

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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ふこととなる。

と考えられるが、それに対し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。

一般に二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、周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 $10^{-13} \sim 10^{-11}$ 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 の問題であろう。ここで、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、適当な条件を作ることはできると 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 1/e 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 $\tau_f \ll \tau_R$ となり 蛍光は溶媒の配向に關して 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 光ホールスで励起すると はじめは 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。Bakshiev³⁾の 溶媒の配向緩和の理論

との比較が行なわれた。

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

型の光電子増倍管の組合せで実現された。

弱い電荷移動錯体, Exciplex 等の系では、光励起による

大きく電子構造が変化するので上記のような方法による

励起状態の緩和過程の研究が可能となる。Mulliken の理

論⁴⁾によれば、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、光励起による作られた

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⁾

基在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はとら

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

6) だけであり、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。

オズでは、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. 二のような現象は ns~ps 領域の

フトリニスでは避けることの出来ない問題であり. 実体を

明らかにしておくことは重要である. 特に ps フトリニス

では いつでも起る可能性を持っているか. 逆にこれらをうまく

利用してはいじめて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中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、Ⅱ、Ⅲ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

等から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

今後が期待される分野である。第2章で測定したCT錯体、
11)

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フォトリスは励起光自身が数nsのパルス中を持ってゐる為、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. Pityerskaya, 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^{3章§2}が

知られている。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。又、^{2章§3)}

溶媒の配向緩和によつ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。その^{2章§2)}

蛍光寿命は波長とともに異なることが予想される。従つて

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。

(iii) 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 のハイルックスガラス管にアルミニウム
 の電極を取り付けた。充電コンデンサーはRG 8/μのケーブル
 を8本 太ぼねたもので 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。半値中

は $3 \sim 10 \text{ ns}$, τ_0 の値約 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中, τ_0 の値は一定となる。

一例を図(2-2)に示した。約 15 ns の重収率である。

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.)

パイードには 39 cm の 302 V ケーブルを接続し, 走行電子と
(4.5)

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

ハルツ発生器のトリガーにしている。このコイルで得られた

ハルツは立ち上り 50 ns で $+200 \text{ V}$ である。これを可変遅延線

($0 \sim 330 \text{ ns}$) を通し $1 \text{ G}58 \text{ P}$, 5687 を通した結果立ち上り 8 ns 中 20 ns

-450 V のハルツが得られた。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¹ 400E² ので、
キャップと放電管の間は 20m (400ns) 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 2ns 程度ある。サニフォルからの蛍光は分光器 (RM 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 "エレクトロニクスカード" 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中より広がりが見える。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 113113 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は

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ことは

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

ゲートホールスの立ち上りが $\sim 8\text{ns}$ 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プ(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テラワーに冷い窒素ガス

を流した。77°K に於ける測定は液体窒素を含むテラワー

にサンプルを浸して行った。

熱示差解析において HILIN, 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
HILIN	冷却	179 ± 1 ^{a)}	—	137 ± 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から結晶点かどうかわからない。

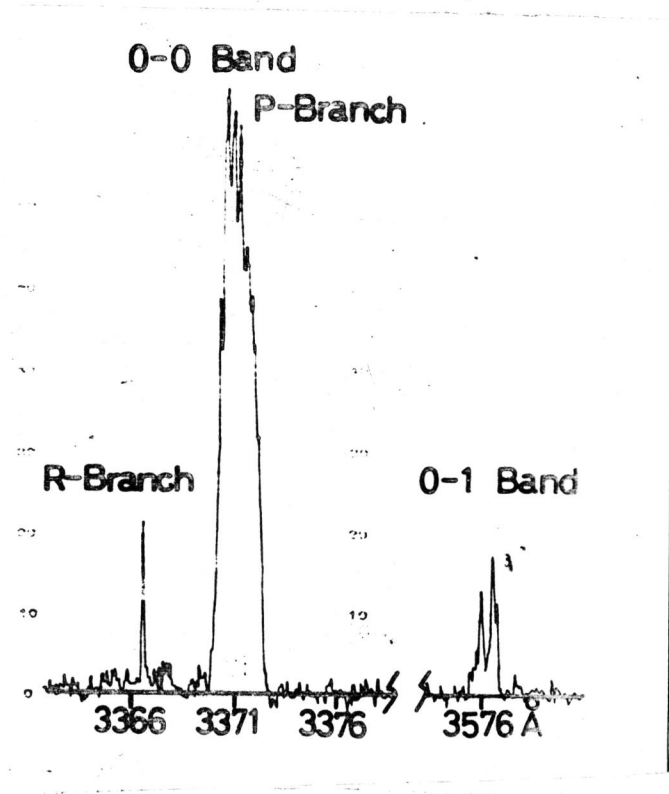


Fig.2-1 N₂ stimulated emission lines.

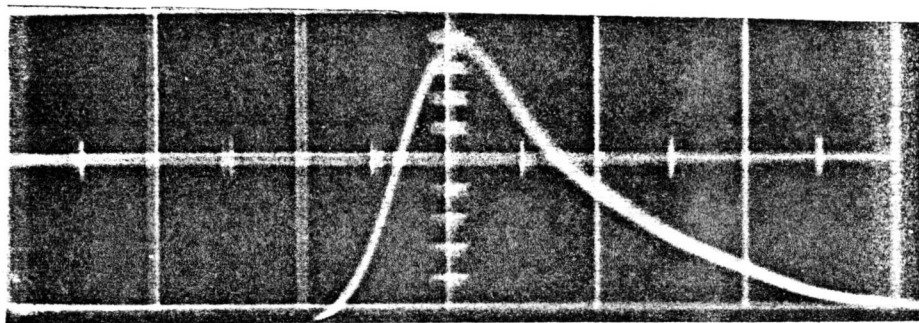


Fig.2-2 Oscilloscope trace of N₂ laser pulses.

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

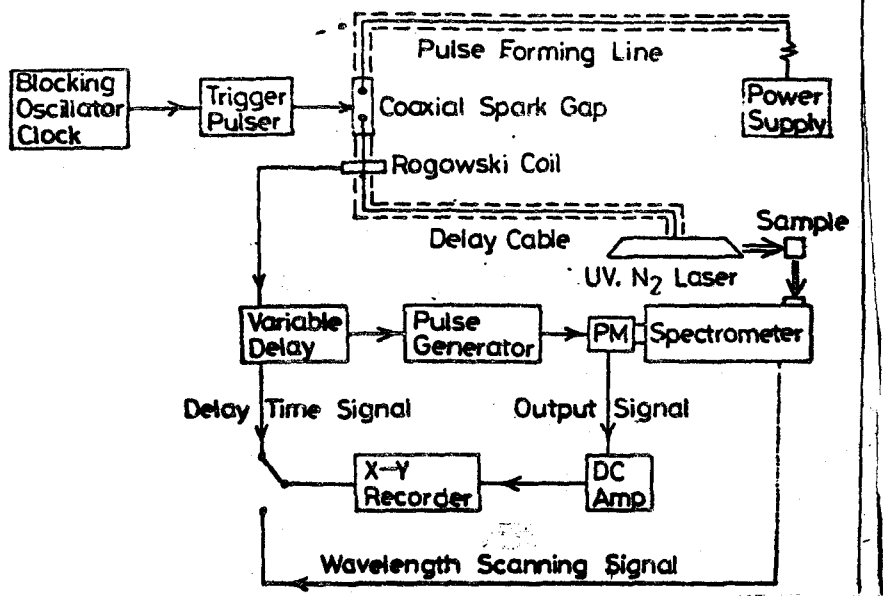


Fig.2-3 Schematic diagram of the apparatus.

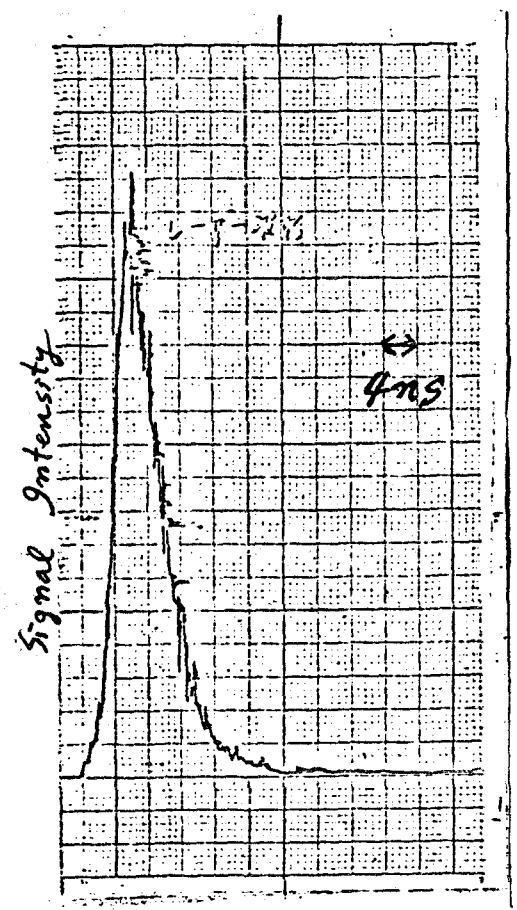


Fig.2-4 Chart record of laser light.

§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トリアル (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, フロロセオ

トリアル, α -キリシクロヘキサン 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

アミ基が 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オト

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

石英ディスク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 以下に下げないよう

注意した。吸収測定用セルは石英板でマイラーハロキンを

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

DMA BN (K and K) は実験結果 (b) ではエクロヘキサンから

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

から数回再結晶したものを、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 のエクロヘキサン, 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)

メチルエクロヘキサンはそのまま使った。メタノール, 700 cm^{-1} の

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) DMA BN の精製; 精製しない試料は $330\sim 360\text{cm}^{-1}$ 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

$10^{-5}M \sim 5 \times 10^{-3}M$ の濃度範囲で何ら吸収, 蛍光スプロクトルに

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 $330-360nm$ の吸収帯

はほとんど消失した。従って $330-360nm$ の吸収帯は水素結

合に関連した不純物であると推定できる。 F_b, F_a 蛍光帯は

DMABNの単独分子からの発光であって, $5 \times 10^{-3}M$ 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) 蛍光スプロクトルの温度依存性と時間分割蛍光スプロクトル。

DMABNは, 室温, MTHF 溶媒中で $365nm$ 付近に F_b 蛍光,

$425nm$ 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

を下け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。 $T_d = 2ms$ 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, $T_d = 7ms$ 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 帯が遅れ立ち上がるが両者

は同じ減衰を示し, 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。

(c) Excimer の生成の可能性; 使用したほとんどの溶媒中

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

依存性を示さないの7, 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。

H₂O, 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, 390 nm に新しい蛍光帯が出現し強くなる。 340 nm の

(F_D)

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 285 nm , 235 nm 以下が減少する。長波長部の $320 \pm 10 \text{ nm}$ のピークは F_D 帯の励起スペクトルのピークと一致する。以上の結果は, 基状態で会合体ができていることを示していると考えられる。これを \equiv では最小単位の Dimer

であるとした。

(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70%トルエン/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 $T_d \sim 10ns$ 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を観測された。

$77^\circ K$ 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⁾ で

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た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 分子による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 low 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。三メチルアミノ基とミアノ基が 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_D 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れば、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 上のようた 285nm のモノマーの吸収帯が分裂したものと

と考えるのは無理がある。240nm の吸収は短波長寄り。320nm の吸収は強寄り。

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_0 蛍光帯は

約 10ns で、ニニの考え方に矛盾しない。よって、ニニの 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。 γ -ヘキサ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 蛍光スペクトルが右から左にシフトするので、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 さんがすでに¹⁴⁾行っている。シクロヘキサニマトリックス

においても会合現象が見られた。しかし、この場合は

励起スホクトル、発光スホ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、

スホクトルシフトは $1=1$ 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。シクロヘキサニ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

スホ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⁾ La 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
が起るとする¹⁷⁾ 考え方は、周囲の極性分子が 1つ1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°C)

Solvent	ϵ (a) (\pm 2°C)	[DMABN] (M)	$\lambda_{\max}(F_B)$ (nm)	$\lambda_{\max}(F_A)$ (nm)
Toluene	2.379	5×10^{-5}	360 \pm 2	(c)
	(25)	1	360 \pm 5	428 \pm 2
Diethylether	4.335	5×10^{-5}	360 \pm 2	(c)
	(20)	2.5×10^{-1}	360 \pm 2	427 \pm 2
Tetrahydrofuran	7.58	2×10^{-5}	360 \pm 2	435 \pm 2
	(25)	2	(b)	460 \pm 2
Methanol	32.70	5×10^{-5}	(b)	480 \pm 2
	(25)	1	(b)	475 \pm 2
Acetonitrile	37.5	4×10^{-5}	(b)	475 \pm 2
	(20)	2	(b)	465 \pm 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
5x10 ⁻²	20±1	360±3	288±2
5x10 ⁻²	0±1	390±3	292±2
5x10 ⁻²	-17±1	430±3	297±2

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

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

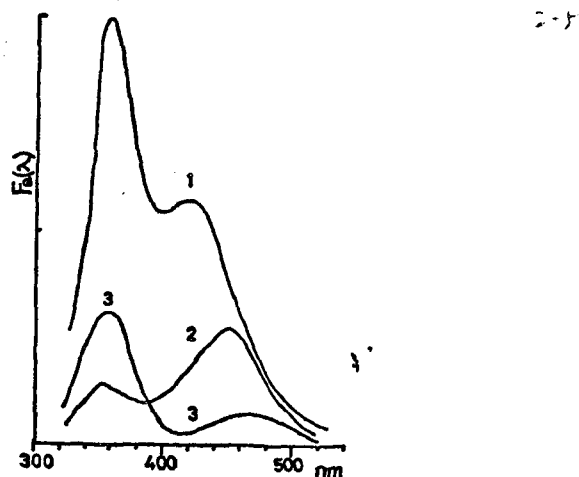


Fig. 2-5 | Fluorescence quantum spectra of DMABN in MTHF
at various temperatures. $\sim 10^{-3} M$
1: room temperature ($\sim 20^\circ C$), 2: $-50^\circ C$, 3: $-110^\circ C$

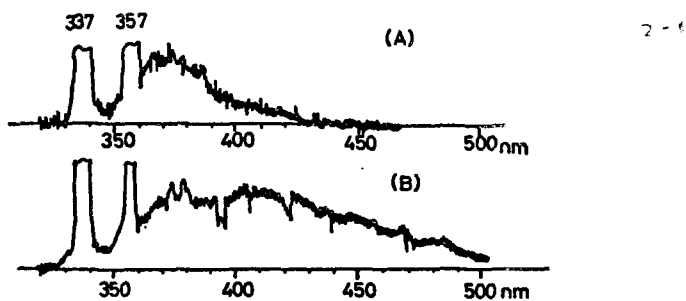


Fig. 2 6. Time-resolved fluorescence spectra of DMABN in
MTHF at $-115^\circ C$. $\sim 10^{-3} M$
(A) $T_d = 2.0$ ns, (B) $T_d = 7.0$ ns.
The spectra are not corrected, and the correction will shift
the F_a band to the longer wavelength side. The lines at
337 and 357 nm are due to the scattered exciting pulse.

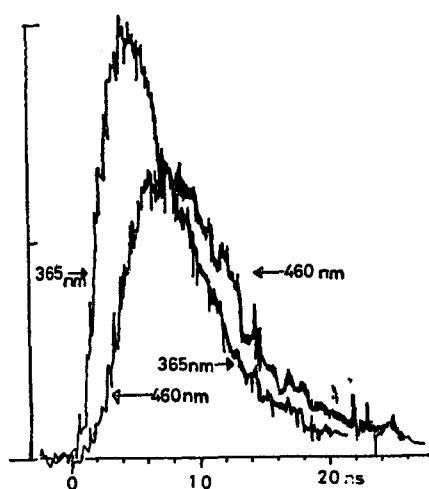


Fig. 2-7 Rise and decay curves of F_b and F_a bands.
 (It has been confirmed that the intensity of the scattered
 exciting pulse can be neglected at 365 nm.) $\sim 10^{-3}M$

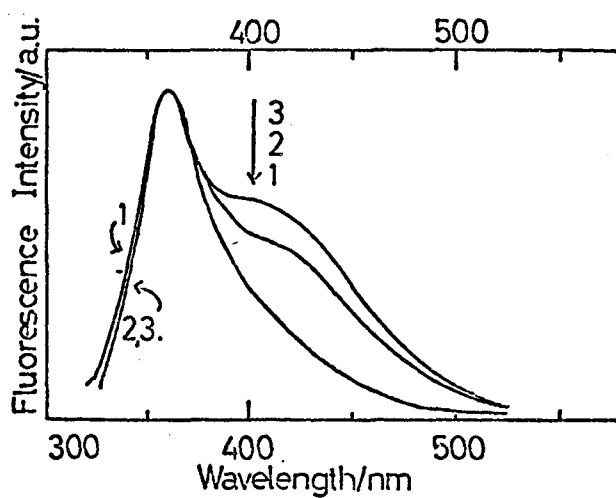


Fig. 2-8 Concentration effect on the fluorescence spectra
 of DMABN in diethylether. [DMABN]: 1. $5 \times 10^{-5}M$,
 2. $1 \times 10^{-1}M$, 3. $2.5 \times 10^{-1}M$. The spectra were corrected
 for the response of the entire analyzing system.

2-9

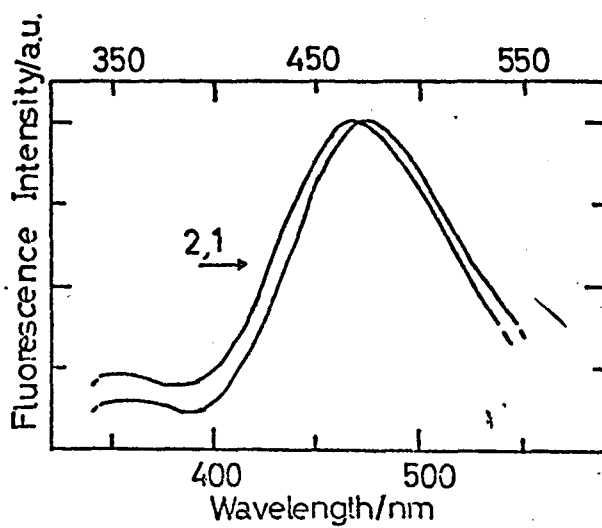


Fig.2-9 Concentration effect on the fluorescence spectra of DMABN in acetonitrile. [DMABN]: 1. 4×10^{-5} M, 2. 2 M. The spectra were corrected.

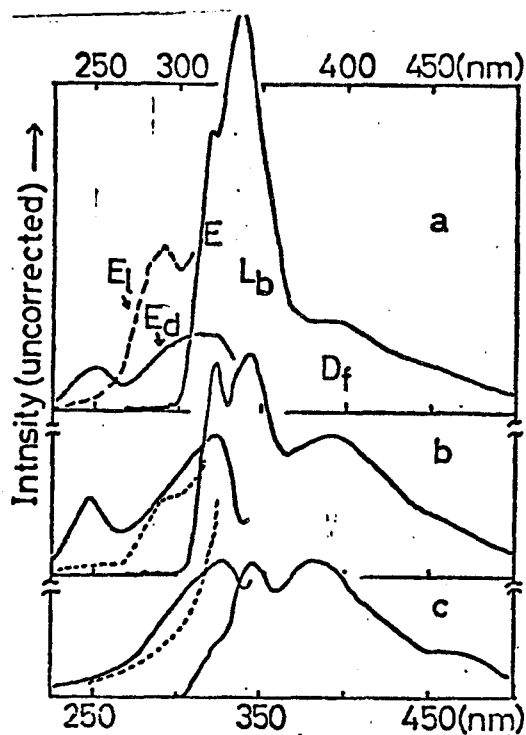


Fig.2-10 Concentration effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN in cyclohexane matrix at -45 ± 3 °C. [DMABN] : a. 5×10^{-5} M, b. 5×10^{-4} M, c. 5×10^{-3} M. E: exciting light. E_b: excitation spectra of F_b band. E_d: excitation spectra of F_d band.

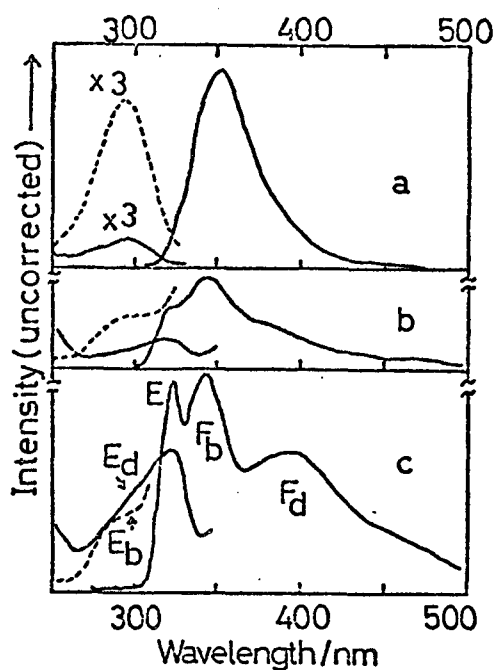


Fig.2-11 Temperature effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN in cyclohexane matrix.
 $[DMABN] = 5 \times 10^{-4} M$.
 a. 20 ± 3 °C, b. -24 ± 3 °C, c. -45 ± 3 °C.
 The meanings of E, E_b and E_d are the same as those in Fig.2-10 respectively.

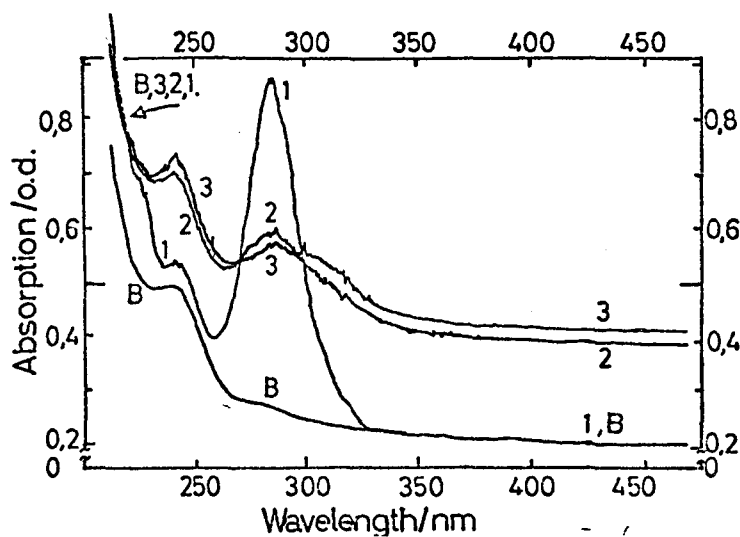


Fig.2-12 Absorption spectra of DMABN in cyclohexane matrix.
 Optical path 400 . B. Base line (absorbance of the dewar and cell containing cyclohexane only).
 $[DMABN] = 5 \times 10^{-4} M$.
 1. -20 °C, 2. -30 °C, 3. -46 °C,
 Because of the increase of scattering of light by the crystallization of cyclohexane, the base line is elevated at lower temperatures. However, it is elevated almost uniformly at all observed wavelengths.

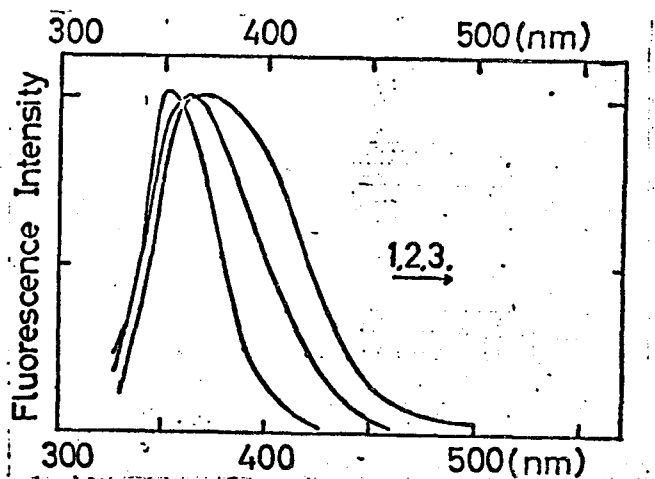


Fig.2-13 Effect of the addition of benzonitrile upon the fluorescence spectra of DMABN in methylcyclohexane. $[DMABN] = 2 \times 10^{-5} M$.

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

The spectra were corrected.

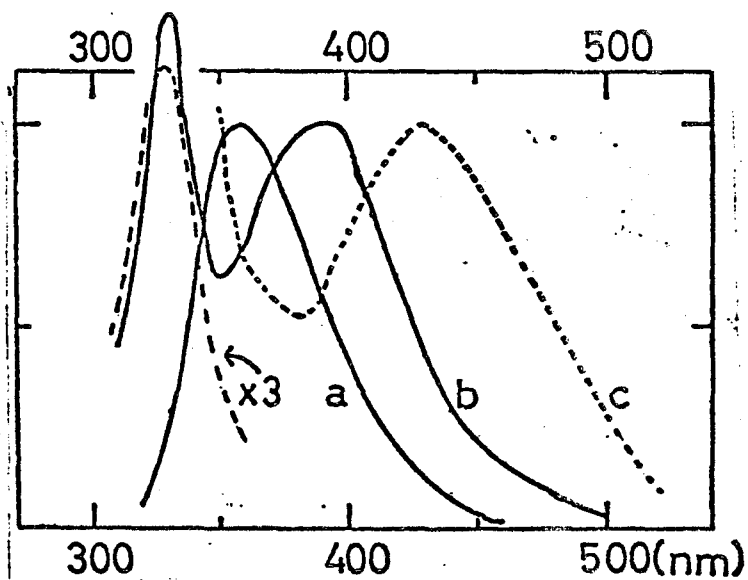


Fig.2-14 Fluorescence spectra of DAMBN-benzonitrile system in cyclohexane matrix. $[DMABN] = 2 \times 10^{-5} M$. $[benzonitrile] = 4.9 \times 10^{-2} M$.

- a. 20 °C, b. 0 1 °C, c. -17 2 °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 イ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たからである。

1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)-トリイン錯体は、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-トリインCT錯体のCT吸収から計算した蛍光の自然寿命
は約50nsであった。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、

これに従って、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 寿命 ナノ秒	図
室温	液体	510	X	(2-15)
260	"		"	
193	"	530	"	
183	過冷却液体	"	"	
150	"		"	
148	"		"	
146	"		"	(2-16)
138	ガラス		O	
133	"	435	"	
(77)	"	420	"	
113	"		"	(2-15)
137	結晶		" $\tau_p=2.2$ 納秒	
156	"		"	(2-15)
182	"		"	(2-17)
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 6000cm^{-1} と中が広くなる。

(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ぼ一定であり、各波長の寿命も約 100ns で一定であった。 $137\text{K}\sim 177\text{K}$ で、トルエンの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どこかで、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 147K 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が同程度となり励起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には形がかなり違う。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)

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 Bakshiev⁽⁶⁾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。

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

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

時間に終ってしまうと仮定すると、 $B(t)$ 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、 $\tau_F^0(177^{\circ}\text{K}) = 65\text{ns}$, $\tau_F^0(171^{\circ}\text{K}) = 70\text{ns}$ 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 の場合より大まかは

ないことを示している。ヒルイ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、 α -キシレン、 β -m-

キシ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、結晶になりにくいヒルイ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-ヒルイン系について $S_m \leftarrow S_1$

吸収の詳細な測定が行われた。それによれば、ヒルイン中

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 常温トルエン溶液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は、それは

溶液の配向緩和に関係なく起るようになる。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 溶液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 $(D_2^+A^-)$ の寿命の長い方が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^-) , ~50ns, 室温では Exciplex $(D_2^+A^-)$, ~100ns と考えると、100ns より長くなることはない。実験事実は表 2-5 からわかるように 100ns 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 147°K の $T_d=0\text{ ns}$ 以前

に終りしめて 溶媒の配向緩和だけを見ている可能性がある。

しかし、配向緩和だけでなく図 2-18 に見られる約 440nm の大きな

ストークシフトを説明するのは、トルエンの誘電率 $\epsilon^{20^\circ} = 2.38$ 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か、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 $B(\nu)$ 、量子収量 $\gamma(\nu)$ が変化する。 147°K に於ける

$D_2^+A^-$ の寿命は常温の $D_2^+A^-$ の寿命 100 ns より 2倍程度大きいと

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。定常ストークシフト $233^\circ\text{K} \rightarrow 243^\circ\text{K}$ では 435 nm の発光

ピークが 535 nm に変化するのが見られる。 147°K では $T_d=0$

は 430 nm 、 $T_d=118.5\text{ ns}$ は 530 nm 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 $D_2^+A^-$

錯体の螢光であると言えよう。 図(2-18), 図(2-21)

で得られた変化が $D^+A^- \rightarrow D_2^+A^-$ のときの過程を見てみるか

を知りたいには 各相での $S_m \leftarrow S_1$ 吸収スロクトルの時間

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

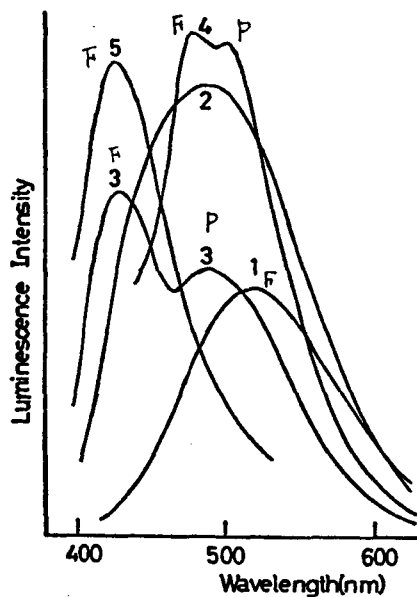


Fig.2-15 Luminescence spectra of TCNB-toluene system at various temperatures. [TCNB] = 10^{-3} M
 1. 260°K (liquid state), 2. 146°K (supercooled liquid state), 3. 113°K (glassy state), 4. 156°K (crystalline state)
 5. 189°K (liquid state)

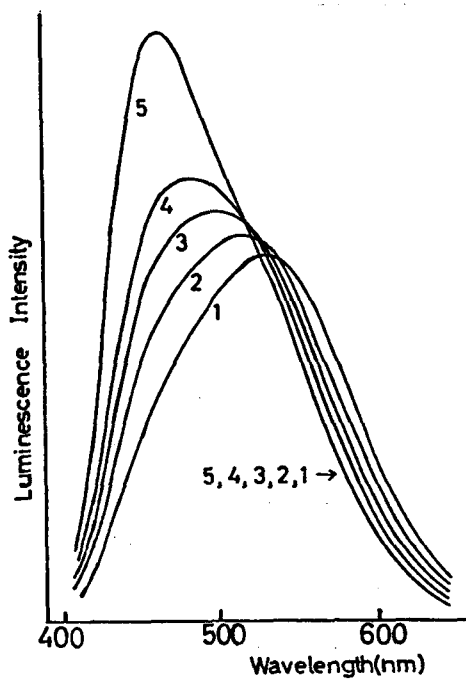


Fig.2-16 Spectral change in the temperature range 150—145°K.
 1-4: 150—147°K, 5: 145°K.

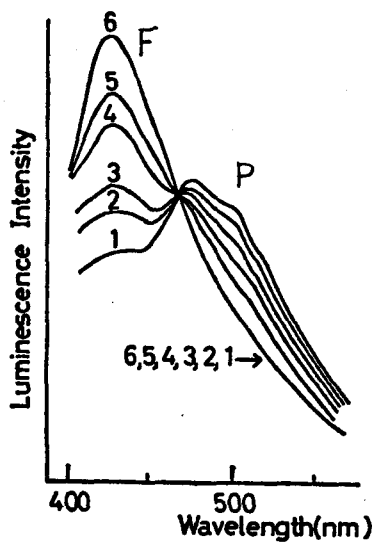


Fig.2-17 | Spectral change corresponding to the melting of the crystal.
1-3: 182-183°K, 4: 184°K, 5: 185°K, 6: 186°K.

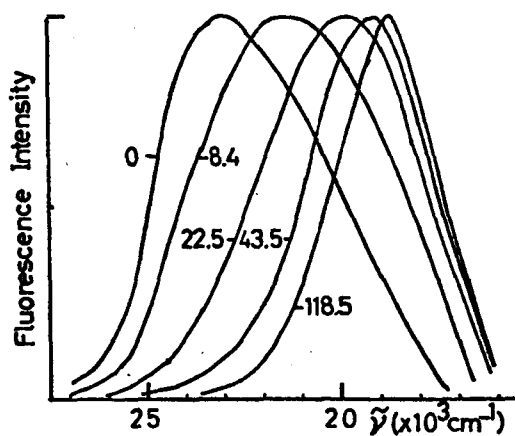


Fig.2-18 | Time-resolved CT fluorescence spectra of TCNB-toluene system in the supercooled liquid state at 147°K. Times indicated are in nsec after the rise of the laser pulse.

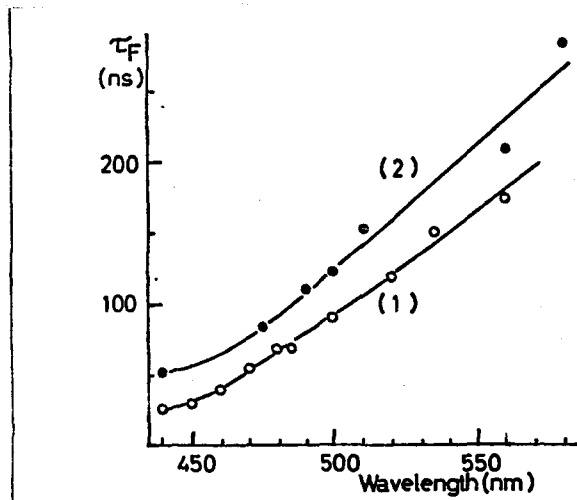


Fig.2-19 Wavelength-dependence of the fluorescence decay time in the supercooled liquid state.
1: 147°K, 2: 145°K

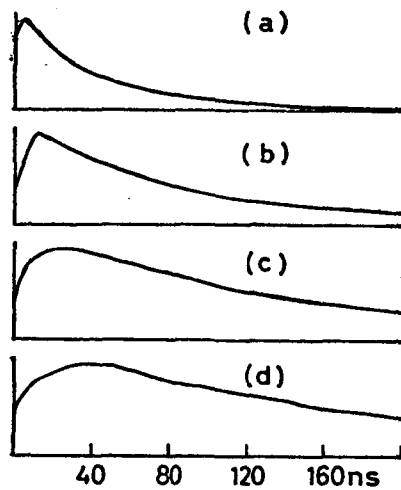
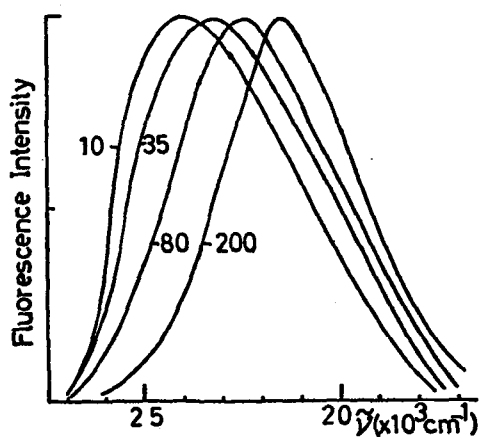
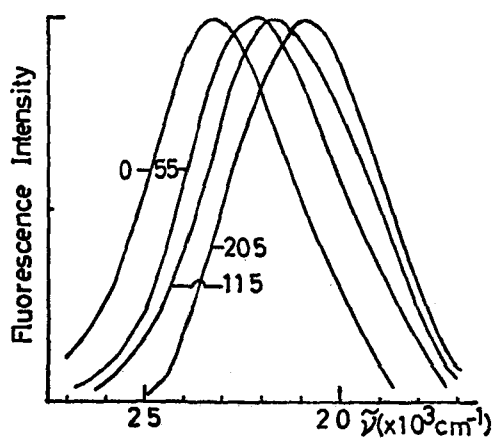


Fig.2-20 Rise and decay curves at several wavelengths of the fluorescence band at 147°K.
(a) 460 nm, (b) 500 nm, (c) 540 nm, (d) 580 nm



(a)



(b)

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

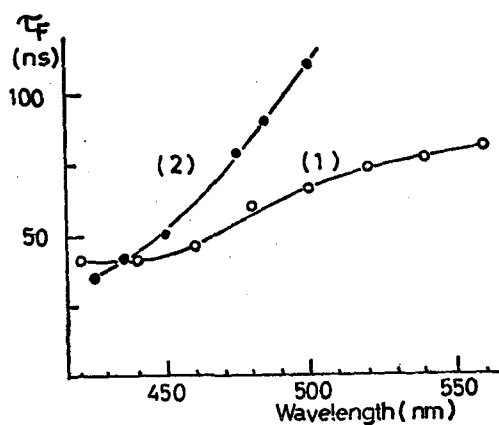


Fig. 2-22 Wavelength-dependence of the fluorescence decay time in the crystalline state.
1, 77°K; 2, 171°K

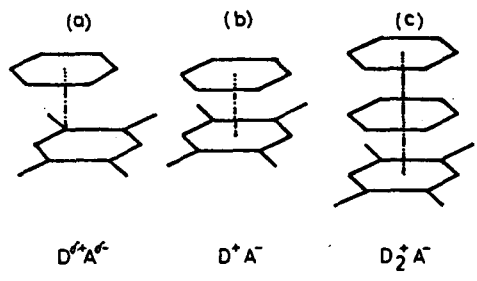


Fig. 2-23 Possible geometrical configuration of TCNB complex. (a) Ground and excited FC states; (b) fluorescent state in rigid solution; (c) fluorescent state in the case of TCNB-liquid donor two-component systems at room temperature.

§4. Exciplexの時間分割 蛍光スペクトルによる研究 (I)

20)

Exciplexの動的挙動及び構造の研究は数多くある。特に、

光ハイルスで励起し、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

29), 30).

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 どのた

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

31), 32), 33).

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

32).

遅いとされており、このような目的の研究には都合のよい系である。

そこで、ヒル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に示したものを使用した。

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),
 NN-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。樟脳¹で述べた熱示差解
 析にはこの試料を使った。トリ-n-ブチルアミン (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。

アクセプター ; トレン, クリセン, 1,2ベンズアントラセン, アリレンは活性
 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ード, 1,2ベンズア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 ステークホルグレー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, イソブチルエーテル (IBE),

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, 及び 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

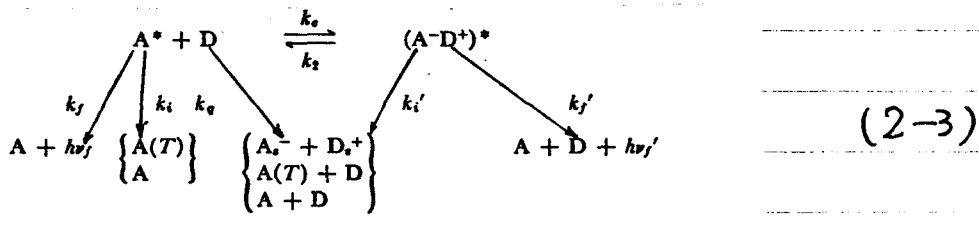
蛍光は同じように減衰する。しかも, あらゆる時間領域で,

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。



最近の研究によれば、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 は発光収量が小さいので k_f の過程は特に重要と

思われる。励起光が δ 関数であるとすれば反応スキーム (2-3)

は解析するに等しいので (2-4) のようになる。

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \{C_0 k_f / (\beta - \alpha)\} \{(\beta - \mu) \exp(-\alpha t) + (\mu - \alpha) \exp(-\beta t)\} \\
 I'(t) &= \{C_0 k_f k_e [D] / (\beta - \alpha)\} \{\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)\} \\
 \left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right\} &= \frac{1}{2} \left\{ \mu + \nu \pm \sqrt{(\nu - \mu)^2 + 4k_e k_2 [D]} \right\} \\
 \mu &= k_f + k_i + k_1 [D] = (1/\tau) + k_1 [D], \quad k_1 = k_e + k_e \\
 \nu &= k_f' + k_i' + k_2 = (1/\tau') + k_2
 \end{aligned}
 \quad (2-4)$$

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

($(A-D)^*$) 発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。

$$\partial(\alpha + \beta) / \partial[D] = k_1 \quad (2-5)$$

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 $[D]=0$ に外ざした時、

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

知られておれば、逆反応定数の値を求めることができる。 τ は $[D]=0$ の時の

Exciplex 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

を示した。DEE に於ては $10^{-1} M$, Hex に於ては $2 M$ あたりにこの現象

が見られた。PET-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

コリンが反応した。相対的蛍光の量子収率 ϕ_r' は (2-6) 式による

評価した。

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

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

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。これを変形すれば (2-7) 式

のようになる。

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

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 コリン-DEA, コリン-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_{sp}	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_{sp}	ν_f' , kcm ⁻¹	ϕ_f'	τ_f' , 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

の電子移動状態から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らできると思われるから、

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は中性の時トランス型

であるが、カチオンになると平面構造をとる二つが考えられている。

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⁾

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

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

I_f/I_f' を $1/x$ 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。トルン-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はTBAが電子移動

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。これは同様の溶媒効果がトルン-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_1, 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_1 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

受けたと予想されるから、 k_1 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。実際は、アセトニリル

溶媒では トルエン-TBA の系で トルエン=オニラジカルの存在が 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 半減期 β が大きくなったからである。 k_2 は 低温 (259°K)

に k_2 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 とも

極性が小さいにもかかわらず、これらの3種の溶媒中で ϕ_r' が同じよう

な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。

HLEI 溶媒で ϕ_r' が やや 小さいのは、このように Exciplex 系に

における 特有の効果で ⁴⁰⁾トルエン-DMA, ⁴¹⁾アトラセニ-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 $K' = k_{T0} / (k_2 + 1)$

と定常光励起で求められる消光定数のパラメーター $K = (k_1 \tau_0 + k_2 k_f \tau_0)$

$(k_2 + 1)$ とを比較すると K', K はオーグー的に等しい結果が

得られた。つまり k_f は k_2 比べ異常に大きい値をとり得たことを

示している。ここで k_f の内容であるが、無蛍光性イオン対への

過程の他に、Ottolenghi³⁾ は電子移動直後の三重項生成

^{31) 37) 38)}

過程の存在を報告している。又 T. Okada³⁾ は三重項, Exciplex,

イオンの合計は量子収量 1 にはならないことから、電子移動等を

起すには消光過程を考慮している。³⁸⁾ 脂肪族アミンカドナーの時、

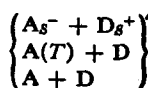
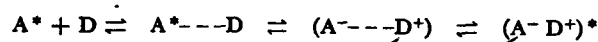
上の結果から考えるとこれは三重項、基底状態への直接消光等の

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' が大きい値とされている。

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 コリン-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。

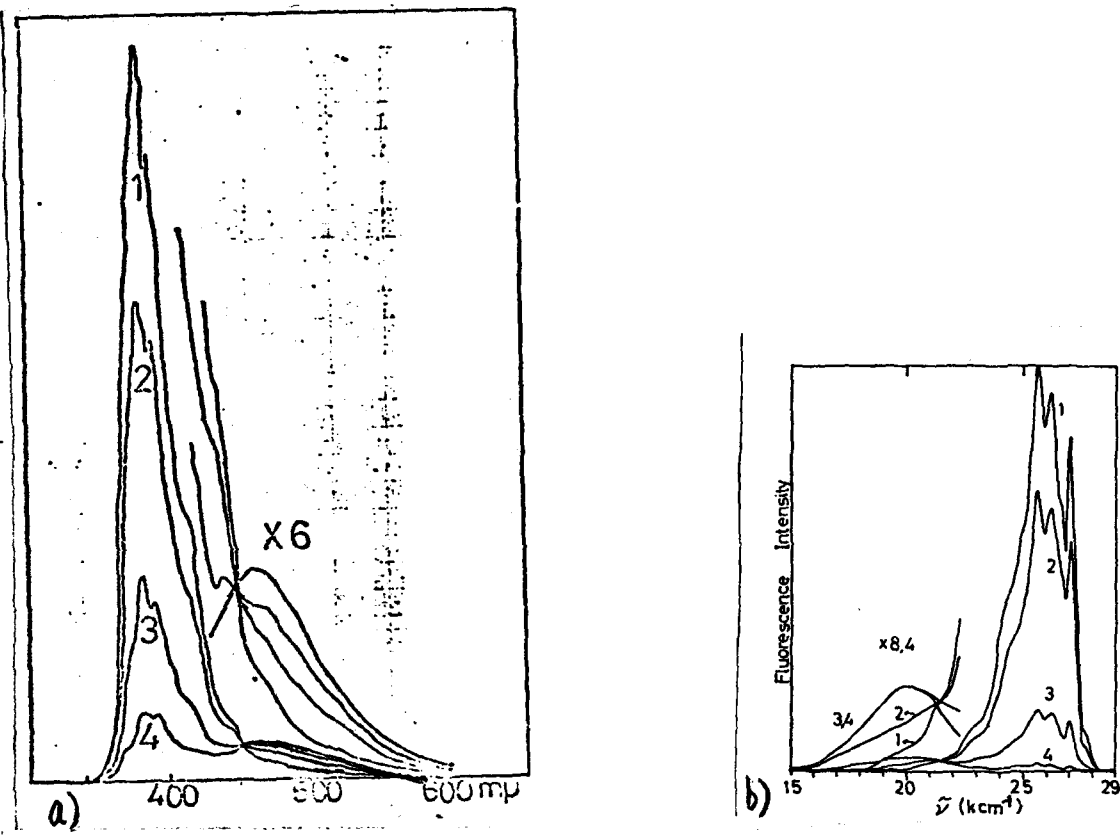


Fig.2-24. Fluorescence spectra of pyrene-TBA-Hex (a) and DEE (b) system.

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

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

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

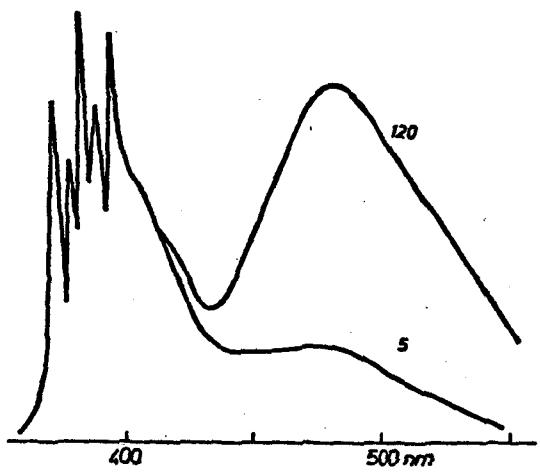


Fig.2-25 Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TBA-*n*-hexane system at 259°K. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-5} M$, [TBA] = $5 \cdot 10^{-3} M$. Times indicated in the figure are the values of T_d in nsec and the spectra are normalized at the monomer band

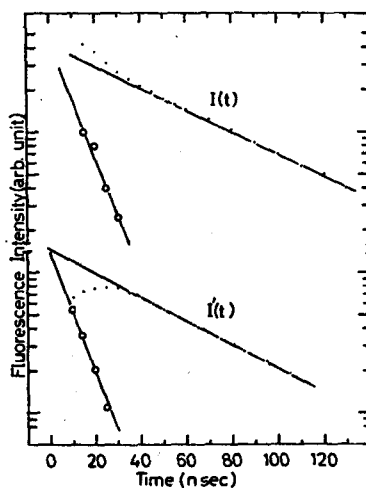


Fig. 2-26 Semilogarithmic plot of fluorescence rise and decay curves for the pyrene-TBA-DEE system. $[\text{pyrene}] = 1 \times 10^{-5} \text{M}$. $[\text{TBA}] = 2 \times 10^{-2} \text{M}$. (a) \dots : Observed value, (b) — : Long life component, (c) -o-o-o- : Short life component obtained by subtracting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

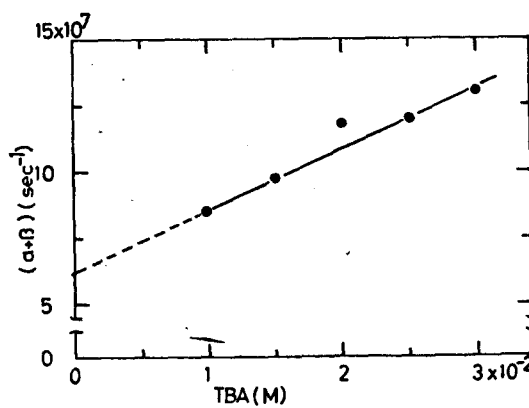


Fig. 2-27 The observed relation between $(\alpha + \beta)$ and $[D]$ for the pyrene-TBA-DEE system.

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

基底状態でも安定な 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 ($A^{\cdot+} \cdots D$)から緩和して Exciplex ($A^{\cdot+} D^{\cdot-}$)^{*}

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

配向緩和によつて大きく安定化される。実際に、この動的

挙動を時間分割 蛍光スホクトルでとらえた。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 二のような

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 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

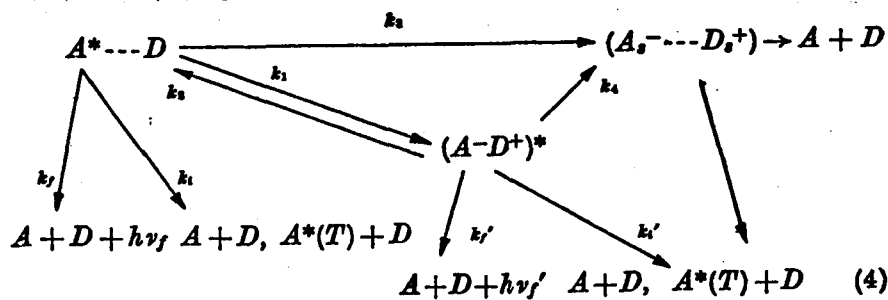
限り 特別の変化は見られなかった。3成分系の場合に比べ,

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,

$(A_5^- \cdots D_5^+)$ 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。

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

式の意味は前節の (2-8) 式と全く同様である。ピリン-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 $(A_5^- \cdots D_5^+)$ 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、 $k_c = k_f + k_i$, $\frac{1}{\tau_1} = k_f + k_i$, 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。二のような現象は測定した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。c, c', τ_3 は実際には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、それが温度変化を示すことを報告している。図(2-31)からわかるように、寿命 τ_3 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、無蛍光性付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ことが思われる。低温における見かけの活性エネルギーの減少は測定した系で観測されたが、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は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場合、光励起直後に Exciplex

になる 二つ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じまが合う。

次に Exciplex の 蛍光スเป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เป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-HILIN 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 蛍光スポット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ため Exciplex の寿命中に一部の配向緩和の安定化しか受けるこゝでなくなることからである。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。

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

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°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°K 以下) τ 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เป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、すなわこの時間分割蛍光スเป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、トルニモラーの蛍光寿命は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เปクトルにおいてExciplex蛍光の相対的強度は最大となった。 $\tau=3$ か、TBAが過冷却液体である156°Kでは、20msまでは時間と τ はExciplexの発光は長波長側に流れながら増大することがわかった。これを図(2-32)に示す。20ms後はスเปクトルの移動は観測されずトルニモラー及びExciplex発光はそれぞれの寿命で単調に減少した。もし、励起直後にすなわこのExciplexがでているとすれば $T_d=0$

の時に Exciplex 蛍光は トリン モラー 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、 $\tau' \approx 90 \text{ ns}$, $\tau = 190 \text{ ns}$ であり、

トリン モラーで 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 実際は

ガラス状態, 77°K で観測された。 $\tau = 32$ 77°K と 156°K

の Exciplex の寿命は どちらも 約 100 ns 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こって、

励起平衡状態にある Exciplex は ほぼ 等しい寿命を持つと

考えよう。 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 充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 平均波長と 156°K

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

両者の Exciplex は同じ状態で、溶媒の配向に関し非緩和状

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

励起コロンから新たに 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) 対により決まると考えられる。又、溶媒の TBA がコロン

の励起状態の寿命中に動かし、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

位置関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コロンへ電子移動して

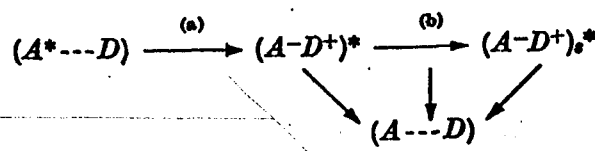
生成した Exciplex とでは、両者間で蛍光スペクトルは連続的に

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

18)
以上の考察は TCNB-HILIN の CT 錯体の場合と

類似点が多い。TCNB 錯体の場合は、向い合は TCNB と
 HLIN の位置のずれに関する構造変化は励起直後に完了して、
 その状態はイオン対の状態であり、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 HLIN 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)} により観測され
 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。 $(A^{\cdot-}D^+)^*$
 は溶媒の配向に関し非緩和状態の 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か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、
 溶媒の配向緩和に関係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、振動緩和したか配向緩和は 2 倍近い接触面に対する

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_s
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_s values of pyrene-aliphatic amine systems

Amine	ν_s (at 294 °K)	ν_s (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	—

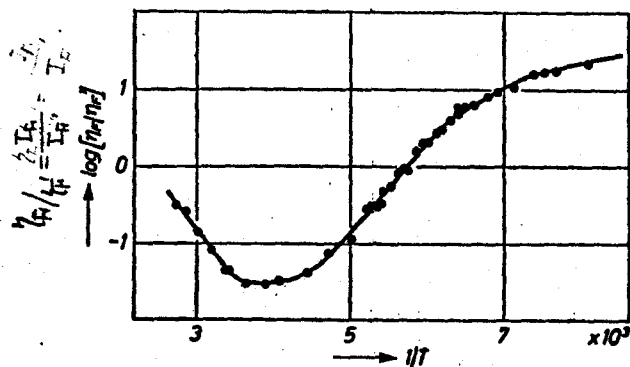


Fig. 2-28 . $\log(\eta_p/\eta_p^0)$ vs. $(1/T)$ plot for pyrene-TBA system. $[\text{Pyrene}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

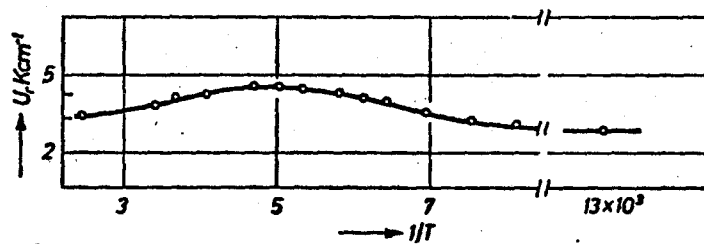


Fig. 2-29 The temperature dependence of the U_r value for pyrene-TBA system

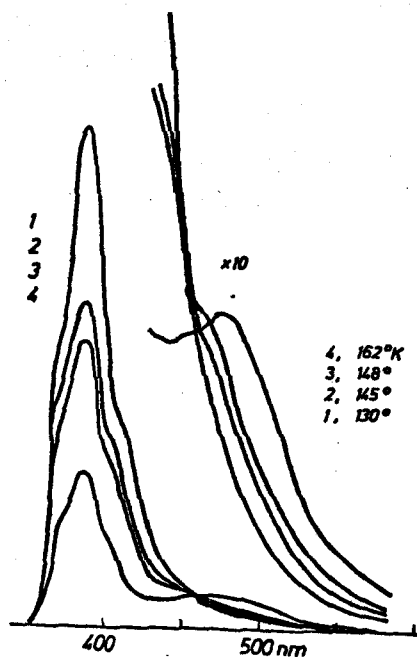


Fig. 2-30. Emission spectra of pyrene-TBA system at 160°K ~ 130°K

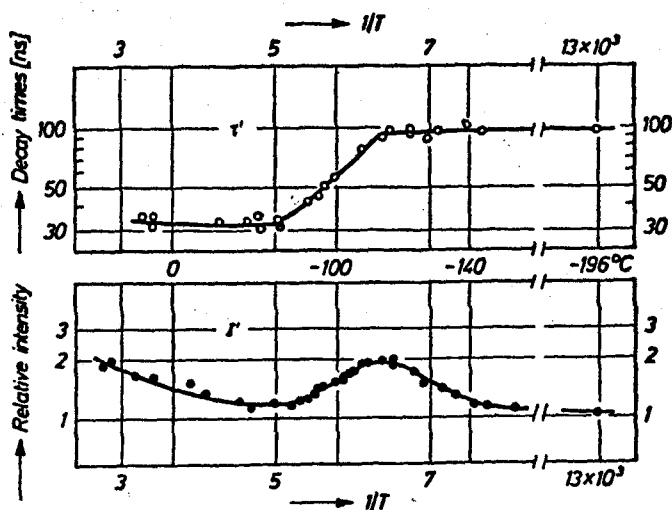


Fig. 2-31 Temperature effects upon the decay time (τ') and intensity (I') of the exciplex fluorescence of pyrene-TBA system

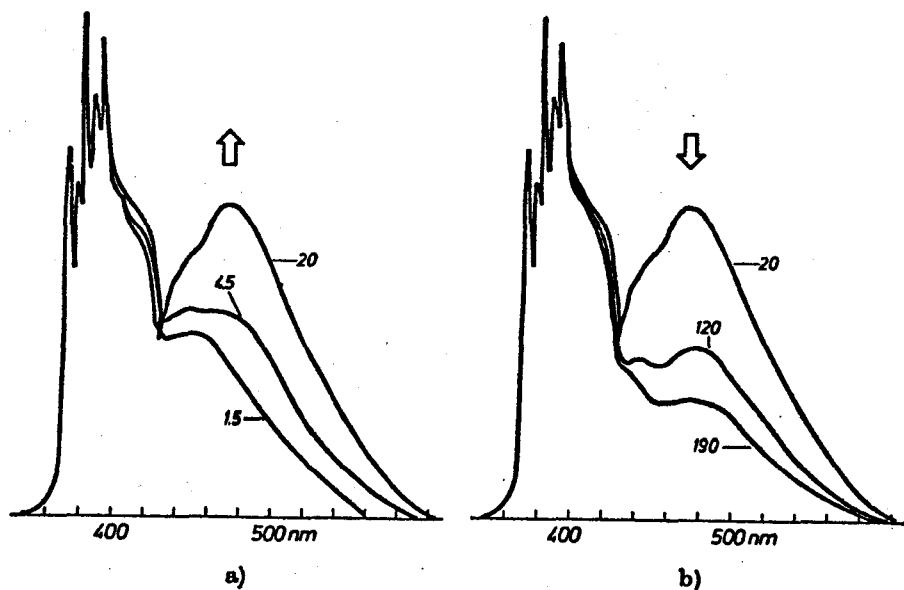


Fig. 2-32. Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TBA system at 156°K. The numbers in the figure are the T_d values in nsec and the spectra are normalized at the monomer band. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-5}$ M

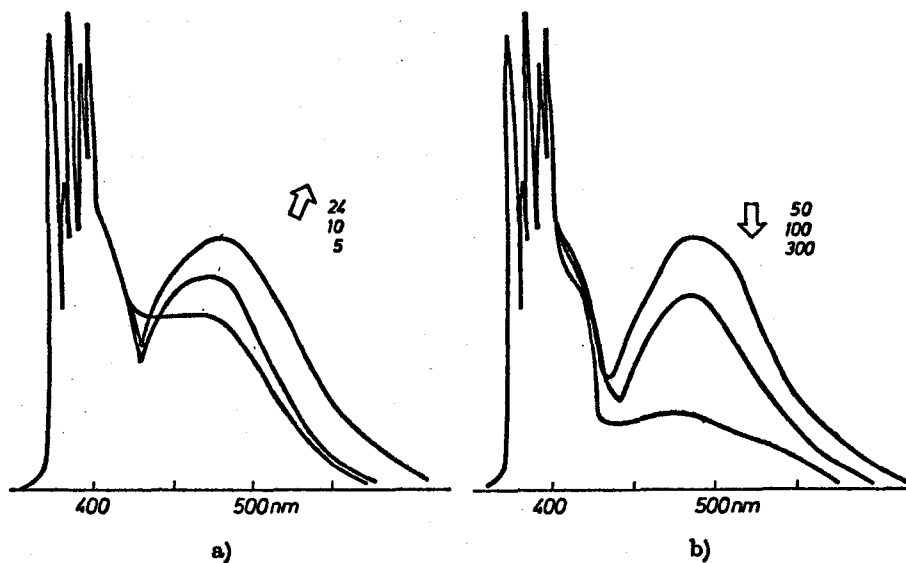


Fig. 2-33 Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TEA system at 171°K. The numbers in the figure are the delay times in nsec and the spectra are normalized at the monomer band. Concentration of pyrene is the same as in Fig. 2-32.



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. Pilterskaya, 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-Accepto-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⁾ により発見されて以来、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

放出し出すことになり色素レーザーのステップは最も発振し易い

波長だけが最も増中されることになる。その結果、発振ステップは

ほと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

発振は増中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 $S_m \leftarrow S_1$, $T_m \leftarrow T_1$ 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_レられている。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は 4x4Hピロリンのフロン移動した

"Exciplex" 程度である。⁽⁶⁾⁷⁾ 簡単な報告としては他にも 2.3 がある。⁽⁴⁾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, $S_m \leftarrow S_1$, $T_m \leftarrow T_1$ 吸収と蛍光が強_ク重なる

のと, 蛍光の遷移確率が小さいためであると一応考_レら

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 $T_m \leftarrow T_1$ 吸収

は蛍光の領域になく、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か、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か、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こと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 の半値中である。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。レーザースポットルは MC30 型 リッタ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。蛍光スポットルは、出力側ミラー、時には集光レンズを取りはかして 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。蛍光スポッ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、同じ実験配置でスポットルの撮影をした。尚、スポットル撮影には フジネオハロン 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。溶媒の極性をエタノールから

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, エタノール

溶液を, 3472 \AA で同じ吸光度を持つように調節した ロダミン6G

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, エタノール ($\epsilon=5.1$)

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

ジエチルテトラヒドロフラン, エタノール ($\epsilon=6.02$), ジエタノール

($\epsilon=17.51$), 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折率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関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、

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 , 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, ヒルエ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

ストークシフトが大きくなり、再吸収は減るはずであるから、

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10⁷あたりで弱い

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

ゆがめらるべきが期待される。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เป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蛍光

スเปクトルの例を示す。この差スเป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、エタノール中では励起状態は 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

部はエタノール中、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られた。以下の測定結果

も考え合せると 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

まとめを示す。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、としても説明する事は不可能ではない。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、溶媒

によって励起状態の電子状態が変化するにもかかわらず異常に

発振波長がずれる事は無い。今までのレーザー励起色素レーザー

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。むしろ、 $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収でずれる事は濃度依存的

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)。 $3 \times 10^{21} \text{ M}$

程度の励起分子があれば、分子間距離は 50 \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値が上昇して

見える。アセトトリルの場合のように、蛍光と $s_1 \leftarrow s_0$ 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

他にありかも知れない。

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 Å)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こと

が判明した。この原因を励起分子間消光のためである

と考えた。

以上から、レーザー発振を定める利得関数を次式のように
考えることができる。

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

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 $(-N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^d)$ 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。

レーザー入射時には 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 \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 \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 \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、 α -P-ニコチン-ニコチンで、同様の

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の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様の解釈ができる。

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\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

シフトするニヒが知られている。従って、正味の短波長シフトは観測

された 30\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\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ニヒを

意味しており、常温での配向緩和による 170\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小さい場合の

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

励起ができるニヒなどから、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

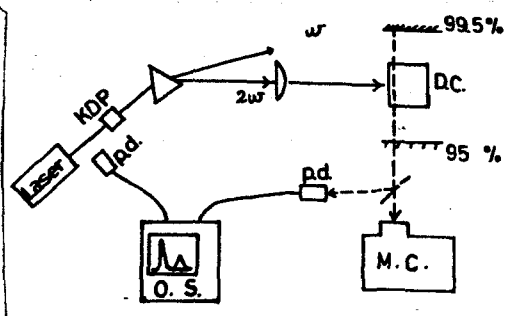


Fig.3-1 Experimental arrangement used for laser studies of ADMA.

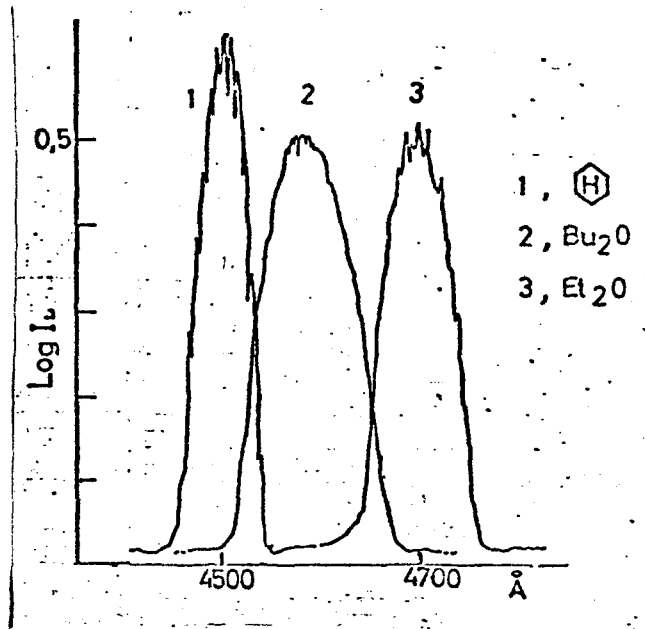


Fig.3-2 Output spectra in several solvents.

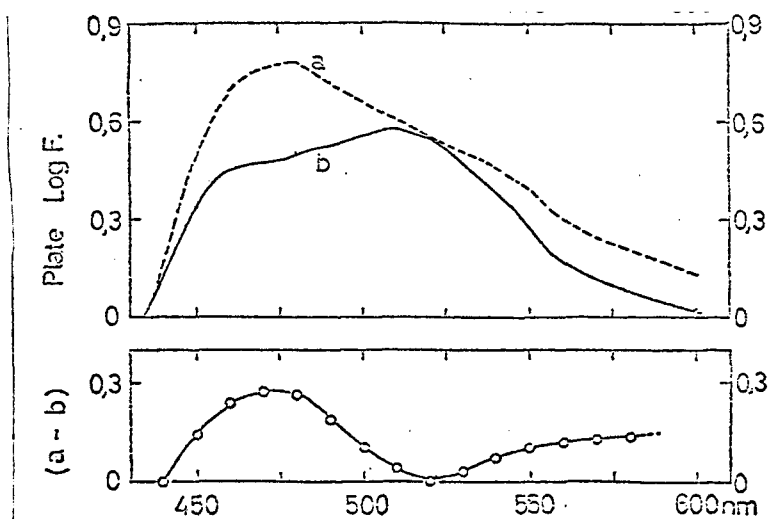


Fig.3-3 Fluorescence spectra

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

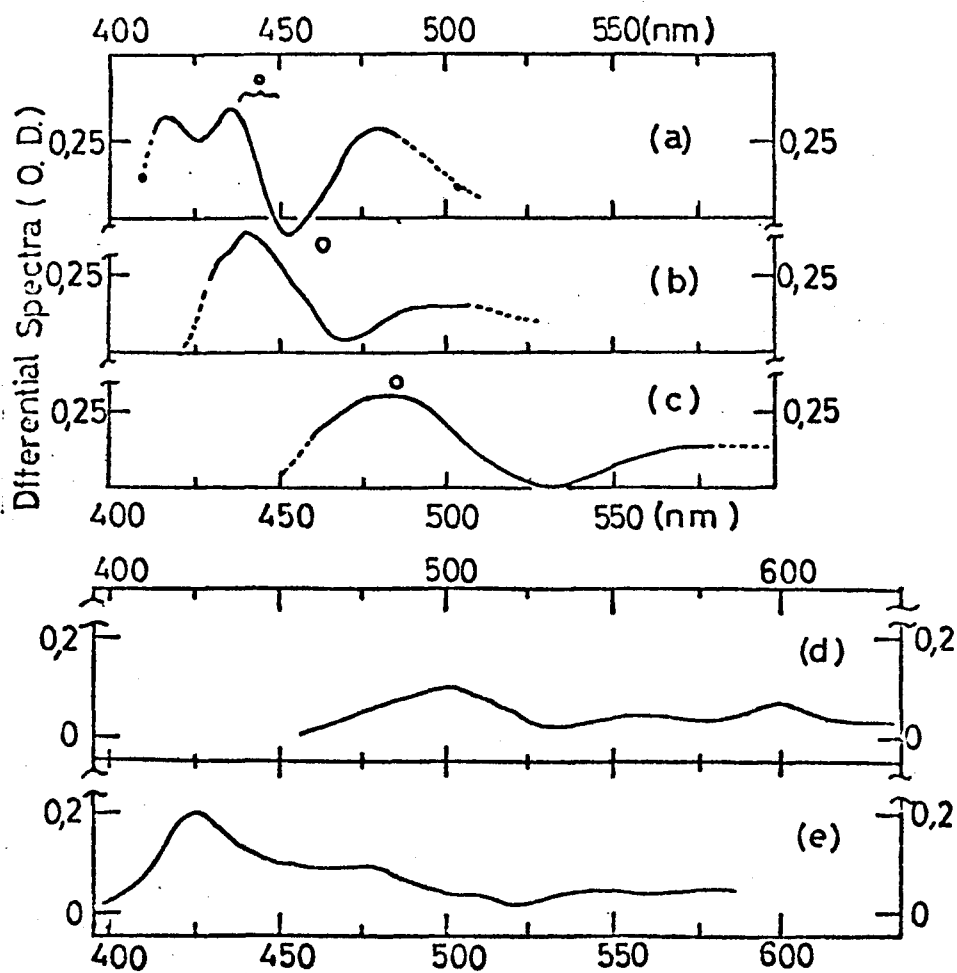


Fig.3-4 Differential spectra of ADMA and anthracene exciplex in several solvents.

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

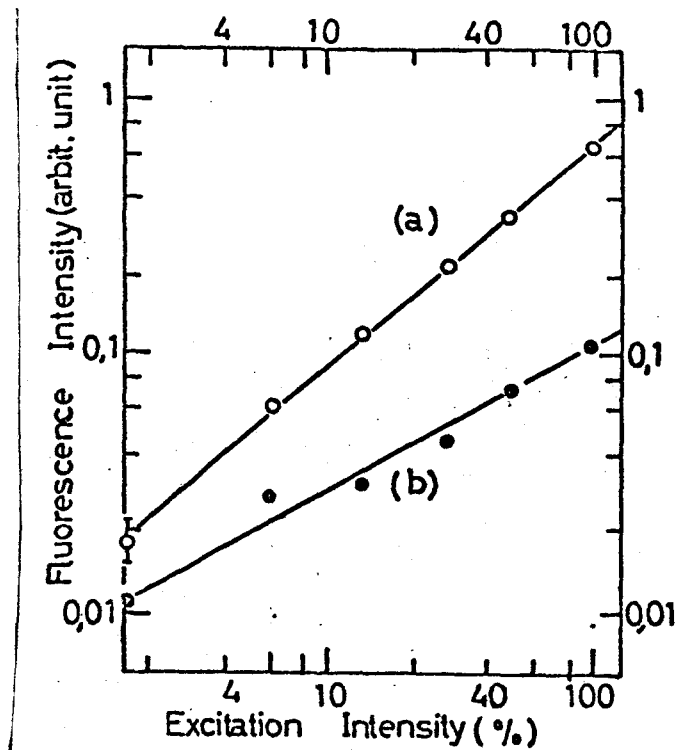


Fig.3-5 The effect of exciting intensity on the fluorescence intensity of ADMA in diethylether ($3 \times 10^{-3} \text{M}$).

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

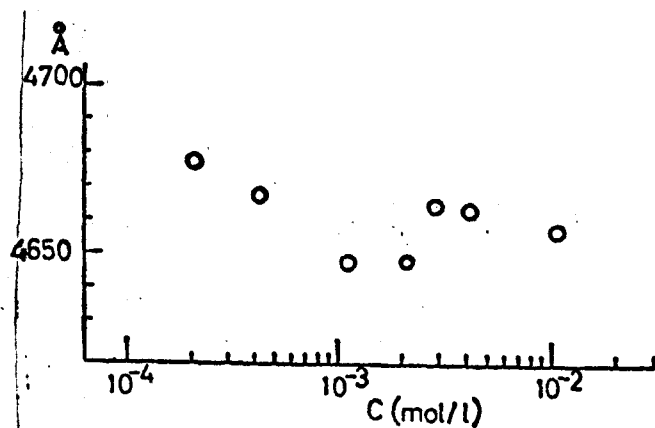


Fig. 3-6. The concentration effect on the wavelength of the laser spectrum in tetraline solution.

§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¹⁶⁾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分子消光が見出され、以後、種々の有機化合物

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。^{17), 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¹⁷⁾ことが知られており、2分子消光速

度定数を求める¹⁷⁾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) 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, 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。

(i) 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。

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

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

はアクセプターの分子吸光係数である。 $\bar{\nu}$ 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こっている系で式 (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 $S_1^D(M_1) + T_1^A(M_2) \rightarrow S_0^D(M_1) + T_m^A(M_2)$

のような一重項 ~ 三重項エネルギー移動で三重項の濃度が

一定

117

であるときのみならず、 γ が大きい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。

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

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

ここで τ_p は 三重項寿命, C_A は δ 関数のハイルス励起でできた

$t=0$ における励起三重項の濃度, 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 τ_0 が知られ, これは 実験とよく合う τ_0 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	アセプロゲンの濃度	$\int_0^\infty P(t) dt / \int_0^\infty \exp(t/\tau_0) dt$
(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	$1/\tau_0 \tau$	0.69

a) 近似である。

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下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、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⁾についての取扱いは Förster にお任せされている。100% 励起の場合、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

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

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は²⁷⁾「 I_{ph} 」

$$I_{\text{ph}}(t) \propto \left(1 - 10^{c_2 \exp(-t/\tau_0)} \right) \quad (3-9).$$

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

$\tau_p \gg \tau_0$ とし (9) と同じ 取扱いをすれば、

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

となる。 c_2, c_3 は 励起分子の濃度が 1 割 5 割した 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 必要があるか、L-4-1

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 H. Lessing ²⁸⁾ §1 によって なされている 程度である。

ここでは、誘導放出がほとんど報告の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) $\exp(-t/\tau_0)$ で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 \AA , 15 ns , $1.7 \times 10^{17} \text{ photons/pulse}$ の $\text{He}^{\text{II}}-\text{L}-\text{He}^{\text{I}}$ 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。りん光の測定は、光学系は同じだが、電気系はPミニ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。サンプル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わったと考えると $2\sim 3^\circ\text{C}$ 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(C₁₄D₁₀)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(知光 スポクトル級), ブチルエーテル(Merck スポクトル

級), メタノール, エタノールは知光特級, 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 $S_1 \leftarrow S_0$

の再吸収の爲 τ_0 より 5% 程度長くなるニヒもあった。トルエンの

H₂I₂ 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。トルエンの74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。 $\tau_0 = 456 \text{ ns}$ 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 4トルニクロヘキサン, テリカリン 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。 1ル光

の測定結果を図 (3-15) に示した。 低密度励起の場合の1ル光

寿命 $\tau_p = 12.1 \text{ sec}$ でこれをを使って $\exp(t/\tau_p)$ 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。 4トル,

エ4トル 1:1 の溶媒の場合も ^{(3-14)回と}同様に、上に  のグラフが得られた。

(III) 考察

図 (3-17) にトルエンの場合の $S_m \leftarrow S_1$, $T_m \leftarrow T_1$ 吸収と蛍光の重なり

を示した。 2ルの重なり積分 (3-4) 式 についての計算結果を

表 (3-3) に示した。 2ルでは $S_m \leftarrow S_1$ 吸収の分子吸収係数 ϵ_{SS}

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

は ³¹⁾ 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、 S_0 の $S_1 \rightarrow S_1$ エネルギー移動は S_0 の

$S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動と同程度に起り得て、 S_0 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。 S_0 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、この実験を行なった $77^\circ K$ では、三重項

への量子収率が低いので、まず $S_1 \rightarrow S_1$ 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

$S_1 \rightarrow S_1$ 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、あるいは計算値の見積りが大きすぎるかのどちら

かである。Müller 氏によれば $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収の値として ≈ 2

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

127

33) いる。短波長側の $S_m \leftarrow S_1$ 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_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、

$S_m \leftarrow S_1$ 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

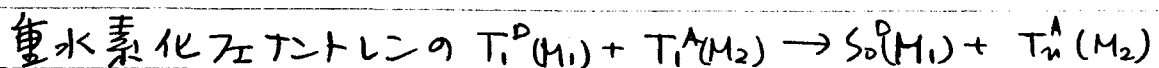
方が都合がよいことになる。尚温度上昇は無輻射遷移

が全部熱に変ったとしても $2 \sim 3$ 程度と思われる。この程度の

温度変化でセルシオの寿命は変化しないし、又、粘度の違う2種

の溶媒で同じような結果が得られているから、セルシオは固定されて

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 $2 \sim 3^\circ$ 程度と見つけれ

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、分子はりん光寿命中固定されているものと考えよいて
 ある。重水素化ステントレインの場合は、すでに Kellog 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、 S_1 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ピコ秒の寿命程度で減衰

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、H₂O-ピコ秒の系が最も黒化の閾値が低く、

エタノール、メタノール(1:1) - 重水素化アトラ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か。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られる。

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、 $S_m \leftarrow S_1, T_m \leftarrow T_1$ 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	$\int \frac{f(\vec{v}) \epsilon_A(\vec{v})}{\vec{v}^4} d\vec{v}$	R_0	C_A
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	0.68 0.68

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

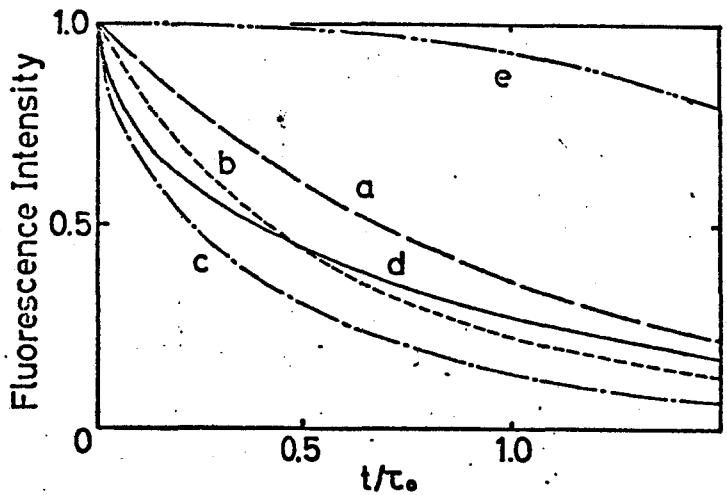


Fig.3-7. Schematic fluorescence decay curves under several conditions.

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.

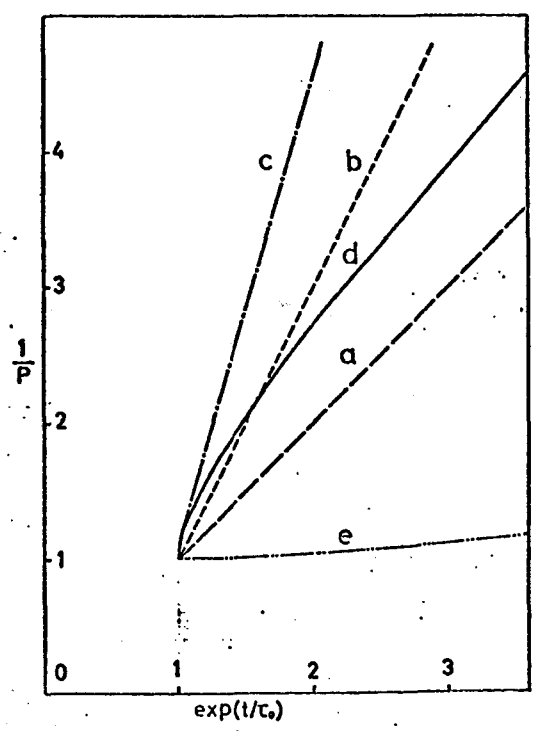


Fig.3-8. $1/p(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of schematic fluorescence decay curves (Fig.3-7.)

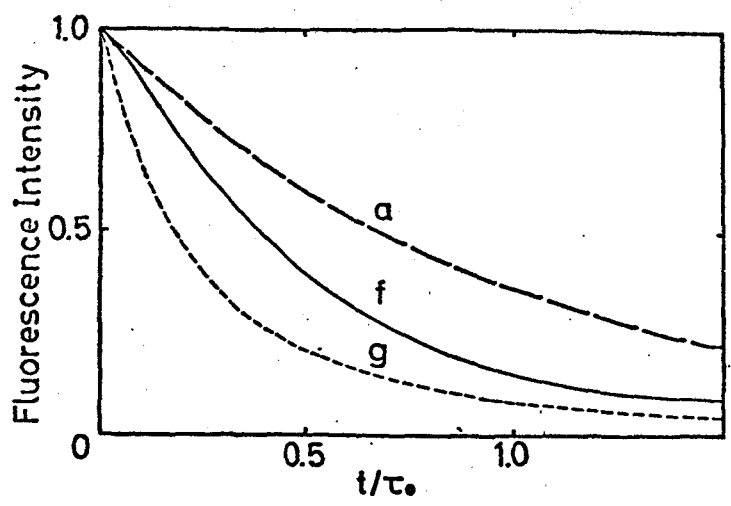


Fig.3-9.

The decay curves of
 (f) ——— $S_1 \rightarrow T$, energy transfer of dipole-dipole interaction,
 (g) re-absorption effect of $T_n \leftarrow T_1$ absorption spectrum.

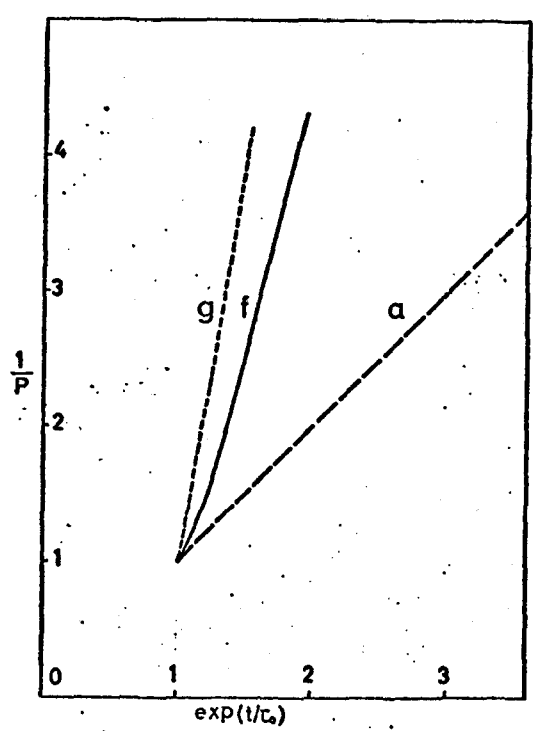


Fig.3-10. $1/p(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of schematic fluorescence decay curves (Fig.3-9.)

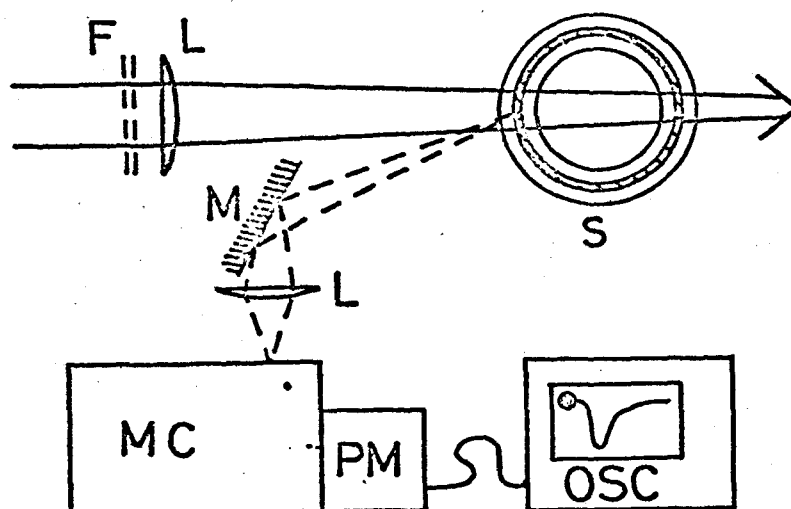


Fig.3-11. Schematic diagram of the experimenatal system.

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

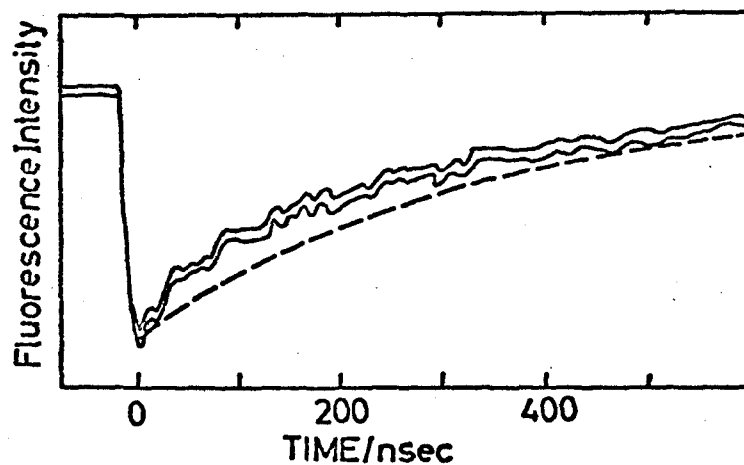


Fig.3-12. Observed non-exponential fluorescence decay curve
 under focussed laser excitation.
 single exponential function.

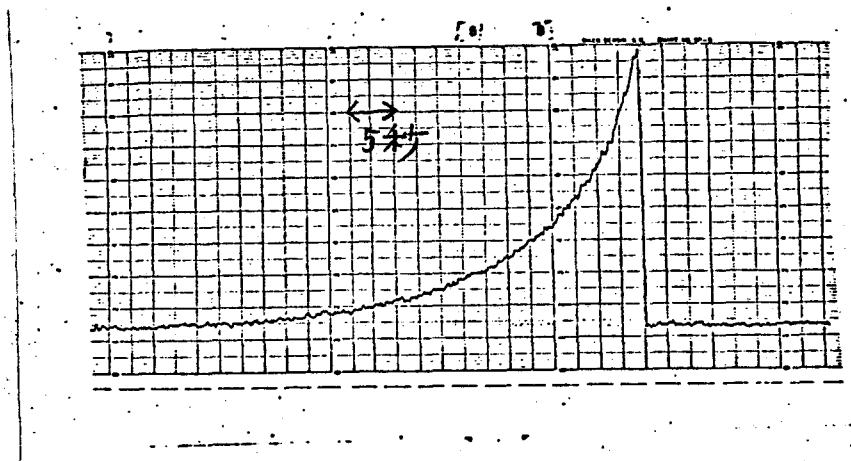


Fig.3-15. Observed non-exponential phosphorescence decay curve under focussed laser excitation.

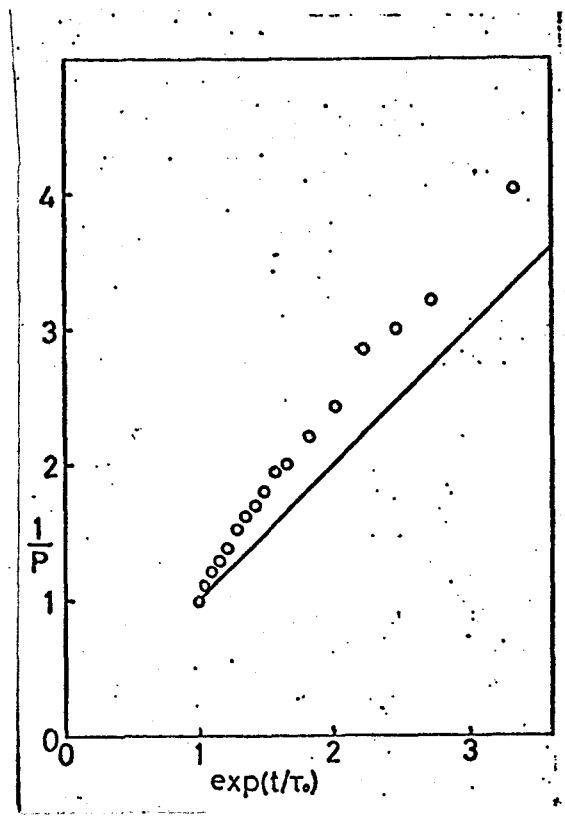


Fig.3-16. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau)$ relation plots of observed phosphorescence decay curve (Fig.8).

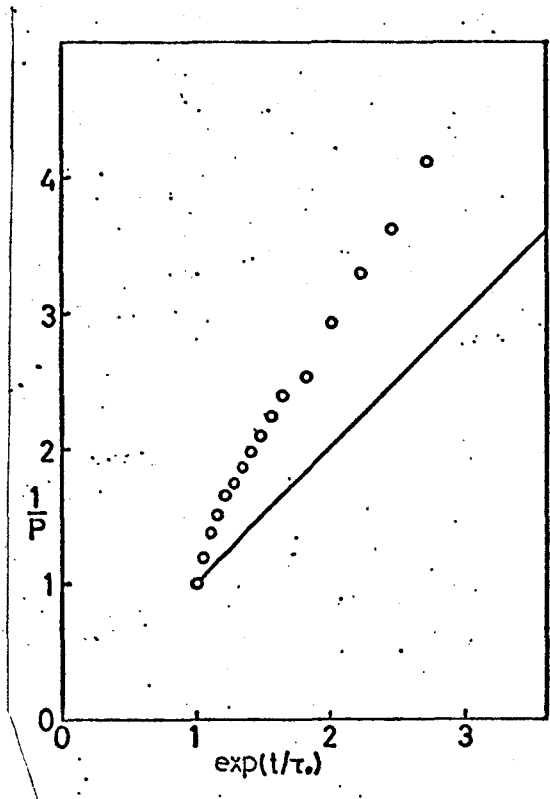


Fig.3-13. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots, which was obtained by averaging ten observations in pyrene-toluene system.

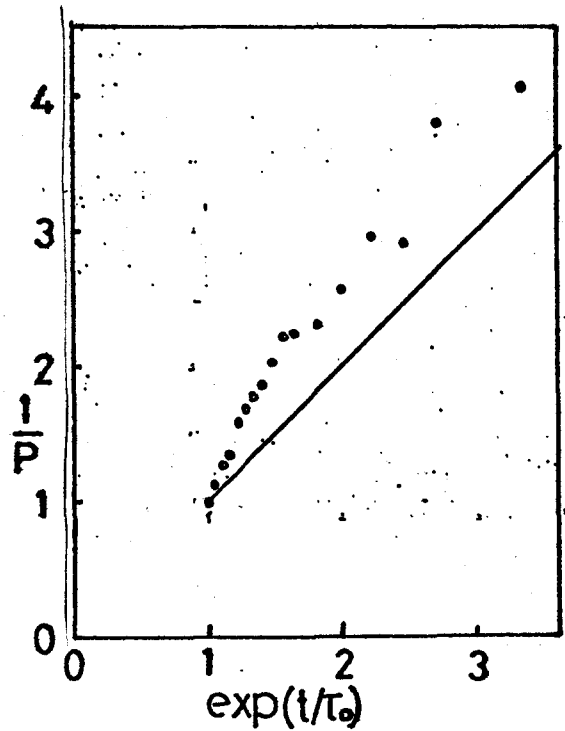


Fig.3-14. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of pyrene-dibutylether system.

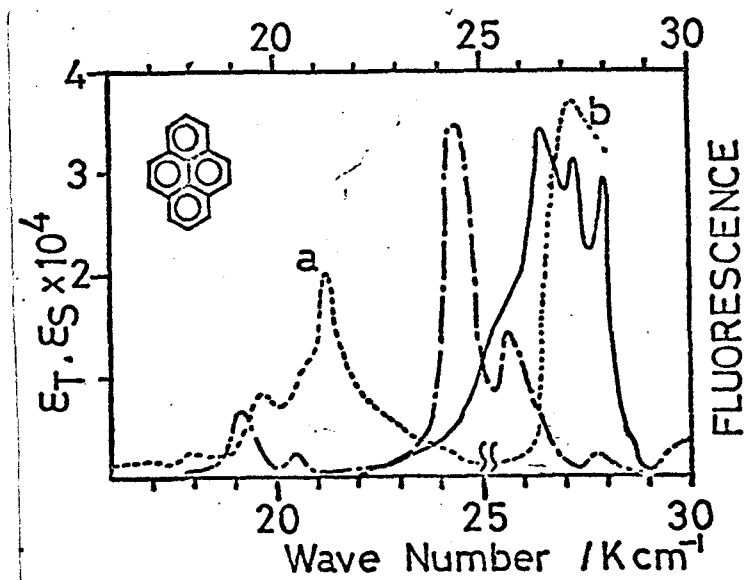


Fig.3-17 Fluorescence and absorption spectra of pyrene.

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. Hoijtink, 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1101V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効な

手段と思われる。あまり早くて詳しい研究のできない高効率の

よい光化学反応の素過程も調べるニヒかできるように思

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しているので

新しい測定手段によらなければならぬ。

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。ms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
を参照)。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⁾ 共振緩和と競争させた例がある。^{2), 3)} 短寿命

中間体をつかまえるには 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 ランプ等を同期して測定するのが

一般的である。PS 領域では、モニター光として PS 連続光

が使われる。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 ⁷⁾ 非線形相互作用で可視

から赤外まで広範囲なスペクトルを得ることが出来る。実際に

Alfano はこのような方法で Inverse Raman 効果を測定

している。⁸⁾ 最近では、P.M. Rentzepis ⁹⁾ 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 I²PR 格子が

最も便利である。又、Optical Kerr エキタターは レコッドエキタター

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

である。このように レコッド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、偏り

20% の変動があつても、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。従つて、今必要なのは安定でかつ種々の

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。このようにして、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(DD¹²E)を透過し

増幅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らから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)

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

こ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じめに図(4-1)(b)に示すような

一本のハोलスになった。もとのハोलスがカウスト型であると

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スが 22 ps であるのに

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

いためである。このハोलスをポッケルセルを通し増中用ロッド

を2回通すと、得られた 6943 \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 \AA を励起光とした。これは装置のブロック図を図(4-2)に示した。

ハイパワー 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 1ms 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 1ms 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 1ms 以下のものがないと、検出系の
 分解能を 1ms 領域まで上げることは特殊な工夫が必要
 であったりして、実際には 1ms 領域の蛍光の時間変
 化の測定は困難であったが、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思われる。ここで測定した
 シアニルの場合、その蛍光は 400~500nm 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、Volt 単位の
 出力が得られた。従って、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 1ms 領域まで 直接
 測定できることを示している。
 ピコ秒連続光は増幅した単一パルス を 20cm の D₂O セルに通すことにおよ
 び光器の写真乾板に充分測定可能な強度で得られる。

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き、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 は単一の状態¹⁵⁾を考えている。Kosower は二つの状態¹⁶⁾を考えている。しかし、蛍光スペクトルが「しか」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¹⁷⁾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がその状態に及ぼす影響¹⁸⁾について調べることを目的としている。

(i) 9,9'-ジアントリルの合成

A. Magnus の方法¹⁷⁾により合成した。無水酢酸で 2-3回

再結晶し、ベンゼン溶液でワット精製した。

	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クトR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中の蛍光寿命は 8ms 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

ものとすれば (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

性がある。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

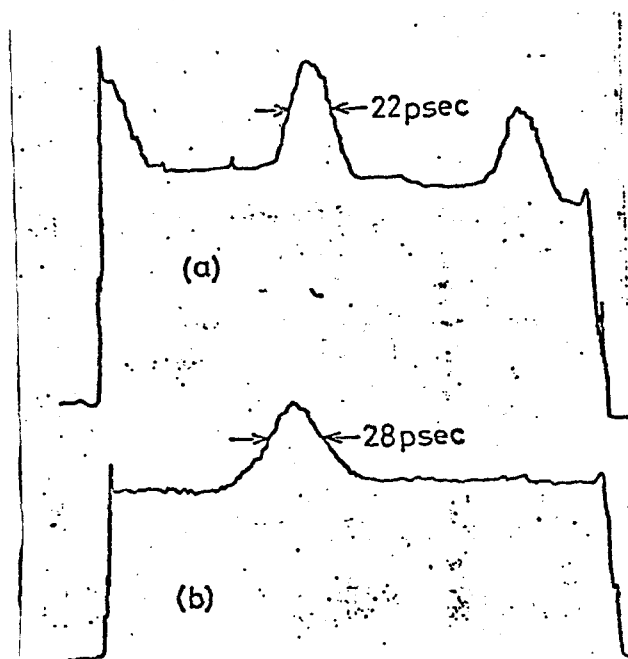


Fig.4-1 Microdensitometer traces of two photon fluorescence of pulse train from ruby laser.

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

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

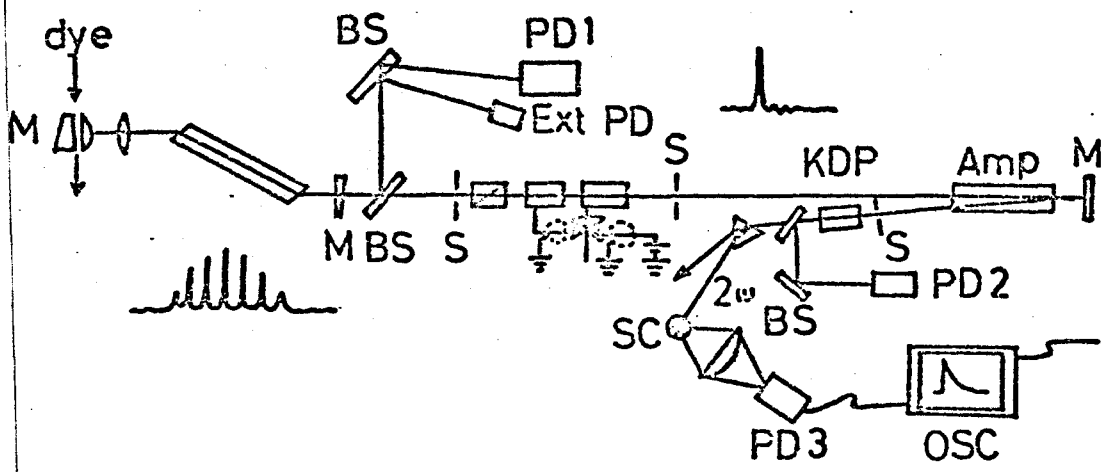


Fig.4-2 Experimental arrangement used for fluorescence measurements in ns region.

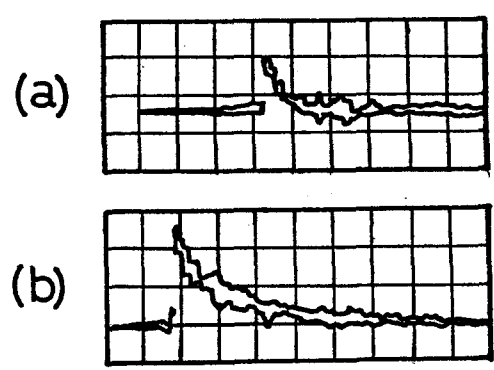


Fig.4-3 Oscilloscope traces of fluorescence decay curves of 9-9'-dianthryl, (a) in n-hexane, (b) in ethylalcohol.

- 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).

- 448
150
- 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).

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、その波長で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

レコーダー上に描くことができた。時間分解能は数十ナノ秒である。

2. P-N,N-ニメチルアミノベンゾトリン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。シクロヘキサニマトリック

中では、静電相互作用により安定化された 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 - 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 拡散律速よりも遅く、Exciplex の生成

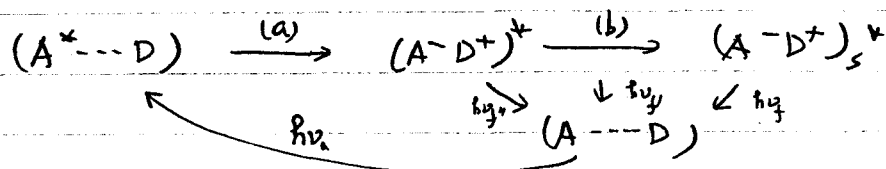
の律速段階は 電子移動過程であることが推定された。無極性

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 生成系における 時間分割 蛍光スペクトル

を測定した結果、Encounter Complex ($A^{\bullet} \cdots D$) 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 $(A^{\bullet} \cdots D^{\bullet})^*$ 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。 $(A^{\bullet} \cdots D^{\bullet})_s^*$ 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

的配置におよぼされているか。(a)の過程で電子移動でなければ

AとDの間に(b)の過程で $A^{\bullet} \cdots D$ は新しい配置がとれて電子移動

が可能になる。即ち、Exciplexが新しい域での観測されるのである。

尚、 $(A^{\bullet} \cdots D^{\bullet})^*$, $(A^{\bullet} \cdots D^{\bullet})_s^*$ 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

蛍光スパートル等から、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。

$$G(\nu) = N_{S_1} \sigma_{S_1}^0(\nu) - N_{S_0} \sigma_{S_0}^0(\nu) - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(\nu) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(\nu) - N_{S_1}^2 \sigma_{S_1}^a - N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^a$$

レーザー発振波長の濃度効果で従来の結果とは逆の短波長 triplet 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。分子が固定されたとき、励起 2 分子間消光が起こると励起分子の減衰は次のようになるはずである。

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

実際は toluene の励起-三重項間 2 分子消光, 及び重水素

左ナントレニの最低三重項間 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. ポリチレン (PS) フォトリソスの準備, モドロックレーザー

レーザーを調節し、パルス幅 約 30 ps 1 本あたり 1 mJ のパルス列

を得た。ポッケルセルを通し 1% にし。増中ロッドを

2回通すことにより、出力 1~100 mJ のエネルギーパルスを得た。

KDPを通し 3472 Å を フリズムで 取り出し 励起光とした。パルソ-

ー フォトダイオードで セアノリルの 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

20cm の D₂O セルを通すと 指向性のある 100μs 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
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。

N_2 レーザ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、モードロックレーザ等レーザ
の最先端の技術を御指導していただき、終始議論を
いただ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 P -リンをいただいた大阪大学産研
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
いただいた 江川啓一氏に感謝します。

実際の実験で御協力いただいた 瀧 房夫氏、井上英利氏
米裕二氏、村川昌道氏に御礼申し上げます。

最後でありますが、レーザ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、山口元太郎助教の御冥福を
心から御祈り致します。