レーザー解説

溶液、液体の光イオン化と励起エネルギー緩和
——ピコ秒レーザーによる研究——

平田 善則*・宮坂 博*・又賀 昇*

(1984年2月7日 受理)

Photoionization and Excited States Relaxation Processes
in Solutions and Pure Liquids
——Picosecond Laser Photolysis Studies——

Yoshinori HIRATA*, Hiroshi MIYASAKA* and Noboru MATAGA*

(Received February 7, 1984)

1. はじめに

光励起によって起る分子からの電子放出(光イオン化)や光励起分子と他の分子の間の電子移動とそれに続いて起る電荷分離過程(光イオン解離)が光と物質の相互作用, 光化学反応の最も重要な基本過程の一つであり, 光化学と種々の関連分野, すなわち, 放射線化学, 光生物学, レーザー工学等々……との接点でもあることは言うまでもないが, この問題に関する一つの新しい展開が, ピコ秒レーザー励起による時間分割スペクトルの定量的測定やピコ秒レーザー誘起光電導測定等によって可能になってきた。

溶液の光イオン化, すなわち溶液中の溶質分子の励起状態から溶媒への電子放出は, 古くから調べられている問題であるが, 後に述べるように, イオン化の際の溶媒との相互作用が, 種々複雑な様相を呈し, かつ関連諸過程は高速及至超高速であって, 不明な点が多く, ピコ秒~数ナノ秒領域の定量的測定が可能になったこと

によってはじめて解明されつつある。

次に, ピコ秒過渡吸収スペクトルの測定に用いるレーザー光パルスの尖頭出力は非常に高く, 容易に多光子過程等の非線型現象が起る。これは, 単に溶液中の溶質分子を励起してその過渡吸収スペクトルを測定するという場合には, 多光子過程による溶媒の励起等はその目的にとっては防害となる。しかし, 逆にこれを用いて種々の純液体を多光子励起し, そのイオン化過程や励起状態の動的挙動をピコ秒の時間分解能で直接調べることができる。このような純液体の励起状態, 特に可視, 近紫外部にあまり吸収のないような系, の研究は, 従来ナノ・ピコ秒パルスラジオリシスによって行われているが, ピコ秒レーザー多光子励起はこれに対する一つの新しい方法でもあり, パルスラジオリシスとの比較は興味深い問題である。また近紫外部のレーザー光の多光子励起に相当する高い励起状態への直接励起は SOR 光によっても可能であるが, 現在の所, これによってピコ秒の時間分解

* 大阪大学基礎工学部 (〒560 豊中市待兼山町1-1)

* Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University (1-1, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560)

能で動的挙動を調べるわけにはいかない。

ここでは、以上のような問題、特に溶液の光イオン化、純液体の多光子励起等について筆者等が最近行っているピコ秒レーザーによる研究を中心に関連した問題を若干まとめさせていた。

2. 極性溶媒中の低イオン化電圧アミンの一光子イオン化

液相では溶媒和等の相互作用によりイオン、電子が安定化されるためにイオン化に必要なエネルギーが気相で測定されるイオン化ポテンシャルに比べ小さくなることが知られている。すなわち、溶液中でのイオン化エネルギー、 I は次式のように与えられる。

$$I = I_g + P_+ + V_0 \quad (1)$$

但し I_g 、 P_+ はそれぞれ気相のイオン化ポテンシャル、溶媒の配向による正イオンの安定化エネルギーである。また V_0 は溶液中の電子の伝導帯のエネルギーを示す。無極性溶媒中では、励起波長を変えて光電流を測定することから I が直接的に求められる。 V_0 の値もいくつかの溶媒について測定されており、 P_+ は正イオンの半径を r_+ として次式のように与えられる。

$$P_+ = \frac{-e^2}{2r_+} (1 - \epsilon_{OP}^{-1}) \quad (2)$$

無極性溶媒中のイオン化については(1)式が成立することがたしかめられている。一方極性の大きな溶媒中では正イオンの安定化エネルギー(P_+)が大きくなると考えられるが、さらに電子と溶媒の相互作用も大きくなりまたその性質も変化し、単純に V_0 で電子の安定化を説明することができなくなる。極性溶媒中でも光イオン化に関する多くの研究がおこなわれてきたが、液体状態でのイオン化エネルギーの直接測定が困難なこともあり、イオン化機構の詳細は最近まで不明な部分が多かった。

2.1 TMPD/アルコール系の光イオン化

N, N, N', N' -テトラメチル-p-フェニ

Fig. 1 Structures of N, N, N', N'-tetramethyl-p-phenylenediamine (TMPD) (a), bis(dimethylamino)-4, 5, 9, 10-tetrahydropyrene (BDATP) (b), and N, N, N', N'-tetramethylbenzidine (TMB) (c).

レンジアミン (TMPD, Fig. 1 a) は低いイオン化ポテンシャル (6.6eV^1) を持ち極性溶媒中では比較的長波長の紫外光によってイオン化するため、Lewisらによる EPA 低温マトリクス中での光イオン化に関する最初の研究²以来、光イオン化機構、放出された電子の挙動の研究に用いられてきた。しかし、この様な研究つくされたかに見える系であっても、実際のイオン化機構には不明な部分が多く残されていた。

低温のアルコールガラス中における TMPD のイオン化エネルギーの測定によると、 5eV 以下の光吸収によってもイオンを生成することがわかっている。(Table I)。一方マイクロ秒フラッシュランプを光源とした測定が室温でアルコールをはじめいくつかの溶媒中でおこなわれており、 300nm より長波長の励起光ではアルコール中においても一光子イオン化は起こらず、二光子吸収によりイオン化するとされていた³。また、ジャイアントパルスルビーレーザーの第二高調波 (347nm) を用いた測定では一光子吸収で生成した TMPD カチオンのスペクトルが観測された⁴。しかし、このスペクトルが解離イオンによるものであるかどうかは不明であった。最近のモードロック $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの第

Table I Ionization energy of TMPD in low temperature matrices^a

solvent	methanol	ethanol	1-propanol	1-butanol	2-methyltetrahydrofuran	3-methylpentane
I (eV)	4.75	4.90	4.95	5.0	5.55	5.75
I-I _g (eV)	1.9	1.75	1.7	1.65	1.1	0.9

a. A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, and G. Parlant, Chem. phys. Lett. 439 (1972).

Table II Fluorescence lifetimes and lifetimes of ion pair of TMPD in various alcohols.

solvent (ε)	τ _f (ns)	τ _{ion pair} (ns)
methanol (32.6)	4.3±0.4 ^{1a}	(1.5±0.2)×10 ^{2a}
ethanol (24.3)	7.8±0.22 ^a	(1.6±0.1)×10 ^{2a}
1-propanol (20.1)	7.6±0.24 ^a	(1.8±0.1)×10 ^{2a}
1-butanol (17.1)	8.5±0.43 ^a	(2.8±0.2)×10 ^{2a}
1-pentanol (13.9)	7.4±0.38 ^a	(2.1±0.3)×10 ^{2a}
2-propanol (18.3)	7.9±0.35 ^a	(2.6±0.3)×10 ^{3a}
2-pentanol	—	(7.3±0.8)×10 ²
i-butanol (17.7)	—	(3.2±0.4)×10 ²

a ref. 5)

三高調波によるピコ秒過渡吸収および高速光電導測定による研究の結果、メタノール中ではM-TMPDの最低励起一重項状態からカチオンと溶媒電子の対が生成し、それがさらに解離して行く様子が直接的に観測された⁵⁾。他のアルコール中ではTMPDのけい光寿命が長く、ピコ秒レーザーによりイオン対生成過程そのものを直接確かめるのは困難であるが、光電流測定の結果からイオン対の存在が確かめられており、メタノール中と同様の機構で一光子イオン化すると考えられる。イオン対の寿命はアルコールの種類により、大きく変化することが見出されたが、その寿命をTable IIに示す。メタノール中では寿命が短くなるが、他の直鎖の一級アルコールでは比較的長寿命であり、アルコールの誘電率が変化しても寿命はあまり変化しない。二級、三級アルコールではイオン対の寿命は特に長くなっており、2-プロパノール中で顕著である。

ここで観測されたイオン対は過渡吸収スペクトルからは解離したイオンと区別することができず、過渡光電流測定との併用によってはじめてその存在が明らかになったものである。すなわち、直流光電流測定では解離した電子及びイオン種のみが観測され、解離していないイオン対は電流信号を与えない。過渡吸収と光電流測定の結果の比較から、TMPDのカチオン吸収を与えるにもかかわらず、電流としては観測されない化学種の存在が見出され、これが上記のイオン対に相当する。

以上に述べてきた結果の重要な点はけい光状態からイオン化が起こっていることがピコ秒レーザー分光により直接示された点にある。たとえば、Table Iに示したように77 Kのメタノールガラス中でTMPDをイオン化するためには4.75 eVのエネルギーが必要であるが、室温のメタノール中ではS₁状態(2.83 eV)に励起することによりイオン化が起こる。したがって、イオン化エネルギーは低温ガラス中より約1.9 eV、気相のイオン化ポテンシャルより3.8 eV低くなっている。

次に重要な点はイオン化の中間状態としてTMPDカチオンと溶媒和電子から成るイオン対の存在が確認されたことである。このことから、(1)式のような考え方はTMPD/アルコール系には適用できないことがわかる。またイオン化エネルギーの大きな低下はイオン化の機構が無極性溶媒、低温ガラス中と異なることを示している。また誘電率のある程度小さい溶媒(たとえば1-ペンタノール)中でも347 nmの一光子吸収でイオン化が起こり、イオン化エネルギーが単なる溶媒配向によって小さくなったただけであ

Fig. 2 Time-resolved absorption spectra of BDATP in acetonitrile.

るとは考えにくい。さらに1-プロパノールと2-プロパノールでは誘電率の差が小さいにもかかわらず、イオン対の寿命には大きな差があり、イオン化の機構に溶媒のミクロな構造が重要な役割を果していると考えられる。

2.2 BDATP の光イオン化

以上に述べて来たような光イオン化は TMPD/アルコール系に特異なものではなく、他の極性溶媒、低イオン化ポテンシャルを持つジアミン類についても観測されている。2, 7-ビス(ジメチルアミノ)-4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン (BDATP, Fig. 1 b) のアセトニトリル溶液については近紫外光による光イオン化の詳細な研究がおこなわれている⁶⁾。Fig. 2 に355nm のピコ秒レーザーパルス励起による BDATP/アセトニトリル系の過渡吸収スペクトルを示す。遅延時間が小さい時には 450 nm 付近に吸収極

大を持つ構造の無い吸収が得られ、BDATPの $S_n \leftarrow S_1$ 遷移によるものと同定されている。遅延時間が大きくなるに従って、470 nm 付近の吸収強度が増加するとともにスペクトルに構造があらわれてくるが、これは BDATP カチオンが生成したためである。470 nm で測定した吸収の立ち上がり時間は 2.1 ns であり、BDATP のアセトニトリル溶液のけい光寿命 2.3 ns と良い一致を示し、イオン種がけい光状態から生成してることがわかる。一方この系の光電流の立ち上がり時間は約 9 ns と求められたが、これはカチオン吸収の立ち上がり時間より遅くなっている。このことからピコ秒過渡吸収測定で観測されたカチオン吸収は解離したカチオンによるものではなく、イオン対の一部であることがわかる。さらに電子捕捉剤を加えた場合のピコ秒過渡吸収測定、過渡光電流測定およびマイクロ秒領域の過渡吸収測定からイオン対の負電荷はアセトニトリルダイマーアニオンになっていることがわかった。解離したアセトニトリルダイマーアニオンは 2.3 で述べるように寿命約 70 ns でさらに会合度の大きいポリマーアニオンに変化すると考えられ、この系のイオン化機構は以下のようになる。

但し ACN はアセトニトリルをあらわす。
溶媒をアセトニトリルした場合には先に述べた TMPD/アルコール系と異なり、イオン対の負電荷が溶媒アニオンになってはいるが、イオン対状態のイオン化に対する重要性は同様であり、溶媒-溶質間の特異的な相互作用がイオン化機構を決定していると考えられる。

2.3 アセトニトリルダイマーアニオン

ピコ秒分光で得られた BDATP の過渡吸収ス

Fig.3 Decay curves of photocurrent in acetonitrile solutions. a. BDATP, b. BDATP and 7×10^{-4} M of biphenyl. Open circles show the logarithmic plot of the fast decay component.

ベクトルはFig. 2 からわかるように、500～600 nmにも吸収が見られるが、マイクロ秒の遅延時間で観測されたBDATPカチオンの吸収ではこの部分の強度は非常に小さい。アセトニトリル微結晶の放射線分解で得られたアセトニトリルダイマーアニオンは可視部にブロードな吸収を持つことが知られており⁷⁾、室温でもそれが観測されたと考えられる。四塩化炭素を加えた測定では500～600 nmの吸収の減衰が速くなり、電子がアセトニトリルダイマーアニオンから四塩化炭素に移ることがわかる。またビフェニルを加えた系では630 nmにビフェニルアニオンの吸収が立ちあがってくるのが観測された。一方、光電流はFig. 3 に示すように二成分の減衰を示す。ビフェニルを加えることにより短寿命成分の減衰が速くなり、これがアセトニトリルダイマーアニオンの減衰を示すと考えられる。すなわち、アセトニトリルダイマーアニオンのモビリティが通常のイオン種のそれより大きく、ポリマーアニオンへの変化が光電流の減衰として観測され、寿命として約70 nsが得られる。またビフェニルを加えた系では、ダイマーアニオンからビフェニルに電子移動することにより光電流の減衰が速くなる。

但しBPhはビフェニルをあらわし、この反応の速度定数として $2.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ が得られた。

2.4 TMBの光イオン化

BDATPとの類似の構造を持ったN, N, N', N'-テトラメチルベンジジン(TMB, Fig. 1 c)のアセトニトリル溶液でも347 nm光励起により、一光子イオン化が起こることが見出された⁸⁾。TMBの酸化電位は0.43 VSCEであり、BDATPの0.15 VSCE, TMPDの0.16 VSCEより大きくなっておりイオン化が起こりにくいたことが予想されるが、この場合もイオン対を経由して解離イオンが生成する。イオン対の寿命は $4.6 \pm 0.5 \mu\text{s}$ と非常に長く、その負イオン部分はアセトニトリルダイマーアニオンではなく、ポリマーアニオンであると考えられる。

アセトニトリル以外の脂肪族ニトリル、アルコール中でも、337, 355 nm光励起により一光子イオン化によるカチオン吸収が観測され、その収量には大きな溶媒依存性がある。解離イオン収量はアセトニトリル溶液とくらべて小さいものが多い。またTMBのけい光寿命にもTable IIIに示すように、大きな溶媒依存性があることから、この系でもイオン化機構は溶媒のミクロな構造に依存する複雑なものであることがわかる。

Table III Fluorescence lifetimes of TMB in various solvents.

solvent (ϵ)		τ_f (ns)
isooctane	(1.94)	11.8
acetonitrile	(37.5)	11.8
propionitrile	(27.2)	2.8
n-butyronitrile	(20.3)	1.6
i-butyronitrile	(20.4)	8.2
methanol	(32.6)	10.6
ethanol	(24.3)	10.4
1-propanol	(20.3)	8.9

2.5 短寿命イオン対とイオン解離

アセトニトリル中のジアミン類の光イオン化では、これまで述べて来たように電子放出は起こらず、正・負のイオン対が生成し、それが解離する。これは極性溶媒中のエキサイプレックス系の光イオン解離と類似の現象であると考えられるが、アセトニトリルは無極性溶媒中でTMPD, BDATP等とけい光性エキサイプレックスを生成するほど強い電子受容体ではない。しかし、ベンゾニトリル程度の還元電位を持つ化合物になると、イソオクタンのような無極性溶媒中でTMPDのようなアミンとエキサイプレックスを作り、特徴的な発光が観測されるようになる^{9,10}。このエキサイプレックスけい光はベンゾニトリル濃度の増加に従って消光をうけ、溶媒をベンゾニトリルにした場合、TMPD, BDATP, TMBともけい光は完全に消光されている。これらの系でピコ秒分光法により過渡吸収を測定すると、励起直後からアミンのカチオン吸収のみが観測される¹⁰。カチオン吸収の減衰曲線は短寿命成分と、5 nsの遅延時間までではほとんど減衰しない長寿命成分とに分けることができる。この長寿命成分と短寿命成分の強度比は励起光強度により変化し、低強度の時には短寿命成分が相対的に多くなる。これから長寿命成分には二光子イオン化による解離イオン種の寄与が多いことがわかる。一方、励起光強度を小さくし、二光子イオン化が起こりにくい条件で測定した光電流は非常に微弱であり、特にTMPDではほとんど観測されなかった。したがって、これらの系では溶媒-溶質のイオン対は生成するが、その大部分は逆電子移動により、基底状態に緩和し、解離イオン種は溶媒の大きな極性にもかかわらずほとんど生成しないことがわかる。

同様の挙動はベンゾニトリルより弱い電子受容体であり、誘電率も小さいピリジン中でも観測された。但しTMPDはベンゾニトリル中と同様にほとんど解離イオンを生成しないが、BDATPはピリジン中では比較的大きな解離イオン収量を示す。ベンゾニトリル溶液とピリジ

Table IV Lifetimes of ion pair^a

amine	acceptor	solvent	τ (ps)
TMPD	benzonitrile	benzonitrile	60
TMPD	pyridine	pyridine	470
BDATP	benzonitrile	benzonitrile	420
BDATP	pyridine	pyridine	>1000
TMB	benzonitrile	benzonitrile	>1000
TMB	pyridine	pyridine	>1000
TMPD	benzonitrile (3 M)	isooctane	120
TMPD	benzonitrile (0.5 M)	isooctane	500
TMPD	pyridine (3.7 M)	isooctane	920
TMPD	pyridine (1.9 M)	isooctane	1100

a ref. 10)

ン溶液を比較した場合、BDATP, TMBでは極性がより低く、弱い電子受容体であるピリジン中での解離イオン収量が大きいのは興味ある結果である。またピリジン中でBDATPとTMBを比較した場合は、より良い電子供与体であるBDATPの方が大きい解離イオン収量を持つことがわかった。これらのイオン対の寿命をTable IVに示す。

Table IVからわかるように電子受容体が強い程、溶液の誘電率の大きい程、イオン対の寿命が短くなっていると考えられる。電子供与体の強度としては、酸化電位から考えるとBDATPがTMPDよりわずかに強いが、イソオクタン中のベンゾニトリルとのエキサイプレックスけい光の極大波長はTMPDの方が長く、より強い電子供与体と考えられる。イオン対の寿命から、TMPDの方が短寿命であり、より強い電子供与体と考えられる。これはTMPDの方が分子の大きさがBDATPより小さく、正の電荷がより集中していることが原因であろう。強い電子供与体、受容体の組合せになる程、また溶媒の極性が大きくなる程電荷移動状態乃至イオン対状態からの失活が速くなることは他にもいくつかの例で知られており¹¹、ここでも同様のことが起ったと考えられる。

電子受容体がアセトニトリルのように弱いものになると、すでに示したようにイオン対の寿命は長くなり、解離イオン収量も高いものが多

Fig. 4 (a) The time dependence of the TMPD cation absorbance in acetonitrile.
(b) A plot of the absorbance vs. $t^{-1/2}$

くなる。TMPDのアセトニトリル溶液では、イオン対の減衰曲線がこれまで述べてきたような指数函数にはならず、Fig. 4に示すようにカチオン吸収の強度が時間の平方根の逆数に比例する¹²⁾。このような減衰曲線は無極性溶液の放射線分解により生ずるgeminateイオン対についてすでに観測されている。今回の系でも同様の機構でイオン対が消滅すると考えられるが、このような減衰は光化学では、はじめて見出されたものである。但し、再結合の確率はイオンのモビリティから計算されるものよりはるかに小さいことがわかった。

α , α , α -トリフロロトルエン(TFT)は電子受容体としてはピリジンとアセトニトリルの中間の強さになると考えられるが、たとえばBDATPはTFT中で無極性溶媒中と同様のスペクトルを持つけい光を示し、その寿命は1.3nsである⁶⁾。これはイソオクタン中のBDATPのけい光寿命15nsよりはるかに短くなっている。ピコ秒分光法による測定では、二光子イオン化によるBDA

TPカチオンの吸収が観測されるが、励起光強度を小さくすることにより、一光子過程で生成した短寿命のイオン対が存在していることが見出された。イオン対の寿命は約1.1nsであり、けい光寿命と一致している。BDATPのイソオクタン溶液にTFTを加え、けい光の消光速度定数を求めると $4.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となりイソオクタン中の拡散律速度定数とくらべると小さい値になる。したがって S_1 状態のBDATPとTFTが衝突することにより、イオン対が生成するが、逆にイオン対から S_1 状態へ戻る過程が無視できなと考えられる。すなわち次の平衡が成立しており、イオン対の寿命がけい光寿命と一致する。

これはイオン対のエネルギーがBDATPの S_1 状態のそれに近いことが原因である。溶媒の極性を大きくすると(4)の平衡が解離の方向へずれると考えられるが、2-プロパノール中、メタノール中のBDATPのTFTによるけい光消光速度定数はそれぞれ 7.8×10^9 , $3.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり上の考え方が支持される。アミンとしてTMBを用いるとTFTによるけい光の消光は非常に遅く、イオンもあまり生成しない。これはイオン対のエネルギーがTMBの S_1 状態より高くなるとすれば説明できる。一方TMPDを用いた時には、ほぼ拡散律速でけい光の消光が起こり、エクサイプレックス発光も観測され、TFT中では解離イオンも生成する。従ってイオン対のエネルギーはTMPDの S_1 状態より低くなっていると考えられ、ここでも再び、TMPDの方がBDATPより強い電子供与体として振舞うように見える。

これまで述べてきたように極性溶液の光イオン化過程は気相、無極性溶媒中のそれと大きく異なっていることがわかる。ここに示されたイオン対を経たイオン化はかなり一般的なものであり、他の系でも起こっている可能性がある。アミンのけい光寿命も大きな溶媒効果を示すことが多く、この内のいくらかはイオン化に関連

していると思われる。イオン対の生成機構には現在のところまだ不明な部分が多く、これをあきらかにし、溶媒、溶質のミクロな構造、相互作用とイオン化の関連を明らかにするためには、さらにピコ秒、ナノ秒レーザーホトリシス法によってイオン収量、けい光収量、三重項収量を精密に測定する必要があると思われ、その方向の研究を行いつつある。

3. 純液体のピコ秒レーザーホトリシスによる研究

一般にパルスレーザーを光源に用いて過渡吸収スペクトルを測定する場合、測定に十分な中間体濃度を生成するためには、中間体の寿命にも依存するが、 $10^{15} \sim 10^{17}$ photon/cm² 程度の光子数が必要となる。この値は、光電流やケイ光の過渡的な測定に必要な値と比べると $10^2 \sim 10^7$ 程度大きくなっている。この理由は、中間体の分子吸光係数は最も大きなものでも $10^4 \sim 10^5$ M⁻¹ cm⁻¹ 程度であり、吸光度として観測するためには、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ M 程度の中間体濃度が必要となり、そのためこの程度の光子数の光で励起する事になるのである。特に短いパルスレーザーであれば、それだけ短時間の間にこれだけの光子を試料を与える事となる。例えば、半値幅 20 ps のピコ秒レーザーで、 5×10^{16} photon/cm² の出力があったとする。このとき 1 秒間あたりの出力は、 $5 \times 10^{16} / 20 \times 10^{-12} = 2.5 \times 10^{27}$ (photon/cm² · sec) となる。通常の分子の二光子吸収（二量子遷移）に対する吸収断面積 δ は、波長にも依存するが、 $\delta = 10^{-50}$ cm⁴ · sec/photon · molecule 程度である¹³⁾。二光子吸収によって生成する励起分子数 N' は、

$$N' = \delta N_0 I^2$$

と与えられる。ここで N_0 は、基底状態分子数 ($1/\text{cm}^3$) であり、 I は 1 秒間あたりの光子数 (photon/cm² · sec) である。 $\delta = 1 \times 10^{-50}$ · cm⁴ · sec/photon · molecule とし、10 M の分子数の純液体を考える。 I は先述のものを用いると、二光子吸収によって生成する励起分子濃度は 1.25×10^{-5} mol/l となる。この光強度の

場合、一光子吸収により生成する励起分子濃度は、励起光の 90% が吸収される条件 (吸光度 1) では 7.5×10^{-5} mol/l 程度である。したがって一光子吸収、二光子吸収によって生成する励起分子濃度は、同程度あるいは、1/10 程度でありピコ秒パルスレーザーを励起光として過渡吸収を測定する場合、一光子吸収と十分に競争し得る二光子吸収過程が可能である。さらに、先の励起光強度 (光子数)、 δ などは同一で、パルス幅が 1 ps となったとすれば、 2.5×10^{-4} M もの励起分子が二光子吸収によって生成するが、一光子吸収によって生成する量は変化しない。(実際は、励起光の総光子数 5×10^{16} 以上の光子は吸収されないから 8.3×10^{-5} mol/l 以上の励起分子は生成しない。1 ps のパルスレーザーで、上記の条件の場合は、励起光は、ほとんど全て二光子吸収されると考えられる。) それ故、ある励起波長で溶液系のピコ秒ホトリシスを行なう場合に溶媒の δ が大きければ、溶媒の二光子吸収より溶質の一光子吸収の方が多くおこるとは言えなくなる。この様なことは、言うまでもなく短い時間幅のレーザーを光源に用いる場合、それも過渡吸収を測定する様な光子密度の場合の現象である。しかし、サブピコ、フェムト秒パルスレーザーであれば、ピコ秒レーザーの場合より $10^1 \sim 10^3$ 程度光子数の少ないところから、この様な現象が観測されと考えられ、またこれに加えて自己集束効果等も有効に効き、より高次の非線型現象も観測される可能性がある。

純液体における励起状態、または反応中間体の生成、あるいは溶液系における溶質、溶媒分子の励起状態や中間体等の存在する状態は、最初に述べたように、放射線で溶液、液体を励起した場合と類似している。放射線の場合は、電離作用が大きくイオン種が最初の状態となることが多いが、レーザー光の二光子、或いはより多光子の吸収過程でも、非常に高いエネルギー状態が生成し、イオン化エネルギー以上の準位へ励起されることも多い。例えば、筆者らの用いているモードロック Nd³⁺:YAG レーザーで

Fig. 5 Transient absorption spectra of neat liquids observed at 100 ps after excitation with 266 nm ps laser pulse. (1) H_2O , (2) D_2O , (3) methanol, (4) 1-butanol, (5) i-butyl alcohol, (6) 1-pentanol, (7) ethanol, (8) ethylene glycol, (9) 2-propanol, (10) 1-propanol, and (11) tert-butyl alcohol.

あれば、第三高調波 355 nm の二光子に対しては 7.0 eV、第四高調波 266 nm の二光子では 9.3 eV のエネルギーとなる。この値は、多くの分子の液体状態でのイオン化エネルギーを超えており、励起後イオン化がおこる事が予想される。イオン化に十分なエネルギーに達しない場合でも、高い励起状態が生成するわけであり、通常の可視、近紫外での励起とは異なった挙動が期待できる。

以下に、ピコ秒レーザーを用いた多光子吸収過程の数例を、非線型現象および高い励起状態の挙動の二点から紹介する。

3.1 水、アルコール系純液体のピコ秒ホトリシス

3.1.1 水、アルコールの光イオン化

水、アルコールの純液体モードロック Nd^{3+} :

YAG レーザーの第四高調波 (266 nm) を照射すると、Fig. 5 に示すような過渡吸収スペクトルが得られる¹⁴⁾。これらのスペクトルは、励起光の出力のほぼ二乗に比例して生成し、また水やアルコールは基底状態で 266 nm に吸収を持たないことから、二光子吸収過程によって生成した中間体によるものと考えられる。この中間体の吸収スペクトルは、パルス放射線によって得られる各液体中の溶媒和電子の吸収スペクトルに^{15,16,17)}、ピーク、形状が一致していること、また、ピコ秒 YAG レーザーの第四高調波で水を励起すると過渡的な光電流が観測されとの報告¹⁸⁾もあることから、溶媒和電子によるものと考えられる。つまり、水、アルコール等の純液体は、ピコ秒 266 nm パルスの二光子励起によりイオン化することがわかる。

これらの溶媒和電子の分子吸光係数は、水では、 18.5×10^3 、メタノール 10.2×10^3 、エタノール 9.4×10^3 ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)¹⁹⁾ という値が報告されている。筆者らの実験条件では、Fig. 1 に示す様に、水では 0.2、メタノールで 0.05、エタノールで 0.1 程度の吸光度が得られている。上の分子吸光係数を用いて、生成した溶媒和電子の濃度を求めると $0.5 \sim 1 \times 10^{-5}$ M となる。水のピコ秒 YAG レーザーによるイオン化については、Nikogosyan らの報告によると、266 nm 励起の場合水和電子の量子収率は 15% とされている²⁰⁾。アルコールの場合も同程度であると仮定すると、最初に生成した励起分子の濃度は、 5×10^{-5} M 程度となる。この値は、励起光強度の二次に依存しているわけであるが、この条件でピレン / シクロヘキサン系の測定を行なうと、生成する S_1 状態の濃度は、 3×10^{-5} M 程度となり、二光子過程によって励起される水やアルコールと同程度か、かえって少ない値となっている。このピレン / シクロヘキサン系などにおけるピコ秒レーザー励起の場合では、内部フィルター効果や、基底状態分子のブリーチングが効率良くおこり²¹⁾、また 266 nm 励起の場合には溶媒のシクロヘキサンの吸収もおこる事から²²⁾、ピレンの S_1 状態の濃度と、アルコ

ール、水等の最初に励起される分子の濃度を比較して定量的に議論することは難しいが、いずれにしても、基底状態において、励起波長 266 nmでの吸光度を2とした場合(99%吸収)と、ほぼ吸光度0である水、アルコール等の二光子吸収によって生成する励起分子、或いは、そこから生成する溶媒和電子の濃度は、同程度といえる。ただし、この二光子、或いは、より多光子の吸収過程には、波長依存性があり、355 nm励起の場合、少なくとも $3\sim 4 \times 10^{17}$ photons/cm² 程度までの光強度では溶媒和電子は生成しない。アルコールの場合には、強い誘導ラマン散乱と思われる散乱光が励起波長 355 nmから約 3000 cm⁻¹シフトした位置に観測される²²⁾。この散乱光も、励起光強度が弱くなれば、また溶質を添加していけば観測されなくなる。水の場合は、390 nm以降には何のシグナルも観測されてなかった²²⁾。水の場合、355 nm励起では、我々のよりも強い励起光を用いた際の光電流の測定からも、水和電子は生成しない事が示されている²⁰⁾。水の液体でのイオン化エネルギーは、 6.5 ± 0.5 eVと見積もられており^{23,24)}、355 nmの二光子のエネルギーは7.0 eVであるからエネルギー的にはイオン化しても良いと考えられる。事実、マイクロ秒フラッシュホトリシスの実験では、192 nm (≈ 6.5 eV)より短波長の光で励起した場合には、水和電子が生成することが確かめられている²⁴⁾。それにもかかわらず水和電子が生成しないのは、おそらく二光子吸収の吸収断面積が非常に小さいためであろうと考えられる。このアルコール、水等の355 nm励起のときの挙動は、532 nm励起の場合でも同様であり²²⁾、溶媒和電子は生成しない。

3.1.2 溶媒和電子の生成機構

一般に溶媒和電子は、ピコ秒パルスラジオリシスの測定において、励起直後のスペクトルが時間の経過とともに長波長から短波長へシフトすることや、低温マトリックス中での吸収が、温度の上昇とともに短波長へシフトすることから、まず液体中に放出された電子が浅く液体

(溶媒)分子に捕捉され、サブピコ秒から数10ピコ秒の時間で溶媒和され生成すると考えられている²⁵⁾。また、溶媒和電子の生成時間は液体(溶媒)分子の誘電緩和時間のうち τ_2 (分子回転)により一致を示しており、電子の回りの溶媒の再配向が溶媒和電子生成の重要な過程であると考えられている²⁶⁾。

溶媒和電子の生成機構については先に述べた通り放射線を用いて主に研究されてきたわけであるがピコ秒レーザーを用いた研究例も何例かある。ただし方法としては、水やアルコールに溶質を加え、その溶質のレーザー光による光イオン化を用いて測定したもので、電子は溶質から放出されたものである。Table Vに、種々の液体における溶媒和電子の生成時間について、ピコ秒パルスラジオリシス、純液体をピコ秒レーザーで二光子励起しイオン化させた場合、溶質の光イオン化を用いたピコ秒レーザーホトリシスの測定例の三種を示す。

ピコ秒レーザーを用いた測定例のうち、d)は、モードロックアルゴンイオンレーザー励起による色素レーザーの第二高調波 307 nm(パルス幅 0.5 ps)を励起光とし、フェロシアンイオンから溶媒として用いている水への電子放出を行なわせ水和電子の生成を観測したものである²⁷⁾。c)は、モードロックガラスレーザーの第三高調波(353 nm)で、ピレン/アルコール系を励起し、溶質であるピレンの二光子イオン化により溶媒に放出された電子から溶媒和電子の生成を測定したものであり²⁸⁾、e)の例も同様に溶質であるTMPDの二光子イオン化を用いたものである²⁹⁾。

上の三種の測定法による値を、アルコール系について比較すると、ピコ秒パルスラジオリシスと純液体のピコ秒レーザーホトリシスの結果はほぼ一致、あるいはホトリシスの場合若干、値が短くなる傾向にあるが、ピレン/アルコール系の場合は長い値となっている。またTMPDを用いた場合には、純液体のホトリシスの測定値に近い結果となっている。これらの値は、それぞれの測定装置における時間分解能のほぼ限

Table V Solvation Times of Electrons (τ_s) in Alcohols and Water

liquid	ps laser photolysis (neat liquids)		ps laser photolysis (photoionization of solute)	
	τ_s /ps		τ_s /ps	
H ₂ O	<3 ^{a)}		<3	
methanol	10.7±1, ^{a)}	10 ^{b)}	<10	17±3 ^{c)}
ethanol	23±2, ^{a)}	18 ^{b)}	15~20	26±2 ^{c)} <20 ^{e)}
1-propanol	34±3, ^{a)}	24 ^{b)}	20~25	~20 ^{e)}
2-propanol		25 ^{b)}	20~25	30±3 ^{e)}
1-butanol	39±5, ^{a)}	40 ^{b)}	25~30	
1-pentanol		34 ^{b)}	20~28	
t-butyl alcohol		54 ^{b)}	45~55	
ethylene glycol		<5 ^{b)}	<10	

a) ref. 26, b) ref. 17, c) ref. 28, d) ref. 27, e) ref 29.

界に近い所での測定であり、多少の誤差を含めて考慮する必要があるが、いずれにしても溶媒和電子の生成時間には、いかにして電子が放出されたか、つまり、イオン化する状態のエネルギーとその状態の特性、および回りの環境が影響を与えていることが示唆される。

パルスラジオリシスの場合は、入射された電子のトラックに沿ったスパー(spur)の中に不均一にイオン、ラジカルおよび電子などが生成するわけであり、これらの化学種の間の相互作用も考える必要がある。また入射エネルギーも光と比べると大きく、放出される電子のエネルギーもかなり大きなものとなるであろう。この過剰なエネルギーは運動エネルギーに変換されるが、究極的には熱となり、スパー内の温度を上昇させると考えられる。これに対し、レーザーを用いて光イオン化を行なう場合は、放出される電子のエネルギーはせいぜい数eV程度であり、ラジオリシスの場合とは放出された電子の持つエネルギーが大きく異なる。また溶液中の溶質をレーザーを用いて光イオン化させる場合には、溶質のイオン化状態も大きく影響を与える。例えば、TMPDの一光子イオン化の場合などは先に述べたように、アルコール中で励起一重項状態から光イオン化を行なうわけであり⁵⁾、このよ

うな場合、溶媒和電子の生成は励起一重項状態の寿命に大きく影響を受ける。また二光子イオン化を用いる場合でも、二光子のエネルギーレベルに相当する励起状態を経てイオン化が起こる自動イオン化の場合、その状態での溶質分子の寿命、性質等が、溶媒和電子の生成に影響を与えると考えられる。また、溶質が溶けていることにより溶媒の局所的な構造の変化が存在するわけであり、放出された電子を溶媒和しやすい、あるいはしにくいサイトが形成されている可能性も考えられる。

このように考えると、最も自由電子に近い状態を形成するには放射線励起がよいわけであるが、最も均一な励起は純液体のピコ秒レーザーホトリシスによる場合と考えられる。Table Vに示した値の違いも、ここに述べたように考えると良く説明できる。まず、パルスラジオリシスと純液体のレーザーホトリシスの場合は、純液体という点で構造が同一であり、得られる値はよく似たものとなるが、放出された電子のエネルギーはレーザーホトリシスの場合小さいことから生成時間は短くなる傾向にある。一方、溶質の光イオン化を用いる場合には、溶質のイオン化エネルギーや極性の違いにより値は異なり、ここに示す(水を除く)二例だけでははっ

きりとした結論はできない。いずれにしても、溶質分子の電子放質前後での溶媒の再配向の違い、あるいは、preexisting trapの存在などが溶媒和電子の生成に影響を与えていると考えられる。水和電子の場合は、アルコール系と比べるとその生成時間は、非常に短く、誘電緩和では説明がつかないことから、preexisting trapが存在すると考えられている²⁷⁾。

この三種の異なった方法は互いに相補的な測定手段であり、この三種の方法から得られた結果を比較し考察することは、液体、溶液系の電子放出機構の研究に有効と思われる。特に純液体状態での多光子レーザーホトリシスは、最も均一な状態を得ることが可能であり、今後、溶媒和電子の生成過程、電子放出、液体の構造等の研究に有力な手段として利用しようと考えられる。

3.2 ベンゼン系純液体のピコ秒二光子ホトリシス

アルコール、水等がピコ秒パルスレーザーにより非線型的に励起され、溶媒和電子が生成することは前節で述べた通りであるが、励起された後の挙動は、各液体の種類によって大きく異なる。ここでは極性の低いベンゼン等を、ピコ秒レーザーで励起した場合の挙動について述べる。

3.2.1 ベンゼン類の二光子吸収

ベンゼン・トルエンなどのベンゼン誘導体は通常 355 nm 付近では基底状態の吸収を持たないが、モードロック Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) を用いて励起すると Fig. 6 に示すような過渡吸収スペクトルを与える³⁰⁾。これらの吸収スペクトルは、第四高調波 (266 nm) による一光子吸収の結果から、また文献値^{31,32,33)}との比較からそれぞれの液体中におけるエキシマーの吸収スペクトルと同定される。355 nm 励起によって生成するベンゼンエキシマーの吸光度と、励起光強度の関係を Fig. 7 に示す。この傾きは 1.93 となりベンゼンエキシマーは、二

Fig. 6 Transient absorption spectra of neat liquids observed at 100 ps after excitation with 355 nm ps laser pulse. (1) benzene, (2) toluene, (3) mesitylene, (4) p-xylene, and (5) tert-butyl benzene.

Fig. 7 Excitation intensity dependence of the transient absorbance of benzene excimer in neat benzene at 100 ps after excitation with 355 nm ps laser pulse. The peak absorbance around 500 nm is plotted.

光子吸収過程により生成していることがわかる。このような、非線形的なベンゼンの吸収過程は、モードロックレーザーの第二高調波 347 nm を励起光として用いた場合にも認められている³⁴⁾。

ベンゼンの場合、エキシマーの分子吸光係数はナノ秒レーザーホトリシスやパルスラジオリシスによって求められており、それぞれ 72000, 76000 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ とされている³⁵⁾。この値を用いてベンゼンモノマー($^1\text{B}_{2u}$)とエキシマーの間の平衡定数を入れて二光子吸収断面積を求めると、 $\delta = 1 \sim 1.5 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{sec} / \text{photon} \cdot \text{molecule}$ という値となる。この値は、一般的に二光子吸収の吸収断面積とされる値とほぼ同じオーダーとなっている。

Fig. 7 でみられる $5 \times 10^{16} \text{photon}/\text{cm}^2$ 以上の光強度の場合のシグナルの飽和は、おそらく二光子吸収によって生成した中間体が、更に励起光を吸収する事による、いわゆる内部フィルター効果によるものと考えられ、この吸収効果によりこの領域では更に高いエネルギー状態へ励起されることとなる。このエネルギー状態は、一般には 355 nm の三光子のエネルギーに厳密に相当するとは限らない。というのは、二光子吸収によって生成した状態を経て、更に一光子を吸収する場合には、最初に励起された状態から次の準安定状態へ緩和がおこりエネルギーの損失があるからである。したがって吸収の励起光強度依存性の検討は、正確な励起状態の解析のためにも必要である。

3.2.2 純液体のエキシマー生成と光イオン化

二光子吸収によって励起されたベンゼン等は、迅速にエキシマーを生成する。このエキシマーの吸光度の立ち上がり時間を Table V に示す。この値は、励起光、モニター光及びエキシマーの生成時間のコンボリューションで与えられる値である。先に示した 266 nm ピコ秒パルスによって生成する水和電子の立ち上がり時間は $27 \pm 3 \text{ps}$ であり¹⁴⁾、励起波長によるパルス幅の多少の

Table VI Rise times of absorbance of excimer in neat liquids (excited at 355 nm).

liquid	rise time (10% ~ 90%)
benzene	57 ps
toluene	65 ps
m-xylene	67 ps
p-xylene	68 ps
mesitylene	57 ps
cumene	63 ps
t-butyl benzene	75 ps

違いはあるにせよ、ほぼ装置の応答時間と考えられる。事実、実測のパルス幅に基いて計算されたコンボリューションカーブの立ち上がり時間も生成時間が 0 ps, すなわち生成時間を要しない時には 27 ps となる。Table VI に示した立ち上がり時間から、コンピュータシミュレーションによりエキシマーの生成時間を見積ると、20 ~ 30 ps という値が得られる。通常光励起後のエキシマーの生成過程は、下図のように考えられている。

この k_2 に相当する過程は拡散、或いはエネルギー移動等が考えられるが、いずれにしても二分子反応の速度定数から純液体の場合に、この過程に要する時間を見積ると、せいぜい数 ps 以内となる³⁶⁾。したがって、20 ~ 30 ps という時間は主に最初に励起された状態から最底励起一重項あるいはエキシマーへの緩和過程に要する時間と考えられる。

Fig. 8 に示すのは、ベンゼンのエネルギー図である。ベンゼンは気相中では約 5.1 eV より高い状態へ励起した場合にはほとんど蛍光を出さずに失活することが知られており、いわゆ

Fig. 8 Energy diagrams of benzene in liquid and in gas phase.

る第三チャンネルと呼ばれている。この第三チャンネルの機構については、中島らによって詳細な研究が行なわれており、その結果 S_0 の高い振動状態への無輻射失活が主たる機構であることが明らかになってきている³⁷⁾。355 nmの二光子で励起される状態は7.0 eVであり気相中での第三チャンネルに相当するわけであるが、液相中では蛍光状態は観測される。この理由としては、ベンゼンがイオン化することで、第三チャンネルをすりぬけてくることによると考えられている³⁸⁾。

Schwarz と Mautner³⁹⁾ は、純ベンゼンの蛍光収率の波長依存性を測定し、その結果、約5.1 eVより短波長の光で励起を行なう場合、蛍光収率は、励起するエネルギーの増大とともに、減少するが約6.5 eVを谷として、また増大することを見出している。この谷の時の蛍光収率は、4.6 eV付近で励起したときの30%程度となっている。彼らは、更に、電子捕捉剤を加えたときの挙動についても測定を行なっているが、約6.5 eVより高いエネルギー状態へ励起した場

合には、電子捕捉剤の濃度の増大とともに蛍光収率の減少が認められており、geminateイオン対等のイオンの状態が蛍光状態の前駆的状态であることが示唆されている。液体ベンゼンの光イオン化については、その他多くの報例があるが6.8~7.4 eV程度の値がイオン化エネルギーとして今までに提出されている³⁹⁾。

Albrechtらは、 N_2 レーザー励起の色素レーザーを光源とし、二光子励起によって得られる蛍光(TPF: two-photon fluorescence)を稀薄溶液(3%ベンゼン/n-ヘキサン)及び純ベンゼンについて測定し、そのTPFの励起スペクトルを報告している⁴⁰⁾。その結果によれば、稀薄溶液では、 $3s \leftarrow e_{1g}$ Rydberg遷移のピークが入射光380 nmに対して観測されるのに対し、純液体ではこのシグナルが観測されず、365 nmの入射光の部分にブロードなピークが見出される。彼らは、芳香族液体中においてはRydberg Orbitalが隣接分子に局在化する可能性が存在する⁴¹⁾ことから、この365 nm付近の純液体中のシグナルはRydberg/charge-transfer状態が混在したものとしている。そしてこのベンゼン-ベンゼン CT状態のエネルギーは6.5 eVとされている⁴²⁾。

以上のように、355 nmの二光子のエネルギー7.0 eVは、液体ベンゼンのイオン化電圧或いは、ベンゼン-ベンゼン CT状態のエネルギー程度であり、ピコ秒YAGレーザーの第三高調波355 nmの二光子吸収によって生成する最初の状態から最底励起一重項状態、あるいはエキシマーへの中間状態として、geminateイオン対的なイオン状態が介在する可能性が考えられる。Table VIIに示すのは、純ベンゼンに20%極性の異なる液体を加えたときのエキシマーの立ち上がり時間である。ここに示すように、加える液体の極性の増加とともに、立ち上がり時間は増大する。このことから、355 nmの二光子で励起された状態からまずイオン化状態が生成し、それが数10 ps程度の時間存在して再結合を行ない S_1 状態、エキシマーを生成すると考えられる。この極性の高い中間体の寿命は、加える液体の

Table VII The dependence of the rise time of benzene excimer absorbance upon the solvent polarity

added liquid		rise time (10% ~ 90% of plateau value)
cyclohexane	20%	48 ps
neat benzene		58 ps
chloroform	20%	56 ps
ethanol	20%	74 ps
acetonitrile	20%	86 ps

極性により影響をうけ, 極性の高いほど安定化されて長くなると考えられる。

これらの結果をまとめると, ベンゼン等の純液体中でのエキシマー生成に数10ps程度の時間を要するのは, 主に高い励起状態から形成される geminate イオン対あるいはベンゼン-ベンゼン CT 状態などの電荷分離した状態を経ていることに起因していると考えられる。初期のピコ秒パルスラジオリシスによる測定ではあるが, Beck と Thomas らによれば⁴³⁾ベンゼンエキシマー生成に要する時間は, 10ps とされており, 最初にイオン化がおこる放射線励起の場合と, 我々のレーザーによる二光子ホトリシスの結果はほぼ同じオーダーの値となっている。

これらの結果は, 逆にエキシマーの生成時間から, 純液体中の電荷分離状態の寿命を推定できる可能性もある事を示している。

3.3 まとめ

ここに示した, 水, アルコール類, ベンゼン類の純液体のピコ秒多光子吸収後の挙動は, いずれも励起直後では電荷分離した状態であるがこのような挙動は他の液体の場合でも同様と考えられる⁴⁴⁾。このようにピコ秒パルスレーザーの多光子吸収を利用することにより, あたかも放射線励起の場合のような挙動を研究できるわけであり, 両者の結果を比較考察することにより純液体の励起状態に関する更に統一的な考察が可能となると考えられる。

参考文献

- 1) G. Briegleb and J. Czekalla : Z. Electrochem. **63** (1956) 6.
- 2) G. N. Lewis and D. Lipkin : J. Am. Chem. Soc. **64** (1942) 2801.
G. N. Lewis and J. Bigeleisen : J. Am. Chem. Soc. **65** (1943) 520.
- 3) Y. Nakato, N. Yamamoto and H. Tsubomura : Bull. Chem. Soc. Jpn. **40** (1967) 2480.
R. Polashnik, M. Ottolenghi and R. Bensasson : J. Phys. Chem. **73** (1969) 1912.
- 4) J. T. Richards and J. K. Thomas : Trans. Faraday Soc. **66** (1970) 621.
- 5) Y. Hirata and N. Mataga : J. Phys. Chem. **87** (1983) 3190.
- 6) Y. Hirata, N. Mataga, Y. Sakata and S. Misumi : J. Phys. Chem. **86** (1982) 1508 ; **87** (1983) 1493.
- 7) H. Holloman, E. D. Sprague and F. Williams : J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 429.
K. Takeda and F. Williams : J. Phys. Chem. **74** (1970) 4007.
E. D. Sprague, K. Takeda and F. Williams : Chem. Phys. Lett. **10** (1971) 299.
- 8) Y. Hirata, M. Takimoto and N. Mataga : Chem. Phys. Lett. **97** (1983) 569.
- 9) Y. Hirata, M. Takimoto, N. Mataga, Y. Sakata and S. Misumi : Chem. Phys. Lett. **92** (1982) 76.
- 10) Y. Hirata and N. Mataga : J. Phys. Chem., in press.
- 11) N. Mataga, A. Karen and T. Okada : J. Am. Chem. Soc., submitted for publication.
H. Shioyama and N. Mataga : to be published.
- 12) Y. Hirata and N. Mataga : J. Phys. Chem. **87** (1983) 1680.
- 13) J. B. Birks : *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, New York, 1970) p. 790.
- 14) H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga : Chem. Phys. Lett. **98** (1983) 277.
- 15) G. E. Hall and G. A. Kenney-Wallace : Chem. Phys. **32** (1978) 313.
- 16) L. M. Dorfman and F. Y. Jou : *Electrons in Fluids* (Springer, Berlin, 1973) p. 447.
- 17) G. A. Kenney-Wallace and C. D. Jonah : J. Phys. Chem. **86** (1982) 2572.
- 18) D. A. Angelov, D. N. Nikogosyan and A. A. Oraevsky : Kvantovaya Electron. **7** (1980) 2573.
D. N. Nikogosyan and D. A. Angelov : Chem. Phys. Lett. **77** (1981) 208.
- 19) J. W. Hunt : *Advances in Radiation Chemistry*, Vol. 5 (John-Wiley and Sons, New York, 1976) p. 247.
- 20) D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky and V. I. Rupasov : Chem. Phys. **77** (1983) 131.
- 21) H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga : Laser

- Chem. **1** (1983) 357.
- 22) H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga: to be published.
- 23) D. Grand, A. Bernas and E. Amouyal: Chem. Phys. **41** (1979) 73.
- 24) J. W. Boyle, J. A. Chormley, C. J. Hochanadel and J. F. Riley: J. Phys. Chem. **73** (1969) 2886.
- 25) 例えば, 今村昌, 吉良爽, 荒井重義, 化学総説, No.24 (学会出版センター, 1979) p. 181.
- 26) W. J. Chase and J. W. Hunt: J. Phys. Chem. **79** (1975) 2835.
- 27) J. Wiesenfeld and E. Ippen: Chem. Phys. Lett. **73** (1980) 47.
- 28) Y. Wang, M. H. Crawford, M. J. McAuliffe and K. B. Eisenthal: Chem. Phys. Lett. **74** (1980) 160.
- 29) D. H. Huppert, G. A. Kenney-Wallace and P. M. Rentzepis: J. Chem. Phys. **75** (1981) 75.
- 30) H. Masuhara, H. Miyasaka, N. Ikeda and N. Mataga: Chem. Phys. Lett. **82** (1981) 59.
- 31) R. Cooper and J. K. Thomas: J. Chem. Phys. **51** (1969) 353.
J. K. Thomas and I. Mani: J. Chem. Phys. **48** (1968) 5097.
- 32) R. Bonneau, J. Joussot-Dubien and R. Bensasson: Chem. Phys. Lett. **3** (1969) 353.
- 33) N. Nakashima, M. Sumitani, I. Ohmine and K. Yoshihara: J. Chem. Phys. **72** (1980) 2266.
- 34) K. Hamanoue, T. Hidaka, T. Nakayama and H. Teranishi: Chem. Phys. Lett. **82** (1981) 55.
- 35) R. V. Bensasson, J. T. Richards and J. K. Thomas: Chem. Phys. Lett. **9** (1971) 13.
- 36) H. Miyasaka, T. Uemiya, W. Nakamura, H. Masuhara and N. Mataga: to be published.
- 37) N. Nakashima and K. Yoshihara: J. Chem. Phys. **77** (1982) 6040.
- 38) C. Fuchs, F. Heisel and R. Voltz: J. Phys. Chem. **76** (1972) 3867.
- 39) F. P. Schwarz and M. Mautner: Chem. Phys. Lett. **85** (1982) 239.
- 40) T. W. Scott and A. C. Albrecht: J. Chem. Phys. **74** (1981) 3807.
- 41) Y. Nakato: J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 2703.
- 42) T. W. Scott, C. L. Braun and A. C. Albrecht: J. Chem. Phys. **76** (1982) 5195.
- 43) G. Beck and J. K. Thomas: J. Phys. Chem. **76** (1972) 3856.
- 44) H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga: to be published.