

氏名・(本籍)	こう の ひろ ひこ 河 野 裕 彦
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 725 号
学位授与年月日	昭 和 56 月 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻
学位論文題目	分子における光共鳴散乱過程と無輻射過程の理論的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 中 島 威 教 授 伊 藤 光 男 教 授 尼 子 義 人 助 教 授 安 積 徹

## 論 文 目 次

第一章	序 論
第二章	予 備 的 考 察
第三章	光共鳴散乱過程の理論
第四章	多準位系からの発光 I. 方法論と基礎的考察
第五章	多準位系からの発光 II. 無輻射遷移と発光の時間変化
第六章	光共鳴散乱過程の諸問題
第七章	無輻射遷移速度定数の計算 Non-Condon scheme

# 論文内容要旨

## 第一章 序論

レーザー技術の発展により、分子分光学は新しい展開をみせてきた。特に、可変波長レーザーによって、分子の特定の準位への励起が可能になったことの意義は大きい。このようなレーザーの応用により、特定の励起状態からの散乱光を観測することが可能になった。ここでは、レーザー照射されている分子から出てくる光を、その過程によらず散乱光と呼ぶ。この散乱光の性質は、大きく二つに分けられる。一つは、分子集合の巨視的分極が原因になるものであり、もう一つは、個々の分子からの独立の散乱光が原因となるものである。前者を研究することが可干渉性の分光学（コヒーレント分光学）である。これは、磁気共鳴の光学領域版とみなせるものである。これに対して、後者の研究は、非可干渉性の分光学と呼ぶべきものである。普通、研究者の興味は、この二つのうちどちらかにあることが多い。けれども、A. H. Zewailらの実験にみるように、これら二つを組み合わせることによってきわめて有効に分子についての情報を得ることができる。本論文では、これらの分光学、特に後者について、理論的研究を行ない、実験に対する理解を深めたい。

可干渉性の実験に対しては、光学的ブロッホ方程式を用いての解析が行なわれており、物理過程の定性的な理解も進んでいる。一方、非可干渉性の散乱光に対する説明は、ラマン散乱と蛍光との二つで行なわれてきた。しかし、これらの過程を支配する因子に対する議論はあまりなかったようである。これは、この二種類の散乱光を同時に観測することがなかったためであろう。けれども、Rousseau と Williams がヨウ素分子から共鳴蛍光と共鳴ラマンを同時に観測したことから、この分野への関心が急速に深まってきた。理論的な進展もめざましいものがあり、分子のエネルギー緩和をとまなわな弾性衝突が共鳴蛍光の量を増大させることがわかった。ここでは、さらに入射光の相関（場のコヒーレンス）も考慮して、光共鳴散乱過程の理論を展開していく。そして、共鳴蛍光と共鳴ラマンに対して、それぞれの支配因子を決定する。特に、目新しい問題として、散乱光の時間分解エネルギースペクトルの計算を行う。

また、もう一つの非可干渉性の実験の話題として、多くの励起状態が密にある分子からの発光の問題であり、無輻射遷移の問題を発光を通して考えるということでもある。このような分子では、準位間の干渉効果のために single exponential decay からずれることがある。しかし、その減衰の様子は、入射光の持続時間や分子の緩和幅に依存するものであり、入射光の性質と分子の緩和を取り入れた理論が必要とされている。本論文では、この問題に対する方法論を与え、発光時間変化を計算する。また、分子集合のコヒーレンス度を定義し、この量が発光の時間変化の様子の定性的な目安になることを示す。

本論文を通じて、弾性衝突と入射光のコヒーレンスが問題になる。これらの効果を取り入れるために、分子と輻射場と熱浴からなる系の時間発展を考える。そして、全系の密度行列の従

う Liouville 方程式を解いて、その解から観測量以外の自由度を消去するという方法を行う。このようにして、必要な部分系の密度行列を導出していく。

最後に、Fermi golden rule を用いた無輻射遷移速度定数の決定について述べる。これは、統計的極限の分子に対して適用されるものである。特に、断熱電子波動関数の核座標依存性の問題を取り上げ、通常の Condon 近似を越えた取扱いを行う。

## 第二章 予備的考察

まず、光子場のコヒーレンス理論と、散乱光の counting rate を与える Nienhuis の導出した式を紹介する。また、多準位系からの発光を理解するのに、分子集合のコヒーレンスという概念を提出し、それを分子のコヒーレンス度として定量化できることを示す。この量は、発光の様子を決定する指標のようなものと考えられる。準位間の干渉効果を引き起こすコヒーレントな励起も、この量によって定義できる。さらに、コヒーレントな励起に必要な入射光の性質や、可干渉性の発光に対する入射光の影響についても議論する。

## 第三章 光共鳴散乱過程

原子・分子からの散乱光は、最近の多くの実験によって共鳴ラマン (RR) と共鳴蛍光 (RF) の二成分からなっていることがわかった。定常・非定常の実験にかかわらず、RR と RF の定義は次のように考えられる。

RR：入射光の性質（波長や持続時間）によって規定されている散乱光

RF：分子の性質（遷移周波数や緩和幅）によって規定されている散乱光

この章では入射光のコヒーレンスと弾性散乱が光共鳴散乱過程に対してどのような影響を及ぼすか調べる。分子の緩和に対しては Markov 近似を用いる。そして、入射光のエネルギー幅と散乱光のエネルギースペクトルの関係について議論する。また、非定常実験の場合についても述べる。

結論としては、RF は弾性衝突と入射光のエネルギーの広がりのために生じると言える。これらは、励起状態への real な遷移を引き起こす。そのため、励起状態の性質をもった発光が観測されるわけである。RR は励起状態を瞬間的にしか経由しない直接の散乱過程である。

## 第四章 多準位系からの発光 I. 方法論と基礎的考察

非常に密につまった多準位系からの発光の解析は、励起状態の準位の間隔やいろいろな結合定数の決定に有効である。この章の目的は、発光の強度を決定する分子の密度行列を求める方法論を与えることである。発光の様子は、入射光の性質と分子の緩和に依存する。そこで、ここでは、分子と輻射場と熱浴からなる系の密度行列から、分子以外の自由度をキュムラント展開を用いて消去する。

また、二つの励起状態からなる分子を考え、弾性・非弾性衝突がどのような効果を発光に及ぼすか議論する。そして、コヒーレントな励起に必要な条件を調べる。

## 第五章 多準位系からの発光II. 無輻射遷移と発光の時間変化

異なった電子状態の結合によってできる分子固有状態に励起することは可能か、また可能であればどのような条件が必要かという問題は、非常に興味深い。A. H. Zewailらは固体中のペンタセンに対して、レーザー光のエネルギー幅や持続時間をいろいろ変えて励起した。けれども、そこから発光の減衰の様子はレーザーの性質によらなかったと報告した。

筆者は、第四章の方法を用いて、モデル計算を行い、発光の様子に与える因子について考察した。無輻射遷移の終状態の緩和があまり速くなく、分子固有状態間でその緩和幅の重なりがない場合は、入射光の持続時間が分子固有状態のエネルギー差の逆数よりも小さい場合にコヒーレントな励起が可能になる。この時、intermediate caseの分子ではbiexponential decayが見られ、小さい分子では quantum beatsが見られる。一方、上の条件と反対の場合は、分子固有状態からのゆっくりした減衰だけになることが示される。また、終状態の緩和が速い場合は、無輻射遷移の幅は均一幅とみなせ、入射光の性質によらず single exponential decayを示す。固体中のペンタセンは、このような場合に相当している。

最後に、入射光の強度の影響についても述べる。

## 第六章 光共鳴散乱

この章では、第三章の議論の応用と考えられるものについて述べる。まず、RFに寄与する弾性衝突と入射光のエネルギーの広がり効果の物理的意味を探る。そして、時間分解エネルギースペクトルについて計算する。このスペクトルは、RRとRFの区別を一層鮮明にする。

また、衝突効果を評価するのに用いたMarkov近似に関して、その問題点(RRとRFの比が正確に出ない)とこの近似を越えた方法について論ずる。

最後に、二光子吸収過程における、弾性衝突の役割と入射光の相関効果について述べる。

## 第七章 無輻射遷移速度定数の計算

### Non-Condon scheme

無輻射遷移を断熱近似の破れとして定式化するとき、その遷移行列は、始・終状態の核の波動関数からなる部分と電子波動関数からなる部分に分けられる。通常、電子部分は、その核座標依存性を無視する(Condon近似)。ここでは、この近似の問題点を述べ、この近似を越えた取扱いを行なう。

筆者は、二つの電子状態を考え、Condon 近似を用いなくて、遷移速度定数を計算した。この計算値は、電子部分のある核座標で代表させることによっても求められる。この核座標の最適値は、断熱ポテンシャルの pseudo crossing point の近くであることが示される。また、平衡核配置での評価は、速度定数の妥当な下限を与えることがわかった。

最後に、Condon 近似が、無輻射遷移の基底系の選択に与える影響についても、議論する。

## 論文審査の結果の要旨

最近、分子からの非可干渉性散乱光として、共鳴蛍光と共鳴ラマンを同時に観測する実験が行なわれ興味をよんでいるが、本論文はまずこの問題を取り上げ、共鳴蛍光と共鳴ラマンのそれぞれを支配する因子を考察した。ついで、励起状態が密につまった分子からの非可干渉性発光の減衰が取扱われ、最後に、統計的極限の分子における無輻射遷移速度定数の評価に用いられている Condon 近似の吟味が行なわれている。

第一章序論に続き、第二章では、多準位系からの発光を理解するのに有用な分子集合のコヒーレンスという概念が提出され、分子のコヒーレンス度として定量化されている。

第三章では、入射光のコヒーレンスと弾性散乱を考慮した光共鳴散乱過程の理論が展開され、入射光のエネルギー幅と散乱光のエネルギースペクトルの関係が議論されている。その結果、共鳴蛍光は、入射光のエネルギーの広がりや弾性衝突によって生ずる励起状態への real な遷移に基づくものであるのに対し、共鳴ラマンは励起状態を瞬間的に経由する直接の散乱過程であることが明らかにされた。

第四章は、多準位系からの発光強度を決定する分子の密度行列が、分子と輻射場と熱浴からなる系の密度行列から、分子以外の自由度をキュムラント展開を用いて除くことによって求められることが示されている。

第五章では、前章の方法を用いたモデル計算が行なわれている。その結果、無輻射遷移の終状態の緩和がゆっくりで、分子固有状態間でその緩和幅の重なりがない場合、入射光の持続時間が小さいと、intermediate case の分子では biexponential decay が見られ、小さい分子では quantum beats があらわれること、入射光の時続時間が長いと、分子固有状態からのゆっくりした減衰だけが見られること、および、終状態の緩和が速い場合は、常に single exponential decay が見られることを明らかにした。

第六章は、第三章の応用で、共鳴蛍光に対する弾性衝突と入射光のエネルギー幅の影響を調べるため時間分解エネルギースペクトルのモデル計算が行なわれている。これによって、共鳴蛍光と共鳴ラマンのそれぞれの支配因子が明瞭にされた。また、衝突効果を評価するのに用いられた Markov 近似が吟味されている。

第七章では、Condon 近似を越えた無輻射遷移速度定数の取扱いがなされ、速度定数の電子部分の核座標の最適値は、断熱ポテンシャルの pseudo crossing point 近くであることを示した。以上の結果は、分子の励起状態の緩和の理解に寄与するところ大きく、河野裕彦が自立して研究活動を行なうために必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって河野裕彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。