

## 学 位 論 文 題 名

Broad Raman scattering and luminescence  
in  $\beta$ -carotene solutin(溶液中  $\beta$ -カロチンにおけるブロードラマン散乱と発光の研究)

## 学位論文内容の要旨

電子-格子系の緩和現象は、電子系と格子系の結合の仕方によって、質的な違いが生じてくる。すなわち、弱結合系では、コヒーレントな光によって生成された電子系のコヒーレンスの減衰である「位相緩和」が重要であるのに対して、強結合系では、光励起された電子の周りに生成された局所的格子変形のエネルギー拡散である「エネルギー緩和」が重要となってくる。しかし、特に溶液中色素分子では、両者の中間的な状況にあり、位相緩和ともエネルギー緩和とも見なせない興味深い緩和現象が現れる。これらは、非マルコフ的緩和現象として、統一的にとらえる必要がある。しかし、その詳細については未解明な点も多い。

溶液中色素分子における非マルコフ的緩和現象は、吸収、発光、光散乱、フォトンエコーなど、様々な分光的手段によって研究が進められてきた。特に、光吸収と光放出をひとつながりの光学過程として扱った共鳴二次光学過程は実験的に数多くの研究が行われてきた。また、それら実験結果の解析に用いられてきた代表的なモデルは、電子遷移エネルギーのゆらぎをある古典的な確率過程と見なすストカスティック・モデルである。これは計算が比較的容易であるため、共鳴二次光学過程に限らず、種々の光学過程の解析に頻繁に利用されている。しかし、電子状態を準位として扱っているため、電子励起状態でのエネルギー緩和が扱えないこと、さらに、高温極限のモデルであるため温度変化が扱えないなどの制限がある。一方、物質系のすべての自由度を量子力学的に扱ったモデルは、ストカスティック・モデルとの対比でダイナミカル・モデルと呼ばれている。ダイナミカル・モデルは、ストカスティック・モデルのような制限はないものの、解析が非常に複雑なため、一次の電子格子相互作用（線形結合モデル）の範囲で用いられている。線形結合モデルはアルカリハライド中色中心の共鳴二次光学スペクトル解析のために導入されたモデルであるが、不規則系である溶液中色素分子においても、高温（強結合）・低温（弱結合）の両近似のもとで、種々の光学過程の実験解析に用いられている。

本研究では、溶液中色素分子の電子励起状態における位相緩和、エネルギー緩和過程を統一的に理解することを目的に、定常光励起による共鳴二次光学スペクトルの詳細な測定を行った。さらに、高温（強結合）・低温（弱結合）近似を行わないで、ダイナミカル・モデル（線形結合）による数値計算を実行し、実験結果と定量的に比較した。さらに、存在は予想されていたが実験的報告のなかったブロードラマン散乱も実験的に確認した。

ブロードラマン散乱は、ストカスティック・モデルによる共鳴二次光学スペクトル計算によって、1977年に初めて報告された。その数値計算によると、共鳴二次光学過程の成分

として、光励起後位相緩和内に起こる通常の光散乱と、位相緩和後の発光に加えて、位相緩和しながら光放出するブロードラマン散乱が存在することが予想されている。ブロードラマン成分は位相緩和を引き起こす格子系の自由度による共鳴ラマン散乱であり、非マルコフ的位相緩和が起こる系でのみ現れる。さらに、ブロードラマンと発光の積分強度比は、電子遷移エネルギーのゆらぎの相関時間と電子励起状態の寿命の比で決まることが報告されている。ブロードラマン散乱は、溶液中色素分子に見られる非マルコフ的位相緩和を理解する上で非常に重要であると思われる。

本研究で用いた色素分子は、発光寿命が0.2ピコ秒と非常に短い $\beta$ -カロチン分子である。通常の色素分子の発光寿命はナノ秒程度のオーダーであり、位相緩和時間に比べて圧倒的に長いため、共鳴二次光学スペクトルの大部分をエネルギー緩和後の発光が占める。従って、定常光励起によるスペクトルから位相緩和、エネルギー緩和に関する情報を得ることは難しい。しかし、 $\beta$ -カロチン分子はその短い発光寿命のため、定常光励起によるスペクトルには位相緩和、エネルギー緩和に関する情報が十分含まれていると期待できる。実際、溶液中 $\beta$ -カロチンにおいて、ブロードラマン成分と発光成分の積分強度比は1:10程度であると見積もることができる。

励起光源としてアルゴンレーザー、連続発振色素レーザー（クマリン6）を用いて、 $\beta$ -カロチン分子の第一光学的許容遷移 $S_0-S_2$ の0-0吸収帯または0-1吸収帯に共鳴させた。

励起エネルギーを0-0吸収帯のピーク付近から低エネルギー側へ変化させるにつれて、

(A)0-0発光帯の形は対称から非対称へ変化した。この変化は175Kより60Kにおいて顕著だった。

(B)発光成分の積分強度が散乱成分の積分強度よりも速く減衰した。

また、0-1吸収帯を励起することによって、発光成分とブロードラマン成分をスペクトル上で分離させた。さらに、ブロードラマン成分の温度変化を測定した。いくつかの近似のもと、ブロードラマン成分からWDOS（電子格子相互作用の重みをつけた格子系の状態密度）の形を求め、それを使って共鳴二次光学スペクトルを計算し、実験結果と比較した。その結果、上の実験結果(A)、(B)を共鳴二次光学過程として統一的に説明することができた。また、0-0発光帯と思われていた成分の（積分強度にして）1割程度は、発光ではなくブロードラマン散乱であることを指摘した。

ブロードラマン成分から求めたWDOSのピークエネルギーは $20\text{cm}^{-1}$ 以下であり、高エネルギー側へは $600\text{cm}^{-1}$ 程度まで続くローレンツ型の裾が存在する。このWDOSの約 $200\text{cm}^{-1}$ 以下のモードは主に溶媒の低振動数フォノンモードとの相互作用によるものであり、約 $200\text{cm}^{-1}$ 以上のモードは、 $\beta$ -カロチン分子の分子内振動モードとの相互作用によるのであると推測される。これらの議論をするためには、様々な試料での測定が必要であり、今後の課題である。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 原 純一郎  
副 査 教 授 徳 永 正 晴  
副 査 助 教 授 迫 田 和 彰  
副 査 助 教 授 山 下 幹 雄 (工学研究科・量子物理工学)

学 位 論 文 題 名

## Broad Raman scattering and luminescence in $\beta$ -carotene solutin

(溶液中  $\beta$ -カロチンにおけるブロードラマン散乱と発光の研究)

液体中色素分子の電子状態は、溶媒分子の様々なゆらぎや振動、さらに溶質自身の分子内振動と相互作用することが知られている。これらの相互作用によって、色素分子の電子励起状態の緩和過程には、数十フェムト秒オーダーの超高速位相緩和が存在する。また、位相緩和を引き起こしている同一の自由度によって、電子励起状態にはエネルギー緩和が存在する。このような系では、位相緩和、エネルギー緩和を非マルコフ的緩和現象として統一的にとらえる必要がある。しかし、その詳細については未解明な点が多い。溶液中の色素分子における非マルコフ的緩和現象は、種々の光学過程について研究が行われてきた。その一つが光吸収、光放出をひとつながりの光学過程として扱った共鳴二次光学過程である。共鳴二次光学過程に対して実験、理論計算との比較を行った研究は数多いが、そのほとんどが電子状態を準位として扱ったストカスティックモデルである。このモデルにはエネルギー緩和を取り入れることができない。

本論文では、発光寿命が0.2ピコ秒という非常に短い $\beta$ -カロチン分子を対象に、定常光励起による共鳴二次光学スペクトルの詳細な測定を行った。その中で、理論的に予想はされているが、実験的に報告されていないブロードラマン散乱(位相緩和を引き起こす格子系の自由度による共鳴ラマン散乱)を実験的に確認した。さらに、線形電子・格子相互作用に基づくダイナミカルモデルによる共鳴二次光学スペクトルの数値計算と実験結果を定量的に比較し、測定された発光、通常の散乱、ブロードラマン散乱を非マルコフ効果を考慮し、共鳴二次光学過程として統一的に説明している。本論文での $\beta$ -カロチンにおいて解明されたこれらの現象は溶液中の色素分子に限らず、凝縮系の共通の事柄であり、共鳴二次光学過程を理解する上で重要であり、その発展に大きい貢献をしている。

よって、著者は北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格のあるものと認める。