The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	フェムト秒光カーゲート時間分解蛍光スペクトル測定装置の開発とその励起状態ダイナミックスへの応用
Author(s)	永原, 哲彦
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43559
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【140】

氏　　名	永原哲彦（ながはら てつひこ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　17113　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	**フェムト秒光カーゲート時間分解蛍光スペクトル測定装置の開発とその励起状態ダイナミックスへの応用**
論文審査委員	（主査） 教授　岡田　正 （副査） 教授　中戸　義禮　　教授　松村　道雄　　助教授　宮坂　博

論文内容の要旨

従来のフェムト秒領域での時間分解蛍光(TRF) スペクトル測定では、測定後にスペクトル再構築したり所要でない寄与を差し引いたりする必要があり信頼性が高くなかった。対して本研究で開発したフェムト秒光カーゲート(OKG) 法はガラスの即時的光カー効果を利用し、TRF スペクトル測定装置に応用したもので、信頼性の高いスペクトルが直接に得られるという利点がある。高い非線形感受率をもつ非共鳴高屈折率の無機ガラスを用いた点が新規である。最終的な性能は、時間分解能200fs、観測波長域400-800nm、透過率2％であった。この手法を以下の2つの系に応用した。

溶媒和ダイナミックスの実験研究は主に蛍光動的ストークスシフト (DFSS) 測定により行われ、線形応答・線形溶媒和を仮定するが、その仮定の有効性に疑問がもたれるようになってきた。DFSS のみならずスペクトル形状も評価すればこれを明らかにできると考え、スチリル系色素の TRF 測定に OKG 法を適用し、余剰エネルギーによる効果も検討した結果以下の結論を得た。

DFSS は主に溶媒の応答によって説明できるがスペクトル幅の変化は余剰エネルギーの大小に依存する。また幅の変化は分子内の構造変化に起因する超高速応答、媒体中の熱拡散、および不均一幅広がりの重ね合わせで説明される。

マラカイトグリーン色素溶液ではフェニル基のねじれ角が電子状態に変化を与えること、光励起によってこの角度が緩和し分子の双極子が変化することが示唆されている。これは偏光異方性の時間分解測定で追跡可能であるが、吸収法では様々な過渡種が重畳するためどの過渡種の寄与によるものか分離が困難である。対し TRF では励超状態のみを選択的に追跡できる為、S_2、S_1蛍光測定に OKG 法を適用し、以下の結果を得た。

S_2、S_1状態の異方性緩和速度はそれぞれ異なる。S_2状態からS_1状態へ失活した後、150fs で緩和するパスが存在し、緩和したS_1状態を与える。この緩和は溶媒和過程では説明できず、基底状態でのホット分子の緩和と比べて非常に早く、分子の構造変化を反映している可能性がある。

論文審査の結果の要旨

本研究は、ガラスの電子分極による光カー効果を利用したフェムト秒光カーゲート法による超高速時間分解蛍光

(TRF) スペクトル測定装置を開発し、これを用いて溶液系の光反応ダイナミクスを研究したものである。開発したTRF スペクトル測定装置は、高い非線形感受率をもつ非共鳴高屈折率の無機ガラスを用いた点が新規であり、時間分解能は使用したレーザーのパルス幅（200fs）以下と従来の装置に比べて十分高い分解能であった。観測波長域400-800nm、透過率２％で、信頼性の高いスペクトルが直接観測できる点が特徴である。この装置を用いて以下の研究を行った。

溶媒和ダイナミックスの実験研究は主に蛍光の動的ストークスシフト（DFSS）測定により行われてきたが、今回開発した TRF スペクトル測定装置を用いることにより、DFSS のみならずスペクトル形状も評価することができるようになった。

種々の溶媒中におけるスチリル系色素の TRF 測定により、１）DFSS は時間分解能以下の領域を除くと、従来から指摘されていた溶媒の応答によって説明できる、２）スペクトル幅の時間依存性は余剰エネルギーに依存し、DFSS とは異なった挙動を示す、という結果を得た。スペクトル幅の時間依存性は分子内の構造変化に起因する超高速応答、媒体中の熱拡散、および不均一幅の広がりなどの効果が重ね合わさった現象によるものとして説明した。

トリフェニルメタン系色素であるマラカイトグリーンは溶液中でフェニル基のねじれ角が電子状態に変化を与えること、励起状態におけるねじれ角の緩和により分子の双極子モーメントが変化することが推測されている。この現象は偏光異方性の時間分解測定で追跡可能であるが、過渡吸収法では様々な過渡種の寄与を分離することが困難であり、励起状態のみを選択的に追跡できる TRF スペクトル測定法が優れている。

高い励起状態（S_2）および最低励起状態（S_1）からの蛍光異方性緩和速度はそれぞれ異なる。S_2状態からS_1非緩和状態へ移行した後150fs で緩和しS_1状態を与えるパスを見出した。この緩和は溶媒和過程では説明できず、基底状態でのホット分子の緩和と比べて非常に速いことから分子の構造変化を反映している可能性が高いと判断した。

以上、本研究は超高速時間分解蛍光スペクトル測定装置を開発し、これを用いて溶液系の光反応ダイナミクスの超高速初期過程を明らかにしたものであり、本論文は博士（工学）論文として価値のあるものと認める。