レーザー解説 1

レーザーによる溶液内励起分子の研究(2) *

又 賀 昇** 中 島 信 昭**

Dynamic Behaviours of Excited Molecules in Solution
Studied on Laser Spectroscopy(2)

Noboru MATAGA and Nobuaki NAKASHIMA

4. psレーザーフォトリシス

今まで述べて来たような励起電荷移動錯体系の光化学初期過程の研究や光生物反応初期過程の研究にとって ps レーザーフォトリシスは極めて重要な手段である。このような非常に短い時間領域における研究はごく最近可能になってきた^{2, 40)}。ここでは、筆者の研究室で行なわれた実験的な工夫、及び2, 3の結果を含めてこれについて説明する。

4.1 ps フォトリシスの方法の概要

光強度の大きいps光パルスは固体レーザーをモードロックすることによって、2L/C (Lは共振器長で通常1~1.5m, Cは光速)の間隔(7~10ns)で約10~100本発生させることができる。しかし、光励起中間体の寿命は一般にこの間隔よりは長いため、励起光源としては単一psパルスが必要である。これはレーザートリガースパ

ークギャップとポツケルスセルを組合わせた一発取り出し装置でパルストレインから1本抜き出すことによって得られる。これを増巾すれば、2倍又は3倍の高調波をとっても、光励起中間体の吸収を測定する為の励起光源として必要な強度が得られる。例えば、Rentzepisらは、1.06 μ の3~5 GW, 5 psのパルスを、10%程度の変換効率で530nmに、さらに4倍波で265 nmのパルスに変換し励起光源に用いている⁴⁰⁾。Hochstrasserは1.06 μ , 50mJ, 5psのパルスから3倍波の354.5nm, 約1 mJのパルスを得、利用している⁴¹⁾。我々の研究室では、694.3nmで100mJ, 347.2 nmにして約1 mJの単一psパルス(28ps)を得ている。

フォトリシスで測定する基本的な量は発光と吸収であるが、ps領域になるともはやオッシロ等は直接応答できなくなるので新しい測定手段によらなければならない。nsまでのフォトリシスとps領域のフォトリシスの比較を表1に示す。つ

表1. nsフォトリシスとpsフォトリシスの比較

	ns (10^{-9} 秒)まで	ps (10^{-12} 秒)
光源と検出系の特徴	レーザー, フラッシュとオシロスコープ	モードロックレーザー, 各種の非線形効果を使った光学回路
発光スペクトル	主に励起平衡状態からの自然放出スペクトル	カーシャッター等を使って非緩和状態からの発生
短寿命中間体の吸収スペクトル	nsレーザー励起, 時間巾の広いXeランプ又はプラズマスパークによるモニター	単一psパルス励起とpsパルス(ps連続光, ps誘導ランマ光等)によるモニター

* レーザーによる溶液内励起分子の研究(1), レーザー研究, 第3巻1号p1~9

** 大阪大学基礎工学部化学教室

** The Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 565, Japan.

まり、ns領域までのフォトリスでは、発光・吸収の測定ともに高度の電気機器を用いるが、ps領域では、psパルスを励起光源とし、モニター光はいわゆるps連続光等の適当な非線形効果によるものを利用し、光学的遅延回路を用いて測定することになる。非緩和状態からの発光の測定には、光カーシャッター⁴²⁾、エシェロン⁴³⁾等を組合せてpsまで分割された自然放出光を計測することも可能である^{44, 45)}。又、強度の強い誘導放出光（5・3参照）やラマン散乱を利用するのも一法であろう。

特にps中間体の吸収スペクトルを測定する為のモニター光としては、ps連続光がある。これは、Alfanoらによって提案された画期的なものである⁴⁶⁾。694.3nmなどのpsパルスをポリリン酸⁴⁷⁾、水⁴⁸⁾等に集光すると発生する⁶⁸⁾ポリリン酸の場合のスペクトルは350nmから赤外側は写真感度である925nmまで広がっていて、しかも、時間巾はpsパルスである。さらに、指向性、偏光性などの特徴もレーザーパルスと同様である。この光をモニター光に使えば、従来の $\mu s \sim ns$ フォトリスに比べて、波長分解能は全く同程度である上に、一発で全波長の測定が可能であり、サンプルの蛍光も全く測定の障害にならない等の際立った利点を持っている^{47, 49-52)}。

この方法は光物理、光化学、あるいは光生物反応初期過程の研究に極めて有用なので今後広く利用されるものと思われる。

4.2 694.3nm, 347.2nmの単一psパルスの発生

単一psパルスを発生させる際の2, 3の実験的問題を中心に述べる。フォトリスの為の励起光及びモニター光源は単一psパルスから種々の非線形効果を通じて発生させる。従って、まず安定で強力な光パルスが必要である。発生のメカニズム等についてはすでにすぐれた解説がある⁵³⁾。ここではpsフォトリスの目的の為に筆者らが行った結果について簡単に述べる。

装置は日本電子社製で、Fig. 4に示すようにモードロックルビーレーザー、一発取り出し、及び増巾器から成っていて、若干の改良を加えて

Fig. 4 Generation of an amplified single picosecond pulse.

いる。固体レーザーのモードロックは、共振器中の光ノイズの中で高いものが非線形媒質である色素（DDI）を透過し⁵⁴⁾、増巾される過程と考えることができる。よって、多発振を防ぐため入力パワーは発振の閾値を大きく越えない方がよい。つまり、安定な発振のためには閾値がショットごとに大きく変動しないこと、及び励起用フラッシュランプの電源が安定していることが重要である。可飽和色素のDDIはショットごとに破壊され、閾値を変動させる原因の一つであるが、これは、色素溶液を循環させることにより解決される。モードロックの安定性はルビーロッドにも強く依存するが、筆者らの場合、オシロスコープ上で約80%の“good”モードロッキングが得られた。モードロックされたトレインからポッケルスセルで一発を取り出す。ポッケルスセルはレーザートリガースパークギャップで働かし10nsの間だけ開けている⁵⁵⁾。単一パルスの性質として、パルス時間巾が狭いこと、psパルスへのエネルギー占有率がよいこと、つまり、副パルスがないことが必要である。

これらはロッドの性質、色素セルの配置、厚さ、透過率、一発取り出しの位置等に依存する。筆者らの場合、厚さ1mm、透過率65%前後にしている。特に、色素セルを接触型にすることは、副パルスを押えることができるので重要である。⁵⁷⁾この例を2光子蛍光法を使って以下に示す。これはpsパルスの時間巾を求める為の最も簡便な方法としても知られている⁵⁶⁾。

Fig. 5(a)にその光学系を示した。反射が共振器の中に再び入るとモードロックが乱されるので、Qで入射光を円偏光に変えている。2光子吸収で励起されたローダミン6Gの蛍光はカメラで撮影している。Fig. 5(c)に示されるように、

Fig. 5. a) Experimental arrangement for the measurement of two photon fluorescence.
 b) The characteristic curve of the photographic film.
 c) Microdensitometer trace of a two photon fluorescence profile of a ps pulse from a ruby laser mode-locked with a separated dye cell.
 d) mode-locked with a 1mm contact dye cell.

色素セル, レンズ, 後部の 100%ミラーを分離して置くと, これらの反射等による副パルスが出現した。このような現象は固体レーザーのモー

ドッキングにおいてしばしば見られることである。^{57, 58)} これは, Fig. 5(d)に見られるように色素セル, レンズ, ミラー系を一体にすると完全に一本のpsパルスに改善される。尚, パルス巾は図 5(b)に示された写真黒化度の補正を用いパルスはガウス型であるとして蛍光パターンから求めると28psであった。勿論, 真のパルスは完全なガウス型とは限らない。実際に, パルスの立ち上りより減衰の方が長いという報告もある。⁵⁹⁾

次に一発取り出しの位置であるが, それはトレインの早い部分にすべきである。というのは, Nd³⁺ ガラスレーザーではトレインの時間の早い部分ではパルス巾は短く, スペクトル巾は狭いが, 後半ではそれぞれ数倍又はそれ以上になることが知られており,^{58, 59, 60)} ルビーも同様と考えられるからである。このようにして, 筆者らの場合, 短いもので10ps程度のものが得られた。このあと更にパルス巾を狭くしたりエネルギー占有率を上げようとするには可飽和色素を通す方法が知られている。⁶¹⁾ この方法によれば一発取り出し装置からの“もれ光”も充分小さくすることが出来るであろう。⁶¹⁾

筆者らの場合, この単一パルスを色素を通さないで径が15mm, 長さ 150mmのロッドを2回通し増巾させている。サーモパイルで測定したエネルギーは約 100mjであった。勿論これにはpsパルスの前後のバックグラウンドのエネルギーも含まれている。たとえばそれがピークに比べて 10^{-3} 程度であつても, psパルスに比べて時間は何百倍もあるから無視できない量である。^{55, 59, 62)}

しかしながら, 励起光は高調波を利用しているし, モニター光も高次の非線形効果で生じる光であるから実際のフォトリシスで使うpsパルスのエネルギー占有率は更に改善されているものと期待される。このバックグラウンドの光による積算効果をアントラセン三重項の吸収で調べた結果, 全く影響がないことがわかった。⁴⁷⁾ 尚, 694.3nmのパルスから励起光である347.2nmへの変換効率率はQスイッチルビーレーザー JLR-02A型の場合より $\frac{1}{10}$ 程度に減少した。psパルスのモードがよくない為ではないかと考えている。

4.3 短い蛍光の時間変化の直接測定

従来、数ns領域の蛍光の時間変化の直接測定には光子計数法などがあり、拡散の問題などが取り扱われてきた。^{7, 21, 63)} 又、単一psパルスで励起し、検出器としてパイプラインフォトダイオード、Tektronix 7912 Transient Digitizerなどを用いれば0.5nsの時間分解能で容易に測定できる。更に短い時間領域での変化を知るには光カーシャッターによる方法が用いられる。Duguayらが最初にこの方法を用い、DDIの寿命を 14 ± 2 psと求めた。⁴²⁾ その際検出器としてOptical Multichannel Analyzer等を用いれば単一波長の時間変化、ps時間分割蛍光スペクトルを測定できる。この方法によって、ローダミン6 Gなどの色素の蛍光の立ち上りや波長シフトが観測されている。⁶⁵⁾ 又、Rentzepisらは最近、低温における時間分割蛍光に関する筆者らの研究ですでに述べた¹⁰⁾ p-(N,Nジメチルアミノ)ーベンゾニトリルの発光過程を、常温で、ps領域で観測している。⁴⁴⁾ この大きな双極子を持った分子が緩和した蛍光状態になる時間を各種アルコール中で求めている。この場合メタノール~ブタノール中では40ps, シクロヘキサノール中では180 ps, 2, 2, 2-トリフルオロエタノール中では20 ps以下であることが示された。その結果、巨視的粘度も重要であるが、溶媒の水素結合も重要な役割を果していることが示された。⁴⁴⁾

溶媒の配向緩和に関して、Eisenthalは各種アルコール中において水素結合をしているローダミン6 Gの回転時間を求めているが、これがメタノールからオクタノールまでアルコールの粘度に比例することが示されている。⁶⁶⁾ このように巨視的粘度が、溶質、溶媒の実際の回転緩和を支配しているという結果の方が多い。⁶⁷⁾ 今後更に詳しく研究されていくものと思われる。

4.4 ps連続光によるps中間体の測定⁴⁷⁾

ps中間体のスペクトルが測定された例はまだそれ程多くない。特に、近紫外から可視、近赤外部まで測定したものは筆者らのそれが最初である。このような測定は適当なモニター光の発見と簡単な実験上の工夫によって可能となった。

まず筆者らは、モニター光としてのps連続光は紫外可視領域に於てはポリリン酸から得られるものが最も優れていることを見出した。既に述べた様に、媒体に強いpsパルスを集光して照射すると、指向性、偏光性、パルス巾等をほぼ保ったままでスペクトル巾の広い光に変換される。^{46, ~48, 68)} 筆者らが、有機、無機化合物、それらの混合物等で調べた結果、ポリリン酸のように、ラマン散乱の線巾がより広いと思われる物質からはより広いps連続光が得られ、又、CCl₄のように、ラマンシフトの小さい物質からは見かけ上連続スペクトルが得られることがわかった。⁴⁷⁾ このような点に着目すればさらに適当な媒体が見つかる可能性がある。ポリリン酸からは350~925nmまで広がったものが得られた。パルス巾は光カーシャッター、エシエロンの組合せ⁶⁹⁾で測定した結果約50psであることがわかった。

Fig. 6. Experimental arrangement for measurement of transient absorption spectra in picosecond time region.

a) AMP: ruby amplifier rod, N: KDP frequency doubler, B: dielectric coated beam splitter (100% reflection for 347.2 nm and 85% transmission for 694.3 nm), F: filter, C: 10 cm cell containing polyphosphoric acid or water, A: apertures, SG: spectrograph, $\equiv$: 100% reflecting mirror, $\bigcirc$: spherical lenses, D: cylindrical lens, VD: variable optical delay.: single picosecond pulse at 694.3 nm,: exciting pulse at 347.2 nm, —: picosecond continuum

b) Enlargement of the arrangement at the sample cell. pc: picosecond continuum, S: sample cell, A: thin plate with two separated apertures.

ps中間体測定のための光学回路をFig. 6に示す。347.2nmのパルスは2枚の誘電体多層膜ミラー (347.2nm100% R, 370nm~80% T), レンズを通してサンプルを励起している。694.3 nmは10~20cm ポリリン酸を通し, 発生したモニター光を適当な光学的遅延とった後サンプルのうしろから通す。セルの前には2つの穴を持つ板があって, 励起光はそのうちの一方のみに入れている。従って, モニター光の一方は励起分子がある場所を通り, 他の一方はそのまま透過して来る。この2本の分光写真をとり, 両方の差スペクトルをとれば, それがそのままps中間体のスペクトルを与えることになる。このようにしてpsパルス特有のパルス強度のばらつき問題もある程度解消できた。この光学系で最も重要な事は, モニター光が常に同じ強度で2つの穴を透過するように調節することである。また, 励起光が入るとその場所を通った光が吸収が強くなっても弱められる現象が見られ, その結果より強い吸収があるように見えることがある。従ってよく吸収の知られたサンプルを測定し, このようなことがないように分光器, レンズの位置を定める必要がある。エシェロンの方法は,^{43, 49, 70)} 比較的狭い波長領域でのモニター, あるいは0~200ps程度の光学的遅延をとる時は実に便利であり, Rentzepis によって確立されている。⁷²⁾ ただし, 筆者らの経験では全波長でのモニター, 長い遅延の必要な時, あるいは, 励起光を1mm²程度にしぼる必要のある時, 各段から反射されてきたビームを均等に励起された場所を通すことがあまり簡単でないことがあった。

尚, モニター光は分光して写真に撮るわけであるが, ps光でも, 通常の弱い光と同様に写真の黒化度の直線性があるかどうかは実験的に決める必要がある。筆者等が調べた限りでは, 黒化度0.2~2.0にわたってよい直線性が得られた。このようにして励起分子の偏光解消が充分完了した時間領域での中間体の吸収スペクトルは光学系さえ適当に調節すれば, モニター光の指向性がよいために, サンプルの蛍光があるなしにかかわらず得られるようになった。しかしながら, モニター光のps連続光に関しては不明な点

も残される。第1に各波長の時間依存性の問題である。実際に, アンチストークス側はストークス側に比べ時間的に遅れがあり, 又アンチストークス側でもさらに短波長側で時間遅れが見い出されている。^{47, 69)} 第2には偏光に波長依存性があるかどうかである。これらは, 時間のより短い所でのフォトリシスを進めていくためには重要な問題であるので現在慎重に調べている。

4.5 ps中間体の測定の実例

(1) 9,9'-ジアントリルの励起状態;⁶⁴⁾ Lippertらによって吸収, 蛍光スペクトルの測定から, ヘキサンのような非極性溶媒中ではアントラセンの励起状態に近いが, アセトンのような極性溶媒中では分子内で電子移動が起ると主張されている。⁷³⁾

単一psパルスで励起し, アセトン溶媒中で電子移動型の蛍光の立ち上りを測定すると時間分解能 (0.5ns) 以下であり, この時間以内に分子内電子移動が完了している。そこで筆者らは励起後500ps後の吸収スペクトルを測定し励起状態の電子構造を調べた。その結果をFig. 7. 8に示す。これから明らかなように, $S_n \leftarrow S_1$ スペクトルは, アントラセンアニオンとカチオンの吸収スペクトルを重ね合せたスペクトルに類似し,

Fig. 7. A photographic display of time-resolved absorption spectra of 9,9'-dianthryl in acetone (5.1×10^{-4} M).

a, d; pc only without exciting pulse, b; with exciting pulse (lower one) and at 400 ps delay time in the visible region, c; exciting pulse only without pc, e; with exciting pulse (upper one) and at 400 ps delay time in the infrared region (over exposure due to exciting Xe flash lamp and ruby fluorescence is observed around 694.3 nm). f; the same as e except that only the monitor light intensity was reduced to 1/16.

Vertical lines are reference spectra of Hg.

Fig. 8. $S_n \leftarrow S_1$ absorption spectra of 9,9'-dianthryl.

- a. —●—, Transient spectra at 500 ps delay time. An average of several measurements. —○—, Spectra at 400 ps delay time obtained by scanning the photographs of Fig. 7 e and f.
 b. —, The superposition of the absorption bands of anthracene anion and cation. — — —, The spectra of 9,10-diphenylan anthracene anion The spectra of 9,10-diphenylanthracene cation

分子内電子移動が起っていることが示された。尚、ヘキサン中ではアントラセン、9-フェニルアントラセンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収とよく似ており9,9'-ジアントリルの励起状態がアントラセン的であることを直接的に示している。

(2)励起電荷移動錯体系⁷⁴⁾すでに述べたように従来exciplex系における三重項生成のメカニズムについてnsフォトリシスによる研究の結果、23の主張がなされている。1つはWeller によるもので³⁹⁾例えば、アントラセン-N,N'-ジエチルアニリン(DEA)系ヘキサン中での三重項生成はexciplexの蛍光と競争する通常のメカニズムによって100ns程度かかる³⁶⁾。又、イオン解離反応がおこるためexciplexの蛍光が観測されないアセトニトリル溶媒中では生じたイオンのhomogenous recombination で $\sim \mu s$ 程度かかって生成するという考えである³⁹⁾。又、最近では

triple complexから三重項が生成するという考えも出されている⁷⁵⁾。これに対し、分子間のみならず分子内 exciplex 系でOttolenghi, 岡田らは溶媒の極性を問わず従来のnsフォトリシスでは追跡できない程度に早く生成する三重項があることを見出し、振動緩和と競争する過程あるいはgeminate recombination の考え方を主張している^{34, 35, 38, 76)}。これを解明することは溶液内の光励起状態の素過程を明らかにする上で重要である。これについて筆者等のpsフォトリシス法により研究した結果、まずヘキサン溶液では、 $\sim 1ns$ 程度で三重項が生成することが見出された。又、アセトニトリル溶液では、励起後600 ps $\sim$ 5nsで生成することがわかった。結局振動緩和($10^{-11} \sim 10^{-12}$ 秒)と競争して生成するのではなく、又exciplexの蛍光と競争するわけでもないことが示された。つまり、Weller の主張はこの系では主な過程でなく、Ottolenghiらの主張の方に近い結果が得られた。三重項生成のメカニズムを解明していく為に現在更に詳しく調べている。

exciplexに関してはEisenthal らがその生成過程の挙動を詳しく調べている。347.2nmのpsパルスでアントラセンとDEAの系を励起し生成したexciplexの吸収を694.3nmの光でモニターしている⁶⁷⁾。溶媒をヘキサン、アセトニトリルとした3成分系では、時間の短いところでいわゆる"transient effect"⁶³⁾が観測され、電子移動のelementary rate constantが $\sim 10^{11} M^{-1}s$ 、衝突半径 ρ が $\sim 8 \text{ \AA}$ と求められた。又、アントラセンとDEAをメチレン鎖3つでつないだ系では900 psかかるが、DEAを溶媒とした2成分系では、exciplexの生成は60ps以内に完了することが示された。この時偏光解消が見られるが、これを解折することによりDEAの回転緩和時間を60psと求めこれは巨視的粘度から予想される時間50 psとほぼ一致した。彼らは ρ が溶媒の極性に依存しないという結果を得ているが、最近岡田らは N_2 レーザーによる蛍光の立ち上りと減衰の測定から極性溶媒では ρ が大きくなると考えるべき結果を得ている⁷⁴⁾。

(3)その他;(a)Rentzepis, Windsorらによって色

素類の励起状態や溶媒和電子の吸収の測定がなされている。^{49, 52, 72, 77, 78)} Rentzepisらは溶媒和電子の吸収スペクトルの時間変化の測定を行い, quasifreeな状態から吸収が出てくるまでに2ps, さらに溶媒和されるのに4psかかることを示した。⁷⁷⁾ 又, Windsorは, 我々と同様の方法でポリフィリンや2, 3の色素の励起状態の動的挙動を調べている。^{52, 78)} 尚, 彼らはps連続光々源としてC Cl₄を用いており, 短波長側は400nmまで広がると報告している。⁵²⁾ 又, 塩谷らはCdSe等の結晶に高密度励起状態を作り, その吸収の時間変化を測定しており詳しい解説もある。^{50, 79)}

(b) ラマン散乱, 偏光の利用など。

Kaiserらはよく制御されたガラスレーザーを使って, 液体の振動緩和過程等を調べている。⁸⁰⁾ 誘導ラマン散乱を利用し, エタノールのC-H振動の位相緩和時間は~1psと求められた。又, 自然ラマン散乱の時間変化を測定することによりエタノールの振動励起状態が22psで基底状態に緩和する過程が見い出された。又, 炭化水素のCH振動はCH₃を通じて緩和が起るという研究がRobinsonによって行われている。⁸¹⁾

以前からEisenthalは偏光の利用を考えておりps領域では分子の配向緩和に関する情報が得られる。先程も述べたようにローダミン6Gの回転緩和時間⁶⁶⁾, exciplex系での分子の動き,⁶⁷⁾ エネルギー移動などを研究し,⁸²⁾ ヨード分子のgeminate recombinationの際も異方性まで考察している。⁸³⁾

4.6 光生物初期過程

光生物反応は実に効率がよくしかも早いので従来のnsフォトリシスでは限界があったが, ps光パルスを用いることにより研究が少しずつ始められている。

Rentzepisらはロドプシンの常温での光反応初期過程の研究を行った。Nd³⁺ ガラスレーザーの1,06 μ , 6psからKDPで高調波530nmを発生させこれを励起光として用いている。530nmパルスの一部を15cmのベンゼン溶液を通すことにより, 561nmに誘導ラマン線を発生させ, プレルミロドプシンの生成, 減衰過程のモニター

光として利用している。その生成過程は実に速く, 6ps以内であった。しかしながら, この短い時間内に, 実際に, どのような構造変化がどこまで起ったかということに関してはまだ推定の域を出ない。又, 光合成の機構に関連してバクテリオクロフィルの研究も最近なされた。⁸⁵⁾ 反応中心であるRhodopseudomonas spheroides strain R-26は864nm付近にも吸収を持っており, 光励起されると吸収が消滅することが知られている。それは7 $\pm$ 2psの間に完了することが示された。この時も, 励起光は530nmであるが, モニター光は20cmの水のセルを530nmのpsパルスを通すことによって発生したps連続光の一部, 864nmを使用している。エシエロン格子で6psの間隔で遅延をとりサンプルを通過した光をビジコンでとらえ, オシロで観測している。

このような研究は, 今後更に進められ, 中間体の詳しい吸収スペクトル及びその時間変化の測定がなされ, その本質が明らかにされてゆくであろう。

5. 高密度励起効果

パルスレーザーの瞬時的な強度は非常に高いので励起分子が一時的に非常に高密度にできることになり, いわゆる非線形現象を含めて, 通常の光源からの弱い光を照射しても全く起らないような新しい現象が種々起るようになる。これらは新しい研究対象であるとともに新しい測定手段としても使える。これらの現象は, レーザーで励起する場合は常に考えておかねばならないものである。ここでは有機分子の励起状態が関与する問題に限って述べる。2光子吸収等による研究も最近広く行なわれているが,⁸⁶⁾ それらはここでは省略する。

5.1 励起分子間相互作用

高密度に励起分子が作られると励起状態の寿命の間に相互作用できる距離内に互いに接近することができてエネルギー移動による2分子消光や励起分子の形成などが起る。結晶, 溶液中ではこの2分子間消光は拡散律速になるので,

蛍光の減衰関数を測定することによって励起分子移動速度定数 γ_s を求めることができる。^{87, 88)} 低密度励起の時の励起状態の寿命を τ_0 、初期濃度 C_e とおけば励起分子Pの時間依存性は(1)式のようになる。

$$-\frac{dp}{dt} = p/\tau_0 + \gamma_s p^2 \quad (1)$$

この積分形は

$$1/p(t) = (1 + C_e \gamma_s \tau_0) \exp(t/\tau_0) - C_e \gamma_s \tau_0 \quad (2)$$

従って、 $\exp(t/\tau_0)$ で $1/p$ をプロットすると直線が得られるはずであるから、 C_e の値と負の切片 $C_e \gamma_s \tau_0$ から γ_s を求めることができる。このような方法によって励起分子移動の研究が井上、吉原、長倉らによって詳細になされており詳しい解説もある。⁸⁸⁾

次に、相互作用半径内に入った励起分子間で起るエネルギー移動のメカニズム、つまり2分子消光の原因はFörsterモデルで説明できることが示された。これはエネルギー供与分子 $M_b(S_1)$ と受容分子 $M_A(S_1)$ の位置を固定しエネルギー移動律速の条件にしておいて蛍光の減衰を測定し、理論との比較することによってなされた。⁸⁹⁾

$M_b(S_1) + M_A(S_1) \rightarrow M_b(S_0) + M_A(S_n)$ のエネルギー移動がFörsterの双極子-双極子相互作用によるならば励起分子の減衰関数は次のようになる。

$$1/p(t) = \exp(t/\tau_0) \exp\left\{2\xi p(t) \sqrt{t/\tau_0}\right\} \quad (3)$$

$\xi = C_e/C_A$, $C_A = 4.77 \times 10^{-10} n^2 / (K^2 \phi_0 \Omega)^{1/2} M$, $\Omega = \int_0^\infty f_{S_1 \rightarrow S_0}^p \times \epsilon_{S_n \rightarrow S_1}^A d\nu / \nu^4$ ここで C_A は臨界濃度、 Ω は蛍光と $S_n \leftarrow S_1$ 吸収の重なり積分である。 n, K^2, ϕ_0 はそれぞれ媒質の屈折率、配向因子の2乗、供与分子の発光の量子収量である。上記の2分子消光は高い励起状態へ励起される過程を含んでいるが、ここでは $S_n \rightarrow S_1$ internal conversionと競争できる早い反応は考えないで全部が最低励起状態へ帰ってくると仮定している。

$\exp(t/\tau_0)$ と(3)式の $\frac{1}{p(t)}$ をプロットすると上に凸のグラフとなる。実際にこのような減衰曲線が剛体溶媒中のピレンを高密度励起した場合に観測された (Fig. 9)。最低三重項間でエネ

Fig. 9. Plot of the reciprocal of observed fluorescence intensity, $1/I(t)$, against $\exp(t/\tau_0)$ for pyrene-Dibutylether system under high density excitation. $\circ$: Experimental values. —: Theoretical curve (eq. (3), $\xi=0.45$) showing the best fit to the observed values.

ルギー移動が双極子的に起る場合も全く同様である。それは重水素化フェナンスレンの系で確認された。結晶中でも蛍光の飽和効果からエネルギー移動のメカニズムはFörster Typeであることが調べられている。⁹⁰⁾ その他 $S_1 \rightarrow T_1$ エネルギー移動も高密度励起下で起ることも知られている。⁹¹⁾ 尚、すでに述べたように、無機結晶では励起分子の形成、それらのBose凝縮など興味ある現象が明らかにされつつある。^{59, 79)}

多数の励起分子が作り出されると蛍光が励起分子によって再吸収され、スペクトルの形が弱い励起の時に比べてゆがみ、その時の蛍光の減衰関数は $\exp(t/\tau_0)$ からはずれてくる現象が見られる。充分励起分子を作ることができれば、高密度励起の時と低密度励起の時の蛍光スペクトルを比較することにより、中間体の吸収スペクトルを測定することができる。^{17, 18)} このような方法を使って、多くの電荷移動錯体の吸収が増原又賀らによって測定された。^{17, 18)} 尚減衰関数が単純指数からはずれて来る様子は次のようになる。

$$S_n \leftarrow S_1 \text{再吸収の } q(t) \propto \left\{ 1 - 10^{C_2} \exp(-t/\tau_0) \right\} \quad (4)$$

$T_n \leftarrow T_1$ による再吸収のとき

$$q(t) \propto \left(\frac{1}{\exp(t/\tau_0) - 1} \right) \left\{ 1 - 10^{C_3} \{ 1 - \exp(-t/\tau_0) \} \right\} \quad (5)$$

つまり、 $S_n \leftarrow S_1$ 吸収によって蛍光が再吸収されると寿命は見かけ上長くなって見え、 $T_n \leftarrow T_1$ 吸収に蛍光が再吸収されると寿命が短くなって見えることになる。^{17, 89)}

5.2 有機分子からの誘導放出

有機分子を高密度励起するとレーザー発振することは1966年 Sorokin, Schäfer らによって見出され、その後数多く発振が認められている。⁹²⁾ 又、2光子吸収スペクトロスコピーへの応用など、⁸⁶⁾波長可変の強力な光源としてこれからも広く利用されていくものと思われる。ここでは exciplex からの発振が得られにくい理由を考察し、さらに、誘導放出を利用すれば非緩和状態からの発光が得られることについて述べる。

色素レーザーの発振のメカニズムに関しては簡単な4準位レーザーと考えられており、分子の性質に関する損失の項としては $S_n \leftarrow S_1$, $T_n \leftarrow T_1$, $S_1 \leftarrow S_0$ 等の吸収のみ考えられていた。⁹²⁾ この点から考えると exciplex などの励起電荷移動錯体系は蛍光領域に $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収がないわけであるから、 $S_0 \leftarrow S_1$, $T_n \leftarrow T_1$ 吸収が重ならない波長で発振が得られてもよいように思われる、ところが exciplex レーザーとして知られているのはプロトン移動した4-メチルウンベリフェロン程度で、⁹³⁾ 典型的な系からはいまだ報告がない。アントラセンとN,Nジメチルアンリンをつないだ分子(ADMA)はその励起状態が分子内電荷移動型で分子内 exciplex とも呼べる分子である。筆者等はこの分子からのレーザー発振を観測することができた。⁹⁴⁾ しかし、発振波長の溶媒効果、蛍光寿命との関連、高密度励起の際の消光等の実験から、励起2分子間消光もレーザー発振の閾値に重要な役割を果していることが推定された。つまり、ADMAの発振の利得関数で、分子に関する項は次のように書き表わすのがよいと考えられる。

$$G(\nu) = N_{S1} \sigma_{S1}^e(\nu) - N_{S0} \sigma_{S0}^a(\nu) - N_{S1} \sigma_{S1}^a(\nu) - N_{T1} \sigma_{T1}^a(\nu) - N_{S1}^2 \sigma_{S1}^a - N_{S1} N_{T1} \sigma_{S1}^a$$

最後の2項が2分子消光による損失項である。

このように考えると励起電荷移動錯体系が発振しない理由が理解される。つまり、これらの系の蛍光は $T_n \leftarrow T_1$, $S_n \leftarrow S_1$ 吸収との重なりがかなりあるし、寿命も長いから2分子消光の確率は大きくなることが予想される。その上、もともと誘導放出係数も小さいためであると思われる。

すでに述べたように、溶媒の配向緩和過程が蛍光スペクトルのシフトとして観測されるには配向緩和時間 τ_f の間に $\tau_R \approx \tau_f$ の関係を作り出せばよいことを述べた。2.ではこれを実現するために媒体の温度を調節し τ_R を変化させて τ_f に一致させた場合について説明した。しかし、 τ_f を短くして τ_R と等しくしても同様の現象が観測できるはずである。発光過程には自然放出と誘導放出過程があるが、後者の速度を増大させると励起状態の寿命(τ_f)を短くすることができて溶媒の配向緩和のみならず、各種の無輻射過程と競争させることが可能である。寿命が実際に短くなっていることの観測及びその定量的解析は Lessing によってなされた。⁹⁵⁾ 緩和が測定できることを指適したのは Bakhshiev ⁹⁶⁾ であるが、Lippert らによってきれいな測定結果が得られている。⁹⁷⁾ 2-アミノ-7-ニトロフルオレンはQ-スイッチルビーレーザーの高調波で励起するとレーザー発振するが、励起光強度を増加してレーザー出力を200倍変化させて発振波長が100 Å 短波長側にシフトするのを測観した。これは誘導放出の確率が増大した結果溶媒の配向緩和(この場合 $\tau_R \sim 10$ ps)と競争できるようになったために、非緩和状態からの発光が得られると考えられる。ADMAのテトラリン溶液についても同様と思われる濃度効果が観測されている。⁹⁴⁾ このような現象は ns パルスを用いて ps 領域の現象を見ているのであって、ps パルスで励起すればさらに短い領域の現象を観測することも期待される。そのような試みが実際に Rentzepis らによってなされローダミン 6 G の励起状態の 10 ps 前後の緩和を測定している。⁷⁰⁾ 又、モー

ドロック用色素DODCIにおいても誘導放出の効果で寿命が短くなることが示されている。^{49, 72)} 少し考えが違いますが、誘導放出するまでの時間を測定してローダミン6Gの振動緩和時間を8psと測定した報告もある。⁹⁸⁾ 今後ピコ秒フォトリシスの発達に伴って、誘導放出を利用した緩和の測定も広く行なわれるものと思われる。

謝辞

レーザーに関する指導と助言をしていただいた山中教授、山中研究室の方々に感謝します。

- 40) T. L. Netzel, W. S. Struve and P. M. Rentzepis, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **24**, 473 (1973).
- 41) R. M. Hochstrasser, H. Lutz and G. W. Scott, *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 162 (1974); R. W. Anderson Jr, R. M. Hochstrasser, H. Lutz and G. W. Scott, *ibid.*, **28**, 153 (1974); *ibid.*, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2500 (1974).
- 42) M. A. Duguay and J. W. Hansen, *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 192 (1969); *ibid.*, *Opt. Commun.*, **1**, 254 (1969).
- 43) M. R. Topp, P. M. Rentzepis and R. P. Jones, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3415 (1971).
- 44) W. S. Struve, P. M. Rentzepis and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5014 (1973); W. S. Struve and P. M. Rentzepis, *ibid.*, **60**, 1533 (1973); *ibid.*, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 23 (1974).
- 45) M. M. Malley and G. Mourou, *Opt. Commun.*, **10**, 323 (1974); *ibid.*, **11**, 282 (1974).
- 46) R. Alfano and S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 592 (1970); *Chem. Phys. Lett.*, **8**, 631 (1971).
- 47) N. Nakashima and N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 48) W. Wernecke, A. Lau, M. Pfeiffer, K. Lenz, H. J. Weigman and C. D. Thuy, *Opt. Commun.*, **4**, 413 (1972); A. Penzkofer, A. Laubereau and W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 863 (1973).
- 49) G. E. Busch, R. P. Jones and P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 178 (1973).
- 50) H. Kuroda and S. Shonoya, *Opt. Commun.*, **10**, 74 (1974).
- 51) H. Tashiro and T. Yajima, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 582 (1974).
- 52) D. Magde and M. W. Windsor, *ibid.*, **27**, 31 (1974).
- 53) 霜田光一, 日本物理学会誌, **25**, 584 (1970); 矢島達夫, 物性, **11**, 671 (1970); 電子通信学会誌, **55**, 1597 (1972); 斎官清四郎, 応用物理, **42**, 389 (1973).
- 54) M. E. Mack, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-4**, 1015 (1968).
- 55) D. von der Linde, O. Bernecker and W. Kaiser, *Opt. Commun.*, **2**, 149 (1970).
- 56) J. A. Giordmaine, P. M. Rentzepis, S. L. Shapiro, and K. W. Wocht, *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 216 (1967); P. M. Rentzepis and M. A. Duguay, *ibid.*, **11**, 218 (1967).
- 57) H. P. Weber, *J. Appl. Phys.*, **39**, 6041 (1968).
- 58) M. A. Duguay, J. W. Hansen and S. L. Shapiro, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-6**, 725 (1970).
- 59) D. von der Linde, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-8**, 328 (1972).
- 60) N. G. Basov, M. M. Butslov, P. G. Kriukov, Yu. A. Matveets, E. A. Smirnova, S. D. Fanchanko, S. V. Chekalin and R. V. Chikin, Conference on Nonlinear Optics, Minsk, 27 June, 1972; M. C. Richardson, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9**, 768 (1973).
- 61) A. Penzkofer, D. von der Linde, A. Laubereau and W. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 351 (1972); A. Penzkofer, *Opto-Electron*, **6**, 87 (1974).
- 62) 佐々木考友, 山中千代衛, 応用物理, **41**, 1150 (1972).
- 63) 例えは T. L. Nemzek and W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **62**, 477 (1975).
- 64) N. Nakashima, M. Murakawa and N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, to be published.
- 65) M. M. Malley and G. Mourou, *Opt. Commun.*, **10**, 323 (1974); *ibid.*, **11**, 282 (1974).
- 66) T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 368 (1971).
- 67) T. J. Chuang, R. J. Cox and K. B. Eisenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6828 (1974); T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2140 (1973); *ibid.*, **62**, 2213 (1975).
- 68) S. A. Akhmanov, R. V. Khokhlov and A. P. Sukhorukov, in *Laser Handbook*, ed., F. T. Arecchi and E. O. Schulz-DuBois (North-Holland, Amsterdam, 1972).
- 69) C. A. G. O. Verma and P. M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5237 (1973); M. Clerc, R. P. Jones and P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 167 (1974).
- 70) M. R. Topp, P. M. Rentzepis and R. P. Jones, *Chem. Phys. Lett.*, **9**, 1 (1971).
- 71) T. L. Netzel and P. M. Rentzepis, *ibid.*, **29**, 337 (1974).
- 72) G. E. Busch, K. S. Greve, G. L. Olson, R. P. Jones and P. M. Rentzepis, *ibid.*, **33**, 412 (1975).
- 73) F. Schneider and E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1155 (1968); **74**, 624 (1970).
- 74) N. Mataga and N. Nakashima, *Spectroscopy Lett.*, **8**, 275 (1975); N. Mataga et al., International Conference on Luminescence, Tokyo, Sept. 1~5, 1975.
- 75) K. H. Grelmann and U. Suckow, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 250 (1975).
- 76) N. Mataga, International Exciplex Conference, Ontario, Canada, May 28-31, 1974; in *Exciplex*, ed. D. R. Arnold, M. Gordon, P. deMayo and W. R. Ware (Academic press, N. Y., New York, 1975); N. Orbach and M. Ottolenghi, *ibid.*
- 77) P. M. Rentzepis, R. P. Jones and J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 480 (1972); *ibid.*, *J. Chem. Phys.*, **59**, 766 (1973).
- 78) D. Magde, M. W. Windsor, D. Holten and M. Gouterman, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 183 (1974).
- 79) 塩谷繁夫, 日本物理学会誌, **28**, 440 (1973); 科学, **44**, 6号 (1974).
- 80) D. von der Linde, A. Laubereau and W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 955 (1971); *ibid.*, **28**, 1162 (1972); A. Laubereau, L. Kirschner and W. Kaiser, *Opt. Commun.*, **9**, 182 (1973); A. Laubereau, G. Kehl and W. Kaiser, *ibid.*, **11**, 74 (1974); A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.*, **27**, 600 (1974).

- 81) R. M. Monson, S. Patumtevapibal, K. J. Kaufmann and G. W. Robinson, *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 312 (1974).
- 82) D. Rehm and K. B. Eisenthal, *ibid.*, **9**, 387 (1971).
- 83) T. J. Chuang, G. W. Hoffman and K. B. Eisenthal, *ibid.*, **25**, 201 (1974).
- 84) G. E. Busch, M. L. Applebury, A. A. Lamola, and P. M. Rentzepis, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **69**, 2802 (1972).
- 85) T. L. Netzel, P. M. Rentzepis, J. Leigh, *Science*, **182**, 238 (1973).
- 86) 例えば A. Bergman and J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 309 (1972).
- 87) A. Bergman, M. Levine and J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 593 (1967); N. A. Tolstoi and A. P. Abramov, *Soviet. Phys. Solid State*, **9**, 255 (1967).
- 88) A. Inoue, K. Yoshihara and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1973 (1972); 吉原経太郎, *科学*, **44**, 6号 (1974).
- 89) N. Nakashima, Y. Kume and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1788 (1975).
- 90) S. D. Babenko, V. A. Benderskii, V. I. Goldanskii, A. G. Lavrushko and V. P. Tychinskii, *Phys. Solidi.*, **45**, 91 (1971); 井上, 長倉, 日本化学会年会, 於近大 (1974).
- 91) V. Ern, J. L. Saint-Clair, M. Schott and G. Delacote, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 287 (1971).
- 92) F. D. Schäfer, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **9**, 9 (1970); M. Bass, T. F. Deutsch and M. J. Weber, in *Lasers*, vol. 3, ed., A. K. Levine and A. J. DeMaria (Dekker, New York) 1971, p. 269-345; 前田三男, 宮副 泰, *応用物理*, **42**, 41, 818 (1972).
- 93) C. V. Shank, A. Diens, A. M. Trozzolo, and J. A. Myer, *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 405 (1970); *ibid.*, **17**, 189 (1970).
- 94) N. Nakashima, N. Mataga, C. Yamanaka, R. Ide and S. Misumi, *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 386 (1973).
- 95) H. E. Lessing, E. Lippert and W. Rapp, *ibid.*, **7**, 247, (1970).
- 96) A. V. Aristov, N. G. Bakhshiev, V. A. Kuzin and I. V. Piterskaya, *Opt. Spectry.*, (USSR), (English translation) **30**, 75 (1971).
- 97) B. Gronau, E. Lippert and W. Rapp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 432 (1972); T. Kindt, E. Lippert and W. Rapp, *Z. Naturforsch.*, **27a**, 1371 (1971).
- 98) D. Ricard, W. H. Lowdermirk and J. Ducuing, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 617 (1972).