



Title	有機結晶のフェムト秒レーザー誘起フォトクロミズム
Author(s)	鈴木, 基嗣
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44262">https://hdl.handle.net/11094/44262</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	すず 鈴 き もと 基 つぐ 嗣
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 8 1 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学 位 論 文 名	有機結晶のフェムト秒レーザー誘起フォトクロミズム
論 文 審 査 委 員	(主査) 助教授 朝日 剛 (副査) 教 授 萩行 正憲 教 授 増原 宏 教 授 八木 厚志 教 授 セカット・ズヘアー 助教授 井上 康志

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高強度パルスレーザー励起によって結晶中に高密度に電子励起状態を生成した場合にのみ起こるスピロオキサジン、スピロピランのフォトクロミック反応を定常及び時間分解拡散反射分光、顕微吸収分光により調べ、その機構について考察した結果をまとめたものであり、以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、有機結晶の光化学反応について概論し、最近注目されている有機固体のパルスレーザー励起による光物理・光化学過程とその特徴をまとめた。スピロオキサジン、スピロピランの溶液中のフォトクロミック反応についてまとめ、本研究の位置づけと目的を述べた。

第 2 章では、フェムト秒時間分解拡散反射分光システムと顕微吸収分光システムについて説明し、それらを用いた結晶光着色反応とそのダイナミクスの計測、解析法と試料作製について述べた。

第 3 章では、時間分解吸収分光法によりスピロナフトオキサジン結晶の光反応ダイナミクスを調べ、その温度依存性と分子・結晶構造との相関について考察した。溶液中とは異なり、結晶中における分子の光開環反応には活性化エネルギーが必要であることを明らかにし、局所的な分子の回りのスペースに着目して結合開裂後の分子の構造変化について検討した。

第 4 章では、フェムト秒レーザー励起によるスピロオキサジン、スピロピラン化合物の微結晶粉末のフォトクロミック反応が励起光強度に強く依存する現象であることを示した。これらの結晶が閾値以上のレーザー光強度で着色し、長寿命着色体の生成量が励起光強度に対し非線形に増加すること、閾値以下の強度では寿命がナノ秒の短寿命着色体のみが生成することを明らかにした。

第 5 章では、フェムト秒ダブルパルス励起による光着色反応の時間間隔依存性、時間分解吸収測定などの結果を総合的に検討し、フェムト秒レーザー励起による結晶光着色の反応機構を考察した。結晶中で隣接して生成した短寿命中間体の相互作用により長寿命着色体が生成するという協同的光異性化反応モデルを提案した。シミュレーションから励起密度と着色量の関係を定量的に議論し、上記の反応モデルの妥当性を検討した。

第 6 章では、単結晶試料のフェムト秒レーザー励起光着色反応を顕微吸収分光及び顕微偏光像観察により調べ、長寿命着色体の生成収量と励起光強度の定量的な関係を実験的に明らかにした。

第 7 章では、本論文における成果を総括し、今後の展望を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

近年、フェムト秒レーザーの時間的・空間的高光子密度を利用した物質プロセッシングは、光記録、材料加工、化学反応制御などの幅広い応用に注目されている。本論文は、有機結晶フォクロミズムを取り上げ、反応の機構を超高速分光により明らかにし、フェムト秒レーザーによって結晶中に誘起される高密度励起状態とフォトクロミック反応の関係を動力的観点から考察したものである。以下に主な成果をまとめる。

(1)定常光照射では起こらない有機結晶フォトクロミック反応を高強度フェムト秒レーザーによって誘起できることを見出し、この現象が代表的なフォトクロミック分子であるスピロピラン、スピロオキサジン系化合物について一般的であることを示している。分光スペクトル測定から、光着色種の生成量が励起レーザー光の強度に対して非線形に増加することを示し、結晶中の分子の光反応過程が励起分子密度に依存することを明らかにしている。

(2)励起分子密度の低い条件におけるスピロオキサジン結晶の光反応の動的挙動とその温度依存性を、時間分解吸収分光法を用いて直接測定することに成功している。実験結果から、これらの結晶が定常光励起で着色しない要因が結晶状態で制限された分子運動にあることを示し、異性化反応における分子近傍の局所自由体積の効果を動力的観点から考察している。これは、ピコ秒時間スケールで起こる結晶光反応の動的挙動と分子・結晶構造の関係を明確に示した初めての実験例である。

(3)結晶中の励起分子密度を時間的に制御することによって反応機構を調べる新しい実験手法としてフェムト秒ダブルパルス励起光反応解析法を提案し、得られた実験結果を基にフェムト秒レーザーによって誘起される結晶フォトクロミック反応の機構解明を行っている。長寿命光着色種の生成が結晶内で隣接した複数の分子の協同的反応によって起こるとする、協同的光異性化反応モデルを提案し、結晶反応における反応分子同士の相互作用の重要性を指摘している。

以上のように、本論文では、結晶中に高密度に励起分子を生成することによって起こるフォトクロミック反応を時間分解分光により調べ、その反応機構の解析を基に、複数反応分子の協同的相互作用に着目した新しいタイプの結晶反応モデルを提案している。本論文で得られた成果は、結晶光反応に対して新たな知見を与えているだけでなく、超短パルスレーザーを利用した物質プロセッシングの基礎面において極めて有用な概念を得ており、応用物理学、特に有機固体のレーザー科学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士学位論文として価値があるものと認める。