

## ツイート光化学まとめ (111 - 141) : 「発光の話」

九州大学大学院 理学研究院 化学部門 分光分析化学研究室

宮田潔志

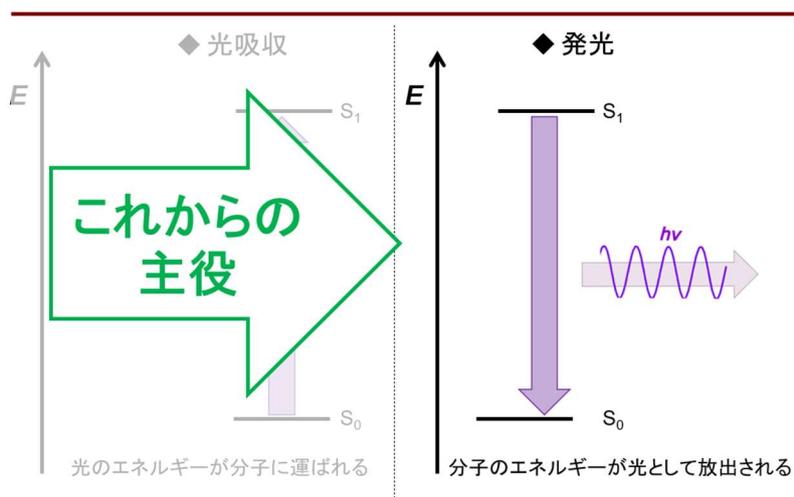
分光分析化学研究室@九州大学のツイッターアカウント (@SpecChem\_Kyushu) で連載?している在宅学習応援企画「#ツイート光化学」のまとめです。

111.

ちょっと気分を変えたくなってきたので、明日から発光の話に移ろうと思います(今日の夕方は休みます)。

今さらですが、指標表の使い方は手順が多いので、ツイッターよりも動画で一気に説明するほうが伝わりやすい気がしてきました。気が向いたときに Youtube にでも上げます。

### 光吸収と発光



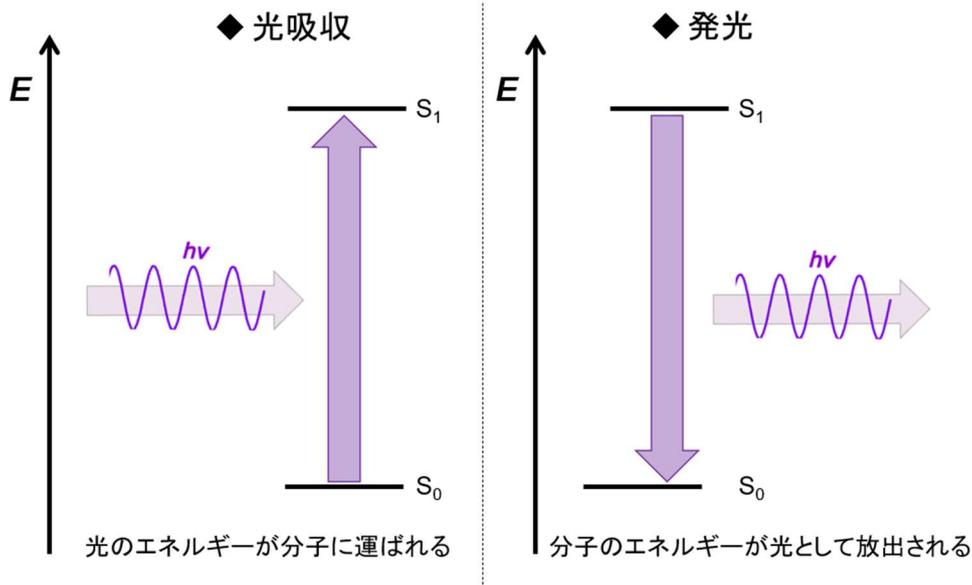
112.

「発光」は励起状態から基底状態への遷移とともに余剰のエネルギーを光として発します。

「光吸収」は基底状態から励起状態への遷移とともに光を吸収します。

逆過程と認識している方も多いかと思いますが、ここでは穿った、でもより本質に近い視点をお伝えします。

## 光吸収と発光は本当に「逆」の過程なのか？



113.

常に安定になろうとする、という自然の摂理に対して逆方向か順方向かという観点では、明確に違います。

吸収は基底状態→励起状態の変化で、光が来て初めて可能な遷移です。光が来ないと自然には起きません。

一方、発光は、励起状態→基底状態なので、自然にも起き得ます。

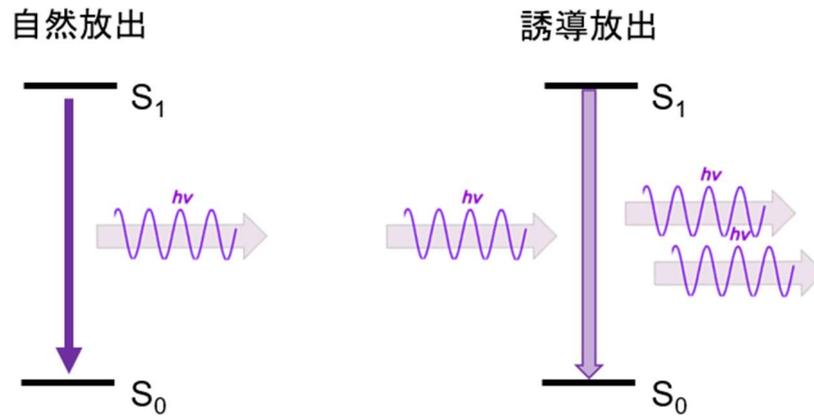
**光吸収は 安定状態 → 不安定状態 なので自然には起きない  
光による摂動がないと生じない**

**発光は 不安定状態 → 安定状態 なので自然にも起こる  
光による摂動があっても生じる**

114.

すなわち、発光(光放出)には二種類あります。

自発的に自然の摂理に従って光を放出しながら基底状態へと遷移する「自然放出」と、入射してきた光電場による摂動に誘起されて遷移する「誘導放出」です。

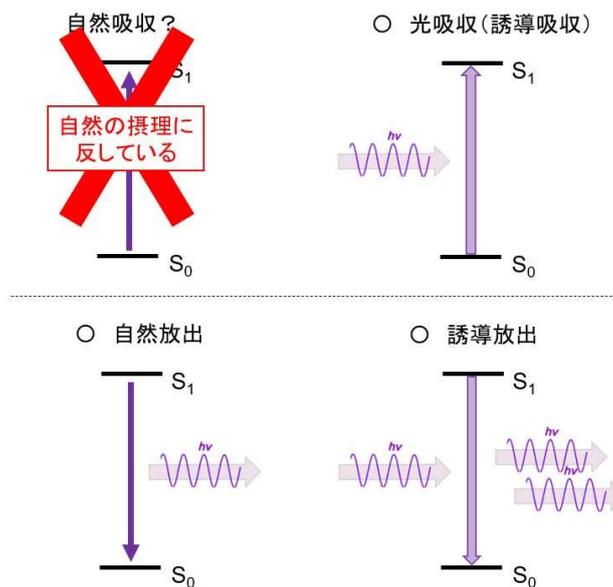


115.

一方、光吸収は自然に起こる過程がなく、入射してくる光がないと生じないわけです。

絵面から、光吸収の逆が自然放出と認識しがちですが、光による誘導過程という意味では対応するのは「誘導放出」なので注意。

個人的には、光吸収はあえて「誘導吸収」と呼びたいくらいです。

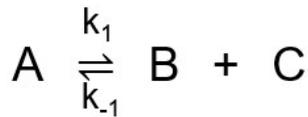


116.

これは基底状態から励起状態への変化、もしくはその逆なので、速度方程式を使って解析されることがあります。

速度方程式は例えばこのような式で、速度定数 × 濃度で反応／逆反応の速さを表すものでした。定常状態近似の時は右向きと左向きの速度が釣り合います。

### 恐らく今まで見たことがある速度(レート)方程式



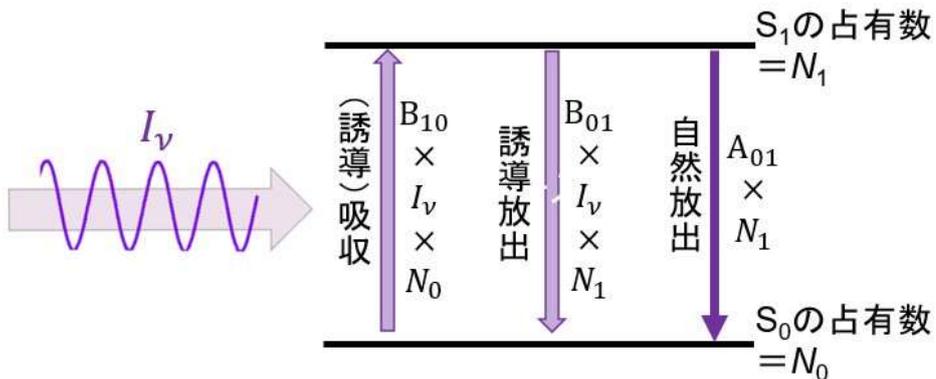
$$\frac{d}{dt}[A] = -k_1[A] + k_{-1}[B][C]$$

\*定常状態では =0 (時間変化なし)とおく

117.

さて、誘導過程は光の強さに比例して速さが変わりますが、自然放出は外部の光の強度は関係ありません。また、速度定数も異なってよいでしょう。

自然放出の係数は A、誘導放出の係数は B であらわされることが多いです。これをアインシュタインの A 係数、B 係数と言います。



$$\frac{d}{dt}N_1 = B_{10}I_\nu N_0 - B_{01}I_\nu N_1 - A_{01}N_1$$

118.

この辺の話になってくると、やっぱりレーザーの話をしたくなりますね。

レーザーは Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation で略して LASER なので、誘導放出がキーワードに含まれています。

ちょっと脱線して、少しだけレーザーの原理の説明に移りたいと思います。

119.

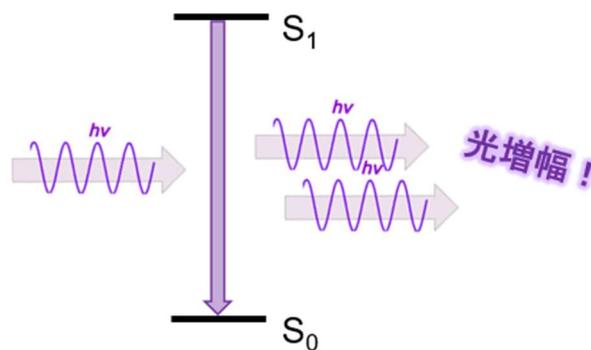
LASER を意識すると、「誘導放出による光増幅」です。

確かに、誘導放出の絵を見ると、入射光が増幅されているように見えます。この誘導放出をいかにうまく起こさせるかを考えれば、それがそのまま原理の説明に繋がります。

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

→ 誘導放出による光増幅

○ 誘導放出 (Stimulated Emission)



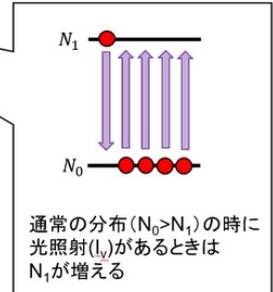
120.

ちょっと式を眺めて、直感とのすり合わせをしておきます。さきほどの速度方程式を少し変形しました。光を照射したときには光吸収も誘導放出も両方起こるため、結局のところ基底状態と励起状態の占有数の差で、トータルとして入射光が吸収されるか増幅されるかが決まります。

$$\frac{d}{dt}N_1 = B_{10}I_\nu N_0 - B_{01}I_\nu N_1 - A_{01}N_1$$

B係数( $B_{10}$ ,  $B_{01}$ )は要は光が来た時の二状態の混ざりやすさであるため、本質的に一緒 ( $B_{01} = B_{10}$ )。以下では $B_{01} = B_{10} = B$ ,  $A_{01} = A$ と略記する。

$$\frac{d}{dt}N_1 = BI_\nu(N_0 - N_1) - AN_1$$

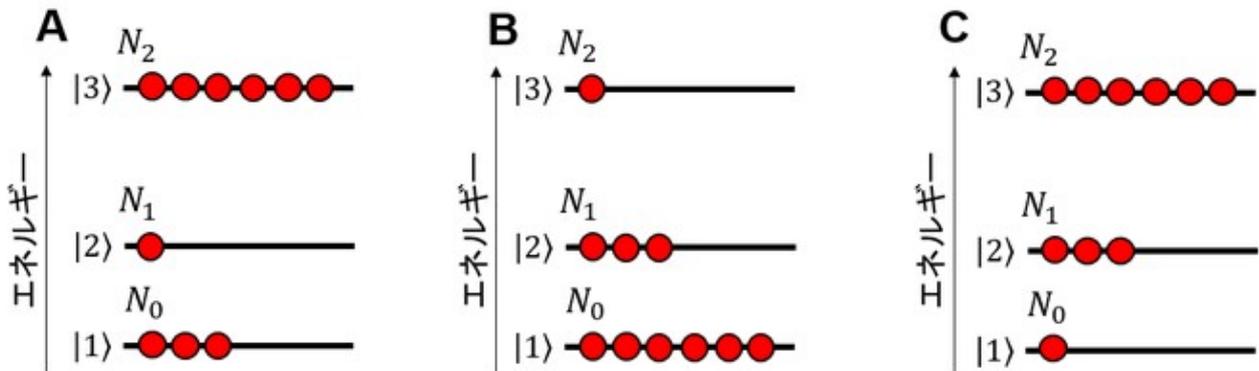


121.

さて、皆さんが持っている4直感を確認するため、一つクイズを出させていただきます。

エネルギーが異なる状態が、図のように三つあった場合、その占有数(赤丸で示しています)はどのような分布になりそうでしょうか？

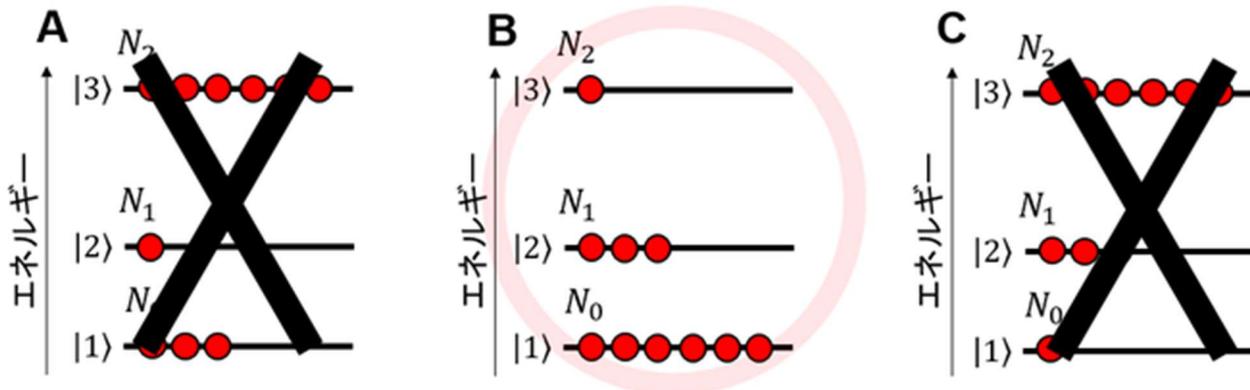
A, B, C から直感で選んでください。



122.

一番自然なのは「B」、と思った人が多いのではないのでしょうか。正解です。なぜなら、自然はエネルギーが低い状態を好むからです。

有限の温度下では、熱エネルギーによって少し上の準位も占有しますが、下の準位ほど占有数が多くなります。



恐らくみんなが持っているであろう直感:  
エネルギーが低い状態の方が占有数が多い

123.

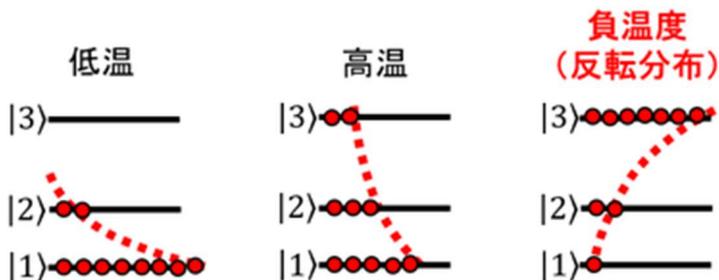
どのくらい上の準位を占有するかは、温度で決まります。これはボルツマン分布で記述でき、高温ほど高い準位を占有できる確率が上がります。

なお、高エネルギーの方が占有数が多い分布は「反転分布」や「負温度」状態と呼ばれます。形式的に温度が負になるので。

恐らくみんなが持っているであろう直感:  
エネルギーが低い状態の方が占有数が多い

• ボルツマン分布

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

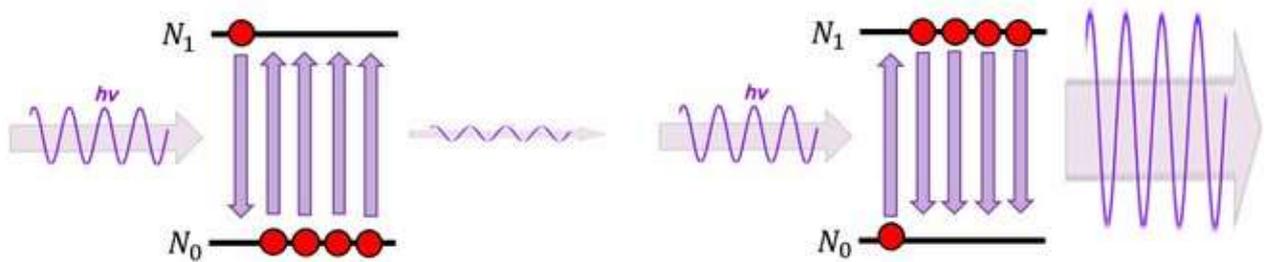


124.

さて、光が入射してきたときに、基底状態の方が多ければ吸収の成分が大きく、光は強度が減るということでした。

しかし、もし励起状態の方が多(反転分布)状態を作れていれば、そこに光が入射してきたときは誘導放出が大きく、光の強度を入射光より強くすることができます。

物質に光を当てると 誘導吸収 と 誘導放出 が占有数に応じて生じる

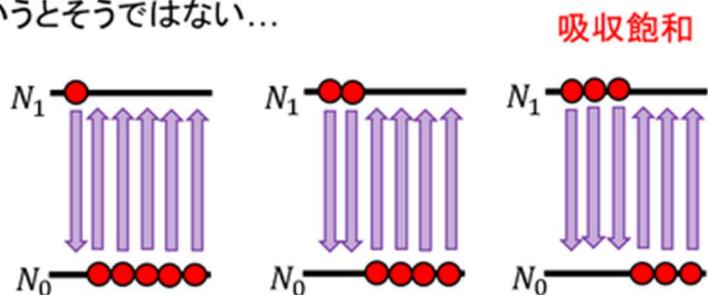
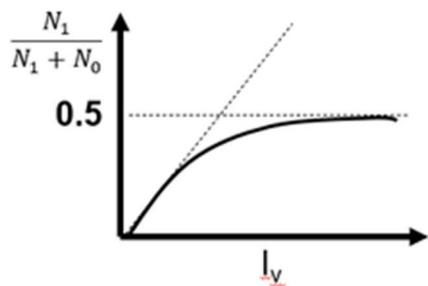


125.

次に考えるべきは、「どうやったら反転分布を作れるか」です。

励起状態をたくさん作りたいので、光で強く励起してやるということがまず思いつきます。しかし、励起状態が増えるほど誘導放出も同時に起こるため、吸収飽和を起こしてせいぜい 1:1 の励起までしか達成できません。

反転分布を作るためには、ただたくさん光を突っ込めばよいかというとそうではない...

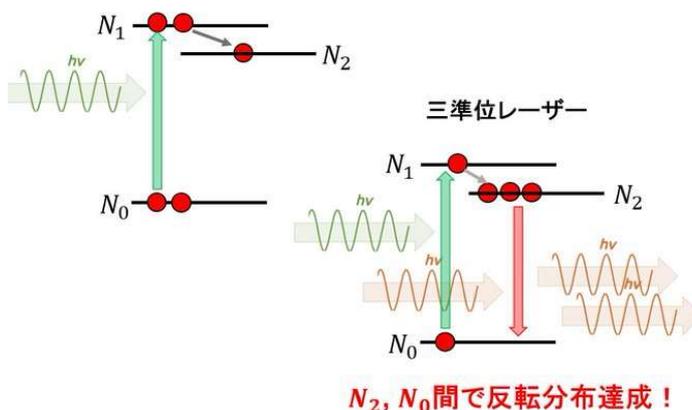


126.

そこで、「二色、三準位使う」というトリックを使います。

言葉で表現するのはやや難しいので図を見てください。三準位ある系で、励起に使う波長と、誘導放出に使う波長を異なるものを使うことで、二準位系では不可能だった反転分布を達成することができます。

### そこで、二色、三準位使う



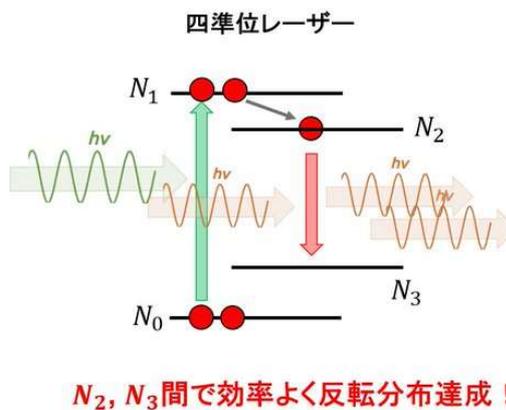
127.

ちなみに、四準位使うともっと効率よく反転分布を作れます。

図に示しているように、励起して状態が N1 から N2 に緩和した瞬間に、N2 - N3 間で反転分布が達成されます。

有名な超短パルスレーザーである Ti:Sapphire レーザーなどは、この四準位レーザーです。

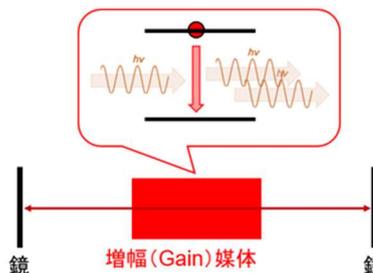
### 四準位使うともっと効率よく反転分布を作れる



128.

反転分布を作れば、そこにエネルギーのあつた光が入射されれば光が増幅される状況を作ることができます。

そのような増幅媒体を合わせ鏡で挟んでやれば、光が何回も往復して増幅が繰り返されるので、効率の良い増幅ができそうです！これがレーザーの基本的な発想です。



基本的には、合わせ鏡(共振器、oscillator)の中に増幅媒体を置いておく、といった構造。

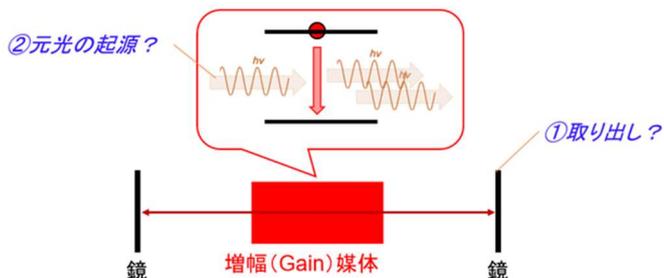
中の光が何往復もするうちに増強される！

129.

さて、しかしこの説明ではまだ不完全な点が二つ残っています。

- ①完全な鏡で挟んでしまうと光が取り出せないという点の解決策
- ②増幅される元の光の起源

この二点を軽く説明して、レーザーの説明はいったん終わります。

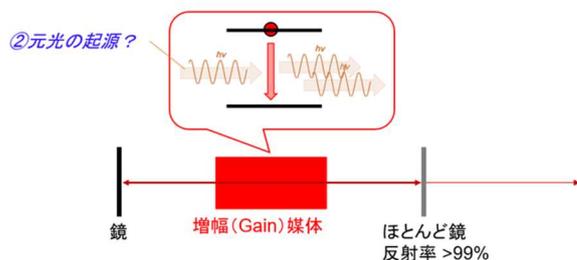


- ①どうやって光を取り出す?
- ②増幅される元の光はどこからやってくる?

130.

①については単純で、片方の鏡を、少しだけ透過もする素子に替えてやることで光を取り出すことができるようになります。

しかし反射率を下げると光閉じ込めの効果が弱くなってレーザー発振がしにくくなるので、もちろんほとんどは反射するような設計にします。



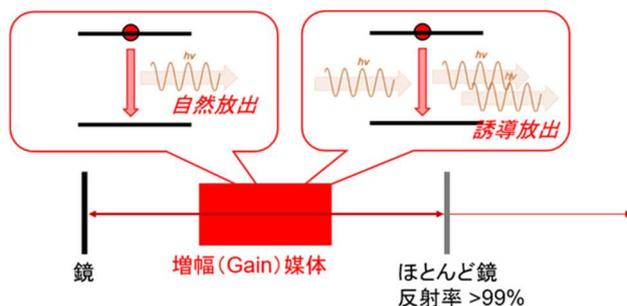
- ①どうやって光を取り出す?  
→片方の鏡を、少し透過する鏡にする

131.

二点目については、ひっかけ問題のようなクイズになってます。

励起状態を作っているのに、誘導放出だけでなく自然放出も生じます。この自然放出が seed 光としての役割を担います。

あらゆる方向に放出された自然発光のうち、合わせ鏡の方向に発された光が閉じ込められます。



- ②増幅される元の光はどこからやってくる?  
→おおもとは自然放出

132.

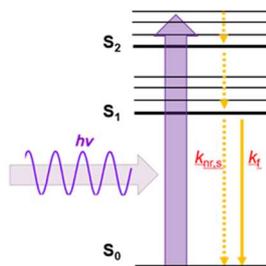
さて、ここからは発光現象について、もう少し深く考えていきましょう。

こちらにヤブロンスキーダイアグラムの一部を切り出してきました。このようなダイアグラムはよく描かれますが、表現しきれていない描像がいくつかあります。

すなわち、各矢印の具体的描像です。

### さらに具体的に励起後の分子をイメージ

この絵に足りてない描像は？



133.

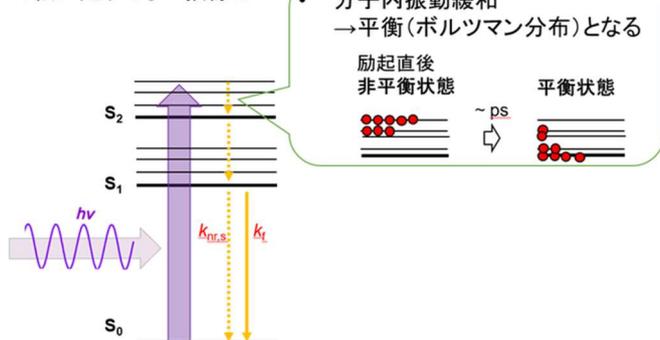
まず、励起後の一番初めの下向き矢印です。

励起された直後は、振動状態の占有数の分布はいわゆる非平衡状態と呼ばれるボルツマン分布ではない分布を取ります。

これが平衡状態であるボルツマン分布になるまでが、振動緩和と呼ばれる過程です。ps程度で生じることが多いです。

### さらに具体的に励起後の分子をイメージ

この絵に足りてない描像は？



- 分子内振動緩和  
→平衡(ボルツマン分布)となる

励起直後 非平衡状態

平衡状態

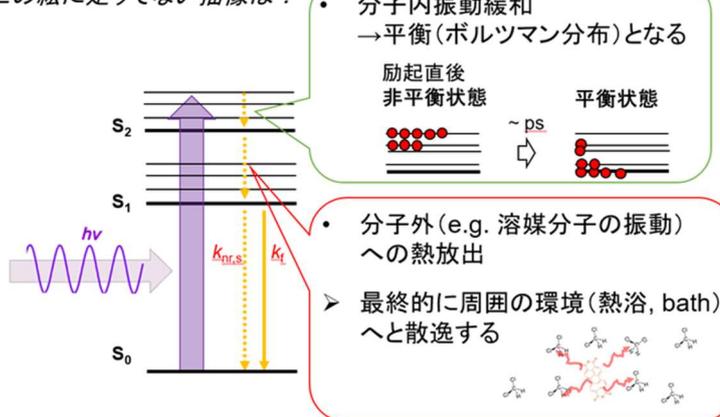
134.

高次の励起状態( $S_n$  の  $n$  が 2 以上のもの)に励起された場合、だいたいはそのあと最低励起状態まで内部転換が進みます。

このとき、振動緩和や内部転換に伴うエネルギーは周囲の環境(熱浴)に捨てられます。溶液の場合であれば、周囲の溶媒分子に熱として放出されます。

### さらに具体的に励起後の分子をイメージ

この絵に足りてない描像は？



- 分子内振動緩和  
→平衡(ボルツマン分布)となる

励起直後 非平衡状態

平衡状態

- 分子外(e.g. 溶媒分子の振動)への熱放出

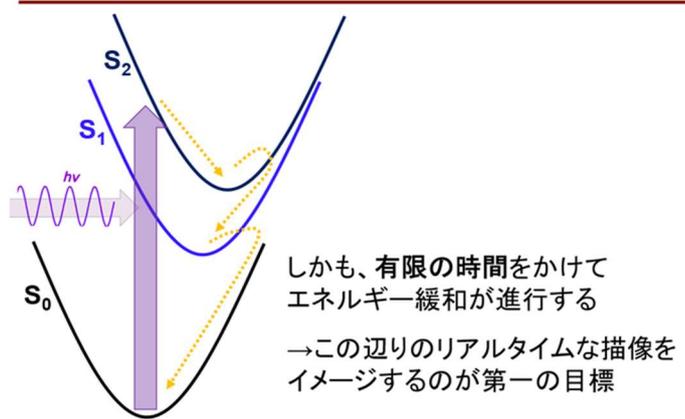
最終的に周囲の環境(熱浴, bath)へと散逸する

135.

これらを踏まえたうえで認識してほしいのが、エネルギー緩和は分子の構造変化を伴いながら生じるという点です。

この様子は、よくポテンシャル曲面(PES)を使って模式的にこう描かれます。ここからは、励起された後 PES を駆け下りていく様をダイナミックにイメージしていきます。

### エネルギー緩和は構造変化を伴う



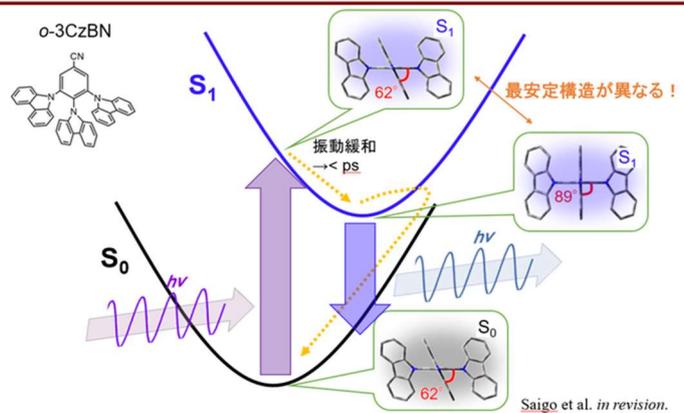
136.

光吸収は基底状態から生じますので、恥円は基底状態の最安定構造を取っています。

光吸収自体は fs で生じるため、初めは基底状態の構造のまま電子配置のみがかわりますが、新しい電子配置での最安定構造に分子は変形します。

これが ps の時間スケールで生じる分子内過程です。

### 第一のエネルギー緩和： 分子内の構造変化による安定化のイメージ



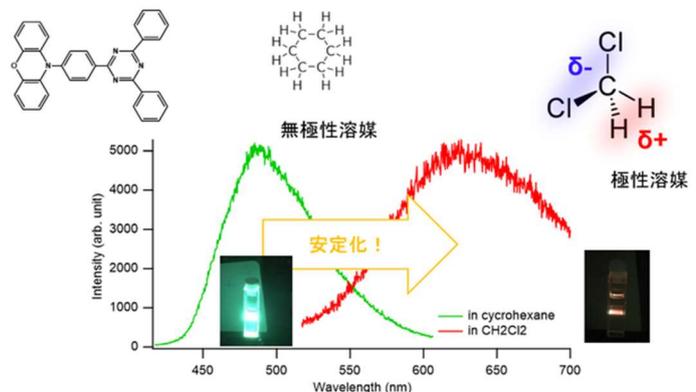
137.

エネルギー安定化は、分子内の構造変化だけでなく、外部の要因もあります。

例えば有名なのが溶媒和です。溶媒の極性に応じて、例えば PXZ-TRZ という分子では極性が引くシクロヘキサンと極性がある ジクロロメタンで溶液にしたときに発光波長が 100 nm 以上長波長シフトします。

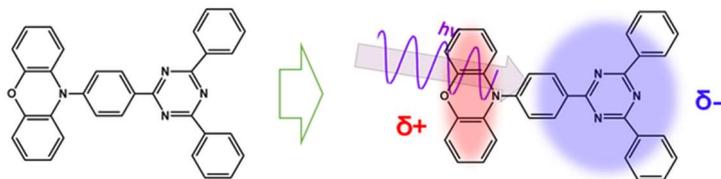
### 第二のエネルギー緩和： 周囲の溶媒の配向変化による安定化

例：PXZ-TRZ      シクロヘキサン      ジクロロメタン



138.

溶媒によって発光色が変わる現象は、  
発光性ソルバトクロミズム  
(solvatochromism)と呼ばれます。PXZ-  
TRZ の場合を少し詳しく説明してイメ  
ージしておきましょう。



電荷移動 (Charge-Transfer) 励起状態

PXZ-TRZ は CT 性の励起状態を持つ  
ことが知られています。つまり、電子励  
起に伴い電子が分子内で移動します。

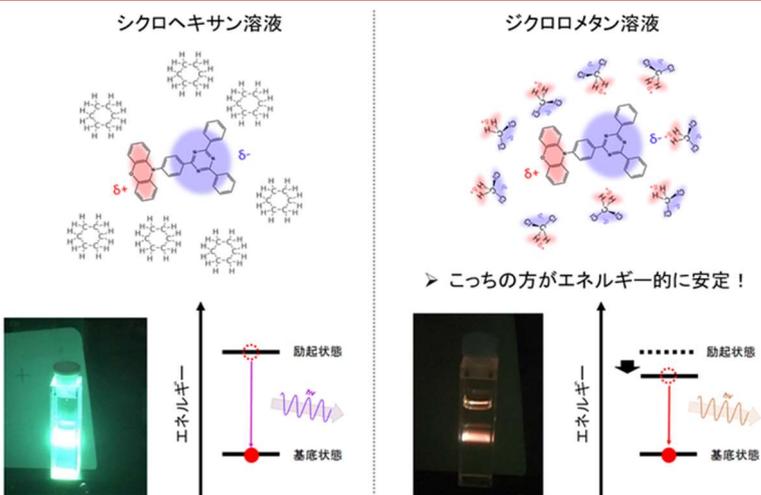
139.

このような CT 励起状態は、極性溶媒  
中では安定化を強く受けます。  
すなわち、励起状態での溶媒和が顕著  
にエネルギーを安定化させます。

一方基底状態は電荷の偏りが少ないた  
め、あまり安定化を受けません。

従って、S<sub>0</sub> - S<sub>1</sub> のエネルギー差が小さ  
くなり、発光は長波長化します。

### 励起状態での“溶媒和”が鍵

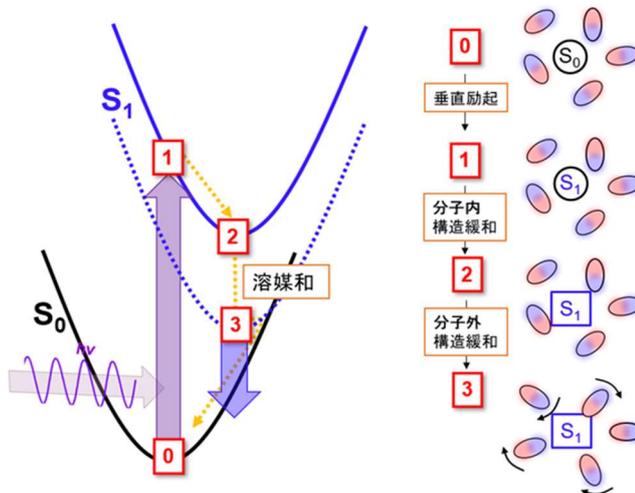


140.

つまり、溶液中の分子の光励起から生じる  
緩和過程は次のようになります。

基底状態の安定構造から垂直励起された  
のち、分子内の構造緩和で安定化、溶媒  
分子の再配置による安定化が起こります。

前者を“内圏”の構造緩和、後者を“外圏”  
の構造緩和と呼ぶこともあります。

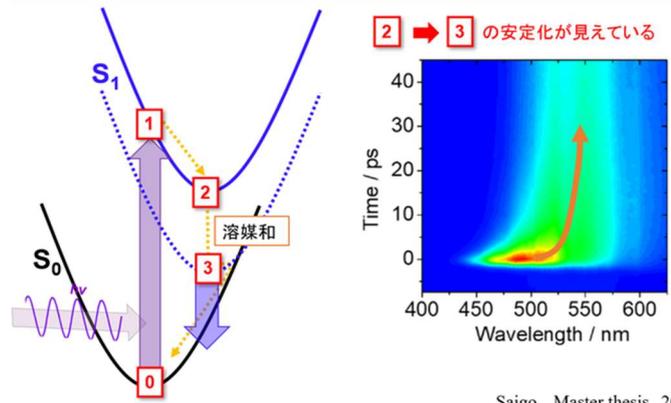


141.

この安定化の様は、時間分解発光測定で捉えることができます。  
「ダイナミックストークスシフト」と呼ばれる現象です。

こちらに例を見せていますが、溶媒和が進むにつれて  $S_1$  が低エネルギーになっていくため、発光波長が長波長シフトしていくさまが明らかに捉えられています。

## ダイナミックストークスシフト



Saigo, Master thesis 2020.

一旦ここまで。追記がある場合は随時アップデートします。