒パルスの発見までその直接観測は不可能であった。

ピコ秒領域ではけい光などの動的なふるまいを電気的な方法で測定することは困難であり、現在のところ高速フォトダイオードとオシロスコープの組み合わせでは約100 p sec の追従が限度である。したがってピコ秒パルスの観測には物質の非線型の性質を利用して間接的な相関をとる方法がとられている。詳しい方法は総説⁷²⁾にゆずり、ここでは実際の研究の中から例をとって記述しよう。

超高速無輻射遷移の研究をピコ秒パルスによって行うことは、Rentzepis⁷⁴⁾ によればはじめて行われた。その後も引き続いていくつかの研究が行われ、これに関する総説も出ている⁷⁵⁾。

まずはじめにピコ秒領域におけるけい光寿命の測定がどのように行われるか述べよう⁷⁶⁾。これは光ケルセル遅延光学系を用いた一種のサンプリング法で、その原理を Fig. 15 に示す。光ケルセルは光の電場で瞬間的にケル

Fig. 15. 光ケルセルシャッターによるピコ秒けい光寿命測定法。

効果をおこさせ、その間だけクロスポーラライズした光路を“開く”一種のシャッターである。このシャッターを開く時間を少しづつ遅らせながらけい光強度を測定すればピコ秒パルスによって励起されたけい光寿命が測定できる。Fig. 16 にその結果を示す。このようにして $10^{-11} \sim 10^{-12}$ sec 程度のいくつかの色素のけい光寿命が測定されている。

次にアズレン分子の無輻射遷移の研究について述べよう⁷⁴⁾。まず Nd^{3+} ガラスレーザーによって得られる基本波 (ω_1 , 波長 1.06 μm) と高調波 (ω_2 , 530 nm) を分散媒 (ジブロムベンゼン) セル中に導くと光の振動数が異なる

Fig. 16. ピコ秒パルスによるけい光寿命測定結果。色素は DDI。点線は用いたレーザー光の高調波に対する応答。実線は色素に対するものでこれより求めた寿命は 14 ± 3 p sec。

めに ω_1 が先行し、 ω_2 が遅れる。これを反射鏡を内蔵した色素セル中に導くと、基本波は鏡で反射して遅れてくる高調波と衝突する。ここで色素に二光子吸収がおりけい光が発するため二つの励起パルスの光強度の積に対応するけい光のスポットが生じる。これを写真撮影して、スポット巾を測定すれば、もとの光パルス巾がわかる。この研究の場合これは 2 p sec であった。Fig. 17A) ここでアズレン溶液について同じ実験を行う。アズレンは S_1 からけい光は出さない（非常に弱くて通常観測されない）(Fig. 18)。したがって ω_1 と ω_2 が衝突したところでは S_2 を励起でき発光がおこるが、この発光のスポットの形は ω_2 のエネルギーに相当する状態、この場合には $S_1(v=4)$ の寿命 (τ_{nr}) に依存する。 ω_2 が溶液中を通過してゆく際 $S_1(v=4)$ を励起するが、 $v=3, 2$ と

Fig. 17. ピコ秒パルスによるけい光スポットのデンストメーターによるトレース。(A) ジフェニルシクロペンタジェンによるトレース、(B) アズレンによるトレース。

Fig. 18. アズレンのエネルギー準位.

緩和してゆく有限の時間内に ω_1 と衝突するものは S_2 に励起されてけい光を発する。したがってけい光は広がって見える (Fig. 16 B)。もし $\tau_{nr}=0$ であればけい光のスポットは Fig. 16 A のようになるはずである。けい光の広がりの中から $S_1(v=4)$ の振動緩和時間は約 7.5 p sec と測定された。

最後にベンゾフェノンにおける無輻射遷移の速さの実測について述べよう⁷⁶⁾。溶液中のベンゾフェノンのりん光の量子収率はほぼ1でありけい光は通常観測されない。いま測定装置の限界を考えてけい光の量子収率が $\leq 5 \times 10^{-6}$ とすれば、吸収強度より求めた自然寿命は約 10^{-6} sec であるから、 $S_1 \rightarrow T_1$ の無輻射遷移の速さは $\leq 5 \times 10^{-11} \text{ sec}$ となって、これまでの方法ではとうてい直接観測することはできないわけである。これを求めた実験について少し詳しく述べると (Fig. 19)、先ず第一にルビーレーザーの高調波 (2ω , 28800 cm^{-1} , 4 p sec) と誘導ラマン光 (ω' , $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) を用いて、それぞれ $S_1(v=2)$ および $S_1(v=0)$ の振動モードを励起する。第二にモニター用ピコ秒パルスとしては S_1 の励起準位から S_2 へ励起することができるが $S_0 \rightarrow S_1$ を励起しない光を用いる。そして第一のパルスで準位が励起されているところへ、第二のパルスが到着するようにする。したがって、第二のパルスの到着時間を少しずつ変えて、これが励起された準位に吸収される大きさ (吸収強度) を測定すれば、励起準位の減衰を直接測定したことになる。結局 $S_1(v=n) \rightarrow T$ の速さを求めることになる。結果は $S_1(v=0) \rightarrow T$ が $\sim 2 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$, $S_1(v=2) \rightarrow T$ の速さが $\sim 5 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ となり予想通り非常に速い過程であることがわかった。この結果は励起の振動準位が高く

Fig. 19. ベンゾフェノンの無輻射遷移速度の実測.

なるほど (振動量子の数が増えると) 無輻射遷移の速さが増すというこれまでの考え方にあわないように考えられる。しかしながらこの分子の場合 $v=2$ と 0 の二つの領域での無輻射的な結合の強さ、 $S_1(v=0) \rightarrow T_1$ のエネルギー差、Franck-Condon 因子の違いなどの条件によってこのような場合もおこりうるものがモデル計算によって示された⁷⁷⁾。この他ベンゾフェノン気体の孤立分子系では $S_1 \rightarrow S_0$ のけい光を見出されたこと、けい光寿命の測定と二つの減衰が見出されたこと、けい光寿命の 10^{-4} torr までの圧力依存性等々の観測によって、無輻射遷移の性質についてくわしい知見が得られるようになり、この方面の研究は飛躍的に発展しつつある。

おわりに

以上、ナノ秒およびピコ秒の領域における励起分子のふるまい、測定方法などについて概観したが、この領域は従来限られた専門家のみの世界であり、ナノ秒のけい光寿命の測定を比較的手軽におこなえるようになったのは極く最近のことである。またここ 10 年の技術の進歩はまことに目覚ましいものがあり、その普及もまた著しい。今後この方面の研究が増々発展することを願って小稿を終ることにしたい。

参 考 文 献

- 1) J. B. Birks and I. H. Munro: *Prog. Reaction Kinetics*, Vol. 4, p. 239 (G. Porter, ed.) Pergamon, London (1967).
- 2) 吉原: 科学, **39** (1969) 527.
- 3) W. R. Ware: *Creation and Detection of the Excited States* (A. A. Lamola, ed.), Vol. A, p. 213, Marcel Dekker, New York (1971).
- 4) G. Porter, Proc. Roy. Soc. London, **A200** (1949) 284.
- 5) B. R. Henry and M. Kasha: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **19** (1968) 161.
- 6) J. Jortner, S. A. Rice and R. M. Hochstrasser: *Advan. Photochemistry*, **7** (1969) 149.
- 7) 安積: 分光研究, **20** (1971) 309.
- 8) Th. Förster: *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen (1951).
- 9) S. J. Strikler and R. A. Berg: *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 814.
- 10) N. Mataga and Y. Murata: *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3144.
- 11) T. Kobayashi, Y. Yoshihara and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44** (1971) 2603.
- 12) 又賀: 分子科学講座 **11**, 59, 共立出版 (1966), 応物 **38** (1969) 773.
- 13) M. Windsor: *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 2, 345, Interscience, New York (1965).
- 14) R. G. Bennett: *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3037.
- 15) M. Yokota and O. Tanimoto: *J. Phys. Soc. Japan*, **22** (1967) 779.
- 16) J. B. Birks and S. Georgiou: *S. J. Phys.*, **B1** (1960) 958.
- 17) M. Inokuti and F. Hirayama: *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 978.
- 18) R. M. Noyes: *Prog. Reaction Kinetics* (G. Porter, ed.), Vol. 1, 129, Pergamon, New York (1961).
- 19) Th. Förster and K. Kasper: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **1** (1954) 19; *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **59** (1955) 977.
- 20) H. Leonhardt and A. Weller: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67** (1963) 791.
- 21) 又賀: 分光研究, **18** (1969) 82.
- 22) J. B. Birks, D. J. Dyson and I. H. Munro: *Proc. Roy. Soc., London*, **A275** (1963) 575.
- 23) W. Ware and H. P. Richter: *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 1595.
- 24) K. Yoshihara, T. Kasuya, A. Inoue and S. Nagakura: *Chem. Phys. Lett.*, **9** (1971) 469.
- 25) N. Mataga, T. Okada and K. Ezumi: *Mol. Phys.*, **10** (1966) 203.
- 26) A. Weller: *Prog. Reaction Kinetics* (G. Porter, ed.), Vol. 1, 188, Pergamon, New York (1961).
- 27) W. R. Ware, P. R. Shukla, P. J. Sullivan and R. V. Bremphus: *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 4048.
- 28) K. Hirota: *Z. Physik. Chem. N. F.*, **35** (1962) 222.
- 29) A. Matsuzaki, K. Yoshihara and S. Nagakura, 分子構造討論会 (1972).
- 30) A. Bergman, M. Levine and J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.*, **18** (1967) 593.
- 31) A. Inoue, K. Yoshihara and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45** (1972) 1973.
- 32) I. B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd. ed., Academic Press, New York (1971).
- 33) J. Yguerabide: *Rev. Sci. Instr.*, **36** (1965) 1734.
- 34) L. Hundley, T. Coburn, E. Garwin and L. Stryer: *Rev. Sci. Instr.*, **38** (1967) 488.
- 35) M. Geller, D. E. Altman and T. A. DeTemple: *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 3639.
- 36) 井上, 吉原, 長倉, 粕谷, 箕曲, 小林, 霧田: 理研報告, **47** (1971) 40.
- 37) H. P. Broida and S. C. Haydon: *Appl. Phys. Lett.*, **16** (1970) 142.
- 38) K. G. Ericsson and L. R. Lidholt: *Appl. Opt.*, **7** (1968) 211.
- 39) T. Kasuya and D. R. Lide Jr.: *Appl. Opt.* **6** (1967) 69.
- 40) R. G. Bennet: *Rev. Sci. Instr.*, **31** (1960) 1275.
- 41) 南: 応物, **36** (1967) 676; 南, 内田, 藤田: 応物, **37** (1968) 34; 南, 内田: 応物, **38** (1969) 789.
- 42) T. E. Sisneros: *Appl. Opt.*, **6** (1967) 417.
- 43) H. Dreeskamp and M. Burton: *Phys. Rev. Lett.*, **2** (1959) 45.
- 44) K. G. Spears and S. A. Rice: *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 5561.
- 45) L. M. Bollinger and G. E. Thomas: *Rev. Sci. Instr.*, **32** (1961) 1044.
- 46) A. Inoue, Y. Yoshihara, T. Kasuya and S. Nagakura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45** (1972) 720.
- 47) K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka: *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** (1971) 3287.
- 48) W. R. Ware, S. K. Lee and P. Chow: *Chem. Phys. Lett.*, **2** (1968) 356.
- 49) J. R. Novak and M. W. Windsor: *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 3075; *Science*, **161** (1968) 1368; *Proc. Roy. Soc. London*, **A308** (1968) 95.
- 50) R. Bonneau, J. Jousset-Dubien and R. Bensasson: *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 353.
- 51) R. Cooper and J. K. Thomas: *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 5097.
- 52) R. Bonneau, J. Faure and J. Jousset-Dubien, *Chem. Phys. Lett.*, **2** (1968), 65.

- 53) J. K. Thomas, J. Chem. Phys., **51** (1969) 770.
54) D. S. Kliger and A. C. Albrecht: J. Chem. Phys., **50** (1969) 4109; **53** (1970) 4059.
55) C. R. Goldschmidt and M. Ottolenghi: Chem. Phys. Lett., **4** (1970) 570.
56) G. Porter and M. Topp: Nature **220** (1968) 1228; Proc. Roy. Soc. London, **A315** (1970) 163.
57) Y. Nakato, N. Yamamoto and H. Tsubomura, Chem. Phys. Lett., **2** (1968) 57.
58) C. R. Goldschmidt and M. Ottolenghi: J. Phys. Chem., **74** (1970) 2041.
59) M. F. M. Post, J. Langelaar and J. D. W. Vanvoorst: Chem. Phys. Lett., **10** (1971) 468.
60) H. Masuhara and N. Mataga: Chem. Phys. Lett., **6** (1970) 608.
61) R. Potashnik, C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi and A. Weller: J. Chem. Phys., **55** (1971) 5344.
62) A. Müller: Naturforsch., **23a** (1968) 964; A. Müller and Pflüger: Chem. Phys. Lett., **2** (1968) 155.
63) C. R. Goldschmidt, Y. Tomokiewicz and I. B. Berlman: Chem. Phys. Lett., **2** (1968) 520.
64) H. Masuhara and N. Mataga: Chem. Phys. Lett., **7** (1970) 417.
65) T. Kobayashi, K. Yoshihara and S. Nagakura: Mol. Phys., **21** (1971) 573.
66) K. Yoshihara, A. Inoue and S. Nagakura: Chem. Phys. Lett., **13** (1972) 459.
67) S. I. Choi: Phys. Rev. Lett., **19** (1967) 358.
68) J. Jortner: Phys. Rev. Lett., **20** (1968) 244.
69) A. Inoue, K. Yoshihara and S. Nagakura: 分子構造討論会 (1972).
70) A. J. DeMaria, W. H. Glenn, Jr., M. J. Brienza and M. E. Mack: Proc. IEEE, **57** (1969) 2.
71) 霜田: 日本物理学会誌, **25** (1970) 584.
72) 矢島: 物性, **11** (1970) 671.
73) 霜田, 矢島: 量子エレクトロニクス, 上巻, p. 185. 裳華房 (1972).
74) P. M. Rentzepis: Chem. Phys. Lett., **2** (1968) 117.
75) P. M. Rentzepis: Photochem. Photobiology, **8** (1968) 579; ibid. Science, **169** (1970) 234; P. M. Rentzepis and M. M. Malley: Ann. New York Acad. Sci., **168** (1970) 589; ibid., J. Luminescence, **1, 2** (1970) 448; P. M. Rentzepis and C. J. Mitschel: Anal. Chem., **42** (1970) 20A.
76) M. A. Duguay and J. W. Hansen: Optics Comm., **1** (1969) 254; ibid., Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 192.
77) G. E. Busch, P. M. Rentzepis and J. Jortner: Chem. Phys. Lett., **11** (1971) 437; ibid., J. Chem. Phys., **56** (1972) 361.
78) A. Nitzan, J. Jortner and P. M. Rentzepis: Chem. Phys. Lett., **8** (1971) 445.