



Title	色素プロープを用いて非結晶質系のダイナミクスに迫る
Author(s)	兼松, 泰男
Citation	大阪大学低温センターだより. 1995, 92, p. 5-10
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/3760">https://hdl.handle.net/11094/3760</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 色素プローブを用いて 非晶質系のダイナミクスに迫る。

理学部 兼松 泰男 (内線2322)

E-mail : kanematu@phys.sci.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

結晶中の光学中心のスペクトル形状に関する研究は、レーザーが発明された時期と前後して理論実験双方の立場から進展し、電子格子相互作用を通して母体結晶のダイナミクスがいかに反映されるかについて基本的解明が成されている[1]。音響フォノンモードおよび光学フォノンモードに対するそれぞれの電子格子相互作用の周波数依存性を考慮することにより光学中心のスペクトルから結晶中のフォノンの状態密度を抽出することも試みられている。一方、非晶質固体においては、低温(2-20K)の過剰比熱、中性子非弾性散乱スペクトル中の1-5meVのブロードなピーク、また、ラマン散乱スペクトル中のボソンピーク( $10-50\text{cm}^{-1}$ )などが、結晶とは異なる普遍的な性質として観測されており、これらを非晶質固有のダイナミクスに関わる「低エネルギー励起」として統一的な観点から捉えようとする研究が最近活発に行なわれている。ここでは、光学中心のスペクトルをプローブとしてホストとなる固体のダイナミクスを探る手法を非晶質固体に適用した研究について報告する。

非晶質固体中の光学中心の通常の光学スペクトルは広い不均一広がりに支配されているため、そのままでは非晶質固体のダイナミクスに関する情報は得られない。しかしながら、単色性の優れたレーザー光を用いサイト選択分光を行なうことにより、非晶質固体の低エネルギー励起に関する知見を得ることができる。我々は、非晶質固体中の色素分子のレーザー誘起蛍光(サイト選択蛍光)スペクトルを測定し、低エネルギー励起モードの有効状態密度スペクトルを定量的に抽出する方法を開発した[2,3]。本稿においては、方法の要点について述べるとともに、種々の試料について実際に得られた有効状態密度スペクトルが適当なスケールを用いることにより同一の形状を示す[4]という興味深い結果について記す。

## 2. 実験方法

試料としては、色素をドープした非晶質固体を用い、ヘリウムフロー型クライオスタットにより4K近傍に冷却して測定を行なった。ホストとしては、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリイソブチレン(PIB)、ポリブタジエン(PB)、エポキシ樹脂(epoxy)などの非晶質ポリマーをはじめ、冷却により得られる有機低分子ガラス、ゾルゲル法により作成された無機ガラス、色素蛋白であるミオグロビンなど、化学組成はもとより、構造および結合形態の異なる多様な非晶質固体を採用した。プローブとなる色素分子は蛍光の量子収量が高くかつ、ホストの振動モードと光学遷移に関わる電子状態の間の相互作用が小さいもの、すなわち、電子格子相互作用が小さいポルフィリン系及びオキサジン系色素が用いられた。光学中心としては無機イオン類も候補となるが、使用レーザー波長域に、ホストの振動モードを反映した適度な強度のフォノンサイドバンドを伴う電子遷移が観測でき、かつ、近接した電子状態のないことが解析を容易に行なうために重要であり、選択幅の広さもあって色

素分子を用いた。

実験装置を図1に示す。通常のサイト選択蛍光法では、単色性の優れたレーザー光を励起源とし高分解能の分光器を用いて蛍光分光を行なえばよい。しかしながら、われわれの目的はフォノンの有効状態密度を定量的に求めることであるため、励起レーザー光と同一波長に現われるゼロフォノン蛍光線の強度を正確に求めなければならず、従来の方法では励起レーザー光の散乱が迷光となり果たせなかった。そこで、時間分解蛍光分光の手法を導入し、励起レーザーパルスに即時的応答を示す散乱迷光の時間領域を避けて時間ゲートを設定し蛍光成分のみを観測した[2]。

実験装置の概略としては、モード同期アルゴンイオンレーザー励起の色素レーザーを励起源（繰り返し82MHz、パルス幅10psec程度、スペクトル幅 $3\text{ cm}^{-1}$ 程度）として、偏光子検光子対を用いて蛍光の直交偏光成分を1mのシングルモノクロメーターで分光し、光電子増倍管により検知する。その際、検知された光子に対応したパルスと励起光に対応する参照パルスとの間の時間差をパルス波高に変換する時間波高変換器（TAC）を使用して、時間相関単一光子計数法を適用し時間分解を行なった。色素分子の蛍光は数nsecの寿命を持つが1nsec以下の時間領域には励起光の散乱成分が残存している。この散乱成分の寄与がなくなる領域に時間ゲートを設定しゲート内の信号成分のみを蓄積して出力することにより散乱迷光を除去した。励起光強度は蛍光強度の飽和やホールバーニング現象が起こらないように十分弱くした。ホールバーニング現象が特に顕著な場合は、測定法を新たに工夫したが、その詳細については他に譲る[5,6]。

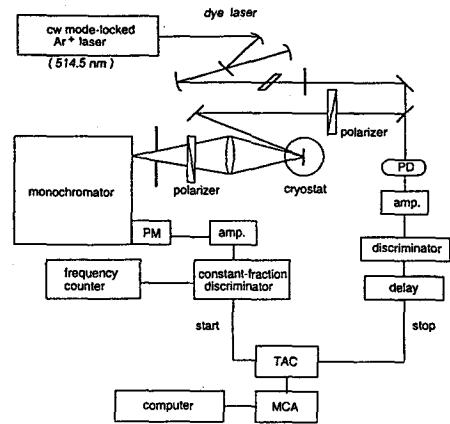


図1 共鳴蛍光線を含むレーザー誘起蛍光測定のための実験配置。P. M. : photomultiplier, P. D. : photodiode, TAC: time-to-amplitude converter, MCA: multichannel analyzer. 文献[2]より転載。

### 3. 非晶質固体中の光学中心のスペクトル形状

ここでは、ポリマーやガラスといった非晶質固体中に導入された色素分子の最低電子励起状態への光学遷移を対象として話を進める。一例として、Mgオクタエチルポルフィリン (MgOEP) をPMMAにドープした試料の4Kにおける吸収スペクトルとレーザー誘起蛍光スペクトルを図1に示す。吸収スペクトルは極低温においても幅広く、構造を持たないが、単色性の優れたレーザー光で励起して蛍光を観測すると、励起波長に一致する鋭い共鳴線と付随するサイドバンドから成るスペクトルが得られる。このことは、吸収スペクトルは幅広い不均一広がりにより支配されており、個々の色素分子のスペクトルが覆い隠されていることを意味している。鋭いゼロフォノン線を含むレーザー誘起蛍光スペクトルを解析することにより単一サイトスペクトルが得られる。ここで、単一サイトスペクトルがサイトエネルギーに依存しないとして、サイトエネルギー分布 $G(\omega')$ 、単一サイトの吸収及び蛍光スペクトル $g(\omega_L - \omega')$ 、 $f(\omega - \omega')$ を用いて単一光子計数法で得られるレーザー誘起蛍光スペクトルは、

$$F(\omega - \omega_L) = \int G(\omega') \omega_L g(\omega_L - \omega') \omega^3 f(\omega - \omega') d\omega', \quad (1)$$

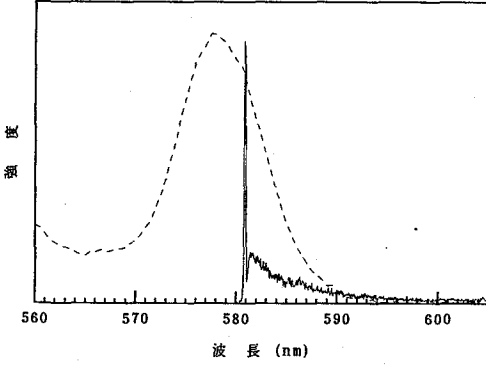


図2 PMMA中MgOEPの4Kにおける吸収スペクトル(破線)とレーザー誘起蛍光スペクトル(実線)。励起波長580.8nm。

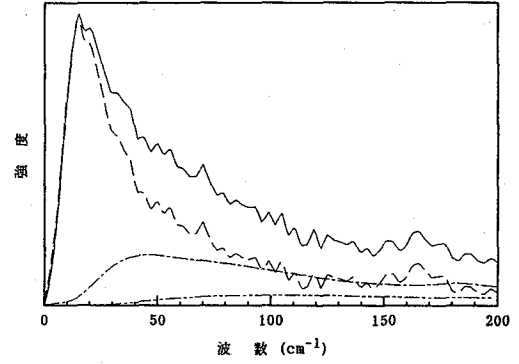


図3 PMMA中MgOEPの4Kにおける単一サイト蛍光スペクトルのフォノンサイドバンド(実線)及び1-フォノン(破線)、2-フォノン(一点鎖線)、3-フォノン(二点鎖線)成分。

と表現される。ここで、 $\hbar\omega'$ 、 $\hbar\omega_L$ 、及び $\hbar\omega$ は、それぞれ、サイトエネルギー、励起レーザー光、及び検知される蛍光の光子エネルギーに対応している。単一サイトの吸収及び蛍光スペクトルは鋭いゼロフォノン線とサイドバンドから成り、

$$g(\omega-\omega') = \alpha z(\omega-\omega') + (1-\alpha)p(\omega-\omega'), \quad (2a)$$

$$f(\omega-\omega') = \alpha' z(\omega-\omega') + (1-\alpha')q(\omega-\omega'), \quad (2b)$$

と表現される。ここで、 $z(\omega-\omega')$ 、 $p(\omega-\omega')$  ( $q(\omega-\omega')$ )、 $\alpha$  ( $\alpha'$ ) は、それぞれゼロフォノン線形状、フォノンサイドバンド形状、デバイワラー因子である。レーザー誘起蛍光の鋭い線スペクトルはゼロフォノン吸収線を通じて励起されたゼロフォノン蛍光線であり、その励起エネルギー依存性 $\alpha\alpha'\omega'G(\omega_L)$  (ゼロフォノン線形状を $\delta$ -関数と見なして(1)式より求めた。) からサイトエネルギー分布関数 $G(\omega')$  が決定される。(1)式から、レーザー誘起蛍光スペクトルはそのままでは単一サイトの蛍光スペクトルに一致するわけではないことがわかるが、単一サイトの吸収スペクトルと蛍光スペクトルが鏡映対称であること ( $g(\omega-\omega') = f(\omega-\omega')$ ) を仮定すれば、与えられた $G(\omega')$  と $F(\omega-\omega_L)$  を用いて(1)式を数値的に解くことにより単一サイトの蛍光スペクトルが得られる。

こうして得られた単一サイト蛍光スペクトルのフォノンサイドバンドの部分を図3に実線で示す。単一サイトスペクトルにおけるフォノンサイドバンドは一般的に1-フォノン成分 $S_T(\Omega)$ のみならず、 $n$ -フォノン成分 ( $n=1,2,3,\dots$ ) を含んでいる。図3に1-、2-、3-フォノン成分を、それぞれ破線、一点鎖線、二点鎖線で示した。

最も基本的な量である有効状態密度は絶対零度における1-フォノン成分 $S_0(\omega)$ に相当する。電子格子相互作用ハミルトニアンを結合定数 $\gamma_i$ を用いて、

$$H_{ep} = \sum_i \gamma_i (b_i^\dagger + b_i), \quad (3)$$

と記述すると、 $S_0(\Omega)$  は、

$$S_0(\Omega) = \sum_i (\gamma_i / \hbar \Omega_i)^2 \delta(\Omega - \Omega_i), \quad (4)$$

と表わされ、フォノンサイドバンドスペクトル $\Phi_T(\Omega) = (1-\alpha')q(-\Omega)$  ( $\Omega = \omega' - \omega$ ) は $S_0(\Omega)$  と以下のように関係づけられる。

$$\Phi_T(\Omega) = \sum_{m=1}^{\infty} \Phi_T^{(m)}(\Omega), \quad (5a)$$

$$\Phi_T^{(m)}(\Omega) = \frac{\alpha}{m!} \iint \cdots \int S_T(\Omega_m) S_T(\Omega_{m-1}) \cdots S_T(\Omega_1) \delta(\Omega - \Omega_1 - \Omega_2 - \cdots - \Omega_m) d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_m, \quad (5b)$$

$$S_T(\Omega) = S_0(\Omega) [n_T(\Omega) + 1] + S_0(-\Omega) n_T(-\Omega). \quad (5c)$$

ここで、 $n_T(\Omega)$  はボソン因子である。

逆にフォノンサイドバンドスペクトルから1-フォノンサイドバンド成分を決定することは、両者の関係を積分方程式で表わし、これを数値的に解くことで達成される。さらにボソン因子を除いて、有効状態密度スペクトルが得られる[3]。

#### 4. 有効状態密度スペクトルの普遍性

こうして、決定された有効状態密度スペクトルの例としてPIB中のMgOEPとPS中のLi<sub>2</sub>フタロシアニン (Li<sub>2</sub>Pc) に関するものを比較して図4に示す。MgOEP/PIBに比較してLi<sub>2</sub>Pc/PSはピーク波数 (エネルギー) が低くスペクトル幅が狭いが、両者の形状には類似性が見られる。この点を明らかにするためそれぞれのピーク波数で横軸を規格化し重ねたのが図5である。明らかに両者は一致している。

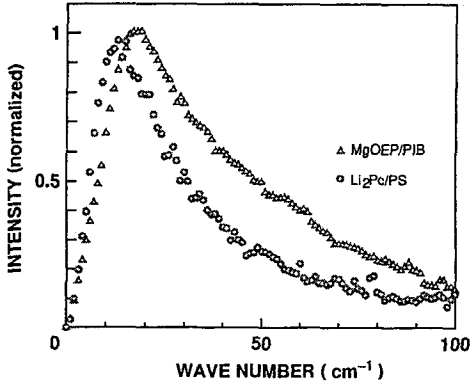


図4 PIB中MgOEPとPS中Li<sub>2</sub>Pcの有効状態密度スペクトルの比較。

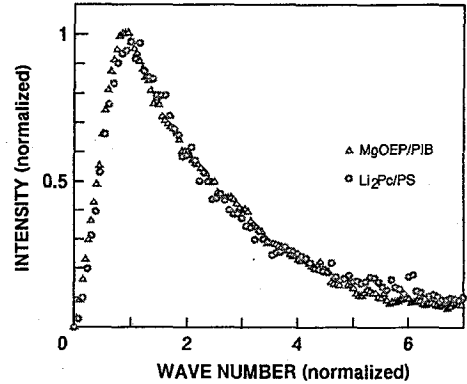


図5 PIB中MgOEPとPS中Li<sub>2</sub>Pcの有効状態密度スペクトルの比較。ピーク波数で横軸を規格化。

このような一致が、偶然であるかどうか、色素とポリマーの組み合わせを変えて測定を行なった。まず、有効状態密度スペクトルのゲスト色素分子に対する依存性を調べるためPS中に数種の色素分子を導入し比較したが、依存性は見いだせなかった。さらに、ホストのポリマーに対する依存性を調べるためにMgOEPをPS、PMMA、PB、PIB、epoxyにドーブしたもを用い、有効状態密度スペクトルの比較を行なった。これらのポリマーは主鎖の共役性、側鎖の大きさ、ネットワークの次元性などにおいて異なっている。それぞれのピーク波数は、13-22cm<sup>-1</sup>と、ポリマーごとに異なったが、ホストポリマーに対する文献[7]のデータ、すなわち、中性子準弾性散乱から得られた状態密度スペクトルをエネルギーの2乗で割ったスペクトルのピークとの良い対応が見られた。また、フォノンサイドバンドのピークはラマン散乱スペクトルのボソンピークと対応することも見いだされており[8]、これらの事実から、有効状態密度が確かにホストポリマーの状態密度を反映していると考えることができる。そのスペクトル形状を、それぞれのピーク波数で横軸を規格化して重ねたものを図6に示す。有効状態密度スペクトルの形状はお互いに一致することが見て取れる。

さらに、ホールバーニング現象が容易に起こる試料について適用できる測定手段を開発し、試料の範囲も色素、ポリマーの組み合わせを増やすのみならず、色素蛋白であるミオグロビン[9]、無機系ホストとしてゾルゲル法で作製したシリカ及びチタニアシリカ乾燥ゲルおよび、低分子有機ガラスとしてプロピレングリコールなどを対象に有効状態密度スペクトルを求めたが、ミオグロビンにおいて有意な若干の差を見いだした以外は、規格化することにより、ほぼ同一のスペクトル形状を示すことがわかった[5,6]。

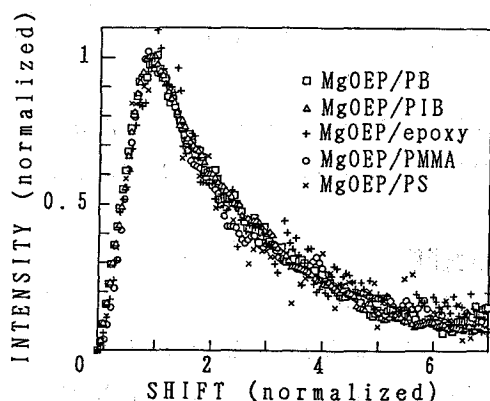


図6 MgOEPをドーブした各種ホストポリマーに対する有効状態密度スペクトルの比較。横軸をピーク波数で規格化。文献[4]より転載。

このような形状に関する普遍性は注目に値し、非晶質系の低エネルギー励起モードを理解する際に考慮されるべき知見である。同様の例は、無機ガラスの状態密度に関して、ラマン散乱及び中性子準弾性散乱スペクトルにおいても報告されているが[10,11]、ポリマーや低分子有機ガラスなどのより低エネルギーの励起を示すものについては確立した結果が得られていない。理論的にもいくつかのモデルは提案されているが、広いクラスかつ形状にまで言及した見解は得られていない。光学中心の有効状態密度の研究は、色素分子上に局在した電子系をプローブとした特色ある方法であり、異なる角度からの知見を提供する点で非晶質系のダイナミックスの解明に寄与することが期待される。いずれにせよ、このような有効状態密度スペクトルの形状の共通性は、ガラス及び非晶質系一般における振動状態に関する普遍的把握の必要性を示すものであり、今後の解明が待たれる。

本研究は、櫛田孝司教授、安正宣博士（現北陸先端大助手）、榎本真、西川義人、市野善朗、根本広明、松本一紀の院生学生諸氏との共同研究として行なわれた。試料作成に関しては、平田久仁子技官のお世話になった。以上の皆さんをはじめ、協力をいただいた方々に謝意を表して本稿を閉じる。

## 参考文献

- [1] 豊沢 豊：現代物理学の基礎7「物性II」（岩波書店1978），p.293.
- [2] J. S. Ahn, Y. Kanematsu, and T. Kushida, Phys. Rev. B48 (1993) 9058.
- [3] Y. Kanematsu, J. S. Ahn, and T. Kushida, Phys. Rev. B48 (1993) 9066.
- [4] Y. Kanematsu, M. Enomoto, Y. Nishikawa, T. Kushida, and J. S. Ahn, J. Lumin. 64 (1995) 109.
- [5] Y. Ichino, Y. Kanematsu, and T. Kushida, Physica A, in press.
- [6] Y. Ichino, Y. Kanematsu, and T. Kushida, J. Lumin., in press.
- [7] K. Inoue, T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Shibata, M. Misawa, and Y. Kiyanagi, J. Chem. Phys. 95 (1991) 5332.
- [8] S. Saikan, T. Kishida, Y. Kanematsu, H. Aota, A. Harada, and M. Kamachi, Chem. Phys. Lett. 166 (1990) 358.

- [9] J. S. Ahn, Y. Kanematsu, M. Enomoto, and T. Kushida, Chem. Phys. Lett. **215** (1993) 336.
- [10] V. K. Malinovsky, and A. P. Sokolov, Solid State Commun. **57** (1986) 757.
- [11] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, Phys. Lett. **A153** (1991) 63.

## 用語説明

### 電子格子相互作用

ここでは、色素分子の光遷移に関与する電子状態とホストの振動モードの間の線形電子格子相互作用のみを対象としている。光励起状態におけるホストの振動状態の平衡位置は、基底状態のものからシフトするが、このシフトは電子格子相互作用の大きさに比例する。別の表現をすれば、この相互作用は、電子状態間の光遷移に伴うフォノンの同時吸収あるいは放出を引き起こすと言える。

### ゼロフォノン線とフォノンサイドバンド

基底状態及び電子励起状態間の純電子的光遷移に相当する吸収、発光線がゼロフォノン線で、フォノンの同時吸収、放出に関与した遷移に相当するものがフォノンサイドバンドである。後者は、フォノン周波数の分布、すなわち状態密度分布を反映し広がったバンドとなって現われる。

### サイトエネルギー分布（不均一広がり）と単一サイトスペクトル（均一スペクトル）

色素分子の基底状態と最低励起状態間の電子遷移エネルギーは、それぞれが置かれた環境の違いを反映し少しずつ異なる。同一の遷移エネルギーを持つ分子を「単一サイトにある分子」と表現し、その遷移エネルギーをサイトのエネルギーと呼ぶ。サイトエネルギー分布とはこのエネルギーの分布のことであり、光学スペクトルに環境の不均一性に起因す広がり、すなわち、不均一広がりをあたえる。単一サイトの分子のスペクトルの平均が単一サイトスペクトルであり、それらがサイトに依存しないとき均一スペクトルと呼ぶ。

### 有効状態密度

有効状態密度とは、ゲストの色素分子との電子格子相互作用で重みづけられた、ホスト非晶質の低エネルギー励起モードの状態密度のことである。その意味で重み付けられた状態密度、weighted density of states (WDOS) と呼ぶ。

### ホールバーニング現象

ここで言うホールバーニング現象とは色素を含む非晶質系において広く見られ、単色性のよいレーザー光を数十K以下に冷却した試料に照射すると吸収スペクトル中にホールが生じる現象であり、レーザー光により励起された分子が光互変異性など光化学反応により（光化学ホールバーニング）、あるいは色素分子周辺の光誘起構造変化により（非光化学ホールバーニング）、その遷移エネルギーを変化させ、半永久的な吸収の減少が生じる現象のことである。