

単バンチによる有機化合物の時間分解蛍光測定

岡田 正

大阪大学基礎工学部

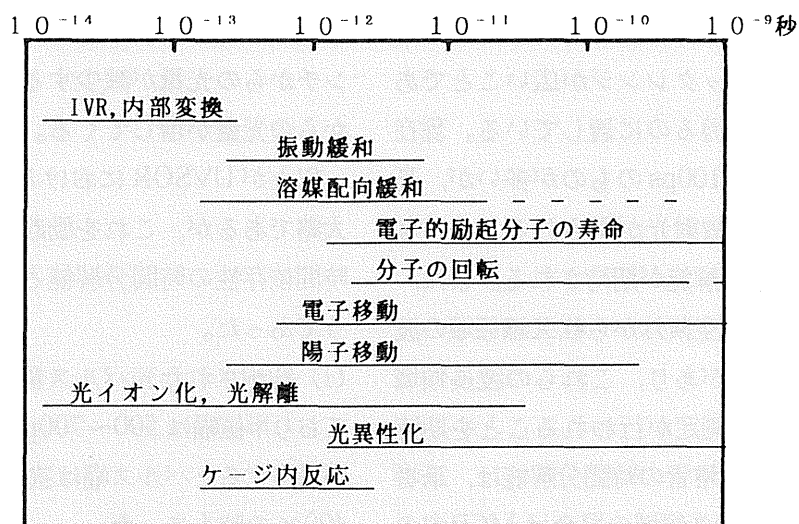
1. はじめに

真空紫外・可視領域の光は光化学反応過程のダイナミクスを解明するために広く利用されている。とりわけ光反応の基本的な初期過程である励起エネルギー移動, 光イオン化, 電子移動・電荷移動過程, さらに溶液中の反応で重要な溶媒和をはじめとする種々の緩和過程を研究するには安定したパルス光源が必要である。本質的に高速過程であるこれらの研究はパルスレーザーの開発によって急速に進歩した超高速時間分解分光測定技術の積極的な利用によるところが大きい。一方, 放射光のパルス特性は当初レーザー光の種々の特性と対比することにより, 時間分解分光法の光源としての有用性が強調された¹⁻⁶⁾。しかし現在では挿

入型光源も含めてパルス放射光利用は極めて広範囲にわたる研究分野に適用されるようになってきたと考えられる。

分子, 分子集団の構造や電子状態あるいは種々の化学反応の様子が分光学などの手法で明らかにされると, 時間分解型の手法によりそのダイナミクスを調べてメカニズムを解明する研究へと発展するのはきわめて一般的である。単バンチ放射光をパルス光源として利用する研究も, 上記の研究の発展過程の一環として位置づけられる。ダイナミクスの研究にどの程度の時間分解能が要求されるかの一例として溶液中の分子の振舞いに関係するタイムスケールを表1に示す。放射光利用の

Table 1 Approximate time scales of elementary molecular processes in solution.



特長として高いエネルギー領域の光を用いた内核電子励起や二電子励起の関与する反応が考えられるが著者の専門ではないのでこの表には含まれていない。

放射光パルスを用いて光化学反応過程を調べ、その有用性を最初に示したのは1973年Lindqvistらによる研究である⁷⁾。2-ナフトールの励起状態におけるプロトン解離平衡反応の時間分解蛍光スペクトルを測定した結果、ナフトールの蛍光スペクトルが減少してゆくとともにナフトレートアニオンの蛍光が増加し、励起後9nsの蛍光スペクトルは定常状態のそれに一致することを示した。その後、いくつかの研究がなされてきたが、本格的かつ系統的な化学反応ダイナミックスの研究はまだ始まったばかりである。ここでは、分子研UVSOR施設利用で行った研究を基に測定法、UVSOR光源の特性について述べ、研究例として有機液体中のエネルギー移動に関する結果について報告する。

2. 時間相関光子計数法

放射線計測用として最初に開発された時間相関計数法は、現在では紫外・可視領域の蛍光減衰曲線の測定に広く利用されている。光電子増倍管としてマイクロチャンネルプレート(MCP)内蔵型を用いることにより市販品をそのまま利用することで測定系の時間分解能は10ps以下が期待され高速ストリークカメラとほぼ同程度になった。この測定法の特徴はダイナミックレンジが広いことであり、正確な減衰曲線を得るのに適している。現在の放射光パルス幅は数100psのものが多いが、高輝度でより短いパルス放射光が得られるようになると10ps程度の時間分解能が期待される。また、MCP光電子増倍管も真空紫外から軟X線領域の波長まで測定できるものがあり、これらの波長領域における高速時間分解測定が行われることを期待する。MCP型光電子増倍管の時間分解能は、筆者らが用いている可視・紫外領域の場合はMCP内の

電子走行時間の分布によっていると考えられるため、入射波長依存性は無視し得る。しかし、真空紫外からX線領域では、光電面から放出された2次電子の初速度の波長依存性が時間分解能に影響する可能性がある。UVSORで用いた測定系のブロック図を図1に示す。試料および光学系は油回転ポンプで排気した試料室内にあり、BL-1BとはLiF窓を通してつながっている。光子計数法の原理については田中氏による解説⁸⁾があるのでここでは述べない。時間分解能はCFDを調整することでサブピコ秒の色素レーザーパルスの半値幅として30ps程度である。

3. 単バンチ光パルスの特性

図1に示したシステムの観測系を一定に保ったまま、一日間測定したSR光パルスの経時変化を図2に示す。(A)はパルス幅を示したもので、ストレーリングのビーム電流に依存している。(a), (b)はビーム入射後間のない時のもので、午後の時間の経過と共にビーム電流は減少し、パルス幅も狭くなった。また、パルス波形のピークのシフトは測定系全体のtime walkを示している。(A)はwalkが特に大きかった日のものであり、通常は50~100ps程度であった。この原因についてはつきとめていない。(B)はLogスケールとリニアスケールを比較したもので、パルス波形はほぼガウス型をしている。(C)は時間の経過と共に後続のバケットに電子が移って行くことを示している。最初のバンチからの光量が減少するに従って、後続パルスからの光量が増してくる。

以上がUVSORにおけるSR光パルスの特性の大略であるが、これを励起光源とした場合の蛍光時間依存性の時間分解能と共にまとめると次のようであった。

(i) 観測された光パルス幅はビーム電流に依存しており半値幅は500~700psであった。ビーム電流が減少するとパルス幅は狭くなり、1mA程度で約400psの時もあった。

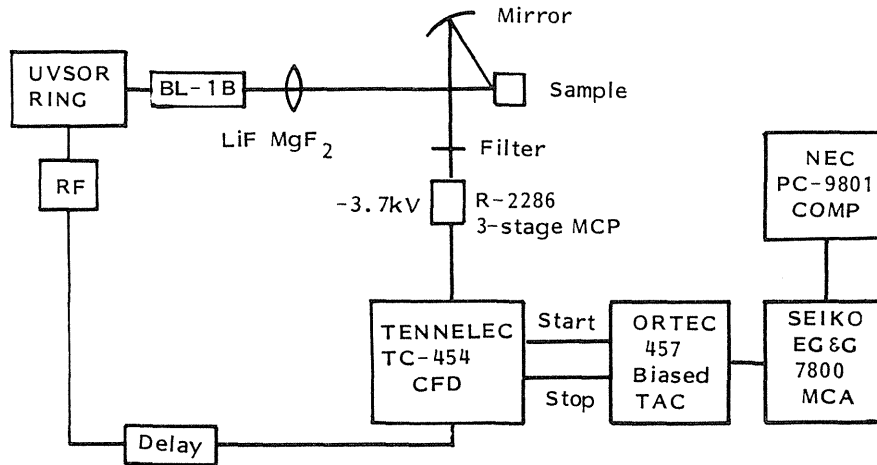


Fig. 1 Block diagram of the time correlated single photon counting system.
 CFD: Constant Fraction Discriminator
 TAC: Time-to-Amplitude Converter
 MCA: Multi-Channel Analyzer

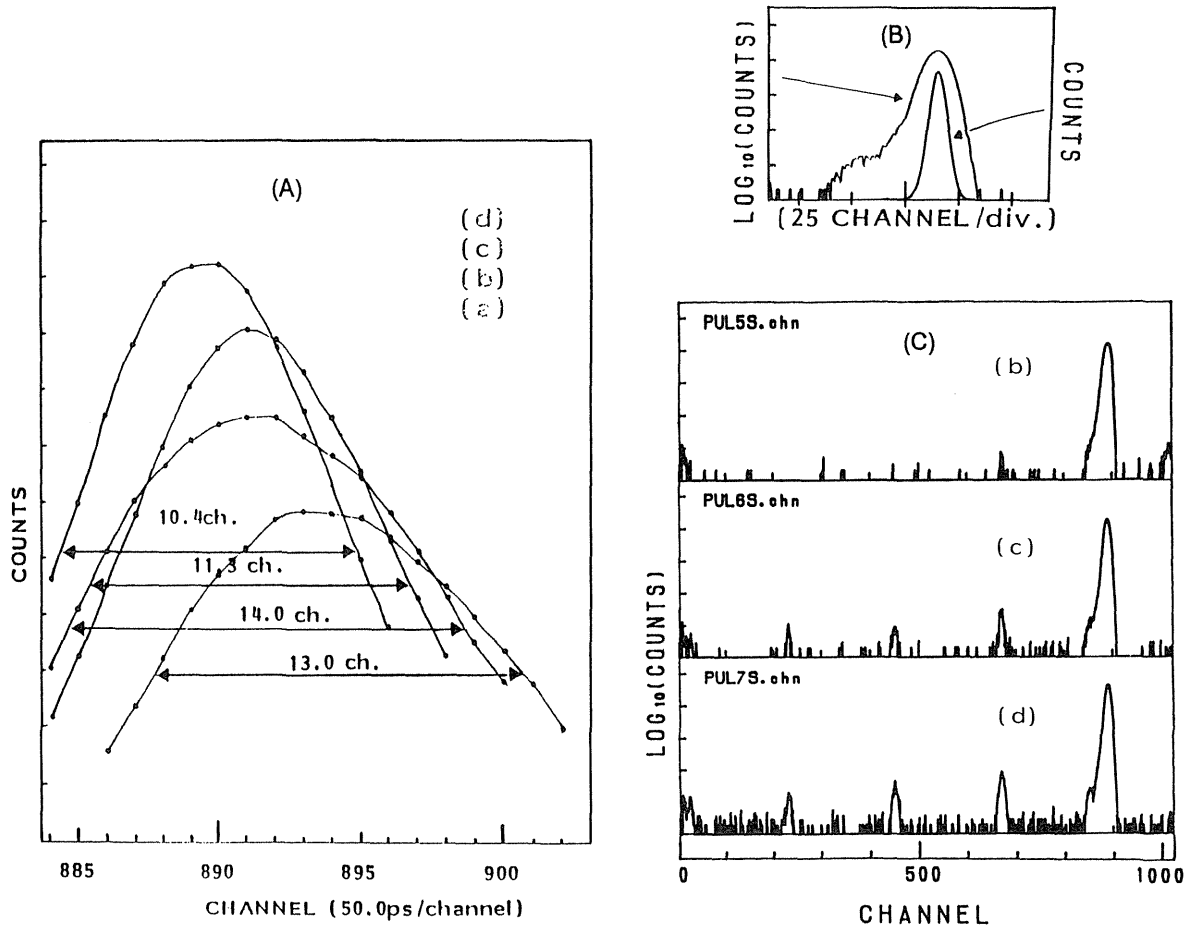


Fig. 2. Time profiles of exciting SR light pulses measured at UVSOR BL-1B.
 (A) Typical time widths and channel shifts measured at (a) 9:36 AM, (b) 1:24 PM, (c) 4:15 PM, and (d) 5:55 PM
 (B) Logarithmic and linear plots of the pulse (c) in (A).
 (C) Long-range time profiles, indicating a leak of electrons to the following bunches. (b), (c), and (d) correspond to (b), (c), and (d) in (A), respectively.

(ii) 観測系の time walk は一日間で 50~150ps であった。

(iii) 蛍光寿命を deconvolution によって解析した結果、一つの指数関数で減衰する場合は 100ps 以下まで精度よく解析可能である。蛍光の立ち上がり時間の解析は減衰時間の解析に較べて困難であり、200~300ps が限界と考えられる。この原因は二つあり、一つは観測系の time walk に関係しており、蛍光測定の前後に walk の少ない励起光パルス波形を測定する必要がある。2番目の原因は、分光器の迷光であり、蛍光強度が弱い場合は迷光との相対強度で限界が決まる。迷光の量を正確に見積ることは非常に困難であり、deconvolution による解析において、time walk と共に適当に処理するしかない。

(iv) 時間分解測定と直接関係している訳ではないが、図1の観測システムの利用法の一つとして微弱蛍光の測定について触れる。蛍光の量子収量が小さい場合、その寿命も非常に短い場合が多い。従って、励起光パルスと同期した信号のみを計数することで S/N 比が高くなる。この場合は多バンドモードでも測定でき、暗電流による雑音や迷光も計数しやすい。蛍光量子収量が 10^{-4} ~ 10^{-6} 程度の試料を用いてその励起スペクトルを測定することができた⁹⁾。

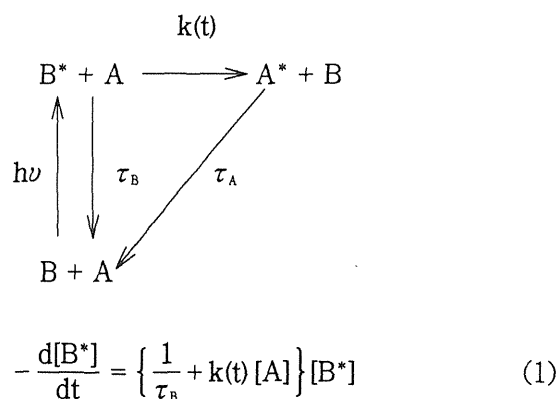
4. 放射光励起による液体デカリンの励起移動

アルカン液体中に生成した高エネルギー状態の反応や失活過程に関する研究は放射線化学、光化学両分野において多くの研究がなされてきたが、その初期過程はまだ解明されていない。ここでは、放射光励起によるデカリンからのアントラセンおよびビフェニルへの励起移動初期過程について述べる。アルカン溶液にパルス放射線を照射すると溶質の三重項状態が数nsの時間領域で生成する。また、ピコ秒 YAG レーザー 4 倍波 (266nm) の多光子励起によるシクロヘキサンの過渡吸収ス

ペクトルの測定によると $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルと考えられる吸収帯以外に約 100ps 程度の時定数で減衰する吸収が存在する¹⁰⁾。例としてシクロヘキサン中のピレン三重項状態の生成についてパルスラジオリシスとレーザーホトリシスの結果を比較すると、電子線照射の場合、励起後数 10ns 以降に生成する三重項は溶質のアニオンとカチオンの対間再結合により定量的に説明されるが数 10ns 以内に生成する三重項については何らかの溶媒の中間体を考える必要がある。レーザーホトリシスの場合は溶質のイオン種は観測されないが励起後数 10ps からナノ秒の時間領域にかけて三重項が生成してくる¹¹⁾。上記のような問題に関連して、溶質一重項へのエネルギー移動を調べる目的で研究を行った。

測定は図1に示したように分子研 UVSOR 施設のビームライン 1B または 7B (共に瀬谷・波岡型 1m 分光器) を用いた。試料は MgF_2 窓付のセルに Ar 置換した。セルの表面からの蛍光を凹面鏡で集めて測定した。アントラセンおよびビフェニルの濃度は 2×10^{-4} ~ $2 \times 10^{-2} M$ の範囲で変化させ、測定温度は 27°C である。

図3に測定例と次に述べるモデルで解析した結果を示す。励起エネルギー移動は、本来、エネルギー供与体 (B^* , ここではデカリンの蛍光状態) と受容体 (A , アントラセンまたはビフェニルの基底状態) との距離や配向に依存した遷移確率で与えられるが、ここでは、拡散過程で近着いた B^* と A が臨界距離 R で反応速度定数 k の確率で励起移動すると考える。即ち



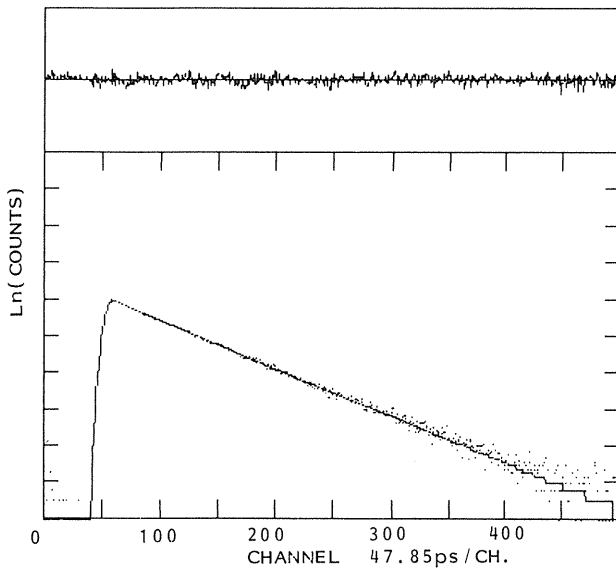


Fig. 3 The fluorescence decay curve of decalin with 3.3mM anthracene and its simulation with eq. $I(t)=X_1 \exp[-t/X_2 - \sqrt{t}/X_3]$. $X_2=55.0\text{Ch}^{-1}$, $X_3=42.2\text{Ch}^{-1/2}$, $\chi^2=1.26$, Durbin-Watson=1.83.

適当な境界条件の下で拡散方程式を解くと^{12,13)} 時間に依存した反応速度として

$$k(t) = \frac{N'}{k_D^{-1} + k_e^{-1}} \left[1 + \frac{k_e}{k_D} \exp(x^2) \text{erfc}(x) \right] \quad (2)$$

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-\lambda^2) d\lambda$$

$$x = \frac{\sqrt{Dt}}{R} \left[1 + \frac{k_e}{k_D} \right]$$

を得る。ここに、 D は B^* と A の拡散係数の和、 $k_D = 4\pi RD$ は拡散による速度定数、 N' はアボガドロ数である。

$X \gg 1$ の場合、(2)式は近似的に(3)式で与えられる。

$$k(t) \approx \frac{N'}{k_D^{-1} + k_e^{-1}} \left[1 + \frac{R}{(1+k_D/k_e) \sqrt{\pi Dt}} \right] \quad (3)$$

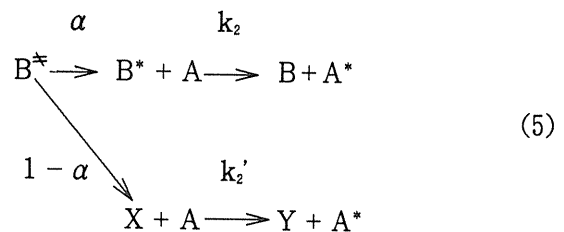
B^* の蛍光強度 $I(t)$ は $[B^*]$ に比例するから(1)式を積分して(3)を代入すると観測されるデカリン蛍光強度の時間依存性は(4)となる。

$$I(t) = I_0 \exp\{-at + b\sqrt{t}\} \quad (4)$$

$$a = \frac{1}{\tau_B} + 4\pi DN' \cdot \frac{Rk_e}{k_D + k_e} \cdot [A]$$

$$b = 8\sqrt{\pi DN'} \left(\frac{k_e R}{k_D + k_e} \right)^2 [A]$$

また、 A の蛍光の立ち上がりは(4)と直接励起された成分の和で与えられる。種々の $[A]$ に対する解析は必ずしも満足のゆくものではないが、結果だけを述べるとアントラセンの場合 $\tau_A = 5.3\text{ns}$, $\tau_B = 2.8\text{ns}$, $R = 54 \text{ \AA}$, $k_e = 1.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ビフェニルの場合、 $\tau_A = 16.6\text{ns}$, $R = 22 \text{ \AA}$, $k_e = 4.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。以前、同じ系の結果を次の反応式(5)として、デカリンの高励起状態から蛍光状態 B^* と無蛍光性のエネルギー供与体 X が生成するとして解析した結果を報告した¹⁴⁾。



この場合はアントラセンの蛍光の立ち上りを2成分の指数関数として解析することになるが、time walkを適当にパラメーターとして動かすと蛍光の時間依存性を解析することが出来、 X の寿命として約1ns, $k_2 = 2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2' = 6 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。(1)式の方がメカニズムとしては考え易いが、ここで強調したいことは技術的に言って、パルス幅と同程度の時間領域が重要な非指数関数や多成分の解析をする場合 fitting に任意性があるということである。

5. おわりに

放射線光パルスを用いた蛍光減衰曲線の測定に関して、主として技術的な面について述べた。ここで用いた時間相関光子計数法はほぼ確立した手

法として広く利用されているものであり、目新しい点はない。放射光とレーザーとの組み合わせや放射光の周波数安定性を利用した測定法¹⁵⁾ などマシングループとの共同研究による真空紫外より高いエネルギー領域の時間分解測定が新しく開発されることを期待する。

ここで述べた測定はUVSOR施設の渡辺誠、春日俊夫（現広島大）両助教授を始め、多くの職員の方々にお世話になり、質の良い単バンチ動作をして頂いた。この場を借りて深く感謝する。また、測定は大学院生の萩原昌明、西川信也両君に手伝ってもらった。解析は大阪大学大型計算機センターを利用した。

文献

- 1) R. Lopez-Delgado, Nucl. Instr. Meth. **152** (1978) 247.
- 2) U. Hahn, N. Schwentner, and G. Zimmerer, Nucl. Instr. Meth. **152** (1978) 261.
- 3) N. Schwentner, U. Hahn, D. Einfeld, and G. Muhlhaupt, Nucl. Instr. Meth. **167** (1979) 499.
- 4) V. Rehn, Nucl. Instr. Meth. **177** (1989) 193.
- 5) J. H. Munro and N. Schwentner, Nucl. Instr. Meth. **208** (1983) 819.
- 6) S. Leach, in: Laser Applications in Chemistry, eds., K. L. Kompa and J. Wanner (Plenum, New York, 1984) 35.
- 7) L. Lindqvist, R. Lopez - Delgado, M. M. Martin, and A. Tramer, Proc. Int. Symp. for Synchrotron Radiation Users, Daresbury, 1973, eds., G. V. Marr and L. H. Munro, p. 257.
- 8) 田中健一郎, 「放射光」, vol. 4, 1991, p. 29.
- 9) Y. Inoue, Y. Daino, A. Tai, T. Hakushi, and T. Okada, J. Am. Chem. Soc., **111** (1989) 5584.
- 10) H. Miyasaka and N. Mataga, Chem. Phys. Lett., **126** (1986) 219.
- 11) H. Miyasaka, H. Masuhara, and N. Mataga, **94** (1990) 3577.
- 12) F. C. Collins and G. E. Kimball, J. Colloid Sci., **4** (1949) 425.
- 13) R. M. Noyes, Prog. React. Kinet. **1** (1961) 129.
- 14) T. Okada, M. Hagihara, K. Kamada, UVSOR Act. Rep. 1988; 岡田, KEK Proc. 91-1 (1991).
- 15) E. Gratton, D. M. Jameson, N. Rosato, and G. Weber, Rev. Sci. Instrum. **55** (1984) 48