薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
105 (9) 812-827 (1985)

新しいレーザー分光法による光化学の動的過程の研究

伊藤道也

金沢大学薬学部, 〒 920 金沢市宝町 13-1

Dynamic Aspect of Photochemistry Studied by a New Laser Spectroscopy, the Excited-State Proton Transfer and Photo-isomerization

MICHIYA ITOH

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University,
Takara-machi, Kanazawa, 920, Japan

Two-step laser excitation (TSLE) time-resolved fluorescence has been developed as one of the recent developments of laser spectroscopy for the investigations on the kinetics and dynamics of unstable molecules in the photochemical processes. Applications of the TSLE fluorescence to the excited-state proton transfer and isomerization in the several inter- and intramolecular hydrogen bonding systems have been reviewed. The TSLE fluorescence consists of formation of unstable species by the first laser excitation, which were observed first in the excited state proton transfer by us, and of the fluorescence observation by the second laser excitation of unstable species. Further, variable delay technique provides us with the time-resolved spectra and decays of several unstable species having different lifetimes and spectra both in the ground and excited states. A possibility of three dimensional time-resolved fluorescence spectroscopy is suggested.

Keywords—laser spectroscopy; transient absorption spectrum; two-step laser excitation fluorescence; excited-state proton transfer; photo-isomerization; hydrogen bonding; nano second spectroscopy; time-resolved fluorescence spectrum

1. はじめに—レーザー分光の発展とともに

1961年Qスイッチ・ルビーレーザー (パルス幅 $ca. 30\text{ ns}$, $\text{ns}=10^{-9}\text{ s}$) の発明, 1968年のピコ秒 ($\text{ps}=10^{-12}\text{ s}$) パルスの発生以来, 物理化学とくに分光学, 光化学の分野におけるレーザーの利用とこれによる著しい進歩は目をはるものがある.¹⁾ これはナノ秒, ピコ秒の高速度測定技術の発達とともに超高速分光学として発展した. 筆者は, その発展の初期の時代 (1970年代初頭) よりこの超高速分光による光化学の研究に係って来た.

レーザー分光の初期の時代は, 337 nm で半値幅 5—10 ns の光パルスを発生する窒素ガスレーザーを励起光源として, 蛍光の減衰を測定することにより, 励起分子の動的過程, 光化学の研究が行われて来た. 筆者は, これにより励起錯体 (光励起状態でのみ錯体を生成するものでエキサイプレックスともいう) や基底状態で生成した電荷移動錯体の励起状態の研究を行って来た. 従来理論的には予想されていた前記の2つの励起状態が同一の励起状態であることを初めて明らかにするとともに,²⁾ 分子内に電子供与体と受容体とをもつ分子内系では, その両基の立体効果によりそれぞれ異なる発光状態を生成する場合のあることを見出した.³⁾ これは今日芳香環をもつ長鎖高分子におけるエキサイプレックスの蛍光挙動に対する基礎的概念を提供するものである.

さらに1970年代後半では, 色素レーザーが利用出来るようになり,⁴⁾ ある一定の励起状態へ選択的に励起することが可能となり, 励起分子の生成とその反応の動的過程の研究の範囲と精度が, 著しく増大した. また蛍光寿命の測定でも莫大な費用を要するピコ秒分光の装置を使用することなく, $ca. 0.5\text{ ns}$ (500 ps) 程度の短寿命まで正確に測定することが可能となった. そのため, 生理活性物質におけるプロトン移動⁵⁾ や, ヘモグロビン中のトリプトファン蛍光寿命がその酸化・非酸化に伴って変化することを見出し, これが四次構造の変化によるものであることなどを明らかにした.⁶⁾

1981年筆者は, 溶液中分子内励起錯体の生成する系が気相 (希薄孤立分子状態) で分子内エキサイプレックスの生成することを見出すとともに,⁷⁾ エキサイプレックス生成に対する励起エネルギー依存性をはじめて見出し

本総説は, 昭和59年度宮田専治学術賞の受賞業績の一部を記述したものである.

た.⁸⁾ これは気相での分子内エキサイプレックスの生成としても、励起エネルギー依存性からも、世界で最初の結果である。1982年 Zewail らは他の類似の分子内電子供与体受容体系の超音速分子流による研究で、そのエキサイプレックスの生成で前述と同様な励起エネルギー依存性を報告した。⁹⁾ 一方、この超音速分子流による弱い分子錯体の研究が発展し、通常溶液中では全く観測されない非常に弱い錯体の生成が知られるようになった。これを van der Waals 錯体と言う。¹⁰⁾ この錯体を高振電状態へ光励起すると、ただちに解離する。これに対して、筆者らは1984年 1-cyanonaphthalene などと triethylamine の系で、超音速分子流中 van der Waals 錯体の生成することを見出し、その高い光励起状態からエキサイプレックスの生成することを観測した。¹¹⁾ これは前述のような電荷移動錯体とエキサイプレックスとの関係に対する新しい概念を提供するものである。

さらに筆者らはレーザー分光の1つとして、応用物理の分野で研究されていた熱レンズ法の化学への応用、とくに時間分解測定法を開発した。¹²⁾ これにより一重項酸素分子の反応¹³⁾や過酸化物の光反応により生成するフェノキシラジカル類の反応に応用し、¹⁴⁾ 熱レンズ法の有効性を確立した。また筆者らは、最近励起状態プロトン移動や光異性化反応の研究を行うため、新しいレーザー分光としてレーザー2段階励起分光法を開発した。これは三次元時間分解蛍光分光法ともいえるもので、前述の光異性化反応の研究に著しい威力を発揮し、予想をはるかに上回る新しい分野を開拓することとなった。ここでは、この2, 3年の新しい成果を述べることにする。しかし理解を容易にするため、従来のレーザー分光法も含めてその概略を記すことにする。

2. レーザー分光法の概略とレーザー2段階励起蛍光分光法

2-1. 時間分解蛍光スペクトルと蛍光寿命の測定 分子の励起状態とくに発光性化合物の励起状態の挙動を知るためには、その化合物の選択的励起状態の生成と、その緩和過程を時間分割的に測定する必要がある。そのためには、種々の波長をもち、時間幅の小さいパルスレーザーで励起し、発光の時間変化をナノ秒・ピコ秒の時間領域で測定する。¹⁵⁾ Fig. 1 は、その最も基本的な装置のブロックダイアグラムである。もし蛍光のみを測定する場合には、励起光源としてナノ秒パルサー (2—3 ナノ秒のパルス幅をもつフラッシュランプ) を用い、測定系として単一光子計数法により、上記と全く同じ時間分解スペクトルや蛍光寿命を求めることが出来る。しかし後で述べる過渡吸収スペクトルや2段階励起蛍光との関連でレーザーによる方法を記した。

2-2. 過渡吸収スペクトル 光励起により生成した励起状態や反応により生成した不安定分子種の吸収スペクトルと、その寿命は以下の方法で測定される。Fig. 1 の1は前述の励起用レーザーとしての N_2 レーザー (337 nm) やエキシマーレーザー (308, 248 nm など使用される気体により波長を選択出来る) で、これにより励起状態や不安定分子種を生成する。一方この寿命の間に2のフラッシュランプあるいは定常光源を検出光として吸収スペクトルを測定する。これにより励起状態の吸収 (一重項状態の吸収を $S_n \leftarrow S_1$ 吸収, 三重項状態の吸収を $T_n \leftarrow T_1$ 吸収という) のほか、不安定分子種の吸収スペクトルが得られる。ここで1のパルス後の吸収スペクトルの時間変化を時間分解吸収スペクトルという。¹⁵⁾ この過渡吸収スペクトルは光化学反応の機構を知る上で不可欠な存在となっている。この場合、波長を一定として吸収スペクトルの時間変化を測定すれば、過渡吸収の、立ち上がりや減衰、を測定することが出来る。

Fig. 1. Experimental Setup for the Transient Absorption Spectra and Fluorescence Decay

Fig. 2. Schematic Potential Energy Curves of the Hydrogen Bonding Systems

Fig. 3. Experimental Setup for the Two-Step Laser Excitation Fluorescence

2-3. レーザー 2 段階励起蛍光分光法の開発 一般に水素結合系 (H-結合) のポテンシャルエネルギー曲線は, Fig. 2 のように書くことが出来る. ここで左側を N 型, 右側を T 型 (タウトマー) とし, N^* , T^* をそれぞれの励起状態とする. 基底状態では $N \rightarrow T$ への異性化反応は起こらないが, 光励起状態では $N^* \rightarrow T^*$ への変化が起こる. ここで $N^* \rightarrow N$ の発光に比較して, 長波長部に $T^* \rightarrow T$ の蛍光が観測される場合がある.^{16,17)} 一般に $N^* \rightarrow T^*$ のような反応を励起状態プロトン移動という. しかし後述のように, N^* や T^* の蛍光スペクトル, 蛍光寿命による研究は, かなりよく研究されているが基底状態のタウトマー (T) の存在, $T \rightarrow N$ の逆プロトン移動など, プロトン移動とその緩和過程全体については全く不明である.

$T^* \rightarrow T$ の蛍光寿命はナノ秒の領域であるが, そこでもし, T が蛍光寿命より長い寿命をもつならば, 第一のレーザーパルスにより ($N \rightarrow N^* \rightarrow T^* \rightarrow T$) T を生成し, その寿命の間に T の過渡吸収スペクトルに対応する波長の第 2 のレーザー (色素レーザー) で励起すれば $T^* \rightarrow T$ の蛍光を観測することが出来る. これをレーザー 2 段階励起蛍光 (two-step laser excitation TSLE 蛍光) と名付けた.¹⁸⁾ Fig. 3 はその測定システムのブロックダイアグラムである.

エキシマーレーザー 1 を第 1 の励起光源とし, 2 を N_2 レーザー励起色素レーザーとする. 2 のレーザーの波長は T の吸収スペクトルで, 2-2 で述べた過渡吸収スペクトルの波長を選ぶ. 第 1 と第 2 のレーザーは, パルスジェネレーターで同期するとともに, 2 つのパルス時間間隔 (delay time) を自由に調節する. そして試料からの発光は, 第 2 段のレーザーによる発光のみを観測するため測定系は色素レーザーのパルスでトリガーする. これにより T^* 蛍光は通常の T^* 蛍光スペクトルと同一のはずである. 1983 年筆者による TSLE 蛍光の報告とほとんど同時に, Bell 研究所の Rentzepis らによる benzyl ラジカル類の TSLE 蛍光や,¹⁹⁾ コロンビア大グループ (Eisenthal ら) によるカルペンの $T_n \rightarrow T_1$ 蛍光が報告されている.²⁰⁾

ここで TSLE 蛍光強度を第 1 と第 2 のレーザーの遅延時間に対してプロットすると T の寿命を求めることが出来る.²¹⁾ また基底状態タウトマーの寿命や蛍光スペクトルがそれぞれ異なる 2 種以上のタウトマーの存在する場合には, 遅延時間を変化させ TSLE 蛍光を測定すれば, 2 段階励起時間分解スペクトルが得られる.²²⁾ この TSLE 時間分解スペクトルは筆者によりはじめて開発報告されたものである. この方法では 2 つのレーザーの遅延時間を約 50 ns から数 10 μ s まで正確に同期させることが必要である. 以下具体的な例によりその有効性を述べる.

3. 分子間励起状態プロトン移動とその緩和過程

β -ナフトールは基底状態で pK_a が 9.5 であるが, 励起一重項状態では, 酸性が強くなり, pK_a が約 3

Chart 1

Fig. 4. Schematic Potential Energy Curves of the Ground and Excited-State Proton Transfer in the 7-HQ and Methanol System

k_1 and k_5 are radiative rate constants, and k_2 and k_6 are nonradiative rate constants. Rate constants k_3 and k_4 are those of transformations between N^* and T^* .

Fig. 5. Methanol Concentration Dependence of Fluorescence Spectra of 7-HQ at Room Temperature

The methanol concentrations: (a) 0.025 M, (b) 0.035 M, (c) 0.044 M, (d) 0.10 M. Concentration of 7-HQ, 5×10^{-6} M. The insert shows plots of C^{-2} vs. F^{-1} at this temperature where C and F are the concentration of methanol and fluorescence intensity at 530 nm, respectively.

となる。そのためトリエチルアミン存在下では光励起により次のような励起状態プロトン移動による蛍光スペクトルを示す。このような分子間のプロトン移動の例はいくつかのフェノール類について知られている。

3-1. 7-Hydroxyquinoline のメタノール溶液中におけるプロトン移動とその緩和過程 Mason と Philp²³⁾ は、1968 年 7-hydroxyquinoline (7-HQ) が基底状態に比較して光励起状態では -OH 基はより酸性となり、N はより塩基性になると報告した。Fig. 5 は 7-HQ の蛍光スペクトルであるが、Thistlethwaite は 370 nm の蛍光は CH_3OH との水素結合体からの蛍光で、530 nm の蛍光は励起状態プロトン移動により生成したタウトマーからの蛍光であると報告している。²⁴⁾ 本来この機構によれば、H-結合体 (N^*) の蛍光の減衰は 2 つの指数関数で表され (Eq. 1), タウトマー (T^*) は立ち上がりで減衰を示すはずである (Eq. 2)。そしてこれらの挙動は次式で示され、時定数 λ_1 , λ_2 は 2 つの式でそれぞれ一致するはずである。¹⁵⁾ しかしこの値は一致せずこの機構は明確ではなかった。²⁴⁾

$$[N^*] = \frac{[N^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [(\lambda_2 - X)e^{-\lambda_1 t} + (X - \lambda_1)e^{-\lambda_2 t}] \quad \dots\dots (1)$$

$$[T^*] = \frac{k_3[N^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}] \quad \dots\dots (2)$$

$$X = k_1 + k_2 + k_3, \quad Y = k_4 + k_5 + k_6$$

$$\lambda_1, \lambda_2 = \frac{1}{2} [X + Y \mp \{(X - Y)^2 + 4k_3k_4\}^{1/2}]$$

7-HQ はヘキサン中ではほとんど無蛍光性であるが、これに CH_3OH を加えると *ca.* 370 nm に、さらに CH_3OH の濃度の増大とともに *ca.* 530 nm に蛍光を示す。この 530 nm 蛍光に対する CH_3OH 濃度の依存性から、このタウトマーの生成には、2 分子の CH_3OH の必要であることが明らかとなった。²⁵⁾ そして 370 nm 蛍光には、7-HQ が CH_3OH と 1:1 の H-結合体と 1:2 結合体 (N) との 2 つの蛍光が重なっていることが判明した。さらにこの N^* 蛍光の減衰の λ_1 , λ_2 と T^* 蛍光の λ_1 , λ_2 とがよく一致し、 $N^* \rightarrow T^*$ の励起状態プロトン移動の機構が証明された。さて前述のように $T^* \rightarrow T$ の発光スペクトル、寿命が観測されても、これにより生成する T の存在やその分光学的挙動については、一般に全く知られていない。そこで、Fig. 1 の装置により過渡吸収スペクトルを測定する

Fig. 6. Transient Absorption and Two-Step Laser Excitation Fluorescence Spectra of 7-HQ in Methanol

The transient absorption spectrum of 7-HQ (7×10^{-5} M, light path length, 5 mm) was depicted at 500 ns delay after a laser pulse. The TSLE fluorescences were excited at 440 nm (●) and at 386 nm (□) pulses at 1.2 μ s delay from the first pulse.

Fig. 7. TSLE Fluorescence Intensity vs. Variable Delay Times of the Second Laser Pulse from the First One of 7-HQ in CH_3OH and CH_3OD and the Transient Absorption Decay

The abscissa for the TSLE fluorescence is the delay time and that for the transient absorption is the decay time.

と Fig. 6 のように *ca.* 420 nm に強い吸収スペクトルが得られる。¹⁸⁾ この吸収の減衰は 3.5 μ s の寿命を示し、通常の一重項励起状態の寿命 (ns) との比較から基底状態タウトマー (T) の吸収スペクトルと考えられる。一方、340 nm の通常の吸収スペクトルの強度は、レーザー励起により一時的に減少するが (これを、吸収のぬけ、又は **bleaching** という)、時間とともに元の状態に回復する (**recovery** という)。この **recovery** は 3.5 μ s で、T の過渡吸収の寿命と一致する。これは、 $\text{N} \rightarrow \text{T}$ の反応のプロセスを証明したこととなる。

さて、420 nm の過渡吸収スペクトルが T の吸収であるとすれば、Fig. 3 の装置により 420 nm の波長をもつ第 2 段目のレーザーで T を励起すれば ($\text{T} \rightarrow \text{T}^*$)、 T^* 蛍光スペクトルを示し、これは通常の蛍光スペクトルに一致するはずである。Fig. 6 にこのレーザー 2 段階励起 (TSLE) 蛍光スペクトルを示す。これは Fig. 5 のスペクトルと一致し、また蛍光寿命 *ca.* 3 ns も通常のパルス法で得られた寿命 (2.9 ns) に一致する。ただこの TSLE 蛍光では、T の直接励起であるためプロトン移動の速度を反映した蛍光の、立ち上がり、を示さない。さらに TSLE 蛍光強度の対数を、第 1 と第 2 のレーザーの遅延時間に対してプロットすると、Fig. 7 のように直線となり、その勾配より T の寿命が求められる。ここで求められた寿命 (3.6 μ s) は過渡吸収の寿命や **recovery** によく一致し、これは $\text{T} \rightarrow \text{N}$ への逆プロトン移動の速度を表していると考えられる。

また、種々の温度における T の寿命から、 $\text{T} \rightarrow \text{N}$ の逆プロトン移動の活性化エネルギーが 4.2 kcal mol⁻¹ と求められた。このように、この種の励起状態プロトン移動あるいは光異性化反応で生成したタウトマーの基底状態が意外に長い寿命をもち、その吸収スペクトルと T^* 蛍光とが Fig. 6 に示されるように鏡像関係にあることが示されたのは、本研究が最初である。

Chart 2

3-2. 7-Hydroxyflavone のメタノール中における励起状態プロトン移動とその緩和過程 Schipfer らは酸性メタノール中 7-hydroxyflavone (7-HF) は、一重項励起状態で解離反応を起こし、zwitter ion 型のタウトマーを生成すると報告した。²⁶⁾ 一方この化合物 (7-HF) は、テトラヒドロフラン (THF) 中 *ca.* 390 nm に非常に弱い蛍光を示すに過ぎないが、メタノールを加えると *ca.* 540 nm に強い蛍光を示す。これは、前述の 7-HQ の場合と同様に、 CH_3OH 2 分子との H-結合体から励起状態プロトン移動により生成したタウトマーの発光と考えられる。この蛍光寿命は、常温では非常に短かくナノ秒分光では測定限界を越えるが、*ca.* 200 K では 0.65 ns と <0.2 ns との 2 つの寿命成分の存在することが分かる。これは、2 種類のタウトマーの存在する可能性を示唆しているが、後述の過渡吸収スペクトルや TSLE 蛍光により 2 種類のタウトマーの存在が証明された。²⁷⁾

7-HF の CH_3OH 溶液の過渡吸収スペクトルを Fig. 9 に示す。360–370 nm の強い吸収は 5 μs の寿命をもつ三重項状態の吸収であるが、*ca.* 420 nm の吸収は 400 ns の寿命をもち後述のように基底状態タウトマー II の過渡吸収である。さらに *ca.* 380 nm に非常に長い寿命をもつ吸収スペクトルが、前述の三重項状態の吸収の他に存在する。その結果、2 つの不安定分子種が励起状態プロトン移動とその発光緩和により生成することが分かる。これらの寿命は、励起状態の寿命に比較して非常に長く、2 つの基底状態タウトマー (I, II) と考えられる。すなわち、I は *ca.* 60 μs の寿命をもち 380 nm の吸収スペクトルを示し、II は 400 ns の寿命で 420 nm のスペクトルを示す。

そこでこれらの 2 種のタウトマーの蛍光を選択的に測定するため TSLE 時間分解スペクトルを測定した。Fig.

Fig. 8. Fluorescence Spectra of 7-HF in CH_3OH -THF Mixed Solution at Room Temperature

Concentration of 7-HF: 5.0×10^{-5} M; CH_3OH concentration in THF: (a) 45%, (b) 53.7%, (c) 63.3%, (d) 72.2%, (e) 90% (v/v). The 530 nm fluorescence increases with increasing concentration of CH_3OH .

Fig. 9. Transient Absorption Spectra of a Methanol Solution of 7-HF

The spectra were depicted at 0.25, 1.5 and 3.0 μs delay after a laser pulse. Light path length: 10 mm; concentration of 7-HF: 5.0×10^{-5} M.

—●—, 0.25 μs ; —●—, 1.5 μs ; —○—, 3.0 μs .

10 は、第 2 段のレーザー波長を I, II の両方を励起出来る 406, 421 nm とした TSLE 時間分解スペクトルである。すなわち、短い遅延時間で励起したものは I と II の両方の蛍光を示すが、長い遅延時間で励起したものは、長い寿命をもつ I のみの蛍光スペクトルである。そのため 100 ns の遅延で測定したときの 530 nm の蛍光は主として II* の蛍光スペクトルであり、しかもその蛍光寿命は <0.2 ns である。これに対して 3 μs の遅延時間で測定した蛍光スペクトル (λ_{max} 518 nm) は I* の蛍光スペクトル

Fig. 10. TSLE Time-Resolved Fluorescence Spectra of a Methanol Solution of 7-HF

The second laser wavelengths are (a) 406 nm and (b) 421 nm.

Chart 3

である。この2種の蛍光スペクトルを重ね合せると、通常の蛍光スペクトル (Fig. 8) にほぼ一致する。

これらの結果、2つのタウトマー I, II の構造については全く不明であるが、他の励起状態プロトン移動などから上のような構造が推定される。これに基づいて、励起状態プロトン移動とその緩和過程を Chart 3 に示す。この種のプロトン移動で2つのタウトマーの生成が確認された例はなく、またその確認のために用いられた TSLE 時間分解蛍光分光法は、これによりその有効性が確立された。なお、I と II の構造については、英国の王立研究所の Phillips のグループや同ラザフォード研究所で、筆者の研究をもとに時間分解ラマン分光による研究が行われている。²⁸⁾

3-3. 3-Hydroxyxanthone の励起状態プロトン移動によるアニオン及びタウトマーの生成とその緩和過程

Fürlinger と Wolfbeis は²⁹⁾ 3-hydroxyxanthone (3-HX) の酸性及びアルカリ性アルコール溶液中で、そのカチオン及びアニオンの蛍光スペクトルを報告した。またメタノール飽和シクロヘキサン中でタウトマーと思われる蛍光の現れることを示唆している。しかしこれらの励起分子の生成と緩和の機構、その動的過程については全く不明である。

3-HX は前述の 7-HQ や 7-HF と同様にメタノールやプロパノール中 450—500 nm に蛍光スペクトルを示す。しかし 3-HX の吸収スペクトルと鏡像関係にある波長にはほとんど蛍光スペクトルを示さない。この 450—500 nm の蛍光は 7-HQ や 7-HF の場合と同様にストークス・シフトが大きく、これは 3-HX の励起状態において何らかの構造変化した状態からの蛍光であることを示唆している。またこの蛍光出現には、アルコールとの分子間水素結合の関与が予想される。

この 450—530 nm の蛍光減衰は、450 nm で 5.9 ns の1つの指数関数で表されるが、500 nm では 5.9 と 0.6 ns との2つの寿命成分が現れる。これは短波長部は 5.9 ns の寿命をもつが長波長部には、この他 0.6 ns の寿命成分をもつ励起状態の存在することを示唆している。一方この溶液の過渡吸収スペクトルを Fig. 11 に示す。この過渡吸収で最も重要部分のみを記すと、340—360 nm の吸収は 3-HX のアニオンの吸収であり、370—450 nm の吸収は 3-HX のタウトマーの吸収である。ここでタウトマーの吸収は 4 μs の寿命をもって減衰し、アニオンの

Chart 4

Fig. 11. Transient Absorption Spectra of a Methanol Solution of 3-HX

吸収は $4.3 \mu\text{s}$ の、立ち上がり、で増加し $115 \mu\text{s}$ の寿命をもって減衰する。

このことは、短い寿命をもち長波長部に吸収スペクトルを示す基底状態タウトマー (T) が、長い寿命をもち短波長部に吸収スペクトルを示すアニオン (A) になることを示唆している。これらの励起状態からの蛍光や、励起状態及び基底状態におけるプロトン移動の機構などについてはさらに TSLE 時間分解スペクトルにより明確となる。

すなわち、前述のように 440 nm 附近は短い寿命をもつ T の吸収が大部分と考えられるが、 440 nm の色素レーザーを第 2 段の励起光として TSLE 蛍光を測定した。この TSLE 蛍光は、第 1 と第 2 のレーザーの遅延時間にかかわらず同一の蛍光スペクトルを示し、これが励起状態タウトマー (T^*) の蛍光である。さらに第 2 段のレーザー波長を 420 nm としたときの TSLE 時間分解スペクトルを Fig. 12 に示す。この場合、遅延時間 300 ns では T^* 蛍光であるが時間とともに減少し、 $450\text{--}470 \text{ nm}$ に蛍光スペクトルが出現する。この短波長の蛍光は A の励起によるアニオンの蛍光 (A^*) と見られる。ここで 520 と 460 nm の TSLE 蛍光強度の対数を遅延時間に対してプロットすれば、T の減衰 ($4.2 \mu\text{s}$) と A の立ち上がり ($4.4 \mu\text{s}$) が良く分かる。これらの減衰と立ち上がりは前述の過渡吸収スペクトルの結果と完全に一致する。さらにこの時間分解スペクトルにおいて、遅延時間 300 ns における 490 nm での蛍光寿命は 0.6 ns が 80% 、 5.9 ns の寿命成分が 20% であるのに対して、遅延時間 $15 \mu\text{s}$ で 460 nm の蛍光は 5.9 ns の長い寿命成分が増大する。

以上の結果、基底状態では A は T から生成し、さらに約 $100 \mu\text{s}$ の寿命をもち、もとの 3-HX になる。しかし励起状態では 3-HX のアルコールとの H-結合体から H^+ が解離し A^* が生成するとともに、タウトマー T^* も生成する。生成した A^* と T^* はそれぞれの蛍光を発し、T 及び A となる。しかし T は A を経由してもとの分子 3-HX となる。これらの基底状態及び励起状態におけるプロトン移動の機構は完全に証明されたこととなる。

なお、励起状態におけるアニオン (A^*) とタウトマー (T) の生成は CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 PrOH 及び BuOH により異なり、 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{BuOH}$ となると A^* の生成が減少し T^* の生成が増大する。これはアルコールの極性が減少するとアニオンの生成が減少するものと考えられる。

3-4. 7-Azaindole 二量体におけるダブルプロトン移動とその解離反応の機構⁸¹⁾ 1969—1971 年, Kasha や El-Bayoumi ら⁸²⁻⁸⁴⁾ のグループが、7-azaindole (7-AI) は無極性溶媒中で二量体を生成し、その光励起状態で double proton transfer を起こすことを報告してから、この問題について多くの研究がなされて来た。⁸⁵⁾ しかしその機構に不明の部分が多く、最近では超音速分子流の研究なども行われている。⁸⁶⁾ そこでこの古く新しい問題をレーザー 2 段階励起蛍光分光法の研究対象とした。

7-AI の 3-メチルペンタン (MP, 10^{-2} M) 溶液は常温でも *ca.* 480 nm に強い蛍光を示し、これは Fig. 13 に示す

Fig. 12. (a) TSLE Time-Resolved Fluorescence Spectra of a Methanol Solution of 3-HX and (b) The Variable Delay Plots of TSLE Fluorescence Intensity

Chart 5

Fig. 13. Temperature Dependence of Fluorescence Spectra of 3-Methylpentane Solution of 7-AI

Concentration of 7-AI is 0.74×10^{-3} M; (a) 186 K, (b) 159 K, (c) 147 K, (d) 132 K, (e) 120 K; excitation wavelength: 315 nm.

Fig. 14. Steady-State and Laser Induced Fluorescence Spectra, and TSLE Fluorescence Spectra of 7-AI in 3-Methylpentane

Concentration of 7-AI: 7×10^{-4} M; (---): Steady-state; (●): laser induced fluorescence; (○): TSLE fluorescence spectrum obtained at 15 μ s delay.

ベクトルと鏡像関係にある基底状態タウトマー (T_D) の吸収と考えられる。

380 nm の過渡吸収を第 2 段のレーザーで励起し、TSLE 蛍光を測定した。本来 TSLE 蛍光は T_D を直接励起するため、 T_D^* の蛍光 ($\lambda_{\max}$ 480 nm, 寿命 3.0 ns) を示し、しかも 7-HQ や 7-HF の場合に述べたように TSLE 蛍光には立ち上がりを示さない。しかし、Fig. 14 に示すように TSLE 蛍光は通常の蛍光スペクトルよりわずかに長波長部にシフトし、また蛍光寿命も 2.1 ns と前述の 3.0 ns と異なる。しかもこの TSLE 蛍光は、1.0 ns の立ち上がりを示す。一方 7-methyl-7H-pyrrolo[2,3-b]pyridine は、MP 中 501 と 521 nm にわずかに構造のある蛍光スペクトルを示す。この蛍光スペクトルが Fig. 14 の TSLE 蛍光に類似することから、TSLE 蛍光スペクトルは、類似の構造をもつ単量体タウトマー (T_M^*) からの発光と考えられる。すなわち、 T_D の 2 段励起により生成した T_D^* は、その第 1 段励起により生成したタウトマーと構造が異なり、ただちに解離して T_M^* を生成し長波長部にシフトした TSLE 蛍光を示すものと考えられる。このことは、次の事実によりさらに明らかとなった。第 1 と第 2 のレーザーの遅延時間を非常に長く 100 μ s とすると、TSLE 蛍光は遅延時間の短い場合と同じスペクトルを示すが蛍光の立ち上がりを示さない。このことは、基底二量体タウトマー T_D の寿命に比べて、単

ような二量体の励起状態から生成した二量体タウトマー (T_D^*) の蛍光として知られている。一方この溶液の過渡吸収スペクトルは $\lambda_{\max}$ に 19 μ s の寿命をもつ吸収として現れる。これは、480 nm の蛍光ス

量体タウトマー T_M の寿命が著しく長いため (*ca.* $100 \mu s$), 長い遅延時間により T_M を直接励起し, T_M^* の蛍光を観測しているものと考えられる. これらの事実はいくぶん複雑であるが, Fig. 15 により励起状態プロトン移動と解離反応の機構を理解することが出来る.

4. 分子内励起状態プロトン移動とその緩和の動的過程

メチルサルチラートは無極性溶媒中, 340 と 450 nm に蛍光スペクトルを示す.³⁷⁾ 短波長の蛍光は MSII の構造からの蛍光であり, 長波長の蛍光は MSI* の構造から生成した MST* からの蛍光である.³⁸⁾ そして MSI の励起から MST を経て元の MSI への回復は数ピコ秒であると考えられている.³⁹⁾ これらの分子内励起状態プロトン移動は, い

くつかの例で知られているが, 特徴的なことは, プロトン移動の速度が非常に速くタウトマー蛍光の出現時間 (立ち上がり) はほとんど測定不能とされていることである.⁴⁰⁾ また前述のように基底状態タウトマーは, ほとんど存在しないと考えられて来た. このことは他の分子内励起状態プロトン移動でも同様である.

しかし筆者らは, 3-hydroxyflavone 類では, タウトマー蛍光の立ち上がりはピコ秒ないしはサブナノ秒領域で観測出来,⁴¹⁾ また前述の分子間励起状態プロトン移動と同様, 分子内系でも基底状態タウトマーが意外に安定に存在することを始めて明らかにした.²¹⁾ また 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole の分子内励起状態プロトンにより生成するタウトマーには, 構造の異なる 2 種の回転異性体の存在することを, レーザー 2 段階励起分光法により明らかにした.⁴²⁾

4-1. 置換 3-Hydroxyflavone 類及び 3-Hydroxychromone における分子内励起状態プロトン移動と緩和過程^{41,43)} 植物性色素として quercetin の発光のモデル化合物 3-hydroxyflavone (3-HF) はヘプタン中 λ_{max} *ca.* 337 nm に吸収スペクトルを示す. しかし常温では, ストークス・シフトの大きい 530 nm に蛍光スペクトルを示す. これを Kasha らは次に示すようなプロトン移動により生成するタウトマーからの発光であると報告した.⁴⁴⁾

Chart 6

Fig. 15. Schematic Energy Diagram of 7-AI Dimer, Dimer Tautomer, and Monomer Tautomer

しかも低温ではこの強度が減少し、かわりに短波長部に N^* からの蛍光が現れると報告した。これにより $N^* \rightarrow T^*$ に活性化エネルギーの必要とすることを示唆した。

そこで筆者らは、⁴¹⁾ 3-HF の 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) 中で $N^* \rightarrow T^*$ の過程に約 3 kcal mol^{-1} の活性化エネルギーの要することを報告した。また MTHF 中はもちろん、MP 中でも低温では T^* の立ち上がりがサブナノ秒であることを示唆した。一方 2-phenyl 基のない 3-hydroxychromone (3-HC) では、全くタウトマー蛍光の立ち上がりが観測されず、3-HF の比較的小さい立ち上がりは 2-phenyl 基の分子内回転の関与による可能性を示唆した。⁴¹⁾ しかしその後、Kasha らは 3-HF の無極性溶媒中では分子内励起状態プロトン移動にはエネルギー障壁はなく、タウトマーの立ち上がりは測定限界程度に速いものであると報告した。⁴⁵⁻⁴⁷⁾ そして筆者らによる遅い立ち上がりは、使用した MP 中の H-結合性不純物による分子間 H-結合のためプロトン移動が遅くなったものであると批判した。しかし、彼らはアルコール類を含む MP 中で実際にプロトン移動が遅くなるという実験事実を示しておらず、彼等の批判には根拠がない。

種々の 3-HF の誘導体は 3-HF とほぼ類似の蛍光スペクトルを示す。ほぼ完全に不純物を除いた MP 中のタウトマー蛍光の立ち上がりは常温から低温 (*ca.* 173 K) まで 2 成分の立ち上がりを示す。⁴⁸⁾ そのうちで、遅い立ち上がりは、低温で数 100 ps である。⁴⁸⁾ これに対して 3-HC では全く立ち上がりが見られず、非常に速いプロトン移動の起こっていることを示している。これに対して、4'-位に置換基をもつ 3-HF の立ち上がりは、その置換によりそれぞれ変化する。

本来、3-HF は Fig. 17 に示すように基底状態では 2-位の phenyl 基が γ -ピロン環に対して約 40° ねじれた構造をとり、励起状態では 2つの面がほぼ平面になると考えられている。⁴⁹⁾ そのため、光励起直後ねじれた構造の状態 (フランク・コンドン状態, FC) からプロトン移動が起こるとすれば、タウトマーの立ち上がりは非常に速く、FC 状態から平面構造となったのちプロトン移動が起これば立ち上がりは遅くなる。このモデルによる速度の解析は前述の実験事実によく一致する。すなわち、2-phenyl 基の回転がプロトン移動の速度に関与していることを示すものである。

これらの置換 3-HF や 3-HC の過渡吸収スペクトルは、400—500 nm に数 μs の寿命をもつ吸収スペクトルを示す。これらの化合物の励起状態の寿命は、数 ns であるからこれらの吸収スペクトルは、タウトマーの基底状態と考えられる。これが基底状態タウトマーの吸収であることは前述の例と同様、TSLE 蛍光により証明された。Fig. 18 に TSLE 蛍光の一部を示す。また第 1 と第 2 のレーザーの遅延時間を変え、TSLE 蛍光の強度を測定することにより基底状態タウトマーの寿命を求めた。これらの化合物は、レーザー励起に対し比較的安定であることから、求められたタウトマーの寿命は、もとの分子への逆プロトン移動の速度を反映しているものと考えられる。そこで、この逆プロトン移動の速度を種々の温度で測定し、逆プロトン移動の活性化エネルギーなどを求めた。

そこで 3-HF を基準とし、活性化自由エネルギー変化を、4'-位の置換基定数 (σ 値) に対してプロットすると Fig. 19 のように直線となる。この Hammett 式の反応定数 (ρ) は 0.35 の正の値を示す。これは 4'-位に求電子

Chart 7

Fig. 16. Temperature Dependence of Fluorescence Spectra of 3-Hydroxyflavone in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) at Room Temperature

The spectra show remarkable increase of the N^* fluorescence at low temperature. Concentration of 3-HF, $3 \times 10^{-6} \text{ M}$; excitation wavelength, 350 nm. —, 210 K; ---, 181 K; - · - · -, 169 K; · · · · ·, 155 K; ———, 77 K.

Fig. 17. Schematic Energy Diagram of Intramolecular Proton Transfer in the Ground and Excited States

Fig. 18. TSLE Fluorescence Spectra of 3-HF and 3-HC

The second laser excitation wavelength: 440 nm, delay time: 4 μ s.

Fig. 19. Plots of Free Energy Change of the Reverse Proton Transfer in the Ground State in 3-HF vs. Hammett's Substitution Constant of 4'-Position

Slope=0.48. (1), 4'-dimethylamino-3-HF; (2), 3-HF; (3), 4'-Cl-3-HF; (4), 4'-CF₃-3HF.

基のあるときは、逆プロトン移動の速度を増加させることを意味している。一方、3-HCは3-HFに比較して、逆プロトン移動速度が大である。その結果、3-HFの2位のフェニル基は、3-HCのそれに比較して逆プロトン移動速度を減少させる効果を及ぼしていると思われる。基底状態プロトン移動に対する2-位フェニル基や4'-位置換基の効果は、励起状態プロトン移動に対しても適用されることが考えられる。すなわち、前述のタウトマー蛍光の遅い立ち上がりにおける置換基の効果はこれに対応するものと思われる。これらの結果は、従来分子内励起状態プロトン移動が非常に速いとされているのに対して、3-HFの場合には2-位フェニル基の回転やその電子効果によりその励起状態プロトン移動の速度が小さくなったことを示している。

4-3. 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole 及び 2-(2-Hydroxyphenyl)benzoxazole における分子内プロトン移動とその緩和過程⁴²⁾ Chart 8 に示すような分子内水素結合系はいずれも無極性溶媒中でストークス・シフトの大きい蛍光スペクトル ($\lambda_{\max}$ 450—550 nm) を示す。これは基底状態ではエノール型であるのに対して、光励起状態ではケト型が安定であり、この蛍光スペクトルはケト型からの発光であると考えられている。⁵⁰⁾ この分子内プロトン移動については多くの研究があり、HBTの化合物について Barbara らは常温から *ca.* 200 K で 530 nm

Chart 8

の蛍光は長短2つの寿命成分を示すことを報告している。そして前者はフランク・コンドン状態からのプロトン移動による発光であり、後者はその緩和状態からのそれであるとしている。^{51,52)} しかしこの励起状態プロトン移動やその緩和過程の全体像は全く不明である。筆者はHBTとHBOの励起状態プロトン移動、基底状態における逆プロトン移動の機構を明確にするとともにC-C結合の回転異性の存在とその緩和の動的過程を明らかにすることが出来た。HBTのMP中の蛍光寿命は294–251 Kでは2つの寿命成分をもつが、*ca.* 230 K以下の温度では1つの短い寿命成分のみとなる。これは後述のように、短い寿命成分は2つの芳香環がほぼ平面構造からの発光で、長い寿命は2つの面がねじれた構造からの発光と考えられる。そして低温ではI*からII*への構造変化が起こらないものと考えられる。一方HBOでは常に1つの寿命成分しか示さず、この化合物ではHBTとは異なり1つの異性体のみと考えられる。^{53,54)} HBTは、*ca.* 450 nmに過渡吸収スペクトルを示す、これはレーザー励起からの遅延時間にかかわらずその $\lambda_{\max}$ に変化はない。しかしその減衰は、2つの寿命成分を示す。この過渡吸収スペクトルを前のいくつかの例と同様に第2のレーザー励起で得られるTSLE蛍光は、通常の蛍光スペクトルと一致し、過渡吸収スペクトルがタウトマーの基底状態の吸収スペクトルであることを示している。

またこのTSLE蛍光スペクトルは、2つのレーザーの遅延時間を変えても変わらないが、その強度を遅延時間に対してプロットすると2つの寿命成分が得られる。しかもこの2つの寿命成分は、*ca.* 200 Kでも見られることから、この温度においても2つの基底状態タウトマーの存在することを示している。これらの実験事実をもとにFig. 21のポテンシャルエネルギー曲線をかくことが出来る。そこで2つの基底状態タウトマーI, IIの間に次の

Fig. 20. Absorption and Fluorescence Spectra of 3-Methylpentane Solutions of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT), 2-(2-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO), and 2-(2-Methoxyphenyl)benzothiazole (MeOBT) at Room Temperature

The spectra 1, 2 and 3 are absorption spectra, and 1', 2' and 3' are fluorescence spectra of HBT, HBO and MeOBT, respectively.
—, HBT; ----, HBO; — · —, MeOBT in MP.

Fig. 21. Schematic Potential Energy Diagram in the Proton Transfer in HBO and HBT

ような平衡関係を仮定し, TSLE から得られる減衰曲線より k_1, k_2, k_3 を求めた. さらに 2'-位の -OH を重水素化した HBT では, k_1 に大きな重水素効果が現れた. その結果, k_1 は I から元の HBT 分子への逆プロトン移動の速度を反映しているものと考えられる. 以上の事実から I, II, に対して次のような構造を推定することが出来る. すなわち, Chart 9

に示すように, I のタウトマーはフェニル基とチアゾール環とは平面構造であり, II はねじれた構造と考えられ, $I \rightleftharpoons II$ の平衡は重水素効果は大きくないが, 逆プロトン移動による I から N の生成は重水素効果が大きいことが分かる.

これらの HBT の結果に対して, HBO ではタウトマー蛍光の寿命は一成分であり, また過渡吸収や TSLE 蛍光による基底状態タウトマーの寿命も一成分である. これは, HBO が励起状態, 基底状態とも 1 種類のタウトマーしか存在しないことを示している. HBT と HBO におけるこれらの相違はフェニル基の 6 位の C-H とチアゾール環やオキサゾール環の S や O との相互作用の差異によるものと考えられる. すなわち, HBT では S の 4d 軌道との相互作用 (立体効果) により C-C 結合のねじれを生じたものと考えられる. これらの結果はタウトマーの基底状態における挙動が明らかとなるとともに, さらに励起状態に対する理解が著しく増加したことを示している.

Chart 9. Reaction Scheme of the Proton Transfer in HBT

5. お わ り に

光化学あるいは光生物現象の研究における高速分光は, 2つのフラッシュランプ (μs) を同期させた閃光分解が G. Porter によりはじめられ, それによる不安定分子種の研究により 1967 年ノーベル賞を受賞した. 1970 年代に入るとパルスレーザーによる発光の減衰や, フラッシュランプとレーザーとの組合せによる過渡吸収スペクトルの測定が行われるようになり, 不安定分子種の反応の動的過程の研究が著しく進展した. ここで当然, 2つのレーザーの組合せによる研究の出現することは自明のことである. 実際 1970 年代末でもピコ秒分光では, 1つの光パルスの分割と光路長の差を利用した 2段階励起の研究が試みられている.⁵⁵⁾ しかし具体的な研究成果として報告されたのは 1983 年筆者らの励起状態プロトン移動の研究, 米国の Bell 研究所の Rentzepis らによるラジカルの研究, コロンビア大学の Eisinger らによるカルベンの研究などと考えられる.⁵⁶⁾ 思えば 1982 年秋, 岡崎の分子科学研究所における M. Kasha を囲んでのセミナーの席上, 筆者は 3-HF における励起状態プロトン移動の発表の中で, レーザー 2 段階励起による研究のアイデアを述べた. この研究のためには, 2台のレーザーを使用し, 発生するパルスを数 10 ns—数 10 μs までの遅延時間をかけて正確に同期させることが必須である. しかし我々には窒素レーザー励起の色素レーザーがあるにすぎない. そのため 4—5 年前に作りかけて中止していた大型の窒素レーザーを製作することとなった. 1983 年初頭, これによる研究の可能性を確認するとともに, 自作のレーザーによる先端的研究の容易ならざることも痛感することとなった. しかし幸いにして 7-HQ や 3-HF の報告をすることが出来た. その後幸いにも 1983 年科学研究費 (B) でエキシマーレーザーを導入することが出

来, 研究の能率と精度は一変し, 新しいタイプの時間分解スペクトルをはじめて報告することが可能となった. これらは必ずしも筆者の予想していたものではなく, 予想を越えた有効性と, 可能性を確認することが出来た. しかし前述のように 2 段階励起時間分解蛍光スペクトルなどは, 測定系が貧弱なため point-by-point でスペクトルや, 減衰を求めている. もし測定系として optical multichannel analyzer などを使用すれば, 三次元時間分解スペクトルをかくことが可能となる. すなわち, 波長を x 軸, 第 1 と第 2 のレーザーの遅延時間を y 軸とし, 第 2 のレーザーからの遅延を z 軸として 3 次元時間分解スペクトルを求める. これによれば多種類の不安定分子種や励起状態を分離測定することが可能となり, 光化学反応の機構や光生物現象の研究を一変させることが可能と考えられる.

謝辞 ここで記したものは, ここ 2, 3 年の 2 段階励起蛍光に関するものであるが, 基礎としてのレーザー分光の研究は東京大学薬学部在職中に始まり, 当時激励とご援助をいただいた岡本敏彦先生, ご鞭撻をいただいた長倉三郎先生に深謝するとともに, 1970 年代初頭窒素レーザーの製作からナノ秒分光の測定までをご教示いただいた吉原経太郎教授 (現・分子科学研究所教授), 金沢大学における協力者である谷本能文助教授, 徳村邦弘博士, 富宅喜代一博士 (現・慶応大学), 水越弘子 (現・黒川), 三枝洋之博士に, いっしょにこの研究を始めた当時の大学院生 足立智子 (現・大洋薬品), 藤原好恒 (現・大学院博士課程学生) の両君に謝意を表したい. なお, 前述の科学研究費一般 B の他, それ以前の特定研究 (レーザー分光), 一般 B, 試験研究などの文部省科学研究費が基礎となっている. ここに記して感謝する.

引用文献及び注

- 1) “新実験化学講座 (4), 基礎技術 3, 光 [I] 及び [II],” 日本化学会編, 丸善, 東京, 1976.
- 2) a) M. Itoh, T. Mimura, *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 551 (1974); b) M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7390 (1974).
- 3) a) M. Itoh, T. Mimura, H. Usui, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4388 (1973); b) M. Itoh, T. Mimura, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1078 (1974); c) T. Mimura, M. Itoh, *ibid.*, **48**, 1941 (1975).
- 4) F. P. Schäfer (ed.), “Dye Lasers,” Springer-Verlag, Heidelberg, 1973.
- 5) a) K. Inoue, M. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 45 (1979); b) M. Itoh, K. Inoue, T. Kuzuhara, T. Kusui, *ibid.*, **52**, 1010 (1979); c) H. Mizukoshi, M. Itoh, *ibid.*, **53**, 590 (1980).
- 6) a) M. Itoh, H. Mizukoshi, K. Fuke, S. Mawatari, S. Matsukawa, Y. Yoneyama, M. Sumitani, K. Yoshihara, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **100**, 1259 (1981); b) H. Mizukoshi, M. Itoh, S. Mawatari, S. Matsukawa, Y. Yoneyama, *Biochim. Biophys. Acta*, **700**, 143 (1982).
- 7) M. Itoh, T. Kotani, Y. Hanashima, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 307 (1980); *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2371 (1981).
- 8) a) M. Itoh, Y. Hanashima, *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 405 (1981); b) M. Itoh, Y. Hanashima, I. Hanazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1944 (1983); c) *Idem*, *J. Phys. Chem.*, **87**, 569 (1983).
- 9) a) P. M. Felker, J. A. Sayge, Wm. R. Lambert, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 1 (1982); b) J. A. Sayge, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2233 (1984).
- 10) a) U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3445 (1983); b) T. A. Stepehson, S. Stuart A. Rice, *ibid.*, **84**, 1083 (1984).
- 11) H. Saigusa, M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 391 (1984); *idem*, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5692 (1984).
- 12) 富宅喜代一, 伊藤道也, 応用物理, **49**, 837 (1980).
- 13) a) K. Fuke, M. Ueda, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1091 (1983); b) N. Miyoshi, M. Ueda, K. Fuke, Y. Tanimoto, M. Itoh, G. Tomita, *Z. Naturforsch.*, **37**, 649 (1982).
- 14) K. Fuke, A. Hasegawa, M. Ueda, M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 176 (1981).
- 15) 又賀 昇ら, “ナノ秒・ピコ秒の化学,” 化学総説 24, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 1979, p. 101.
- 16) A. Weller, *Z. Elektrochem.*, **56**, 662 (1952).
- 17) a) N. Mataga, Y. Kaifu, *Mol. Phys.*, **7**, 137 (1963); b) N. Mataga, Y. Torihashi, Y. Kaifu, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **34**, 379 (1962).
- 18) M. Itoh, T. Adachi, K. Tokumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4828 (1983).

- 19) D. F. Kelley, S. V. Milton, D. Hupper, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1842 (1983).
- 20) E. V. Sitzman, Y. Wang, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2283 (1983).
- 21) M. Itoh, Y. Fujiwara, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4558 (1983).
- 22) M. Itoh, T. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4320 (1984).
- 23) S. F. Mason, P. E. Philp, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 3051.
- 24) a) P. J. Thistlethwaite, P. J. Corkill, *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 317 (1982); b) P. J. Thistlethwaite, *ibid.*, **96**, 509 (1983).
- 25) M. Itoh, T. Adachi, K. Tokumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 850 (1984).
- 26) R. Schipfer, O. S. Wolfbeis, A. Knierzinger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1981**, 1443.
- 27) M. Itoh, T. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4320 (1984).
- 28) Time-Resolved Resonance Raman (TR³ と略す) はレーザー分光の 1 つとしてここ 2, 3 年急に盛んになってきた。
- 29) O. S. Wolfbeis, E. Furlinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4069 (1982).
- 30) M. Itoh, N. Yoshida, M. Takashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4819 (1985).
- 31) K. Tokumura, Y. Watanabe, M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 379 (1984).
- 32) C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **63**, 253 (1969).
- 33) K. C. Ingham, M. Abu-Elfheit, M. A. El-Bayoumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5023 (1971).
- 34) K. C. Ingham, M. A. El-Bayoumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1674 (1974).
- 35) a) H. Bulska, A. Chodkowska, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3259 (1980); b) J. Waluk, H. Culska, B. Pakura, Y. Sepil, *J. Luminescence*, **24/25**, 519 (1981); c) J. Sepiol, U. P. Wild, *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 204 (1982).
- 36) K. Fuke, H. Yoshiuchi, K. Kaya, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5840 (1984).
- 37) A. Weller, *Z. Elektrochem.*, **60**, 1144 (1956).
- 38) K. K. Smith, K. J. Kaufmann, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2286 (1978).
- 39) S. Y. Hou, W. M. Hetherington III, G. M. Korenowski, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 282 (1979).
- 40) a) H. Shizuka, K. Matsui, T. Okamura, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2731 (1975); b) H. Shizuka, Y. Hirata, I. Tanaka, *ibid.*, **80**, 2070 (1976).
- 41) M. Itoh, K. Tokumura, Y. Tanimoto, Y. Okada, H. Takeuchi, K. Obi, I. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4146 (1982).
- 42) M. Itoh, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1561 (1985).
- 43) M. Itoh, Y. Fujiwara, *J. Phys. Chem.*, submitted.
- 44) P. K. Sangupta, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 382 (1979).
- 45) D. McMorro, M. Kasha, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2235 (1984).
- 46) D. McMorro, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5133 (1983).
- 47) D. McMorro, T. P. Dzigan, T. J. Aarstma, *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 492 (1984).
- 48) a) A. J. G. Strandjord, P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 21 (1983); b) A. J. G. Strandjord, S. H. Courtney, D. M. Friedrich, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1125 (1983).
- 49) H.-J. Hofmann, K. Thieroff, *Pharmazie*, **30**, 585 (1975).
- 50) M. D. Cohen, S. Flavian, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 321.
- 51) P. F. Barbara, L. E. Brus, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5631 (1980).
- 52) K. Ding, S. Courtney, A. J. Strandjord, S. Flom, D. Friedrich, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1184 (1983).
- 53) G. J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider, F. Dörr, *Chem. Phys.*, **77**, 213 (1983).
- 54) A. Mordzinski, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.*, **90**, 122 (1982).
- 55) M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 255 (1979).
- 56) 最近, 光生物現象の研究では, 東大理学部古谷雅樹教授はフィトクロームの光変換過程の研究で 2 つの色素レーザーによる類似の 2 段階励起による研究を報告している。