

ツイート光化学まとめ (142 - 169) : 「時間分解発光分光」

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

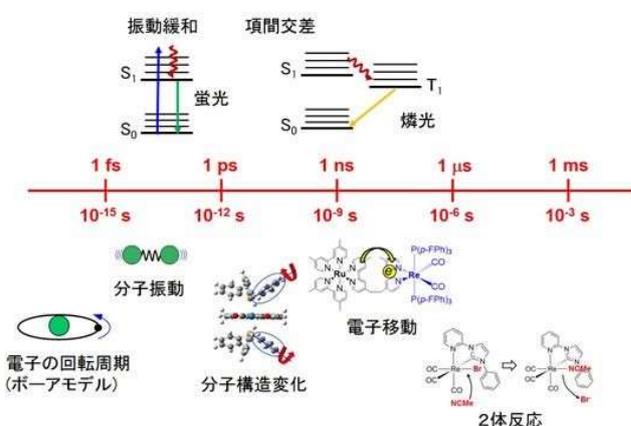
分光分析化学研究室@九州大学のツイッターアカウント (@SpecChem_Kyushu) で連載?している在宅学習応援企画「#ツイート光化学」のまとめです。

142.

光を吸収した分子は、光エネルギー分のエネルギーをもった励起状態になります。しかし、励起状態は不安定状態ですので、非常に短い寿命(図参照)でいろいろな現象が起きます。

これは、光化学過程を考える上での根本的な難しさになっています。

様々な化学的過程の時間スケール

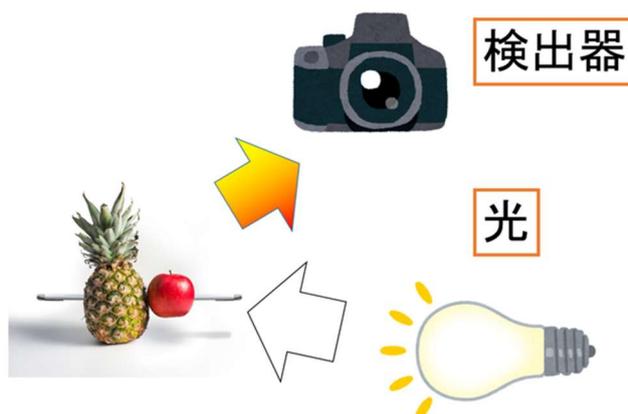


143.

こういった時間変化する現象を記録するためには、何をすればよいか考えてみましょう。

そもそも、物体の分光学的な情報を記録するためには、測定対象に照射する「光」と記録のための「検出器」が必要です。このどちらかを工夫して、時間分解で情報を記録することを考えます。

記録に必要なもの

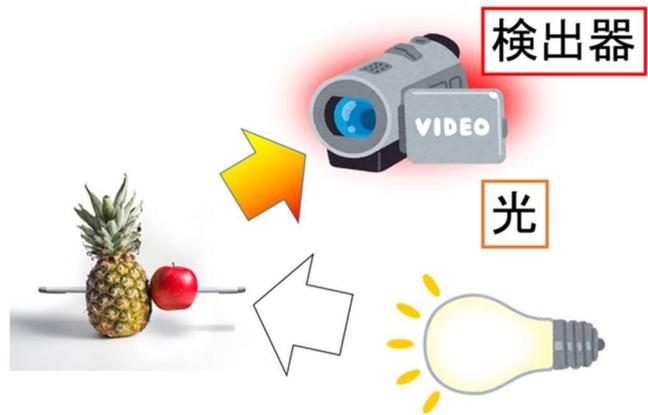


144.

第一の方法は、我々が普段スマホなどで動画を取るのと同じやり方で、とにかく短時間で写真を撮りまくって並べるといった方法です。

これは、「光」は連続光で、「検出器」の方で時間分解します。時間分解能(どれくらい短い現象を記録できるか)は検出器の性能で決まります。

①検出器で時間分解



145.

この場合、データの読み出し速度=電子デバイスの動作速度が時間分解能を決めることとなります。

記録素子の進歩にともなって高性能化は進んでいますが、それでも①の方式だと最短時間分解能はせいぜい ns 程度という状況が一般的です。



146.

第二の方法では、「光源」の方に工夫します。

例えばストロボ写真撮影のように一瞬しか光らない光を使って情報を記録すれば、記録される情報は光の時間幅で決まります。マイクロ秒のフラッシュであればマイクロ秒、フェムト秒のパルス光であればフェムト秒です。

②光源の短パルス化で時間分解



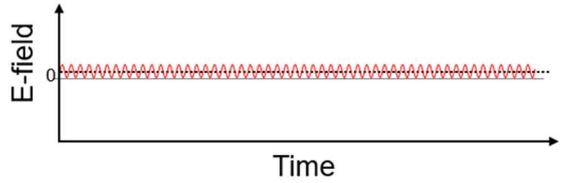
147.

パルス光について、もう少しイメージをしっかりとします。

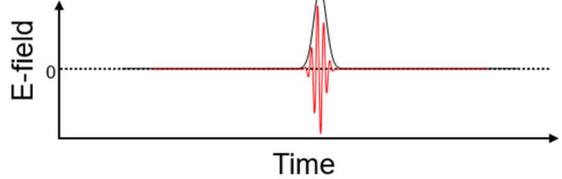
まず、連続光(Continuous wave: CW)は、光の強度が時間変化しない光のことを指します。一方、パルス光とは一瞬の時間に光の強度が集中している、フラッシュのような光です。

よくこのような模式図で表されます。

◆連続光光源



◆パルス光光源

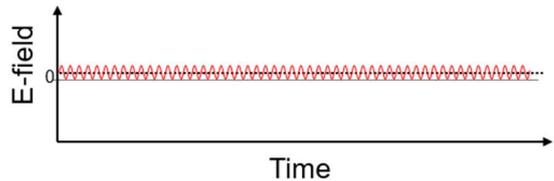


148.

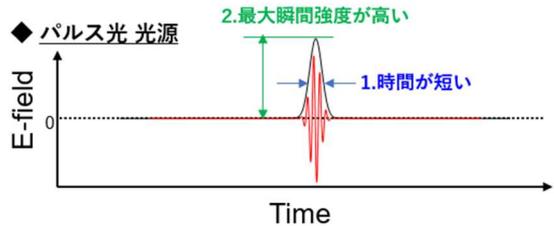
いわゆる超短パルス光と呼ばれるパルス光は、この時間幅一兆分の一秒(ピコ秒)以下です。

あと、見逃されがちですが、短時間に強度が集中しているので「最大瞬間強度がめっぼう高い」という特徴もあります。この特徴を利用すれば、様々な非線形効果を効率よく起こせます。

◆連続光光源



◆パルス光光源



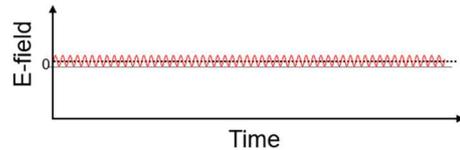
149.

連続光光源の場合は、「波長・強度」がわかれば光源のスペックを表現できます。

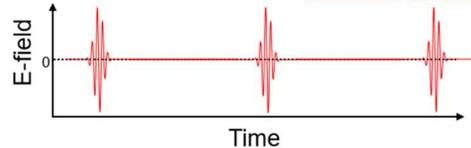
しかし、パルス光光源のスペックを伝える場合は、加えて「パルス幅・発振周波数」が必要です。

パルス幅は一パルスの長さ、発振周波数は1秒間にパルス光が発振される頻度です。

◆連続光光源 →波長・強度



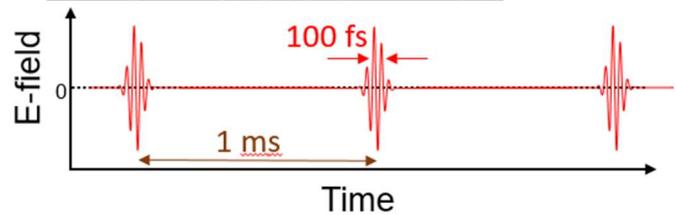
◆パルス光光源 →波長・強度・パルス幅・発振周波数



150.

例えば、当研究室で所有するチタンサファイアレーザーのスペックは、800 nm, 100 fs, 4 W, 1 kHz です。つまり、100 fs のパルスが 1 ms おきにやってきます。

◆ パルス幅 100 fs, 発振周波数1 kHzの場合



1 ms のうちに強度があるのが 100 fs だけなので、実に 10 の 10 乗分の一の時間に光強度が集中していることになるわけです。

$$\frac{100 \times 10^{-15}}{1 \times 10^{-3}} = 10^{-10} \text{ の時間に強度が集中}$$

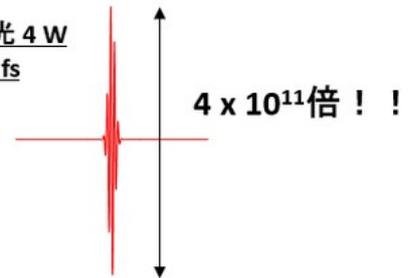
151.

太陽を直接見ると、目を傷めますよね。地表における太陽光は 1 cm² あたり 0.1 W 程度の強度の連続光です。これと比較すると、先ほどの超短パルスレーザーは 4/0.1 x 10¹⁰ = 4 x 10¹¹ 倍というとんでもない強度の電場を最大瞬間では持つことになります。

◆ 連続光 0.1 W



◆ パルス光 4 W
1 kHz, 100 fs



152.

「人は人生で二回だけレーザー光を見ることができる。一回目は右目で、二回目は左目だ」

↑笑っていいのかわからないジョークとしてよく紹介されることわざ(?)です。どんな実験にも危険はつきものですが、レーザーを扱う前には必ず安全講習を受けましょう。

153.

単位について整理します。

「ワット」は「一秒钟当たりの仕事量」なので、ジュール/秒の次元を持ちます。

ワット = 一秒钟当たりの仕事量

$$[W] = [J]/[s]$$

例えば 4 W, 1 kHz であれば、一秒に 1000 パルスなので、一パルスが持っている仕事量は 4 mJ になります。

4 W, 1 kHzだと、一秒間に1000回パルスがあるので一パルス当たり 4 / 1000 = 4 mJ



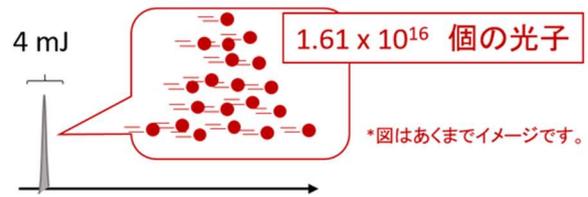
このように、パルス当たりのエネルギーを考えることも多いです。

154.

4 mJ というのが実はかなり強いのですが、強さを実感するために光子数で表現してみましょう。

波長 800 nm とします。一光子のエネルギーが 1.55 eV なので、安直にこれで割れば光子数が出ます。

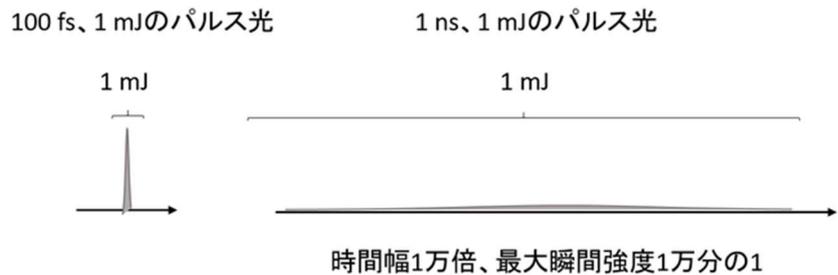
波長が800 nm (1.55 eV)であれば、
 $4 \text{ mJ} / (1.55 \times 1.602 \times 10^{-19}) = 1.61 \times 10^{16}$ 個の光子数



…結果、 1.61×10^{16} 個。これだけの数の光子が、100 fs に凝縮しているわけです！

155.

1 mJ、100 fs のパルス光と、1 mJ、1 ns のパルス光だと状況はこちらの図のように大きく異なります。1 ns パルスの方が時間幅は1万倍長く、トータルの強度が同じだと最大強度は1万分の1になっています。

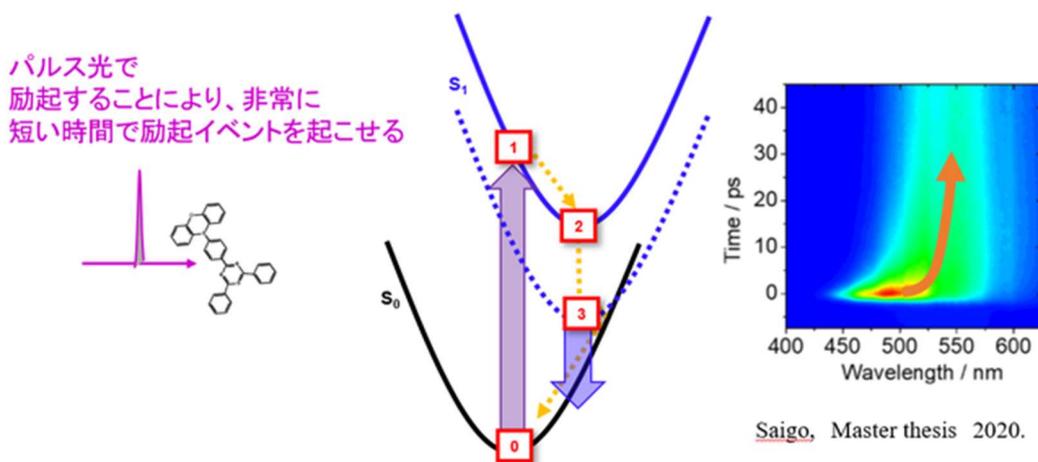


ナノ秒は遅すぎて、もはや連続光みたいなものですね。(言い過ぎ)

156.

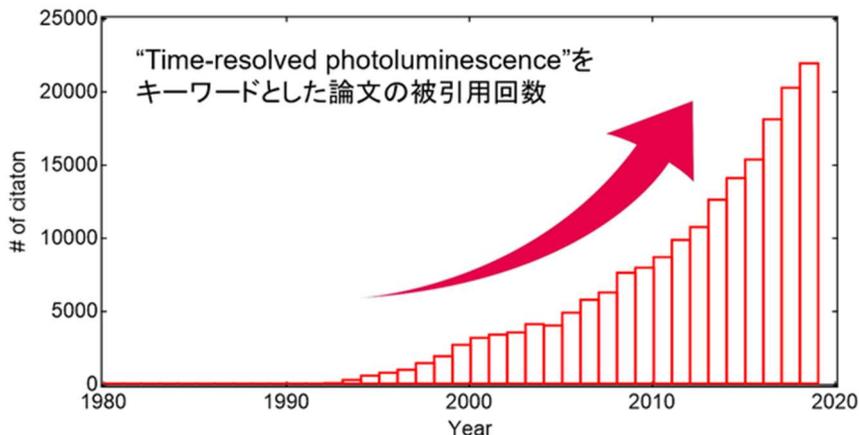
本論に戻ります。超短パルスを用いて分子を励起すれば、非常に短い時間(例えば 100 fs 程度)に励起イベントを起こすことができます。

そのあとに時々刻々分子に生じる時間変化を、発光をプローブとして検出しているのが時間分解発光分光の基本的な概念です。



157.

時間分解発光測定は、簡便に分子の励起状態の情報、特に励起状態の寿命を調べることができます。こちらのグラフを見てもわかるように、近年ますます重要性が認識されてきています。いまや標準的な解析手法の一つになっているといっても過言ではないでしょう。



- ますます重要性が認識されており、いまや標準的な解析手法になっている

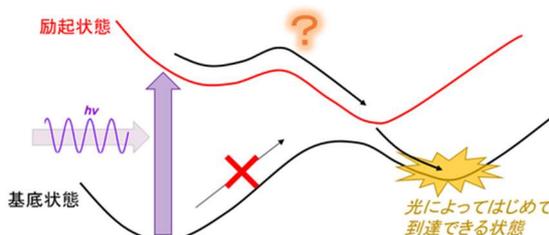
158.

そもそもなぜ光励起状態を調べるのが重要なのでしょうか？

一つの答えは、励起状態には基底状態にはない機能や反応の可能性が詰まっているからです。

一般に基底状態と励起状態は異なったポテンシャル形状を持ちますので、光励起により初めて達成できる反応もありえます。

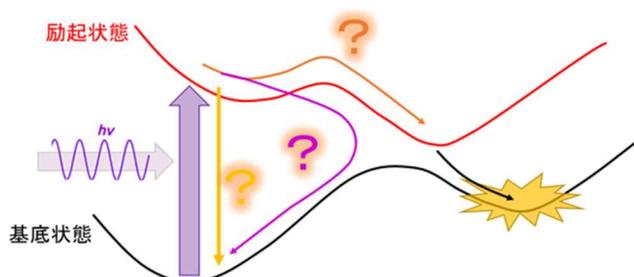
- 光励起状態は基底状態とは大きく異なる性質をもつ (異なるポテンシャル面を持つ) →新しい機能・反応の可能性の宝庫



159.

もちろん、反応だけでなく、光って元に戻ったり、光らずに元に戻ったり、分子や状況によってさまざまな挙動を示します。

励起状態の示す失活経路には様々な可能性がありますが、このうち発光に寄与する部分を切り出して観測するのが時間分解発光分光ということになります。



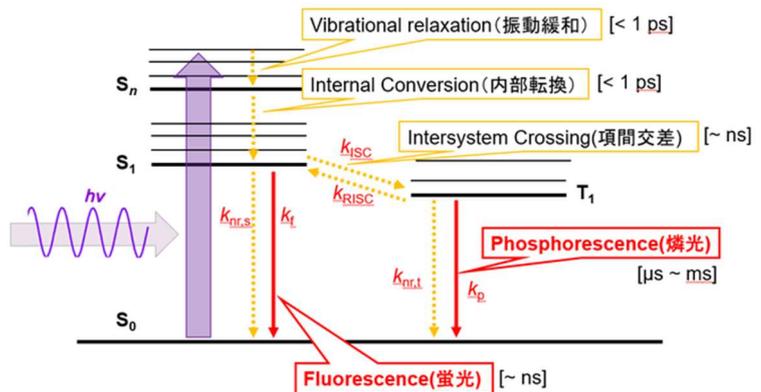
- 短寿命・過渡的な状態であるため、時間変化を詳細に調べることが本質的に重要

160.

光励起された分子がたどる一般的なダイナミクスを要領よくまとめた図が、ヤブロンスキーダイアグラムという図でした。

このうち、時間分解発光分光 (TRPL) で観測できるのは、蛍光と燐光の部分です。TRPL では、この発光に関する速度定数を実測できるという点が一つの利点です。

ヤブロンスキーダイアグラム (Jablonski diagram)



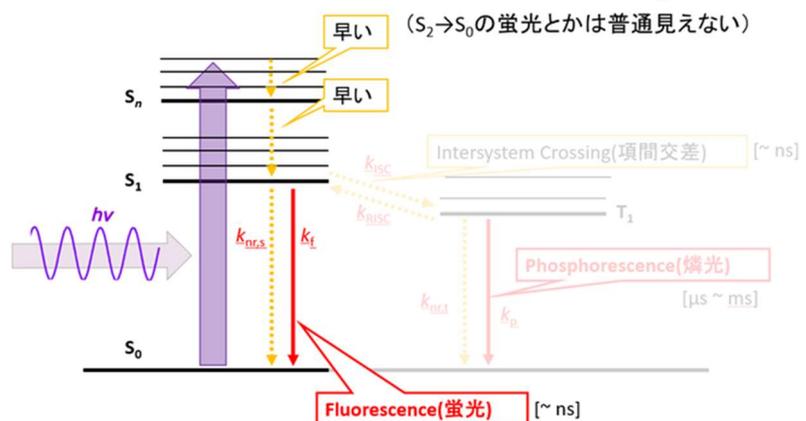
161.

光化学で有名な経験則の一つに、“Kasha 則” という経験則があります。

励起時に S_n 励起しても、発光が見えるのは $S_1 \rightarrow S_0$ であるという経験則です。

これは振動緩和や内部転換が傾向の時間スケールよりも 3 桁程度早いからで、先に S_1 への緩和が起こることが多いことに起因します。

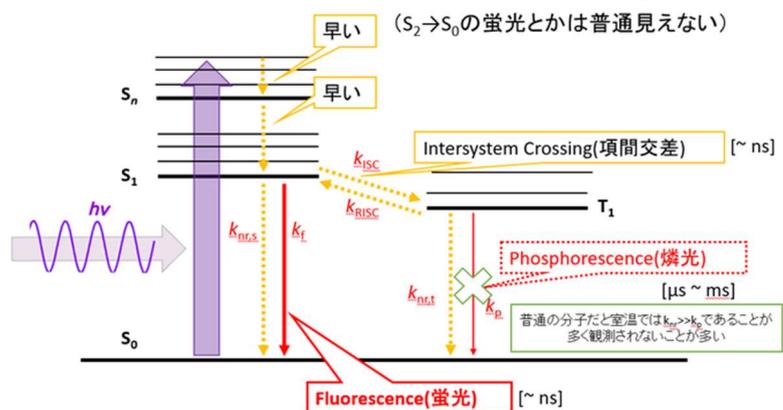
Kasha 則: どこを励起しても蛍光が見えるのはたいてい S_1 から



162.

また、重元素を含まない一般的な分子では、室温で燐光は見えないことがほとんどです。これは $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移はスピン禁制であるため、遷移双極子モーメントが小さいからです。従って項間交差したあとは無輻射失活で S_0 に戻っていく場合が多く、 S_1 からの無輻射と区別が付きにくいです。

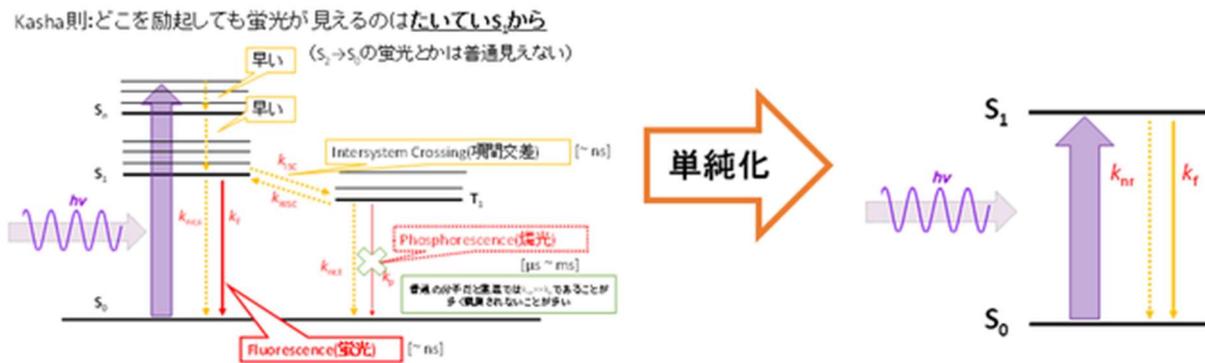
Kasha 則: どこを励起しても蛍光が見えるのはたいてい S_1 から



163.

という背景があって、ざっくり時間分解発光の時間変化を解析するときは、 S_0 と S_1 しか考えず、輻射失活と無輻射失活(しかも経路は区別しない)しか考えないという思い切った近似がよく行われます。特に材料系の論文では多い印象。

暗黙のうちに仮定されることも多いです。

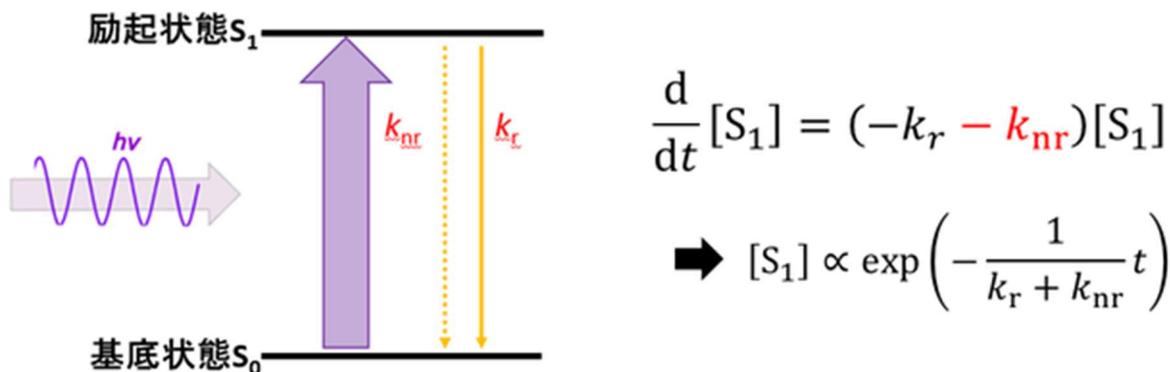


164.

この近似の下で速度方程式を書くと右の式ようになります。

解くと励起状態の占有数が k_r, k_{nr} の和の速度で指数関数的に減少するという結果が得られます。

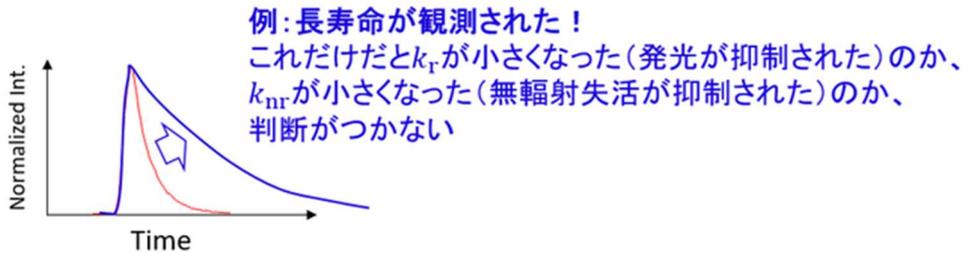
これに対応する実験結果(励起状態の占有数の時間変化)を簡便に計測するという点が時間分解発光の効力の一つです。



167.

つまり、例えば何らかの変調を加えて発光寿命の長寿命化が観測されたとします。でも、これだけでは k_r と k_{nr} どちらが抑制されたのかわかりませんし、 k_r , k_{nr} の値を個別に議論することはできません。

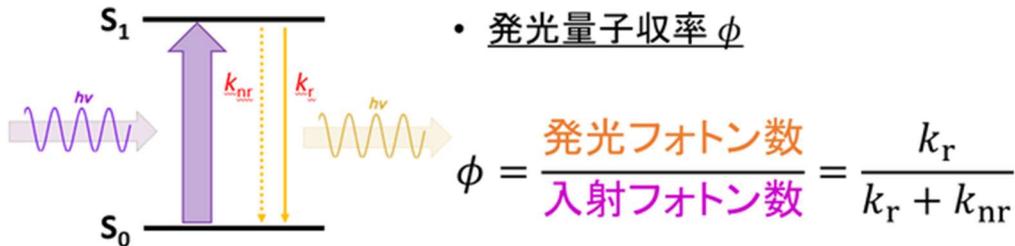
$$\frac{d}{dt} [S_1] = (-k_r - k_{nr}) [S_1]$$



168.

しかし、別の測定と情報を組み合わせることで k_r , k_{nr} を決めることができます。

よく使われるのが、発光量子収率(Photoluminescence Quantum Yield: PLQY)です。これは吸収された光子がどのくらい発光として再度放出されるかを表した割合で、 $k_r/(k_r+k_{nr})$ に対応します。

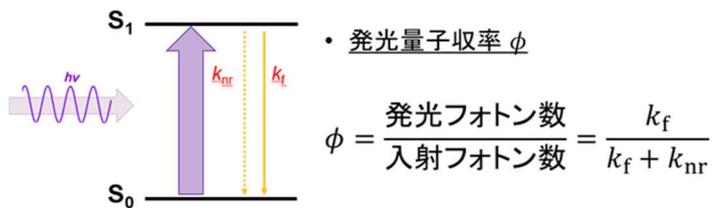


169.

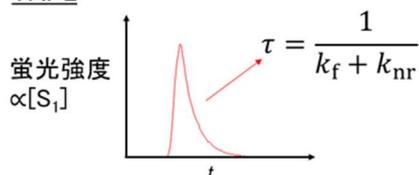
TRPL で観測される発光寿命と、PLQY がわかれば、簡単な二元一次連立方程式で k_r , k_{nr} を求めることができます。

これが、このシンプルなモデルにおける k_r , k_{nr} を個別に求めるもっとも単純な方法です。

発光量子収率との組み合わせによる議論



• TRPL



➤ k_f, k_{nr} を決定できる!

$$\begin{aligned} k_f &= \frac{\phi}{\tau} \\ k_{nr} &= \frac{1 - \phi}{\tau} \end{aligned}$$

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。