



Title	Low-frequency dynamics in various disordered materials examined via fluorescence spectroscopy of incorporated chromophores
Author(s)	市野, 善朗
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3128822">https://doi.org/10.11501/3128822</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	い ち の よ し ろ う 市 野 善 朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 9 2 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科物理学専攻
学 位 論 文 名	Low-frequency dynamics in various disordered materials examined via fluorescence spectroscopy of incorporated chromophores (蛍光分子プローブによる様々な不規則媒質の低振動数ダイナミクスの研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 櫛田 孝司  (副査) 教 授 邑瀬 和生    教 授 大山 忠司    教 授 阿久津泰弘 教 授 宮下 精二

### 論 文 内 容 の 要 旨

様々な不規則媒質中の低振動数ダイナミクスは、ラマン散乱や中性子散乱を用いて今までに調べられてきたが、その起源については依然として明らかになっていない。我々はこの問題に対し、これらの不規則媒質中に色素分子を導入し、極低温においてサイト選択蛍光分光を行なうという方法を開発した。この方法を用いると、色素分子との電子格子相互作用強度に重み付けられた、ホスト媒質の低振動数モードの状態密度(WDOS)が得られる。

WDOSを求める為には極低温の共鳴蛍光スペクトルにおいてゼロフォノン線の蛍光強度が正しく求められる事が不可欠であるが、ほとんどのアモルファス媒質ではレーザーの照射によってホールバーニングが平行して起こるために実現不可能であった。

我々は、モードロックレーザーの発振波長を連続掃引させ、時間相関単一光子計数法を併用する事により、ゼロフォノン線を含むサイト選択励起スペクトルを求めることに成功した。このことにより、研究の対象を有機ポリマーからゾルゲル法による無機ガラス、低分子量分子性ガラスまで広げる事が可能となった。

こういった多様なホスト媒質についてWDOSを求めた結果、これは高分子、低分子にかかわらず、また分子間相互作用の形態によらず、ほぼ普遍的な形状を示す事が明らかとなった。この結果は、低振動数モードを「強く局在した振動状態」ととらえることにより理解できる。

共鳴蛍光スペクトル形状のガラス転移温度以下における温度依存性を、WDOSを出発点とし一次のフランクコンドン型相互作用を仮定して計算し、実際の測定結果と比較した。この結果、ほとんどの分子性ガラスに関してはガラス転移温度付近までよく計算によって再現できる事がわかった。このことは、低振動数モードについて、ガラス転移までは調和振動と見なしでも良いという事を示している。しかし、1-プロパノールについては例外的で、ガラス転移温度の遥かに低い温度から差異がみられた。時間分解発光分光を差異が見え始めた温度にて行ったところ、ガラス状態であるにもかかわらず、ナノ秒領域でエネルギー緩和が観測された。この現象は、色素分子の周囲にバルク媒質とは異なる殻構造が存在し、バルクのガラス転移とは異なる局所的な融解現象が起こっている事を示唆するものである。

サイト選択励起スペクトルとサイト選択蛍光スペクトルを、ホールバーニングの前後で測定し、その差スペクトルを求めることによって、単一サイト吸収スペクトルと蛍光スペクトルがそれぞれ独立に求められる。クロリンをドーブしたポリスチレンについて測定を行なったところ、両者がほぼ鏡映対称の関係にある事が確認された。このことは弱相互作用系において線型相互作用近似が妥当である事を示すもので、非晶質系においては初めて実証された例である。

## 論文審査の結果の要旨

市野君は、不規則系媒質に見られる独特の低振動数モードの研究のために、サイト選択蛍光励起スペクトルを測定するという新しい方法を開発して、色素分子を添加したさまざまな不規則系物質について電子-格子相互作用で重みづけされた低振動数モードの状態密度スペクトルを求めた。その結果、ピークエネルギーで規格化したときにその形が物によらずほぼ同じになることを見出したほか、一つのサイトにある色素分子の蛍光スペクトルと吸収スペクトルの形状関数の間に鏡映対称の関係があることを実験的に確かめ、またガラス転移温度よりもずっと低い温度でも光励起後数ナノ秒の間に色素分子のまわりの構造が変化する場合があることを見出すなど多くの知見を得た。本研究は、不規則系物質の物性研究に大きな進歩をもたらしたものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。