



Title	レーザーによる溶液内励起分子の緩和過程に関する研究
Author(s)	中島, 信昭
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2730
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

レーザーによる 溶液内励起分子の
緩和過程に関する研究.

昭和 49 年 2 月

甲 島 信 昭.

目 次

第1章 序 論

第2章 時間分割蛍光スペクトルによる研究

§1 時間分割蛍光スペクトル測定法.

§2 溶媒の配向緩和による 蛍光レベルの逆転現象

§3. 時間分割蛍光スペクトルによる 1,3,4,5 テトラシアノベンゼン —ヒルエン 電荷移動錯体の研究

§4. Exciplex の時間分割蛍光スペクトルによる研究 (I)

§5 Exciplex の時間分割蛍光スペクトルによる研究 (II)

第3章 有機分子の高密度励起効果

§1. 分子内 Exciplex レーザー

§2. 励起2分子間消光.

第4章 ピコ秒 フォトリシスの試み.

§1 ピコ秒 フォトリシスの方法

§2 9,9'-シアトリル の励起状態の研究.

第5章 結 論

発表論文

謝 辞.

第1章 序論

電荷移動(CT)錯体や Exciplex 系の定常的な吸収、
1) 蛍光スペクトルによる研究は数多くあるが、光励起状態の
素過程そのものの時間変化をとらえるというような研究は
少ない。化学反応の素過程は結局電荷分布の変化と
それに伴う核配置の変化や原子の組換えということになる。
と考えられるが、それに対して励起電荷移動錯体系を
一つのモデルとして考えることもできるわけであり、これについての
詳しい動的挙動の研究は溶液内化学反応との関連
から極めて重要である。

一般にこのような励起状態の緩和現象は非常に早く
ナノ秒(ns) 〜ピコ秒(ps) 領域の測定が要求されるが、
レーザー技術の発展とともに大きく進歩しつつある。又、そのために
有機分子のレーザー発振とか励起分子間相互作用のような
新しい現象もでてきた。これは、それ自身が研究

対象であり 新しい測定手段として利用できる。以上

二つの観点から 研究を進めた。

溶媒の配向緩和過程と 励起状態の動的挙動について

を記述する。光励起された時、大きく電荷分布が変化するような

大きな電子状態の変化があると、まわりの溶媒分子との静電相

互作用や、その他の相互作用で 励起状態、基底状態の

エネルギーは大きく変り、その結果 蛍光の大きなストークス

シフトが見られる。振動緩和や Internal conversion は

非常に早く $10^{-13} \sim 10^{-12}$ sec で完了してしまうので、このような

早い緩和と競争する電子状態の変化及び、化学反応の研究

は PS フォトリシス の問題であらう。そこで 励起状態の

安定化に寄与する 溶媒の配向緩和 τ_R は 粘度による影響

を受ける。その溶媒の粘度は 温度によって自由に変わられる

から、適当な条件を作ると ns の時間分解

能でも観測可能となる。常温の流動性液体では $\tau_R = 10^{-10}$ sec

前後である場合が多いが 有機分子の 蛍光寿命 τ_f は ns のオーダーであるから $\tau_f \gg \tau_R$ となる。このような条件下では 蛍光は ほとんどが 励起平衡状態からの発光である。

極端に低温にすると 溶媒は 固体の ガラス または 結晶 になる。この場合は $\tau_f < \tau_R$ となり 蛍光は 溶媒の配向に 関して 非緩和状態からの遷移によることになる。この時 蛍光スペクトルが 基底状態の吸収から予想されるものと 大きく違う時。

この電子状態の変化は もっと早い振動緩和等と競争する過程であろう。適当に 温度コントロールして 溶媒の 過冷却液体の 状態を実現してやると $\tau_f \approx \tau_R$ の状況を作り出すことができる。この条件下では 光ハルルスで励起すると はいじめは 十分緩和していないところから 蛍光 であるか。しばらくすると 励起平衡状態からの 蛍光スペクトルが 得られるようになるはずである。即ち 蛍光スペクトルは 時間とともに変化し、各波長の 蛍光の 立ち上りと減衰は 単純指数関数の減衰から はずれて

4.

くることが予想される。上記のような結果が W. R. Ware²⁾に

よって はじめて 実測され³⁾。Bakshiev の溶媒の配向緩和の理論
との比較が行われた。

こういった測定を行うには、強い ns の励起光源と利得の
高い光検出系が必要であるが、それは窒素ガスレーザーと Bennett
型の光電子増倍管組合せて実現された。

弱い電荷移動錯体, Exciplex 等の系では、光励起により
大きく電子構造が変化するので上記のような方法により

励起状態の緩和過程の研究が可能となる。Mulliken の理

論によれば⁴⁾ 基底状態で電荷移動相互作用が弱いことは

電荷の移動量が少ないことに相当し 光励起により作られた

励起状態では電荷の大部分移動した極性の大きい状態になる

ことが期待される。この場合、励起状態におけるまわりの溶媒分子

を含む緩和の結果かなりの構造変化が期待される。実際に、

テトラシアノベンゼン (TCNB) - トルエン 錯体では溶媒の配向

緩和が起らないような 77°K では、寿命は 50ns であるが

溶媒の配向が起る常温では 励起平衡状態の寿命は 100ns

あり、緩和過程の間に電子構造が変化することが示唆され

ていた。⁵⁾

基状態では分子間相互作用が極めて弱く、励起状態で

蛍光性の錯体を形成する Exciplex の場合も、電子受容体と

電子供与体を使った 2 成分系では、事情は弱い電荷移動錯

体の場合と全く同様である。この系では、Exciplex の生成

過程そのものが、溶媒の配向緩和過程と競争する形でとらえ

られるはずである。従来の Exciplex の研究は、Inert な溶媒を

含む 3 成分系で行なわれている。しかも拡散律速の場合

だけであり、⁶⁾ Exciplex の真の生成過程、生成後の励起平衡状

態に至る緩和過程は不明であった。

本章では、溶媒の配向緩和により励起状態が

安定化される 典型例、CT 錯体、Exciplex 等の系で、

溶媒の配向緩和に伴う励起状態の動的挙動のはじめの直接測定結果について述べる。

さて、レーザー等で物質を高密度に励起すると、弱い光を長時間あてても実現できないような全く新しい現象が生じる。これを非線形現象と呼ぶが、まとめると次のようになる。(1) 励起分子間相互作用、¹⁾ 高密度の励起分子が一度にできるため、励起分子間で二分子消光過程が生じるのである。²⁾ 励起分子の密度のみが効いてくる現象である。

(2) 励起分子と photon との相互作用。励起分子から出る蛍光が励起分子から更に蛍光をたたき出す誘導放出の現象(レーザー発振)³⁾、及び蛍光が励起分子において再吸収される現象とがあり、⁴⁾ 励起分子の密度と方向性が重要な要素になっている。

(3) 励起光強度と方向性が問題になる場合、光子吸収、高調波発生、光カー効果、自己位相

変調, 誘導散乱現象等がある。あまりに高密度に

励起するとあらゆる物質は破壊に至る。

(1)~(3) は 励起光が 500 MW/cm^2 , 励起分子が

10^{-3} M/l もできればすべてが起り得る可能性を持っている。

しかし、それぞれ特徴があり、一方が起ると他方は押え

られることも多いから。励起の方法、観測法を工夫すれば

ある程度選択的に発生させることが可能である。短い

時間領域の情報を得ようとするならば、検出できるシグナル

量は一定であるから必然的に高輝度の光パルスを

必要とする。従って、このような現象は ns~ps 領域の

フトリシスでは避けることのできない問題であり、実体を

明らかにしておくことは重要である。特に ps フトリシス

ではいつでも起る可能性を持っているが、逆にこれをうまく

利用してはいめてこの時間領域での研究が可能になる。ここでは

(1), (2) の励起分子の関与する非線形現象を取り扱う。

発振現象は、誘導放出と光ロスとの差の増減の結果として観測される現象であるから、その閾値を調べることにより、分子の性質と誘導放出の本質が解明される可能性を持っている。さらに誘導放出の強度を調節することは、励起状態の寿命を短くすることに相当し、これは励起状態の緩和の測定手段となり得るものである。分子内電荷移動相互作用のある系からのレーザー発振を得、以上のような観点からその特性を調べた。本来、励起分子が関与する(1)、(2)の現象はいつでも競合過程にあると思われるが、ここではじめて励起分子間相互作用と誘導放出の関係を考察した。

励起分子間2分子消光過程に関しては Förster¹⁰⁾によつて調べられた。双極子-双極子相互作用で起るものであるとの推定はなされてきたが、実際のこの証明はいまだなされていない。このような証明にはエネルギー移動律速の条件にして励起分子の減衰関数を導き、実験と合致

するかどうか検討する必要がある。以上、第3章では、

PSレーザー フォトリシスによる研究の基礎として 有機分子
の非線形相互作用を検討した。

第4章では PSレーザー フォトリシス の 方法論 と 二、三
の基礎実験の結果について述べる。 ns フォトリシスでは

低温の適当な条件にして はじめて 溶媒の配向緩和過程
等が とらえられる程度であるが、 PS 領域まで測定が

可能となると 飛躍的に 研究分野が広がる。化学者にとって

11)
今後が期待される分野である。第2章で測定した CT錯体、

Exciplex 等の系でも 溶媒の配向には関係なく ns より

短い時間のうちに 錯体の構造変化、電子移動等は完了

してしまっていることが明らかになったが、これらは すぐ近い

将来に PSパルスにより その本質が 解明されるであろう。

又、一般に 蛍光を出さない 効率のよい光化学反応等の

機構は、今までは 反応が速すぎたり 無蛍光性であったり

して、全く不明であったが、今後はある程度わかるものと期待される。このような短い時間領域になるともはや電気回路は応答できないので別の測定法を考へなくてはならない。それは、モード"ロック"されたパルス列から取り出したPSパルスと非線形現象との組合せである。勿論、PSパルス励起でns領域の測定も可能になる。従来のnsフォトリシスは励起光自身が数nsのパルス巾を持ってゐる為、それ以下の短い時間領域の測定は困難であったが、このような方法を使えば、発光吸収の時間変化を数ns以下の領域で追跡することは容易である。

第5章は 第2~4章で得られた結果をまとめた。

- 1) N. Mataga and T. Kubota, "Molecular Interactions and Electronic Spectra," Marcel-Dekker Inc., New York (1970).
- 2) W. R. Ware, P. Chow, S. K. Lee, Chem. Phys. Lett., 2, 356 (1968).
- 3) N. G. Bakhshiev, Y. T. Marurenko, and I. V. Piteranskaya, Opt. Spectry. (USSR) (English translation) 21, 307 (1966).
- 4) R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 64, 811 (1952).
- 5) N. Mataga and Y. Murata, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3144 (1969).
- 6) W. R. Ware and H. P. Richter, J. Chem. Phys., 48, 1595 (1968).
- 7) A. Bergman, M. Levine and J. Jortner, Phys. Rev. Lett., 10, 593 (1967).
- 8) F. P. Schäfer, W. Schmidt and J. Volze, Appl. Phys. Lett., 9, 306 (1966).
- 9) H. Masuhara and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 43 (1972).
- 10) Th. Förster, Z. Naturforsch., 49, 321 (1949).
- 11) P. M. Rentzepis, Science, 17, 239 (1970).

第2章 時間分割蛍光スペクトルによる研究

§1 時間分割蛍光スペクトル測定法

(1) けい光の減衰関数の直接測定 及び 時間分割 蛍光スペクトル測定の必要性.

励起エネルギー移動が起っている場合などはその蛍
光スペクトル過程は単純な指数関数からはずれてくることが
知られている。^{2章§2} Excimer, Exciplex 生成分解反応のように

励起状態で蛍光の減衰と競争して新しい反応が起り、励
起状態で平衡がある場合、単量体、錯体の蛍光の時間
変化はそれぞれ2成分の指数関数の重ね合せになる。^{2章§3} 又、

溶媒の配向緩和によって励起状態が安定化していく場合その
蛍光スペクトルは時間とともに長波長へシフトする。^{2章§2} その

蛍光寿命は波長とともに異なることが予想される。従って

このような緩和過程を研究するには、普通の定常光による

蛍光スペクトル以外に励起直後、あるいは励起した後

一定時間を経た瞬間の蛍光スペクトルを測定する必要がある。このような励起後各時間における蛍光スペクトルを時間分割蛍光スペクトルと呼んでいる。一般に分子間相互作用のある系では 蛍光収量が小さいので 高い利得と数ns以下の時間分解能が要求される。繰返し可能な窒素ガスレーザー と サンプリング法を 組合せた系でそれが実現された。

(ii) 装置¹⁾

励起光源として 同軸状の窒素ガスレーザー^{1),2)}を製作した。放電長20cm, 内径0.5cm のハイレックスガラス管に アルミニウム²⁾の電極を取り付けた。充電コンデンサーはRG 8/11のケーブルを8本 太は"ねたもので" 3200pF 約20kV充電する。三点キャップ及び 20mの遅延線, 放電管はすべて同軸状に製作してある。超高純度窒素ガスを 5~10 mmHg. 流している。発振線は図(2-1)に示すように 3371Å 付近, 3576Å 付近に見られ

それは $C^3\pi_u \rightarrow B^3\pi_g$ の遷移に相当するものである。半値巾は $3 \sim 10 \text{ ns}$, ピーク値 約 10 kW , $0 \sim 50 \text{ Hz}$ 程度である。出力は Parker の chemical actinometer で測定した。適当に窒素ガス圧を調節すると 半値巾, ピーク値は一定となる。一例を図(2-2)に示した。約 15 100 の重ね取りである。

蛍光測定のためのブロック図を図(2-3)に示す。光検出の為の光電子増倍管は 東芝 MS 9S を使用している。各 (P.M.)

「タイード」には 39 cm の 302 V ケーブルを接続し、走行電子と同期をとる方法をとっている。窒素レーザーの発振と P.M. にかかる電圧とのタイミングを合わせるために、キャップを飛んだあとのレーザーの励起電流をロコスキーコイルでピックアップし、 100 ns 発生器のトリガーにしている。このコイルで得られた 100 ns は 立ち上り 50 ns で $+200 \text{ V}$ である。これを可変遅延線 ($10 \sim 330 \text{ ns}$) を通し 1G58P, 5687 を通した結果 立ち上り 8 ns 巾 20 ns - 450 V の 100 ns が得られた。この P.M. にかかる電圧を

作り出すのに $60 \sim 90 \text{ ns}$ 時間を要するニヒカ^{ニヒカ}のため、
ギャップと放電管の間は 20 m (400 ns) の遅延ケーブル
を取り付けた。レーザーの発振と P.M. へかかる電圧とのジッター
は約 2 ns 程度ある。サニフォルからの蛍光は分光器 (PM 204)
を使い P.M. からの出力は東亜電気のヒコアミーターで増幅した。
この信号をヒューレットパッカート 3077 XY レコーダーの上に描かせた。
波長を固定し、可変遅延線を動作させるとその波長での
蛍光の立ち上り及び減衰の曲線が得られ、遅延時間
(T_d) を固定すれば、その時間での時間分割蛍光スペク
トルが得られた。励起光源を測定した例を図(2-4)に
示す。回路のジッターの値真の値より広がって見える。尚 P.M.
5687 管は十本以上の中から性能のよいものを選択した。この
方法による時間分解能は数十ナノ秒である。時間分割
蛍光スペクトルは、原理的には遅延時間 $T_d = 0$ の時が
最も信頼できるものであり、 $T_d = 5 \sim 10 \text{ ns}$ の時はいろいろの

時間のスペクトルで平均化される結果最も不正確になる。

T_d が更に大きくなるとより正確なスペクトルに近づくことになる。

5), 6) 従って、波長を固定した発光の時間変化では各波長の

の差が不明瞭でも、時間分割蛍光スペクトルで $T_d = 0$

と T_d を充分大きくしたものを比較すると明確に差が出るようになる。

ある。本装置で、アミノホーマン分光光度計で普通に測定

できる蛍光は、感度よく測定できた。しかし、リン光は

ゲートパルスの立ち上りが $\sim 8\text{ns}$ の為測定することができなかった。

波長の感度補正は標準ランフ(東芝)で行った。

(iii) 温度調節, 熱示差解析⁷⁾ など。

通常の蛍光スペクトル測定にはアミノホーマン分光光度計

を用いた。吸収スペクトルの測定には Cary 15 により行った。

温度調節には石英の窓付金属デューに冷い窒素ガス

を流した。77°K に於ける測定は液体窒素を含むデュー

にサンプルを浸して行った。

熱示差解析により、ヒレイン、トリブチルアミン (TBA) の
ガラス点、融点を測定した。その結果を下の表に示す。

表 2-1, 相変化の温度

物質	温度変化 の方向	融点 °K	結晶点 °K	ガラス点 °K	ガラス転移 °K
ヒレイン	冷却	179 ± 1 ^{a)}	—	$137^\circ \pm 1$	—
	加熱	175°	131		117°
TBA	冷却		—	133 ± 3	
	加熱	180 ± 4	172 ± 3 ^{b)}	133 ± 3	

a) ゆっくり温度を下けると結晶になる。

b) 熱示差解析では発熱を示したが結晶点かどうかわからない。

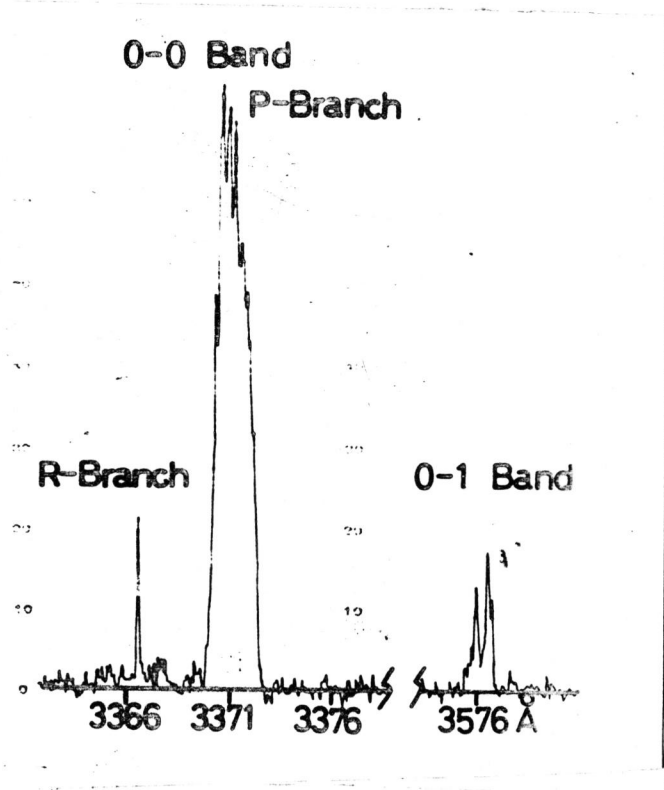


Fig.2-1 N_2 stimulated emission lines.

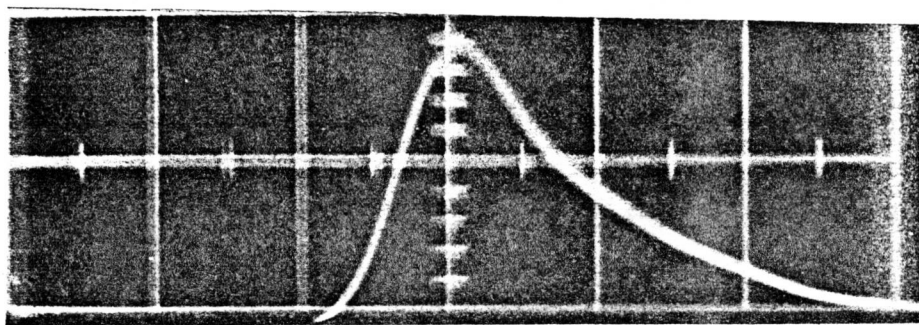


Fig.2-2 Oscilloscope trace of N_2 laser pulses.

Detected by HTV-R317 photodiode and Textronix 519 oscilloscope. Supply voltage 21KV, nitrogen pressure 9.9 mmHg, repetition rate 30 Hz. 2 ns/div

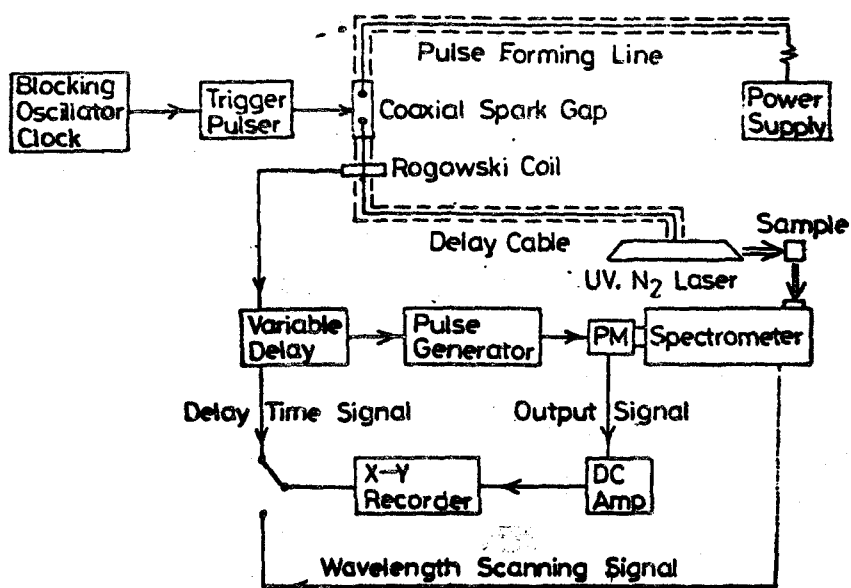


Fig.2-3 Schematic diagram of the apparatus.

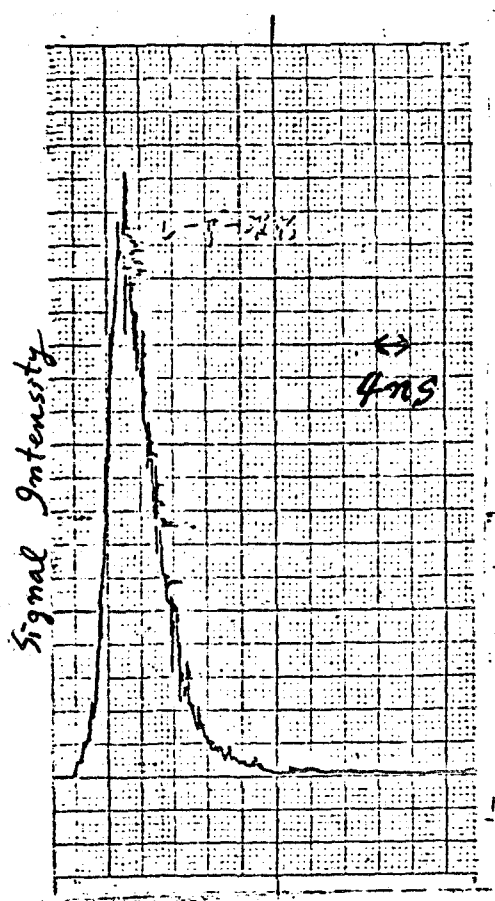


Fig.2-4 Chart record of laser light.

§2 溶媒の配向緩和による 蛍光レベルの逆転現象^{8), 9)}

p -N,N'-ジメチルアミノベンゾニトリル (DMABN) の励起状態の

研究は ¹⁰⁾Lippert, ¹¹⁾Khalil, ¹²⁾Rotokiewicz らが行っている。Lippert

は、その 蛍光、吸収スペクトルの溶媒効果を詳細に調べた。その

結果 非極性溶媒中での発光 (F_b) のレベルを ' L_b 状態' とし、極

性の大きい溶媒の時長波長側に出現する発光帯 (F_a) を ' L_a 状

態' によるものと帰属した。' L_a 状態' は分子内で電荷が移動した

極性構造のため、溶媒の極性が大きくなると ' L_b よりも溶媒に

よって大きく安定化される。その結果 ' L_b よりもエネルギーレベルが

下になり得る' という説明をした。¹⁰⁾ 同様の 蛍光レベルの逆転

現象としての説明は インドールの蛍光の溶媒効果についても

又賀¹³⁾ らが適用している。最近 Chandross¹⁴⁾ は DMABN, フォロスコ

ニトリル, メチルシクロヘキサンの3成分系で 3つの発光帯を観測し、

静電相互作用による Exciplex の生成によるものである可能性を

指摘した。Khalil も 3つの 発光帯を観測し、それぞれ

Monomers, Dimer, Excimer からの発光であると帰属した。

又. Rotokiewicz らは 偏光の測定を行い, F_a 発光は, ニメチル

アニソ基が 90° 回転した 異性体によるものであり, 窒素原子上の

π 電子が ニメチル基の π 電子と ベンゼン環の共鳴を通さずに相互作用

した結果 分子内で電荷の移動した 極性構造の状態からの発光

であるとしている。¹²⁾ 本節では 時間分割 発光スペクトル, 発光,

吸収の溶媒効果, 濃度効果から, エネルギーレベル逆転モデルを

直接的に証明することを目的としている。

ii) 実験

吸収スペクトルの測定には Cary 15, 島津 MPS 50L を使った。

発光スペクトルの測定には アミンコホーマン, 日立 MPF-2A 分光光度

計を使った。時間分割 発光スペクトルの測定と温度調節は 7 節

に示した通りである。吸収, 発光スペクトルの温度効果については

石英デワーにアルコールを入れ それにセルを浸し 液体窒素を

滴下して 温度調節した。シクロヘキサンを溶媒に使う時は

結晶の相変化が起らないように -80°C 以下に 下けないよう

注意した。吸収測定用セルは石英板でマイラーハッキンを

はさむことにより $3\mu \sim 1\text{cm}$ のものを作成した。

DMABN (K and K) は実験結果 (b) ではシクロヘキサンから

3~4回再結晶したものを使い。実験結果 (a), (c), (d), (e), (f) はヘキサン

から数回再結晶したものを使った。2メチルテトラヒドロフラン

(MTHF) は金属 Na 上で蒸留し LiAlH_4 上で真空蒸留した。

Merck spectrograde のシクロヘキサン, ジエチルエーテル, トルエン,

アセトニトリル 及び Wako spectrograde テトラヒドロフラン (THF)

メチルシクロヘキサンはそのまま使った。メタノール, フォルメリン

グリコール, ベンゾニトリルは Wako の特級又はクロマト用

試薬を使った。MTHF の溶液のみ排気した。

(II) 実験結果

(a) DMABN の精製; 精製しない試料は $330 \sim 360\text{nm}$ 付近

に吸収がある。これは何ら溶媒の極性に依存しない。アルコール系,

酸、水等では強く現われるが炭化水素、エーテル、ニトリル系溶媒ではほとんど出現しない。プロピレングリコール溶媒で $10^{-5} \text{ M} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ の濃度範囲で何ら吸収、蛍光スペクトルに変化は見られなかった。そこで、ヘキサンで数回再結晶をするが、水で3回再結晶を行うと、アルコール系で見られた $330-360 \text{ nm}$ の吸収帯はほとんど消失した。従って $330-360 \text{ nm}$ の吸収帯は水素結合に関連した不純物であると推定する。 F_b , F_a 蛍光帯は DMA BN の単独分子からの発光であって、 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 程度の濃度では基底状態、励起状態を問わず何ら会合体は出現しないことを示している。

(b) 蛍光スペクトルの温度依存性と時間分割蛍光スペクトル
DMA BN は、室温、MTHF 溶媒中で 365 nm 付近に F_b 蛍光、 425 nm 付近に F_a 蛍光を示すが、これらの蛍光は著しい温度依存性を示す。それを図(2-5)に示す。 F_a 帯は温度を下げると長波長側に移動するが、 F_b 帯の波長はほとんど

変化しない。従って F_a 帯は著しく極性の大きい状態である

ことが理解される。低温における 時間分割 蛍光スペクトル

の結果を図(2-6)に示す。 F_b 帯, F_a 帯の 時間変化を図(2-7)

に示した。 $T_d = 2\text{ms}$ では 蛍光スペクトルは ほぼ短波長

側の F_b 帯だけであるが, $T_d = 7\text{ms}$ では F_a 帯もかなり強くなって

いることがわかる。図(2-7)では, F_a 帯が遅れて立ち上がるが、両者

は 同い減衰を示し, 時間の遅いところでは F_a, F_b 両者の

励起状態間で平衡に達していることを示している。

1c) Excimer の生成の可能性; 使用した ほとんどの 溶媒中

で, $10^{-5} \sim 10^{-2}\text{M}$ の 濃度範囲で 蛍光スペクトルは 濃度

依存性を示さないが, 長波長部の 蛍光 F_a は Excimer による

ものではない。さらに 高濃度になると 蛍光スペクトルに変化

が見られる。その結果を図(2-8), 図(2-9), 表(2-2)に示した。

HLIEN, エーテル等では F_a 帯が増大し 長波長側に移動する。

メタノール, アセトニトリルなど 極性溶媒では 逆に F_a 帯は減少し

短波長側に移動する。 F_a 帯, F_b 帯以外の新しい蛍光帯は

出現せず, 各波長の励起スペクトルは一定であった。

(d) シクロヘキサンマトリックスでの会合, シクロヘキサンマトリックスを $-45^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$ の温度に保ち濃度を変えた時、及び一定濃度 $5\times 10^{-4}\text{M/l}$ で温度を変えた時の蛍光スペクトル, 励起スペクトルを図(2-10), 図(2-11)に示す。濃度を上げた場合及び温度を下げた場合, 390nm に新しい蛍光帯が出現し強くなる。 340nm の
 (F_a)
 蛍光帯は F_b 帯と考えられるが, その励起スペクトルは $\sim 290\text{nm}$ にピークがあり, 溶液中のモノマーの励起スペクトルに一致したものが得られる。図(2-11)に対応した吸収スペクトルの温度変化を図(2-12)に示した。 $\sim 320\text{nm}$, $\sim 240\text{nm}$ に新しい吸収帯が出現しモノマー帯の 285nm , 235nm 以下が減少する。長波長部の $320\pm 10\text{nm}$ のピークは F_a 帯の励起スペクトルのピークと一致する。以上の結果は, 基状態状態で会合体ができていることを示していると考えられる。それをここでは最小単位の Dimer

7"あるとした。

(e) ベンゾ=トリルとの相互作用。DMABNはベンゾ=トリルとも相互作用し、蛍光の長波長部シフトが起る。メチルシクロヘキサン溶媒中での蛍光スペクトル及びシクロヘキサンマトリックス中での蛍光スペクトル、励起スペクトルのピークの表を図(2-13)、図(2-14)、表(2-3)、に示す。DMABNのこれらはDMABNの高濃度の場合と同様の会合現象の存在を示している。

(iii) 考 察

Khalil らは $5.8 \times 10^{-4} M$ のプロセレングリコール溶液で $330 \sim 360 nm$ に出現する吸収帯を Dimer であるとし、 $450 nm$ 付近の F_a 蛍光帯を Excimer であるとして¹¹⁾ 帰属している。しかし、結果(a), (c) で示したように、 $10^{-2} M$ 以下で吸収、蛍光に対する濃度効果がないから、これらの帰属は誤りであろう。

Khalil が Dimer の発光と帰属している $390 nm$ 付近の蛍光は

DMABN を精製すると見えなくなり、非常に高濃度の時

(1M), 蛍光スペクトルが変化した場合でも 励起スペクトルは全波長
で一定であった。従って、溶液状態では DMABN は ^{蛍光性の} Dimer の

形成をしないと結論される。又、 10^{-2} M 以下の溶液中での

F_b , F_a 蛍光帯は モノマー分子からの発光であるから 得られた 時間

分割 蛍光スペクトルは DMABN の蛍光レベルが 励起状態で

逆転していることを示すものである。常温でも、時間分割 蛍光ス

ペクトルで $T_d \approx 0$ の時と $T_d \sim 10$ ns の時のものを比較してみると

$T_d \approx 0$ の方が F_b 蛍光帯が わずかながら強いことが 観測された。

77°K に於ては すべての時間で 蛍光スペクトルは同じで F_b 帯

のみが見られた。以上の結果は F_a の状態が Lippert の主張する ¹⁰⁾

ように 1L_a であるか また、Rokkiewicz の主張する α isomer ¹²⁾ ？”

あるかは明らかでないとしても、とにかく、極性の強い励起状態が

光励起された後、励起状態で 溶媒の配向緩和による安定化

を受け出現することを 直接的に示している。溶媒の配向緩和

時間 τ_R と励起状態の寿命 τ_f との間には $\tau_f \approx \tau_R$ なる関係がある時、時間分割蛍光スペクトルは最も大きな変化が見られると期待される。図(2-6)の結果は 二のような状況が -115°C 付近で実現されていることを示しているものと考えられる。常温では $\tau_f > \tau_R$ であり、 77°K では $\tau_f < \tau_R$ であることを示している。 τ_f は、この装置の分解能より短く 5ns 以下である。

高濃度溶液での結果は 溶質の DMABN 分子自身が溶媒の役割も果しているとして解釈できる。DMABN 分子自身は溶媒としては トルエン、エーテル類より極性が大であるが、メタール、アセトニトリルよりは極性が小さいと思われる。従って、エーテル溶媒では 励起状態の DMABN 分子が基底状態の DMABN 分子によって 静電的相互作用による安定化を受ける結果、図(2-8)に見られるように F_a 帯が出現すると考えられる。 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 程度の比較的低濃度から この効果は 観測されるので 一種の励起状態での会合現象とも考えられる。それが、1:1 の関係にあれば、これは

静電相互作用による Excimer と見なすこともできる。一方

アセトニトリルの系では、トルエン溶媒の場合と逆の現象

が見られる。この F_b 帯が強くなり F_a 帯が短波長側に移動

する現象は、1M 程度の高濃度にならないと現れず、

その効果も大きくないので $1:n$ ($n \geq 2$) の錯体というよりは

まわりの bulk 効果により F_a のレベルが不安定化されるもの

と思われる。

シクロヘキサンマトリックス中では 会合現象が観測

された。ニメチルアミノ基とニプロ基が逆向きに重なりと

安定になると考えられる。又、温度変化、濃度変化をしても

長波長部の F_b 蛍光帯、吸収スペクトルの位置に変化

がないことから、この会合体は最小単位の Dimer

と考えることができる。もし安定化エネルギーを Exciton Resonance

と静電相互作用によるものと考えたならば、励起状態は

次のように分裂すると予想される。

$$\Psi_{\pm} = (\Psi_1^a \Psi_2^0 \pm \Psi_1^0 \Psi_2^a) / \sqrt{2}$$

$$E_{+} = E_a - (|\vec{\mu}_e||\vec{\mu}_g| + \mu_x^2) / R^3$$

$$E_{-} = E_a - (|\vec{\mu}_e||\vec{\mu}_g| - \mu_x^2) / R^3$$

ニニに F_a 状態を Ψ^a とし そのエネルギーを E_a , 双極子モーメントを $\vec{\mu}_e$ とする。基底状態を Ψ^0 とし, 双極子モーメントを $\vec{\mu}_g$ とする。

$\Psi_0 \leftrightarrow \Psi^a$ の遷移モーメントを $\vec{\mu}_x$ としている。このように

考えると基底状態と Ψ_{-} 状態が許容になり Ψ_{+} へは禁

制となる。図(2-12)で見られる 240nm , 320nm 付近の

吸収帯を 上のよう 285nm のモノマーの吸収帯が分裂したものと

考えるのは無理がある。 240nm の吸収は短波長すぎるし、

320nm の吸収は強すぎる。従って、ニニでは 上のような考え方でなく、

単に静電相互作用により 235nm 以下, 285nm の

吸収帯が長波長の 240nm , 320nm にそれぞれ移動した

と考える方が適当である。寿命の測定でも、この F_D 蛍光帯は

約 10ns で、この考え方に矛盾しない。よって、この Dimer

は 主に静電相互作用により安定化されているものと思われる。

Dimerの 蛍光ピーク 390nm は F_a 状態からの発光と

考えている。 溶液中の場合より 短波長側であるのは 基

底状態の安定化と 励起状態で 溶媒の配向緩和による

安定化を受けることができない為と解釈される。

DMABN と ベンゾニトリル との 相互作用でも 同様の

の現象が見られた。 メチルシクロヘキサン 溶媒に DMABN,

ベンゾニトリルを加えると スペクトルの 長波長側のシフトが

見られた。 吸収スペクトルは 何ら変化を受けないので、

これは 静電相互作用による Exciplex の生成ともみなす

ことができる。

DMABN 高濃度 エーテル 溶液の場合

は F_a 蛍光帯が出現したように見えたので、この成分

系では 単に 蛍光スペクトルが 広がったわけなので、1:1の

錯体というより 1:n ($n \geq 2$) の錯体を予想させる。同様の

のスペクトルシフトの現象は ¹³⁾ インドール, ¹⁵⁾ トリプトファンでも 観測

されている。静電相互作用による Exciplex の主張も 2.3 の系で

Chandross らが¹⁴⁾すでに¹⁴⁾行っている。シクロヘキサマトリックス

においても会合現象が見られた。しかし、この場合は

励起スペクトル、発光スペクトルも温度依存性を示し

シフトした。勿論、この 3 成分系での会合現象の安定化

エネルギーも静電相互作用によるものであると思われるが、

スペクトルシフトは $1=1$ の錯体というよりはむしろ $1:n (n \geq 2)$

の錯体を予想させる。シクロヘキサマトリックスの時に観

測された DMABN 自身の会合ではこのような温度依存

スペクトルシフトはなかった。従って、この 2 成分系の場合は

$1:n (n \geq 2)$ ではなく $1:1$ 錯体である可能性を

支持する。

以上の会合に関する結果から考えると、ニメチルアミノ基

が会合した時に自由に回転するのは立体障害の為、不可

能であることが予想される。従って、 F_a 状態は Rotokiewicz

の主張する¹²⁾ アミノ基が回転したものではなく、Lippert
の主張する¹⁰⁾ π 状態である可能性が強い。

溶媒の配向緩和により安定化する過程に対して
は、Bakshievの取り扱いのように連続的に配向の緩和
が起るという考え方¹⁷⁾、周囲の極性分子が 1つづつ
配向していくとする不連続的な取り扱い¹⁸⁾がある。結果
的にはどちらもよく似た安定化の過程をたどることになる
わけであるが、ここで得られた結果は静電的錯体の形成
とそれに続く安定化の過程を示している。従って、緩和
過程の主要なものは後者の不連続な吸着タイプの
安定化過程であると推定される。

Table 2-2, Concentration effect on the fluorescence spectra of
DMABN in various solvents. (At 20 $\pm 2^\circ\text{C}$)

Solvent	ϵ (a) ($^\circ\text{C}$)	[DMABN] (M)	$\lambda_{\text{max}}(F_B)$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}(F_A)$ (nm)
Toluene	2.379 (25)	5×10^{-5} 1	360 ± 2 360 ± 5	(c) 428 ± 2
Diethylether	4.335 (20)	5×10^{-5} 2.5×10^{-1}	360 ± 2 360 ± 2	(c) 427 ± 2
Tetrahydrofuran	7.58 (25)	2×10^{-5} 2	360 ± 2 (b)	435 ± 2 460 ± 2
Methanol	32.70 (25)	5×10^{-5} 1	(b) (b)	480 ± 2 475 ± 2
Acetonitrile	37.5 (20)	4×10^{-5} 2	(b) (b)	475 ± 2 465 ± 2

(a) Dielectric constant of the solvent. Taken from Techniques of Chemistry, 2. Organic Solvents, Third ed., J. A. Riddick and W. B. Bunger, John Wiley and Sons, Inc., (1970), p. 536.

(b) The intensity was too weak to determine the wavelength of the band maximum.

(c) Because of the overlapping of the F_B band which is much stronger than F_A band, the determination of the peak wavelength was not possible.

Table 2-3. Temperature effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN-benzonitrile-cyclohexane system.

[Benzonitrile]	Temperature	λ_{max}^f	λ_{max}^e
(M)	(°C)	(nm)	(nm)
0	20±1	350±3	284±2
5×10 ⁻²	20±1	360±3	288±2
5×10 ⁻²	0±1	390±3	292±2
5×10 ⁻²	-17±1	430±3	297±2

λ_{max}^f : fluorescence band maximum (corrected).

λ_{max}^e : maximum of excitation spectra (uncorrected).

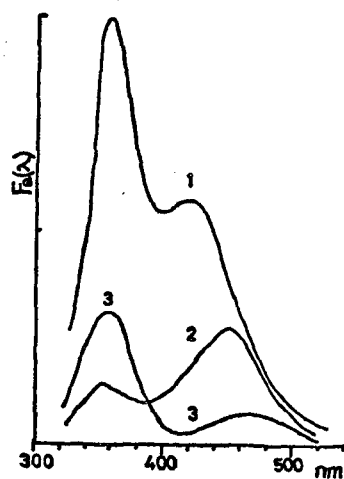


Fig. 2-5 | Fluorescence quantum spectra of DMABN in MTHF
at various temperatures. $\sim 10^{-3} M$
1: room temperature ($\sim 20^\circ C$), 2: $-50^\circ C$, 3: $-110^\circ C$

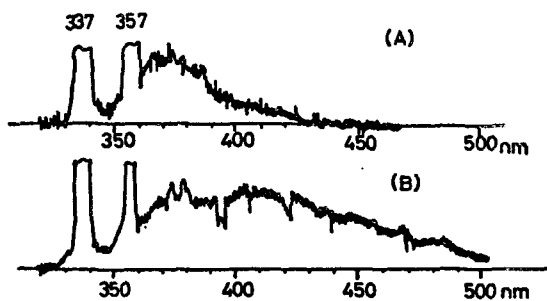


Fig. 2 6. Time-resolved fluorescence spectra of DMABN in
MTHF at $-115^\circ C$. $\sim 10^{-3} M$

(A) $T_d = 2.0$ ns, (B) $T_d = 7.0$ ns.

The spectra are not corrected, and the correction will shift
the F_a band to the longer wavelength side. The lines at
337 and 357 nm are due to the scattered exciting pulse.

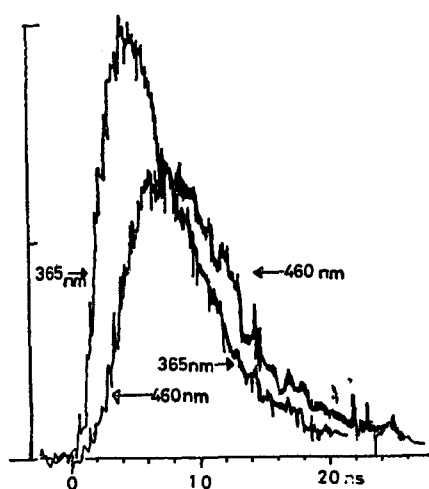


Fig.2-7 Rise and decay curves of F_b and F_a bands.
(It has been confirmed that the intensity of the scattered
exciting pulse can be neglected at 365 nm.) $\sim 10^{-3}M$

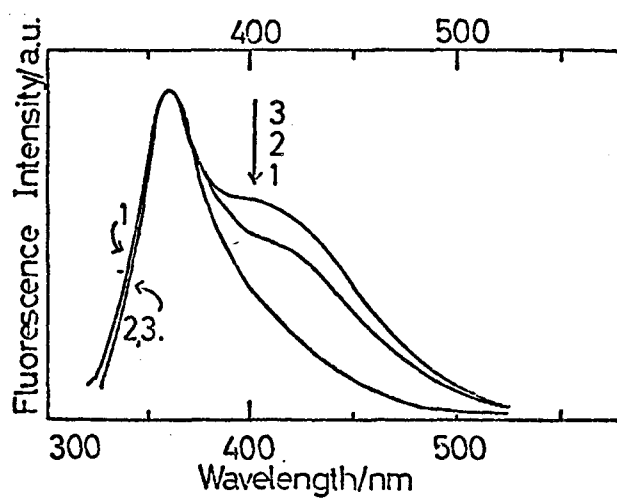


Fig.2-8 Concentration effect on the fluorescence spectra
of DMABN in diethylether. $[DMABN]: 1. 5 \times 10^{-5}M$,
2. $1 \times 10^{-1}M$, 3. $2.5 \times 10^{-1}M$. The spectra were corrected
for the response of the entire analyzing system.

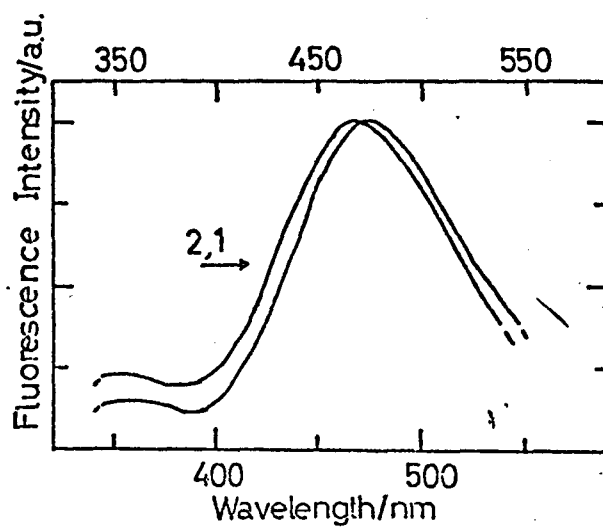


Fig.2-9 Concentration effect on the fluorescence spectra of DMABN in acetonitrile. [DMABN]: 1. $4 \times 10^{-5} \text{ M}$, 2. 2 M . The spectra were corrected.

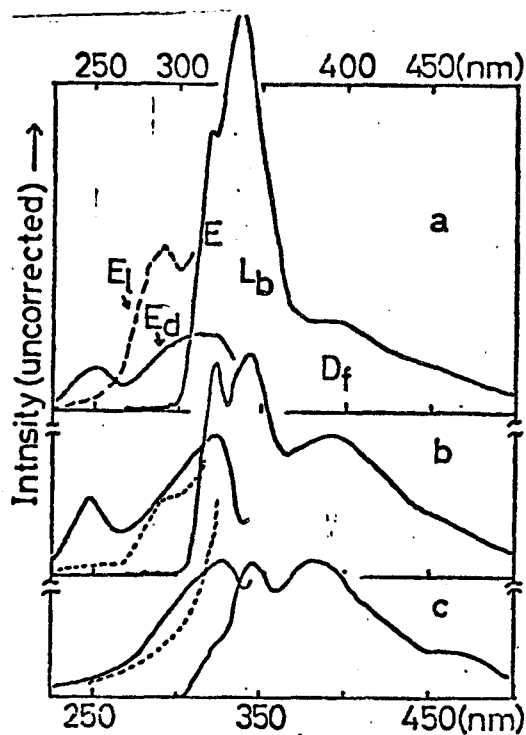


Fig.2-10 Concentration effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN in cyclohexane matrix at $-45 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. [DMABN] : a. $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, b. $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, c. $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. E: exciting light. E_b : excitation spectra of F_b band. E_d : excitation spectra of F_d band.

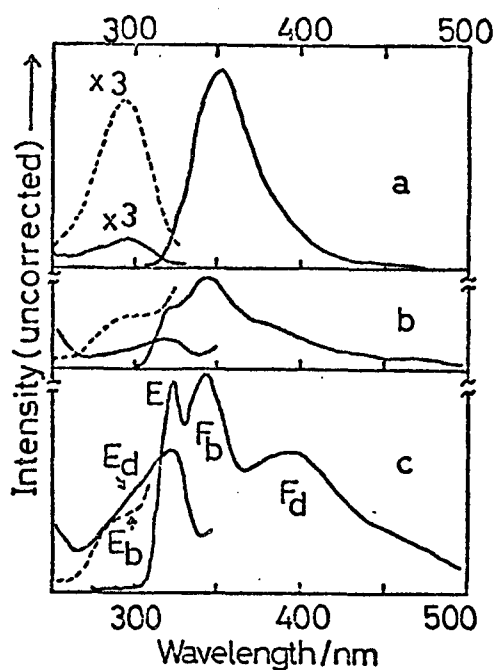


Fig.2-11 Temperature effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN in cyclohexane matrix.

[DMABN] = 5×10^{-4} M.

a. 20 ± 3 °C, b. -24 ± 3 °C, c. -45 ± 3 °C.

The meanings of E, E_b and E_d are the same as those in Fig.2-10 respectively.

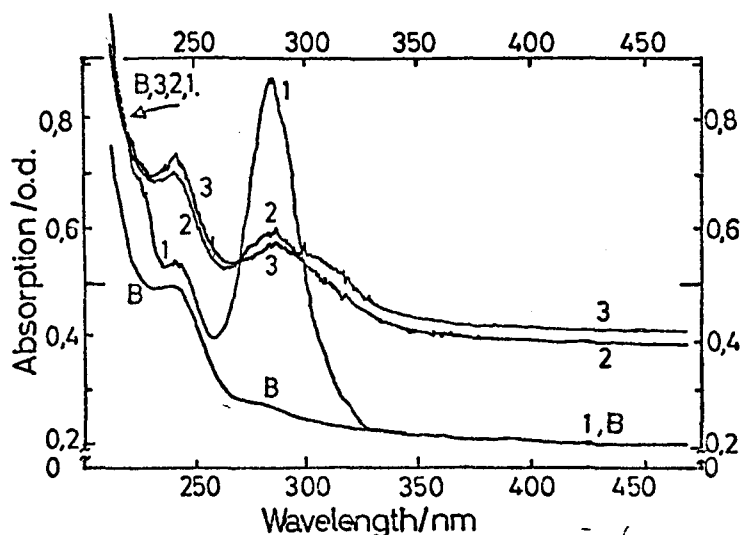


Fig.2-12 Absorption spectra of DMABN in cyclohexane matrix.

Optical path 400 . B. Base line (absorbance of the dewar and cell containing cyclohexane only).

[DMABN] = 5×10^{-4} M.

1. -20 °C, 2. -30 °C, 3. -46 °C,

Because of the increase of scattering of light by the crystallization of cyclohexane, the base line is elevated at lower temperatures. However, it is elevated almost uniformly at all observed wavelengths.

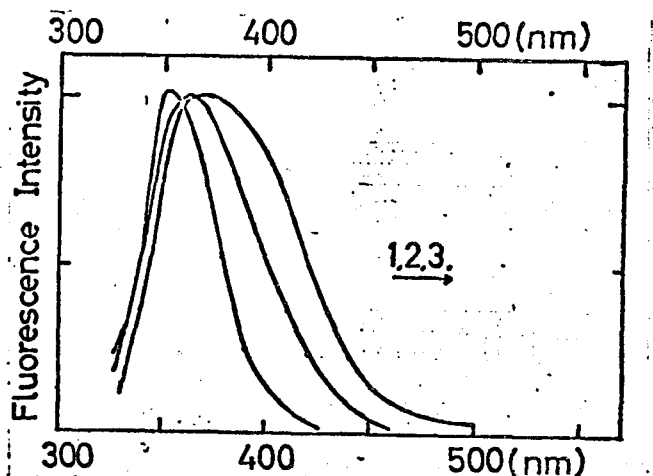


Fig.2-13 Effect of the addition of benzonitrile upon the fluorescence spectra of DMABN in methylcyclohexane.
[DMABN] = $2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

1. [benzonitrile] = 0, 21 °C.
2. [benzonitrile] = $4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$, 21 °C.
3. [benzonitrile] = $4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$, -17 °C.

The spectra were corrected.

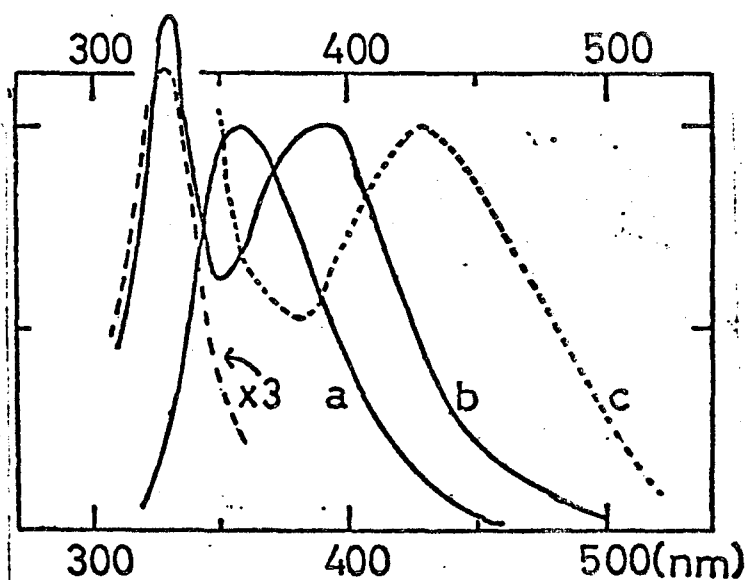


Fig.2-14 Fluorescence spectra of DAMBN-benzonitrile system in cyclohexane matrix.

[DMABN] = $2 \times 10^{-5} \text{ M}$. [benzonitrile] = $4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$.

- a. 20 °C, b. 0 °C, c. -17 °C.

The spectra were corrected.

§3 時間分割蛍光スペクトルによる 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン-トリエン 電荷移動錯体の研究¹⁸⁾

光励起された電荷移動錯体の動的挙動の研究は最近までほとんどなかった。というのは一般に電荷移動(CT)錯体は蛍光収量が極めて低く寿命も短い¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾ため、詳しい測定が困難であつたからである。

1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)-トリエン錯体は、常温極性溶媒でも比較的強い電荷移動蛍光を出すので、このような研究には適している。

TCNB-トリエンCT錯体のCT吸収から計算した蛍光の自然寿命は約50nsであつた。実際に77°Kに於ては~50nsであるが、しかし、室温ではこれよりもかなり長く、約100nsとなる。これは、明らかに励起状態

の寿命の間に電子状態に大きな変化がある²¹⁾ことを示している。室温における約12000 cm⁻¹という大きなストークスシフトもそのような変化の

存在を示している²¹⁾と思われる。このような動的挙動を詳しく調べる為

に、蛍光スペクトルの温度依存性や種々の温度における時間分割蛍光スペクトル等を測定した。その結果、CT錯体の励起 Frank-

London (F.C.) 状態から励起平衡状態に至るまでに、まわりの溶媒の配向緩和に伴って変化する様子が直接的にとらえられた。

(i) 実験

スペクトルの測定法、温度の調節法等に関しては 2 章 1 節の通り

である。TCNB は以前に使ったものと同じサンプルを、使用する前に

エタノールから再結晶した。ベンゼン、トルエンは硫酸で洗い、

CaCl_2 上で乾燥し活性アルミナを通した後分溜した。0, m-

キシレン、トリクロルエチレンは分溜した。シクロヘキサン、ヘキサンは

シリカゲルのカラムを通したものを金属 Na 上で分溜した。0-シクロル

ベンゼン、モノクロルベンゼンは CaCl_2 で乾燥し、分溜した。テトラ

クロルエチレンは Merck spectrograde をそのまま使った。すべての試料

溶液は脱ガスして測定した。

(ii) 結果

(a) 蛍光スペクトルの温度依存性, TCNB-トルエン系の蛍光スペクトル

はトルエンの状態に依存し著しく変化する。特に、温度上昇方向

と下降方向では溶媒のHLIエンの相変化のしかたが違っているので、

それによって、以下に示すように発光スペクトルは複雑に変化する。

表 2-4. TCNB-HLIエン錯体の発光スペクトル。

温度 °K	HLIエンの状態	けい光 nm	りん光 波長 nm	図
室温	液体	510	X	(2-15)
260	"		"	
193	"	530	"	
183	過冷却液体	"	"	
150	"		"	
148	"		"	
5	"		"	(2-16)
146	"		"	
138	ガラス		O	
133	"	435	"	
(77)	"	420	"	
113	"		"	(2-15)
137	結晶		" $\tau_p=2.2$ 秒	
156	"		"	(2-15)
182	"		"	(2-17)
5				
188			"	(2-17)
189	液体 (12)		X	(2-15)
243	液体	530	"	
室温	"	510	"	

温度変化の方向 ↓

常温から温度を下げてゆくと寿命、蛍光収量ともに減少し、蛍光

は長波長側に移動する。193°K~183°Kでは約530nmに達する。

さらに低温にしていくと183°K~138°Kでは過冷却液体になる。

147°K付近では急に短波長側に蛍光ピークは移動し、490nm

に達した時そのスペクトルの半値巾は約6000 cm^{-1} と巾が広くなる。

(図(2-15), (2-16)). 138°以下ではトルエンはガラス状態になる。

138°~77°~137°Kの温度領域ではスペクトルの^{変化のしかたは}温度上昇下降に

依存せず可逆的である。波長の移動もわずかに見られる。

温度を上げてゆくと137°Kで結晶化する。そこで突然、りん光が

強くなる。182~188°Kの温度領域では図(2-17)に見られる

ように 蛍光(F)とりん光(P)との間に等発光点が見られた。

以上、りん光強度の温度変化等、原因不明な点はあるが、

スペクトル移動の原因は溶媒のトルエンの動き易さに

直接的に関係しているものと思われる。

(b) 時間分割蛍光スペクトルの測定結果、室温に於て

各遅延時間におけるスペクトルはほとんど一定であり、各波長の寿命も約 100ns で一定であった。 $137^\circ\text{K} \sim 177^\circ\text{K}$ で、トルエンがガラス状態の時も同様に各遅延時間でのスペクトルは同一であり、寿命は各波長で約 50ns であった。以上の結果は、励起 F.C. 状態から励起平衡状態への緩和過程が、この装置の時間分解能よりも早いことを示している。このことは室温に於ては溶媒の配向緩和が ns 以下であることを意味している。又、ガラス状態では、溶媒は固定されていて、励起状態の寿命の間には動き得ないから、溶媒の配向緩和に伴った緩和過程は起らないが、振動緩和は起る。しかし、そのような早い過程はこの測定ではつかまらないことを意味している。溶媒の配向緩和時間は上記の温度範囲のほとんどで、励起状態の寿命と同程度になるはずである。このような条件下では時間に依存したスペクトルシフト及び波長に依存した蛍光の生成減衰曲線を示すはずである。実際にそのような条件が 147°K で実現された。時間分割蛍光スペクトルを図(2-18)に示した。

図(2-19)には 各波長の蛍光の減衰寿命を示した。短波長側では 77°Kの蛍光寿命, $\sim 50\text{ns}$, より短く, 長波長側では 室温の蛍光寿命, $\sim 100\text{ns}$, より長くなった。図(2-20)には 各波長の蛍光の立ち上り及び減衰の様子を示した。短波長から長波長になるに従って 連続的に, 立ち上り, 減衰時間が長くなるのがわかる。以上の結果は 147°Kで 溶媒の粘度が大きくなった結果, 配向緩和時間と励起状態の寿命とか 同程度となり 励起F.C.状態から 励起平衡状態に至る過程の中で 溶媒のトルエン分子自身が配向し 錯体が安定化されていく様子を直接的に示している。図(2-18)を見ると 時間の早い時のスペクトルと遅い時では 形がかなり違う。この変化は 意味があると思われる。装置の点から考えると, 遅延時間(T_d)が一番小さい所, $T_d=0$ のスペクトルが最も正確になり, 時間がある程度過ぎた時 にも, かなり正確な時間分割スペクトルを得ることはなるからである。これは 溶媒の配向が不完全な

5).6)

CT錯体と 溶媒の配向が完全な 錯体の励起状態で 構造が変化して いることを示唆している可能性がある。一度ガラス状態にしたものを 131°K 付近まで 昇温すると 結晶状態に相変化し 溶液にしない限り 温度の 昇降にかかわらずこの結晶相は保たれる。このようにして 作った 結晶状態に於ける 時間分割蛍光スペクトル及び各波長に於ける 寿命を図(2-21), 図(2-22)に示す。

(iii) 考察

時間分割 蛍光スペクトルは Bakshiev¹⁶⁾が提案した 溶媒の配向緩和による スペクトルシフトの式で解析できる。

$$I(\tilde{\nu}, t) = n(0)B(t) \exp\left[-\int_0^t B(t)dt\right] \cdot \gamma(t)f(\tilde{\nu}, t) \quad (2-1)$$

励起後 t における 波数 $\tilde{\nu}$ の 蛍光強度は (2-1) 式のようになる。 $n(0)$ は δ 関数で 励起された $t=0$ における 励起分子の数である。 $B(t)$ は 輻射遷移確率と 無輻射遷移確率の和, $\gamma(t)$ は 蛍光の量子収量, $B(t), \gamma(t)$ は、一般には、時間の関数

である。 $f(\tilde{\nu}, t)$ は時間 に依存したスペクトルシフトである。もし

$B(t)$, $\gamma(t)$ が時間 に依存しない定数ならば (2-1) 式は (2-2)

式のように簡単にかける。

$$\begin{aligned} I(\tilde{\nu}, t) &\approx n(0) \frac{1}{\tau_F^0} \cdot \gamma \exp[-t/\tau_F] \cdot f(\tilde{\nu}, t) \\ &= \text{Const} \cdot \exp(-t/\tau_F) \cdot f(\tilde{\nu}, t) \end{aligned} \quad (2-2)$$

もし図(2-18)で 観測している $f(\tilde{\nu}, t)$ が 単に溶媒の配向緩和

によるものだけで、励起されてから起る電子状態の変化は早い

時間に終、てしまっていると仮定すると、 $B(t)$ は電子状態の本来の螢

光寿命 τ_F^0 の逆数である。ここでは $\tau_F^0 = 120 \text{ ns}$ と仮定し、

図(2-18) から求めた $f(\tilde{\nu}, t)$ を代入し、2.3の波長で シミュレーション

カーブを得た。そのカーブから見かけの寿命 $\tau_{F, \text{calc.}}$ を得、観

測値と比較した。それを表2-5に示す。これはまずまずの

一致とみてよいであろう。従って、この結果は 電子状態の変化

が早い時間に完了してしまっていることを示唆している。同じ方法

で 結晶状態についても解析した。 $\tau_{F, \text{calc.}}$ を求め観測値

と比較したものを表2-6に示す。この結晶における結果を

過冷却液体147°Kで得られたものと比較すると、スペクトル

の移動量、形の変化の割合が小さいことが一つの特徴である。

さらに、 $\tau_F^0(77^\circ\text{K}) = 65\text{ns}$, $\tau_F^0(171^\circ\text{K}) = 70\text{ns}$ とした時、147°K

の場合より計算値と実測値はより一致を示した。これらの結果は

結晶状態の方が分子の動ける自由度が小さい為、充分緩和できない

ことを意味している。又、スペクトルの形の変化から考えて、配向

緩和による構の変化が存在するとしても、147°Kの場合より大くは

ないことを示している。トリエンがガラス状態の時は全くこの

ような変化は見られなかった。TCNB-ベンゼン、 -O-キレン 、 -m-

キレンでは結晶状態でもスペクトルシフトは見られなかった。

従って、今のところ、結晶になりにくいトリエンは結晶になった時

多くの格子欠陥を持ち、その不完全さの為に動けるのではないかと

考えている。

最近増原らによつて、TCNB-トリエン系について $S_m \leftarrow S_1$

吸収の詳細な測定が行われた。それによれば、トリエン中

22) 77°K ガラス状態の場合, PMMA中の²³⁾常温, He温度の場合, 50

いずれも TCNB アニオンの吸収に似た $S_n \leftarrow S_1$ 吸収が得られた。

24), 25) 勿論 常温トルエン溶媒中に於ても得られている。このことは、

溶液内で基底状態の TCNB-トルエン錯体が 図 2-23 (a) のような

構造であったとしても、励起平衡状態では 図 2-23 (b) のように対称

に重った形になっていることを示すものであることが^{25), 26)}計算で示された。

この結果と 時間分割蛍光スペクトルの結果と考えると 図 2-23

の (a) → (b) のような 立体構造, 電子構造があるとするれば、それは

溶媒の配向緩和に 関係なく 起ることになる。しかも、この構造

変化は 非常に早く ns 以下で起っていることが示唆される。

常温溶液中では 長波長部に トルエンダイマーカチオンの吸収

が得られた。PMMA 中 常温では その吸収が得られないこと

などから 溶媒の配向緩和が 充分早い時は 1:2 錯体、

23) 図 (2-23) の (c) のようになっていることが予想された。従って、

得られた 時間分割蛍光スペクトルは 1:1 から 1:2 への構造

変化と共に伴うまわりの溶媒の配向緩和過程を見ていることになると思われる。しかし、詳しい解釈は今のところできない。単純に $(D^+A^-) \xrightleftharpoons{D} (D_2^+A^-)$ の変化だけを見ているのではないことは事実である。というのは、もし、上述の過程ならそれは Exciplex の生成分解過程と全く同じであるから、次節で示すような簡単な解析から、減衰関数は単量体 (D^+A^-) , Exciplex, $(D_2^+A^-)$ の寿命の長い方より短くなり得るか長くなり得ない。77°K で得られる蛍光は (D^+A^-) , ~50 ns, 室温では Exciplex $(D_2^+A^-)$, ~100 ns と考えると、100 ns より長くないことになる。実験事実は表 2-5 からわかるように 100 ns より長くなっている。さらに、立ち上りの遅れ、減衰が長くなる現象は長波長になるに従って顕著になり、一様に変化し不連続ではない。又、時間分割蛍光スペクトルは単純に二つのスペクトルの重ね合せにはならない。特に結晶状態のそれは分割不可能である。これらは溶媒の配向緩和過程なら説明ができるか、

単なる Exciplex の生成分解では説明がつかない現象のように

見える。従って、 $D^+A^- \rightarrow D_2^+A^-$ の過程は 1470K の $T_d = 0\text{ns}$ 以前

に終っており、溶媒の配向緩和だけを見ている可能性がある。

しかし、配向緩和だけでは図 2-18 に見られる約 4400nm^2 の大きな

スホフトルシフトを説明するのは、トルエンの誘電率 $\epsilon^{\text{st}} = 2.38$ と

小さいので、無理がある。従って、次のような解釈も可能である。

$D^+A^- \rightarrow D_2^+A^-$ そのものの過程を見ているのであるが、その途中で

連続的にさまざまな配置をとり、それに伴って発光の遷移

確率 $B(t)$ 、量子収量 $\gamma(t)$ が変化する。 1470K に於ける

$D_2^+A^-$ の寿命は常温の $D_2^+A^-$ の寿命 100ns より 2 倍程度太いと

考えればよい。このようなわけで、結果的に単純な溶媒配

向緩和の式 (2-2) にかなり合致することになったと考えても

よい。定常スホフトルシフト $233^\circ\text{K} \rightarrow 243^\circ\text{K}$ では 435nm の発光

ピークが 535nm に変化するのが見られる。^{二つがある} 1470K では $T_d = 0$

は 430nm 、 $T_d = 118.5\text{ns}$ は 530nm に発光ピークがある。

後者の説明の場合. 短波長側を D^+A^- , 長波長側を $D_2^+A^-$

錯体の蛍光であるといえる。 図(2-18), 図(2-21)

で得られた変化が $D^+A^- \rightarrow D_2^+A^-$ のどの過程を見ているか

を知るためには 各相 での $S_m \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルの時間

変化, $B(t)$, $\gamma(t)$ の実測による精密な解析が必要である。

いずれにせよ. ここに始めて CT錯体系において 溶媒の配向

緩和に伴う 励起状態の動的挙動 がとらえられた。

TABLE 2-5. OBSERVED AND CALCULATED FLUORESCENCE
DECAY TIMES FOR TCNB-TOLUENE SYSTEM AT 147°K

Wavelength (nm)	$\tau_{F,obs}(nsec)$	$\tau_{F,calc}(nsec)$
440	25	30
460	40	50
480	60	60
500	90	90
520	120	105
535	140	130
560	170	135

TABLE 2-6. OBSERVED AND CALCULATED FLUORESCENCE
DECAY TIMES FOR TCNB-TOLUENE SYSTEM IN THE
CRYSTALLINE STATE

(A) at 77°K taking $\tau_F^0 = 65$ nsec

Wavelength (nm)	$\tau_{F,obs}(nsec)$	$\tau_{F,calc}(nsec)$
420	40	40
440	40	50
450	45	55
480	60	65
500	65	65
540	75	70

(B) at 171°K taking $\tau_F^0 = 70$ nsec

Wavelength (nm)	$\tau_{F,obs}(nsec)$	$\tau_{F,calc}(nsec)$
425	35	50
450	55	60
475	80	75
500	110	100

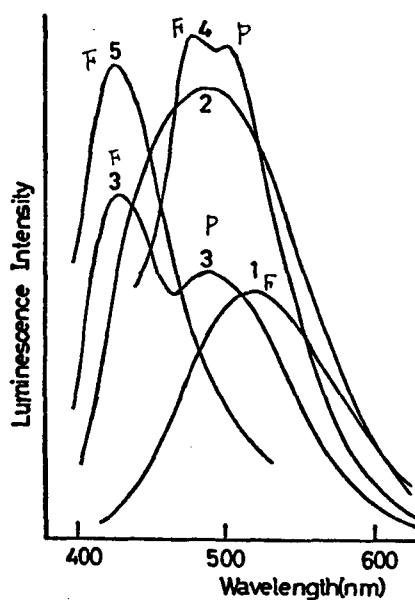


Fig.2-15 Luminescence spectra of TCNB-toluene system at various temperatures. $[\text{TCNB}] = 10^{-3} \text{ M}$
 1. 260°K (liquid state), 2. 146°K (supercooled liquid state), 3. 113°K (glassy state), 4. 156°K (crystalline state)
 5. 189°K (liquid state)

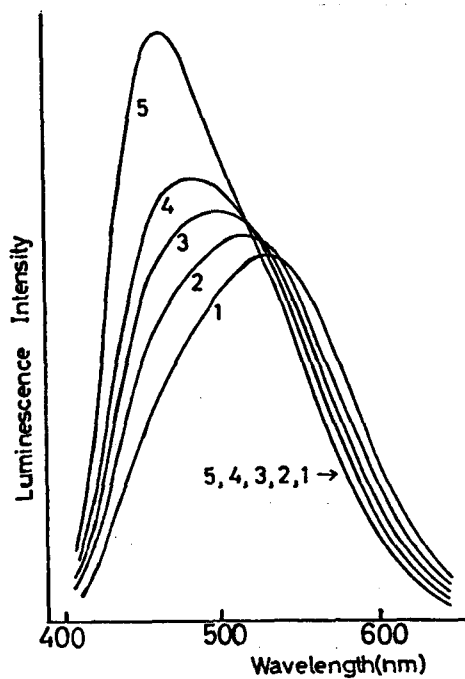


Fig.2-16 Spectral change in the temperature range 150–145°K.
 1–4: 150–147°K, 5: 145°K.

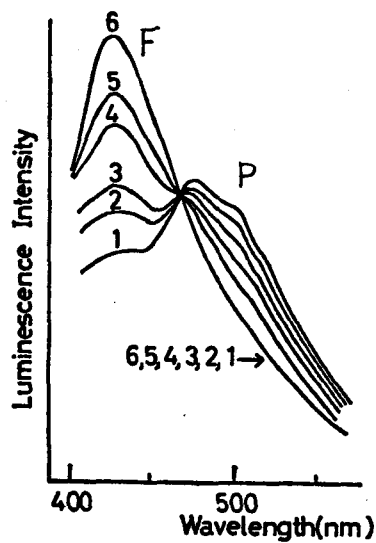


Fig.2-17 | Spectral change corresponding to the melting of the crystal.
1-3: 182-183°K, 4: 184°K, 5: 185°K, 6: 186°K.

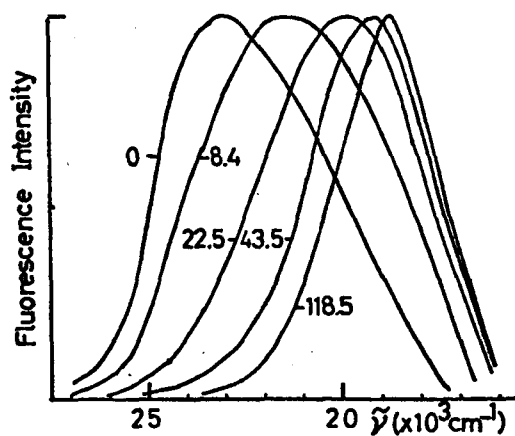


Fig.2-18 | Time-resolved CT fluorescence spectra of TCNB-toluene system in the supercooled liquid state at 147°K. Times indicated are in nsec after the rise of the laser pulse.

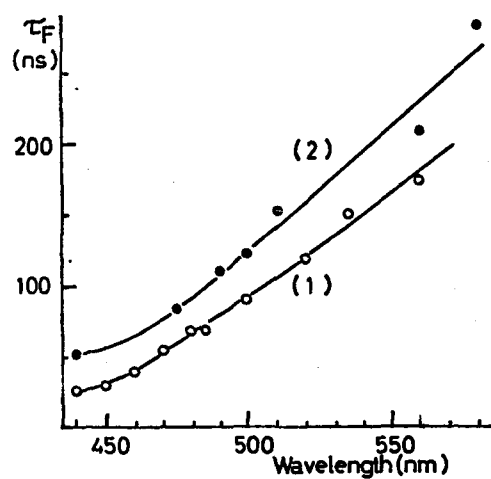


Fig.2-19 Wavelength-dependence of the fluorescence decay time in the supercooled liquid state.
1: 147°K, 2: 145°K

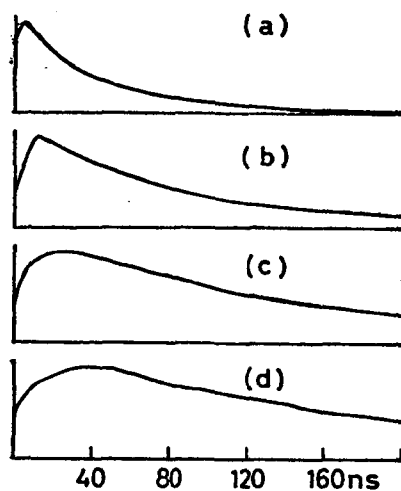


Fig.2-20 Rise and decay curves at several wavelengths of the fluorescence band at 147°K.
(a) 460 nm, (b) 500 nm, (c) 540 nm, (d) 580 nm

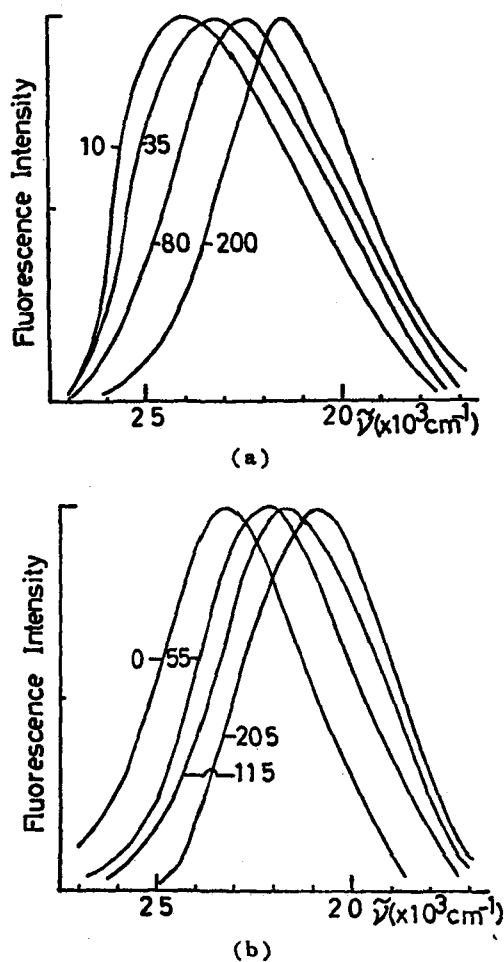


Fig. 2-21 Time-resolved fluorescence spectra of TCNB-toluene system in the crystalline state. Times indicated are in nsec after the rise of the laser pulse.
a, 77°K; b, 171°K

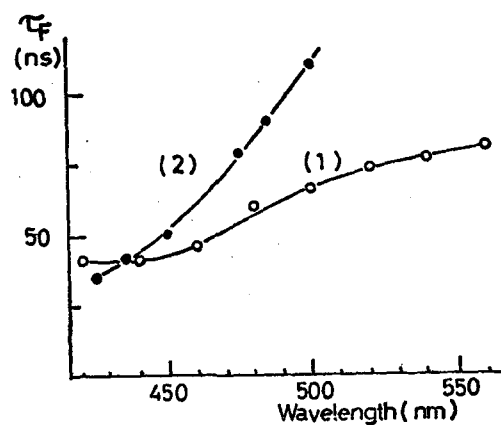


Fig. 2-22 Wavelength-dependence of the fluorescence decay time in the crystalline state.
1, 77°K; 2, 171°K

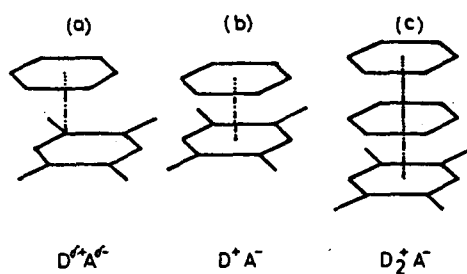


Fig. 2-23 Possible geometrical configuration of TCNB complex. (a) Ground and excited FC states; (b) fluorescent state in rigid solution; (c) fluorescent state in the case of TCNB-liquid donor two-component systems at room temperature.

§4. Exciplexの時間分割 蛍光スペクトル による研究 (I)

Exciplexの動的挙動及び構造の研究は数多くある。特に、

光パルスで励起し、その蛍光の時間変化を測定することにより、生成

分解過程を調べることもでき、その結果、芳香族アミン-芳香族炭化

水素の系では拡散律速であることが明らかにされている。Encounter

Complex (A^*D) $\rightarrow$ 緩和した Exciplex (A^-D^+)^{*}の生成過程を

研究するには、適当な実験条件、例えば拡散を遅くするか どのような

状態の実現が必要である。脂肪族アミンもドナーの役割を果たす

ことができる。この系の生成過程は定常的蛍光の測定により拡散より

遅いといわれており、このような目的の研究には都合のよい系である。

そこで、ヒロニートリブチルアミン (TBA) - 溶媒の3成分系で Exciplex 系

の蛍光の立ち上り減衰関数の実測を行い、Exciplexの生成過程

律速段階についての考察、生成分解過程の定量的な考察を行った。

(i) 実験

蛍光の定常的、動的測定は本章§1に示したものを使った。

物質の精製 ; ドナー ; トリ-*n*-ブチルアミン (TBA), トリエチルアミン (TEA),
N,N-ジエチルアミン (DEA), 特級試薬を無水酢酸で環流し,
 分溜。KOH による中和, 水洗, KOH による乾燥後, N_2 雰囲気中で
 分溜し, 最後に活性アルミナを入れて真空蒸溜した。TBA はさらに
 クリーンスコックを使って真空蒸溜した。本章 §1 で述べた熱示差解
 析にはこの試料を使った。トリ-*n*-プロピルアミン (TPA), トリ-*n*-ブチル
 アミン (ToA) は特級試薬を KOH 上で N_2 雰囲気にして減圧蒸溜
 した。

アクセフター ; コレン, クリセン, 1,2 ベンズアントラセン, ホリレンは活性
 アルミナでクロマトにかけ, 再結晶後昇華した。アントラセン Merck
 のシンタレーショングレイド, 1,2 ベンズホリレンは和光特級試薬から
 得たものをそのまま使った。

溶媒 ; *n*-ヘキサン (Hex), トルエン (Tol), ジエチルエーテル (DEE)
 は Merck スペクトルグレイド試薬をそのまま用いた。メチルシクロヘキサン
 (MCH) は活性アルミナを通し蒸溜, イソプロピルエーテル (IPE),

ジメチルエタン(DME), テトラヒドロフラン (THF)は Na 金属上で
分溜, アセトニトリルは P_2O_5 上で何度も環流し, K_2CO_3 上で
分溜した。

サンプルはすべて排気した。アクセプターがピレンの時は
約 $10^{-5}M$, その他は約 $10^{-4}M$ である。

蛍光の定常的, 動的測定は本章 §1 に示したものを使った。

(ii) 実験結果

ピレン-TBA-Hex, AIE-DEE 系の定常光励起の場合を 図(2-24),

(a), (b) に示す。いずれも等発光点を持ち, 吸収スペクトルの測定と
濃度効果とから励起状態における 1:1 の反応であることを示している。

ピレン-TBA-Hex 系の時間分割蛍光スペクトルを 図(2-25) に示す。

遅延時間(T_d)の小さいときには Exciplex の蛍光は増大する。

$T_d \rightarrow 0_{ns}$ では ほとんどピレンモノマーのみの蛍光スペクトルが

得られた。ある程度時間の経過の後, ピレンと Exciplex の

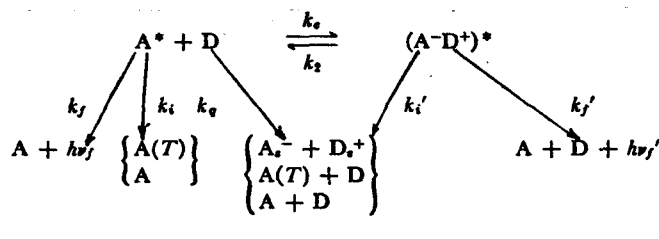
蛍光は 同いように減衰する。しかも, すべての時間領域で,

Exciplex 蛍光のピーク波長は一定であった。以上のことから TBA

とピレンは励起状態で 2 分子反応し Exciplex を生成するに、及び Exciplex

の発光は 励起 熱的平衡状態からであることを示している。従って, Exciplex

の生成分解過程は次式のように考えられる。



(2-3)

最近の研究によれば^{34),35), 36),37),38)}, イオンラジカル, 三重項が Exciplex へ

緩和する以前に生成するという報告がある。脂肪族アミンとの

Exciplex は蛍光収量が小さいので k_g の過程は特に重要と

思われる。励起光が 5 周数であるとすれば反応スキーム (2-3)

は解析することからできて (2-4) のようになる。

$$I(t) = \{C_0 k_f / (\beta - \alpha)\} \{(\beta - \mu) \exp(-\alpha t) + (\mu - \alpha) \exp(-\beta t)\}$$

$$I'(t) = \{C_0 k_f k_2 [D] / (\beta - \alpha)\} \{\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right\} = \frac{1}{2} \{ \mu + \nu \pm \sqrt{(\nu - \mu)^2 + 4k_1 k_2 [D]} \}$$

$$\mu = k_f + k_i + k_1 [D] = (1/\tau) + k_1 [D], \quad k_1 = k_g + k_2$$

$$\nu = k_f' + k_i' + k_2 = (1/\tau') + k_2$$

(2-4)

ここで $I(t)$ はピレン(A^*) 蛍光の時間変化を, $I'(t)$ は Exciplex

($(\text{A}^-\text{D}^+)^*$) 蛍光の時間変化を示している。 C_0 は $t=0$ の時の A^* の

濃度である。 $I(t)$, $I'(t)$ の直接測定を各種 TBA (D) の濃度で行なえば 次のようにして 消光速度定数 k_1 を求めることができる。

$$\partial(\alpha + \beta)/\partial[D] = k_1$$

(2-5)

実際に得られた $I(t)$, $I'(t)$ を 図(2-26) に示す。この場合, $I(t)$ から

$$\alpha^{-1} = 56 \text{ ns}, \quad \beta^{-1} = 10 \text{ ns}, \quad I'(t) \text{ から } \alpha'^{-1} = 52 \text{ ns}, \quad \beta'^{-1} = 10 \text{ ns} \text{ が}$$

得られた。このように両者から得られる α, β は ほぼ一致しこれらの

平均をとって 濃度 $[D]$ に対してプロットしたものを 図(2-27) に

示す。この図に於て, TBA の濃度 $[D]=0$ に外した時,

$$(\alpha + \beta)_{[D]=0} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1'} + k_2 \text{ となる。従って, } \tau, \tau' \text{ の値が}$$

知れておれば 逆反応の値を求めることができる。 τ は $[D]=0$ の時の

励起の寿命を測定し得られる。Exciplex の蛍光寿命 τ' は,

500nm における減衰を濃度変化に調べ 極限值を推定した。

TBA の濃度があまり高くなると Exciplex 蛍光は TBA による消光

された。DEE に於ては $10^{-1} M$, Hex に於ては $2 M$ あたりでこの現象

が見られた。アセトニトリル系では $k_1 = k_2$ とし, Stern Volmer プロットから

プロットから k_1 を求めた。この場合、TBA の濃度があまりに高くなると

コレニが反応した。相対的蛍光の量子収率 ϕ_r' は (2-6) 式により、2

評価した。

$$\phi_r' = I_F' / \{1 - (I_F / I_F^m)\} \quad (2-6)$$

I_F, I_F^m は $[D] \neq 0, [D] = 0$ の時のコレニの蛍光強度であり、

I_F' は I_F が得られた時の Exciplex の蛍光強度である。即ち ϕ_r'

は $[D] \rightarrow 0$ の時の I_F' の値である。これを变形すれば (2-7) 式

のようになる。

$$\phi_r' = k_f' \tau' k_d I_a / \{k_c + (1 + \tau' k_2) k_q\} \quad (2-7)$$

ここで I_a は定常励起光強度である。

このおとして求めた コレニ-DEA, コレニ-TBA Exciplex における

結果を表 (2-7), (2-8), に示す。 ϵ, η は溶媒の誘電率

粘度である。

Table 2-7. Rate constants for pyrene-DEA system.

Solvent	ϵ	η_{cp}	τ', nsec	$k_1 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$
MCH	2.023	0.72	140	6.1	3.0
Toluene	2.379	0.583	130	10	2.4
DEE	4.34	0.2324	100	11	2.0

Table 2-8. Rate constants and related quantities for pyrene-TBA system.

Solvent	ϵ	η_{cp}	ν_f' , kcm ⁻¹	ϕ_f'	τ' , nsec	k_1 $\times 10^{-9}$, M ⁻¹ sec ⁻¹	k_2 $\times 10^{-7}$, sec ⁻¹
n-Hexane*	1.943	0.45	21.8	1	50	0.9	15
MCH	2.023	0.72	21.3	1.0	47	—	—
Toluene	2.379	0.583	20.0	0.8	37	1.5	2
IPE	3.88	0.329	19.8	1.0	33	2.9	3
DEE	4.34	0.2324	19.8	0.6	35	2.5	3
DME	6.8	0.47	18.6	0.14	23	2.5	2
THF	7.58	0.486	18.5	0.14	23	2.9	2
Acetonitrile	37.4	0.359	—	—	—	5	—

* Measurements were made at 259°K.

(iii) 考察

ピレン-DEA系では、ピレンの消光反応速度定数は拡散
 律速のそれ、 $\frac{8RT}{8000\eta}$ ²⁹⁾ に近い値を示した。これはピレン-DEA、

ピレン-N,N-ジメチルアミン(DMA)Exciplex系 ³⁰⁾ で得られた結果と同様

である。しかし、ピレン-TBA系では明らかに拡散律速よりも小さい

値が得られた。アセトニトリルのような極性溶媒では $k_1 = k_c + k_g = k_g$

であるが、この場合も拡散より小さな値になっている。従って k_c , k_g

いずれも拡散より小さいことになる。次節で詳しく議論を

行うように、Exciplex系では最初に電子移動した直後の非緩和

の電子移動状態かできると考えられる。いずれの溶媒においても

やはり最初に非緩和の電子移動状態かできると考えられるから、

ここで得られた結果は電子移動の過程が律速段階になっている

ことを示している。電子移動に活性化エネルギーを必要とするのは

TBAの構造変化の為と思われる。TBAは中性の時ピラミッド

型であるが、カチオンになると平面構造をとることが考えられている。

これに反して DEA, DMA では π 電子共役の為 カチオンになっても

それほど大きく構造変化しないと思われる。従って、Exciplex 生成

の活性化エネルギーは拡散エネルギーより少ないものと推定

できる。定常的蛍光スホウトルの測定で温度変化を調べると

このような結果が得られる。簡単の為、 $k_c = k_1$ とし、 k_f', τ_1 に

温度変化がないと仮定すると反応スキーム (2-3) から次式が

得られる。²⁰⁾

$$\frac{I_F}{I_F'} = \frac{(k_f/k_f'[D]) \{[(k_f' + k_1')/k_1^0] \exp(E_1/kT) + (k_2^0/k_1^0) \exp(-B/kT)\}}{(2-8)}$$

そこで $k_1 = k_1^0 \exp(-E_1/kT)$, $k_2 = k_2^0 \exp(-E_2/kT)$, $B = (E_2 - E_1)$,

I_F/I_F' を $1/T$ に対して実際にプロットすると高温領域, 低温領域

で直線が得られた。それぞれ結合エネルギー B , 生成の

活性化エネルギー E_1 が求められる。ピレン-TBA-Hex の系で

$E_1 = 3.4 \text{ kcal/mol}$, $B = 6.9 \text{ kcal/mol}$, Frank-Condon の不安定化

エネルギー $U_r = 10.4 \text{ kcal/mol}$, イントロコ-変化 $\Delta S = -22 \text{ e.u.}$ で

あった。DEA, DMA から得たとき, E_1 は拡散エネルギーと同じ

(20, 39)。

であることがすでに調べられている。TBA 系の E_1 は Hex の拡散エネルギー

$\sim 2 \text{ kcal/mol}$ に比べて約 1.4 kcal/mol 大きな値を示した。²⁸⁾

$U_r, \Delta S$ は DEA 系に比較して大きいから、これらも TBA から電子移動

の時に大きな構造変化を伴うためであると思われる。

表 2-8 から, Exciplex の寿命 τ' と相対量子収量 ϕ' がいろいろ

でないことがわかる。これと同様の溶媒効果がピレン-DMA, ⁽⁴⁾

アントラセン-DEA Exciplex 系で得られている。式 (2-7) によれば

これは k_f, k_2 の溶媒効果で説明可能である。極性の大きい

溶媒では k_f が増大する。非緩和状態からの三重項生成が

あったとしても、それは、どちらかと言えば、溶媒の極性の影響を

受けると思われるから、 k_f はイオン解離への過程であって、それが

溶媒の極性の増大とともに大きくなると考えられる。実際に、アセトニリル

溶媒では トルエン-TBA の系で トルエン=オンラジカルの存在が 確かめられている。

MCH, Hex 類では 異常に大きい 逆反応速度定数 k_2 が得られた。

これらの溶媒中における 蛍光, $I(t)$, $I'(t)$ の時間変化は 単純指

数関数に近い減衰を示した。原因は、異常に大きい k_2 のためで

それで パラメーター β が大きくなったからである。 k_2 は 低温 (259°K)

にして はじめて とらえられた。このように 異常に k_2 が大きいと (2-7) 式

によれば ϕ_r' はそれだけ小さくなる。Hex, MCH は IPE よりも

極性が小さいにもかかわらず これら 3 種の溶媒中で ϕ_r' が 同いよ

う値をとっているのは、そのためであろう。トルエン-TBA Exciplex 系に

見られる 逆反応 k_2 の異常性は 溶液における 反応性と構造に

関する 重要な意味を持っていると思われるが、今のところは 原因不明である。

トルエン溶媒で ϕ_r' が やや小さいのは、このような Exciplex 系に

40) 41) における 特有の効果で トルエン-DMA, アニトラセン-DEA 系でも 観測

されている現象である。

トルン-DEA, DMA Exciplex 系に比較すると TBA Exciplex 系は

蛍光強度が非常に弱い。消光過程 k_f , k_i' が問題になる。

動的測定で得られた消光速度定数のパラメーター $K' = k_f \tau_0 / (k_2 \tau + 1)$

と定常光励起で求められる消光定数のパラメーター $K = (k_i \tau_0 + k_f k_f \tau_0)$

$/ (k_2 \tau + 1)$ とを比較すると K', K はオーダー的に等しい結果が

得られた。つまり k_f は k_i 比べ異常に大きい値をとり得ないことを

示している。とすると、 k_f の内容であるが、無蛍光性イオンに対する

過程の他に、Ottolenghi³⁶⁾ は電子移動直後の三重項生成

³⁶⁾ 37) 38).

過程の存在を報告している。又、T. Okada³⁸⁾ は三重項, Exciplex,

イオンの合計は量子収量 1 にならないことから、電子移動等を

起こすに消光過程を考慮している。³⁸⁾ 脂肪族アミンカドナーの時、

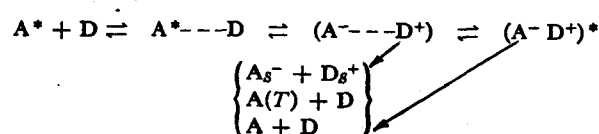
上の結果から考えるとこれら三重項、基底状態への直接消光等の

過程が芳香族アミンカドナーに比較して特別に大きいわけではない

ことを示している。従って、この Exciplex 系の蛍光強度が

弱い原因は k_f よりむしろ k_i' が大きい値と考慮している。

以上の結果から 反応スキームを考えると次のようになる。



(2-9)

ここで $(A^* \cdots D^+)$ は電子移動直後の非緩和状態である。このスキーム

は コレラ-DEA系 Exciplex にも適用できるものと考えられる。ただし、

電子移動に必要な活性化エネルギーが小さい。

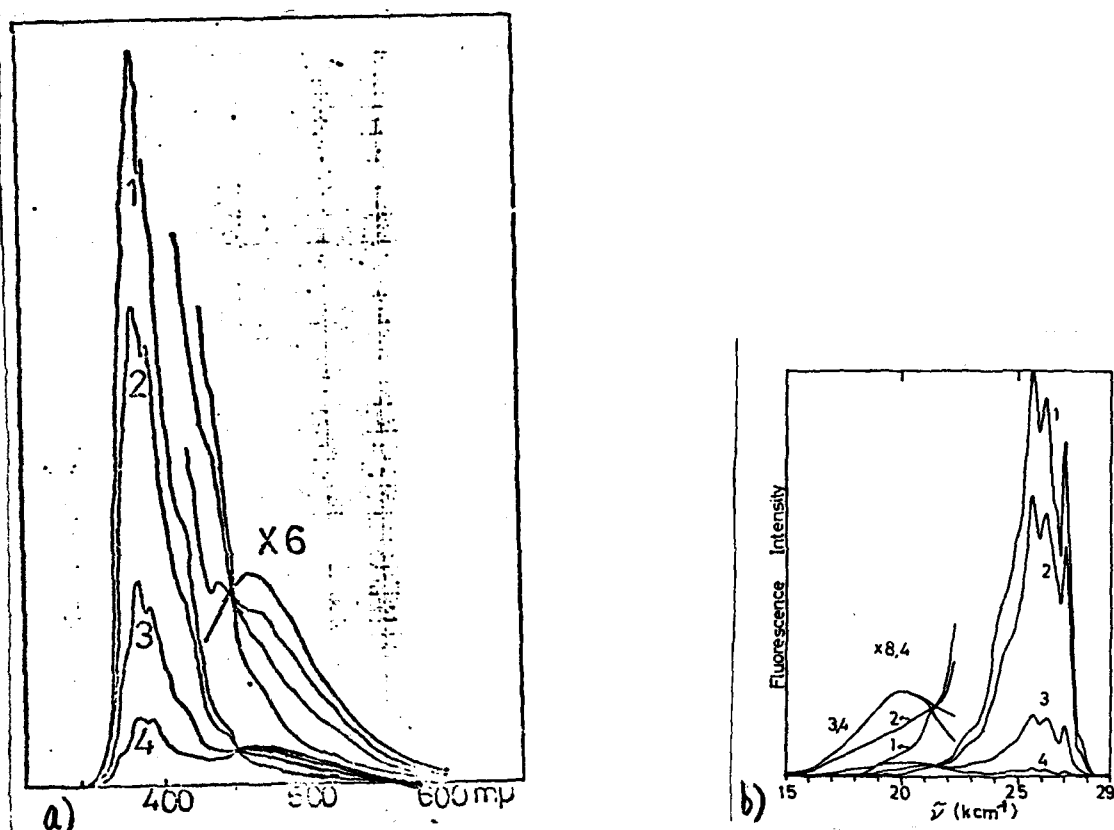


Fig.2-24. Fluorescence spectra of pyrene-TBA-Hex (a) and DEE (b) system.

$$[\text{pyrene}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

$$[\text{TBA}] : \text{a), } 1:0, 2:1 \times 10^{-2} \text{ M, } 3:5 \times 10^{-2} \text{ M, } 4:2 \times 10^{-1} \text{ M,}$$

$$\text{b), } 1:0, 2:1 \times 10^{-3} \text{ M, } 3:1 \times 10^{-2} \text{ M, } 4:1 \times 10^{-1} \text{ M.}$$

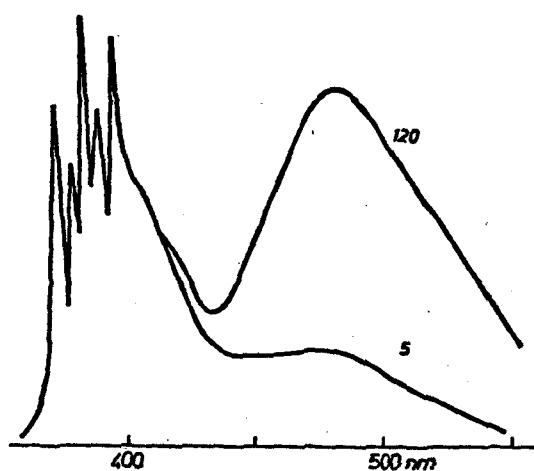


Fig.2-25 Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TBA-*n*-hexane system at 259°K. $[\text{Pyrene}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{TBA}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Times indicated in the figure are the values of T_d in nsec and the spectra are normalized at the monomer band

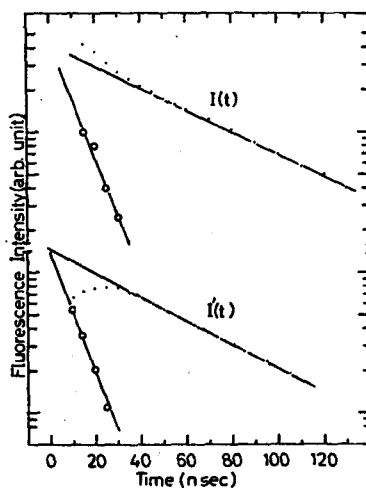


Fig. 2-26 Semilogarithmic plot of fluorescence rise and decay curves for the pyrene-TBA-DEE system. $[\text{pyrene}] = 1 \times 10^{-5}\text{M}$. $[\text{TBA}] = 2 \times 10^{-2}\text{M}$. (a) $\cdots$: Observed value, (b) — : Long life component, (c) $\circ\text{--}\circ\text{--}\circ$: Short life component obtained by subtracting (b) from (a).

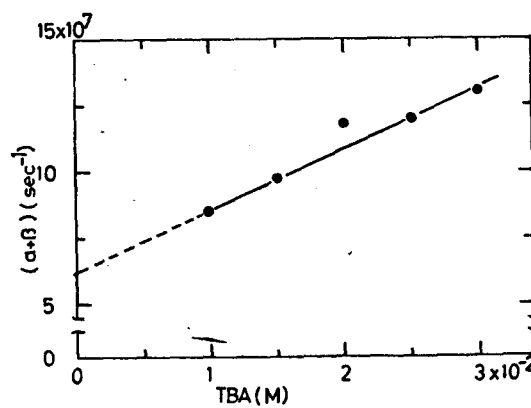


Fig. 2-27 The observed relation between $(\alpha + \beta)$ and $[D]$ for the pyrene-TBA-DEE system.

95. 時間分割 蛍光スเปクトルによる Exciplex の研究(II)²⁸⁾

基在状態でも安定な 電荷移動(CT)錯体の 励起状態と

励起状態でのみ安定な錯体を形成する Exciplex は 多くの共通の

性質を持つ²¹⁾と²¹⁾考えられる。たとえば、Exciplex系に於て

encounter complex ($A^{\bullet} \cdots D$) から 緩和して Exciplex ($A^{\bullet} D^{\bullet}$)^{*}

への過程は CT 錯体に於ける 励起フランクコンドン(F.C.)状

態から 励起平衡状態に至る過程に相当しているように思われる。

TCNB 錯体では 励起状態で 構造の変化が起り、^{21), 23), 25), 26)} 溶媒の

配向緩和により 大きく安定化される。実際に、この動的

挙動を時間分割 蛍光スเปクトルでとらえた¹⁸⁾。そこで、Exciplex

系についても 同様の測定をすれば 緩和過程 即ち、Exciplex

への生成過程が直接的にとらえられるものと考えた。TBA は

低温で 高粘性の 過冷却液体 になるので、このような

研究には 適していると思われる。

(i) 実験

時間分割蛍光スペクトルの測定法, 定常的蛍光スペクトルの測定, 吸収スペクトルの測定, 温度調節法は §1 を参照。

物質の精製は本章 §4 にまとめてある。TBA の熱示差解

析の結果については §1 にまとめてある。

(ii) 結果と考察

(a) 定常光励起による 蛍光

トリ-n-アルキルアミン中の Exciplex のピーク波数を表(2-9)

蛍光の

に示す。芳香族炭化水素の吸収スペクトルは長波長部に1割程度

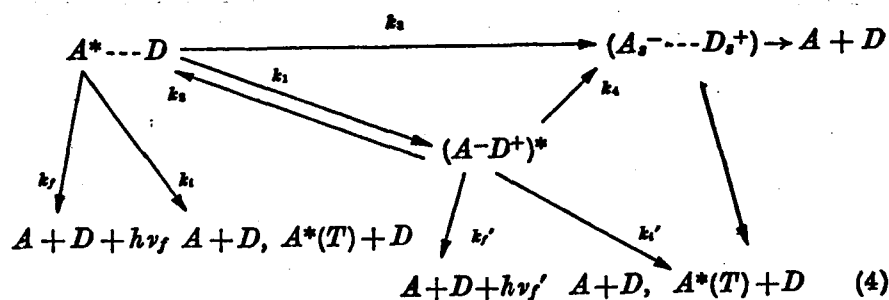
限り 特別の変化は見られなかった。3成分系の場合に比べ,

Exciplex 蛍光は 少し消光されるが、スペクトルに何ら特別の

変化はなかった。2成分系 Exciplex の生成分解過程のスキーム

を (2-10) のように考えた。蛍光の量子収量が小さいので種々

の消光過程を考慮している。



$(A^* \cdots D)$ は encounter complex, $(A-D^+)^*$ は緩和した Exciplex,

$(A_s^- \cdots D_s^+)$ は溶媒和されたイオン対である。 $A^*(T)$ は A の三重項状態を示す。ただし、2成分系であるから、 $(A^* \cdots D)$ は基底状態における $(A \cdots D)$ 対の励起 F.C. 状態である。

(2-10) のスキームにより、蛍光の強度比は次のように書ける。

$$\frac{I_F}{I_F'} = \frac{k_F}{k_F'} = (k_f/k_f') \left[\{(k_f + k_i')/k_1^0\} \exp(E_1/kT) + (k_2^0/k_1^0) \exp(-B/kT) + (k_4^0/k_1^0) \exp\{-(E_4 - E_1)/kT\} \right] \quad (2-11)$$

式の意味は前節の (2-8) 式と全く同様である。ピレン-TBA

系についての結果を図 (2-28) に示す。高温側及び低温側

で直線が得られた。 k_4 の過程は溶媒の誘電率から考えて

大きな活性化エネルギーを要すると思われる。TPA の誘電率 $\epsilon =$

2.27 であるので TBA はそれよりも小さいと予想され、半経験的

方法で考えると $(A_s^- \cdots D_s^+)$ 状態はエネルギー的にかなり高い状態

34)

と考えられるからである。従って、 $1/\tau = k_f + k_i$, $1/\tau' = k_f' + k_i'$, k_3

が温度変化しないとすれば、高温側の直線は $(E_4 - E_1)$ ではなく

結合エネルギー B であり、低温部分の直線は「活性化エネ

ルギー E_1 を与える。さらに低温で「活性化エネルギー」の減少が

見られた。このような現象は測定したすべての系で同様に観測された。得られた B, E をまとめて表 2-9 に示した。 τ, τ', τ_3 は実際に温度変化を示している可能性がある。 Ottolenghi³⁶⁾ は電子移動直後の非緩和状態からの早い三重項生成の過程があり、それが温度変化することを経験している。図(2-31)からわかるように、寿命では $\sim 33\text{ns}$ と一定である領域で Exciplex の蛍光強度は温度が下ると減少していることがわかる。これは低温になれば増大する非緩和状態からの三重項生成のためであるかも知れない。又、低温になれば溶媒の誘電率が少し増大し、無蛍光性対状態のエネルギーレベルが下るので、 τ_3 の過程が増大しているのかも知れない。従って、今までに多くの研究者によって求められた B, E についても、ここで求めた B, E についても、真の値を示しているかどうかは断定できない。しかしながら、Exciplex の生成・分解過程を間接的に反映しているものと思われる。低温における見かけの活性化エネルギーの減少は測定したすべての系で観測されたが、溶媒の ρ の相変化に伴って変化しているので溶媒の動きに直接関係していると思われる。後に確認されるが、基底状態で適切な配置をとったものが光励起直後に Exciplex

になる ことに対応していると思われる。^{これらは}後の動的測定ともついても合う。

次に Exciplex の 蛍光スペクトルの 発光ピーク波長の位置の変化について考える。表(2-9) からわかるように、発光ピーク波長は 芳香族炭化水素の 電子親和力の順に長波長側に移動した。溶媒のアミノの 配向緩和の影響をなくした 77°K に於ては、一応アミノのイオン化ポテンシャルが小さくなるとと思われる 順に Exciplex 蛍光波長の長波長移動が見られた。溶媒のアミノのイオン化ポテンシャルの小さくなる 順番と 常温における溶媒の配向緩和による $(AD^+)^*$ の安定化の大きくなる 順番とが 逆になるため、結果として、表に示すように、発光の位置は アミノに 依らず ほぼ一定となる場合がある。蛍光スペクトルの位置は 温度によっても変化する。室温から低温にしていくと、最初は長波長側に移動する。

180°K ~ 130°K で TBA は 液体から過冷却液体、さらにガラス状態へと相変化する。これに従って、今度は 逆に 475nm (160°K) → 455nm (130°K) のように 短波長側に移動した。波長の移動は

TCNB-トリエニ CT 錯体の場合と同様、温度上昇方向と下降方向とで可逆でない。しかし、 $160^{\circ}\text{K} \sim 133^{\circ}\text{K}$ 付近では温度変化に対して可逆的に変化した。ほぼ等発光点をも示した。その様子を図(2-30)に示す。 $130^{\circ}\text{K} \sim 77^{\circ}\text{K}$ のガラス状態では波長の移動は実験誤差 ($\pm 5\text{nm}$) 内で見られなかった。これらの結果を先に得られた B を使って基底 F, C. 状態の不安定化エネルギー U_n で示すと図(2-29)のようになる。各温度で Exciplex 蛍光スペクトルの形に変化はないので、波長の移動は Exciplex がその寿命中に受けた配向緩和による安定化エネルギーの大きさに直接関係していると考えられる。従って、過冷却液体で短波長側に移動するのは、溶媒が高粘性になった為 Exciplex の寿命中に一部の配向緩和の安定化しか受けることがなくなるからである。ガラス状態ではさらに溶媒は固くなり Exciplex の寿命中には配向緩和が全く起らなくなる。その結果蛍光波長が一定となるものと考えられる。

(b) 動的測定。(2-10)のスキームならば" 螢光の時間変化

は(2-11)式のようになる。

$$\begin{aligned} I(t) &= \{k_f C_0 / (\beta - \alpha)\} [(\beta - \mu) \exp(-\alpha t) + (\mu - \alpha) \exp(-\beta t)] \\ I'(t) &= \{k_f' C_0 k_1 / (\beta - \alpha)\} [\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)] \\ \left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2}[(\mu + \nu) \mp \{(\nu - \mu)^2 + 4k_1 k_2\}^{1/2}] \\ \mu &= k_f + k_1 + k_3 + k_1, \quad \nu = k_f' + k_1' + k_4 + k_2 \end{aligned} \right\} \quad (2-11) \end{aligned}$$

ここで、 C_0 は $t=0$ での A^* の濃度である。 $I(t)$, $I'(t)$ はそれぞれ

A^* , Exciplex 螢光の時間変化である。 $A^* \rightleftharpoons D$ と $(A^* D)^*$ の間に

生成反応及び逆の分解反応があること即ち、励起状態で平衡

が成立している時、 $I(t)$, $I'(t)$ の減衰過程は同じになるはずで

ある。表(2-9)(c)を見れば室温では実際にそのような状況

になっているが、 $77^\circ K$ では励起状態^{平衡に}でなっていないことがわかる。

過冷却液体相において、Exciplex^{螢光}強度は温度降下とともに弱くなる。

この結果を図(2-3V)に示した。この温度領域では Exciplex

の螢光寿命は一定値 $\sim 90 \text{ ns}$ を示したので、この螢光強度が減少

している事実は Exciplex の生成量が減少することを意味している。

ガラス状態に相変化した後 ($133^\circ K$ 以下) では、生成量^は

ほぼ一定となっている。^{係2} Exciplex の生成量は 溶媒の動きに直接

関係していることがわかった。このような過冷却液体で時間分割蛍光スペクトルを測定すれば直接的に生成過程がつかまえられるものと予想される。

高温領域でTBAが液体の時、すべての時間分割蛍光スペクトルは同じであった。この結果は溶媒の配向、Exciplexの形成それに続く励起状態での平衡に達する時間は、測定装置の分解能よりも充分速いことを示している。低温領域でTBAがガラス状態の時、ピレンモノマーの蛍光寿命は 580 ns と長く Exciplex は 400 ns と短い。
(177°K)

時間の一番速い所、 $T_d=0$ 、の時間分割蛍光スペクトルにおいて Exciplex 蛍光の相対的強度は最大となった。 $\phi=3\%$ 、TBAが

過冷却液体である 156°K では、 20 ns までは時間とともに Exciplex の発光は長波長側にいりながら増大することになった。それを

図(2-32)に示す。 20 ns 後はスペクトルの移動は観測されずピレンモノマー及び Exciplex 発光はそれぞれの寿命で単調に減少

した。もし、励起直後にすべての Exciplex ができるとすれば $T_d=0$

の時に Exciplex 蛍光は トリン モナー に比べて 相対的に一番強い
 ことが予想される。 というのは、 $\tau' \approx 90\text{ns}$, $\tau = 190\text{ns}$ であるのに
 トリン モナーで 蛍光を規格化した時は 相対的に Exciplex
 が早く減衰するようになるからである。 このような現象は 実際には

ガラス状態, 77°K で観測された。 とは 77°K と 156°K

の Exciplex の寿命は どちらも 約 100ns 前後で 等しいから。

溶媒が 未配向の Exciplex と 溶媒の配向緩和が起って、

励起平衡状態にある Exciplex は ほぼ 等しい 寿命を持つと

考えてよいであろう。 従って、図(2-32)に示した 156°K の 時間分割

蛍光 スペクトルの 結果は Exciplex の生成 6200 様子を

示していることになる。 $T_d = 1.5\text{ns}$ の時の 時間分割 蛍光

スペクトルの時も Exciplex は存在する。これは 振動緩和は

しているが 溶媒の配向緩和は まだ 十分に受けていない状態。

であると思われる。 77°K の Exciplex 蛍光のピーク波長と 156°K

$T_d = 1.5\text{ns}$ の スペクトルのピーク波長は ほぼ 等しい。 このことから

両者の Exciplex は同じ状態で、溶媒の配向に關し非緩和状

態の Exciplex と言える。以上の結果から Exciplex の生成過程は

次のようになると考えられる。このような脂肪族アミンとの Exciplex

生成には ある特定の配置が必要である為、溶媒の配向緩和

が励起状態の間にできないような状況では、振動緩和した

励起セレンから新たに Exciplex ができるとはならない。この場合

Exciplex の生成は基底状態で決めた適当な配置をした

(A...D) 対により決まるものと思われる。又、溶媒の TBA がセレン

の励起状態の寿命中に動け、電子移動に都合のよい配置を

とることで、Exciplex を形成できる。基底状態の互いの

位置關係で適当な配置をしたものから励起直後に生成した

Exciplex と、励起状態で振動緩和したセレンへ電子移動して

生成した Exciplex とでは、両者間で發光スペクトルは連続的に

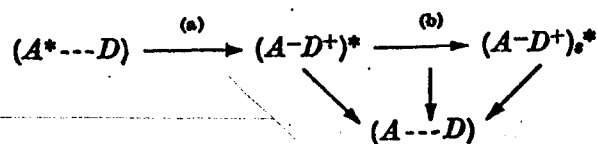
変化し、寿命は全く同じであるから 同一電子構造と^{同じ}反応性を持っていると思われる。

(18)

以上の考察は TCNB-トリエンの CT 錯体の場合と

類似点が多い。TCNB 錯体の場合は、向い合った TCNB と
 HLEIN の位置のずれに関する構造変化は励起直後に完了していて、
 その状態はイオン対的状态であり、過冷却液体中で観測された
 時間とともに変化するスペクトルは HLEIN 溶媒の配向緩和に
 原因するものであった。又、ガラス状態では溶媒の動きに関する
 スペクトル移動は得られなかったが電子状態はイオン対的であった。
 このように、励起直後の早い緩和がありその後溶媒の配向緩和
 が見られる現象は、4-アミノフタルイミド⁶⁾の系でも観測されている。
 緩和した Exciplex の吸収スペクトルが Ottolenghi^{38), 42)} によって測られて
 いてかなりイオン対的であることがわかっている。上の CT 錯体
 の結果と考えると、励起直後の非緩和状態の Exciplex も
 イオン対的であると思われる。

2成分系での Exciplex の生成過程は、以上をまとめると
 次のようになる。



二で (a) は電子移動過程と振動緩和の過程である。 $(A^{\cdot-}D^+)^*$

は溶媒の配向に關し 非緩和状態の Exciplex である。 (b) は

溶媒の配向緩和過程である。 $(A^{\cdot-}D^+)_s^*$ は励起平衡状態

にある Exciplex である。上記の外に種々の消光過程が

考えられる。アクセプターの三重項状態や無蛍光性のイオン対

状態への過程が起っている可能性があるが今のところは明らかで

ない。

TBA の場合と同様の結果を TEA の場合にも得られた。

結果を図(2-33)に示す。 DEA をドナー溶媒にした場合

には、電子移動過程に活性化エネルギーを要しないと考

えられるが、DEA は高粘度の過冷却液体状態にならないので、

溶媒の配向緩和に關した時間分割蛍光スペクトルは観測

されなかった。この場合もトルン-TBA, TEA 系と同じく、77°K

では励起トルンとトルン-DEA Exciplex は平衡になく、励起直後に

Exciplex はすでに生成していることがわかる。Exciplex の蛍光は
(図(2-34))

液体状態の場合に比べると かなり短波長側であり、これは

同じく、振動緩和はしたが配向緩和はしていない接触イオン対

状態の Exuplex であると思われる。

Table 2.9.

A. The wavenumbers of the band maxima of the exciplex fluorescence. Aromatic hydrocarbon-TBA systems at 294°K

Aromatic hydrocarbon	ν_e
Chrysene	22,880 cm^{-1}
Pyrene	21,190
1,2-Benzanthracene	21,140
Anthracene	21,050
1,12-Benzperylene	20,200
Perylene	—
Corenene	—

B. ν_e values of pyrene-aliphatic amine systems

Amine	ν_e (at 294°K)	ν_e (at 77°K)
TEA	21,140 cm^{-1}	23,920 cm^{-1}
TPA	21,050	23,420
TBA	21,190	21,980
TOA	21,230	22,120

C. Observed fluorescence decay times at the monomer band (τ) and the exciplex band (τ') for various two-component systems

Systems	at 294°K		at 77°K	
	τ (nsec)	τ' (nsec)	τ (nsec)	τ' (nsec)
Chrysene-TBA	22	24	30	—
Pyrene-TBA	30	33	580	92
1,12-Benzperylene-TBA	65	65	150	~ 100*
Pyrene-DEA	—	90	280	155
1,12-Benzperylene-DEA	—	90	85	85

* Exciplex emission was not observed clearly but the decay time was measured at 520 nm.

Table 2-10. The binding energy and the activation energy of exciplex formation for some two-component system
(in units of kcal/mol)

Hydrocarbon	Amine	B	E_1	E_1'	E_1''
Chrysene	TBA	4.6	4.8	~ 4	—
Pyrene	TBA	6.0	5.6	2.5	~ 0.7
Pyrene	TEA	4.0	3.8	0.74	—
1,12-Benzperylene	TBA	5.5	4.1	~ 2	—

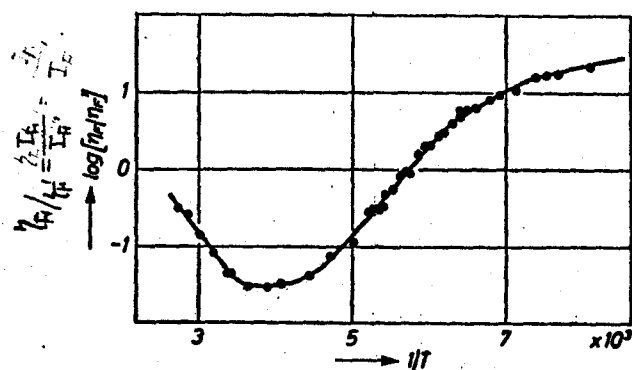


Fig. 2-28 .Log (η_F/η_F') vs. $(1/T)$ plot for pyrene-TBA system. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-3}$ M

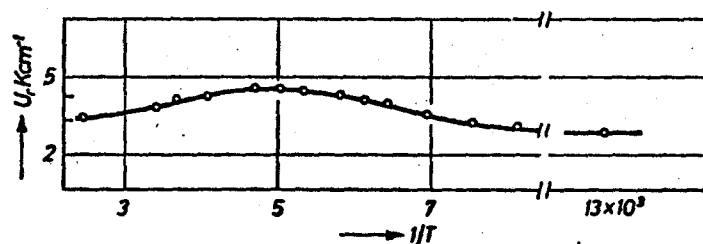


Fig. 2-29 The temperature dependence of the U_r value for pyrene-TBA system

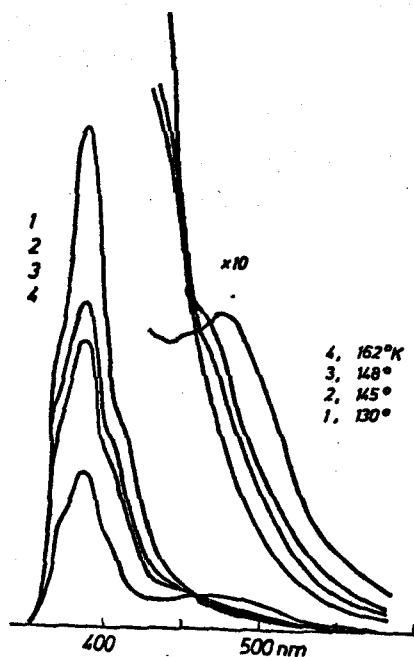


Fig. 2-30. Emission spectra of pyrene-TBA system at 160°K ~ 130°K

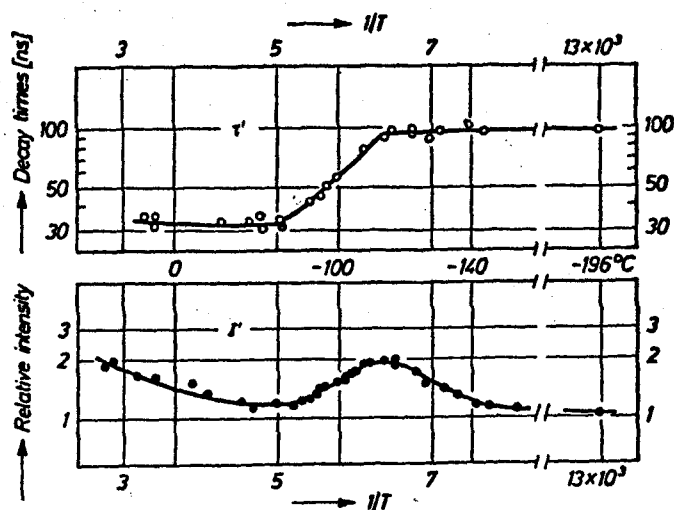


Fig. 2-31 Temperature effects upon the decay time (τ') and intensity (I') of the exciplex fluorescence of pyrene-TBA system

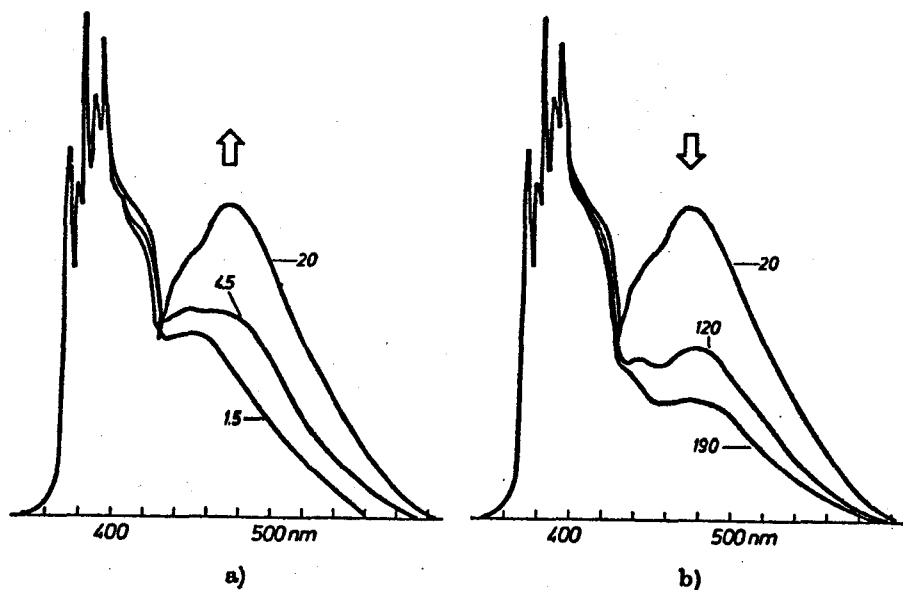


Fig. 2-32. Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TBA system at 156°K. The numbers in the figure are the T_d values in nsec and the spectra are normalized at the monomer band. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-5}$ M

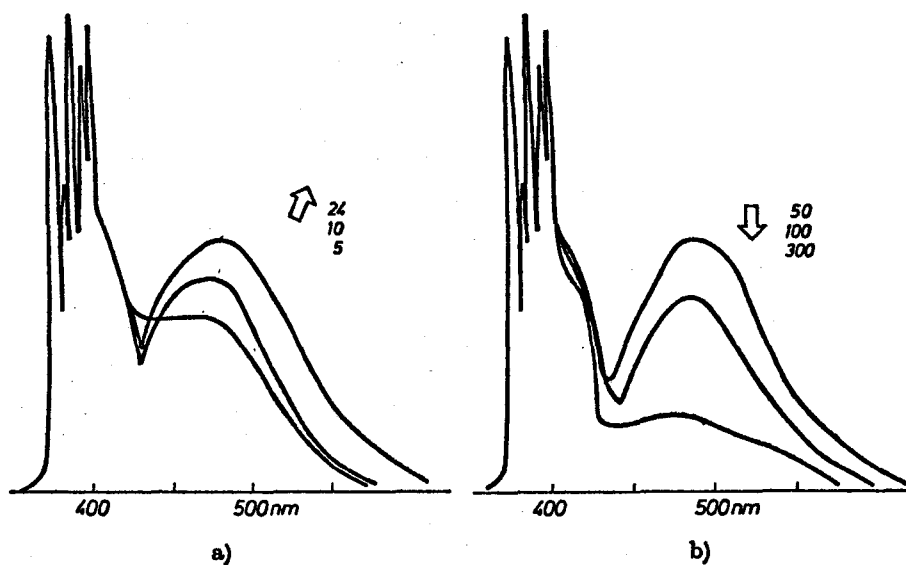


Fig. 2-33 Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TEA system at 171°K. The numbers in the figure are the delay times in nsec and the spectra are normalized at the monomer band. Concentration of pyrene is the same as in Fig. 2-32.

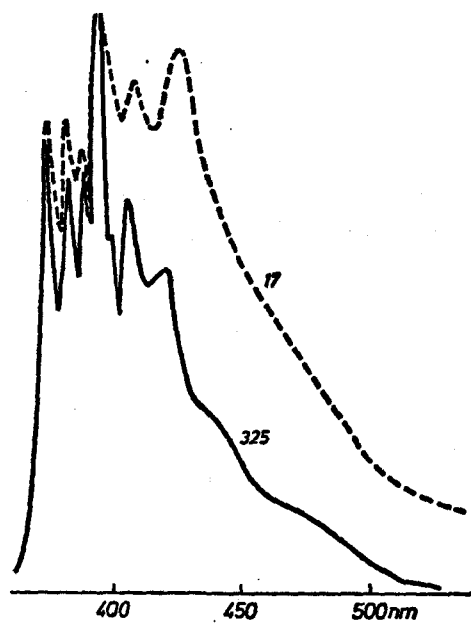


Fig. 2-34. Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-DEA system at 77°K. The spectra are normalized at a peak in the monomer band. Concentration of pyrene is the same as in Fig. 2-32.

- 1) N. Nakashima, Y. Mizumoto, M. Tanaka and C. Yamanaka,
Technol, Rep. Osaka Univ., 20, 457 (1970).
- 2) M. Geller, D.E. Altman and T.A. DeTemple, J. Appl. Phys.,
39, 3639 (1966).
- 3) G. C. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., A235,
518 (1956).
- 4) R. G. Bennett, Rev. Sc. Instr., 31, 1275 (1960)
- 5) W. R. Ware, "Creation and detection of the excited state,"
Vol. 1. Part A P. 213 ed., A. A. Lamola.
- 6) W. R. Ware, S. K. Lee, G. J. Brant and P. P. Chow,
J. Chem. Phys., 54, 4729 (1971).
- 7) 阪大理学部化学科 南研究室の熱示差解析の装置をお借りした。
- 8) N. Nakashima, A. Inoue, N. Mataga and C. Yamaka, Bull.
Chem. Soc. Japan, 46, 2288 (1973)
- 9) N. Nakashima and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, (1973)
in press.
- 10) E. Lippert, W. Lüder, and H. Boos, "Advances in Molecular
Spectroscopy," Pergamon Press, (1962), p. 443.
- 11) O. S. Khalil, R. H. Hofeldt and S. P. McGlynn Chem. Phys.
Lett., 17, 479 (1972); Spectroscopy Lett., 6, 147 (1973);
J. Luminescence 6, 229 (1973).
- 12) K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann and Z. R. Grabowski,
Chem. Phys. Lett., 19, 315 (1973)
- 13) N. Mataga, Y. Torihashi, and K. Ezumi, Theoret. Chim.
Acta (Berl.) 2, 158 (1964).
- 14) E. A. Chandross and H. T. Thomas, Chem. Phys. Lett., 9,
397 (1971).

- 15) J. Eisimger G. Navon, J. Chem. Phys., 50, 2069 (1969).
- 16) N. G. Bakhshiev, Y. T. Marurenko, and I. V. Pilerskaya, Opt. Spectry. (USSR) (English translation) 21, 307 (1966).
- 17) W. Rapp, H. H. Klingenberg, H. E. Lessing, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 75, 883 (1971).
- 18) K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., 8, 108 (1971); Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3287 (1971).
- 19) G. Briegleb, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe," Springer-Verlag, Berlin (1962).
- 20) N. Mataga and T. Kubota, "Molecular Interactions and Electronic Spectra," Marcel-Dekker Inc., New York (1970).
- 21) N. Mataga and Y. Murata, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3144 (1969).
- 22) N. Tsujino, H. Masuhara and N. Mataga Chem. Phys. Lett., 15, 301 (1973).
- 23) H. Masuhara and N. Mataga. Chem. Phys. Lett., 22, 305 (1973).
- 24) R. Potashnik and M. Ottolenghi, Chem Phys. Lett., 6 (1970) 525.
- 25) H. Masuhara and N. Mataga, Chem. Phys. Letters 6 (1970) 608; Z. Physik. Chem. N. F. 80, 113 (1972).
- 26) T. Kobayashi, K. Yoshihara and S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 3287 (1971).
- 27) N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Internat. J. Chem. Kinetics, 5, 833 (1973).

- 28) N. Nakashima, N. Mataga, F. Ushio and C. Yamanaka,
Z. Physik. Chem. N. F., 79, 150 (1972).
- 29) W. R. Ware and H. P. Richter, J. Chem. Phys., 48, 1595
(1971).
- 30) K. Yoshihara, T. Kasuya, A. Inoue, and S. Nagakura, Chem.
Phys. Lett., 9, 469 (1971).
- 31) M. G. Kuzine and L. N. Guseva, Chem. Phys. Lett., 3, 71
(1959).
- 32) A. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3409 (1969).
- 33) E. A. Chandross and H. T. Thomas, Chem. Phys. Lett., 9,
393 (1971).
- 34) Y. Taniguchi, Y. Nishina, and N. Mataga, Bull. Chem.
Soc. Japan, 45, 764 (1972).
- 35) Y. Taniguchi and N. Mataga, Chem. Phys. Lett., 13, 596
(1972).
- 36) C. R. Goldschmidt, R. Potashnik, and M. Ottolenghi, J. Phys.
Chem., 75, 1025 (1971).
- 37) N. Orbach, R. Potashnik, and M. Ottolenghi, J. Phys.
Chem., 76, 1133 (1972).
- 38) T. Okada, *et al.*, unpublished results.
- 39) H. Knibbe, D. Rehm and A. Weller, Ber. Bunsenges.
Physik. Chem., 23, 839 (1969).
- 40) N. Mataga, T. Okada, and N. Yamamoto, Chem. Phys. Lett.,
1, 119 (1967).
- 41) H. Knibbe, K. Rolling, F. P. Schäfer, and A. Weller, J.
Chem. Phys., 47, 1184 (1967).
- 42) R. Potashnick, C.R. Goldshmidt, M. Ottolenghi and A. Weller,
J. Chem. Phys., 55, 5344 (1971);

A. Alchalal, M. Tamir and M. Ottolenghi, J. Phys. Chem.,
76, 2229 (1972); E. J. Land, J. T. Richards and J. K.
Thomas, *ibid.*, 76, 3805 (1972).

第3章 有機分子の高密度励起効果

§1. 分子の Exciplex レーザー¹⁾

有機分子からのレーザー発振は "色素レーザー" とし 1966年

Sorokin²⁾, Schäfer³⁾ によって発見されて以来、多数の系について

報告がなされている。有機分子を含む溶液をレーザー等で

高密度励起すると強い自然放出光により励起分子が誘導放出

を起す。強くなった誘導蛍光は増々強く励起分子から光を

たたき出すことになり 色素レーザーのスペクトルは最も発振しやすい

波長だけが最も増やすことになる。その結果、発振スペクトル

はもとの蛍光帯に比較して極端に狭くなる。このように、レーザー

発振は増殖過程であるから発振の閾値を調べることに

より有機分子の励起状態の性質に関し新しい知見が

得られるものと思われる。

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

4)5)12)

レーザーモデルとして考えられており、分子の性質に依存する損失

としては $S_n \leftarrow S_1$, $T_n \leftarrow T_1$ 等の吸収ロスのみが誘導放出と

競争する過程であると考えられている。勿論, $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収が

蛍光と重ならないこと、即ち、ストークスシフトが大きいことは、逆転分布

が簡単に形成されることを意味し、発振が得られやすい条件の一つ

である。従って Exciplex, 弱い電荷移動錯体等は発振条件の

一つを満足している。しかし、Exciplex レーザーとして詳しい結果が

得られているのは今までに 4-Metil-ウンベツフェノールのプロトン移動した

"Exciplex" 程度である。⁶¹⁷⁾ 簡単な報告としては他にも 2.3 あるか。^{41.8)}

実際に Exciplex なのかどうか明確でない。今までのところ、

電荷移動(CT)錯体、典型的な Exciplex である芳香族アミン

— 励起芳香族炭化水素の系ではそのような報告はなされていない。

その原因としては、 $S_n \leftarrow S_1$, $T_n \leftarrow T_1$ 吸収と蛍光が強く重なる

のと、蛍光の遷移確率が小さいためであると一応考えら

れる。これに対し、分子内 Exciplex である p-(9'-アントリル)

— N,N'-ジメチルアミン (ADMA) の場合には $T_n \leftarrow T_1$ 吸収

は螢光の領域になく、発光の遷移確率が比較的大きい

ため⁹⁾ 発振する可能性があるが、これについて実際にレーザー発振を得た。

発光過程は、自然放出と誘導放出とがあるが、誘導放出が増大することは励起状態の寿命を短くすることになり極端な場合は振動緩和と競争できるところまで遷移確率が増大する。このような試みは、今までも2.3の例がある。^{7), 10), 11)}

本研究ではレーザー励起の場合のレーザー発振のメカニズムを発振特性の溶媒効果を調べることにより新しい観点から考察した。さらに、溶媒の配向緩和と誘導放出とを競争させる試みを行った。

(i) 実験

励起光源は日本電子製 Q スイッチ レーザー で ADP で変換された高調波は 1.7×10^{17} photon/pulse で 15ns の半値巾である。160mm 又は 100mm のシリンドリカルレンズで 10mm 角の吸収用石英セルに集光して励起した。図(3-1) にそのブロック図を示した。共振器は反射率が 99.5% と 97% の誘電体多層膜又は約 95% の Al 蒸着ミラーである。レーザースペクトルは MC30 型 リュー分光器で撮影した。励起光及び発振したレーザー光の調節には あみ型の N.D. フィルターを使用した。蛍光スペクトルは、出力側ミラー、時には集光レンズを取りはがしてナルミ型分光器で撮影した。レーザー励起の時のこの時のレーザー光量の調節は ガラス製の N.D. フィルターを使用した。蛍光スペクトルとの比較のために、ウニオ Xe ランプ 500W を励起光源として、同じ実験配置でスペクトルの撮影をした。尚、スペクトル撮影には フジネオハニ SS フィルムを使用している。

g)

試料, 溶媒 は以前に使用したものをそのまま使っている。

(ii) 結果

(a) 発振波長と溶媒効果。溶媒の極性をシクロヘキサンから

ジエチルエーテルと大きくしていくと 発振波長は長波長側に移動

した。それを表(3-1), 図(3-2)に示した。

(b) 発振の閾値の溶媒効果。発振の閾値は, シクロヘキサン

溶液を, $3472 \text{ \AA}$ で 同い吸光度を持つように調節した ローダミン64

アルコール溶液と比較すると, 約30倍であった。ADMAの閾値

の溶媒効果を調べると, 表(3-1)に示すように 溶媒の極性

が増加するにつれて 増加する。そして, エチルブタレート ($\epsilon=5.1$)

より極性の大きい溶媒では 発振が観測されなくなった。たとえば

2-メチルテトラヒドロフラン, エチルアセテート ($\epsilon=6.02$), 7-メチルアルコール

($\epsilon=17.51$), アセトン ($\epsilon=20.7$), アセトニトリル ($\epsilon=37.5$) 等の溶

媒では発振が得られなかった。

(c) 発振の濃度効果。テトラリンを溶媒にした時, 濃度を増大

させると, 発振スペクトルがわずかながら短波長側にシフトした。

これは従来の色素レーザー発振と逆の現象である。図(3-6)。

ばらつきがあるのは、ピルの屈が不揃いである為と考えている。

(iii) 考察

発振波長が溶媒の極性の増大とともに長波長シフトしたことは、発振が自然放出蛍光スペクトルのピークの位置に依存していることを示すものである。ADMAは励起状態で大きな双極子モーメントを持つことが確認されており、溶媒の極性の増大に伴って自然放出蛍光スペクトルは長波長側に移動する。発振はこの蛍光ピークよりやや長波長側で得られ、そのずれは溶媒の極性が小さい程大きい。レーザー発振の実験では溶液はかなり高濃度である為、極性の小さい溶媒中で蛍光のストークスシフトが小さい程 $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収による再吸収の程度が大きく、文献 9 に示されている低濃度溶液の蛍光波長より実際には長波長側になるわけである。

さて、従来の発振の条件式は分子に属する部分を取り上げると

次のようになる。

$$G(\nu) = N_{S_1} \sigma_{S_1}^e(\nu) - N_{S_0} \sigma_{S_0}^a(\nu) - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(\nu) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(\nu) \quad (3-1)$$

即ち、誘導放出係数 $\sigma_{S_1}^e$ が大きいこと。ストークスシフトが大きいこと、即ち、

発振波数 ν での吸収係数 $\sigma_{S_0}^a$ が小さいこと。レーザー発振の波数

での励起状態の吸収係数 $\sigma_{S_1}^a$, $\sigma_{T_1}^a$ が小さいことがその

条件とされてきた。^{4), 5), 6)} 我々の場合、発光の遷移モーメントの

相対値を蛍光のピーク波数、寿命 τ_f 、蛍光の相対量子収量 ϕ_{rel} の

値から計算すると表(3-1)に示すようになり、誘導放出係数はこれらの

2乗に比例する。この結果から、溶媒による閾値の変化と、

誘導放出係数の溶媒効果とは全く関係がないことがわかる。

従って、レーザー発振の溶媒効果の原因は損失の項にあることが

推定される。そこで以下、損失の項の本質について検討する。

$S_1 \leftarrow S_0$ 吸収はシクロヘキサン、ヒレイン等のストークスシフトの小さい

無極性溶媒中では高濃度溶液のため再吸収が起り実際に

発振波長も少しずれるわけであるが、しかし、極性溶媒になれば

ストークスシフトが大きくなり、再吸収は成るはずであるから、

これでは表(3-1)の I_{pt} に対する溶媒効果を説明できず、全く

逆である。アセトニトリル溶媒の時のみ 蛍光10⁴あたりにも弱い

吸収 ($\epsilon \approx 50 \text{ mol/l cm}$) が観測されたが、これによる再吸収効果

は殆ど問題にならないであろう。そこで、蛍光を発している時の

光励起中間体の吸収スペクトルを測定する目的で、レーザー

共振器内で 蛍光が往復している時の 自然放出 蛍光スペク

トルを測定した。即ち、レーザー励起の場合は瞬時に大量の

励起分子ができる結果レーザー共振器内を往復している 自然放

出 蛍光スペクトルは 励起分子や光化学中間体による吸収におて

ゆがめらるゝことが期待される。従って、同じ実験配置で通常のXe

ランプ励起のスペクトルと比較しその差をとればそれは 光励起

中間体の吸収スペクトルを与えるわけである。

以前の測定で長寿命の光化学反応中間体はアセトニトリル

を除き存在しないことが報告されているので、この差スペクトルは

$S_m \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルと考えることができる。この方法は、

蛍光帯が重っている波長での $S_m \leftarrow S_1$ 吸収の測定法の一つとなり

得る。図(3-3)に Xe ランプ励起と レーザー励起 による発光

スペクトルの例を示す。この差スペクトルは 485nm 付近の吸収

(13)

ピークが DMA カチオンラジカルの吸収と一致し、長波長部の

(14)

吸収は アントラセンアニオンラジカルのすそ部分に帰属できる。

従って、エタルブレート中では励起状態は DMA から アントラセン

へ電子移動した アニオン-カチオンの状態になっているものと思われる。

文献(9)に 蛍光の重ならない部分の吸収の測定によって長波長

部はエーテル中、アセトニトリル中では アントラセンアニオンラジカルの

であることが知られていたが、この測定によって、短波長側も

DMA カチオンラジカルのものであることが知り得る。以下の測定結果

も考え合えると 溶媒によって電子状態が変化していることが

一層明確になった。

各種溶媒について同様の測定を行った結果を図(3-4)に

まとめて示す。以上の結果から次のことが言えるであろう。すなわち、

極性溶媒中で発振しない理由は $S_m \leftarrow S_1$ 吸収と蛍光帯が

重なるためである。従って、従来の説明のように $S_m \leftarrow S_1, T_m \leftarrow T_1$

吸収によって発振波長の所から吸収される結果、閾値が大き

なる、としても説明することは不可能ではない。しかし、我々の場合、

発振する波長は自然放出蛍光スペクトルに依存していて、溶媒

によって励起状態の電子状態が変化することにかかわらず異常に

発振波長がずれることはない。今までのレーザー励起色素レーザ

で $T_m \leftarrow T_1, S_m \leftarrow S_1$ 吸収で発振波長がずれたという明確な

報告はない。ところが、 $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収でずれることは濃度依存的な

として色素レーザーが出現して以来よく知られている事実である。^{3), 4), 5)}

従って、損失項としては波長依存性のない消光過程を

考えた方が合理的に見える。そこで、そのような損失項として

励起分子間衝突による2分子消光を考えた。(次節参照)。 $3 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$

程度の励起分子があれば、分子間距離は $50 \text{ \AA}$ 程度となり

これは Förster 機構 又は 拡散 による 衝突 で エネルギー 移動

できる 距離 である。 蛍光 と 吸収 の 重なり 積分 が 大きい 程、

蛍光 の 量子 収量 が 大きい 程、 また 拡散 が ある から 励起 分子 の

寿命 が 長い 程、 励起 分子 の 消光 の 確率 は 増大 する ものと 思われる。

表(3-1) の 結果 は 一応 その ような 順番 に 感度 が 上昇 して

見える。 アセトニトリル の 場合 の ように、 蛍光 と $\rho_1 \leftarrow S_0$ 吸収 が 重な

っている 場合 も ある ので、 あまり 極性 の 大きい 溶媒 では 原因 は

他に ある か も 未知 である。

Ether 中で、 蛍光 強度 の レーザー 励起 パワー の 依存性 を

測定 した。 その 結果 を 図(3-5) に 示す。 レーザー 光 を 普通の

凸レンズ で 集光 して 蛍光 強度 を 測定 した 場合 と、 集光 しないで

測定 した 場合 を 比較 した。 測定 は 蛍光 が 最も 強い ($4700 \text{ \AA}$) 所

で フィルム に 撮影 した。 この 測定 で、 セルの 表面 による 反射

損失 は 一定 である と 仮定 している。 高密度 励起 の 場合 の 方が

入力 パワー に 対して $1/2$ 乗 に 比例 し 何らか の 消光 が 起っている と

が判明した。この原因を 励起2分子間消光のためである

と考えた。

以上から、レーザー発振をみる利得関数を次式のように

考えることができる。

$$G(\nu) = N_{S_1} \sigma_{S_1}^e(\nu) - N_{S_0} \sigma_{S_0}^a(\nu) - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(\nu) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(\nu) - N_{S_1}^2 \sigma_{S_1}^a(\nu) - N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^a(\nu) \quad (3-2)$$

このように ADMA が極性溶媒中で発振しない理由は励起

状態の吸収が蛍光と重なるための photon 損失と励起

分子間2分子消光のための励起分子損失のためと思われる。

一般には、三重項状態へのエネルギー移動による励起一重項の

損失も起り得ると考えられるのでその項 $(-N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^a)$ を加えている。

同様の議論は、Exciplex系、弱い電荷移動錯体系

がなぜ発振しないかという点にも適用できる。これらの系

では励起直後に反転分布ができており発振する条件をそなえて

いるように思われるが、実は、¹⁵⁾ 蛍光と励起状態の吸収との重なり、

³⁾ 2分子消光、さらに遷移確率が小さい等のために発振が

得にくい系であると考えられる。

レーザー入射光は ADMA の濃度を上げるとわずかながら

短波長側に移動する。ADMA の濃度を $2 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow 1 \times 10^{-3} \text{ M}$
図(3-6)。

まで上昇させることにより 約 $30 \text{ \AA}$ のシフトが見られた。このような

現象は共振器の Q を上昇させることにおいても観測された。

即ち、 $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ のテトラリン溶液の時、セルの端面反射率の

共振器構成の場合に比べ、100% に近いミラーで共振器を

組んだ場合は $10 \text{ \AA}$ 程度の短波長シフトが見られた。さらに、同じ

系で、励起パワーを 10% にすると $10 \text{ \AA}$ 程度の長波長シフトが

見られた。以上の結果は、Gronau らが得ている結果と¹¹⁾

同様である。彼らは、2-アミノ-7-トロフルオレンで、同様に

の結果に加えて色素レーザー発振の時間変化の測定から、

発振による発光確率増大のため溶媒の配向緩和と競争

して非緩和状態からの発光が観測されるために短波長シフト

したものと考えている。我々の結果もこれと同等の解釈ができる。

自然放出蛍光スペクトルは $2 \times 10^{-4} \rightarrow 1 \times 10^{-2} \text{M}$ まで濃度を増大

させると約 $50 \text{\AA}$ の長波長シフトする。また、通常の色素レーザーの発振

に対する濃度効果については、 $S_1 \leftarrow S_0$ による再吸収のため、長波長

シフトする二重が知られている。従って、正味の短波長シフトは観測

された $30 \text{\AA}$ よりも大きいであろう。また、ADMAのテトラリン溶液を

77K まで温度を低下させると自然放出蛍光スペクトルが $170 \text{\AA}$

短波長シフトする。この事実は、励起状態における溶媒の再配向

が不可能になった結果、励起状態が安定化し得なくなったことを

意味しており、常温での配向緩和による $170 \text{\AA}$ の長波長シフトの過程

と競争して、溶媒に關し非緩和状態からの発光が起り

それを観測したものと思われる。レーザー発振の閾値は、表(3-1)

からわかるように、溶媒の配向緩和によるシフトが少ない場合の

方が低い。さらに、 $3 \times 10^{-3} \text{M}$ の濃度では閾値より11倍高い

励起ができることなどから、テトラリン溶媒の配向緩和と競争で

得ると思われる。

TABLE.3-1. LASER CHARACTERISTICS

SOLVENT	τ_f (NSEC)	ϕ_f REL	M_{REL}	CONC. $\times 10^{-3} M$	λ_L Å	I_{PT}	
CYCLOHEXANE	2.02	6	1	1	2.5	4508	1
TOLUENE	2.3	6			4.2	4682	
TETRALINE	2.7	6			3	4665	2.6
BUTYLETHER	3.1	7	1.85	1.4	4	4583	4
DIETHYLETHER	4.3	9	1.93	1.3	3.1	4694	5
ETHYLBUTYLATE	5.1	10			3.4		>30
ISOBUTYL ACETATE	5.3	12	2.44	1.4	4		>30
ACETON	20.7	25	1.89	1.0	3.3		>30

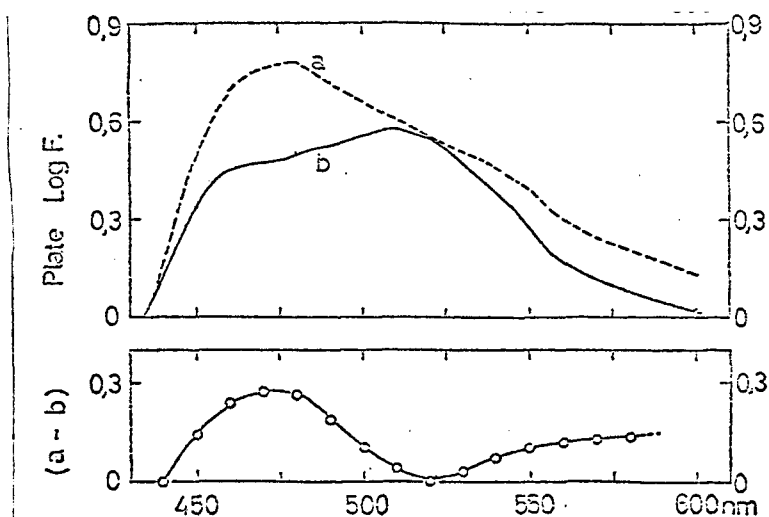


Fig.3-3 Fluorescence spectra

- (a) measured by laser excitation,
 (b) measured by Xenon lamp excitation,
 (c) differential spectrum of a and b.

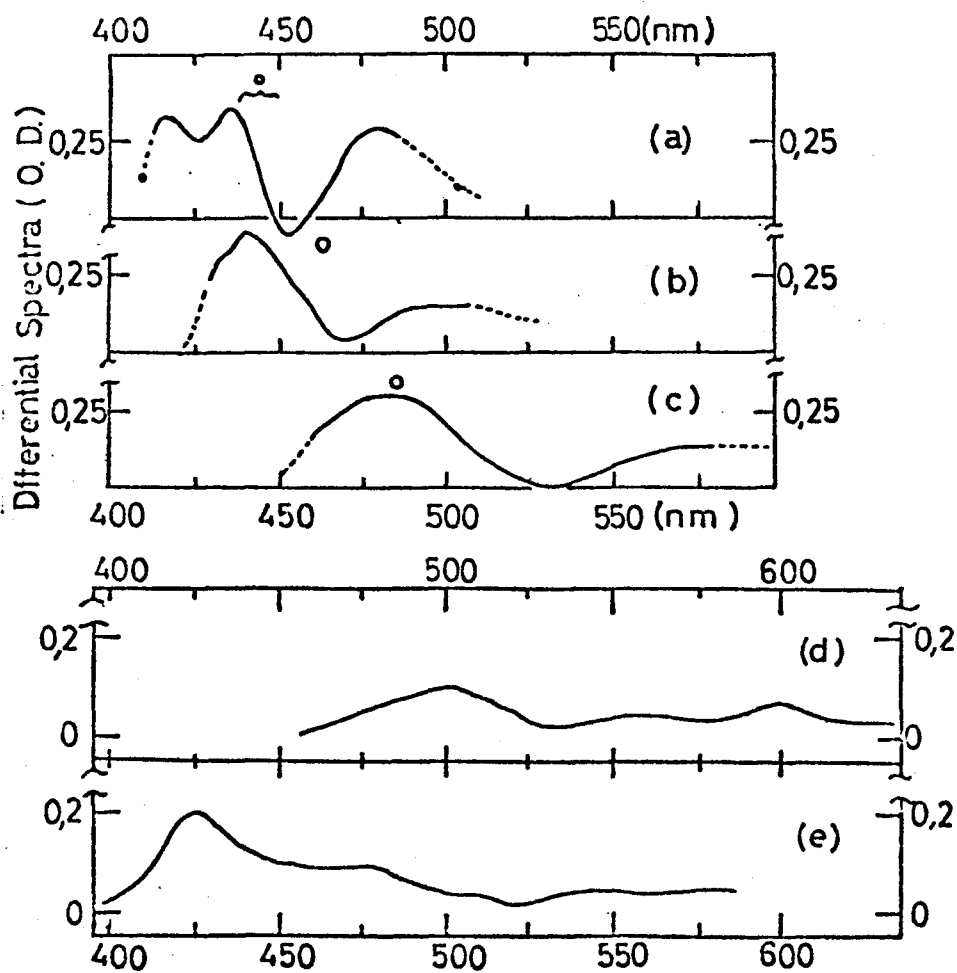


Fig.3-4 Differential spectra of ADMA and anthracene exciplex in several solvents.

- a) in cyclohexane, b) in diethylether,
 c) in ethylacetate, d) in aceton,
 e) anthracene and N,N-diethyleniline in hexane.

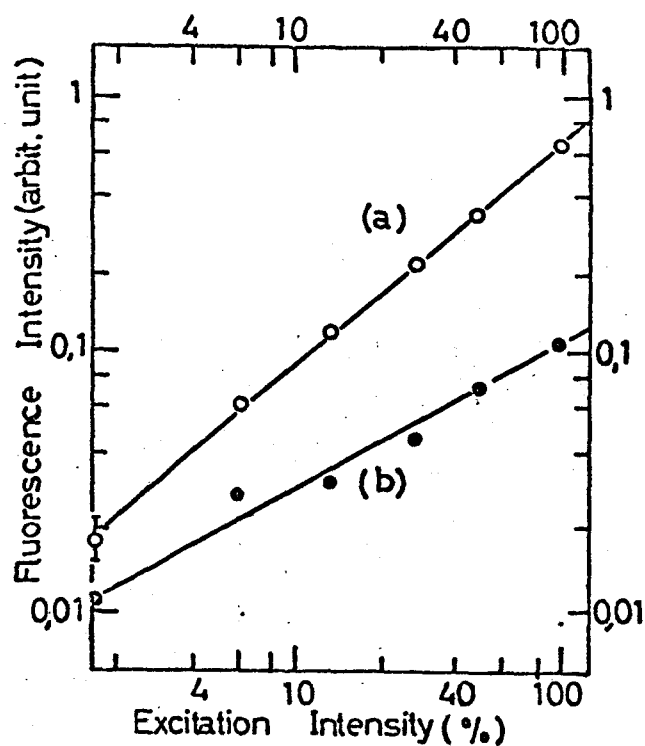


Fig.3-5 The effect of exciting intensity on the fluorescence intensity of ADMA in diethylether ($3 \times 10^{-3} \text{M}$).

- a) excited with normal laser intensity
- b) excited with focussed laser intensity

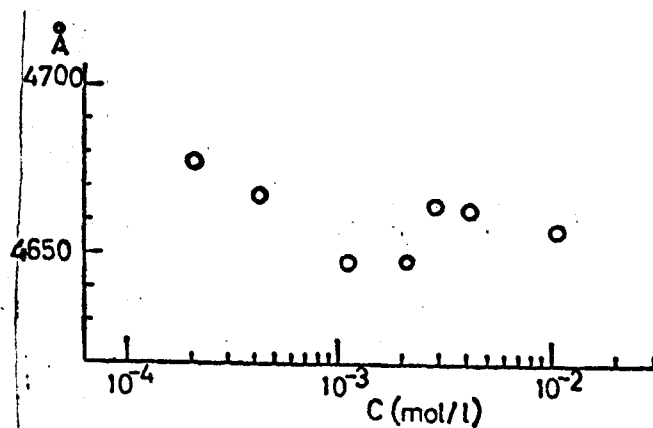


Fig. 3-6. The concentration effect on the wavelength of the laser spectrum in tetraline solution.

§2 励起2分子間消光

有機分子の集合体を高密度励起すると、励起分子間2分子消光が起ることが知られている。このような2分子消光

は A. P. Abramo¹⁶⁾ らが マンガン塩、ウラニル塩等で非線形消光として見出したものである。その後、アントラセン結晶で

励起分子間2分子消光が見い出され、以後、種々の有機化合物^{17), 18)}

の結晶及び溶液中等でも広く一般に起る現象であることが

確かめられている。^{19), 21), 22)}

このような2分子消光過程は、二つの過程に分離できる。一つは励起分子(結晶の場合は励起子)が移動して互いに相互作用できる

範囲内に移動する過程であり、もう一つは励起分子間での

エネルギーの移動が起って2分子消光する過程である。前者の過程

は結晶、溶液中では拡散律速であるために簡単な2分子消光

の式として実験と合致することが知られており、2分子消光速

度定数を求めることができる。この方法は励起子移動の研究

19) に最適である。ところが、後者の過程である消光の本質を

20) 直接証明したものはない。この過程が Förster タイプの

双極子相互作用で説明できるのではないかという指摘は

21) 22) 以前にすでになされている。しかし、彼らは、励起分子の拡散のある

21) 系でそのことを証明しようとしている。拡散のある系で分子間距

離 R の時 エネルギー移動が R^{-6} に比例することを証明することは、

それ程簡単ではないことが $S_1^A(M_1) \rightarrow S_0^D(M_2)$ のエネルギー移動

23) の実験ですでに報告があり、励起分子間では更に複雑に

なる予想され、彼らのような取り扱いでは証明できたとは

言えない問題である。拡散のない系で、その証明の試みか

22) なされたが、彼らは拡散のない系で励起分子の減衰関数と

して、拡散律速の式を用いており、これも証明されたとするのは

誤りである。

これを証明するには、拡散のない系でエネルギー移動律速の

式を導出し、その理論式と励起分子の減衰が合致するか

どうかを確かめる必要がある。本節では $S_1^D(M_1) + S_1^A(M_2)$

→ $S_0^D(M_1) + S_m^A(M_2)$ なる 励起-三重項分子間 2分子消光が

双極子-双極子相互作用によるものである時、その場合の励起分子

の減衰関数を導き、実験と一致することを確かめることに

よって、同種励起分子間エネルギー移動が Förster の機構で

説明できることを証明した。これは、 $T_1^D(M_1) + T_1^A(M_2)$

→ $S_0^D(M_1) + T_m^A(M_2)$ なる 三重項間エネルギー移動にも

適用できることを示した。

(1) 理論式の導出

固定されたドナー-アクセプター系での励起エネルギー

移動が Förster タイプで起っている時の励起分子の

各種減衰関数を考える。Förster は $S_1^D(M_1) + S_0^A(M_2)$

→ $S_0^D(M_1) + S_1^A(M_2)$ のエネルギー移動が双極子-双極子

相互作用による場合は、減衰関数 P とすれば

$$\frac{1}{P(t)} = \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(2\gamma\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (3-3)$$

となることを示した。ここで τ_0 は $S_1^D(M_1)$ の発光寿命である。

24)

記号は便宜上 Bennett のものを用いると、 $\xi = C_A / C_A^0$ で、

C_A はアクセプター濃度である。 C_A^0 は臨界濃度であり、

$$C_A^0 = 4.77 \times 10^{-10} n^2 (k^2 \phi_D \Omega)^{\frac{1}{2}} M, \text{ で与えられる。}$$

n は溶媒の屈折率、 k^2 は分子の配向因子で完全に固定

されている場合は 0.476 と置く。 ϕ_D はドナー分子の発光の量子収

率である。 Ω は重なり積分で次式で与えられる。

$$\Omega = \int_0^\infty \frac{f_D(\tilde{\nu}) \cdot \epsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (3-4)$$

$f_D(\tilde{\nu})$ はドナーの I に規格化した発光スペクトルであり、 $\epsilon_A(\tilde{\nu})$

はアクセプターの分子吸光係数である。 $\tilde{\nu}$ は波数で cm^{-1} 単位で

ある。 $S_1^D \rightarrow S_0^A$ のエネルギー移動が起きている系で 式 (3-3)

24), 25).

のような減衰関数が実際に得られている。(3-3) 式は

時間とともに減少しない一定濃度のアクセプターへのエネルギー移動の

場合に適用できる。従って $S_1^D(M_1) + T_1^A(M_2) \rightarrow S_0^D(M_1) + T_n^A(M_2)$

のような一重項 $\sim$ 三重項エネルギー移動で三重項の濃度が

一定

117

であることのみならず、適用できる場合には適用できる。

同種励起分子間エネルギー移動に Förster の機構を適用する場合は、アセトフェノン自身も減衰する点から上記の場合と異なる。減衰過程を測定する時、我々は統計的平均を見ることになるので (3-3) 式の導出と全く同じ手法を用いることができる。

次のような式が得られる。

$$\frac{1}{P(t)} = \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(2\zeta P \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) \quad (3-5)$$

これは $S_1^D(M_1) + S_1^A(M_2) \rightarrow S_0^D(M_1) + S_n^A(M_2)$ のような

励起一重項間エネルギー移動及び $T_1^D(M_1) + T_1^A(M_2)$

$\rightarrow S_0^D(M_1) + T_n^A(M_2)$ のような三重項間エネルギー移動

に適用できるものと期待される。後者の場合一重項に

関する記号はそのまま三重項状態の量に対応させればよい。

高密度励起状態では、 $S_1^D(M_1) + T_1^A(M_2) \rightarrow S_0^D(M_1) + T_n^A(M_2)$

のようなエネルギー移動が Förster 機構で起ることも可能であり、

この過程のみが起った場合は、 S_1^D の減衰は次式に従う

であろう。

$$1/P(t) = \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(2\xi(t)\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right)$$

$$\xi(t) = \left(\frac{C_A}{C_A^0}\right) (\phi_{st}/\tau_0) \int_0^t P(s) \exp\left(\frac{s-t}{\tau_p}\right) ds. \quad (3-6)$$

ここで τ_p は 蛍光寿命, C_A は δ 関数のハイルス 励起で与えられた

$t=0$ における 励起一重項の濃度, ϕ_{st} は Intersystem

crossing の収率である。ここでは, 三重項状態は 蛍光

の減衰と競争して生成すると仮定している。三重項状態が

蛍光状態の生成と競争してできる時は, もし $\tau_0 \ll \tau_p$ なら

式(3-3)が適用できるだろう。

励起分子間 2分子消光が 溶液中及び結晶中などで

抗散律速で起る場合は 消光定数 γ とすると

$$1/P(t) = (1 + C_A \tau_0 \gamma) \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) - C_A \tau_0 \gamma \quad (3-7)$$

となることが知られ, これは 実験とよく合うことが知られている。^{18)19),22)}

表(3-2), エネルギー移動が起っている場合の 蛍光強度

エネルギー移動の型	アクセプターの濃度	$\int_0^\infty P(t) dt / \int_0^\infty \exp(t/\tau_0) dt$
(3-3) $S_1 \rightarrow S_0$	$\frac{1}{2} C_A^0$	0.454
(3-5) $S_1 \rightarrow S_1$	"	0.77
(3-6) $S_1 \rightarrow T_1$	$\frac{1}{2} C_A^0 (1 - P(t))$ ^{a)}	0.6
(3-7) $S_1 \rightarrow S_1$ 抗散	$1/\tau_0 \gamma$	0.69

a) 近似式である。

励起分子の減衰を調べるわけであるが、観測するのは「蛍光」であるから、励起分子と蛍光とが比例的に減衰する条件で実験を必要がある。励起分子と蛍光が別々の減衰する場合は、励起分子と photon との相互作用がある場合で、一つは「蛍光」の再吸収過程、もう一つは「蛍光」による励起分子の誘導放出過程である。

「蛍光」が基底状態の分子を励起する場合、定常光励起
 26)
 についての取扱いが Förster によってなされている。ハロゲン励起の場合は、再吸収された分子も「蛍光」を出すことを考慮に入れ、自らの「蛍光」が励起光となる割合を C_1 とし、 C_1 が小さければ「近似的に」蛍光の再吸収が起らない長波長部での「蛍光、励起分子の減衰は

$$I(t) \propto \exp \left\{ - \left(\frac{1}{\tau_0} - C_1 \right) t \right\} \quad (3-8)$$

となる。励起分子において「蛍光」が再吸収される場合は、励起分子は $\exp(-t/\tau_0)$ なる減衰をするが「蛍光」の減衰はこれからはずれる。

その様子は増原らの取扱いに²⁷⁾よれば

$$I(t) \propto (1 - 10^{c_2 \exp(-t/\tau_0)}) \quad (3-9).$$

これは 蛍光 (りん光) が 一重項 (三重項) によって 吸収される 場合
である。同様にして、蛍光が 三重項によって 吸収される場合は

以下²⁷⁾と (9) と同じ 取扱いをすれば、

$$I(t) \propto \left\{ \frac{1}{\exp(t/\tau_0) - 1} \right\} \left\{ 1 - 10^{c_3 (1 - \exp(t/\tau_0))} \right\} \quad (3-10).$$

となる。 c_2, c_3 は 励起分子の濃度が1とした パラメーター

である。ただし、三重項は 励起分子の減衰と競争して生成すると仮定している。

誘導放出 蛍光が出る場合は、蛍光寿命が見かけ上

短くなったように見えるが、この場合の減衰関数は photon

と励起分子に関する連立方程式を解く必要があるが、レーザー

発振のメカニズムが完全に解明された状態ではないので、正確

な解析は 不可能である。実際に行なわれているのも 励起

状態での再吸収過程、励起分子間エネルギー移動を無視した

簡単な取扱いか²⁸⁾ H. Lessing²⁸⁾ によってなされている程度である。

ここでは、誘導放出が起たない分子を用いて実験を

行うから、また、励起分子間相互作用と誘導放出は一方が起

やすい場合、本来他方は押えられると思われるので(3章1節参照)²⁹⁾

誘導放出効果は考えないことにする。

式(3-3) ~ (3-10)の計算を行い、それを図(3-7) ~

図(3-10)に示した。この結果から明確になったことは、

(a) $S_1 \rightarrow S_1$ (又は $T_1 \rightarrow T_1$) エネルギー移動(3-5)式が起った時のみ、

$\exp(-t/\tau_0)$ のプロットは上に凸のグラフになるから、実験的に

区別可能である。又、 $S_1 \rightarrow T_1$ エネルギー移動(3-6)式が起った

時のみ $\exp(-t/\tau_0)$ のプロットは下に凸のグラフとなり実験的に

区別可能である。

(b) $\exp(-t/\tau_0)$ のプロットでは以下の場合に直線又は近似的

に直線になる。(3-3)式で示される一定濃度のアクセプター

への Förster の機構によるエネルギー移動。(3-7)式で示される

拡散律速による2分子消光の場合、(3-10)式の蛍光が三重項

によって再吸収される場合、更に (3-5), (3-6) の $S_1 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow T_1$ のエネルギー移動が競合した場合等である。以上の場合はこのような整理の方法では全く区別できないことがわかる。

(ii) 実験結果

励起光は $3472 \text{ \AA}$, 15 ns , $1.7 \times 10^{17} \text{ photons/pulse}$ の $\text{KrF}^+ \text{ laser}$ である。蛍光の減衰測定に於ける電気系は文献27と全く同じである。リン光の測定は、光学系は同じだが、電気系はアミンコホーマン蛍光強度計のアンプを利用した。応答時間は約0.25秒であった。サンプリングセル及びその配置は図(3-11)に示すような方法をとっている。レーザー光を集光する面積よりも小さい部分から蛍光をとりセルの厚さを 0.01 cm とすることによって 蛍光の再吸収の影響を避け、励起分子の密度の小さい部分からの蛍光を避け、温度上昇してもなるべく早く冷却されるように考慮した。尚、温度上昇は無輻射遷移がすべて熱に変ったと考えても $2 \sim 3^\circ \text{C}$ 以下であろう。

トルエンは 2章3節に示したのと同じものを使った。重水素化

左ナントレン($C_{14}D_{10}$)は Merck 製で、吸収スペクトルからの判断

では アントラセンが 約3% 含まれているようである。溶媒は

メチルシクロヘキサン(和光 スペクトル級), ブチルエーテル(Merck スペクトル

級), メタノール, エタノールは 和光 特級, テカリンは文献⁹の

ものをそのまま用いた。実験はすべて 液体窒素にサンフォル

セルを浸して行った。測定波長も 2-3 変えて行った。サンフォルは

すべて 脱ガスした。

本来の蛍光寿命 τ_0 は 10^{-4} M 程度のサンフォルを 低密度励

起し その蛍光の減衰から求めた。勿論単純指数関数的に

減衰した。 10^{-1} M のサンフォルで 低密度励起したものは $S_1 \leftarrow S_0$

の再吸収の為 τ_0 より 5% 程度長くなる二つもあった。トルエンの

HLI ン溶液 (10^{-1} M) を高密度励起すると 蛍光は 非指数

関数的に減衰を示した。その結果の例を図(3-12)に示す。

その $\exp(t/\tau_0)$ プロットを図(3-13)に示す。この時 $\tau_0 = 346$ ns で

あった。ヒレンのブチルエーテル溶液 ($10^{-4}M$) を高密度励起

した場合も同様の結果が得られた。 $\tau_0 = 456ns$ で $\exp(t/\tau_0)$ のプロットの結果を図 (3-14) に示す。

重水素化 5ナントレンを メチルシクロヘキサン, テトラリン 1:1 の混合溶媒中に溶かしたものを ($10^{-4}M$) 高密度励起した。りん光の測定結果を図 (3-15) に示した。低密度励起の場合のりん光寿命 $\tau_p = 12.1 sec$ でこれを使って $\exp(t/\tau_p)$ のプロットを図 (3-15) の測定結果に対して行った結果を図 (3-16) に示した。メチル, エタール 1:1 の溶媒の場合も ^{(3-14)回と}同様に $\square$ のグラフが得られた。

(III) 考察

図 (3-17) にヒレンの場合の $S_m \leftarrow S_1$, $T_m \leftarrow T_1$ 吸収と蛍光の重なりを示した。これらの重なり積分 (3-4) 式 についての計算結果を

表 (3-3) に示した。ここで $S_m \leftarrow S_1$ 吸収の分子吸収係数 ϵ_{ss}

³⁰⁾ を Langelaar の値 $\epsilon_{ss} (490nm) = 1.6 \times 10^4$ を使い 短波長側

³¹⁾ はそれによって 坪村らの測定した $S_m \leftarrow S_1$ 吸収を規格化してある。

この表からわかるように、 C_6H_6 の $S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動は C_6H_6 -

C_6H_6 の $S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動と同程度に起り得て、 C_6H_6 分子間

$S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動はこの濃度 10^{-4}M では問題にならないことを

を示している。 C_6H_6 分子間 $S_1 \rightarrow T_1$ エネルギー移動も重なり

積分は大きい。しかし、この実験を行っている 77°K では、三重項

への量子収率が低いので、まず $S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動が

起ると考えてよいであろう。実験結果図 (3-12), (3-14) では

上に $\square$ のグラフであり、その形は理論式 (3-5) の $\xi = \frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$

程度とよい一致を示している。よって、これは Förster 機構による

$S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動が起っていることを示している。レーザー

光の出力から考えて励起分子は 10^{-2}M 以上では起っていると思われる

のに エネルギー移動の効果が表 (3-3) で示した計算値の予想

より小さく出ている。種々の光学素子 液体窒素の散乱等が

かなり大きいかもしれないが計算値の見積りが大きすぎるかのどちら

かである。Müller³⁾によれば $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収の値として $\approx 2 \times 10^{-4}$

計算に使った値の $1/4$ 程度の値 $\epsilon_{ss, 450nm} = 3.6 \times 10^3$ を報告し

127

33) いる。短波長側の $S_m \leftarrow S$ 吸収スプロットルの測定には S_{lifkin}

34) のデータがある。しかし、彼のスプロットルを使うと臨界濃度 C_A^0 は

表B-3) に示したものよりさらに小さくなる。従って、我々の実験

結果において、 ϵ_{ss} の値に関しては Langelarr の値より Müller の方が、

$S_m \leftarrow S$ 吸収のスプロットルの形としては S_{lifkin} より坪村らの結果の

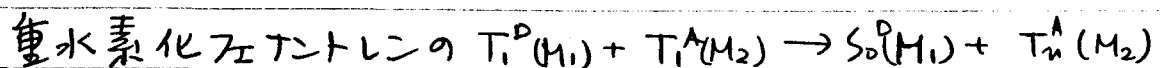
方が、都合がよいことになる。尚温度上昇は無輻射遷移

が全部熱に変ったとしても $2 \sim 3^\circ$ 程度と思われる。この程度の

温度変化でセレンの寿命は変化しないし、又、粘度の違う2種

の溶媒で 同いような結果が得られているから、セレンは固定されて

いるものと考えてよいであろう。



エネルギー移動の場合も、減衰関数の形については理論と

よく合う結果が得られた。温度上昇はやはり $2 \sim 3^\circ$ 程度と見つめら

る。りん光寿命は温度によつて、溶媒が固定されておれば、あまり

大きい変化を受けないと思われる。実際 PMMA 298°K で 11 秒という
 値の報告がある。³⁵⁾ 粘度が 2桁違う 2種の溶媒で同様の結果
 が得られているので、分子はリン光寿命中固定されているものと考えられて
 いる。重水素化フェナントレンの場合は、すでに Kellogg が
 定常光で T_1-T_1 エネルギー移動が起ることを示唆している。³⁶⁾ 今回、
 2の動的測定で、そのエネルギー移動が起っていることがさらに
 明確になった。

以上、 S_1-S_1 2分子消光が、Förster 機構による双極子-
 双極子エネルギー移動過程であることを証明した。この場合に
 適用される減衰関数を導出したが、これは固相溶媒中の
 T_1-T_1 エネルギー移動にも適用できることを示した。

尚、2での取扱いで、 S_m, T_m から S_1, T_1 への Internal
 Conversion と競争するような早い別の無輻射過程は考慮していない。
 極端な高密度励起を行うと、サンプルは黒く変化した。³⁷⁾
 その時は、異常な発光が見られ、その発光の減衰も異常である。

レーザー光に追従する早い部分とセレンの寿命程度で減衰

する遅い部分が見られた。この黒化の程度は溶媒-溶質の

組合せでその程度がかなり違うようである。ここで調べた系の

中では、HLEn-セレンの系が最も黒化の閾値が低く、

エタール、メタール(1:1) — 重水素化フタントリンでは黒化はほとんど

観測されなかった。勿論、エネルギー移動の実験は、このような

物質の破壊が起っていないことを確認しながら行った。

高密度励起の実験は単発パルスレーザーが最も便利で

確実である。繰返しレーザーは便利がよいが、上記のような

（というのは、

破壊、熱等の蓄積が問題になるであろう。三重項の寿命が

長い場合は、この状態にも大量の蓄積が起る場合も考えれる。

従って、観測している現象が単純でなくなり誤解を生む可能

性がある。

式(3-6)で示したような S_1-T_1 エネルギー移動は 1.2 ベンズ

アントラセンを高密度励起すれば、 $S_n \leftarrow S_1$, $T_n \leftarrow T_1$ の位置から考え、

起る可能性がある。

Table 3-3. Overlap integral of pyrene(S) - several acceptors. (77°K).

Acceptor	$\int \frac{f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}$	R_0	C_A^0
Perylene(S ₀) ^{a)}	3.4×10^{-14}	37Å	$0.68 \times 10^{-2} M$
Pyrene (S ₀)	$< 2 \times 10^{-17}$	< 9.4	> 59.2
Pyrene(S ₁)	1.5×10^{-14}	23.5 31	1.42
Pyrene (T ₁)	3.4×10^{-14}	26.4 37	0.81 0.68

a) N. Mataga, M. Kobashi and T. Okada, J. Phys. Chem.,
73, 370 (1969).

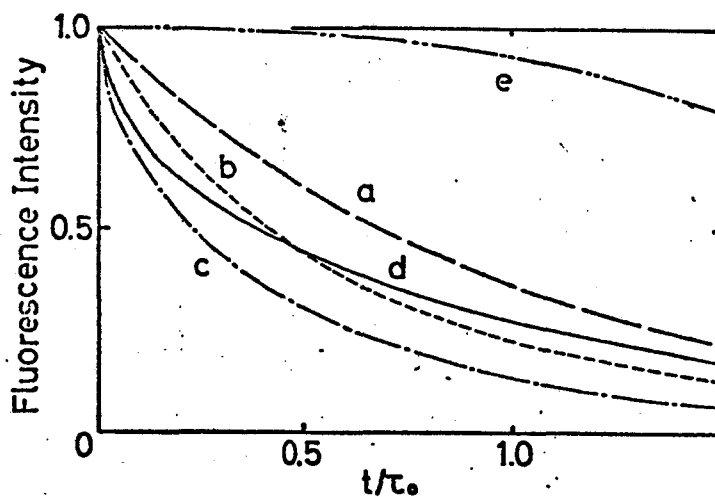


Fig.3-7. Schematic fluorescence decay curves under several conditions.

The decay curves of

- (a) - - - - single exponential function,
- (b)diffusion-controlled bimolecular quenching between excited molecules,
- (c) -.-.- $S_1 \rightarrow S_0$ energy transfer of dipole-dipole interaction,
- (d) ——— $S_1 \rightarrow S_1$ energy transfer of dipole-dipole interaction between excited molecules,
- (e) -...- re-absorption effect of $S_n \leftarrow S_1$ absorption spectrum.

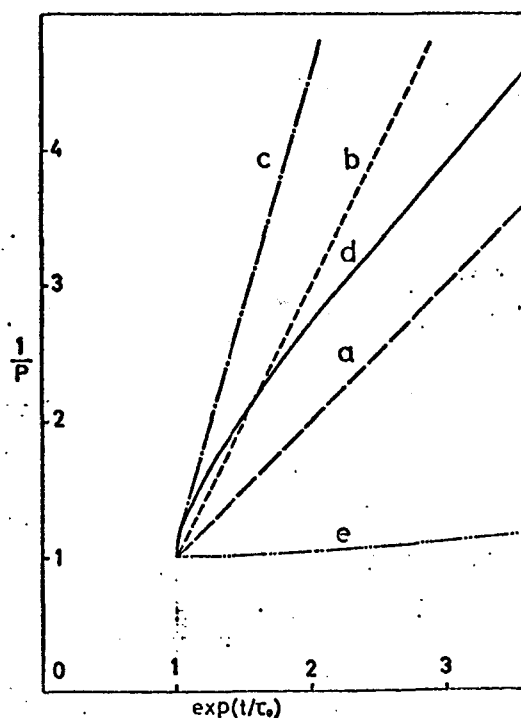


Fig.3-8. $1/p(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of schematic fluorescence decay curves (Fig.3-7.)

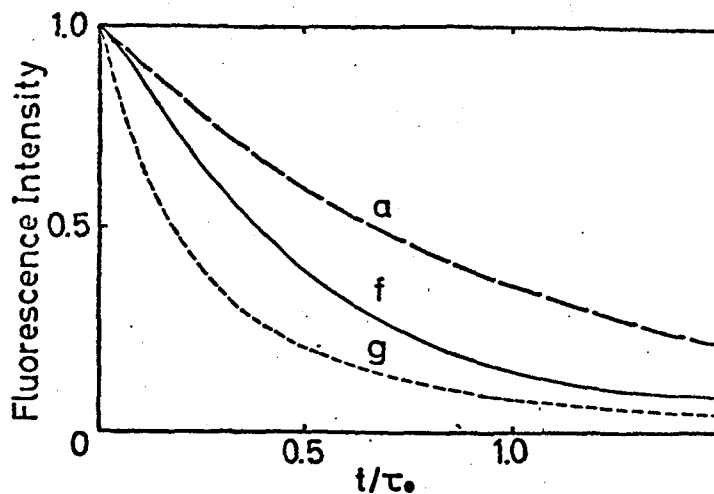


Fig.3-9.

The decay curves of

(f) ——— $S_1 \rightarrow T_1$ energy transfer of dipole-dipole interaction,

(g) re-absorption effect of $T_n \leftarrow T_1$ absorption spectrum.

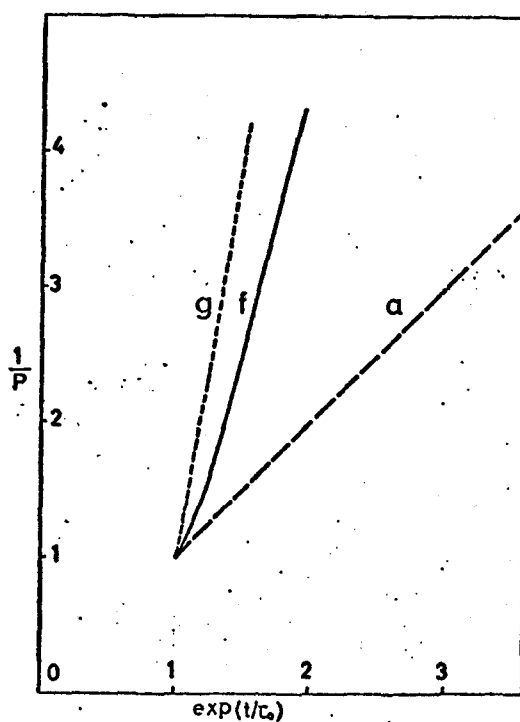


Fig.3-10. $1/p(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of schematic fluorescence decay curves (Fig.3-9.)

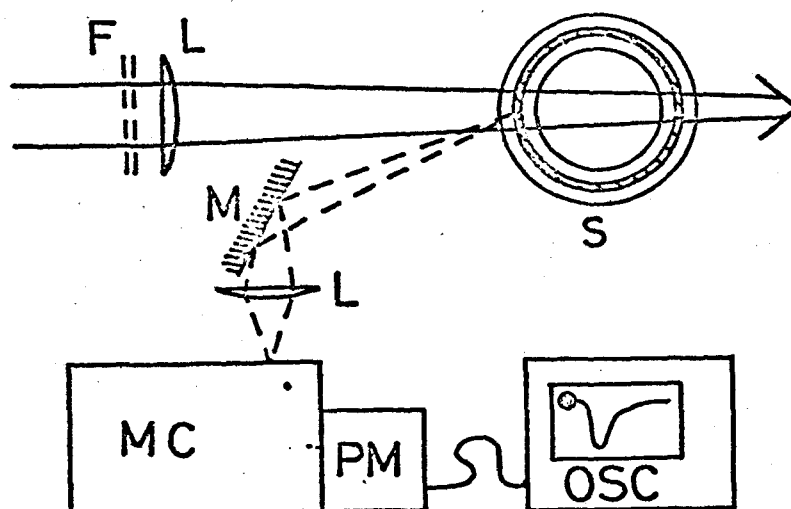


Fig.3-11. Schematic diagram of the experimenatal system.

F: filter ,L: lens ,M: miller, S: sample cell,
MC: monochrometer, OSC :oscilloscope.

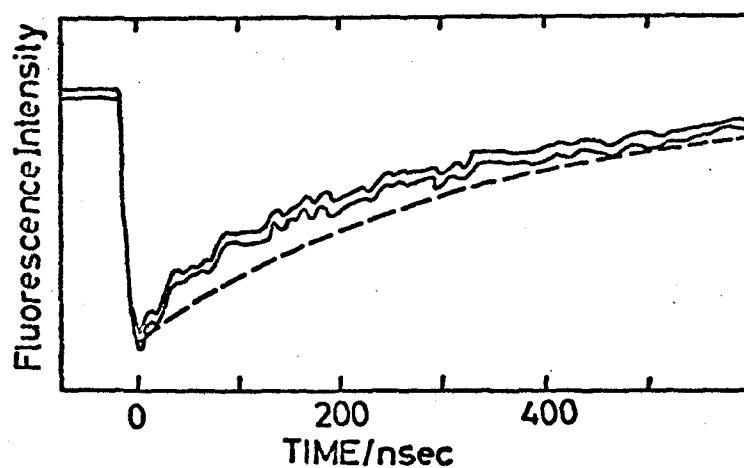


Fig.3-12. Observed non-exponential fluorescence decay curve
under focussed laser excitation.
..... single exponential function.

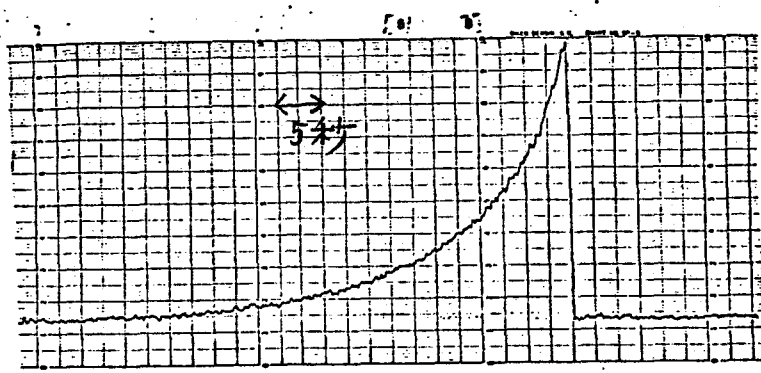


Fig.3-15. Observed non-exponential phosphorescence decay curve under focussed laser excitation.

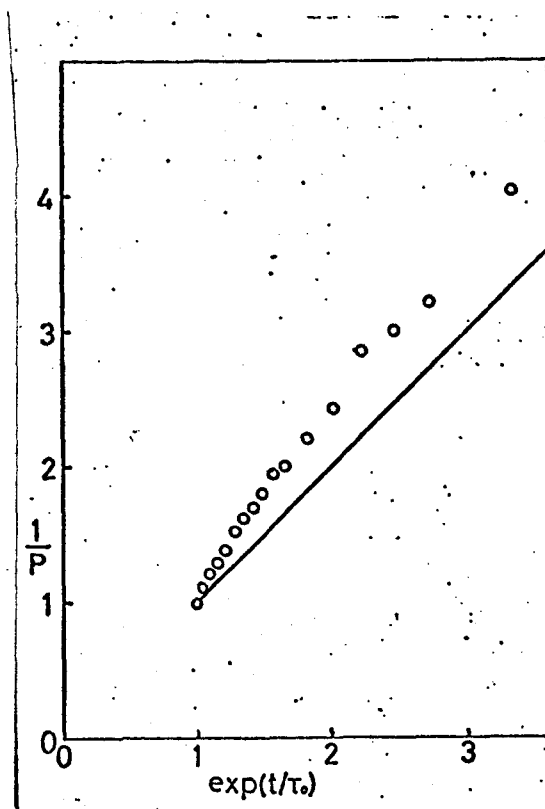


Fig.3-16. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of observed phosphorescence decay curve (Fig.8).

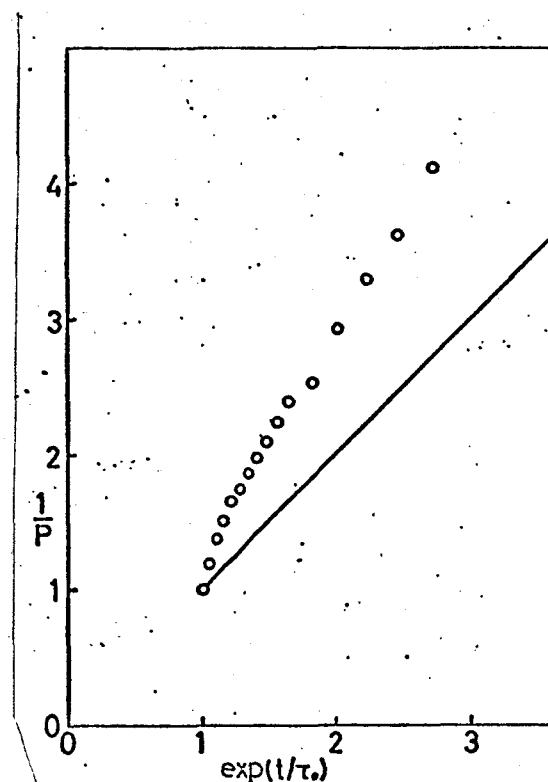


Fig.3-13. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots, which was obtained by averaging ten observations in pyrene-toluene system.

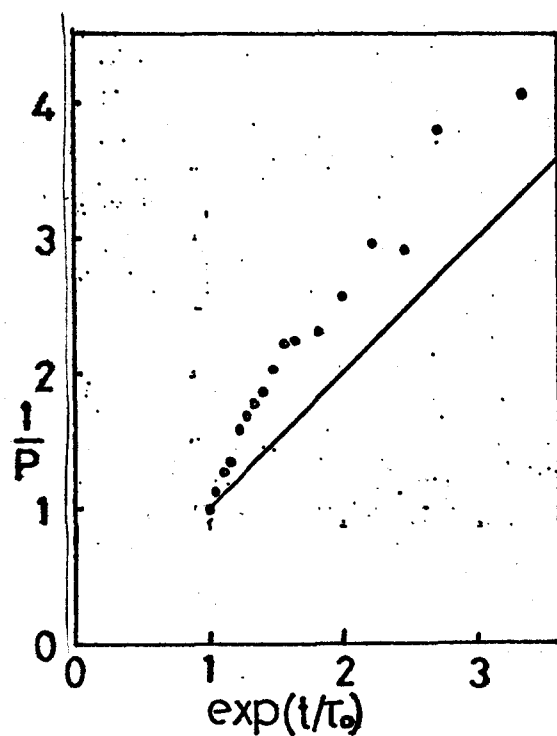


Fig.3-14. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of pyrene-dibutylether system.

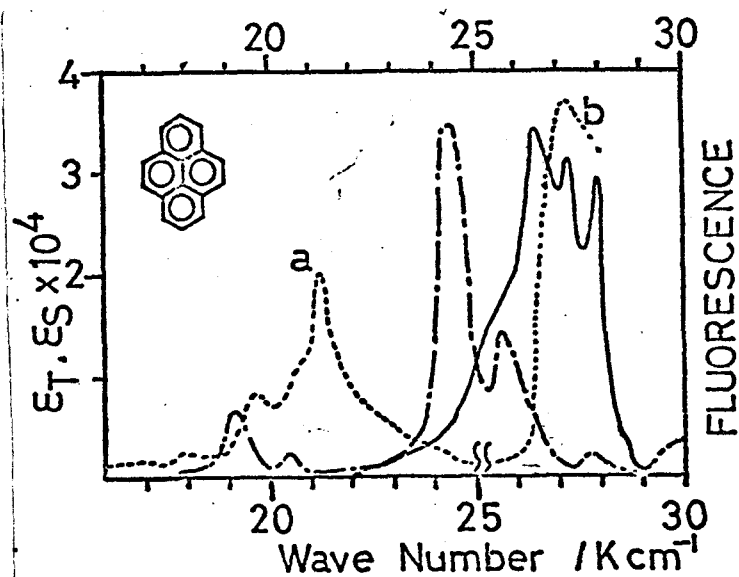


Fig.3-17 Fluorescence and absorption spectra of pyrene.

- a) $S_n + S_1$ absorption spectra from ref. 30,
- b) $S_n + S_1$ absorption spectra from ref. 31,
normalized by part a),
- c) - - - $T_n + T_1$ absorption spectra,
— fluorescence spectra.

- 1) N. Nakashima, N. Mataga, C. Yamanaka, R. Ide and S. Misumi, Chem. Phys. Lett., 18, 386 (1973).
- 2) P. P. Sorokin, et al., IBM J. Res. Developm, 10, 401 (1966).
- 3) F. P. Schäfer, W. Schmidt and J. Voltze, Appl. Phys. Lett., 9, 179 (1966).
- 4) F. P. Schäfer, Angew. Chem. internat. Edit. 9, (1970) 9.
- 5) M. Bass, T. F. Deutsch and M. J. Weber, in : Lasers, Vol.3, eds. A. K. Levine and A. J. Demaria (Dekker, New York, 1971), p269-345.
- 6) C. V. Shank, A. Dienes; A. M Trozzolo and J. A. Myer Appl. Phys. Lett., 16, 405 (1970); A. Dienes, C. V. Shank and A. M. Trozzolo, Appl. Phys. Lett., 17, 189 (1970).
- 7) T. Kindt, E. Lippert and W. Rapp, Z. Naturforsch., 27, 1371 (1972).
- 8) A. V. Aristov and V. A. Kuzin, Opt. Spectry. (USSR) (English translation) 31, 57 (1972).
- 9) T. Okada, F. Fujita, M. Kubota, S. Masaki, N. Mataga, I. Ide, Y. Sakata and S. Misumi, Chem. Phys. Lett., 14, 563 (1972).
- 10) H. E. Lessing W. Rapp and E. Lippert, Chem. Phys. Lett., 7, 247 (1970); M. R. Topp, P. M. Rentzpis and R. P. Jones, Chem. Phys. Lett., 9, 1 (1971); A. V. Aristov, N. G. Bakhshiev, V. A. Kuzin and I. V. Piterskaya, Opt. Spectry. (USSR) (English translation) 30, 75 (1971).
- 11) B. Gronau, E. Lippert and W. Rapp, Ber. Bunsenges, Physik. Chem. 76, 437 (1972).
- 12) W. Rapp, and E. Lippert, Z. Physik. Chem. N. F., 69, 153 (1970).

- 13) T. Shida and W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 236 (1966).
- 14) K. H. J. Buschow, J. Dieleman and G. J. Hoijsink, J. Chem. Phys. 42, 1933 (1965).
- 15) M. Ottolenghi, Account, Chem. Res., 6, 153 (1973); H. Masuhara, N. Tsujino, and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1088 (1973).
- 16) N. A. Tolstoi and A. P. Abramov, et al., Opt. Spect. 19, 461 (1965), 20, 187, 272, (1966), 21, 100 (1966) Soviet Physics Solid State. 9, 1516 (1968).
- 17) N. A. Tolstoi and A. P. Abramov, Soviet Physics Solid State, 9, 255 (1967).
- 18) A. Bergman, M. Leviene and J. Jortner Phys. Rev. Lett., 10, 593 (1967).
- 19) A. Inoue, K. Yoshihara and S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1973 (1972).
- 20) Th. Forster, Ann, Phys., 2, 55 (1948); Z. Naturforsch., 49, 321 (1949).
- 21) S. D. Babenko, V. A. Benderskii, V. I. Gol'danskii A. G. Lavruskko and V. P. Tychinskii, Chem. Phys. Lett., 8, 598 (1971); Phys. Stat. Solodi., b45 91 (1971).
- 22) T. Kobayashi and S. Nagakura, Mol. Phys. 23, 1212 (1972); ibid., 24, 695 (1972).
- 23) N. Mataga and T. Kubota, "Molecular Interactions and Electronic Spectra," Marcel-Dekker, New York (1970); M. Tomura, E. Ishiguro and N. Mataga, J. Phys. Soc. Japan, 22, 117 (1967).

- 24) R. G. Bennett and R. E. Kellogg, Progr. Reaction Kinetics 4, 215 (1967); R. G. Bennett, J. Chem. Phys., 41, 3047 (1964).
- 25) N. Mataga, H. Kobashi and T. Okada, Chem. Phys. Lett., 1, 133 (1967); J. Phys. Chem., 73, 370 (1969).
- 26) Th. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen," Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951, p.35.
- 27) H. Masuhara and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 43 (1972).
- 28) H. E. Lessing, E. Lippert and W. Rapp, Chem. Phys. Lett., 7, 247, (1970).
- 29) N. Nakashima, H. Mataga, C. Yamanaka, R. Ide and S. Misumi, *ibid.*, 18, 386 (1973).
- 30) M. F. M. Post, J. Langelear and J. D. W. Van Voorst, Chem. Phys. Lett., 10, 468 (1971).
- 31) Y. Nakato, N. Yamamoto and H. Tsubomura, Chem. Phys. Lett., 2, 57, (1968).
- 32) J. B. Birks, "Photo Physics of Aromatic Molecules", Jhon Wiley and Sons Inc., New York (1969).
- 33) A. Müller and U. Sommer, Ber. Bunsenges. Physik, Chem., 73, 819, (1969).
- 34) M. A. Slifkin and A. O. Al-Chalabi, Chem. Phys. Lett., 18, 176 (1973).
- 35) B. A. Baldwin and H. L. Offen, J. Chem. Phys., 46, 4509 (1967).
- 36) R. E. Kellogg, J. Chem. Phys., 44, 3046 (1964).
- 37) U. Kume, unpublished results.

第4章 ピコ秒フトリシスの試み

§1 ピコ秒フトリシスの方法

溶媒の配向緩和や Internal conversion と競争する

非常に早い光化学素過程の研究には、短いパルス光源で

励起し 発光又は吸収の時間変化を追跡するのが最も有力な

手段と思われる。あまりに早くて 詳しい研究のできなから 効率の

よい 光化学反応の素過程も 調べる ことが できるようになると思

われるし、誘導放出 励起分子間相互作用等の有機

分子の非線形効果も新しい研究対象となるであろう。ピコ秒

領域では もはや電気回路の応答限界を越えているので

新しい測定手段によらなければならない。

光源としては モードロッキングレーザーで 測定系は 非線形

光学を駆使し 適当な光学回路で行う。ナノ秒(ns)フトリ

シスとピコ秒(ps)フトリシスの比較を表4-1に示す。基本的

な測定量としては 発光と吸収がある。ns領域で 発光を

測定するには 短いパルス光源と 高度な電子回路であった。(2章

§1 参照). 発光で PS 領域の緩和を測定するには 誘導

放出を使うと ある程度可能と思われる。基本的な考え方は

3章§1 で 示したように 誘導放出の速度定数を調節する

方法であり、¹⁾ 振動緩和と競争させた 例がある。^{2), 3)} 短寿命

中間体をつかめるには ns 領域では ns レーザーを励起光源とし、

モニター光としては パルス Xe ランプ等を 同期に測定するのが

一般的である。PS 領域では、モニター光として PS 連続光

が使える。これは、PS パルスを ⁴⁾ ガラス、⁵⁾ D₂O 等に集光してやると

自己位相変調 ⁶⁾ 又は 4光子 110x トリック相互作用 ⁷⁾ で 可視

から赤外 まで広げたスペクトルを得ることが出来る。実際に

Alfano らは 二のような方法で Inverse Raman 効果を測定

している。⁸⁾ 最近では、P.M. Rentzepis ⁹⁾ らが 溶媒和電子の

緩和過程を測定している。このような測定には 適当な

光学回路が必要である。遅延光学回路として エミロン格子が

最も便利である。又、Optical Kerr シャッターは セミコンダクタ

として種々の発光、モーター光の時間中等を決定するのに役立つ

であろう。二のように セミコンダクタ領域の測定に必要な技術は

1971 ~ 1972 年の頃にほとんどが開発され、今後の応用が

期待されていると云うのである。

種々の非線形効果を使うので、励起光が不安定で、例へば

20% の変動があっても、測定系のミカトルの変動は数倍程度

になる可能性がある。従って、今必要なのは安定でかつ種々

の非線形効果を起こすのに充分な出力の強い励起光である。

測定系では寿命の長い各種中間体が発生するので

モードロックされたパルス列は使わずに単一パルス

パルスを使う必要がある。二のようなわけで、励起光

としてはモードロックされたパルス列の中からポッケル

セルで一本取り出し、それを増幅して使うことになる。

III) モードロックレーザーの調整

日本電子社製のモードロックルビーレーザーを改良した。

固体レーザーのモードロックは自然放出のノイズの高い

ものが非線形媒質である色素(DYE)¹²⁾を透過し

増やされる過程と考えることが出来るから¹¹⁾、原理的に

入力パワーは発振の閾値を大きく越えない方がよい。

実際に、安定なパルス列が得られるのは閾値の

入力エネルギーを0.5%越えない時のみであった。全出力

は300mJ、パルス列の包絡線は半値中約150nsであった。

共振器長1.5m、色素の透過率は65%程度である。

レンズ系は $f=200\text{mm}$ を使っているが、発振したビームをレンズで

集光した時、ビームがその焦点に集光されるように調節した。

12)

Mack らが使用している共振器のようにルビーロッド、レンズ系、色素

セル、ミラーをそれぞれ分離しておくこと 図(4-1)(a) に示すように

Two photon fluorescence (ロータミン64) は、これらの反射による

13)

143

強いサテライトハोलスの存在を示した。これは色素セルの角度に

それ程大きく依存せず Brewster 角においても完全に取り除く

ことができなかった。レンズ, 色素セル, 100% 反射ミラーを一体

にした共振器に改良するとはいじめて図(4-1)(b)に示すような

一本のハोलスになった。もとのハोलスカカウス型であると

仮定してこの2光子発光の pattern からハोलス幅を決めると

30 ± 5 ps が得られた。改良前のハोलスカ 22 ps であったのに

このように広がったのはレンズ表面の反射がその部分に重なる

ためと思われる。コントラスト比が理論よりも低い値(1.7:1)

14)

を示したのは、本質的に距離分解能が小さいことと共振

器内にレーザー光が帰って来ないように完全に光路を一致させていな

いためであらう。このハोलスをポッケルセルを通し増巾用ロッド

を2回通すと、得られた $6943 \text{ \AA}$ の単一ハोलスは $1 \text{ mJ} \sim 100 \text{ mJ}$

のエネルギーを持っていった。これを KDP を通しプリズムで分光

し $3472 \text{ \AA}$ を励起光とした。これら装置のブロック図を図(4-2)に示した。

バイポーラー フォトダイオード HTV R617 (SI), テクトロ 475
 オシロスコープで ns 領域の寿命の測定をした。その結果
 を図 (4-3) に示した。HTV R617 の応答時間は $1ns$ 以下
 とされているから 帯域中の高いオシロスコープを使えば $1ns$ まで
 分解能は上がると思われる。今までの ns 領域の蛍光寿命
 測定では、光源の中が $1ns$ 以下のものがないと、検出系の
 分解能を $1ns$ 領域まで上げることは特殊な工夫が必要
 であつた。実際には $1ns$ 領域の蛍光の時間変
 化の測定は困難であつたが、このモードロックレーザーとの
 組合せの方法で可能になるとと思われる。ここで測定した
 シアントリルの場合、その蛍光は $400 \sim 500nm$ 付近であるが、
 これを SI 感度のフォトダイオードで検出した時、 $Volts$ 単位の
 出力が得られた。従つて、 SI 感度のものを用いれば、
 この領域の蛍光寿命は かなり弱いものまで $1ns$ 領域まで 直接
 測定できることを示している。

ピコ秒連続光は増巾した単一パルス を $20cm$ の D_2O セルに通すことによつて
 分光器の写真乾板に充分測定可能な強度で得られた。

9.2. ジアントリルの励起状態の研究

9,9'-ジアントリルの励起状態は 溶媒を極性の高いものにすると、分子内で電子が移動した状態になることが知られている。この電子移動状態について Schneider は単一の¹⁵⁾状態を考えている。Kosower は二つの¹⁶⁾状態を考えている。しかし、蛍光スペクトルだけでは測定されておらず、その励起状態における電子移動状態が実際にどのような状態なのか、又その動的挙動等については不明である。ここでは、電子移動状態の吸収を測定しアントラセニンの相互作用からその状態に及ぼす影響について調べることを目的にしている。

(i) 9,9'-ジアントリルの合成

¹⁷⁾
A. Magnus の方法により合成した。無水酢酸で 2-3 回再結晶し、ベンゼン溶液でカラム精製した。

	C	H	mp.
分析	計算 94.88	4.99	文献値 323°C
	実験値 95.07	5.12	実験値 312°C

溶媒のヘキサンは和光スホトロ級, エタールは和光特級である。

ii) 蛍光寿命の測定

東芝色ガラスフィルター VV40, UV39 を使っている。図(4-3)に示すようにヘキサンの蛍光寿命は 8ns で単純指数関数的減衰を示した。エタール中では立ち上りは ns 以下であるが減衰は非指数関数的であった。エタール中での電子状態はほぼ電子移動状態を示しているので、電子移動状態の蛍光を測定しているものとする。(a) 電子移動状態になるのは ns 以下である。恐らく、溶媒の配向緩和時間と同程度であると思われる。

(b) 電子移動状態は単一ではない。以上のことを示している可能性はある。詳しい研究を現在進めている。

表 4-1,

FLASH PHOTOLYSIS

NANOSEC (10^{-9} SEC)	PICOSEC (10^{-12} SEC)
LASER FLASH + ELECTRONIC CIRCUIT	MODE LOCKED LASER + NONLINEAR OPTICS
FLUORESCENCE FROM RELAXED STATE	INDUCED EMISSION FROM NON RELAXED STATE
NSEC INTERMEDIATE SPECIES EXCITING LIGHT LASER PROBE (XE PLASMA SPARK	PICOSEC INTERMEDIATE SPECIES EXCITING LIGHT LASER 2ω PROBE ω (SFM. RAMMAN) TPA AND TPF RECOVERY OF ABSORPTION

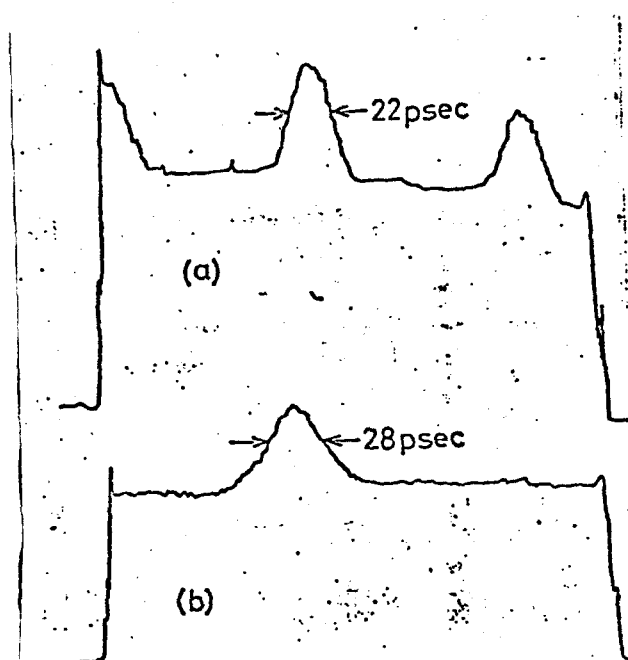


Fig.4-1 Microdensitometer traces of two photon fluorescence of pulse train from ruby laser.

(a) mode-locked with a brewster angle dye cell.

(b) mode-locked with a 1 mm contact dye cell.

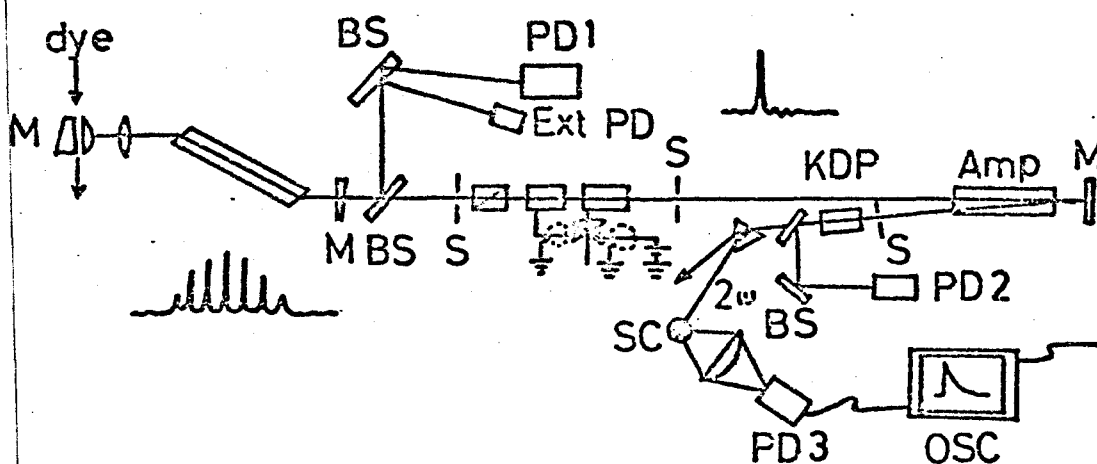


Fig.4-2 Experimental arrangement used for fluorescence measurements in ns region.



Fig.4-3 Oscilloscope traces of fluorescence decay curves of 9-9'-dianthryl, (a) in n-hexane, (b) in ethylalcohol.

- 1) A. V. Aristov, N. G. Bakhshiev, V. A. Kuzin and I. B. Piterskaya, Opt. Spectry. (USSR) (English translation) 30, 75 (1971); B. Gronaw, E. Lippert and W. Rapp. Ber Bunsenges. Physik. Chem., 76, 437 (1972); T. Kindt, E. Lippert and W. Rapp. Z. Naturforsch., 279, 1371 (1972); N. Nakashima, N. Mataga, C. Yananaka, R. Ide and S. Misumi, Chem. Phys. Lett., 18, 386 (1973).
- 2) M. R. Topp, P. M. Rentzepis and R. P. Jones., Chem. Phys. Lett., 9, 1 (1971).
- 3) D. Ricard, W. H. Lowdermirk and J. Duwing., Chem. Phys. Lett., 16, 617 (1972).
- 4) R. R. Alfano and S. L. Shapiro, Phys. Rev. Lett., 24, 532 (1970).
- 5) W. Wernecke, A. Lau, M. Pfeiffer, K. Lenz, H. J. Weigmann and C. D. Thy, Opt. Commun., 4, 413 (1972).
- 6) F. Shimizu, Phys. Rev. Lett., 19, 1097 (1967).
- 7) A. Penkofer, A. Lanbureau and W. Keiser, Phys. Rev. Lett., 31, 863 (1973).
- 8) R. R. Alfano and S. L. Shapiro, Chem. Phys. Lett., 8, 631 (1971).
- 9) P. M. Rentzepis, R. P. Jones and J. Jortner, J. Chem. Phys. 59, 766 (1973).
- 10) M. A. Duguay and J. W. Hansen, Appl. Phys. Lett., 15, 192 (1969).

- 11) P. G. Kryukov and V. S. Letokhov, IEEE J. Quant. Electronics, QE-8, 782 (1972).
- 12) M. E. Mack, IEEE J. Quant. Electronics, QE-5, 470 (1969).
- 13) T. Sasaki and C. Yamanaka, Japan J. Appl. Phys., 9, 228 (1970).
M. A. Duguay and A. T. Mattick, Appl. Opt., 10, 2162 (1971).
- 14) M. A. Duguay, J. W. Hansen and S. L. Shapiro, IEEE J Quant. Electronics QE-6, 725 (1970).
- 15) F. Schneider and E. Lippert, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 72, 1155 (1968), *ibid.*, 74, 624 (1970).
- 16) E. M. Kosower and K. Tanizawa, Chem. Phys. Lett., 16, 419 (1972).
- 17) A. Magnus, H. Hartmann and F. Becker, Z. Phys. Chem., 197, 75 (1951).

448
150

第5章 結論

2~4章で得られた結論をまとめる。

1. 時間分割蛍光スペクトルを測定する装置を製作した。

繰返し N_2 レーザーと Bennett 型の光電子増倍管を組合せた。

その結果、波長を固定すればその波長の蛍光の時間変化が、

時間を固定すればその時間での時間分割蛍光スペクトルが

レコーダー上に描かすことができた。時間分解能は数十ナ秒である。

2. P-N,N-ニメチルアミノベンゾトリルの低温に於ける時間分割蛍

光スペクトルの測定から、この分子の励起状態で極性の強い F_a レベル

は、溶媒の配向緩和により安定化して出現することを直接的に

示した。この分子は、溶液中基状態では二量体を形成

しないが励起状態では、同種、異種分子間で静電相互作用

によるルーズな会合体を形成する。従って、これを観測した

溶媒の緩和過程は、一つ、一つ分子が不連続に吸着し安定

化する過程であることを示唆している。シクロヘキサンマトリックス

中では、静電相互作用によって安定化された Dimer の形成が観測された。

3. テトラシアノベンゼン (TCNB) - トルエン 電荷移動錯体系で

励起 F.C. 状態から 励起平衡状態に至るまでの緩和過程を

はじめて、直接的にとらえた。147°K のトルエンのガラス状態における

時間分割 蛍光スペクトルは 時間とともに長波長側に移動し

形も弱く変化した。各波長における 蛍光の時間変化は、長波長側

になる程、遅く立ち上り 遅く減衰した。これは、単純な 溶媒の配向緩和

物の式で ほぼ 解析できた。結晶中でも スペクトルの 時間依存性が見られた。

これは、結晶の格子欠陥が原因ではないかと思われる。

4. セレン - ニトリブチルアミン (TBA) 系 Exciplex の生成分解過程

を調べた。生成過程は 拡散律速よりも速く、Exciplex の生成

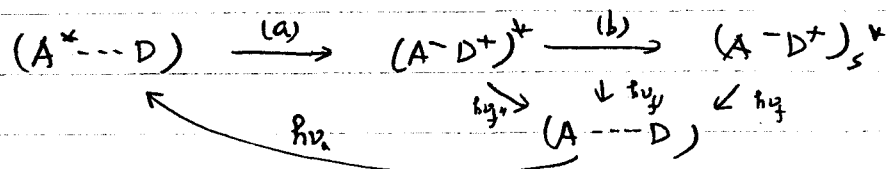
の律速段階は 電荷移動過程であることが推定された。無極性

溶媒中で 異常に早い逆反応の過程が見出された。

TBA 等のアミンを溶媒とした 2 成分系における 時間分割 蛍光スペクトル

を測定した結果. Encounter Complex ($A^* \cdots D$) から Exciplex

の生成過程は 次のようにかけることが示された。



(a) は電子移動と振動緩和の過程である、従って $(A^- D^+)^*$ は

溶媒の配向に関し非緩和状態である。(b) は溶媒の配向緩和

過程である。 $(A^- D^+)_s^*$ は流動性溶媒中における励起平衡状

態である。(a) の過程は、基底状態で定めた A, D の相対

的配置におこっている。(a) の過程で電子移動でなかった

然 D 10P でも (b) の過程で $A^* \cdots D$ は新しい配置がとれて電子移動

が可能になる。即ち、Exciplex が新しい域で観測されるのである。

尚、 $(A^- D^+)^*$, $(A^- D^+)_s^*$ は いずれも接触イオンペア状態であると思われる。

5. 分子内 Exciplex レーザー. p -(9'-アントリル)-N,N-ジメチルアニリン

からレーザー発振を得た。閾値の溶媒効果, 高密度励起の時の

蛍光スハットル等から、色素レーザー発振の利得1割数に励起2分子

間消光の過程を考慮すべきを提案した。

$$G(\nu) = N_{S_1} \sigma_{S_1}^e(\nu) - N_{S_0} \sigma_{S_0}^a(\nu) - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(\nu) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(\nu) - N_{S_1}^2 \sigma_{S_1}^a - N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^a.$$

レーザ発振波長の濃度効果で従来の結果とは逆の短波長シフトを観測した。これを溶媒の配向緩和と誘導放出が競争した結果であると解釈した。一般に、このような誘導放出と競争工法は、早い無輻射遷移の研究に役立つと思われる。

6. 同種励起分子間2分子消光, この消光は Förster の機構である。双極子-双極子相互作用によるものであることを証明した。分子が固定されている時、励起2分子間消光が起こり、励起分子の減衰は次のようになるはずである。

$$1/P(t) = \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \exp(2\gamma P(t) \sqrt{\frac{t}{\tau_0}}).$$

実際は、これの励起一重項間2分子消光、及び重水素左ナントレシの最低三重項間2分子消光が、この減衰関数と一致することが確かめられた。

7. ピコ秒 (ps) フォトリシスの準備, モードロッキングレーザー

レーザを調節し、パルス巾 約30ps 1本あたり 1mJ のパルス列

を得た。ポッケルセルを通し 1% にし。増巾ロッドを

2回通すことにより、出力 1~100 mJ のシングルパルスを得た。

KDPを通し 3472 Å をプリズムで取り出し励起光とした。バイポーラ-

ーフォトダイオードでセアントリルの蛍光寿命を測定した。1ms 以上

の寿命の直接測定が可能となった。6943 Å を励起光として

20cm の D₂O セルを通すと指向性のあるピコ秒連続光が得られた。

発表論文

- 1) Mechanism of Photodissociation of Hydroquinon Derivatives.
H. Yamada, N. Nakashima and H. Tsubomura, J. Phys. Chem., 74, 2897 (1970).
- 2) Measurement of Fluorescence Lifetime in Nanosecond Region by Employing UV-N₂ Laser.
N. Nakashima, Y. Mzumoto, M. Tanaka and C. Yamanaka, Technol. Rep. Osaka Univ., 20, 657 (1970).
- 3) Time-Resolved Fluorescence Spectra of s-Tetracyanobenzene-Toluene Complex. K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Chem. Phys. Lett., 8, 108 (1971).
- 4) Time-Resolved Fluorescence Studies on Charge Transfer Interactions in 1,2,4,5-Tetracyanobenzene-Toluene Complex. K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3287 (1971).
- 5) Time-Resolved Fluorescence Studies on Exciplexes.
N. Nakashima, N. Mataga, F. Ushio and C. Yamanaka, Z. Phys. Chem. N. F., 79, 150 (1972).
- 6) Time-Resolved Fluorescence Studies on the Formation and Decomposition Processes of the Aromatic Hydrocarbon-Aliphatic Amine Exciplex in Solution. N. Nakashima, N. Mataga and C. Yamanaka, Internat. J. Chem. Kinetics, 5, 833 (1973).
- 7) Intermolecular Exciplex Laser. N. Nakashima, N. Mataga, C. Yamanaka, R. Ide and S. Misumi, Chem. Phys. Lett., 18, 386 (1973).

- 8) Time-Resolved Fluorescence Studies on the Dual Fluorescence Process of p-(N,N-dimethylamino)-benzonitril.
N. Nakashima, A. Inoue, N. Mataga and C. Yamanaka,
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2288 (1973).
- 9) Molecular Interactions of p-(N,N-dimethylamino)-benzonitril
Electrostatic Self-Complex and Hetero-Complex Formation in
the Ground and Excited States. N. Nakashima and N. Mataga,
Bull. Chem. Soc. Japan, in press.

謝

辞

本研究をまとめるにあたり 終始御指導、御鞭撻をいただいた
いた 大阪大学基礎工学部 又賀 昇教授、大阪大学工学部
山中千代衛教授に 深く感謝致します。

毎日の実験の中で 適切な御指導 御助言を いただいた
大阪大学基礎工学部 岡田 正 助手、同 増原 宏 助手をはじめ
又賀研、坪村研 の皆様に 御礼申し上げます。

N₂ レーザーの製作に関し 御指導 御協力を いただいた
水本 洋一氏、田中 穂氏、又、モードロッキングレーザー等 レーザー
の最先端の技術を 御指導 いただいた、終始議論を いた
大阪大学工学部 佐々木孝友助手、同 吉田国男助手
をはじめ、山中研究室の皆様に 御礼申し上げます。

P-(9-アントリル)-N,N-ニメチルアニリンを いた 大阪大学産研
三角研究室に 感謝します。

低温の時間分割 蛍光スペクトルの測定に関し 御指導 御協
いた 江川 啓一氏に 感謝します。

実際の実験で 御協力 いた 潮 房夫氏、井上英利氏
久米裕二氏、村川 昌道氏に 御礼申し上げます。

最後であります、レーザーの化学への応用に興味を示され 最初に
このような研究の示唆を与えていただきましたが 研究半ばにして
御逝去されました 大阪大学工学部、山口元太郎 助教授の御冥福を
心から 御祈り致します。