



Title	$\beta$ -カロチンの二次光学過程の励起プロフィールにおけるnon-motional narrowing効果
Author(s)	渡邊, 純二
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35209">https://hdl.handle.net/11094/35209</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【24】

氏名・(本籍)	わた	なべ	じゅん	じ
	渡	邊	純	二
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7190	号	
学位授与の日付	昭和61年3月25日			
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	$\beta$ -カロチンの二次光学過程の励起プロフィールにおける non-motional narrowing効果			
論文審査委員	(主査) 教授 櫛田 孝司 (副査) 教授 伊達 宗行 教授 呂瀬 和生 教授 金森順次郎 助教授 斉官清四郎			

論文内容の要旨

二次光学過程における共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの区別の問題は従来多くの議論がなされているが、いわゆる motional narrowing limit の場合についてはすでに理論的に解決されている。しかし、従来、実験的に良く知られていることであるが、励起光の波長を共鳴条件からずらしていった場合、ラマン散乱光強度は徐々に減少してローレンツ型の tail をもつものに対し、ルミネッセンス強度は急激に減少して、非共鳴条件下では、ほとんど観測されない、という事実がある。motional narrowing limit における理論では、ラマン散乱とルミネッセンスの励起光波長依存性は同じ関数形をもつ、という結論が得られ、上の事実と矛盾している。二次光学過程の理論は、上の limit からずれた場合にいくつかのモデルや近似の下で計算が行なわれている。一方、実験的には、共鳴領域から非共鳴領域に渡って定量的にラマン散乱およびルミネッセンス強度の励起光波長依存性を測定した例はほとんど報告されていない。申請者は、溶液中に溶かした色素分子  $\beta$ -カロチンを試料として、ラマン散乱およびルミネッセンス強度の励起光波長依存性を共鳴領域から非共鳴領域にわたって定量的に測定した。そして、実験結果と二次光学過程の stochastic theory との比較を行なった。この理論では、系と熱浴との相互作用のゆらぎを確率論的に扱い、motional narrowing limit からその反対の static limit までコンシステントに取り入れられている。その結果、相互作用のゆらぎの振幅  $\Delta = 300 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ 、ゆらぎの相関時間の逆数  $\tau_m = 100 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 、不均一幅  $\Delta s = 300 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  という値が得られ、これらの値から計算した励起光波長依存性は実験結果を非常に良く再現した。得られた振幅  $\Delta$  および相関時間の逆数  $\tau_m$  の値の比から、この場合のゆらぎの特性は motional narrowing limit ( $\Delta / \tau_m \ll 1$ ) から大きくずれ、むしろ static 側に近い事が分かった。さらに、上の値を用いて一次光学過程である吸収およびルミネッセンススペク

トルの計算を行ない、その結果も実験を良く再現する事が分かった。このように、motional narrowing limit から大きく離れた系におけるラマン散乱およびルミネッセンス強度の励起光波長依存性が stochastic theory により良く説明され、このような方法によって、系と熱浴との相互作用を特徴づけるパラメータについての情報が得られる事が示された。

## 論文の審査結果の要旨

渡辺君の研究は、溶液中の色素分子のレーザー分光に関するもので、次の三つよりなる。(1)ピコ秒分光の方法によりラマン散乱とルミネッセンスを分離し、ラマンスペクトルからバックグラウンドを除去すること。(2)光ファイバーと時間相関単一光子計数法の組合せによる光子飛行時間分布の測定から蛍光スペクトルを求めること。(3)色素の吸収スペクトル、発光スペクトル、ならびにラマン散乱とルミネッセンスの励起スペクトルを精密に測定して理論との一致を確かめ、色素とまわりとの相互作用の性質を明らかにすること。論文では既に公表されている(1)(2)の仕事を付録として加え、(3)の研究についてまとめている。

これは、インペンタン中の $\beta$ カロチンについて吸収バンドの低エネルギー側の広いエネルギー領域にわたってラマン線とルミネッセンスバンドの励起スペクトルを詳しく測定し、結果を理論と比べたものである。従来から、一般にラマン散乱とルミネッセンスに対する励起スペクトルが一致しないことは経験的によく知られた事実であったが、これに関する詳しい研究はなされていなかった。しかし、これは光物性の基本的な問題であり、二次光学過程の一般論と関係してその重要性が再認識されつつある。渡辺君は、二つの励起スペクトルが一致しないことを確かめた上で、運動による尖鋭化の極限の近似が正しくないことを指摘し、この近似を用いない高河原、花村、久保による二次光学過程のstochastic理論を、吸収バンドに不均一広がりがある場合に拡張して実験と比較している。その結果、これらのスペクトルだけでなく、吸収スペクトルや発光スペクトルもうまく説明できることが知られた。さらにこの解析より、まわりとの相互作用による中間状態のエネルギーのゆらぎの大きさと速さ、中間状態の寿命、不均一広がり大きさといった系と熱浴との相互作用に関する重要なパラメータが決定され、その温度特性も求められた。また、ゆらぎの大きさと速さから、この相互作用は運動による尖鋭化の極限からは遠く、むしろ、かなり静的であることが明らかにされた。

以上、本研究は未開拓の分野について定量的な実験を行ない、現在最も進んだ理論と詳しく比較したもので、新しく重要な知見を得、光物性物理学に大きな進歩をもたらした。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。