

# 論文審査の結果の要旨

氏名 富本 慎一

本論文は序論から結論に至る5章から構成され、論文題目に関する実験的研究が英文で書かれたものである。

近年高速レーザー技術の目覚ましい進歩によって、光励起される固体の電子状態やそれに誘起される固体の構造の変化を非常に早い時間スケール観測できるようになった。これによって、電子励起の初期過程やそれに伴って起きる格子緩和の結果現れる準安定電子励起状態の動的機構を微視的に調べることができ、高速レーザー分光学の主要な研究課題の一つとなっている。

本研究は、所属する研究グループで開発したTi-サファイヤレーザー基本とする高速非線形分光の一手法である周波数上方変換法 (Frequency Up-Conversion Method) を活用して、擬1次元電子構造をもつハロゲン架橋白金錯体 (以下 Pt-X, ただし X=Cl, Br, I と略する。) の結晶における、電荷移動励起子の自己束縛過程およびその後の緩和過程を、自己束縛励起子の示す発光強度の時間的変化の観測から調べたものである。この方法は非線形結晶によって基本光パルスと試料より出る赤外領域の発光との和周波光をつくり、その混合のタイミングを時間的にずらせることによってその発光の時間的変化をフェムト秒の時間スケールで精度よく測定できるものである。従来の過渡吸収分光に比べて、終状態が電子の基底状態であるために、励起状態の形態を知るうえで曖昧さが少ない利点がある。

1960年代初頭、豊沢は3次元結晶において音響フォノンと電子系との短距離型相互作用の特長の一つとして、自由に運動する電子が自ら周りの格子を歪ませることによって自己束縛し、ある格子点に局在する過程を理論的に初めて論じた。これは電子系が格子との相互作用によって格子をひずませる力とそれを押し戻す格子の復元力とのバランスによって発生する。三次元系では格子の弾性エネルギーが当該電子系を取り囲む体積に比例する。このため、当該系のエネルギーは、自由な状態と自己束縛した状態の二つの極値を格子緩和に対してもち、その間にエネルギー障壁が出現する。

その後、1次元系では、弾性エネルギーが電子の束縛する領域の長さに比例するために、このエネルギー障壁がなくなることが理論的に予想された。これを励起子系に適用すると、光で作られた励起子は光を放出して消滅する前に、障壁がないことを反映して速やかに格子が緩和し自己束縛することが予想される。本研究は、フェムト秒光パルスによってコヒーレントに共鳴励起された電荷移動型励起子が、このように次元性を反映して障壁なく自己束縛する過程を時間的に追うことを狙ったものである。

本研究では、申請者の発案によりハロゲンイオンを Cl, Br, I とその質量を系統的に

変化させた実験を行い、次の主要な結果を得た。

Pt-Cl では、自己束縛励起子の安定点へ緩和する前の発光強度の立ち上がり時間が、発光の光子エネルギー、1.4~1 eV に対して、およそ 50~500fs と遅くなることがわかった。また、それとは別に  $30 \pm 10\text{ps}$  の時定数で減衰する成分を観測した。論文提出者は、前者が自己束縛に寄与するフォノンの波束が断熱ポテンシャル上を運動するの伴って励起子が発光するためと考え、また後者は、大きく歪むときに基底状態の断熱ポテンシャルが交差することによって起きる無輻射緩和の効果と考えた。

Pt-Br では、発光の立ち上がり時間帯に鋭く明瞭な振動構造が観測された。申請者は、先ほどのモデルを基にこの構造を理論的に解析し、関係するフォノン波束の準平衡点を中心にして振動する様子が、発光の光子エネルギーに依存する強度の時間変化に見えたものであることを明らかにし、その振動数が 290fs であることが求められた。なお、この系での緩和励起子の発光の緩和時間として  $5.5 \pm 1\text{ps}$  を得た。この系で見られたような波束の振動を発光の観測によって得た例はこれまで報告されていない。

本研究では、以上の結果を基に、さらに重い沃素イオンの効果を調べるために Pt-I についても実験を行った。この物質では観測される発光の起源がこれまで解明されていなかった事情から、まず発光の偏光特性の測定によって自己束縛発光を特定した。次に、その発光について同様な手法を適用した。この結果、この系では発光の光子エネルギーによらず、発光は  $0.65 \pm 0.05\text{ps}$  の時定数で減衰することがわかった。これから、ハロゲンイオンの質量が大きくなるにしたがって減衰時間が短くなり、基底状態の断熱ポテンシャルとのポテンシャル障壁が、重いイオンほど低いことがわかった。

なお、光励起直後の信号の時間変化は、本研究で採用される解析モデルによって完全に再現されるものではなく、その原因を明らかにするためには装置の時間分解能の改良などが今後の課題として残されている。多数の Pt-X 分子において起きる格子緩和が、波束のコヒーレントな運動として観測される機構についてはまだ定説はなく、本研究はその機構を明らかにする端緒を提供するものであり、この分野の知見を深めたものと認められる。

また、本研究は指導教官をはじめとする複数の研究者との共同研究で行われたが、論文提出者が実験、および実験結果の解析などにおいて、主体的な寄与が十分認められる。審査員全員は、本研究にかかわる若干の基礎的な物理的内容について論文提出者の注意を喚起した上で、本研究は、博士（理学）の学位を十分に授与できると認めた。