

論文審査の結果の要旨

氏名 安川 敬三

擬一次元ハロゲン架橋白金錯体(Pt-X, X=Br, Cl, I)は、電子格子相互作用が非常に強い、典型的な一次元物質であることが知られている。一般に一次元金属は、電子格子相互作用に対して不安定であり、格子歪み(パイエルス歪み)を起こす結果、その基底状態は、電荷密度波(CDW)状態となっている。このような物質を光励起すると、自己束縛励起子(STE)、ポーラロン、ソリトンなどの準安定な励起状態が生成され、その緩和現象が発現する。一次元であるため理論的考察を加えるのにも有利な Pt-X は、準安定励起状態からの緩和過程のダイナミクスを研究するための格好のモデル物質である。

論文提出者は、スペクトル幅の広いフェムト秒パルスで生成された核波束の緩和過程のダイナミクスを、時間分解発光分光測定によって調べることを主目的としている。本研究では、特に熱揺らぎのない環境下での核波束の運動を調べるために、試料を低温(~4 K)に保った測定に重きを置いている。また、Pt-X は、ハロゲンの種類を変えることによって電子格子相互作用の強さを変化させることができるので、電子格子相互作用と緩和過程のダイナミクスの関係を系統的に調べている。

本論文は全5章からなる。第1章は序論であり、研究の背景と本論文の構成をまとめている。

第2章では、光と物質の相互作用の一般論から説き起こし、励起状態からの緩和過程の次元依存性に関する連続体モデルを用いた議論、さらに Pt-X に関する基礎物性や研究の経緯を概説した後、上記の研究目的について述べている。

第3章では本研究で用いた周波数アップコンバージョン法による時間分解発光分光についてまとめている。Pt-X の STE からの発光は赤外領域であるが、和周波光を発生させることにより、感度の高い検出器を利用できる可視光領域の信号に変換できる。発光とゲート光の間の遅延時間を変えながら測定することにより、発光の時間発展を高い分解能で測定できる。

第4章は本研究の中核であり、実験結果とその解析および考察についてまとめている。4-1節では、まず4 Kにおける Pt-Br の 790 nm 励起による超高速時間分解発光測定の結果について報告している。STE の寿命の温度変化を長時間スケールで測定し、熱活性化モデルを仮定して、無輻射過程のポテンシャル障壁を 99 ± 10 meV と見積もっている。また、低温での寿命が 13 ps であり、室温での寿命 5.9 ps より長いことを見出した。さらに、短時間領域で発光の時間発展を測定し、低温での振動構造は概して室温よりも多く、かつ複雑な時間発展を示すことを観測した。発光の時間発展をフーリエ変換した結果、3.4 THz 付近の STE の対称伸縮モードに加えて、0.7 THz 付近に低周波モードが存在することを初めて見出した。結果の解析には共鳴二次散乱理論を採用した。スペクトル関数として2つのモードを仮定することにより、発光の複雑な時間発展をほぼ再現す

ることに成功した。核波束のダイナミクスは、配位座標空間での運動を 2 次元面に射影してできるリサージュ図形で説明し、発光の複雑な時間発展との対応付けにも成功した。

4-2 節では、低温での Pt-Cl の 395 nm 励起での実験について述べている。発光の時間発展は、790 nm 励起の Pt-Br の結果ほど複雑ではないものの、Pt-Cl でも振動成分が 2 モードあることを見出し、同様の理論で実験結果を再現することに成功した。また、時間発展の様子が違うことは、核波束が異なるリサージュ図形を描くことにより説明できるとしている。

4-3 節では、低温と室温における Pt-I の測定結果について述べている。発光の時間発展に振動構造が観測され、STE の振動数を 2.8 THz と決定できた。この値は、過渡吸収や過渡反射測定から評価した値と異なるが、励起状態からの発光測定に基づく結果であるので、励起状態の核波束の振動数としてより妥当な値であると主張している。

第 5 章で本研究のまとめを述べると共に、今後の課題を展望している。Pt-X の STE の対称伸縮モードの周波数を、ハロゲンの種類を変えることによる系統的な発光測定によって決定した。対称伸縮モードの励起状態(STE)と基底状態の振動数を比べると、電子格子相互作用が弱いほど振動数の違いが小さい、すなわち、ハロゲンによるバイエルス歪みが大きいほど励起状態の振動数の減少が大きいことを示した。

本研究で得られた一連の成果は、光物性物理学の新しい知見として高く評価できる。

なお、本論文の主要部分は指導教員らとの共同研究であるが、実験の遂行とデータの解析のいずれにおいても論文提出者が主体となって行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

したがって、審査委員全員一致で博士(理学)の学位を授与できると認める。