

論文審査の結果の要旨

氏名 加 納 英 明

分子J会合体は、励起子超放射に起因する超高速光学応答、振動子強度の集中による高い非線形感受率などの、非常に特徴的な光学的特性を有する物質である。この中でも、ポルフィリン誘導体により構成された分子会合体は、アンテナクロロフィルなどのモデルとしても注目されている系である。本学位論文では、ポルフィリンJ会合体を二バンドフレンケル励起子系 (S_1 -, S_2 -励起子：後述) のモデルとして取り上げ、時間分解発光・吸収・位相分光法を用い、フェムト秒からピコ秒にわたる時間領域での励起子の超高速非線形光学応答を研究している。

本学位論文は七章からなる。第一章で本論文の概略を述べた後、第二章では、会合体中のフレンケル励起子について定式化している。第三章では、本研究で用いたポルフィリン分子 (tetraphenylporphine tetrasulfonated acid) とJ会合体の分光学的特性について記述している。定常吸収スペクトルに見られる 1.75, 2.53eV における吸収ピークを、各々 S_1 -励起子吸収帯、 S_2 -励起子吸収帯と同定し、本系が二バンドフレンケル励起子系であると解釈している。

第四章では、時間分解発光・吸収分光を用い、ポルフィリンJ会合体の S_2 -励起子共鳴励起により、 S_2 -励起子から S_1 -励起子への内部転換、及び、転換後の S_1 -励起子の超高速緩和過程について研究した結果をまとめている。特に、時間分解発光分光については自ら立ち上げ、独自の方法で実験を行っている。実験結果は、直列型の緩和モデルを導入することにより矛盾なく説明でき、その結果、次のような緩和過程の存在を明らかにしている。

- ・ 300fs: S_2 -励起子の寿命 (S_2 -励起子から S_1 -励起子への内部転換)
- ・ 4ps: S_1 -励起子の振動緩和時間
- ・ 10ps: S_1 -励起子のバンド内緩和時間
- ・ 300ps: S_1 -励起子の寿命

特に S_2 -励起子の寿命については、時間分解発光分光で観測された先鋭な S_2 -励起子発光と、時間分解吸収分光で観測された S_2 -励起子の褪色の消失との間に整合する結果が得られている。

第五章では、フレンケル励起子と分子振動との相互作用について研究した結果をまとめている。世界的にも最超短パルスであるサブ 5 フェムト秒光パルスを用いた実時間分光法により、時間分解吸収差スペクトルを測定した結果、分子振動に起因する顕著な振動が観測されている。振動周波数 247cm^{-1} のこの振動モードはラマンスペクトルでも見られており、ポルフィリン分子が波打つラフリング・モードであると同定している。超高時間分解能を活かした振動の位相の詳細な解析から、実験結果は従来の波束理論では説明することが困難であると論じ、次のような新しいモデルを提唱している。すなわち、 S_1 -吸収帯は、元来配置間相互作用及び振電相互作用により S_2 -吸収帯から振動子強度を借りているので、 247cm^{-1} の分子振動に誘起されて、さらに振動子強度を借りると考える。これを、ダイナミック・インテンシティ・ボローイング (Dynamic Intensity Borrowing; DIB) と名付け、 S_1 -励起子の双極子モーメントは約 3% 変化すると結論している。さらに、本結果は、従来のモデルがフランク・コンドン型の波束生成であるのに対して、ヘルツベルグ・テラー型の波束生成であると分類し、本報告が初めての実時間観測であることが強調されている。

第六章では、フェムト秒サニャック干渉計を用いて、ポルフィリン J 会合体の非線形感受率の実・虚部同時測定を行った結果をまとめている。実験では、非線形感受率の実・虚部にあたる時間分解位相差・吸収差スペクトルを同時測定している。これらを各々 Kramers-Kronig 変換 (K.-K.変換) し、時間分解分光において K.-K.変換が成立する条件について議論している。

第七章では、全体のまとめを行うと同時に、新しい実験の提案についても言及している。

本研究は、三準位フレンケル励起子として興味深い光学的特性を有するポルフィリン J 会合体について、フェムト秒時間分解発光・吸収・位相分光を行い、 S_2 、 S_1 -励起子の超高速非線形光学応答に関する重要な知見を得たものと認められる。また、一連の研究を通じて、超高速現象の解明に対する 100~サブ 5 フェムト秒レーザーパルスの有効性が示されている。本論文の中核をなす研究内容は指導教官らとの共著論文として学術誌に印刷公表済みおよび公表予定であるが、実験の遂行ならびに結果の解析の大部分は論文提出者が主体となって行ったものと判断される。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。