

論文審査の結果の要旨

氏名 小野 円佳

三次の光学非線形性を利用すると、光で光の経路を切り替える光スイッチ、光で光の透過率を切り替えるオンーオフスイッチ、光だけで論理演算を行う光コンピュータなどが実現できる可能性がある。一般に、低次元系では、電子が閉じ込められることによって三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が増大することが期待される。これまで、半導体の量子閉じ込め構造や、 π 共役ポリマー、ポリシランなどの一次元物質において、三次の非線形光学効果に関する研究が盛んに行われてきた。しかしながら、半導体材料は光励起状態の緩和の高速化が困難であるために、今のところ実用化にはいたっていない。一方、ポリマーでは、物質の制御が困難であることや $\chi^{(3)}$ の大きさが十分でないなどの問題点がある。最近、電子間のクーロン反発によって開いたギャップを有するモット絶縁体と呼ばれる物質群において、電場変調分光測定が行われ、一次元的な電子構造を有するハロゲン架橋ニッケル錯体や銅酸化物が、非常に大きな $\chi^{(3)}$ を示すことが報告され注目された。しかしながら、これらのモット絶縁体の光励起状態の性質については、これまでほとんど研究されていないのが現状であり、その $\chi^{(3)}$ の増強機構についても十分な理解が進んでいない。また、上記の研究では $\chi^{(3)}$ の評価に静電場を使っているため、光の周波数領域での非線形光学応答に関してもほとんど情報が得られていない。本研究は、一次元モット絶縁体であるハロゲン架橋ニッケル錯体と銅酸化物において、第三高調波発生法を使って光の周波数領域での $\chi^{(3)}$ スペクトルを定量的に評価し、線形光学応答に関する測定結果、および、電場変調スペクトルの結果を合わせて解析することによって、その非線形光学応答の機構の解明を目指したものである。

本論文は6章からなる。第1章には、序論として、研究目的と論文の概要、研究の背景、および、一次元系の光学応答の一般的な性質が概説されている。第2章には、本研究で対象とされた試料の作成方法と本研究で使われた各種分光測定の方法が述べられている。本研究では、単結晶に適用が可能な反射型第三高調波発生による $\chi^{(3)}$ の評価法が確立されたが、その実験手法と解析方法の詳細が記述されている。第3章には、線形光学応答に関する実験結果が示されている。光伝導励起スペクトル、線形吸収スペクトル、発光スペクトル等の結果から、光励起状態における励起子効果や励起状態における電子格子相互作用の効果、光励起状態の緩和機構に関する特徴が明らかにされている。第4章では、第三高調波発生法および電場変調分光法によって得られた $\chi^{(3)}$ スペクトルが示され、そのスペクトルの解析結果をもとに一次元モット絶縁体の光励起状態の準位構造、状態間の遷移

双極子モーメント、および、非線形光学応答の機構が述べられている。第5章では、一次元モット絶縁体と、他の一次元半導体（バンド絶縁体やパイエルス絶縁体）および二次元モット絶縁体の光励起状態の違いが考察され、より優れた非線形光学材料を得るための物質設計指針が提示されている。第6章には、本論文の結論が述べられている。

本論文の重要な成果を要約すると以下のようなになる。線形の光学応答の結果から、最低の光励起状態（電荷移動励起状態）が、ニッケル錯体では励起子的な束縛状態となるのに対し、銅酸化物では連続状態となることが明らかにされた。第三高調波発生の結果から、一次元モット絶縁体の $\chi^{(3)}$ が、光の周波数領域においても他の一次元半導体に比べて非常に大きいこと、および、一次元モット絶縁体では奇と偶の励起状態が縮退しており、それらの状態間の大きな遷移双極子モーメントによって $\chi^{(3)}$ が増大することが明確に示された。 $\chi^{(3)}$ の絶対値およびスペクトル形状は、励起子効果の有無によって大きく変化する。非線形光学応答の機構を理解する上で、最低の励起状態が励起子的な束縛状態である場合にも、より高いエネルギーにある連続状態の寄与を正確に考慮することが重要であることが示された。さらに、本研究で明らかとなった一次元モット絶縁体の光励起状態や非線形光学応答の特徴と他の一次元半導体のその違いがハバードモデルに基づいて考察され、モット絶縁体における大きな電子相関の効果が両者の違いに本質的な役割を果たしていることが示された。これらの成果から、本論文は、一次元モット絶縁体の光励起状態の解明とその非線形光学材料としての新しい可能性の開拓に大きく貢献するものである。したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。