



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | ポリマー中色素分子のホールバーニングの研究                                                                                                                           |
| Author(s)    | 兼松, 泰男                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1989, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/36387">https://hdl.handle.net/11094/36387</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">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

|         |                            |          |          |     |
|---------|----------------------------|----------|----------|-----|
| 氏名・（本籍） | かね 兼                       | まつ 松     | やす 泰     | お 男 |
| 学位の種類   | 理                          | 学        | 博        | 士   |
| 学位記番号   | 第                          | 8 5 5 2  | 号        |     |
| 学位授与の日付 | 平成元年3月24日                  |          |          |     |
| 学位授与の要件 | 理学研究科物理学専攻<br>学位規則第5条第1項該当 |          |          |     |
| 学位論文題目  | ポリマー中色素分子のホールバーニングの研究      |          |          |     |
| 論文審査委員  | (主査)                       |          |          |     |
|         | 教授 櫛田 孝司                   |          |          |     |
|         | (副査)                       |          |          |     |
|         | 教授 伊達 宗行                   | 教授 金森順次郎 | 教授 邑瀬 和生 |     |
|         | 助教授 斉官清四郎                  |          |          |     |

## 論文内容の要旨

光化学的に安定な色素分子を有機ポリマー中にドーブした試料を用いて空間変調法によるホールバーニング分光を行なった。極低温において、試料にレーザー光を照射すると吸収スペクトルに永続的なホールが生ずるが、その機構は、光励起に伴うホストポリマーの構造変化に起因すると考えられる。従って、この現象は非晶質系に固有のものであり、機構にちなんで nonphotochemical hole burning (NPHB) と呼ばれる。本研究は、ホールスペクトルのみならず、NPHBにおけるバーニング機構およびカイネティクスを通して、色素分子と非晶質ホストとの相互作用に関する知見を得る目的で行なわれた。

ローダミン640をポリビニルアルコールフィルムにドーブした試料において、ゼロフォノンホールの形状のバーニング時間依存性を測定した結果、ホールの深さがバーニング時間に対して非指数関数的（対数関数的）に増加すると同時に、ホールの幅が増大することが観測された。さらに、ポリビニルアルコールフィルム中のレゾルフィンに対し、単一モードレーザーを用いてレーザーのスペクトル幅の影響を除去した測定を行い、バーニング時間の増加にしたがって、ローレンツ型の形状を保持したままでホール幅が増大していくことを見いだした。これらの実験結果を統一的に説明するため、バーニング効率が大きな分散性を持つことを仮定した dispersive burning kinetics モデルに基づき、色素分子の光遷移エネルギーのホストポリマー中における分布と分子吸収スペクトルの形状、並びにレーザースペクトル形状などを考慮して、ホールスペクトルの時間発展に関する理論を導入した。このモデルは、色素分子の光励起に伴って色素分子と結合した two-level system (T L S) におけるフォノンを媒介としたトンネリングが起こるとして、バーニング機構をモデル化し、トンネリングパラメーターが色素分子のサイトごとに分布すると考えるものである。観測されたゼロフォノンホールの深さ及び幅のバーニング時間依存性、並びに、

ホールスペクトル形状は、上記の理論に基づくシミュレーションにより、きわめてよく再現されることが見いだされた。分散的なバーニングカイネティクスは、非晶質系におけるNP HBに固有の性質であると考えられ、それを決定することにより、バーニング効率とその分散、デバイ・ワラー因子の下限などの知見が与えられることが示された。また、観測されたホールスペクトルからゼロフォノン線の均一幅などの物理量を抽出することが可能となることがわかった。さらに、バーニングカイネティクスが分散的な場合に、低エネルギー側のフォノンサイドバンドホールが早期に観測されることも、同様のシミュレーションにより理解された。

## 論文の審査結果の要旨

ガラスやポリマーなどの不規則系の研究には、それに添加した不純物イオンや不純物分子をプローブとして、それについてサイト選択分光を行なうことが非常に有効である。本研究は、その一つである永続的ホールバーニング分光に関するものである。このホールバーニングには、photochemical hole burningとnonphotochemical hole burningとがある。後者に関しては、不純物分子と非晶質ホストとの相互作用についての詳細な情報をもたらすことが期待されるものの、そのメカニズムもまだ十分はっきりしておらず、カイネティクスについてもよくわからない問題が沢山ある。

兼松君は、ホールスペクトルの時間依存性に注目し、ロードミン640やレゾルフィンをドーブしたポリビニールアルコール・フィルムを試料として、高感度な空間変調法による詳細な実験を行ない、ゼロフォノンホールの深さがバーニング時間に対して対数関数的に増加することや、その形がローレンツ型を保ったまま幅が増大していくことを見いだした。また、低エネルギー側のフォノンサイドバンドホールが高エネルギー側のそれよりもずっと強く、しかもそれがゼロフォノンホールがあいて行く段階で既に強く現われることも見いだした。さらに、不純物分子の占めるサイトによってバーニング速度に大きな分布があるとするモデルで理論的な解析を行ない、このような現象を統一的に理解することに成功した。すなわち、非晶質ホストのtwo-level systemsと結合した色素分子の光励起状態において、トンネリングが起ることによりホールが生成され则认为、トンネリングパラメーターがガウス分布をもつとしてホールスペクトルを記述する式を導いた。さらに、これを用いた計算機シミュレーションの結果と実験の比較を行なうことにより、ゼロフォノンホールの深さや形状のバーニング時間依存性、ならびにフォノンサイドバンドの振舞いなどが極めてうまく説明できることを明らかにした。また、このような解析からゼロフォノン線の均一幅やバーニング効率の分布の広がり、デバイ・ワラー因子の下限なども決定した。

以上のように、本研究はホールバーニングの機構や不純物分子と非晶質ホストとの相互作用などに関する重要な知見をもたらし、光物性物理学の進歩に寄与するところが大きい。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。