

電子励起状態エネルギーから熱エネルギーへの変換過程

京都大学大学院理学研究科化学 寺嶋正秀

1. はじめに

系をある不安定状態へ「励起」すると、その後安定な状態へ緩和を起す。分子内のこうした緩和過程は、分子科学の言葉では項内緩和とか振動緩和等と呼ばれる。この過程では、緩和する経路以外の自由度へその状態のもつエネルギーを放出しなくてはならない。この系が多原子分子で凝縮体中にあるとき、このほかの多重度としては分子内の振動回転とともに周囲の分子の振動、回転や並進の自由度がある。ある時間が経つと、最終的にはこのエネルギーは、最もエネルギー間隔の小さい媒体の並進エネルギーに受け渡されて、いわゆる「熱い」状態になる。この最終状態の生成現象は、光熱現象として古くからよく知られており、物理、化学、生物、分析、工学など様々な分野で多くの応用が開発されているほどである。¹⁾ところが、その初期に何が起っているのかなど基礎過程に関する理解は、このように非常にしばしば観測され多くの応用がある現象にも関わらず、ほとんどわかっていない。例えば、媒体の熱となって現われる「ある時間」とはどれぐらいの時間であろうか。また、どういう機構によってこの初期のエネルギー受け渡しが進んでいるのだろうか。

こうした基礎過程に関する従来の研究は、溶質の(振動)温度を検出できる、ホットバンド吸収検出やラマン散乱(anti-Stokes, Stokes Rman scattering)を用いて行なわれてきた。²⁻⁹⁾これらの研究により、溶液中での振動緩和は10ピコ秒から100ピコ秒の時間スケールで進んでいることが明らかになってきている。振動エネルギーが媒体の熱エネルギーに変換されるならば、温度もこの速度で立ち上がっていると考えるのが自然であろう。しかし本当にそうであろうか。実際にエネルギーを受け取る媒体の側からの研究、特に最終状態である温度上昇の時間変化を直接観測することで、これまで見過ごされていた事柄が明らかになるということは充分考えられる。また生成した初期の温度という物理的に興味深い非平衡系の過程を明らかにできるかもしれない。

興味深いことに、こうした熱の初期過程を直接捕える研究は、ほとんど研究例が無い。これは、熱を高時間分解能で検出する手法がなかったためと考えられる。現在のレーザー技術の発展を考えると、この時間分解の制限は励起状態を作り出す、即ち光熱現象のトリガーを与えるところにあるのではなく、熱検出法の本来もつ性質からくるものであることがわかる。ここでは、溶液状態にある分子を、電子励起状態へ光励起した後の溶媒の温度上昇を、高時間分解能で捕えるという、我々が最近行なっている手法の開発と、得られた結果についての解説を行なう。

2、熱検出法

従来の熱検出法としては、直接温度検出法 (photothermal calorimetry)、輻射検出法 (photothermal radiometry)、干渉法 (photothermal interferometry)、光熱偏向法 (photothermal deflection)、光音響法 (photoacoustic spectroscopy)、過渡レンズ法 (transient lens)、過渡回折格子法 (transient grating)、等がある。以下に、過渡回折格子 (TG) 法と過渡レンズ (TL) 法についての簡単な説明を行なうが、原理の詳しい説明や他の分光法については、参考文献を参照してもらいたい。1.10-16)

2-1、過渡回折格子法

2つの単色で平行な偏光方向を持つ平面波

$$E_i = E_i \exp(i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})) \quad (i=1,2)$$

の交差により、

$$I(\mathbf{r}, t) = I_1(t) + I_2(t) + 2\epsilon_0 c n E_1(t) E_2^*(t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) \quad (1)$$

$$I_i = \epsilon_0 c n |E_i|^2$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$$

という光強度の空間パターンが作られる。(図1)。ここで \mathbf{q} はグレーティングベクトルである。励起光の波長を λ_{ex} 、交差角度を θ とすると格子間隔 $\Lambda (= 2\pi/q)$ は

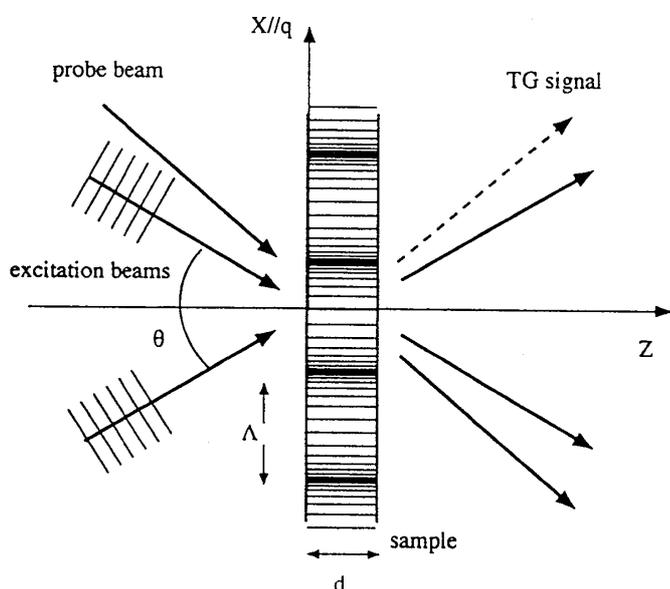


図1 過渡回折格子法の概念図

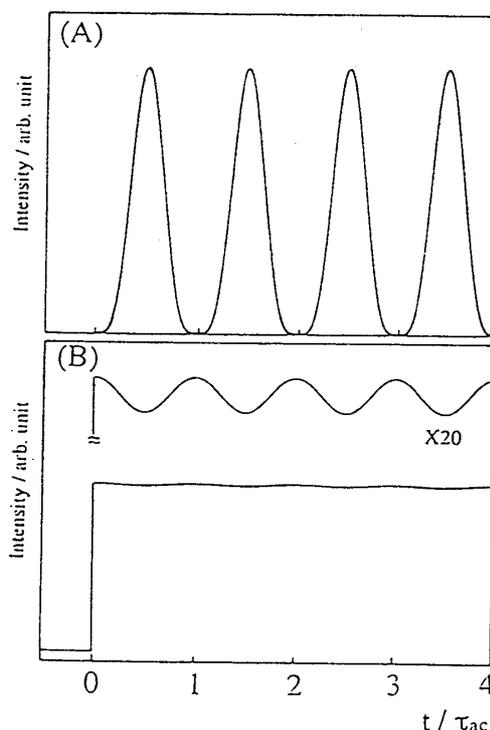


図2 TG法で光励起後、瞬間的に熱が発生した後の(A)密度変化と(B)温度変化

研究会報告

$$\Lambda = \lambda_{ex} / 2 \sin(\theta/2) \quad (2)$$

で与えられる。光強度の強いところでは、光と媒体が強く相互作用し、種々の要因により屈折率(Δn)あるいは吸収(Δk)の空間的変調(格子)が起こる。この格子による、Bragg条件を満たす特定の方向への光散乱が、TG信号と呼ばれ、その強度(I_{TG})は

$$I_{TG}(t) = \alpha(\Delta n)^2 + \beta(\Delta k)^2$$

と書かれる。ここで α と β は、プローブ波長や、励起光の交差角度などの実験条件に依存する定数である。グレーティング間隔 Λ が、試料の長さ L より十分短いとき($\Lambda < L$)、TG信号はBragg散乱光とも呼ばれる。

特に速い時間スケールでの発熱に関するTG信号では、音響信号と呼ばれる正弦的に変化する信号が得られる(図2(A))。これは発熱領域で媒体の膨張が起こり(音波発生)、それが空間的に伝搬するために空間的・時間的に周期的な屈折率変化が生じることによる。例えば、もし、瞬間的に発熱が起こり、音波の伝搬による減衰を無視すると

$$I_{ac}(t) = \alpha |\Delta n(t)|^2 = \alpha |A(1 - \cos \omega t)|^2 \quad (3)$$

と書かれる信号が観測される。ここで $\omega = vq$ であり、その強度 A は発熱量と溶媒の $(\partial n / \partial \rho)(\partial \rho / \partial T)$ に比例する。発熱量が大きいと信号強度が増え、また発熱速度が無視できないと、それだけ音響信号が遅れて立ち上がることになる。よってこの音響信号の波形解析により、放出された熱量やその放出速度が求められる。

2-2、過渡レンズ法

過渡レンズ法もTG法と同様に3次の非線形分光法の一つであり非線形光学の枠組みで説明することができる。直観的には、ポンプ光によりサンプル中に過渡的なレンズが形成されたと見る描像がわかりやすい。試料の複素屈折率は3次の非線形光学効果により

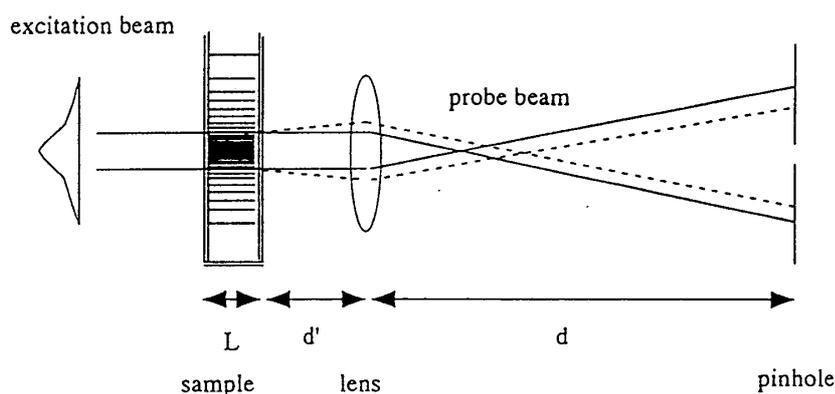


図3 過渡レンズ法の概念図。実線がレンズ生成前のビームの光路で、破線がレンズ効果があるときの光路を示す。このビーム径の変化をピンホールを通した後の光強度の変化として検出。

$$\Delta n(t,r) = \int dt' 6\chi^{(3)}(t-t')E_{\text{pump}}^2(t',r)/2n_0 \quad (4)$$

で与えられる。ここで $\chi^{(3)}$ は3次の非線形光学感受率、 E_{pump}^2 は励起光強度、 n_0 は屈折率である。ポンプビームの空間形状がガウス型で与えられるとき、ガウス型の屈折率変化が得られ

$$n(r,t) = n_0 \cdot \Delta n(t) \exp(-r^2/w^2) \quad (5)$$

となる。ここで w はポンプ光の半径で、 r は中心からの距離である。このガウス型の屈折率分布はレンズの働きをし、そこを通過する光を広げたり集光したりする(図3)。よってパルス光でこの分布を作り出し、その後ある時間でプローブ光の空間的変形をモニターすれば、レンズの焦点距離(Δn)が

測定される。通常この屈折率変化は、発熱による媒体の膨張によって誘起されることが多く、熱を捕えるという意味で「熱レンズ法」と呼ばれることが多い。この信号の速い時間スケールでは、やはり媒体膨張に伴う音響ピークが見られる(図4)。この信号が立ち上がる時間は、普通の実験条件で100ナノ秒ほどかかり、これがこの手法の熱検出としての時間分解能を決めていた。

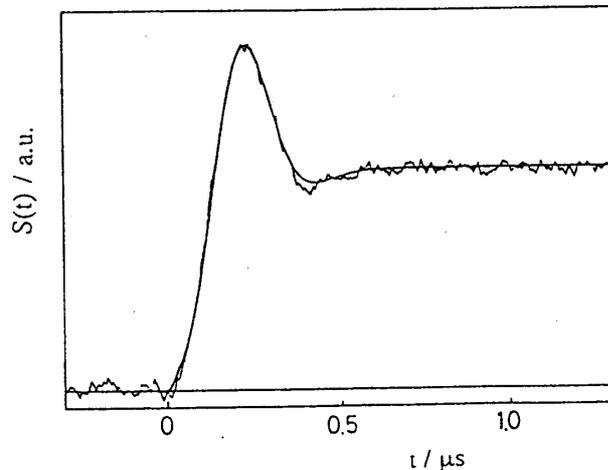


図4 過渡レンズ法で観測される密度変化の実際に観測される波形と理論曲線(スムーズな線)

3、励起状態失活後の速い温度上昇

3-1、温度レンズ、温度グレーティング法

光励起による熱検出法は一般に光熱分光法と呼ばれるが、その代表である光音響法や熱レンズ法、更には上で述べたTG法でさえ、熱検出としての速度は遅すぎて、光熱現象の素過程は捕えられなかった。例えばTG法における、熱放出速度の決定には音響信号のfittingが必要で(図2(A))¹⁷⁾、信号を見ただけではその熱量や速度定数等が簡単にはわからないし、fittingをするにも音波の減衰速度定数や音速、熱放出速度などパラメーターが多く、信頼性のあるfittingが難しいためである。そのため音響波の1周期の10分の1の時間分解能を得ることは困難で、普通の実験条件ではTG法で50~30 ps、TL法で100 nsが測定時間の限界とされていた。

最近この時間分解能をTG法で1桁以上、TL法では5桁も向上させる、新しい手法が2つ示された。1つは、次に述べる音響ピークシフト法であり、もう一つが温度グレーティングと温

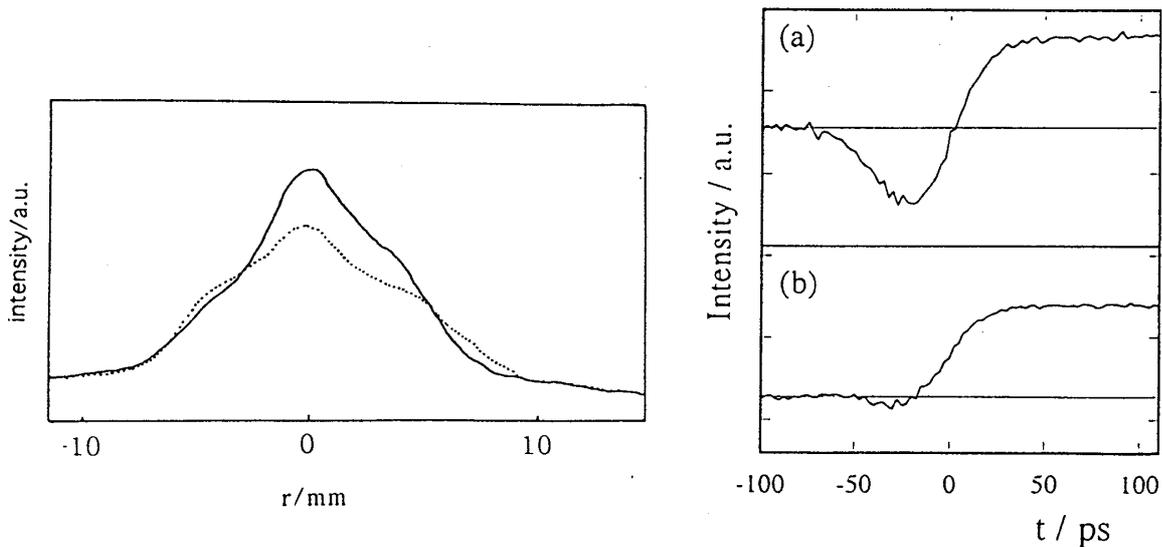


図5 (左) 光励起された後に観測されるプローブ光の空間分布の変化。励起光の照射以前 (実線) とレンズ効果が生成してから (破線)。

図6 (右) ニッケル水溶液を光励起した後、ピンホールを通したプローブ光強度の時間変化。(a) $I_{//}$, (b) I_{\perp} 信号。下方向が凸レンズを表わす。

度レンズ法である。この原理は、温度上昇後の溶液の屈折率変化は、温度 T と密度 ρ を用いて

$$\Delta n = \left\{ \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial T} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\rho} \right\} \Delta T \quad (6)$$

と書かれることを利用するところにある。即ち、従来はこの第1項由来の信号を検出していたのであるが、第2項を捕える試みがなされた。熱力学方程式を解くことで $(\partial n / \partial T)_{\rho}$ の成分には音響信号は小さく (図2(B))、温度の立ち上がりを信号の立ち上がりとして直接観測出来ることがわかった。そのため、この信号が検出されれば、熱検出としての時間分解能は密度変化には影響されず、非常に早くなることが予想される。この信号が検出可能かどうかについては、多くの議論があったが、筆者らは水溶液を用いて、初めて実際に検出できることを示した。18.19) グレーティング法でのこの成分を「温度グレーティング」、過渡レンズ法での成分を「温度レンズ」と名付けた。これに伴い、従来多くの研究者が観測していた熱成分は、「密度グレーティング」と「密度レンズ」と呼んでいる。

ここでは、温度レンズ信号を用いた速い熱放出観測を例にとって、その結果を述べる。^{14.20)} 30ピコ秒のパルス幅を持つNd:YAGレーザーの基本波で、ニッケル水溶液を光励起した後30ピコ秒に観測されるプローブ光の空間分布を示したのが、図5である。ポンプ光で照射すると共に、プローブ光が広がり凹レンズが生成したことが分かる。この広がり程度はポンプとプローブの遅延時間に依存し、その変化をピンホールを通した光強度の変化として記録したのが

図6である。ポンプ光とプローブ光の偏向方向が平行の時 ($E_{\text{pump}}//E_{\text{probe}}$; $I_{//}$ 信号) も、垂直の時 ($E_{\text{pump}}\perp E_{\text{probe}}$; I_{\perp} 信号) も、始めに凸レンズが生成して、その後凹レンズに変化していることが分かる。この始めの凸レンズの強度は、 $I_{//}$ 信号の方が I_{\perp} 信号よりも強い。このポンプ光とプローブ光が重なっているときの凸レンズ信号は、光カー効果によるレンズ効果であることが分かった。この光カー効果のレンズ信号の偏光依存性は、核応答(n_2^{nuc})と電子応答(n_2^{ele})に関して

$$(n_2^{\text{nuc}})_{xx} = -2(n_2^{\text{nuc}})_{xy} \quad (7)$$

$$(n_2^{\text{ele}})_{xx} = 3(n_2^{\text{ele}})_{xy} \quad (8)$$

と書けるため²¹⁾、この関係を用いて光カー効果とそれ以外の寄与に分離することができる(図7)。始めの凸信号は、水分子の電子応答に由来する効果であるため、応答は非常に速く、装置応答関数を与えている。それ以外の寄与は凹レンズ信号を与え、50ピコ秒までを見る限り一定強度であった。(更に500ピコ秒の時定数で立ち上がるが、これはニッケルイオンの励起状態ダイナミクスによる熱放出を反映した立ち上がりと解釈された。)この信号の絶対強度より、この信号を温度レンズ信号と同定した。この信号を、装置応答関数でたたき込みをとった単一指数関数でfittingを行なったところ、その立ち上がりは2~3ピコ秒以内であることが明らかとなった。すなわちニッケルイオンを光励起後、2~3ピコ秒以内に温度は既に立ち上がっていることを示している。

水の熱拡散定数(D_{th})から計算すると、ニッケルイオンから放出された熱は、2~3ピコ秒では、イオンの周囲の水の第1~2層圏までしか広がっていないことがわかる。即ち、ニッケルイオンに配位した水、あるいはそれを取り巻く1層の水分子が「熱く」なった状態を、この温度レンズ信号で観測していることがわかった。このことは水溶液中での温度上昇は、これまで振動緩和実験から予想されていた(10~100 ps)よりも速い時間スケールで起こっていることを示している。

現在、我々は水溶液中での速い温度上昇は2つの因子で説明できるのでないかと考えている。即ち、溶質-溶媒間の強い相互作用と、高い振動励起された状態からの速い緩和である。この各々について、以下の更なる実験結果をもとに考察する。

3-2、音響ピークシフト法

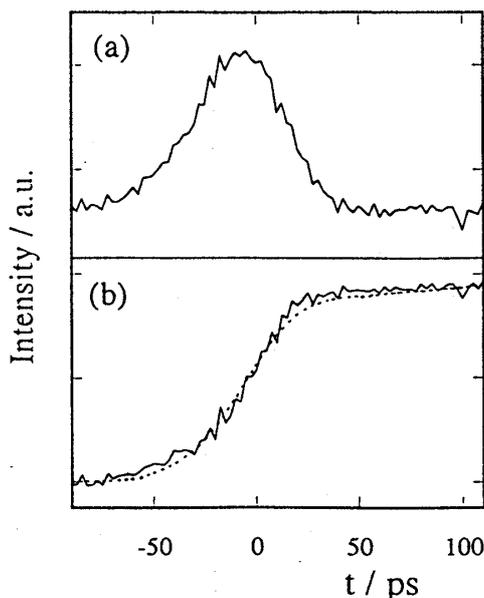


図7 図6の信号の(a)光カー効果と(b)温度レンズ信号の分離

研究会報告

上記の手法により、水溶液中での速い時間スケールでの温度上昇を検出することに成功したが、その放出速度は何によって決まっているのであろうか。熱放出過程を詳細に調べるためには、溶質と溶媒の相互作用を変化させてその依存性を観測するのが有効と思われる。上記と同様の方法を有機溶媒に適用すれば良いのであるが、(実際に有機溶媒にも適用できるが)²²⁾、密度変化の項 $((\partial n/\partial \rho)_T(\partial \rho/\partial T))$ が大きくなり、信号の観測が困難になる。このため、溶媒の性質をかえて温度上昇速度を研究するには不向きになる。この欠点を補うため、音響ピークシフト法を考案した。これは音響成分を用いるが、複雑なcurve fittingを行なうのではなく、音響信号のピークシフトを正確に測定する方法である。この音響信号のピークの時間は熱量の放出遅延時間と音速に依存するため、その時間と音速を同時に測定するという手法で、ピコ秒のオーダーで熱放出速度が決定される。²³⁾

この手法をbetaine-30という分子(図8)に適用した。²⁴⁾この分子はBarbaraらのグループにより、過渡吸収法で詳細にその励起状態ダイナミクスが調べられており²⁵⁾、熱発生について研究するためのデータがそろっている。また種々の溶媒に可溶であり、紫外光照射に対して安定であるなどの特性のため、熱放出計測に適していることがわかった。この分子を第3励起(S_3)状態へ光励起した後の音響信号を、図9に示す。このピークの位置より、ピーク遅延時間

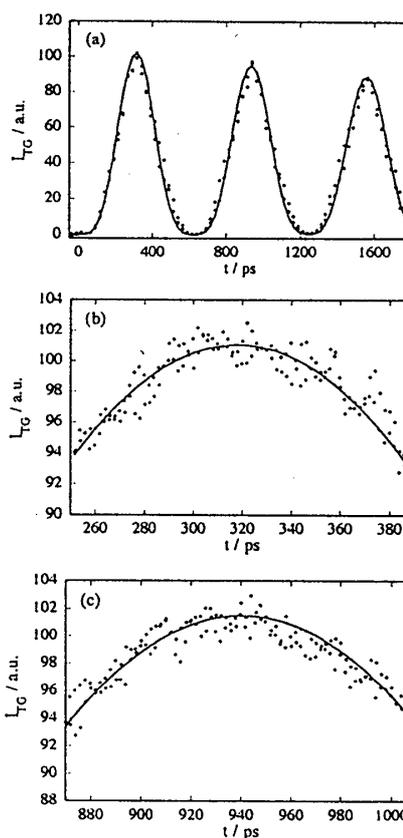
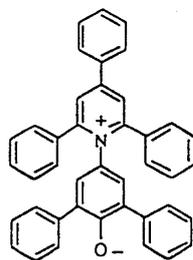
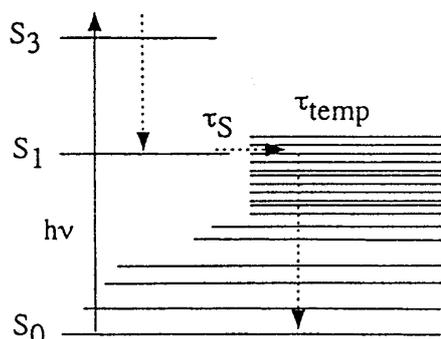


図8 betaine-30の分子図とエネルギー準位。
 τ_S は S_1 状態の寿命。

図9 betaine-30励起後の音響信号。
(b),(c)はピークの拡大図。

(τ_{pd})が求められる。これは、 $S_3 \rightarrow (S_2) \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ の緩和によるエネルギー放出を反映している。ここで $S_3 \rightarrow (S_2) \rightarrow S_1$ の過程は十分に速いことが分かっているが、 S_1 状態の寿命(2-10 ps)は、観測されたピーク遅延時間と比べて無視できない。この熱化による遅延とは無関係の S_1 状態の寿命を補正した値が、純粋に熱放出速度(τ_{temp})となる。 S_1 状態の寿命やエネルギーは溶媒に依存するため、各溶媒中での値を用いてピークシフト値を τ_{temp} に変換した。

この熱放出寿命(τ_{temp})は、溶媒のどのような性質に依存しているのだろうか。岩田らはラマン分光法を用いて、振動の冷却過程がバルクの溶媒の熱拡散定数に相関していることを報告している。⁶⁾このことは溶質-溶媒間の相互作用よりは、溶質から放出された熱を周囲の溶媒に伝達して逃げる過程が、重要であることを示している。今回得られた τ_{temp} の溶媒依存性を検討するため、溶媒の熱拡散定数(D_{th})や、ヒドロキシル基の単位体積あたりの数(N_{OH})に対してプロットしてみた。溶媒の熱拡散定数に対してはほとんど相関が見られないが、 N_{OH} に対しては驚くほどきれいな直線関係が得られた(図10)。また、溶媒の経験的に見積もられた水素結合能に対してプロットしたときも、相関が見られた。このことは、溶媒の持つ水素結合が熱化過程に重要であることを示しているものと考えられる。

(このような水素結合の緩和現象への影響はしばしば報告されている。^{26,27)}例えば、岡本らは振動の位相緩和速度がやはり水素結合により増大することを観測している。²⁶⁾この水素結合の影響としては、溶質からエネルギーを速く運び去る効果と、溶媒内で速く熱を広げてしまう効果が考えられる。もし溶媒-溶媒間の水素結合で熱が広げられるために速く熱化しているとするならば、熱拡散定数との間に相関が見られるはずであるが、実際には見られていない。このことは、溶質-溶媒間の水素結合によるエネルギー運び出し効果が重要と考えられる。

興味深いことは、励起直後に見られるポピュレーショングレーティング(PG)成分(これは励起状態生成な

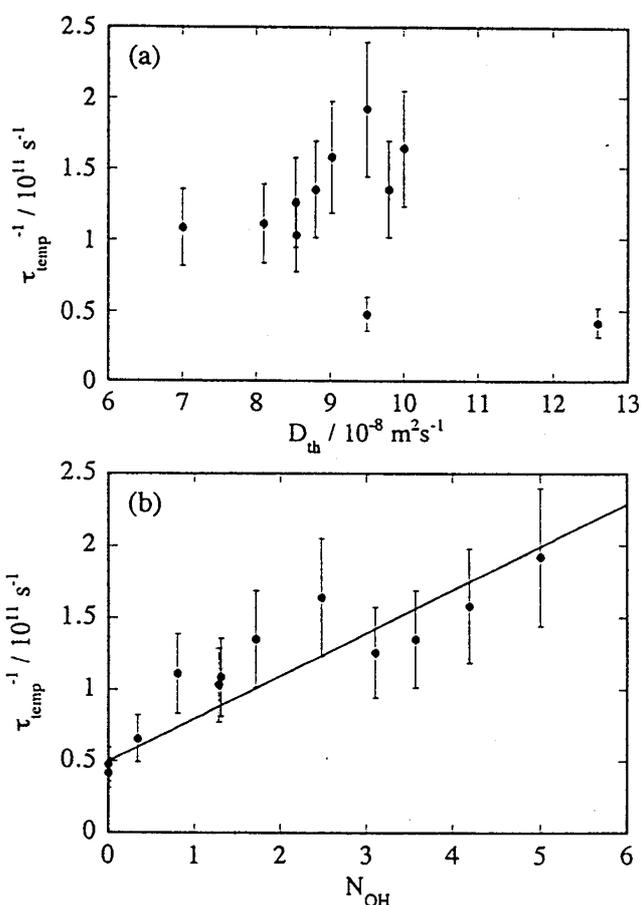


図10 τ_{temp} の溶媒の(a)熱拡散定数(D_{th})と、(b)ヒドロキシル基の単位体積あたりの数(N_{OH})に対してのプロット

研究会報告

どによる吸収スペクトル変化によって現れる成分である)に、20 psのダイナミクスが観測されていることである。これは基底状態での振動冷却過程と同定された。この成分が観測されたということは、溶質分子が20 psで冷却される成分は存在するということである。それにも関わらず、 τ_{temp} の値は非常に速い熱化過程を示している。この一見矛盾する観測は、熱化過程に複数の経路があることを示していると解釈された。例えば速い熱化過程の速度を1 psとすると、この速い速度と20 psの速度で放出される熱エネルギーの比は約2:1となる。

この現象を説明するため、以下のようなモデル計算を行った。²⁸⁾光を吸収する溶質は半径Rの球と考える。この溶質が無輻射遷移でエネルギーを放出し、「熱い」状態になる。このエネルギーを、そばにあるいくつかの分子 (directly energy accepting (DEA)分子) が受け取る (図1 1)。この速度は、2つの分子間相互作用とその温度差に比例するとした。熱はこのDEA分子に受け取られた後、周囲に数多く存在するバルクの溶媒へと移っていく。このバルクの溶媒は連続体として、熱の伝達は熱拡散を仮定した。このモデルで、溶質分子と溶媒分子の温度を計算すると図1 2のようになる。この温度変化は、見かけ上2つの指数関数の和で表わされ、先に見た速い熱放出と遅い熱放出を再現することができる。即ち、熱い溶媒から水素結合等の分子間相互作用を通じて受け渡された熱は、周囲の2~3個の溶媒を暖めるとだんだん飽和してしまい、後は溶媒の熱拡散で冷えていくにしたがってゆっくりと放出されるという描像が考えられる。この時、DEA分子としては、第1溶媒和圈の全ての分子ではなく、2~3個の分子がエネルギーを受け取っていると考えなければ実験結果を説明することはできない。このことは、先の水素結合した分子が効率良くエネルギーを受け取るという描像と一致する。長岡らは分子動力学計算により、水素移動の反応に置いて、反応座標方向にある分子と共に π 電子と水素結合したような分子が、反応座標を乗り越えるときに大切なエネルギーのやりとりを行なっていることを示した。²⁹⁾我々がここで見出したDEA分子は、こうした分子を意味しているものと思われる。

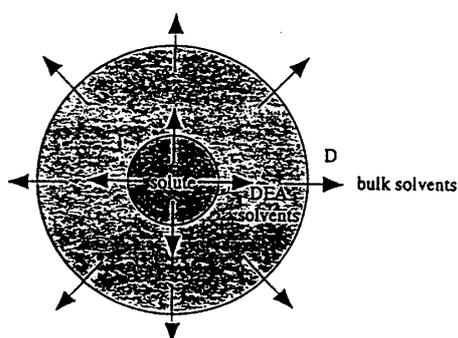


図1 1 (左) 溶質からの熱放出モデル

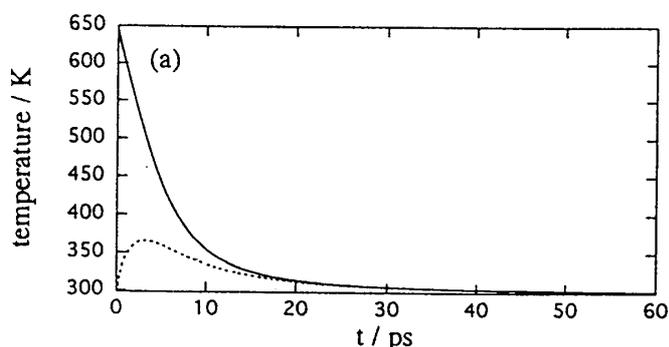


図1 2 (右) モデルを用いて計算された溶質 (実線) と溶媒 (破線) の温度の時間変化の例

3-3、分子ヒーター、分子温度計連結系

以上見てきたように、溶質から放出された熱エネルギーを、速い時間スケールで検出することに成功した。では、この熱は溶質から放出されて、空間的にはどの様に広がっていくのであろうか。これを解明するには、分子オーダーで溶質からの距離を制御しつつ速い時間スケールでの熱を捕らえられればよい。この目標にむけての1つの試みが、分子ヒーター・分子温度計連結系である。²⁸⁾

光を吸収して熱を放出する分子ヒーターとして、励起状態ダイナミクスが良く調べられているアズレンを選んだ。この分子からある距離における温度を測るため、「温度」によって吸収スペクトルが変化する分子温度計(クマリン151)をメチレン基で結合した(図13)。これによりヒーターから約0.66nmの距離にある地点の、温度の時間変化が求められるはずである。実際、ヒーターを光励起した後、温度計の吸収スペクトルの赤色端の吸収が増える(過渡吸収)現象がピコ秒の時間領域で観測された。これはクマリンの高い振動準位からのホットバンド吸収と解釈された。

この信号の時間変化は、熱源からその距離離れた場所での温度変化を表わしていると考えられる。先に述べた分子モデルで、溶質から0.66nmの距離における温度を計算し、比較した。この時のfitting parameterは溶質から溶媒への熱放出速度(τ)である。その時間変化は $\tau=4\text{ps}$ の時、非常によい一致を示した。このことはアズレンからの熱放出は4psで起こり、これが伝達してクマリンの吸収を変化させたとして解釈できる。(クマリンの吸収が変化するためにはその振動状態が励起されなければならないが、その時間も4psには含まれる。)アズレンは、基底状態での振動緩和の速度がこれまでに測定されているが、それによれば10-30psの寿命を

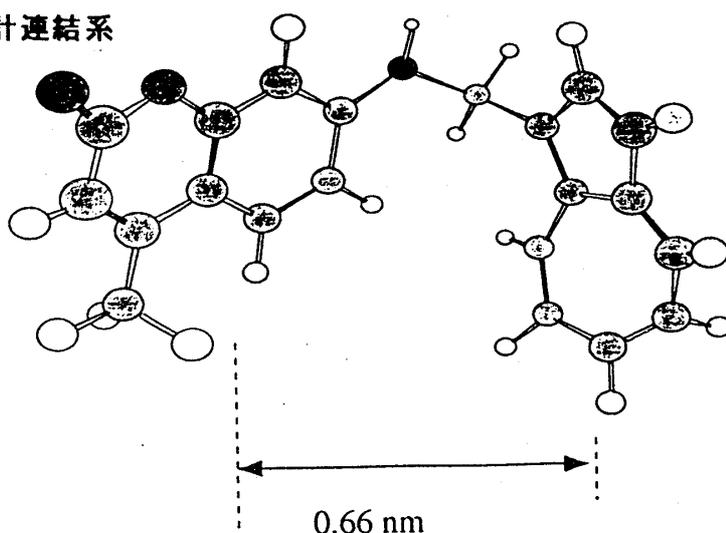


図13 分子ヒーター・分子温度計連結システム。
左がクマリンで右がアズレン分子。

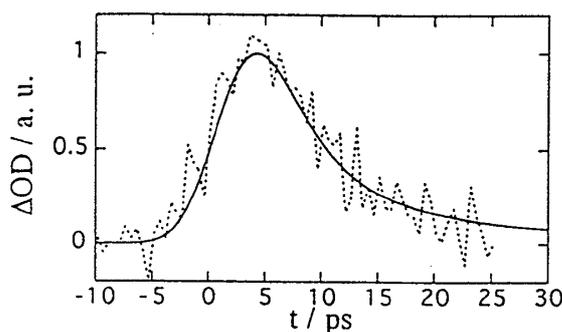


図14 ヒーターから0.66nmの距離にある温度計で観測された温度の時間変化(破線)と先のモデルで計算された温度変化(実線)

研究会報告

示している。ここでも、振動緩和の速度より速い温度上昇が観測されたことになる。

この振動緩和速度と温度上昇の速度の違いは、おそらく振動準位によって異なる緩和速度をもっていることを示していると考えられる。励起一重項状態へ励起されたエネルギーは、項内緩和によって基底状態の多くの振動準位に分配されるが、そのほとんどは4 ps内に緩和し、溶媒に熱として放出する。しかしいくつかの（おそらく低い量子数の）振動は10-30 psの寿命を持ち、以前に観測されていたと解釈される。（これらの振動の持つエネルギーは、全体のエネルギーに比べて小さく、温度上昇としてはマイナーな過程であろう。）

4、まとめ

光吸収された分子が、そのエネルギーを熱として溶媒へ放出する初期の過程を、実時間で捕らえるための幾つかの手法と、得られた結果を概説した。これらは全て、我々の開発してきた新しい手法であり、これらで検出できる「熱」の時間分解能は現在でも世界最高速である。この手法を用いることで、熱となるのは従来予想されていたより1桁ほど速いことが明らかになってきた。溶質-溶媒相互作用と熱拡散モデルに基づいた、単純な熱放出のモデルを提案した。幾つかのまだ未解明な点も多い。例えば、励起後速い時間スケールでの「熱」とはどういう運動か。それを熱として捕らえてよいのか。過渡的な温度は定常的溫度と異なるのか。振動モードの非平衡性との関係はどうであろうか。こうしたエネルギーの放出過程は、無輻射過程のみならず多くの化学反応で普遍的に見られることであり、こうした機構の解明は非常に重要な問題を含んでいると考えられる。

謝辞

ここで述べた速い時間での熱検出については、京都大学の広田教授、岡崎博士との共同研究によるところが大きい。感謝いたします。

参考文献

1. J.de Physiq.IV,C7,vol.4(1994)
Progress in natural science, vol.6(1996).
寺嶋正秀 レーザー研究 Vol.24,No7,765(1996).
2. A.Seilmeier, W.Kaiser in "Ultrashort laser pulses and applications", ed. by W.Kaiser, Springer, 1988, NewYork.
3. S.Sato, T.Kitagawa, *Appl.Phys.B*, **59**,415(1994).
4. Y.Mizutani, T.Kitagawa, *Science*, **278**,443(1997).
5. T.Nakabayashi, H.Okamoto, M.Tasumi, *J.Phys.Chem.A*, **101**,7189(1997).
6. K.Iwata, H.Hamaguchi, *J.Phys.Chem.A*, **101**,632(1997).
7. P.Hamm, S.M.Offline, W.Zinth, *J.Chem.Phys.*, **106**,519(1997).
8. F.Laermer, T.Elsaesser, W.Kaiser, *Chem.Phys.Lett.*, **156**,381(1989).
9. A.Seilmeier, P.O.J.Scherer, W.Kaiser, *Chem.Phys.Lett.*, **105**,140(1984).

10. 寺嶋正秀 第4版実験化学講座 7巻 485 丸善(1991)
11. 寺嶋正秀 固体物理 第29巻 607 (1994)
12. M.Terazima, *Advances in multiphoton processes and spectroscopy*, Eds., S.H.Lin, A.A.Villaeys, Y.Fujimura, Vol.10, 1-96, World Scientific, Singapore, 1996.
13. M.Terazima, *Adv.Photochem.*, **24**, (1998)
14. M.Terazima, *Israel J. Chem.*, **38**, 143(1998).
15. 寺嶋正秀、分光研究、
16. H.J.Eichler, P.Gunter, and D.W.Pohl, "Laser induced dynamic gratings", Springer-Verlag, Berlin (1986).
R.J.D.Miller in "Time resolved spectroscopy", ed. by Clark, R.J.H., and Hester, R.E., John-Wiley&Sons (1989).
R.J.D.Miller, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **42**, 581(1991).
Y-X.Yan, L-T.Cheng, and K.A.Nelson, in "Advanced Nonlinear Spectroscopies" ed. by R.J.H.Clark, and R.E.Hester, John-Wiley&Sons(1988).
M.Terazima, *Advances in multiphoton processes and spectroscopy*, Eds., S.H.Lin, A.A.Villaeys, and Y.Fujimura, World Scientific(1996).
17. M.Takezaki, N.Hirota, M.Terazima, *J.Phys.Chem.A*, **101**, 3443-3448(1997).
M.Takezaki, N.Hirota, M.Terazima, *J.Phys.Chem.*, **100**, 10015(1996).
18. M.Terazima, N.Hirota, *J.Chem.Phys.*, **100**, 2481(1994).
19. M.Terazima, *Chem.Phys.*, **189**, 793(1994).
20. M.Terazima, *J.Chem.Phys.*, **105**, 6587(1996).
21. M.Terazima, *Opt.Lett.*, **20**, 25(1995).
22. M.Terazima, *J.Chem.Phys.*, **104**, 4988(1996).
23. M.Terazima, M.Takezaki, S.Yamaguchi, N.Hirota, *J.Chem.Phys.*, **109**, 603(1998).
24. M.Terazima, *Chem.Phys.Lett.* in press.
25. A.E.Johnson, N.E.Levinger, W.Jarzeba, R.E.Schlief, D.A.V.Kliner, P.F.Barbara, *Chem.Phys.*, **176**, 555(1993).; R.J.Reid, S.Alex, W.Jarzeba, R.E.Schlief, A.E.Johnson, P.F.Barbara, *Chem.Phys.Lett.*, **229**, 93(1994).; R.J.Reid, P.F.Barbara, *J.Phys.Chem.*, **99**, 3554(1995).
26. R.Inaba, H.Okamoto, K.Yoshihara, M.Tasumi, *Chem.Phys.Lett.*, **185**, 56(1991).
H.Okamoto, R.Inaba, M.Tasumi, K.Yoshihara, *Chem.Phys.Lett.*, **206**, 388(1993).
27. R.Laenen, K.Simeonidis, *Chem.Phys.Lett.*, **292**, 631(1998).
R.Laenen, K.Simeonidis, *J.Phys.Chem.A*, **102**, 7207(1998).
28. T.Okazaki, N.Hirota, M.Terazima, to be published.
29. M.Nagaoka, Y.Okuno, T.Yamabe, *J.Phys.Chem.*, **98**, 12506(1994).