



Title	ピコ秒近接場顕微分光による有機分子微結晶の光エネルギー緩和過程に関する研究
Author(s)	吉川, 裕之
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3155364">https://doi.org/10.11501/3155364</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	吉 川 裕 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 6 1 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 11 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学 位 論 文 名	ピコ秒近接場顕微分光による有機分子微結晶の光エネルギー緩和過程に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 増 原 宏  (副査) 教 授 河 田 聡    教 授 八 木 厚 志    教 授 豊 田 順 一 教 授 高 井 義 造

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機分子固体の光機能発現機構の解明を目的として、高空間分解能と高時間分解能を兼ね備えたピコ秒近接場顕微分光システムを開発し、種々の有機分子微結晶の蛍光ダイナミクスを130nmの空間分解能で測定し、光エネルギー緩和過程を場所や表面形状の関数として解析した結果についてまとめたものである。本論文は6章から構成されている。

1章では、本研究の背景、目的、意義について述べている。

2章では、近接場光学顕微鏡の原理について述べ、製作したピコ秒近接場顕微分光システムの構成と性能についてまとめている。

3章では、本システムをテトラセン微結晶の蛍光スペクトル測定へ応用した結果についてまとめている。テトラセン微結晶の蛍光スペクトル形状と結晶の厚みとの間に相関を見出し、表面・界面層に欠陥が少ないことを指摘している。

4章では、試料として電荷移動錯体微結晶を用い、電荷移動蛍光のスペクトルや寿命を観測し、トポグラフィーと併せ考察した結果についてまとめている。アントラセンと四塩化無水フタル酸からなる二成分電荷移動錯体試料の蛍光強度の不均一分布を観測し、その原因は電子供与体と受容体のセグレゲーションや配向の違いにあると結論している。アントラセンと四塩化無水フタル酸、無水ピロメリット酸からなる三成分電荷移動錯体試料においては、結晶構造の違いや消光サイトの局在に起因する結晶の枝分かれやドメイン構造の存在を明らかにしている。また励起光として直線偏光を用いた実験にもとづき、電荷移動錯体微結晶中の局所的な分子配向について考察している。

5章では、微結晶中のエネルギー移動に注目し、アントラセンとテトラセンを逐次的に真空蒸着あるいは昇華して薄膜を作製し、エネルギー移動効率の不均一性が試料の作製法により異なることを明らかにしている。真空蒸着膜中におけるエネルギー移動効率はアントラセン結晶表面からテトラセン層表面までの距離に依存すること、昇華膜中においてはアントラセン結晶中のテトラセン分子の濃度分布があることを見出し、結晶成長のモデルにもとづいて不均一性を考察している。

6章では、以上の内容を総括して述べ、本論文の結論としている。

## 論文審査の結果の要旨

近年の分子エレクトロニクス分野の発展と共に、有機分子固体のもつ光機能を高い空間分解能で測定する必要性が高まっている。本研究は、ピコ秒の時間分解能とナノメートルオーダーの空間分解能を兼ね備えたピコ秒近接場顕微分光システムを開発し、種々の有機分子固体の光エネルギー緩和過程を場所や表面形状と共に解析して、その不均一性の原因について考察したものである。主な成果を要約すると以下のようになる。

- (1) プローブの作製、検出器や光学フィルターの選択、光学系の設計、信号処理システムの構築等を厳密に行うことにより、130nmの空間分解能と数nmのスペクトル分解能、50psの時間分解能を有するピコ秒近接場顕微分光システムを開発している。本システムの性能は我が国において最高水準のものである。
- (2) ピコ秒近接場顕微分光システムをいくつかの有機分子微結晶の蛍光解析に応用し、以下に示すように従来の光学顕微鏡、X線構造解析、電子顕微鏡を用いた測定では得られない重要な結果を得ている。まず、テトラセン微結晶の蛍光スペクトルとトポグラフィーの関係から、微結晶の厚さに蛍光スペクトル形状が依存することを明らかにし、欠陥の分布について知見を得ている。次に、電荷移動錯体結晶の蛍光ダイナミックスや蛍光偏光特性を、その特有の1次元的な結晶形態と合わせて議論し、様々なタイプの不均一構造の存在とその原因を明らかにするとともに、局所メゾスコピックモルホロジーと蛍光特性の相関を考察している。最後に、エネルギー移動を起こす系としてよく知られた芳香族分子であるアントラセンとテトラセンからなる真空蒸着膜、昇華膜において、それぞれに特有のナノメートルオーダーのエネルギー移動効率の場所依存性を観測し、作製条件や分子の混合状態とあわせて考察した結果、真空蒸着膜においては励起子の拡散距離の違いが、昇華膜においてはテトラセン濃度の分布がエネルギー移動効率の不均一性の原因であることを示している。

以上のように本論文ではピコ秒近接場顕微分光システムの製作に成功し、有機微結晶の光エネルギー緩和過程についてナノメートルオーダーの不均一性とトポグラフィーとの関係をもとに新しい知見を得ている。本論文で得られた成果は、応用物理学、特に有機微結晶の光物性の解明に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。