

目 次

まえがき	木村 克美...i
1 化学の領域における時間の意義と極限	田中 郁三...1
1 はじめに	1
2 寿命決定のあゆみ	2
3 化学の領域における時間の範囲	3
2 測定法(1)——ナノ秒ピコ秒微弱光の測定	南 茂夫... 7
1 まえがき	7
2 アナログサンプリング方式による測定	8
2.1 アナログサンプリング方式の原理	8
2.2 アナログスイッチによるゲート法	10
2.3 検出器内部ゲート法	12
2.3.1 光電子増倍管ゲートによる方法	12
2.3.2 像変換管を用いる方法	15
2.4 光学的シャッタを用いる方式	17
3 光子計数方式による測定	19
3.1 光子計数方式の原理	19
3.2 デジタルサンプリング法	20
3.3 遅延一致法	24
3.4 パルス列同時検出法	29
4 微弱光の高速測定における問題点	32
4.1 高速検出器と出力のとり扱い	33
4.2 測定系不感時間の影響と対策	35
4.3 装置関数の影響と対策	37
5 むすび	38
文 献	39
3 測定法(2)——ピコ秒レーザー分光法	斉藤 博, 田中佑一, 塩谷繁雄...41
1 はじめに	41
2 ピコ秒光パルスの発生法と時間幅測定法	42
2.1 レーザーのモード同期	42
2.2 モード同期のやり方	44
2.3 ピコ秒光パルスの時間幅測定法	46
2.3.1 2光子蛍光法および第2高調波発生による方法	46
2.3.2 ストリークカメラ	47
3 ピコ秒パルスレーザーの実際	49
3.1 固体レーザー	49
3.1.1 Nd: YAG レーザー	49
3.1.2 Nd ガラスレーザー	50
3.1.3 ルビーレーザー	51
3.2 ガスレーザー	51
3.3 色素レーザー	51
3.3.1 同期励起色素レーザー	51
3.3.2 連続発振レーザー励起による受動モード同期	52
3.3.3 フラッシュランプ励起による色素レーザー	52
4 ピコ秒パルスレーザー関連技術	52
4.1 単一パルスとり出し	53
4.1.1 ボッケルスセルおよびカーセルによる方法	53
4.1.2 共振器ダンパーによる方法	53
4.2 ピコ秒光パルスの増幅	54
4.3 ピコ秒光パルスの圧縮	55

4.4 ピコ秒光パルスの波長変換および可変化	57	5 ピコ秒域過渡現象測定法	58
4.4.1 高調波発生法	55	5.1 プローブ光を利用する方法	58
4.4.2 誘導ラマン散乱の利用	56	5.2 超高速光シャッターを使用する方法	61
4.4.3 ピコ秒白色光パルスの発生法	56	5.3 光混合を利用する方法	63
4.4.4 光パラメトリック法による波長可変	57	5.4 ストリークカメラによる方法	64
4 電子的励起状態の緩和	69	6 ピコ秒域の光スペクトル測定法	64
1 はじめに	69	文 献	67
2 項間交差	70	3 内部変換	78
2.1 芳香族カルボニル化合物	70	3.1 アズレン	78
2.2 含窒素芳香族化合物	75	3.2 ベンジル系遊離基	80
5 分子の励起状態からの光化学反応過程	83	文 献	81
1 実験法	83	3.1 ヨウ素分子の光解離反応とかご型分子間相互作用	92
1.1 ナノ秒およびピコ秒レーザーフォトリシス	83	3.2 光化学的なナイトレンの生成反応	93
1.2 ピコ秒レーザーの安定化と増幅	86	3.3 Norrish タイプIIの反応	94
1.3 波長変換	86	3.4 テトラメチルジオキセタンの分解反応	95
1.4 ピコ秒領域の蛍光の測定	87	4 光イオン化反応と電子移動	96
1.5 ピコ秒中間体の吸収の測定	88	4.1 励起状態からの電子移動	96
2 光異性化反応	90	4.2 電子移動距離の測定とその溶媒効果	97
3 光解離反応	92	文 献	97
6 光電荷移動とイオン解離現象	101	3.1 ナノ・ピコ秒の化学としての光電荷移動とイオン解離現象の問題点	101
1 ナノ・ピコ秒の化学としての光電荷移動とイオン解離現象の問題点	101	1.1 励起CT系の生成過程とその構造	102
1.1 励起CT系の生成過程とその構造	102	1.2 励起CT系のイオン解離反応	103
1.2 励起CT系のイオン解離反応	103	1.3 励起CT状態を経るその他の反応	105
1.3 励起CT状態を経るその他の反応	105	2 ヘテロエキシマーの動的挙動と電子構造	105
2 ヘテロエキシマーの動的挙動と電子構造	105	2.1 ヘテロエキシマーの生成分解過程	106
2.1 ヘテロエキシマーの生成分解過程	106	2.2 ヘテロエキシマーの生成・分解速度定数と熱力学的諸量	108
2.2 ヘテロエキシマーの生成・分解速度定数と熱力学的諸量	108	2.3 ヘテロエキシマーの吸収スペクトル	111
2.3 ヘテロエキシマーの吸収スペクトル	111	2.4 分子内ヘテロエキシマーの生成と溶媒効果	113
2.4 分子内ヘテロエキシマーの生成と溶媒効果	113	2.5 弱いCT錯体系の励起状態における電子構造の変化と溶媒効果	115
2.5 弱いCT錯体系の励起状態における電子構造の変化と溶媒効果	115	3 励起CT状態を中間体とする反応	117
3 励起CT状態を中間体とする反応	117	3.1 ヘテロエキシマー状態を中間体とする水素引抜き反応	117
3.1 ヘテロエキシマー状態を中間体とする水素引抜き反応	117	3.2 励起状態における水素結合による失活過程	118
3.2 励起状態における水素結合による失活過程	118	3.3 電荷移動状態を中間体とする分子内エキシマーの形成	118
3.3 電荷移動状態を中間体とする分子内エキシマーの形成	118	4 極性溶媒における光電荷移動とイオン解離	120
4 極性溶媒における光電荷移動とイオン解離	120	4.1 極性溶媒中の電荷移動消光過程	120
4.1 極性溶媒中の電荷移動消光過程	120	4.2 光イオン解離とは何か	122
4.2 光イオン解離とは何か	122	4.3 基底状態で安定なCT錯体の光イオン解離	123
4.3 基底状態で安定なCT錯体の光イオン解離	123	5 光イオン解離収率を支配する諸因子と解離機構	123
5 光イオン解離収率を支配する諸因子と解離機構	123	5.1 光イオン解離収率に及ぼす溶媒効果	123
5.1 光イオン解離収率に及ぼす溶媒効果	123	5.2 極性溶媒中の光イオン解離収率とCT相互作用との関係	124
5.2 極性溶媒中の光イオン解離収率とCT相互作用との関係	124	5.3 光イオン解離状態について	125
5.3 光イオン解離状態について	125	5.3.1 出会い錯体(encounter complex)あるいは励起フランク-コンドン	

状態の可能性	125	6.3 励起体の挙動と可溶化状態	132
5.3.2 溶媒とイオン対の可能性	126	7 側鎖に芳香環を有する高分子の溶液中レーザー光化学	132
5.3.3 ヘテロエキシマーの可能性	126	7.1 レーザーフォトリシスにおける励起光強度依存性	132
5.3.4 可能な解離状態	126	7.2 ポリビニルカルバゾール系の溶液中レーザー光化学	133
5.4 光イオン解離機構	126	7.3 ポリビニルカルバゾール系の光イオン解離	134
5.5 溶媒とイオン対における再結合過程と三重項状態の生成	128	文献	135
6 ミセル溶液における光電荷移動とイオン解離	129		
6.1 ミセル溶液における蛍光消光現象	129		
6.2 ミセル溶液における光イオン解離	131		
7 固体の光物性におけるナノ、ピコ秒現象(1)——高密度励起現象	塩谷 繁雄	139	
1 はじめに	139	3.1.5 ピコ秒分光による動的様相	147
2 半導体の高密度励起現象	140	3.1.6 ラマン散乱とそのピコ秒分光	152
3 高密度励起子	142	3.2 励起子の非弾性衝突	154
3.1 励起子分子	142	4 高密度電子-正孔プラズマ	155
3.1.1 バンド間励起による発光	142	4.1 電子-正孔液滴	155
3.1.2 光遷移の理論	142	4.2 高密度電子-正孔プラズマのピコ秒分光	156
3.1.3 励起子からの誘導吸収	145	文献	160
3.1.4 2光子励起による発光	145		
8 固体の光物性におけるナノ、ピコ秒現象(2)——格子欠陥生成	平井 正光	163	
1 はじめに	163	7.1 KCl中のF中心生成	171
2 格子欠陥(色中心)	163	7.2 KI中のF中心およびSTE生成	173
3 自縄自縛励起子(STE)	164	7.3 種々の結晶中でのF中心およびSTE生成	174
4 STEと色中心生成機構	166	7.4 ピコ秒領域の吸収スペクトル測定	175
5 初期の励起子機構	166	7.5 F中心の生成効率	176
6 パルス電子線による研究(ナノ秒分光)	167	8 パルス電子線とレーザー光での二重励起による研究	177
6.1 F中心の生成	167	8.1 励起状態のoptical conversion	177
6.2 F-H中心対の再結合	169	9 おわりに	178
6.3 STFによる過渡的な吸収スペクトル	170	文献	179
7 パルスレーザー光による研究(ピコ秒分光)	117		
9 パルスラジオリシス——電子とイオンラジカル		今村 昌, 吉良 爽, 荒井重義	181
1 はじめに	181	2.4 イオンラジカルの生成	184
2 放射線化学とパルスラジオリシス	181	2.5 イオンラジカルの測定法	186
2.1 放射線化学とは	181	2.6 パルスラジオリシスとその進歩	187
2.2 放射線と物質の相互作用——初期過程	182	3 実験技術	188
2.3 初期生成物とその反応	183	3.1 電子線パルス	188

3.2	ピコ秒パルスラジオリシス装置	190	6	芳香族炭化水素のダイマーカチオン	200
4	水和電子と溶媒和電子の観察	192	6.1	ESRによる研究	200
4.1	水和電子の収量とスパー内における減衰	193	6.2	低温マトリックスによる研究	201
4.2	溶質との反応	194	6.3	パルスラジオリシスによる研究	202
4.3	溶媒和の過程	197	6.4	スチレンのダイマーカチオン	205
5	芳香族炭化水素のイオンラジカル	198	7	ダイマーアニオン	207
			文 献		208
10	ロドプシンの光励起とナノ、ピコ秒現象	吉澤 透, 七田芳則			211
1	はじめに	211	2.2.1	ロドプシンの構造	223
2	視物質	213	2.2.2	ロドプシンの第一光産物について	230
2.1	視物質のモデル化合物の光化学	214	3	バクテリオロドプシン	240
2.1.1	レチナールの光化学	215	3.1	バクテリオロドプシンの構造および膜中での存在	241
2.1.2	レチナールシップ塩基の光化学	221	3.2	バクテリオロドプシンの光化学	243
2.1.3	プロトン化したレチナールシップ塩基の光化学	222	文 献		248
2.2	ロドプシンの光化学	223			
11	生体関連現象におけるナノ、ピコ秒の化学	又賀 昇, 増原 宏, 小林孝嘉			253
1	はじめに	253	3.4.3	電子供与体, 受容体分子の化学的性質に関する問題	262
2	電子励起の分子間移動とナノ秒・ピコ秒分光	253	4	水溶液中アミノ酸, 酵素の光化学初期過程	262
3	光合成初期過程のピコ秒分光	255	4.1	チロシン, トリプファンの光化学初期過程	263
3.1	紅藻チロリモにおけるエネルギー移動過程の直接的測定	255	4.2	リゾチームの光化学反応初期過程	263
3.2	高等緑色植物や緑藻におけるエネルギー移動過程の解析	257	5	ヘモグロビンおよびミオグロビンのナノ秒・ピコ秒分光	265
3.3	紅色無イオウ細菌における電荷分離初期過程	259	5.1	ヘモグロビンおよびミオグロビンの生理的役割と特性	265
3.4	反応中心における電荷分離初期過程の問題点	260	5.2	ヘモグロビンのナノ秒分光	266
3.4.1	電子移動をひき起す相互作用, 幾何学構造, 媒体の問題	261	5.3	ヘモグロビンのピコ秒分光	266
3.4.2	2:1 錯体の挙動の問題	261	5.4	ミオグロビンのピコ秒分光	269
			文 献		270
12	極限超短時間領域への挑戦	矢島 達夫			273
1	はじめに	273	2.3	他の方法による極限超短光パルス生成	277
2	極限超短光パルスの発生と測定	274	3	超短時間分光学	278
2.1	発生と測定の限界	274	3.1	時間領域の分光学	278
2.2	色素レーザーによるサブピコ秒パルス発生	275	3.2	周波数領域の分光学	279
			文 献		280