

論文審査の結果の要旨

氏名 前田充史

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光スイッチなどの全光型スイッチングデバイスを実現できる可能性がある。一般に、一次元系では、電子の運動が一方向に閉じ込められるために三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が増大する。これまで、 π 共役ポリマーやポリシランなどの一次元半導体において、三次の光学非線形性に関する研究が盛んに行われてきた。しかしながら、これらの物質では、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り実用化にはいたっていない。全光型スイッチングの実用化への展開を図るには、新たな一次元半導体の探索が求められている。本研究は、その候補である単層カーボンナノチューブとモット絶縁体である一次元遷移金属化合物に注目し、三次光学非線形性の評価と機構解明、および、光励起状態の緩和ダイナミクスの評価と機構解明を目的として行われたものである。

本論文は4章からなる。第1章には、序論として、研究全体の背景、三次非線形光学応答の基礎事項、研究目的と論文の概要が述べられている。第2章、第3章は、それぞれ、単層カーボンナノチューブおよび一次元モット絶縁体の非線形光学応答に関するものであり、第4章が総括である。

第2章では、まず、単層カーボンナノチューブの構造と電子状態が解説され、非線形光学応答に関するこれまでの研究がまとめられた後、それを踏まえた本研究の目的が述べられている。次に、試料の説明と本研究において構築された非線形分光測定系（Z スキャン分光系とポンププローブ分光系）の詳細が記されている。その後、実験結果と考察が述べられている。本研究では、最初に $\chi^{(3)}$ の絶対値および応答速度が評価され、カーボンナノチューブの三次光学非線形性の性能指数が従来材料のそれと比較して極めて大きいことが明らかとなった。次に、半導体チューブを共鳴励起、および、近共鳴励起した場合の吸収変化スペクトルが示され、光励起による半導体チューブの吸収減少が、主として光シュタルク効果によるものであることが明らかにされた。これまでの研究では、この吸収減少は吸収飽和によるものとされてきたが、本研究において、光シュタルク効果が超高速の吸収変化を支配していることが初めて実証された。また、半導体チューブで実励起された励起子やキャリアがいずれも金属チューブに移動することによって緩和すること、および、励起子はキャリアに比べてより高速に緩和することが明らかとなった。

第3章では、最初に、本研究で対象とするモット絶縁体（ハロゲン架橋ニッケル錯体、一次元銅酸化物）の結晶構造と電子構造、非線形光学応答に関するこれまでの研究が述べられ、それを踏まえた本研究の目的が記されている。その後、本研究で開発された 20

フェムト秒の時間分解能を持つポンププローブ分光系の詳細が述べられている。次に、一次元モット絶縁体の二光子吸収スペクトルの物質依存性が示され、励起子効果が強い場合は、奇の対称性を持つ励起子と縮退した偶の対称性を持つ励起子への先鋭な二光子吸収が観測され、対応する $\chi^{(3)}$ の値が増大することが明らかにされた。一方、励起子効果が弱い場合は、二光子吸収の線幅は増大し $\chi^{(3)}$ も減少する。また、二次元モット絶縁体では、スピン電荷結合を通して奇と偶の励起状態の縮退が解け、一次元系に比べ $\chi^{(3)}$ が減少することが示された。最後に、ハロゲン架橋ニッケル錯体の反射スペクトルの時間変化が議論され、励起子は約 1 ピコ秒の時定数で高速に緩和するのに対し、解離したキャリアは一次元鎖上のランダムウォークを経て 10 ピコ秒程度の時間スケールで緩和することが示された。これらの結果から、励起子効果が光励起状態の緩和の高速化にも重要であることが結論された。

以上のように、本論文では、単層カーボンナノチューブおよび一次元モット絶縁体においてバンド端領域の非線形光学応答の性質が詳細に調べられ、非線形光学応答の性能指数が評価されるとともに、その起源が明らかにされた。また非線形感受率の増強と緩和の高速化のいずれにおいても、励起子効果を増大させることが重要であることが実証された。

なお、本論文第 2 章は、松本真二、岸田英夫、岡本博、岩佐義宏、竹延大志、白石誠司、阿多誠文、下田英夫、Otto Zhou 各氏との共同研究、第 3 章は、桑原円佳、岸田英夫、岡本博、真子隆志、川崎雅司、十倉好紀、澤彰仁、宮坂茂樹、小野瀬佳文各氏との共同研究によるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上から、本論文は、一次元電子系の非線形光学応答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と考えられ、博士（科学）の学位を授与できると認める。