



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

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

レーザーによる 溶液内励起分子の
緩和過程に関する研究.

昭和 49年 2月

中 島 信 昭、

目 次

第1章 序論

第2章 時間分割螢光スベクトルによる研究

§1 時間分割螢光スベクトル測定法.

§2 濃度の配向緩和による螢光レベルの逆転現象

§3. 時間分割螢光スベクトルによる 1, 2, 4, 5 テトラニニアヘニセン 一トルエン 電荷移動錯体の研究

§4. Exciplex の時間分割螢光スベクトルによる研究 (I)

§5 Exciplex の時間分割螢光スベクトルによる研究 (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. 励起分子内消光.

第4章 ピコ秒 フォトリニスの試み.

§1 ピコ秒 フォトリニスの方法

§2 99'ニ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)
螢光スペクトルによる研究は数多くあるが、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といふことはな。

と考えられるが、それに付して励起電荷移動錯体系を

一つのモデルとして考えることはできなかつてあり、これは一つの

詳しい動的挙動の研究は溶液内化学反応との関連

から極めて重要である。

一般にこのような励起状態の緩和現象は非常に早く

ナノ秒(ns) ヘビコ秒(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、そのためには

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。これらは、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

考えよう。光励起された時、大きく電荷分布が変化するような

大きな電子状態の変化があると、まわりの溶媒分子との静電相

互作用や、その他の相互作用で、励起状態、基底状態の

エネルギーは大きく変り、その結果 融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る。たゞ3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えられる

から 適当な条件を作ることができると ns の時間分解

能とも観測可能となる。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か 有機分子のけい光寿命 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 融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又は結晶になる。この場合は $\tau_f \ll \tau_R$ となり 融光は溶媒の配向に寄り非緩和状態からの遷移によることになる。この時 融光スペクトルが 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と早い振動緩和等と競争する過程であろう。適当に温度コントロールして 溶媒の過冷却液体の状態を実現してやると $\tau_f \approx \tau_R$ の状況を作り出すことができる。この条件下では、光ハーレスで励起するとはじめは十分緩和しないといふところから 融光であるが、しばらくすると 励起平衡状態からの融光スペクトルが得られるようになるはずである。即ち 融光スペクトルは時間とともに変化し、各波長の融光の立ち上りと減衰は単純指数関数の減衰からはずれ

4.

くことか予想される。上記のような結果が W.R.Ware²⁾ に

よってはじめて実測され、Bakhshiev³⁾ 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 ng の励起光源と利得の高い光検出系が必要であるか。それは空素ガスレーザーと Bennett 型の光電子増倍管組合せで実現された。

弱い電荷移動錯体、Exciplex 等の系では、光励起によつて大きく電子構造が変化するので、上記のような方法によつて励起状態の緩和過程の研究が可能となる。Mulliken の理

4)

論によれば「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、光励起によつて作られた

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

ニヤカ期待される。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) - トレンエン 錯体では溶媒の配向

緩和が起らぬような 77°K では、寿命は 50ns であるか

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事か示唆され
ていた。⁵⁾

基底状態では分子間相互作用が極めて弱く、励起状態で
螢光性の錯体を形成する Exciplex の場合、電子受容体と
電子供与体を使った二成分系では、事情は弱い電荷移動錯
体の場合と全く同様である。二の系では、Exciplex の生成
過程そのものが、溶媒の配向緩和過程と競争する形でとらえ
られるはずである。従来の Exciplex の研究は、Inert な溶媒を
含む二成分系で行なわれている。しかも拡散律速の場合
だけがあり、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。

オズ章では、溶媒の配向緩和による励起状態が
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て

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^か、まとめると次のように

なる。(1) 励起分子間相互作用、高密度の励起分子が

一度にできるため、励起分子間で2分子消光過程が生じるので

⁴⁾ある。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

螢光が励起分子から更に螢光をたたき出す誘導放出の

⁸⁾

現象(レーザー発振)、及び螢光が励起分子にて再吸

⁹⁾収される現象があり⁹⁾。励起分子の密度と方向性が重要

な要素になつてゐる。

(3) 励起光強度と方向性が問題になる場合、

多光子吸收、高調波発生、光カーブ効果、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 もでなければすべてが起り得る可能性を持っている。

しかし、それそれ特徴があり、一方が起ると他方は抑え

られるなど多いから、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れば、現出できるシグナル

量は一定であるから必然的に高輝度の光パルスを

必要とする。従って、このような現象は ns～ps 領域の

フォトトリニスでは避けることのできない問題であり、実体を

明らかにしておくことは重要である。特に ps フォトトリニス

ではいつも起る可能性を持っている。逆にこれらをうまく

利用してはじめの時間領域での研究が可能になる。これは

(1), (2) の励起分子の関する非線形現象を取り扱う。

発振現象は、誘導放出と光吸収との差の増加の結果として観測される現象であるからその原因を調べるによる。分子の性質と誘導放出の本質が解明される可能性を持つ。さらに誘導放出の強度を調節するには励起状態の寿命を短くするに相当し、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(1)でも競合過程にあると思われるか、(2)は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。

励起分子間と分子消光過程に関する $Förster^{(10)}$
 $I = f, 2$

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いたか。実際のこの証明は、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係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、オ3章では、

PSレーザー フオ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。

オ4章では PSレーザー フオトリシス の 方法論 ャニ、ミ

の基礎実験の結果について述べる。ns フオトリシスでは

低温の適当な条件についてはじめて 溶媒の配向緩和過程

等がとらえられる程度であるか”。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
II)

今後が期待される分野である。オ2章で測定した CT錯体、

Exciplex 等の系でも 溶媒の配向には関係なく nsより

短い時間のうちに 錯体の構造変化、電子移動等は完了

してしまっては 何とか明らかになたか。これらは すぐ近い

将来に PSハーレスより その本質が解明されてあろう。

又、一般に 融光を出さない 効率のよい光化学反応等の

機構は、今まで 反応が速すぎたり、無融光性であったり

全く不明であるが、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モーター電気回路は応答できないので別の測定法を考えなくてはならない。それはモードロックされたハロレス列から取り出して PS ハロレスと非線形現象との組合せである。勿論 PS ハロレス励起で ns 領域の測定も可能になる。従来の ns フォトリシスは励起光自身が数 ns のハロレス中を持ってゐるがそれ以下の短い時間領域の測定は困難である。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章はオズ～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. Piterskaya, 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 時間分割螢光スペクトルによる研究

① 時間分割螢光スペクトル測定法

(i) 光の減衰閾数の直接測定 及び 時間分割

螢光スペクトル測定の必要性。

励起エネルギー移動が起こる場合などはその螢光スペクトル過程は単純な指数閾数からはずれてくることが^{3章52}

知られている。Excimer, Exciplex 生成分解反応のように

励起状態で螢光の減衰と競争して新しい反応が起り、励

起状態と平衡がある場合、单量体、錯体の螢光の時間

変化はそれぞれ2成分の指数閾数の重ね合せになる。又。^{2章53)}

溶媒の配向緩和によく励起状態が安定化していく場合その

螢光スペクトルは時間とともに長波長へシフトする。その

螢光寿命は波長とともに異なることが予想される。従って

このような緩和過程を研究するには、普通の定常光による

螢光スペクトル以外に励起直後、あるいは励起した後

13

一定時間経た瞬間の螢光スペクトルを測定する必要がある。二のような励起後各時間における螢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螢光収量が小さいので高利得と数ms以下の時間分解能が要求される。繰返し可能な室素ガスレーザーとサニプリング法を組合せた系でそれが実現され

F_o

(ii) 装置

励起光源として同軸状の室素ガスレーザーを作成した。
放電長20cm、内径0.5cmのハイレフ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/uのケーブルを8本たばねたもので3200pF 約20kV充電する。三点ギャップ及び20mの遙延線、放電管はすべて同軸状に製作してある。超高純度室素ガスを5~10mmHg、流してある。発振線は図(2-1)に示すように3371Å附近、3576Å附近に見られ

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

螢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.) 7"イード"には 39cm の 3D2V ケーブルを接続し, 走行電子と同期をとる方法をとっている。窒素レーザーの発振と P.M. にかかる電圧とのタイミングを合わせるために キャップを飛んだあと のレーザーの励起電流をロゴスキーコイルで ピックアップしハーフレス発生器のトリガーにしている。二のコイルで得られたハーフレスは 立ち上り 50ns で +200V である。これを 可変遅延線 (0~330ns) を通し 1G58P, 5687 を通して 結果 立ち上り 8ns \pm 20ns - 450 V のハーフレスが得られた。この P.M. にかかる電圧を

作り出すのは $60\sim90\text{ns}$ 時間を要する二極管つかたので、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. へかかる電圧とのミッタは約 2ns 程度ある。サニヨンからの螢光は 分光器(RM 20G)を使い P.M. からの出力は東亜電気のセコアニアーマーで増幅した。この信号をビーテット(100, カード 3077 X Yレコード)の土に描かせた。波長を固定し、可変遅延線を動作させるとその波長での螢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螢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。回路のミッタの値 真の値より大きくなっている。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。時間分割螢光スペクトルは、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、 $T_d=5\sim10\text{ns}$ の時は 113/3 の

時間のスペクトルで平均化される結果最も不正確になる。

T_d が更に大きくなるとより正確なスペクトルに近づくことになる。

5). 6) 従って、波長を固定した発光の時間変化では各波長

の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 を充分大きく取ったものを比較すると明確に差が生じることが

ある。本装置で、アミニコオーマン分光々度計で普通に測

定できる蛍光は、感度よく測定できた。しかし、リル光は

ゲートハロースの立ち上がり $\sim 8 \mu s$ の為測定することができなかつた。

波長の感度補正は標準ランプ(東芝)で行った。

(iii) 温度調節、熱示差解析など。

通常の蛍光スペクトル測定にはアミニコオーマン分光々度計を用い、吸収スペクトルの測定には Cary 15によつて行つた。

温度調節には石英の窓付金属デュワーに冷室素ガス

を流した。77°Kに於ける測定は液体室素を含むデュワー

にサンプルを浸して行つた。

熱示差解析によて ハレン、トリフルオロエチレン(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
ハレン	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) 温度を下げるとき結晶になる。

b) 热示差解析では発熱を示したが、結晶点かどうか不明。

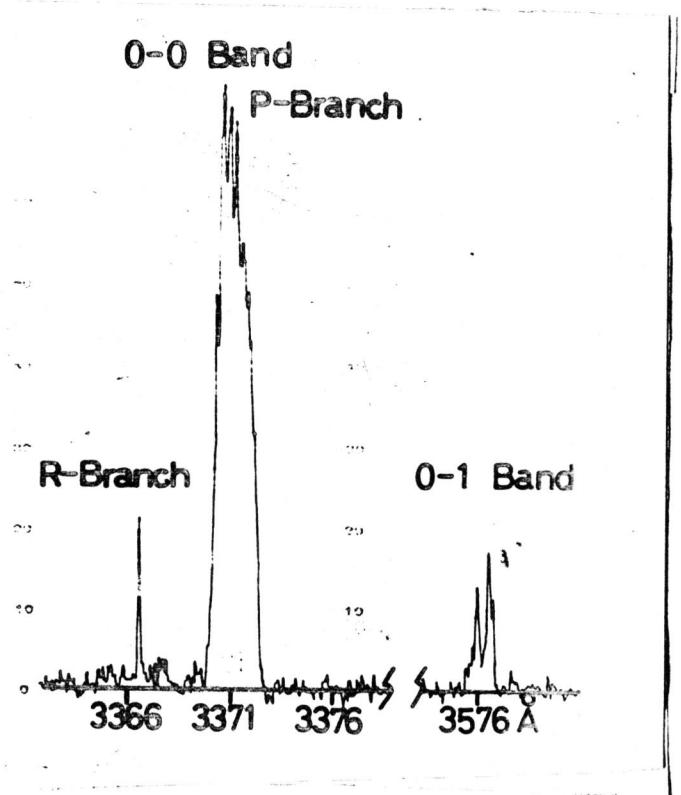


Fig.2-1 N_2 stimulated emission lines.

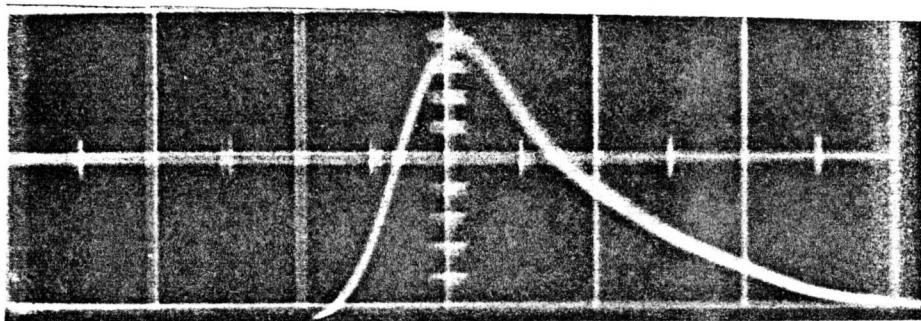


Fig.2-2 Oscilloscope trace of N_2 laser pulses.

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

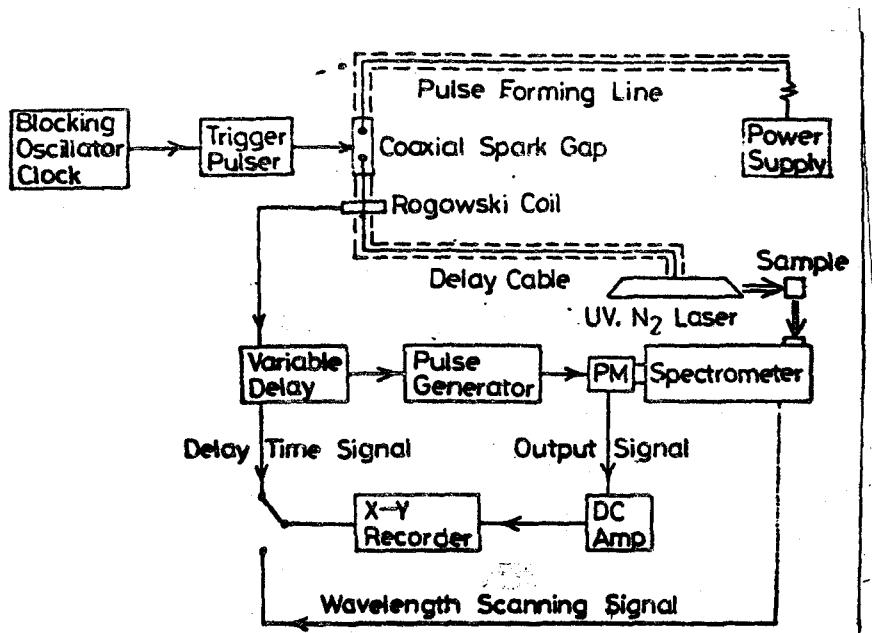


Fig.2-3 Schematic diagram of the apparatus.

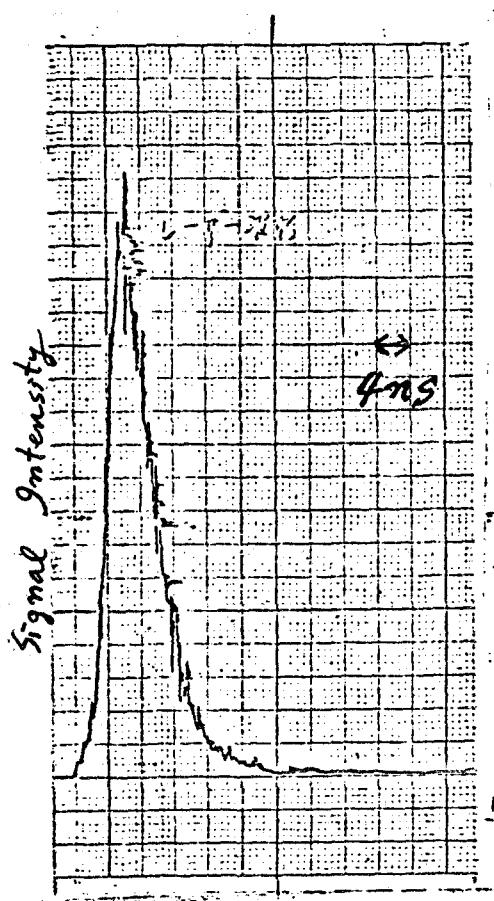


Fig.2-4 Chart record of laser light.

32 溶媒の配向緩和による 融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ル (DMABN) の励起状態の

10) 11) 12)

研究は Lippert, Khalil, Rotkiewicz らが行なった。Lippert

は、その 融光、吸収スペクトルの 溶媒効果を 詳細に 調べた。その

結果 非極性溶媒中の 融光 (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 融光帶 (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 融光レベルの逆転

現象としての 説明は インドールの 融光の 溶媒効果についても

13)

14)

又 貢らが 適用している。最近 Chandras は DMABN, フロロオ

ニトリル、メチルシクロヘキサンの 3成分系で 3つの 融光帶を観測し、

静電相互作用による Exciplex の生成によるのである 可能性を

指摘した。Khalil も 3つの 融光帶を観測し、それぞれ

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

又, Rotkiewicz らは 偏光の測定を行い, F_a 発光は, ニメキル

アミノ基が 90° 回転した 異性体によるものである; 空素原子上の

π 電子がシアノ基の π 電子とベンゼン環の共鳴を通じて相互作用

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。本節では 時間分割 発光スペクトル, 発光,

吸収の溶媒効果, 浓度効果から, 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 アミンコボーマン, 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 第1節

に示した通りである。吸収, 発光スペクトルの 温度効果については

石英デッカーにアレコールを入れ 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ぬい 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・ハッキンを作成した。
はさむ二方に 50~30~1cm のものを用いた。

DMABN (K and K) は 実験結果 (b) では ニクロヘキサンから
3~4回再結晶しておいた。実験結果 (a), (c), (d), (e), (f) は ヘキサン
から 数回再結晶しておいた。2メチルテトラヒドロフラン
(MTHF) は 金属 Na 上で 蒸溜し LiAlH₄ 上で 真空蒸溜した。

Merck spectrograde の ニクロヘキサン, ニエケルエーテル, トルエン,
アセトトリル 及び Wako spectrograde テトラヒドロフラン (THF)
メチルニクロヘキサンは そのまま使った。メタノール, フォローレン
グリコール, ベンゾニトリルは Wako の特級 又は クロマト用
試薬を用いた。MTHF の溶液のみ 排気した。

(ii) 実験結果

(a) DMABN の精製； 精製しない試料は 330~360 nm 附近
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。プロピレンクリコール溶媒で

$10^{-5} M \sim 5 \times 10^{-3} M$ の濃度範囲で何ら吸収、螢光スペクトルに

変化は見られなかった。そこで、ヘキサンで数回再結晶をすると、水で

3回再結晶を行うと、アルコールで見られた $330 \sim 360 nm$ の吸収帶

はほとんど消失した。従って $330 \sim 360 nm$ の吸収帶は水素結合

合に関連して不純物であると推定される。 F_b, F_a 螢光帶は

DMA BN の単独分子からの発光であり、 $5 \times 10^{-3} M$ 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) 螢光スペクトルの温度依存性と時間分割けい光スペクトル

DMA BN は、室温、MTHF 溶媒中で $365 nm$ 附近に F_b 融光、

$425 nm$ 附近に F_a 融光を示すが、これらの融光は著しい

温度依存性を示す。それを図(2-5)に示す。 F_a 帯は温度

を下げると長波長側に移動するが、 F_b 帯の波長はほとんど

変化しない。従って F_a 帯は著しく不活性の大きい状態である

ことか理解される。低温における 時間分割 融光スペクトル

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

に示した。 $T_d = 2 \text{ ns}$ の時は 融光スペクトルは ほぼ短波長

側の F_b 帯だけであるが, $T_d = 7 \text{ ns}$ の時は F_a 帯もかなり強くなる

ことかわかる。図(2-7)では, F_a 帯が遅れて立ち上るが、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

励起状態内で平衡を達成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 融光スペクトルは濃度

依存性を示さないの?, 長波長部の 融光 F_a は Excimerによる

ものではない。さらに高濃度にすると 融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。

ヘレン, 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不活性溶媒では逆に F_a 帯は減少し

短波長側に移動する。 F_a 帯, F_b 帯以外の新しい螢光帯は

出現せず、各波長の励起スペクトルは一定であつた。

(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 $-45^{\circ}\pm 3^{\circ}C$ の温度に保ち濃度を変えた時、及び一定濃度

$5 \times 10^{-4} M/l$ で温度を変えた時の螢光スペクトル、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 F_d 帯

の場合、 $390nm$ に新しい螢光帯が出現し強くなる。 $340nm$ の

$\nearrow (F_d)$

螢光帯は F_b 帯と重なられるが、その励起スペクトルは $\sim 290nm$

にピークがあり。溶液中のモ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。 $\sim 320nm$, $\sim 240nm$ に新しい吸収帯が

出現しモマー帶の $285nm$, $235nm$ 以下が減少する。長波長

部の $320\pm 10nm$ 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、基底状態で会合体ができていた

ことを示していると考へられる。それを二つには最小単位の Dimer

てありました。

(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、螢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の螢光スペクトル及びシクロヘキサンマトリクス中での螢光スペクトル、励起スペクトルのピークの表を図(2-13), 図(2-14), 表(2-3), に示す。DMABNのこれらは DMABN の高濃度の場合と同様の会合現象の存在を示している。

(iii) 考察

Khalil らは $5.8 \times 10^{-4} M$ のプロピレンジリコール溶液で 330~360 nm に出現する吸収帯を Dimer であるとして, 450 nm 付近の F_a 萤光帯を Excimer であると帰属している。しかし、結果(a), (c) で示したように $10^{-2} M$ 以下で吸収、螢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る。

Khalil カ Dimer の発光と帰属している 390 nm 付近の螢光は

DMABN を精製すると見えなくなり。非常に高濃度の時

(1M), 螢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る。従って溶液状態では DMABN は ^{螢光性の} 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 螢光帶はモノ分子からの発光であるから得られた時間

分割 螢光スペクトルは DMABN の螢光レベルが励起状態で

逆転していることを示すのである。常温でも、時間分割螢光スペ

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

$T_d \approx 0$ の方が F_b 螢光帶がわずかに強くなるが観測される。

77°K におけるすべての時間で螢光スペクトルは同じで F_b 帯

10)

のみが見られる。以上の結果は F_a の状態が Lippert の主張する

12)

ように "La" であるかまた, Rotkiewicz の主張する d-isomer?

であるかは明らかでないとしても、とも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

を受け出現率を直接的に示している。溶媒の配向緩和

時間 τ_R と 励起状態の寿命 τ_f との間に $\tau_f \approx \tau_R$ なる関係

がある時、時間分割 融光スペクトルは 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 附近

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 $\tau_f \ll \tau_R$ であることを示している。

τ_f は、二の装置の分解能より短く 5ms 以下である。

高濃度溶液での結果は 純質の DMABN 分子自身が 溶媒
の役割も果していき として解釈できる。DMABN 分子自身は
溶媒としては テレエン、イ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。従て、イーテル溶

媒では 励起状態の DMABN 分子が 基底状態の DMABN 分子
によつて 静電的相互作用による 安定化を受ける結果。図(2-8)

に見られるように F_a 帯が 出現すると考えられる。 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 程度の比較
的低濃度から 二の効果は 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、これらは

静電相互作用による Excimer と見なす二ヒモでできる。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。二の F_D 帯が強くなり F_a 帯が短波長側に移動

する現象は、1M程度の高濃度にしないと現れず。

その効果も大きくなないので $1:n$ ($n \geq 2$) 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。ジメチルアミノ基とニアノ基が逆向きに重なると

安定になるとされる。又、温度変化、濃度変化をしても

長波長部の F_D 融光帶、吸收スペクトルの位置に変化

がないことから、二の会合体は最小単位の Dimer

と考えてよい。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るならば、励起状態は

次のように分裂すると予想される。

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

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

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

ニニイ= 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 μ_t 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 上のように 285nm のモードの 吸収帯が 分裂したものと考えるのは 無理がある。 240nm の吸収は 短波長すぎる。

320nm の吸収は 強すぎる。従って ニニイは 上のような考え方でなく、単に 静電相互作用により 235nm 上下, 285nm の

吸収帯が 長波長の 240nm , 320nm に それぞれ 多重化して考える方が 適当である。寿命の測定でも、この F_a 融光帶は

約 10ns で、この考え方には 矛盾しない。よって $=\alpha$ Dimer

は主に静電相互作用によつて安定化されつゝものと思われる。

Dimer の 融光ピーク 390nm は F_a 状態からの発光と
考へていい。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
安定化を受けるニヒカ" で"まない義と解釈される。

DMABN とベニソン"ニトリルとの相互作用で"も 同様
の現象が見られた。メチルシクロヘキサン 溶媒に DMABN 、
ベニソン"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、
これらは静電相互作用による Exciplex の生成ともみなす
ニヒカ" できる。

DMABN 高濃度 エーテル 溶液の場合

は F_a 融光帯が出現したように見えたのニヒカ" 二の 3 成分
系では 単に 融光スペクトルが 变化しただけなので、1:1 の
錯体といふより 1:n (n ≥ 2) の錯体を予想させよ。同様
のスペクトルシフトの現象は インドール、トリフルオロアンモニアでも観測

これである。静電相互作用による Exciplix の主張は 2.3 のとて

¹⁴⁾
Chandross カー すて 1 行, 211 3. シクロヘキサンマトリックス

における会合現象が見られた。しかし、この場合は

励起スペクトル、発光スペクトルも温度依存性を示し

シフトした。勿論、この 3 成分系での会合現象の安定化

エネルギーも静電相互作用によるものであると思われるか、

スペクトルシフトは $I = I_0$ の錯体というよりはむしろ $I = n$ ($n \geq 2$)

の錯体を予想させる。シクロヘキサンマトリックスの時に観

測された DMA BN 自身の会合ではこのような温度依存

スペクトルシフトはなかった。従って、この 2 成分系の場合には

$I = n$ ($n \geq 2$) ではなく $I = 1$ 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、ジメチルアミノ基

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 Fa 状態は Rotokiewicz

¹²⁾ の主張するアミノ基が回転したものではなく、Lippert

¹⁰⁾ の主張する La 状態である可能性が強い。

溶媒の配向緩和によつて安定化する過程によつて

は、Bakhshiev の取り扱いのように連続的に配向の緩和

が起るという考え方と、周囲の極性分子が一つづつ

配向していくとする不連続的な取り扱いかある。結果

的にはどちらもよく似た安定化の過程を示すことがある

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。従つて、緩和

過程の主要なものは後者の不連続な吸着タイプの

安定化過程であると推定される。

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

Solvent	ϵ (a) ($t^\circ\text{C}$)	[DMABN] (M)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{obs}}(\text{F}_B)$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{obs}}(\text{F}_A)$ (nm)
Toluene	2.379	5×10^{-5}	360 \pm 2	(c)
	(25)	1	360 \pm 5	
Diethylether	4.335	5×10^{-5}	360 \pm 2	(c)
	(20)	2.5×10^{-1}	360 \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. Bunker, 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] (M)	Temperature (°C)	λ_f^{max} (nm)	λ_e^{max} (nm)
0	20±1	350±3	284±2
5×10^{-2}	20±1	360±3	288±2
5×10^{-2}	0±1	390±3	292±2
5×10^{-2}	-17±1	430±3	297±2

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

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

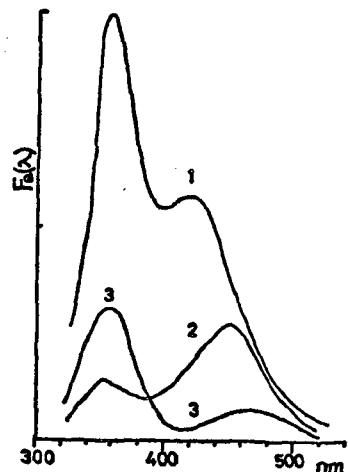


Fig. 2-5 Fluorescence quantum spectra of DMABN in MTHF at various temperatures.
 $\sim 10^{-3} M$
 1: room temperature ($\sim 20^\circ C$), 2: $-50^\circ C$, 3: $-110^\circ C$

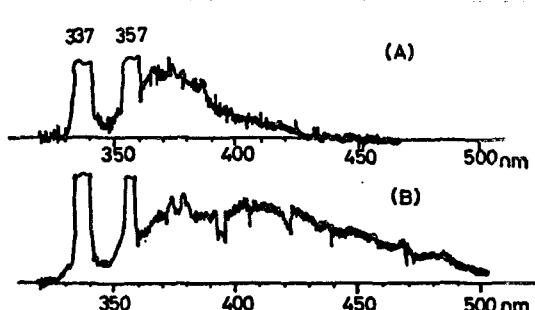


Fig. 2-6 Time-resolved fluorescence spectra of DMABN in MTHF at $-115^\circ C$.
 $\sim 10^{-3} M$
 (A) $T_d = 2.0$ ns, (B) $T_d = 7.0$ ns.
 The spectra are not corrected, and the correction will shift the F_a band to the longer wavelength side. The lines at 337 and 357 nm are due to the scattered exciting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

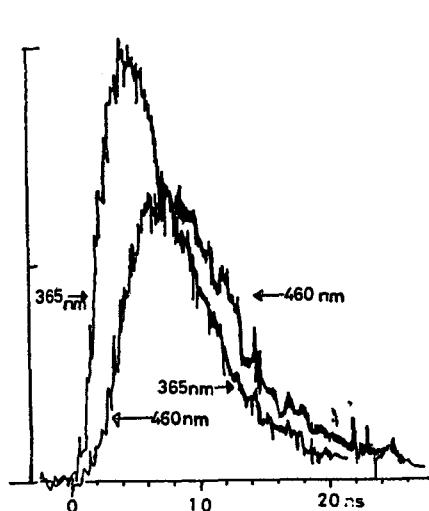


Fig. 2-7 Rise and decay curves of F_b and F_a bands.
 (It has been confirmed that the intensity of the scattered exciting pulse can be neglected at 365 nm.) $\sim 10^{-3} M$

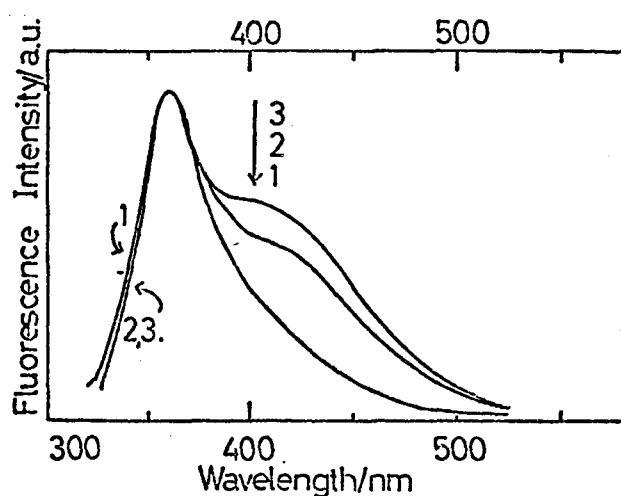


Fig. 2-8 Concentration effect on the fluorescence spectra of DMABN in diethylether. [DMABN]: 1. $5 \times 10^{-5} M$,
 2. $1 \times 10^{-1} M$, 3. $2.5 \times 10^{-1} M$. The spectra were corrected
 for the response of the entire analyzing system.

2-5

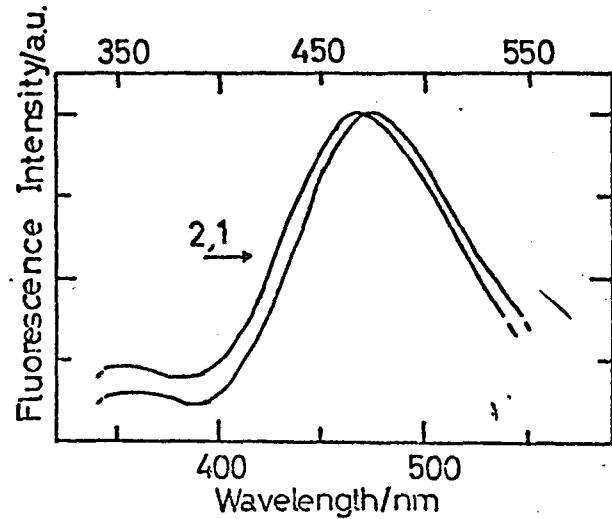


Fig.2-9 Concentration effect on the fluorescence spectra of DMABN in acetonitrile. $[DMABN]: 1. 4 \times 10^{-5} M, 2. 2 M$.
The spectra were corrected.

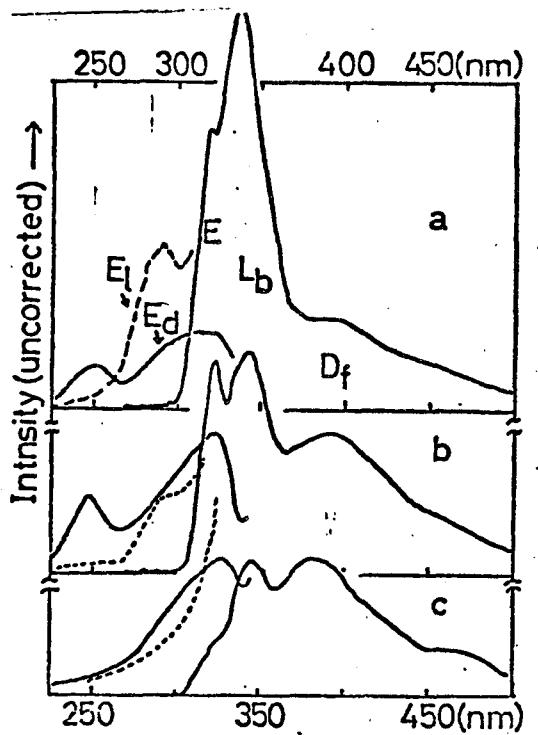


Fig.2-10 Concentration effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN in cyclohexane matrix at -45 ± 3 °C.
 $[DMABN] : a. 5 \times 10^{-5} M, b. 5 \times 10^{-4} M, c. 5 \times 10^{-3} M$.
E: exciting light. E_b : excitation spectra of F_b band.
 E_d : excitation spectra of F_d band.

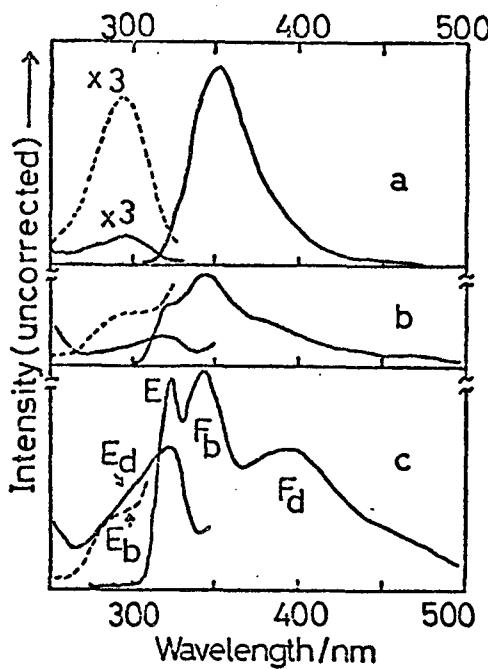


Fig.2-11 Temperature effect on the fluorescence and excitation spectra of DMABN in cyclohexane matrix.

$[DMABN] = 5 \times 10^{-4} M$.

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.

2 - 12

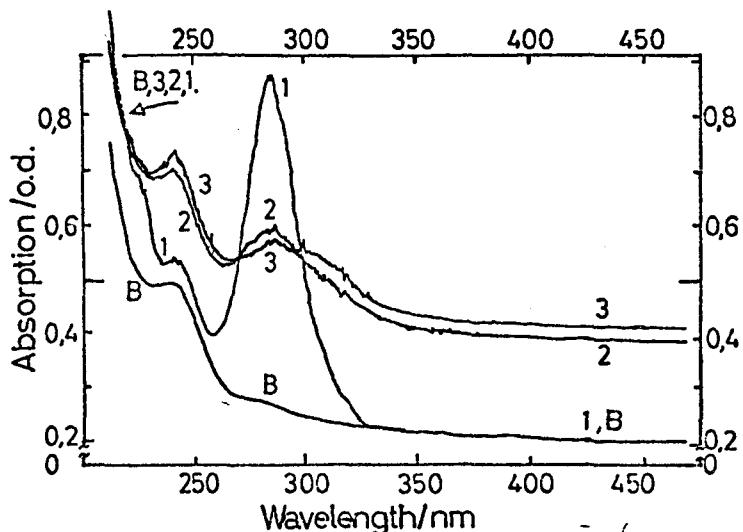


Fig.2-12 Absorption spectra of DMABN in cyclohexane matrix.

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 2 °C, 3. -46 1 °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.

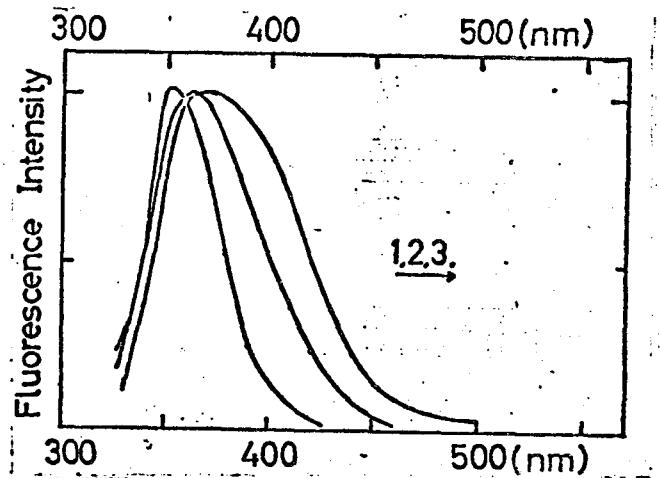


Fig.2-13 Effect of the addition of benzonitrile upon the fluorescence spectra of DMABN in methylcyclohexane.
 $[DMABN] = 2 \times 10^{-5} M.$
 1. $\{benzonitrile\} = 0, 21^\circ C.$
 2. $\{benzonitrile\} = 4.9 \times 10^{-2} M, 21^\circ C.$
 3. $\{benzonitrile\} = 4.9 \times 10^{-2} M, -17^\circ C.$
 The spectra were corrected.

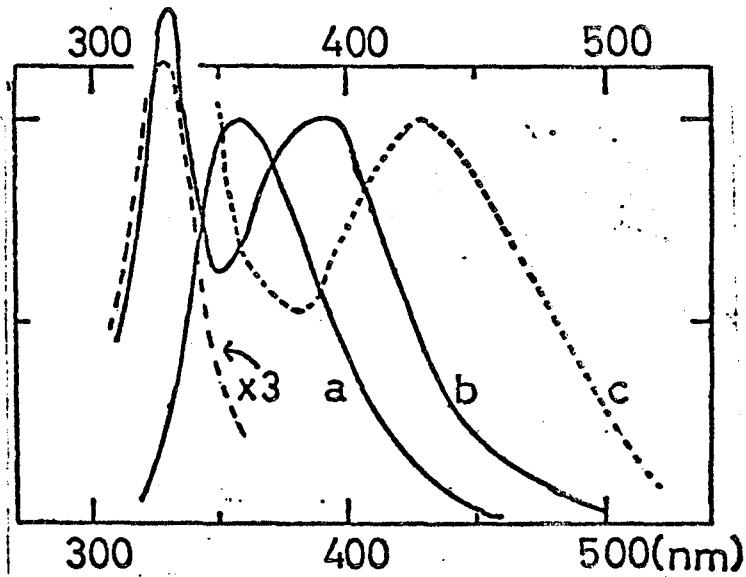


Fig.2-14 Fluorescence spectra of DAMBN-benzonitrile system in cyclohexane matrix.
 $[DAMBN] = 2 \times 10^{-5} M. [benzonitrile] = 4.9 \times 10^{-2} M.$
 a. $20^\circ C$, b. $0^\circ C$, c. $-17^\circ C$.
 The spectra were corrected.

§3 時間分割螢光スペクトルによる 1,2,4,5 テトラシアノベンゼン-トル

エン電荷移動錯体の研究¹⁸⁾

光励起された電荷移動錯体の動的挙動の研究は最近まで

ほとんどなかた。 といふのは一般に電荷移動(CT)錯体は螢光收量が

¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾極めて低く寿命も短いため詳しい測定が困難であるからである。

1,2,4,5 テトラシアノベンゼン(TCNB)-トルエン錯体は、常温極性溶媒で

比較的強い電荷移動螢光を出すので、このような研究には適している。

TCNB-トルエン CT 錯体の CT 吸収から計算した 萤光の自然寿命

は 約 50ns である。 実際に 77°K に於て $\sim 50\text{ns}$ であるが、しかし、室温

では これはよりもかなり長く、約 100ns となる。 これは、明らかに励起状態

²¹⁾の寿命の間に電子状態に大きな変化があることを示している。 室温における

約 12000cm^{-1} という大きなストークスシフト もそのような変化の

存在を示していると思われる。 このような動的挙動を詳しく調べる為

に 萤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螢光

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するは 2章1節の通り

21)

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

エターレから再結晶した。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ニナを通した後分留した。0m-

キニレン、トリクロロエチレンは分離した。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と金屬Na上で分離した。0-ジクロリ

ベンゼン、モノクロルベンゼンは CaCl_2 で乾燥し、分離した。テトラ

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

溶液は脱ガスして測定した。

(ii) 結果

(a) 融光スペクトルの温度依存性、TCNB-トルエン系の発光スペクトル

はトルエンの状態に依存し著しく変化する。特に、温度上昇方向

と下降方向では溶媒のトリエニの相変化のしかたが違うので、

それに従って、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-トリエニ錯体の発光スペクトル。

温度 °K	トリエニの状態	けい光	リル光	図
		nm	波長 nm	
室温	液体	510	×	(2-15)
260	"		"	
193	"	530	"	
183	過冷却液体	"	"	
150	"		"	
148	"		"	
146	"		"	
138	ガラス		○	
133	"	435	"	
(117)	"	420	"	
113	"		"	(2-15)
137	結晶		" $\tau_p = 2.2 \mu\text{s}$	
156	"		"	(2-15)
182	"		"	(2-17)
188	:		"	(2-17)
189	液体 (2)		×	(2-15)
243	液体	530	"	
室温	"	510	"	

常温から温度を下げてゆくと寿命、螢光収量ともに減少し、螢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螢光ピークは移動し、490nmに達した時そのスペクトルの半値巾は約6000cm⁻¹とやが広くなる。

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

(変化のしかた)

138°～77°～137°Kの温度領域ではスペクトルの温度上昇下降に依存せず可逆的である。波長の移動もやすかに見られる。

温度を上げてゆくと137°Kで結晶化す。とすると突然リル光が

強くなる。182～188°Kの温度領域では図(2-17)に見られる

ように螢光(F)とリル光(P)との間に等発光点が見られた。

以上、リル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是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) 時間分割螢光スペクトルの測定結果、室温に於て

各遅延時間におけるスペクトルはほとんど一定であり、各波長の寿命も約 100ns で一定であった。 $137^\circ\text{K} \sim 270^\circ\text{K}$ で、トレンー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、励起平衡状態から励起平衡状態への緩和過程が二つ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変動がないから、溶媒の配向緩和に伴う緩和過程は起らなければ、振動緩和は起る。しかし、このような早い過程は二つ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とていて、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螢光の生成減衰曲線を示すはずである。実際にこのような条件が 147°K で実現された。時間分割螢光スペクトルを図(2-18)に示した。

図(2-19)には 各波長の螢光の減衰寿命を示した。短波長側

では 77°K の螢光寿命, $\sim 50\text{ns}$, より短く, 長波長側では 室温の

螢光寿命, $\sim 100\text{ns}$; より長くなつた。図(2-20)には 各波長の螢光の

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と

従つて 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つた結果、

配向緩和時間と励起状態の寿命とか 同程度となり 励起F.C.

状態から 励起平衡状態に至る過程の中で 溶媒のトルエン

分子自身が 配向し 鎧体が 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ヒ

遲い時では 形がかなり違う。二の変化は 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

きの所、 $T_d=0$ のスペクトルが最も正確になり、時間がある

程度過った時 も、かなり正確な 時間分割スペクトルを

5.6)

えることになるからである。これは 溶媒の配向が不完全な

CT錯体と 溶媒の配向が“完全な 錯体の励起状態”構造

が 变化して 113ニヒを 示唆して 113 可能性がある。一度ガラス

状態にしたもので 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 升降にかからず

この結晶相は 保たれる。このようにして 従来 結晶状態に

於ける 時間分割螢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.

(16)

時間分割 融光スペクトルは Bakhshiev 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。

$$I(\hat{v}, t) = n(0)B(t) \exp\left[-\int_0^t B(t')dt'\right] \cdot \gamma(t)f(\hat{v}, t) \quad (2-1)$$

励起後 大に おける 波数 \hat{v} の 融光強度は (2-1) 式のように

なる。 $n(0)$ は δ 單数で 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 融光の量 孫量、 $B(t), \gamma(t)$ は、一般には、時間の 單数

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) 式には (2-2)

式のように簡単にかける。

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

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

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

時間に終り、いまいと仮定すると、 $B(t)$ 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 $\tau_F^0 = 120 \text{ ns}$ と仮定し。

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

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”的

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

と比較したものと表2-6に示す。この結晶における結果を

過冷即液体 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のが一つの特徴である。

すなはち $\bar{T}_F^0(77^{\circ}\text{K}) = 65\text{ns}$, $\bar{T}_F^0(171^{\circ}\text{K}) = 70\text{ns}$ とした時、 147°K

の場合より計算値と実測値はよく一致を示した。これらの結果は

結晶状態の方が分子の動ける自由度が少ないので充分緩和ではない

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 の場合より大まかに

ないことを示している。トリエンカガラス状態の時は全くこの

ような変化は見られない。TCNB-ヘンゼン、-オキシレン、-メ

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い。

従つて、今のところ、結晶になりにくいたりエンは結晶にならぬ時

多くの格子欠陥を持ち、その不完全さの為に動けるのは

ないかと考えている。

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

吸収の詳しい測定が行われた。それによれば、トリエン中

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

いずれも TCNB アニオニの吸収に似た $S_m \leftarrow S_1$ 吸収が得られた。

24), 25)

勿論 常温トルエン溶媒中に於ても 得られていく。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

構造であるとしても、励起平衡状態では 図 2-23(b) のよろに 対称

に重合形になつていることを示すものであることが計算で示された。

この結果と 時間分割螢光スペクトルの結果を考え合わせると 図 2-23

の (a) → (b) のような 立体構造、電子構造があるとすれば、それは

溶媒の配向緩和に関係なく起こることはかかる。しかし、この構造

変化は 非常に早く ns 以下で“起こり”ることは示唆される。

常温溶液中では長波長部にトルエンタリマーカナオニの吸収

が得られた。PMMA中常温ではその吸収が得られないことは

などから 溶媒の配向緩和が充分早い時は 1:2 錯体、

23)

図 (2-23) の (c) のようになることが予想された。従って

得られた 時間分割螢光スペクトルは 1:1 から 1:2 の構造

変化とそれ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はない。单纯

$D^+ A^- \xrightleftharpoons{D} (D_2^+ A^-)$ 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 单量体, $(D^+ A^-)$, Exciplex, $(D_2^+ A^-)$ の

寿命の長の方より短くなり得るが、長くはなり得ない。 $77^\circ K$

で得られる 融光は $(D^+ A^-)$, $\sim 50 ns$, 常温では Exciplex $(D_2^+ A^-)$,

$\sim 100 ns$ と考えると、 $100 ns$ より長くならないことはある。実験事実は

表 2-5 からわかるように $100 ns$ より長くなることがある。さらに、立ち上り

の遅れ、減衰が長くなる現象は 長波長になると従って

顕著になり、一様に変化し 不連続ではない。又、時間

分割 融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 $147^\circ K$ の $T_d=0$ ns 以前

に終り、しかも溶液の配向緩和だけを見ている可能性がある。

しかし、配向緩和だけでは図 2-18 に見られる約 4400 nm² の大きな

スペクトルシフトを説明するのは、トリエニンの誘電率 $\epsilon^{20^\circ} = 2.38$ と

小さいので、無理がある。従って、IR のような解釈も可能である。

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

連続的にさまざまな配置をとり、それに伴う発光の遷移

確率 $B(t)$ 、量子収量 $\gamma(t)$ が変化する。 $147^\circ K$ に於ける

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

考えればよい。このようなわけで、結果的に単純な溶液配

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。定常スペクトルでは $233^\circ K \rightarrow 243^\circ K$ では 435nm の発光

(二とかみあ3)

$t=0$ から 535nm に変化するのが見られる。 $147^\circ K$ では $T_d=0$

は 430nm 、 $T_d=118.5\text{ns}$ は 530nm は発光 $t=0$ である。

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はる。図(2-18), 図(2-21)

で得られた変化が $D^+A^- \rightarrow D_2^+A^-$ の二つの過程を見ていか

る。分子には各相での $S_m \leftarrow S$ 、吸収スペクトルの時間

変化、 $B(t)$ 、 $\gamma(t)$ の実測によく精密な解析が必要である。

これがせよ。これは CT 錯体系における三溶媒の配向

緩和に伴う励起状態の動的挙動である。

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

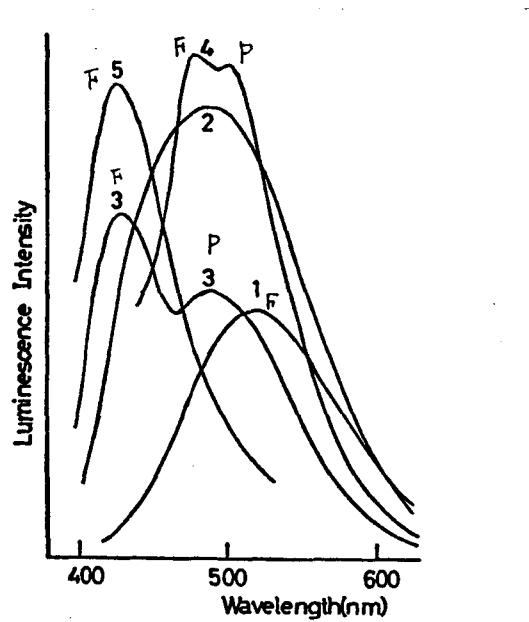


Fig. 2-15 | Luminescence spectra of TCNB-toluene system at various temperatures. $[TCNB] = 10^{-3} \text{ M}$

- 1. 260°K (liquid state), 2. 146°K (supercooled liquid state), 3. 113°K (glassy state), 4. 156°K (crystalline state)
- 5. 189°K (liquid state)

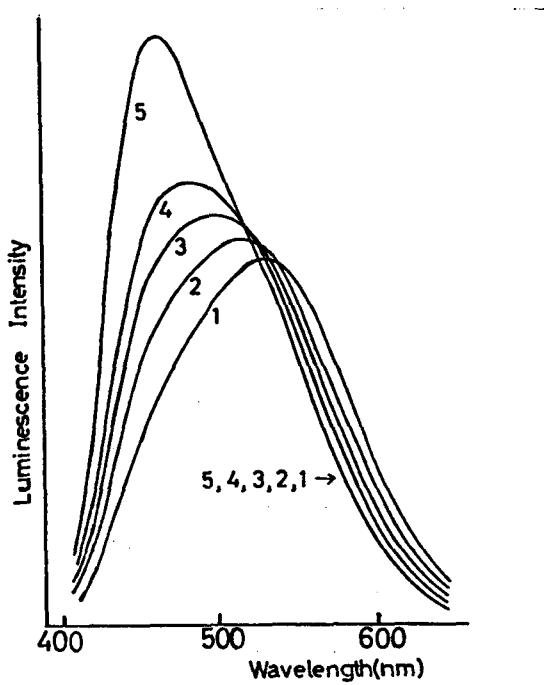


Fig. 2-16 | Spectral change in the temperature range $150 - 145^\circ\text{K}$.

1–4: $150 - 147^\circ\text{K}$, 5: 145°K .

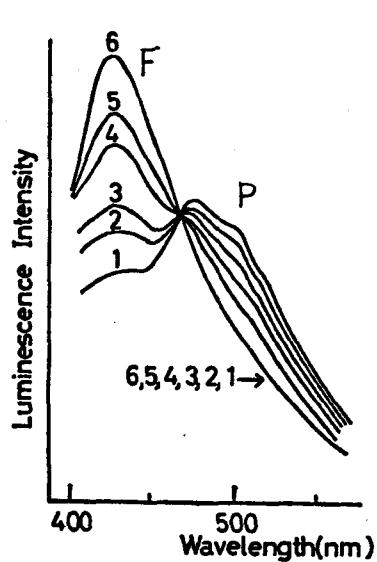


Fig. 2-17 | Spectral change corresponding to the melting of the crystal.
1—3: 182—183°K, 4: 184°K, 5: 185°K, 6: 186°K.

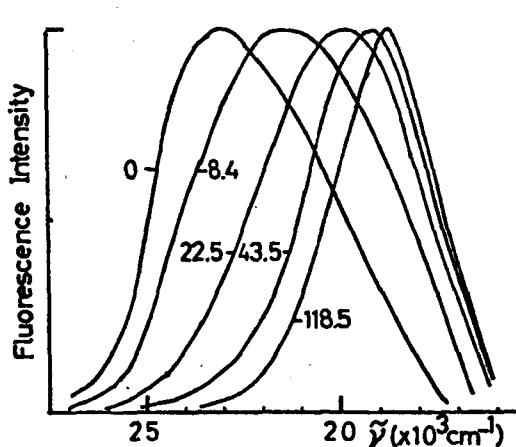


Fig. 2-18 | Time-resolved CT fluorescence spectra of TCNB-toluene system in the supercooled liquid state at 147°K. Times indicated are in nsec after the rise of the laser pulse.

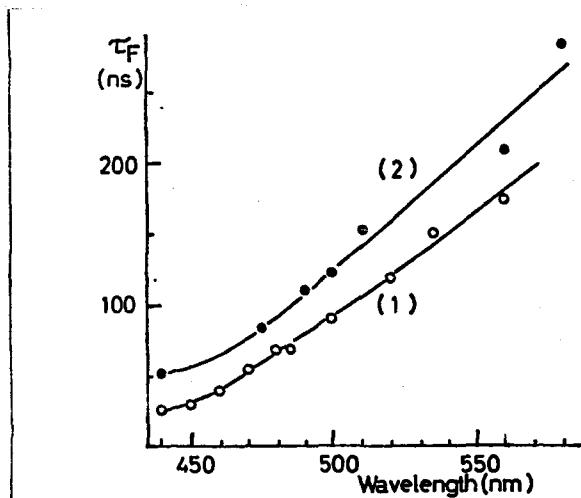


Fig. 2-19: Wavelength-dependence of the fluorescence decay time in the supercooled liquid state.
1: 147°K, 2: 145°K

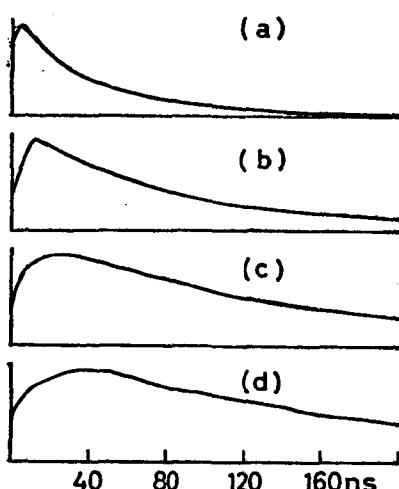


Fig. 2-20 Rise and decay curves at several wavelengths of the fluorescence band at 147°K.
(a) 460 nm, (b) 500 nm, (c) 540 nm, (d) 580 nm

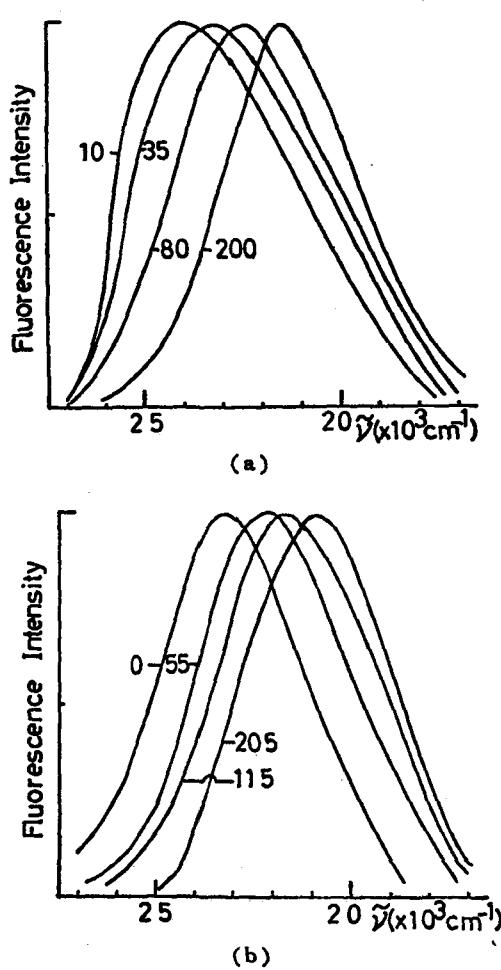


Fig. 2-21 Time-resolved fluorescence spectra of TCNB-toluene system in the crystalline state. Times indicated are in nsec after the rise of the laser pulse.
a, 77°K ; b, 171°K

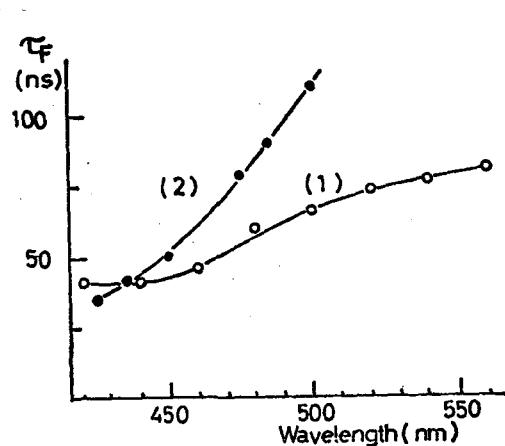


Fig. 2-22 Wavelength-dependence of the fluorescence decay time in the crystalline state.
1, 77°K ; 2, 171°K

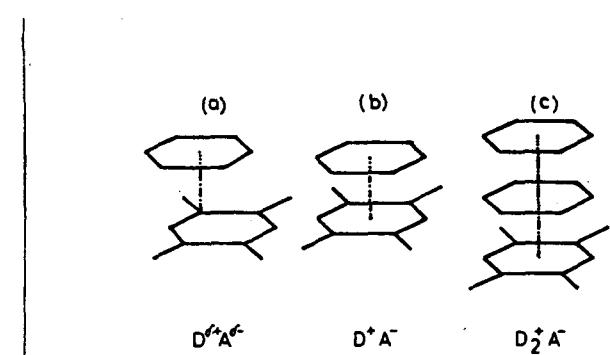


Fig. 2-23 Possible geometrical configuration of TCNB complex.
(a) Ground and excited FC states; (b) fluorescent state in rigid solution; (c) fluorescent state in the case of TCNB–liquid donor two-component systems at room temperature.

27), 28)

§4. Exciplex の 時間分割 融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、

光ハーリスで励起し、その 融光の 時間変化を 測定することによって、生成

分解過程を 調べる事ができ、その結果、芳香族アミン-芳香族炭化

29) 30).

水素の系では 振散律速である事が明らかにされている。Encounter

Complex (A^*D) → 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 振散を 遅くするか とのた

状態の実現が 必要である。脂肪族アミンも ドナーの役割を果す

31). 32). 33).

この系の 生成過程は 定常的 融光の 測定により 振散より

32).

遅いとされるが、このような目的の研究には 都合のよい系である。

3=2). ピロニートリメチラミン (TBA)-溶媒 の 3成分系で Exciplex と

の 融光の立ち上り 減衰曲線の 実測を行ひ、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 考察を行つた。

(i) 実験

融光の 定常的、動的測定は 本章 2.1 に示したものを使つた。

物質の精製；ドナー；トリ-*n*-ブチケルアミン (TBA), ハリエカルアミン (TEA)

NN-ジエカルアミン (DEA), 特級試薬を無水酢酸で五環流し、

分留。KOHによらず中和、水洗、KOHによらず乾燥後、N₂零圧気中で

分留し、最後に活性アルミニを入れて真空蒸溜した。TBAはさらに

クリースレスコックを使って真空蒸溜した。本章で述べた熱示差解

析にはこの試料を使った。トリ-*n*-プロピルアミン (TPA), ハリエカル

アミン (TOA) は特級試薬を KOH 上で N₂零圧気にして減圧蒸溜

して

アクセプター；ヒレン、クリセン、1,2-ヘンズアントラセン、ヘリレンは三活性

アルミニでクロマトにかけ、再結晶後昇華した。アントラセン Merck

のシンケレーショングレイド、1,12-ヘンズヘ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), ジエカルエーテル (DEE)

は Merck スペクトラルグレイド試薬をそのまま用了。メチルシクロヘキサン

(MCH) は活性アルミニを通して蒸留、イソプロピルエーテル (IPE),

ジメトキシエタン(DME), テトラヒドロフラン(THF)は Na 金属上で
分離, アセトナトリルは P_2O_5 上で何度も環流し K_2CO_3 上で
分離した。

ナノモルはすべて排気した。アクセプターがビレンの時は
約 $10^{-5} M$, その他は約 $10^{-4} M$ である。

螢光の定常的, 動的測定は本章 5.1 に示したものを使た。

(ii) 実験結果

ビレン-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。

ビレン-TBA-Hex 系の時間分割螢光スペクトルを図(2-25)に示す。

遅延時間(T_d)の小さい $k=3$ では Exciplex の螢光は増大する。

$T_d \rightarrow 0_{ns}$ ではほとんどビレンモナーのみの螢光スペクトルが

得られた。ある程度時間の経過の後, ビレンと Exciplex の

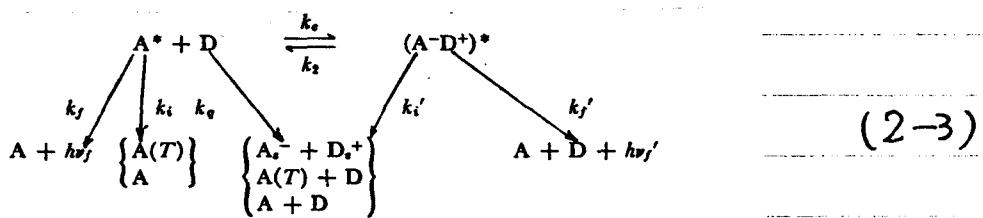
螢光は同じように減衰する。しかし、すべての時間領域で

Exciplex 融光のピーク波長は一定である。以上のことから TBA

とビレンは励起状態で分子反応し Exciplex を生成すること、及び Exciplex

の発光は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表される。



34), 35), 36), 37), 38).

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 は蛍光吸量が小さいので R_f の過程は特に重要な

思われる。励起光が 8 回数であるとすれば 反応スキーム (2-3)

は 解析する二通りで (2-4) のようになる。

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

ここで $I(t)$ はビレン (A^*) 融光の時間変化を、 $I'(t)$ は Exciplex

$(A-D^+)^*$ 融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。

$$\frac{\partial(\alpha + \beta)}{\partial[D]} = k_1$$

(2-5)

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

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

得られた。このように両者から得られる α, β はほぼ一致する。

平均をとる 濃度 $[D]$ におけるプロット (右の) を 図(2-27) に

示す。この図に於て, TBA の濃度 $[D] = 0$ に外さした時。

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

知れれば 逆反応率の値を求めることができる。 τ は $[D] = 0$ の時の

セレンの寿命を測定して得られる。 Exciplex の螢光寿命 τ' は、

500nm における 減衰を濃度変化して調べて極限値を推定した。

TBA の濃度があまりに高くなると Exciplex 萤光は TBA によく消光

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

が見られた。アトニトリル系では $k_i = k_g$ とし、Stern Volmer プロットから

フロットから ϕ_r' を求めた。この場合、TBA の濃度があまりに高くなつて

$I_F = I_F^m$
反応して。 ϕ_r' は相対的螢光の量子收率 ϕ_r' は $(2-6)$ 式による。

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

I_F , I_F^m は $[D] \neq 0$, $[D] = 0$ の時のトルエンの螢光強度である。

I_F' は I_F が得られた時の Explex の螢光強度である。即ち ϕ_r' は $[D] \rightarrow \infty$ 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。

$$\phi_r' = k_1' \tau' k_a / \{k_c + (1 + \tau' k_2) k_a\} \quad (2-7)$$

ここで I_a は定常励起光強度である。

このようにして求めたトルエン-DEA, テルエン-TBA Explex における

結果を表(2-7), (2-8), に示す。 ϵ , η_{sp} 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	$k_1 \times 10^{-9}$ $M^{-1}sec^{-1}$	$k_2 \times 10^{-7}$ 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_r'	τ' , nsec	$k_1 \times 10^{-9}$, M ⁻¹ sec ⁻¹	$k_2 \times 10^{-7}$, sec ⁻¹
n-Hexane*	1.943	0.45	21.8	1	50	0.9	15
MCH	2.023	0.72	21.3	1.0	47	—	—
Toluene	2.379	0.583	20.0	0.8	37	1.5	2
IPE	3.88	0.329	19.8	1.0	33	2.9	3
DEE	4.34	0.2324	19.8	0.6	35	2.5	3
DME	6.8	0.47	18.6	0.14	23	2.5	2
THF	7.58	0.486	18.5	0.14	23	2.9	2
Acetonitrile	37.4	0.359	—	—	—	5	—

* Measurements were made at 259°K.

(iii) 考察

ピレン-DEA系では、ピレンの消光反応速度定数は拡散

29)

律速のそれ、 $\frac{8RT}{8000\eta}$ 、I= 近い値を示した。これは ヘリレン-DEA,

30)

ピレン-NN=メチルアニリン(DMA)Exciplex系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 $k_1 = k_{ct} + k_g = k_g$

であるが、この場合も拡散より小さな値になつてゐる。従つて k_c, k_g

いずれも拡散より小さいことになる。次節で詳しく述べ

行うように、Exciplex系では最初に電子移動した直後の非緩和

の電子移動状態がでてくると考えられる。これらの溶媒にはおいても

やはり最初に非緩和の電子移動状態が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つた。

これを示していさ。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は中性の時セラミド

型であるが、カチオニ化すると平面構造をとる事が考えられる。

これに反してDEA, DMAではπ電子共役の為カチオニにならず

それ程大きく構造変化しないと思われる。従つてExciplex生成

の活性化エネルギーは散逸エネルギーより少ないと推定

できる。定常的螢光スペク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, $k_c = k_1 + k_f$, $k_f' = k_1'$

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²⁰⁾が

得られる。

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

$\therefore I_F/I_{F'} = \frac{1}{k_1^0} \exp(-E_1/kT), \quad \frac{1}{k_2^0} \exp(-E_2/kT), \quad B = (E_2 - E_1)$,

$I_F/I_{F'}$ を $1/T$ に対して実際上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

活性化エネルギー E_1 が求められる。ビレン-TBA-Hex の系²⁷

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

エネルギー $U_r = 10.4 \text{ kcal/mol}$, エントロピー変化 $\Delta S = -22 \text{ e.u.T}$

かつて、DEA, DMA が \perp の時, E_1 は拡散エネルギーと同じ

20.39.

で $E_1 = E_g$ すなはち 調べられていく。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 系は 比較して大きい²⁹⁾ これは TBA が 電子移動

の時に 大きな 構造変化をするためであると思われる。

表 2-8 から, Exiplex の寿命と 相対量子収量 ϕ' が 逆比例⁴⁰⁾ で $T_{11} = \phi'$ がわかる。これと同様の 溶媒効果が ビレン-DMA,

41)

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

これは k_f, k_2 の 溶媒効果で説明可能である。極性の大きい

溶媒では k_f が増大する。非緩和状態からの 三重項生成が

あつていて、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_f はイオン解離への過程であり、それが

溶媒の極性の増大と共に大きくなると考えられる。実際に、アセトトリル

溶媒ではビレニ-TBA の系でビレニア=オニラニカルの存在が確められている。

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。

これらの溶媒中にあける螢光, $I(t)$, $I'(t)$ の時間変化は半減期

数回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

これでハラメータ β が大きくなつたからである。 k_2 は低温(259K)

k_2 はじめとらえられた。のように異常に k_2 が大きいと(27)式

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

極性が小さいにもかからずこれら 3 種の溶媒中で ϕ_r' が同じよう

な値をとつるのはそのためである。ビレニ-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つものと思われるが、今のところ原因不明である。

トリエン溶媒で ϕ_r' がやや小さいのは、このような Exciplex 系に

40)

41)

おける特有の効果でビレニ-DMA, パトラセニ-DEA 等も観測

されてゐる現象である。

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

螢光強度が非常に弱い。消光過程 k_f, k_i' が問題になつた。

動的測定で得られた消光速度定数のハロメーター $K' = k_{f0}/(k_{i0} + 1)$

と定常光励起で求められた消光定数のハロメーター $K = (k_{f0} + k_i' k_{i0})/(k_{i0} + 1)$

$(k_{i0} + 1)$ と比較すると K', K はオーダー的に等しい結果があつた。

得られた。つまり k_f は k_i' 比べて異常に大きい値でとり得たことを示してある。

示してある。 $k=3\pi^2, k_f$ の内容であるが、無螢光性イオニアへの

過程の他に、Ottolenghi は電子移動直後の三重項生成

36(37)38).

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

付一の合計は量子収量 $1 = f_1 + f_2 + \dots$ から、電子移動等を

38)

起こすに消光する過程を示してある。脂肪族アミントナーの時、

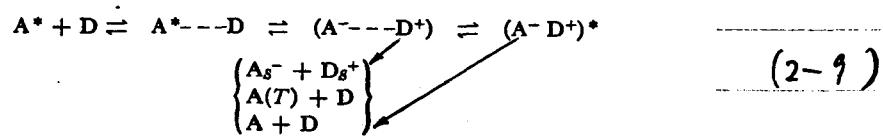
上の結果から考えてこれら三重項、基底状態への直接消光等の

過程が芳香族アミントナーに比較して特別に大きいわけではない

ことを示してある。従つて二の Exciplex 系の螢光強度が

弱い原因是 k_f よりはむしろ k_i' が大きいと考へられる。

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。



$(A^- \cdots D^+)$ は電子移動直後の非緩和状態である。2-7-4

は ペレニ-DEA と Exciplex は適用できるといふ。ただし、 E_E^* 。

電子移動に要する活性化エネルギーが小さい。

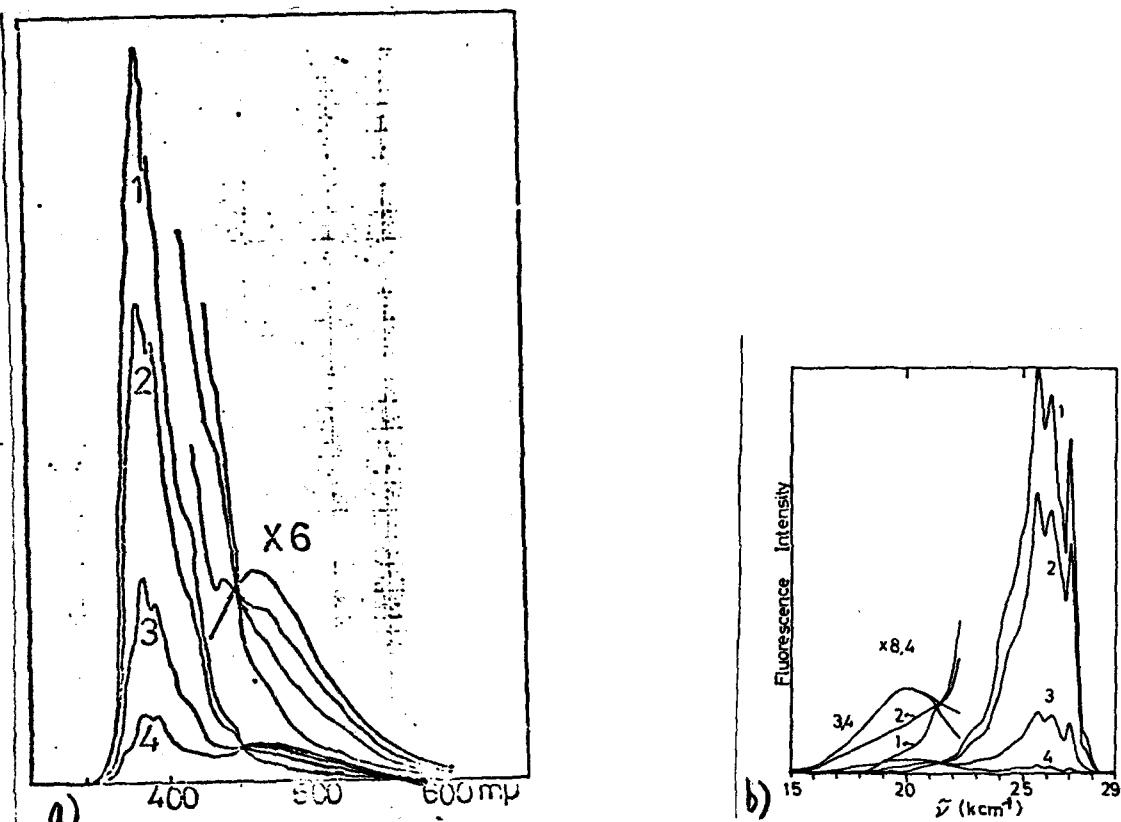


Fig. 2-24. Fluorescence spectra of pyrene-TBA-Hex (a) and DEE (b) system.

[pyrene] = 1×10^{-5} M.

[TBA] : a), 1:0, 2: 1×10^{-2} M, 3: 5×10^{-2} M, 4: 2×10^{-1} M,
b), 1:0, 2: 1×10^{-3} M, 3: 1×10^{-2} M, 4: 1×10^{-1} M.

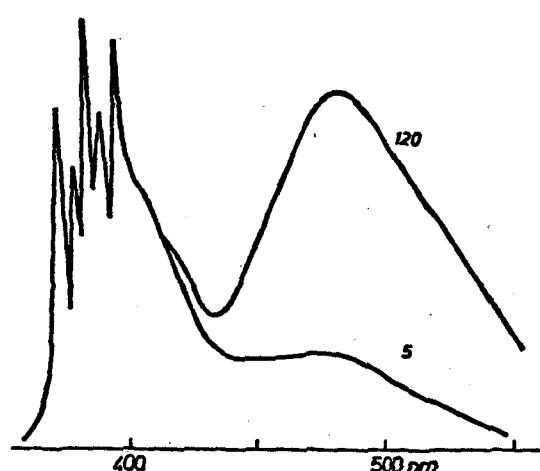


Fig. 2-25 Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TBA-*n*-hexane system at 259°K. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-5}$ M, [TBA] = $5 \cdot 10^{-1}$ M. Times indicated in the figure are the values of T_d in nsec and the spectra are normalized at the monomer band

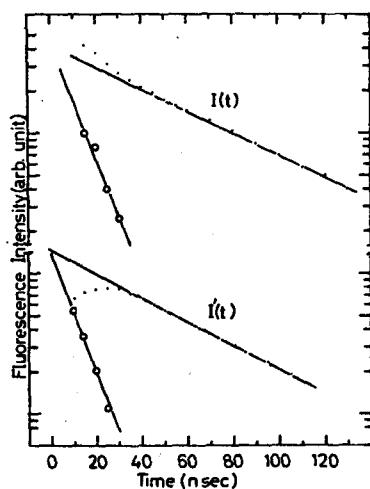


Fig. 2-26 Semilogarithmic plot of fluorescence rise and decay curves for the pyrene-TBA-DEE system. [pyrene] = 1×10^{-4} M. [TBA] = 2×10^{-2} M. (a) . . . : Observed value, (b) ———: Long life component, (c) -o-o-o-: Short life component obtained by subtracting (b) from (a).

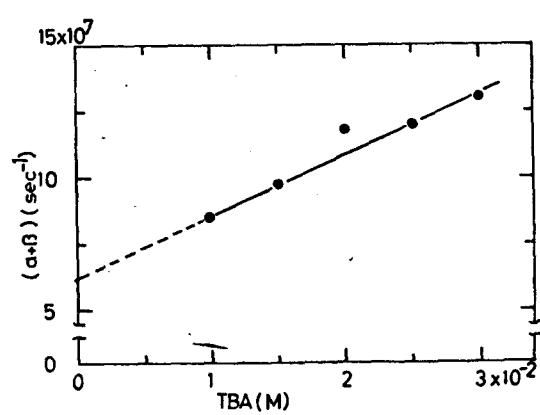


Fig. 2-27 The observed relation between $(\alpha + \beta)$ and $[D]$ for the pyrene-TBA-DEE system.

35. 時間分割 融光スペクトルによる 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

性質を持つものと考えられる。たとえば、Exciplex 系に於て

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

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。

21. 23. 25. 26)

TCNB 錯体では 励起状態で構造の変化が起り、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 融光スペクトルでとらえた。¹⁸⁾ たとえば Exciplex

系についても 同様の測定をすれば 緩和過程 即是 Exciplex

への生成過程が直接的にとらえられるものと考へた。TBA は

低温で高粘性の過冷却液体になるので このような

研究には適していると思われる。

(i) 実験

時間分割 融光スペクトルの測定法、定常的 融光スペクトルの

測定、吸収スペクトルの測定、温度調節法は 91 を参照。

物質の精製は 本章 94 にまとめてある。TBA の熱 示差分析の結果については 91 にまとめてある。

(ii) 結果と考察

(a) 定常光励起による 融光

トリ-n-アリキルアミン中の Exciplex の λ_{max} を表(2-9)

融光の

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肩する

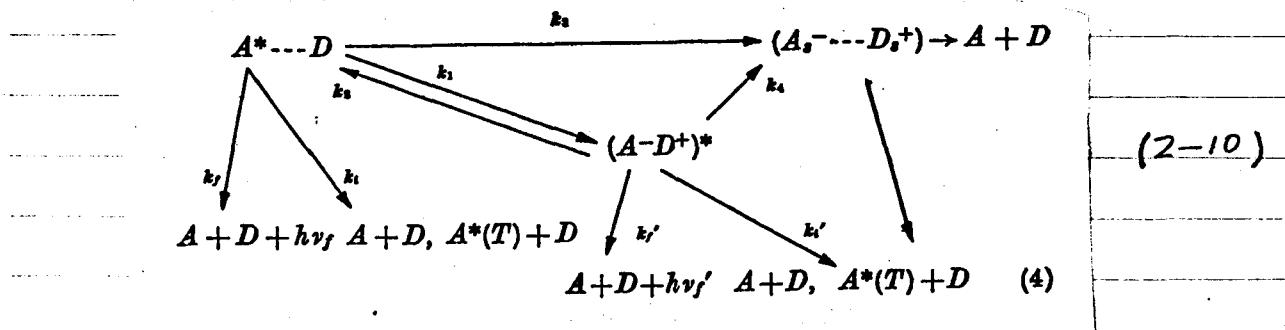
限り特別の変化は見られない。3成分系の場合と比べて、

Exciplex 融光は少し消光される。スペクトルには何ら特別の

変化はない。2成分系 Exciplex の生成分解過程のスキーム

を (2-10) のように考へて。融光の量子收量が小さいので種々

の消光過程を考慮していこう。



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

$(A_s^- - D_s^+)$ は 溶媒和された イオニ対である。 $A(T)$ は A の

三重項状態を示す。 ただし、2成分系であるから、 $(A^\pm - D)$ は

基底状態における $(A - D)$ 対の 励起 F.C. 状態である。

(2-10) のスキームにより、螢光の強度比は次のよう書きえる。

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

式の意味は前節の (2-8) 式と全く同様である。 ピレン-TBA

系に以下の結果を 図 (2-28) に示す。 高温側 及び 低温側

で 直線が 得られた。 E_4 の過程は 溶媒の 誘電率 ϵ から考へて

大きな活性化エネルギーを要すると思われる。 TPA が 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、半經驗的

方法で考へると $(A_s^- - D_s^+)$ 状態は エネルギー的にかなり高い状態
34).

と考えられるからである。 従って、 $\gamma_F = k_f + k_i$, $\gamma_{F'} = k_f' + k_i'$, k_3

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

結合エネルギー B であり、低温部分の直線は 活性化エネ

ルギー $-E_1$ を与える。 さらに低温で 活性化エネルギーの減少が

見られた。このような現象は測定したすべての系で同様に観測された。得られた B, E をまとめ表 2-9 に示す。 E, E' , R_3 は実際に温度変化を示している

可能性がある。Ottolenghi は電子移動直後の非緩和状態からの早い三重項

36).

生成の過程がありそれが温度変化するとして報告している。図(2-3)から

わかるように、寿命で $1 \sim 33 \text{ ns}$ 一定である領域で Excipler の发光強度は

温度が下ると減少していきかかる。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にあとは知れない。又、低温

になれば溶媒の誘電率が少し増大し、無螢光性に対する

37)

対状態のエネルギーレベルが下るが、 R_3 の過程が増大してい

のかは知らない。従って今までに多くの研究者によって求められた B, E は

いつも二通り求めた B, E である。真の値を示していなかとは断定できない。

このことは、Excipler の生成分解過程を直接的に反映していと

思われる。低温における見かけの活性化エネルギーの減少は測定したすべての

系で観測されたが、溶媒のアミンの相変化に伴う変化しているので溶媒の

動きに直接関係していると思われる。後に確認されるが、基底状態で適当な

配置を持つ CH_3^+ 光動起直後に Excipler

になることを予想していると思われる。この後も動的測定ともつづまか合ふ。

次に Exciplex の 発光スペクトルの 発光ピーク波長の位置の変化

をみて考える。表(2-9)からわかるよる、発光ピーク波長は 芳香族

炭化水素の 電子親和力の順位に長波長側に移動した。溶媒の

アミンの 配向緩和の影響^{影響}をなくした 77°K における、一応アミンの

イオニ化木⁰テニニヤルが小さくなるとと思われる (図) に於ては、Exciplex 発光波長

の長波長移動が見られた。溶媒のアミンのイオニ化木⁰テニニヤル

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 $(AD^+)^*$

の半定化の大さくなる順番とか逆になるため。結果として、表

に示すように、発光の位置は アミンに 依らず ほぼ一定となる

場合がある。発光スペクトルの位置は 温度によても変化する。

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

態へ相変化する。これに従って、今度は 逆 475nm (160°K) \rightarrow

455nm (130°K) のように 短波長側に移動した。波長の移動は

TCNB-トリエニ CT 錫体の場合と同様、温度上昇方向と下降方向
 とで可逆でない。しかし、 $160^{\circ}\text{K} \sim 133^{\circ}\text{K}$ 付近では 温度変化に
 対して可逆的に変化した。ほぼ等発光点をも示した。その様子
 を図(2-10)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、見られなかつた。これらの結果を
 先に得られた B を使って 基底 F.C. 状態の不安定化工ネルギー^{U_r} で示すと 図(2-29)のようになる。各温度で Explex 融光
 スペクトルの形に変化はないので、波長の移動は Explex の寿命
 中に受けた 配向緩和による安定化工ネルギーの大きさに直接関
 係していると言えられる。従つて、過冷却液体で 短波長側に
 移動するのは、溶媒が高粘性になると Explex の寿命中に
 一部の配向緩和の安定化しか受けられないからである。
 ガラス状態では さらに 溶媒は固くなり Explex の寿命中には
 配向緩和が全く起らなくなる。その結果 融光波長が一定となる
 ものと言えられる。

(b) 動的測定。 (2-10) のスキームならば "螢光の時間変化"

$$\begin{aligned} \text{は (2-11) 式のようになります。} & \left. \begin{aligned} I(t) &= \{k_f C_0 / (\beta - \alpha)\} [(\beta - \mu) \exp(-\alpha t) + (\mu - \alpha) \exp(-\beta t)] \\ I'(t) &= \{k_f' C_0 k_1 / (\beta - \alpha)\} [\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)] \\ \frac{\alpha}{\beta} &= \frac{1}{2} [(\mu + \nu) \mp \{(\nu - \mu)^2 + 4k_1 k_2\}^{1/2}] \\ \mu &= k_f + k_t + k_3 + k_1, \quad \nu = k_f' + k_t' + k_4 + k_2 \end{aligned} \right\} \quad (2-1) \end{aligned}$$

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。 $A^* \cdots D$ 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

平衡に

になっているが、77Kでは 励起状態でないことがわかる。

螢光

過冷却液体相に比べて、Exciplex 強度は 溫度降低とともに弱くなる。

この結果を 図(2-31) に示す。二の温度領域では Exciplex

の螢光寿命は一定値 $\sim 90\text{ns}$ を示したので、二の螢光強度が 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) では、生成量は

一定

一定となる。 Exciplexの生成量は 環境の動的性に直角

実験してみるととかかった。二のよろ過冷却液体で時間分割蛍光

スペクトルを測定すれば直接的に生成過程がつかえられるものと
予想される。

高温領域でTBAが液体のとき。すべての時間分割蛍光スペクトル
は同じである。二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、

トレンモマーの蛍光寿命は580 nsと長く Exciplexは~100 nsと短い。
(77°K)

時間の一番速い所、 $T_d=0$ の時間分割蛍光スペクトルにおける

Exciplex蛍光の相対的強度は最大となる。 $\tau=3\mu s$ TBAが

過冷却液体である156°Kでは、20nsまでには時間とともにExciplex

の発光は長波長側にすれながら増大するとかかった。それを

図(2-32)に示す。20ns後はスペクトルの移動は観測されず

トレンモマー及びExciplex蛍光はそれそれの寿命で單調に減少

す。もし、励起直後にすべてのExciplexがでるといふのは $T_d=0$

の時^で Exciplex 燈光は ヒレンモマーに比べて 相対的に一番強い
ニセガ^で予想される。 というのは、 $\tau' \approx 90\text{ns}$, $\tau = 190\text{ns}$ で $\tau' > \tau$
ヒレンモマーで 燈光を規格化した時は 相対的に Exciplex
が早く三減衰する^{こと}になるからである。 このような現象は 実際に
ガラス状態、77°Kで観測された。 $t=32$ 77°Kと 156°K
の Exciplex の寿命は どちらも 約 100ns 前後で 等しいから。
溶媒が 未配向の Exciplex と 溶媒の配向緩和が 起つ。
励起平衡状態にある Exciplex は ほぼ 等しい 寿命を持つと
考へよ^う。 従つて、図(2-32)に示す $T = 156\text{°K}$ の時間分割
燈光スペクトルの結果は Exciplex の生成しない様子を
示してい^るこ^とである。 $T_d = 1.5\text{ns}$ の時の 時間分割 燈光
スペクトルの時^で 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 燈光の τ - λ 波長と 156°K
 $T_d = 1.5\text{ns}$ のスペクトルの τ - λ 波長は ほぼ 等しい。 そのため

両者の Exciplex は同じ状態で、溶媒の配向に依らず非緩和状

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。二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。溶媒の配向緩和

が励起状態の間に生じるような状況では、振動緩和した

励起セオレンから新たに Exciplex ができないことはない。この場合

Exciplex の生成は基底状態で三重た適当な配置を CT=

(A-D) によって決まるものと思われる。又溶媒の TBA がセオレン

の励起状態の寿命中に重なり、電子移動に都合よく配置を

とどかせてきて Exciplex を形成できる。基底状態の至りの

位置関係で適当な配置をしたものがから 励起直後に生成した

Exciplex。励起状態で振動緩和したセオレンへ電子移動して

生成した Exciplex では、両者間で螢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)

以上の挙動は TCNB-トルエンの CT 錯体の場合と

類似点が多い。TCNB 鎌体の場合は、向合で TCNB と

トリエニの位置のずれに関する構造変化は励起直後に完了して、

その状態はイオニ性的状態であり、過冷却液体中で観測された

時間とともに変化するスベクトルは リエニ溶媒の配向緩和に

原因するものであった。又、ガラス状態では 溶媒の動きに寄与す

るソフトル移動は得られなかつたが、電子状態はイオニ性的であつた。

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-アミノタルイミドの系でも観測されている。⁶⁾

緩和した Exciplex の吸収スペクトルが Ottolenghi によって測定され

38), 42).

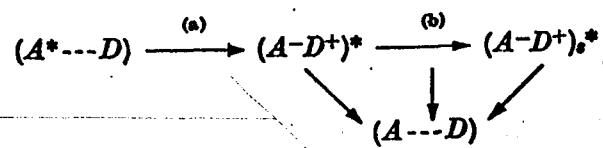
112 かたまりイオニ性的であるとかいふが、213。上の CT 鎌体

の結果を考えさせると、励起直後の非緩和状態の Exciplex を

イオニ性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

次のようにだ。



ニニで (a) は 電子移動過程と振動緩和の過程である。 $(A^-D^+)^*$

は 溶媒の配向に実し 非緩和状態の Exciplex である。 (b) は

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

に至る 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 無螢光性のイオン対

状態への過程が起こりうる可能性があるが 今のところ 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 とした場合

には、 電子移動過程に 活性化エネルギー を要しないと考え

られるが、 DEA は 高粘度の過冷却液体状態にならないので、

溶媒の配向緩和に關係した 時間分割螢光スペクトルは 観測

されなかた。 この場合も ヒレン-TBA, TEA 系と 同じく 77°K

では 励起ヒレンヒ ヒレン-DEA Exciplex は 平衡になく、 励起直後と

Exciplex はすぐ生成してしまってかかる。 Exciplex の螢光は
(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、振動緩和したが配向緩和はしない 接触付近
状態の Explex であると思われる。

Table 2-9.

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

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

B. ν_e values of pyrene-aliphatic amine systems

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

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

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

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

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

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

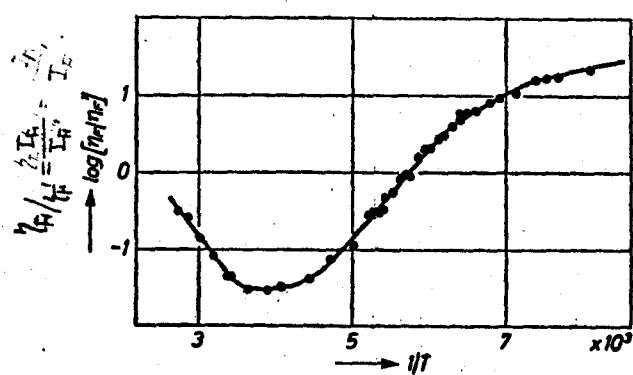


Fig. 2-28 . Log (η_p/η_p') vs. $(1/T)$ plot for pyrene-TBA system. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-4}$ M

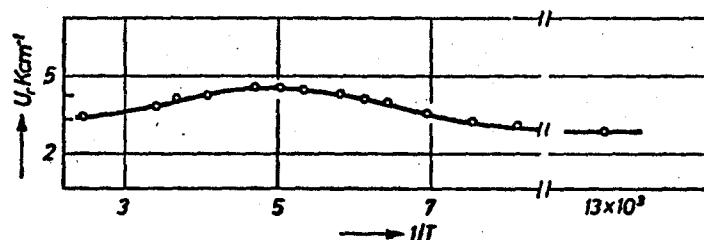


Fig. 2-29 The temperature dependence of the U_r value for pyrene-TBA system

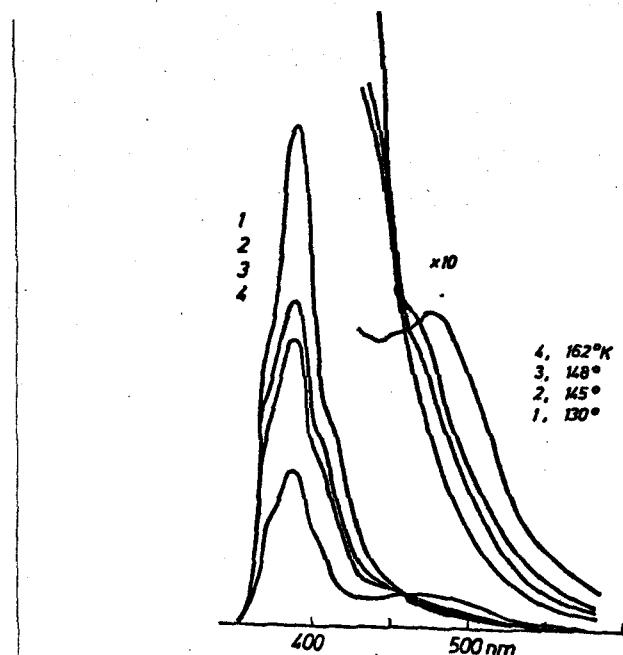


Fig. 2-30. Emission spectra of pyrene-TBA system at 160°K ~ 130°K

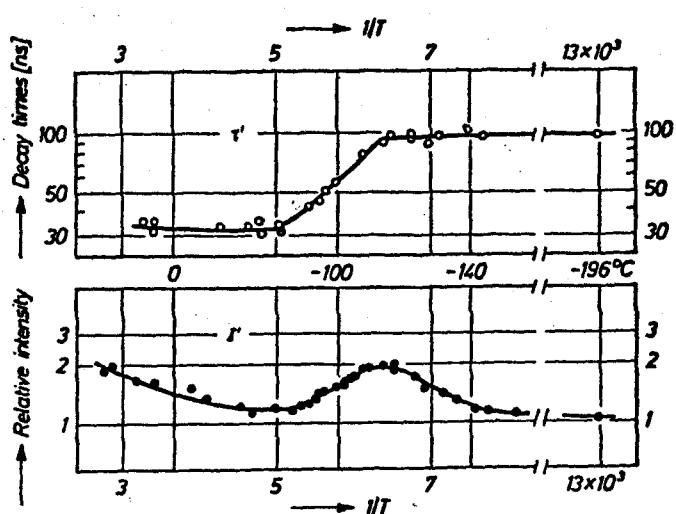


Fig. 2-31. Temperature effects upon the decay time (τ') and intensity (I') of the exciplex fluorescence of pyrene-TBA system

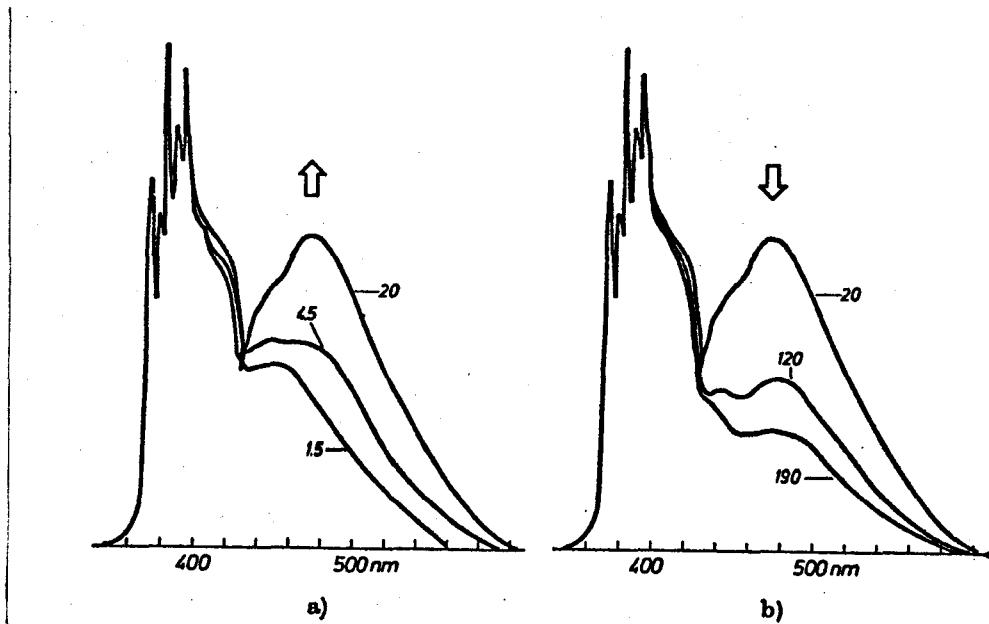


Fig. 2-32. Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TBA system at 156°K.
The numbers in the figure are the T_d values in nsec and the spectra are normalized at the monomer band. [Pyrene] = $1 \cdot 10^{-5}$ M

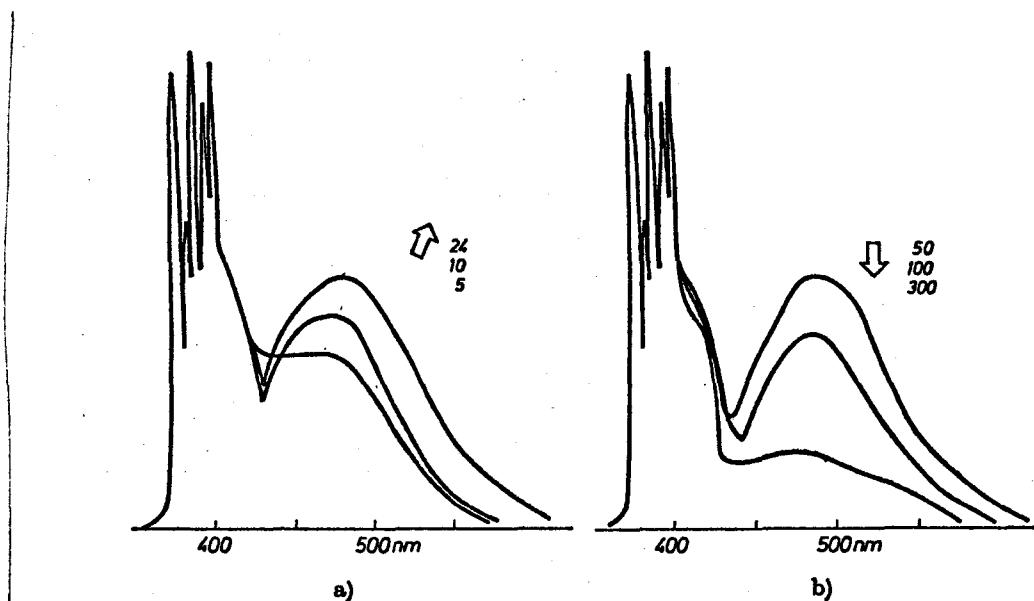


Fig. 2-33 Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-TEA system at 171°K.
The numbers in the figure are the delay times in nsec and the spectra are normalized at the monomer band. Concentration of pyrene is the same as in Fig. 2-32.

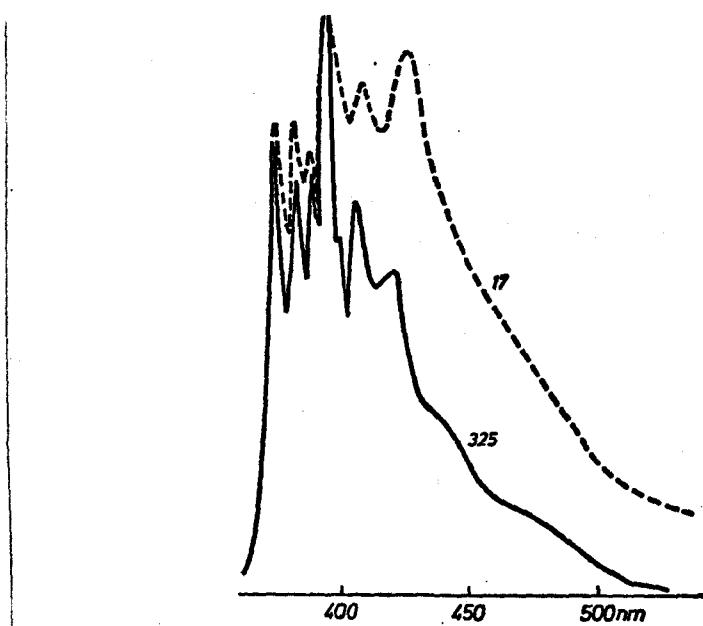


Fig. 2-34. Time-resolved fluorescence spectra of pyrene-DEA system at 77°K. The spectra are normalized at a peak in the monomer band. Concentration of pyrene is the same as in Fig. 2-32.

- 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) 阪大理学部化学生物研究室の熱示差解析の装置を用いた。
- 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. Piterskaya, 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-Acepro-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. 分子内 Exciplex L-H⁺

有機分子からのレーザー発振は "色素レーザー" と云 1966年

Sorokin²⁾, Schäfer³⁾ が発見されて以来、多數の系にて

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く励起分子が諸導放光

を起す。 強くなれば諸導螢光は増え強く励起分子から光を

吐き出すことになり 色素レーザーのスペクトルは最も発振 λ_{max}

波長だけが最も増やされることになる。 その結果、発振スペクトル

は他の螢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 増や過程であるから 発振の固有値を調べることに

より 有機分子の励起状態の性質に関する新しい知見が

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 $S_m \leftarrow S_1$, $T_m \leftarrow T_1$ 等の吸收ロスのみが誘導放出と

競争する過程であると考えられていく。勿論, $S_1 \leftarrow S_0$ 吸收が

螢光と重なるかしないか, 即ち, ストーナスミットが大きいかは, 逆転分布

が簡単に形成されるかを意味し、発振が得られやすい条件の一つ

である。従って Exciplex, つまり電荷移動錯体等は発振条件の

一つを満足していく。しかし, Exciplex L-サードと詳しい結果が

得られていくのは今までに 4×4ルセンベリフロンのプロトニ移動した

"Exciplex" 程度である。^{61.7)}簡単な報告としては他にも 2-3 あるが^{41.8)}。

実際に Exciplex なのかどうか明確でない。今までのところ、

電荷移動(CT)錯体、典型的な Exciplex である芳香族アミニ

ー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 $S_m \leftarrow S_1$, $T_m \leftarrow T_1$ 吸收と螢光が強く重なる

のと、螢光の遷移確率が小さいためであると一応考えら

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

$-N,N-\text{ジメチルアミン}(\text{ADMA})$ の場合には $T_m \leftarrow T_1$ 吸收

は螢光の領域になく、発光の遷移確率が比較的大きい

ため⁹⁾ 発振する可能性があるが、これはついで実際にレーザー

発振を得た。

発光過程は、自然放出と誘導放出とかあるが、誘導放出

が増大することは励起状態の寿命を短くするに至り極端

な場合は振動緩和と競争で^{7), 8), 9)} 3まで遷移確率が増大

する。このような試みは、今までにも^{7), 10), 11).} 2, 3の例がある。

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に依て新しい観点から

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。

(1) 実験

励起光源は 日本電子製 Qスイッチ ルビーレーザー ADP2。

変換された高調波は 1.7×10^{17} photon/pulse で 15ns の半値巾

である。 160mm 又は 100mm のシリンドリカルレンズで 10mm 角の

吸収用石英セルに集光して励起した。 図(3-1) にそのプロトク

図を示す。共振器は反射率が 99.5% と 97% の誘電体

多層膜又は約 95% の Al 蒸着ミラーである。レーザースペクトル

は MC30 型リツーリン分光器で撮影した。励起光及び発振

LT=レーザー光の調節にはアーマ型の N.D. フィルターを使用した。

螢光スペクトルは、出力側ミラー、時に集光レンズを取りはずす

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。)

螢光スペクトルとの比較のために、ウニオ Xe ランプ 500W を励起

光源として、同じ実験配置でスペクトルの撮影をした。尚、スペク

トル撮影にはフジネオハン SS フィルムを使用している。

9)

試料、溶媒は以前に使用したものとそのまま使用する。

(ii) 結果

(a) 発振波長と溶媒効果。溶媒の極性を三クロヘキサンから

ジエチルエーテルと大きくしていくと 発振波長は長波長側に移動

した。それを表(3-1), 図(3-2)に示した。

(b) 発振の閾値の溶媒効果。発振の閾値は、三クロヘキサン

溶液で 3472 \AA^2 同じ吸光度を持つように調節したローラミン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、エチルブチレート ($\epsilon=5.1$)

より極性の大きい溶媒では 発振が観測されなくなった。たとえば”

2メチルテトラヒドロフラン、エチルペシテート ($\epsilon=6.02$)、アセトアルコール

($\epsilon=17.51$)、マゼン ($\epsilon=20.7$)、アセトトリル ($\epsilon=37.5$) 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に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セルの面が不均一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、発振が自然放出螢光スペクトルの70-75%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螢光スペクトルは長波長側

に移動する。発振はこの螢光70%よりやや長波長側に得られ、

そのすれば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

螢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

螢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。

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

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く、即ち、

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

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

条件とされてきた。^{4), 5), 10)} 我々の場合、発光の遷移モーメントの

相対値を螢光のピーク波数、寿命で、螢光の相対量子収量 ϕ_{rel} の

値から計算すると表(3-1)に示すようになり、誘導放出係数は二つの

要素に比例する。この結果から、溶媒による固有値の変化と、

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といか

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。

$S_1 \leftarrow S_0$ 吸收はシクロヘキサン、ト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傾向があるが、しかし、極性溶媒になれば

ストークスシフトが大きくなり、再吸収は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ます。全く

逆である。アセトニトリル溶媒の時のみ 融光ピークあたりに弱い

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、螢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

共振器内で螢光が往復している時の自然放出螢光スペクト

ルを測定した。即ち、レーザー励起の場合には瞬時に大量の

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

出螢光スペクトルは励起分子や光化学中間体による吸収によって

ゆがめられることが期待される。従って、同じ実験配置で通常のXe

ランプ励起のスペクトルと比較しその差をとればそれは光励起

中間体の吸収スペクトルを与えるわけである。

以前の測定で長寿命の光化学反応中間体はアセトニトリル

を除き存在しないことが報告されてるので、この差スペクトルは

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

蛍光帯が重っている波長での $S_m \leftarrow S_1$ 吸収の測定法の一となり

得る。図(3-3)に X_e ランプ励起とレーザー励起による発光

スペクトルを示す。二の差スペクトルは 485nm 付近の吸収

(3)

トーカー DMA カチオニアニカルの吸収と一致し、長波長部の

(4)

吸収は アントラセンアニオニアニカルの すきの部分に帰属できる。

従つて、エチレングリート中では 励起状態は DMA からアントラセン

へ電子移動してアントラセンカチオニアニカルになつたものと思われる。

文献よりに 蛍光の重ならない部分の吸収の測定によつて長波長

部はエーテル中、酢酸ナトリウム中ではアントラセンアニオニアニカル的

であることを知られていたが、この測定によつて短波長側も

DMA カチオニアニカル的であることを知れ。以下の測定結果

を参考せると 濃度によつて電子状態が変化していくことが

一層明確になった。

各種溶媒について同様の測定を行つた結果を 図(3-4)に

まとめて示す。以上の結果から次の二点が言えるであろう。すなはち、

極性溶媒中で“発振しない”理由は $S_m \leftarrow S_1$ 吸収と螢光帯が

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 “発振波長の軒け” 吸収された結果、閾値が大きく

なる、としても説明することは不可能ではない。しかし、我々の場合、

発振する波長は 自然放出螢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かかわらず 異常に

“発振波長が” ずれることはない。今までのレーザー 励起 色素レーザー

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。ところが、 $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収で “ずれる” ことは 濃度 $\gamma_2 = \gamma_1$
3) (4) 5)

ところ 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。

従って、損失項としては 波長依存性のない消光過程を

考へた方が合理的に見える。ところが、このような 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)。 $3 \times 10^{-3} M$

程度の励起分子がでければ、分子間距離は 50 \AA 程度となり

これは Forster 機構 又は拡散による 衡定で エネルギー 移動

である 距離である。 融光と吸收の 重なり 積分が 大きい程、

融光の量子收量 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 成り値が 上昇して

見える。 アセトニトリルの場合のように、 融光と $S_1 \leftarrow S_0$ 吸收が 重な

って いる場合もあるので、 あまり 不活性の大まな溶媒では 原因は

他にあるかも 知れない。

Ether 中で、 融光強度の レーザー 励起 10% 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 融光強度を 测定した場合と、 集光しないで

測定した場合を 比較した。 測定は 融光が 最も 強い (~4700 Å) 所

で フィルムに 撮影した。 二の測定で、 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 10% に対して 1/4乗に 比例し 何らかの 消光が 起つことは

が判明した。二の原因を 励起分子間消光のためにある

と考えた。

以上から、レーザー発振をきめる利得関数を次式のように
考へるにとがでまる。

$$\begin{aligned} G(v) = & N_{S_1} \sigma_{S_1}^e(v) - N_{S_0} \sigma_{S_0}^a(v) \\ & - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(v) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(v) - N_{S_1}^2 \sigma_{S_1}^g - N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^g \end{aligned} \quad (3-2)$$

二のよう ADMA が極性溶媒中で発振しない理由は励起

状態の吸収が螢光と重なるための photon 損失と励起

分子間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へられるので、その項 ($-N_{S_1} N_{T_1} \sigma_{ST}^g$) を加えてくる。

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ことも適用できる。これらの系

では 励起直後に反転分布がきており 発振する条件をそなえて

いるように思われるが、実は、螢光と励起状態の吸収との重なり、

3章(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。

レーザースペクトルは ADMA の濃度を上げるとわずかにから

✓

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

まで上昇させるにあたり 約 30 \AA のシフトが見られた。このような

現象は共振器の η を上昇させると同時に観測された。

即ち、 $3 \times 10^{-3} M$ のテトラリン 濃溶液の時、セルの端面反射石の

共振器構成の場合には、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

II)

見られた。以上の結果は、Gronau らが得ている結果と

同様である。彼らは、2-アミノ-ケニトロフルオレンで、同様

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 濃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た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。

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

エゼと約 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

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

$270K$ まで温度を低下させると自然放出螢光スペクトルが 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、溶媒に固く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。レーザー発振の固値は、表(3-1)

からわかるように、溶媒の配向緩和によるシフトが少ない場合の

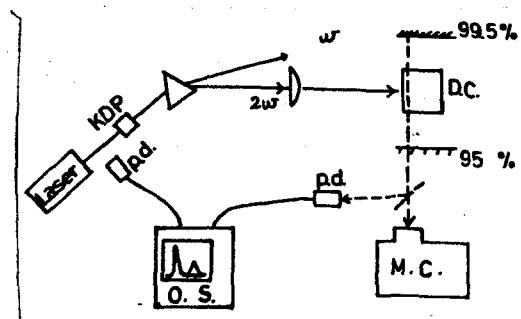
方がいい。すなはち、 $3 \times 10^{-3} M$ の濃度では 固値より 11倍高い

励起ができるニヒだから。テトラリン溶媒の配向緩和と競争でき

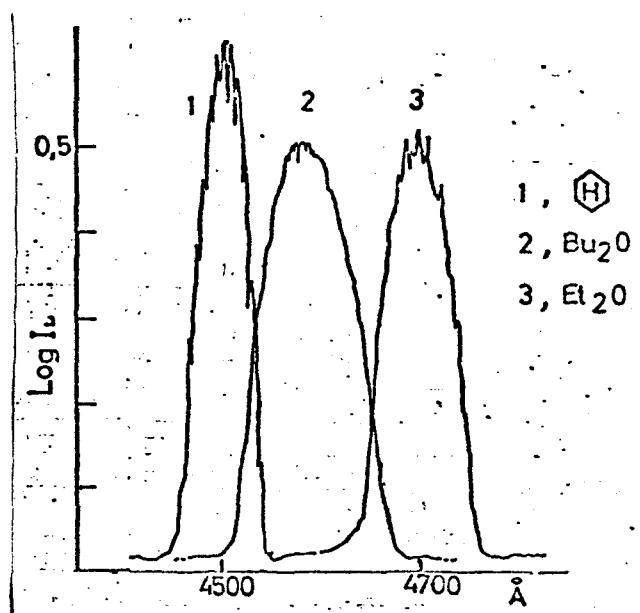
得ると思われる。

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.

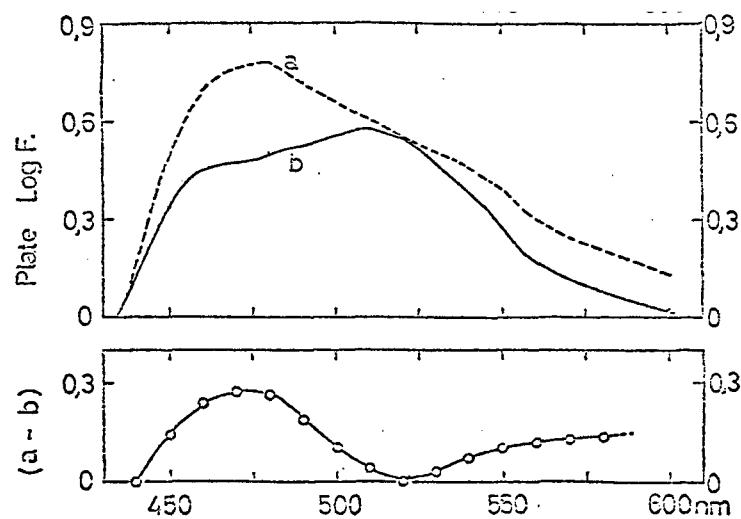


Fig. 3-3 Fluorescence spectra

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

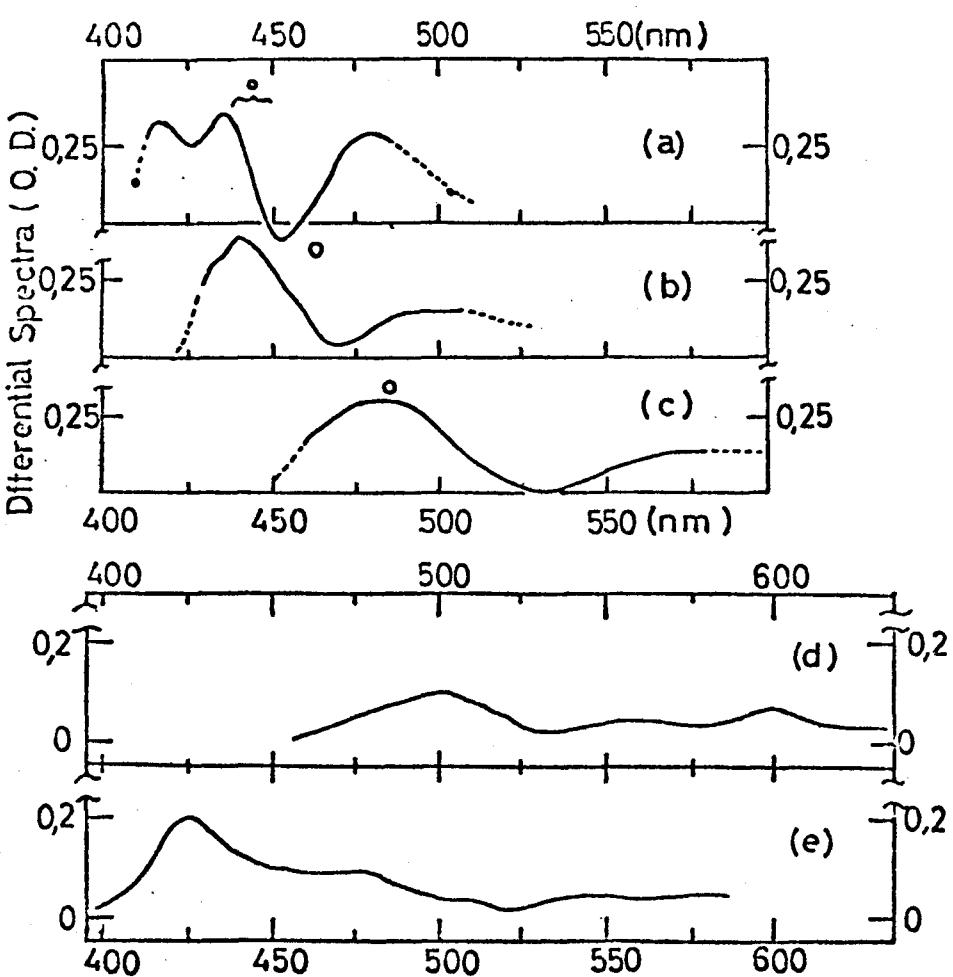


Fig. 3-4 Differential spectra of ADMA and anthracene exciplex in several solvents.

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

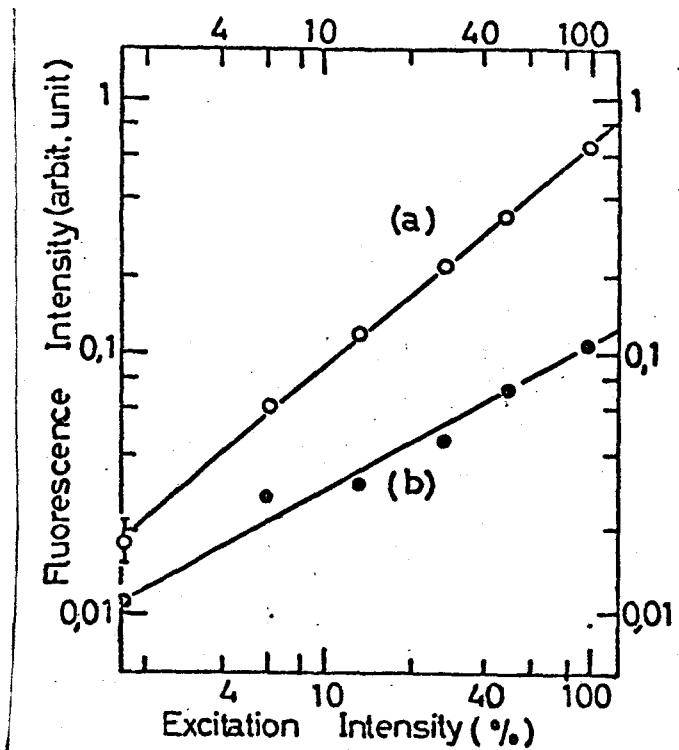


Fig. 3-5 The effect of exciting intensity on the fluorescence intensity of ADMA in diethylether (3×10^{-3} M).

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

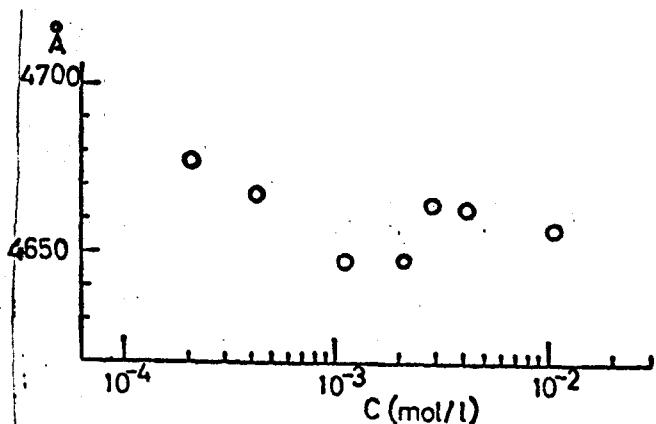


Fig. 3-6. The concentration effect on the wavelength of the laser spectrum in tetriline solution.

3.2 励起分子間消光

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

16)

は A. P. Abramovitch 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

17), 18)

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

19), 21), 22)

確められている。

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（結晶の場合励起子）が移動して互いに相互作用する

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つて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

の式とて実験と合致する事が知られており、2分子消光速度定数を求める事ができる。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

直接証明したものはない。この過程が Förster 717 の

双極子相互作用で説明できるのではないかという指摘は

21)(22).

以前にすでに述べられている。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、

それ程簡単でないとか、 $S_A^A(M_1) \rightarrow S_B^B(M_2)$ 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

ると予想され、彼らのような取り扱いで証明できたとは

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)

なされたか。彼らは拡散のない系で励起分子の減衰関数と

レ・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 $S_1^D(M_1) + S_1^A(M_2)$

$\rightarrow S_0^D(M_1) + S_0^A(M_2)$ なる励起一重項分子間 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

の減衰率を導き、実験と一致することを確かめることに

よる、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、 $T_1^D(M_1) + T_1^A(M_2)$

$\rightarrow S_0^D(M_1) + T_0^A(M_2)$ なる三重項間エネルギー移動にて

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 タイムで起こる時の励起分子の

20)

各種減衰率を考える。Förster は $S_1^D(M_1) + S_1^A(M_2)$

$\rightarrow S_0^D(M_1) + S_0^A(M_2)$ 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、減衰率 P はすれば

$$\frac{1}{P(D)} = \exp\left(\frac{k}{k_D}\right) \exp\left(2\sqrt{\frac{k}{k_D}}\right) \quad (3-3)$$

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 のものを用いること、 $\xi = C_A / C_A^0 \tau_0$,

C_A はアクセプターの濃度である。 C_A^0 は臨界濃度であり、

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

n は溶液の屈折率、 k^2 は分子の配向因子で完全に固定

される場合は 0.476 と置く。中 Φ_D はドナー分子の発光の量子収

率である。 Σ は重なり積分で次式で与えられる。

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

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

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

ある。 $S_1^D \rightarrow S_0^A$ のエネルギー移動が起こる系で式(3-3)

24), 25).

のような減衰率が実際に得られている。(3-3) 式では

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

で"あるヒミツはニヒカ"で"まる"場合には 適用で"まる"。

同種励起分子間エネルギー移動 = Förster の機構を適用

する場合は、アセプター自身も減衰する点が上記の場合と

異る。減衰過程を測定する時、我々は統計的平均を見ると

に"なる"ので (3-3) 式の導出と全く同じ手法を用ひよ。

次のような式が得られる。

$$\frac{1}{P(t)} = \exp\left(\frac{t}{T_0}\right) \exp\left(2\int P \sqrt{\frac{t}{T_0}}\right) \quad (3-5)$$

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

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

$\rightarrow S_0^D(M_1) + T_m^A(M_2)$ 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

用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、 $S_1^D(M_1) + T_1^A(M_2) \rightarrow S_0^D(M_1) + T_m^A(M_2)$

のような エネルギー移動が Förster 機構で起るニヒ可能でアリ、

この過程のみが起つ場合は、 S_1^D の 減衰は 次式に従う

である。

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

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

ここで τ_p は 1 ン光寿命, C_A は S 関数のハーベス励起でできた

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

crossing の収率である。ここでは、三重項状態は螢光

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

螢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

拡散律速で起る場合は 消光足数 γ とすると

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

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

表 (3-2), エネルギー移動が起つ場合の螢光強度

エネルギー移動の型	アクセプターの濃度	$\int_0^\infty P(t) dt / \int_0^\infty \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) dt$
(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) $S_1 \rightarrow S_1$ 拡散	$1/\tau_{0r}$	0.69

励起分子の減衰を調べるだけであるが、観測されるのは 螢光であるから、励起分子と螢光との比例的に減衰する条件で実験をする必要がある。励起分子と螢光が別々の減衰の場合には、励起分子と photon の相互作用がある場合で、一つは 融光の再吸収過程、もう一つは 融光による 励起分子の誘導放出過程である。

螢光が 基底状態の分子を 励起する場合、定常光励起における取扱いが Förster によってなされている。ハルス励起の場合は、再吸収された分子も螢光を出すことを考慮に入れ。自らの螢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 融光の再吸収が起らない 長波長部での螢光、励起分子の減衰は

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

となる。励起分子によて 融光が 再吸収される場合は、励起分子は $\exp(-\frac{t}{\tau_0})$ なる減衰をするが、螢光の減衰は これからはずれる。

その様子は増原らの取扱いによれば

$$g(t) \propto (1 - 10^{c_2 \exp(-\frac{t}{\tau_{10}})}) \quad (3-9).$$

これは螢光(りん光)が一重項(三重項)によつて吸收される場合

である。同様にして、螢光が三重項によつて吸收される場合は

である。とくに(9)と同じ取扱いをすれば、

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

となる。 c_2, c_3 は励起分子の濃度が1割としたパラメータ

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。

誘導放出螢光が生る場合は、螢光寿命が見かけ上

短くなつたよう見えらるが、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。レーザー

発振のメカニズムが完全に解明された状態ではないので、正確

な解析は不可能である。実際に用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

簡単な取扱いが H. Lessing によってなされてゐる程度である。

ニニでは、誘導放出が生じない報告のない分子を用ひて実験を行ふから、また、励起分子間相互作用と誘導放出は一方が走り

やすい場合、本来他方は押えられると思われるの²⁹⁾（3章1節参照），

誘導放出効果は考へておきたい。

式^{(3-3) ~ (3-10)}の計算を行い、それを図^{(3-7) ~ (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}が起つた時のみ、

$\exp(\frac{E}{kT})$ のプロットは上に凸のグラフになるから、実験的に

判別可能である。又、 $S_1 \rightarrow T_1$ エネルギー移動^{(3-6)式}が起つた

時のみ $\exp(\frac{E}{kT})$ のプロットは下に凸のグラフとなり実験的に

判別可能である。

(b) $\exp(\frac{E}{kT})$ 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セトナ

へのForster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}の螢光が三重項

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正別でないことがある。

(iii) 実験結果

励起光 3472\AA , 15 ns , 1.7×10^{17} photons/pulse の "L-L" -

である。螢光の減衰測定に於ける電気系は文献 27 と全く

同じである。リん光の測定は、光学系は同じ $T=$ が、電気系はアミニ

コボーマン 螢光強度計のアニアードを利用して。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

方法を用いた。レーザー光を集光する面積よりも小さい部分から

螢光をヒックセルの厚さを 0.01 cm とすることで 螢光の再吸収

の影響を除く、励起分子の密度の小さい部分からの螢光を除く、

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ると考えても $2\sim 3^\circ\text{C}$

以下である。

ビレンは 2章3節に示したものと同じものを使つた。重水素化

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

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

メチレンクロロヘキサン(知光 スペクトル級), ブチレートル(Merck スペクトル

級), メタール, エタールは 知光特級, テカリニンは 文庫大9の

ものをそのまま用いた。実験はすべて 液体窒素にサニフリ

セルを浸して行った。測定波長も 2.3 変えて行った。サニフリは

すべて 脱ガスした。

本来の蛍光寿命では $10^{-4}M$ 程度のサニフリを 低密度励起し その蛍光

起し その蛍光の減衰から求めめた。勿論 単純指數的

減衰した。 $10^{-1}M$ のサニフリで 低密度励起したものは $S_1 < S_0$

の再吸收の為 でより 5% 程度長くなる事もあつた。ビレンの

トルエン溶液($10^{-1}M$)を高密度励起すると 蛍光は 非指數

的減衰を示した。その結果の一例を 図(3-12)に示す。

その $\exp(-\frac{t}{\tau_0})$ プロットを 図(3-13)に示す。この時 $\tau_0 = 346 \text{ ms}$ で

あた。ビレンのブチレーテル溶液 ($10^{-1}M$) を高密度励起

した場合も同様の結果が得られた。 $\tau_0 = 456 \text{ ns } 2^{\text{nd}} \exp(t/\tau_0)$ のプロットの結果を図 (3-14) に示す。

重水素化エナントレンをメタリニクロベキサン、テウカリン 1=1 の混合溶媒中に溶かしたもの ($10^{-1}M$) 高密度励起した。リル光

の測定結果を図 (3-15) に示した。低密度励起の場合のリル光

寿命 $\tau_p = 12.1 \text{ sec } 2^{\text{nd}} = 4 \text{ を使 } 2. \exp(t/\tau_p)$ のプロットを 図 (3-15)

の測定結果に対して行った結果を図 (3-16) に示した。メタリル、

イソメチル 1=1 の溶媒の場合も同様、上に凸のグラフが得られた。

(3-16) 図ヒ

(iii) 考察

図 (3-17) にビレンの場合の $S_m \leftarrow S_1, T_m \leftarrow T_1$ 吸収と螢光の重なり

を示した。これらの重なり積分 (3-4) 式についての計算結果を

表 (3-3) に示した。ここで $S_m \leftarrow S_1$ 吸収の分子吸光係数 E_{SS}

30)

及 Langhaar の値 $E_{SS} (490 \text{ nm}) = 1.6 \times 10^4$ を用い短波長側

31)

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

この表からわかるように、ピレンの $S_1 - S_0$ エネルギー移動はピレン-

ヘリレン $S_1 - S_0$ エネルギー移動と同程度に起り得て、ピレン分子間

$S_1 \rightarrow S_0$ エネルギー移動は二の濃度 $10^{-1} M$ では問題にならないと

を示している。ピレン分子間 $S_1 - T_1$ エネルギー移動も重なり

積分は大きい。しかし、この実験を行なう $77^\circ K$ では、三重項

32)

への量子收率が低いのでまず $S_1 - S_0$ エネルギー移動が

起ると考えてよいであろう。実験結果図(3-12), (3-14)では

上に Δ のグラフがあり。その形は理論式(3-5)の $\xi = \frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$

程度とい一致を示している。よってこれは Förster 機構による

$S_1 - S_0$ エネルギー移動が起つることを示している。L-サード

光の出力から考えて励起分子は $10^{-2} M$ 以上ではほとんど思われぬ

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

より小さくなっている。種々の光学素子 液体室素の散乱等が

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 によれば $S_m \leftarrow S_0$ DR 収の値と L-サード

計算に使った値の $1/4$ 程度の値 $\epsilon_{ss} 450nm = 3.6 \times 10^3$ を報告¹²

(33)

113. 短波長側の $S_m \leftarrow S$, 吸収スペクトルの測定には Slifkin

(34)

のデータがある。しかし、彼のスペクトルを使うと 臨界濃度 C_A^* は

表(3-3)に示したものよりさらに小さくなる。従って、我々の実験

結果にとって、 ϵ_{ss} の値に関する Langeland の値より Müller の方が、

$S_m \leftarrow S$, 吸収スペクトルの形としては Slifkin より 坪村らの結果の

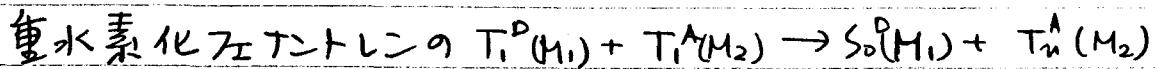
方が、都合がよいことになる。尚 温度上昇は無輻射遷移

が全部熱に変わったとしても $2\sim3^\circ$ 程度と思われる。この程度の

温度変化で ヒレンの寿命は変化しないし、又、粘度の違う 2 種

の溶媒で 同じような結果が得られてるから、ヒレンは 固定され

113 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 $2\sim3^\circ$ 程度と見つもれ

る。リム光寿命は 温度によらず、溶媒が固定されてあれば、あまり

大きい変化を受けると思われる。実際 PMMA 298°Kで 11秒ヒル

³⁵⁾ 値の報告がある。粘度が 2桁違う 2種の溶媒で 同様の結果

が得られていいので、分子はリム光寿命中 固定されいいものと考えていい。

あ33。重水素化エナントレニの場合は、すでに Kellogg が

定常光で T_1-T_1 エネルギー 移動が起る二とを示唆している。今回、³⁶⁾

この動的測定で、そのエネルギー移動が起つていいことが証明される。

明確には、 F_2 。

以上、 S_1-S_1 2分子消光が、Forster 構造による 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

適用される減衰実数を導出しが、これは 固体溶媒中の

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 $= = \text{e}^-$ の取扱い、 $S_m T_m$ から $S_1 T_1 \rightarrow$ Internal

Conversion と競争するような早い別の無輻射過程は考慮してある。

³⁷⁾ 极端な高密度励起を行うと、サンプルは黒く変化した。

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。

レーザー光に追随する早い部分と ヒレンの寿命程度で 減衰

する遅い部分が見られた。二の黒化の程度は 溶媒-溶質の

組合せで その程度がかなり違うようである。二にて 調べた系の

中では、ヘレン-ヒレンの系が最も 黒化の閾値が低く。

イターレ、メタール (1:1) - 重水素化フナントレンでは 黒化はほとんど

観測されなかつた。勿論、エネルギー移動の実験は、このような

物質の破壊が起つてないことを確認しながら 行た。

高密度励起の実験は 単発ハーレスレーザーが最も便利で

確実である。
繰返レーザーは 便利かよいか。上記のような
といふのは、

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。

従つて、観測していける現象が 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 ベンス

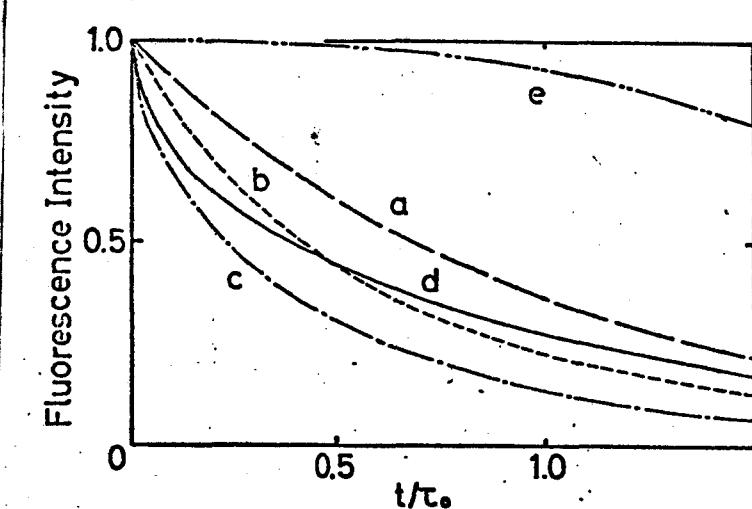
アントラセンを 高密度励起すれば、 $S_m \leftarrow S_1, T_m \leftarrow T_1$ の位置から考へ、

起る可能性がある。

Table 3-3. Overlap integral of pyrene(S) - several acceptors. ($77^\circ K$).

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

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



131

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 $S_0 \leftarrow S_1$ absorption spectrum.

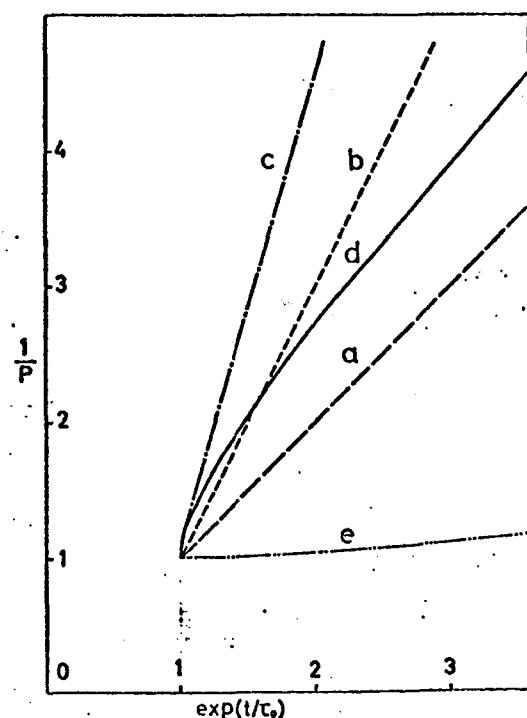


Fig. 3-8. $1/p(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of schematic fluorescence decay curves (Fig. 3-7.).

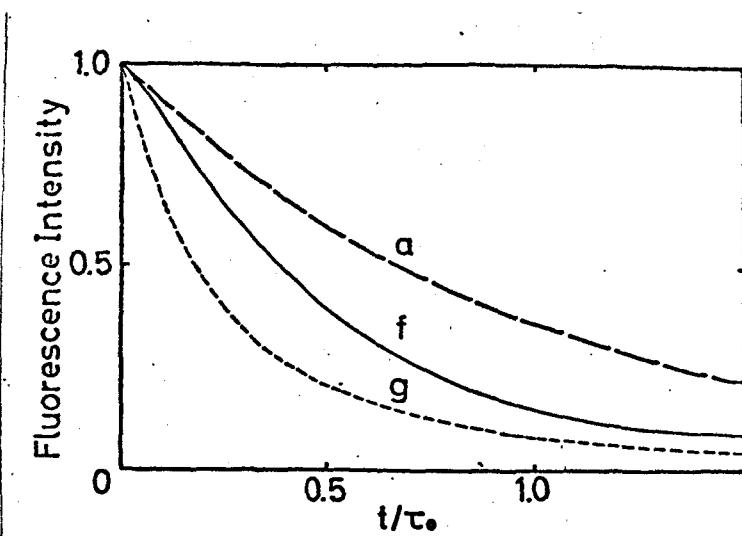


Fig.3-9.

The decay curves of

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

(g) re-absorption effect of $T_1 \leftarrow T_0$ absorption spectrum.

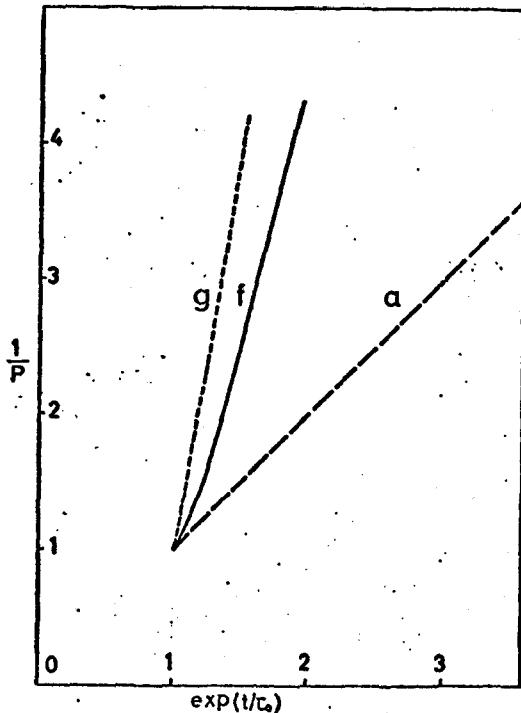


Fig.3-10. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of schematic fluorescence decay curves (Fig.3-9.)

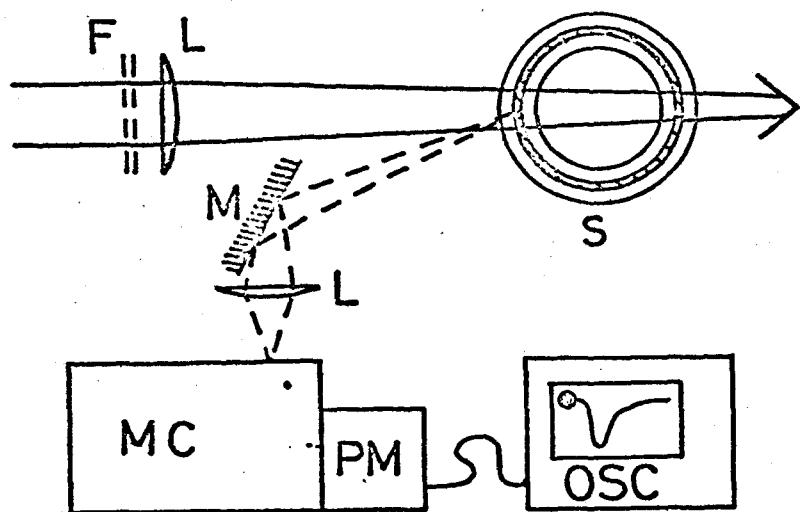


Fig.3-11. Schematic diagram of the experimental system.

F: filter , L: lens , M: miller, S: sample cell,

MC: monochrometer, OSC :oscilloscope .

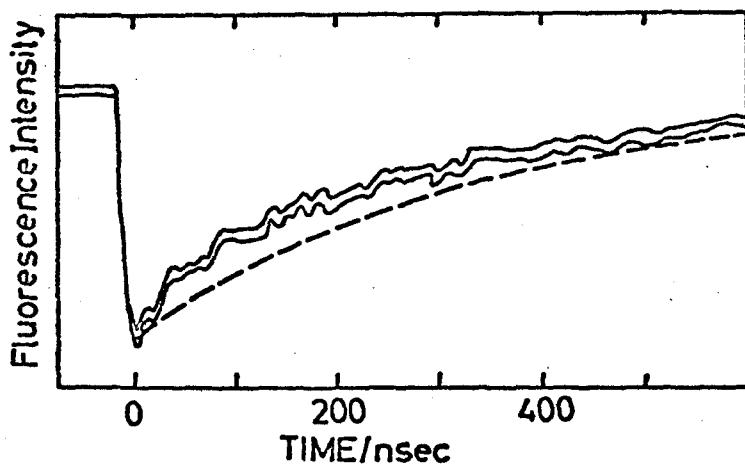


Fig.3-12. Observed non-exponential fluorescence decay curve under focussed laser excitation.

..... single exponential function.

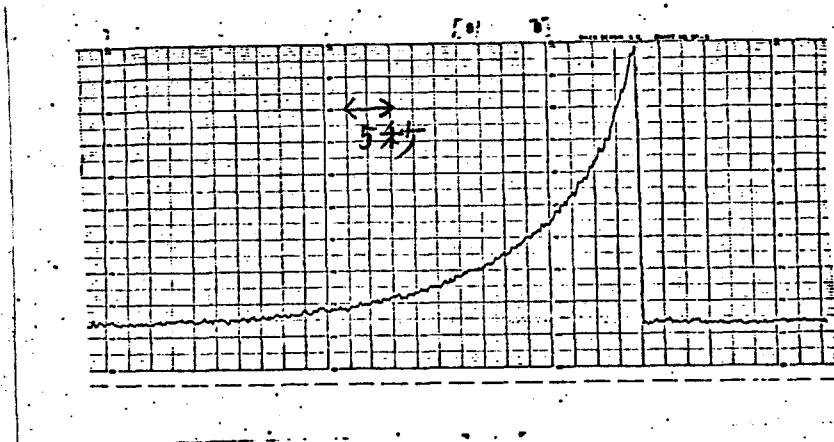


Fig. 3-15. Observed non-exponential phosphorescence decay curve under focussed laser excitation.

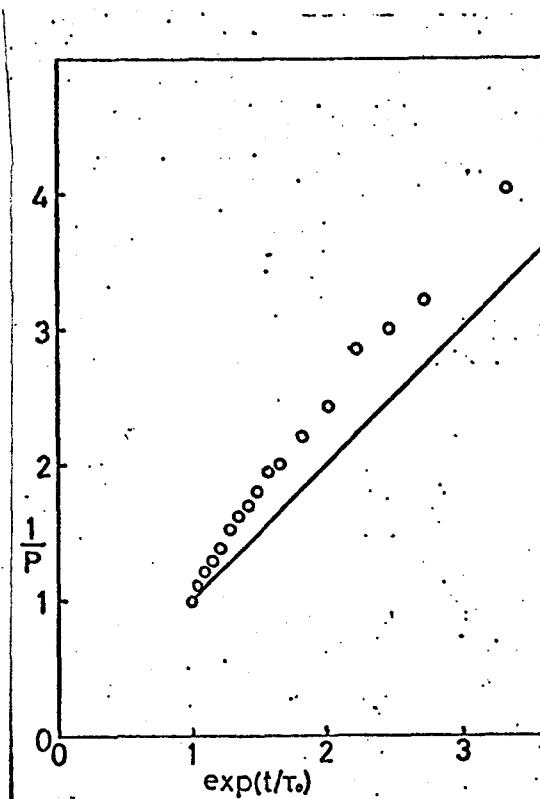


Fig. 3-16. $1/p(t)$ vs $\exp(t/\tau)$ relation plots of observed phosphorescence decay curve (Fig. 8).

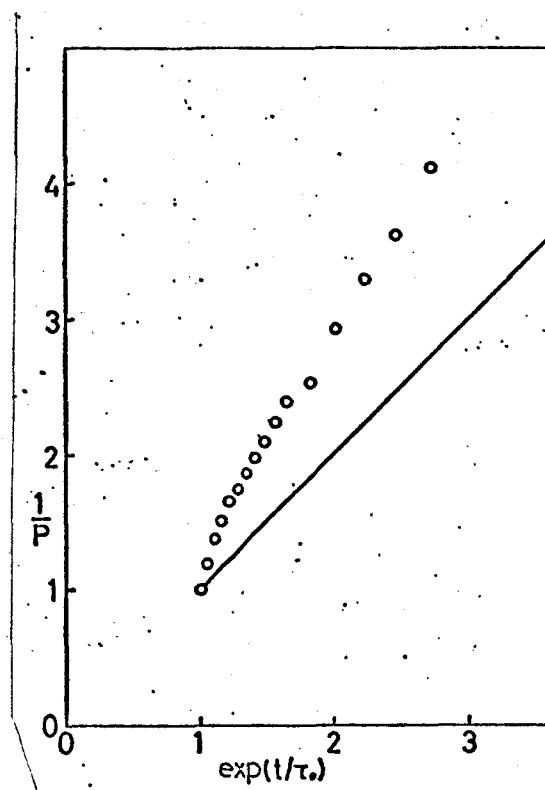


Fig. 3-13. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots, which was obtained by averaging ten observations in pyrene-toluene system.

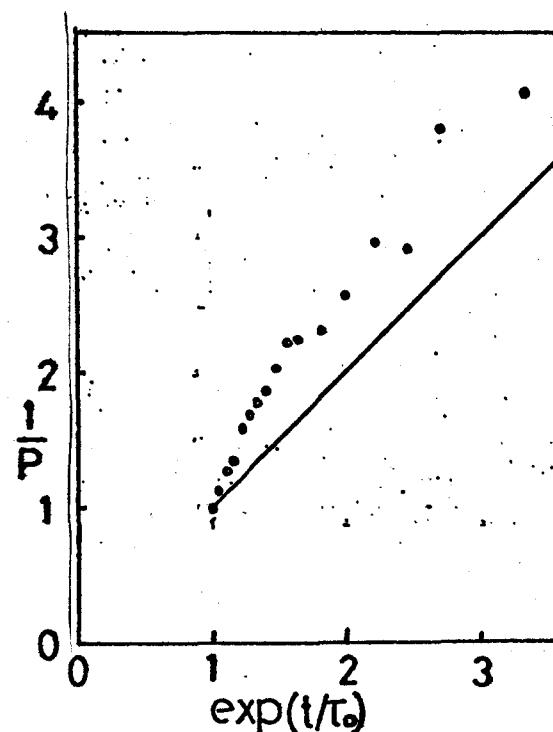


Fig. 3-14. $1/P(t)$ vs $\exp(t/\tau_0)$ relation plots of pyrene-dibutylether system.

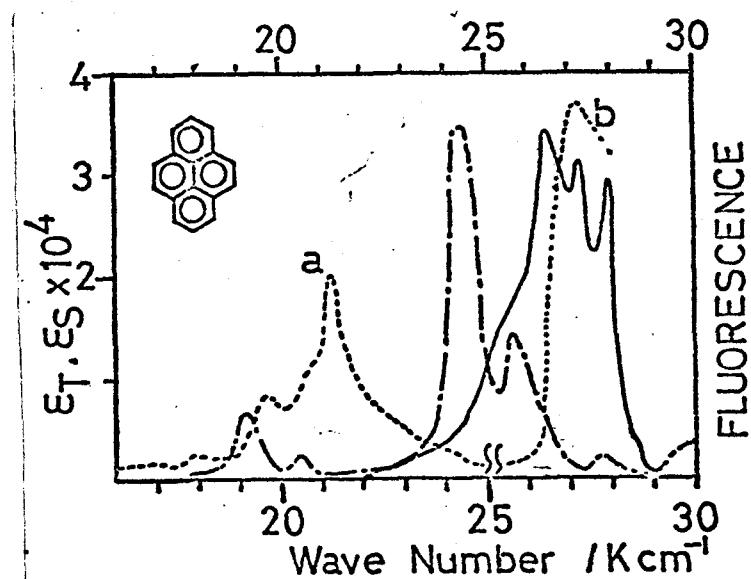


Fig. 3-17 Fluorescence and absorption spectra of pyrene.

- a) $S_n \leftarrow S_1$ absorption spectra from ref. 30,
- b) $S_n \leftarrow S_1$ absorption spectra from ref. 31,
normalized by part a),
- c) - - - $T_n \leftarrow T_1$ 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. Diens; 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 transl t ion) 31, 57 (1972).
- 9) T. Okads, 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," Vandenhaeck 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", John 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 ピコ秒フォトリソスの試み

4.1 ピコ秒フォトリソスの方法

溶媒の配向緩和や Internal conversion と競争する

非常に早い光化学過程の研究には、短い pulsed 光源で

励起レーザー発光又は吸収の時間変化を追跡するのが最も有力な

手段と思われる。あまりに早くて詳しい研究でのまかた効率の

早い光化学反応の過程も調べる事ができるようになると思

われるし、誘導放出 励起分子間相互作用等の有機

分子の非線形効果も新しい研究対象となるであろう。ピコ秒

領域ではもはや電気回路の応答限界を越しているので

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 测定系は 非線形

光学を駆使し 適当な光学回路で行う。ナノ秒(ns)フォト

リソスと ピコ秒(ps)フォトリソスの比較を表4-1に示す。基本的

な測定量としては 発光と吸収がある。ns領域で発光を

測定するには 短いハロス 光源と 高度な電子回路 であった。(2章)

紅参照)。 蒸光で 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章までで示したように 誘導放出 の速度定数を調節す

方法である¹⁾。 振動緩和と競争させた 例がある。 短寿命

中間体をつかまると n_3 領域では $nSL+$ を励起光源とし、

モニター光としては ハロス $Xe^{+}n_3$ 等を 同期して測定するのか

一般的である。 PS 領域では、モニター光として PS 連続光

が使える。これは、PS ハロスを ガラス, D_2O 等に 集光してやると

自己位相変調 又は 4光子 ハーマトリック 相互作用^{2), 3)} で 可視

から赤外まで広がるスペクトルを得る事ができる。 実際に

Alfano さんは このような方法で Inverse Raman 効果を測定

⁴⁾ している。 最近では、P.M. Rentzepis とか 濃媒和電子の

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。 遠近光学回路として エニロン格子か

最も便利である。又、Optical Kerr モーターは ピコ秒 モーター

といふ種々の発光、モーター光の時間差等を決定するのに役立つ

のである。このように ピコ秒 領域の測定に必要な技術は

1971～1972年頃にほとんど“が”開発され、今後の応用が

期待されてゐる。

種々の非線形効果を使うので、励起光が不安定でなければ

20%の変動があり、測定系のミケータルの変動は数倍程度

になる可能性がある。従って、今必要なのは 安定かつ種々

の非線形効果を起すのに充分な出力の強い 励起光である。

測定系では 命命の長い各種 中間体が発生するので

モードロック エレメント ハーレストレインは 使わなくて 単一 PS

ハーレスを使う必要がある。このようないかで、励起光

としては モードロック エレメント ハーレストレインの中から ポケット

セルで 1本取り出し それを増強して使うことになる。

iii) モードロッキングレーザーの調整

日本電子社製のモードロッキングレーザーを改良した。

固体レーザーのモードロッキングは 自然放出の 1/1z の高い

ものが¹²⁾ 非線形媒質である色素(DII)を透過し

増やされる過程と考こうか¹¹⁾ できるか、 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。

実際は、 安定な ハーフレインガ¹²⁾ 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 ハーフレインの包み線は 半値巾 約 15ns 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 $f=200\text{mm}$ を使っていけるか 発振したビームをレンズで

集光した時、 ビームが その焦点に 集光されるように調節した。

12)

Mack らが 使用している共振器のようにルビーロッド、レンズ系、色素

を別々に分離してみると 図(4-1)(a) に示すように

Two photon fluorescence (ローダミン6G) は、 これらの反射による

13)

183

強いサテライトハーレスの存在を示した。これらは色素セルの角度に

それ程大きく依存せず Brewster 角に近づくと完全に取り除く

ことが出来た。レンズ、色素セル、100% 反射ミラーを一体

にして共振器に改良すると図(4-1)(b) に示すように

一本のハーレスになれた。もとのハーレスがガウス型であると

仮定して二の 2 光子蛍光の pattern からハーレスゆゑ三決める

$30 \pm 5 \text{ ps}$ が得られた。改良前のハーレスが 22 ps であるのに

このように短い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完全に光路を一致させていた

ためである。このハーレスをカルセルを通して増中用ロッド

を 2 回通すと、得られた 6943 Å の單一ハーレスは $1 \text{ mJ} \sim 100 \text{ mJ}$

のエネルギーをもつていた。これを KDP を通しフリーズムで分光

し 3472 Å を励起光とした。これら装置のブロック図を図(4-2)を示した。

バイオラーテ フォトダイオード HTVR617 (S1), 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)に示す。HTVR617 の応答時間は 1ns 以下

といつてから 帯域中の高いオシロスコープを用いれば 1ns まで

分解能は上がると思われる。今までの ns 領域の螢光寿命

測定では、光源のゆがみ 1ns 以下のものがないと、検出系の

分解能を 1ns 領域まで上げることは 特殊な工夫が必要

である。実際には 1ns 領域の 萤光の時間変

化の測定は 困難であったが、二のモードロックレーザーとの

組合せの方法で 可能になるとと思われる。ここで測定した

シアニトリルの場合、その螢光は 400~500 nm 付近であるか、

これを S1 感度のフォトダイオードで検出した時、volt 単位の

出力が得られる。従って S5 感度のものを用いれば、

この領域の螢光寿命はかなり弱いものまで 1ns 領域まで直接

測定できることを示してある。

ビコ秒連続光は増やして单一パルスを 20 cm の D_2O セルに通すことに 2 分光器の写真乾板に充分測定可能な強度で得られる。

22. ジアニトリルの励起状態の研究

9,9'-ジアニトリルの励起状態は 濃度を極性の高いものに

すると、分子内で電子が移動した状態になることが知られ

ている。二の電子移動状態について Schneider は 単一の

¹⁵⁾ 状態を考へる。Kosower は 二つの状態を考へる。¹⁶⁾ しかし、

電光スペクトルだけしか測定されておらず、その励起状態は

かけず電子移動状態か 実際にどのような状態なのか、又

その重力的挙動等については不明である。一二には、

電子移動状態の吸收を測定し アントラセニカルの相互作用

が その状態に及ぼす影響に調べることを目的とする

一二。

(ii) 9,9'-ジアニトリルの合成

¹⁷⁾

A. Magnus の方法により 合成した。無水酢酸で 2-3回

再結晶し、ベンゼン溶液でクロマト精製した。

	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ベクトロ級、エターレは和光特級である。

ii) 融光寿命の測定

東芝色ガラスフレー VV40, UV39 を使って。図(4-3)に示すように ヘキサン中の蛍光寿命は 8 ns^{-2} 単純指数関数的減衰を示した。エターレ中では立ち上りは ns 以下であるが減衰は非数関数的である。エターレ中での電子状態はほぼ電子移動状態を示しているので、電子移動状態の螢光を測定していふものとすれば (1). 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) 電子移動状態は單一ではない。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 2W PROBE W(SFM, RAMMAN) TPA AND TPF RECOVERY OF ABSORPTION

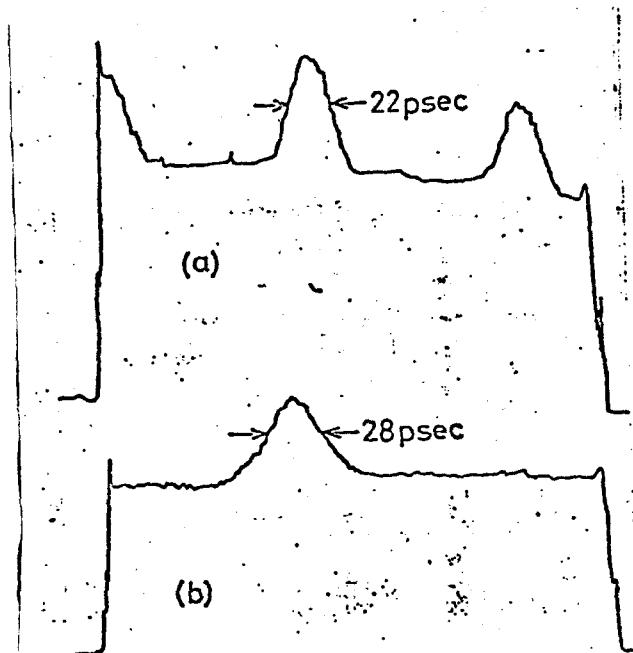


Fig. 4-1 Microdensitometer traces of two photon fluorescence of pulse train from ruby laser.

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

168

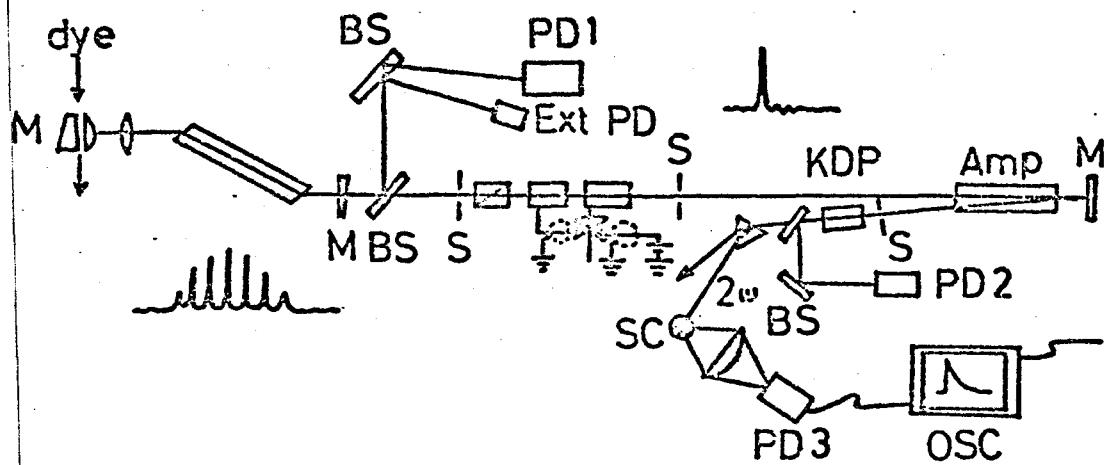


Fig. 4-2 Experimental arrangement used for fluorescence measurements in ns region.



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

- 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., 27B, 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. Lanbereau 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).

- 148
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と、

1. 時間分割螢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、その波長での螢光の時間変化が、

時間も固定すれば、その時間での時間分割螢光スペクトルが

レコーダー上に描かなければなりません。時間分解能は数十ナ秒である。

2. P-N,N=メチルアミノヘニソニトリルの低温における時間分割螢

光スペクトルの測定から、二つの励起状態で極性の強い Farwell

は、溶媒の配向緩和により安定化され出現するニヒが直接的に

示された。二つの分子は、溶液中基準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

によるルースな会合体を形成する。従つ、 --Z-- 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

化する過程であるニヒを示唆している。シクロヘキサンマトリックス

中では、静電相互作用によつて安定化された Dimer の形成

が観測された。

3. テトラニアノベンゼン (TCNB) - トレン 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

はじめに、直接的にとした。147°K のトレンのガラス状態における

時間分割 融光スペクトルは 時間に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 融光の時間変化は、長波長側

にほど程、遅く立ち上り遅く減衰した。これは、単純な 濃度の配向緩

和の式でには解析できません。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ます。

4. テレン - nトリグリセリン (TBA) 系 Explex の生成分解過程

を調べた。生成過程は 扰散律速よりも遅く、Explex の生成

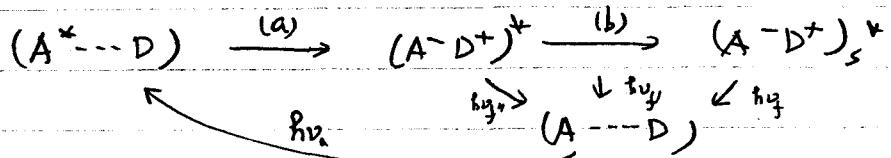
の律速段階は 電子移動過程であることが推定された。無極性

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 2 成分系における時間分割 融光スペクトル

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

の生成過程は次のようになります。



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

溶媒の配向に因る非緩和状態である。(b)は溶媒の配向緩和

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

態である。(a)の過程は基底状態で定めた A, D の相対的配置におけるべき式である。(a)の過程で電子移動ではなくて A^{*} と D⁺ が形成される。

(b)の過程で $A^* \cdots D$ は新しい配置かこれで電子移動が可能となる。即ち、Exciplex が形成されるのである。

尚、 $(A^- D^+)^*$, $(A^- D^+)_s^*$ はいずれも接触イオニ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-二メチルペニン

からレーザー発振を得た。阈値の溶媒効果、高密度励起の時の

螢光スペクトル等から、色素レーザー発振の利得係数に励起分子

間消光の過程を考慮すべきと提案した。

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

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シフトを観測した。これは溶媒の配向緩和と誘導放出が競争の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させる方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、二の消光は Försterの機構である。双極子一双極子相互作用によるものであることを証明した。分子が固定されたり時、励起2分子間消光が起きると励起分子の減衰は次のようになるはずである。

$$V_P(t) = \exp\left(\frac{t}{\tau_s}\right) \exp(25 P(t) \sqrt{\frac{t}{\tau_s}}).$$

実験上ヒドロゲンの励起一重項間2分子消光、及び重水素エチルトリニの最低三重項間2分子消光が、二の減衰率数と一致することが確かめられた。

7. ピコ秒(ps)フォトリニスの準備。モドロッキンクルレーザーを調節し、10ルス中約30ps 1本あたり1mgのハーフスケ

を得た。 ポッケルセルを通して 1発にし、増巾ロットを得た。

2回通す=21.5J、出力 1~100mJ のミニクリーパルスを得た。

KDPを通して 3472Å をブリズムで取り出し 励起光とした。 ハイドロ

+ フォトダイオードで ピアノトリルの 融光寿命を測定した。 1ms以上

の寿命の直接測定が可能となった。 6943Å を励起光として

20cmの D_2O セルを通して 指向性のある ピコ秒 連続光を得られた。

發表論文

- 1) Mechanism of Photodissociation of Hydroquinon Derivertives.
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

本研究をまとめるとあたり 終始御指導、御鞭撻をしていただいた
大阪大学基礎工学部 又賀 昇教授、大阪大学工学部
山中千代衡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 御助言をしていただいた
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 レーザーの製作に関し 御指導 御協力をしてくれたとまことに
水本 三洋一氏、田中 篤氏、又 モードロッキングレーザー等 レーザー
の最先端の技術を御指導していただき、終始議論をしてくれた
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-(アントリル)-NNニメチレアミリンを いたたひいた 大阪大学産研
三角研究室に感謝します。

低温の時間分割螢光スコトトレの測定に関し 御指導 御協力
いたたひいた 三川 広一氏に感謝します。

実際の実験で 御協力いたたひいた 湯川 寿夫氏、井上英利氏
久裕二氏、村川 昌道氏に 御礼申し上げます。

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