

Title	Site-selective Fluorescence Spectroscopy in Dye-doped Amor-phous Systems.
Author(s)	安, 正宣
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38032">https://hdl.handle.net/11094/38032</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【10】

氏名	安 正 宣
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10116 号
学位授与年月日	平成4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	Site-selective Fluorescence Spectroscopy in Dye-doped Amorphous Systems. (非晶質中の色素分子のサイト選択蛍光分光)
論文審査委員	(主査) 教授 櫛田 孝司 (副査) 教授 伊達 宗行 教授 邑瀬 和生 教授 都 福 仁 助教授 城 健男

論文内容の要旨

ポリマーやガラスのような非晶質系にドーピングした色素分子の場合、その分子の周りの状況が少しずつ異なるために光スペクトルは低温においても幅広いバンドとして観測される。その場合でも、レーザー光のような単色光をあてると共鳴する分子だけが選択的に励起されるので不均一広がりを取り除くことができる可能性があり、このような分光法をサイト選択分光と呼ぶ。一般に一つのサイトにある色素分子のスペクトルには、フォノンの遷移を伴わないゼロフォノン線に加えてホストと色素との相互作用に起因するフォノンサイドバンドが現れる。このサイドバンドの形状はホストの種類に依存する。本論文では、色素分子をポリマーにドーピングした試料を用いて、サイト選択蛍光分光を行い、単一サイトにある分子の蛍光スペクトルを求めて、そのサイドバンドの形状からホストポリマーの持つ低周波振動数モードの分布についての情報を得ることを目的としている。

このような研究を進めるにはレーザーと同じ波長を含んで蛍光を測定しなければならないのでレーザーの散乱光が邪魔になり実験的に難しい。そのため、蛍光の減衰時定数が短い色素では共鳴蛍光に関する実験はこれまで殆ど報告されていない。本研究では、CWモード同期レーザーからの時間幅の狭いパルス光で色素（Mg-octaethylporphyrin）をドーピングしたポリマー（Polymethyl-methacrylate, polystyrene）フィルムを励起し、時間相関単一光子計数法により時間ゲートを設定してレーザー光が切れた後の蛍光のみを検出するという方法を用いて、レーザーの散乱光に邪魔されることなく共鳴蛍光線を含む領域でサイト選択蛍光の測定を行うことに成功した。また、試料のQ（0，0）バンドの色々な波長で励起を行い、4 Kにおけるゼロフォノン線の強度の励起波長依存性を調べることによってサイトのエネルギー分布を実験的に求めた。さらに、この試料のレーザー誘起蛍光が励起光強度に対し飽和

する効果を利用し、単一サイトにある色素の蛍光スペクトルの形状を決定した。

実験で求めた単一サイトにある色素の蛍光スペクトルとサイトのエネルギー分布に基づいてサイト選択の起こらない短波長領域で励起した発光スペクトルをシミュレーションした結果、単一サイトにある色素の蛍光スペクトルの形状が殆どサイトに依存しないことが知られた。また、単一サイトにある色素の吸収スペクトルと蛍光スペクトルの形状は互いに鏡映対称の関係にあることをシミュレーションで確かめた。

単一サイトにある色素の蛍光スペクトルを一次の電子格子相互作用を考慮した理論に基づいて解析し、ホストの低振動数モードの状態密度、並びに電子格子相互作用の周波数依存性を反映する Weighted Density of Phonon States (WDOS) を求めた。色素をドーピングした非晶質系でWDOSが求められたのはこれが最初である。さらに、共鳴蛍光の温度依存性を測定し、WDOSを用いて一次の電子格子相互作用に基づいたシミュレーションを行った結果、50K以下では Dedye-Waller 因子とフォノンサイドバンドの形状ともうまく再現出来ることが判った。この結果はWDOSが正しく求められたことを示している。

Zn 置換ミオグロビン試料についても、同様のサイト選択蛍光分光を行った。この場合求めたWDOSは光学中心であるプロトポルフィリンの電子励起とポリペプチドの低振動数モードとの相互作用の周波数依存性、並びにポリペプチドの低振動数モードの状態密度を反映するものである。蛋白質の発色団に関してWDOSが求められたのもこれが最初の例である。

以上、本論文では、色素分子を含む非晶質系の光学スペクトルから電子格子相互作用で重みづけされたホストの低振動モードスペクトルに関する情報を取り出す分光法を実際に行い、その有効性を示した。

## 論文審査の結果の要旨

光スペクトルの不均一広がりを除く方法としてサイト選択蛍光分光法があるが、色素分子を対象とする場合には、蛍光の減衰時間が短いために、励起光と同じ波長を持つ共鳴蛍光の領域でこの実験を行うことはこれまで成功しなかった。安君は、モード同期色素レーザーからの超短光パルスと時間相関単一光子計数法を組み合わせることによりこの困難を克服し、ポリマー中の色素分子ならびにミオグロビンの発色団について共鳴蛍光の領域でのサイト選択蛍光分光の測定に初めて成功した。そしてこの結果から、このような系を特徴づける最も基本的な量の一つである電子格子結合係数で重みづけされたフォノンの有効状態密度のスペクトルを決定した。非晶質系中の不純物分子ならびに蛋白質の発色団に関して、それと結合するフォノンの有効状態密度のスペクトルが決められたのはこれが最初の例であり、分子性の非晶質系における低振動モードについて重要な手がかりがもたらされた。このように、本研究は、これまで困難であった色素分子を含む非晶質を対象にサイト選択蛍光分光を行い、その有効性を明らかにしたもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。