

論文の審査の結果の要旨

氏名 小山剛史

固体中で光励起に引き続いて生じる局所的な構造変化のダイナミクスは、光誘起構造相転移や固相光化学反応の初期過程の理解にとって重要である。本論文は、アルカリハライド中の F 中心（ハロゲン空格子点に電子が一つ束縛された状態）を局所的な格子振動と電子励起状態との相互作用と緩和ダイナミクスを調べるモデル系として捉え、その核波束ダイナミクスを調べたものである。up-conversion 法による時間分解発光測定から、F 中心における核波束振動を観測することに初めて成功し、緩和励起状態における相互作用フォノンモードを同定した。さらに、光励起初期状態から 2s-2p 準位交差を経て緩和励起状態へと遷移する様子を実時間領域で明らかにした。

一般に、光誘起相転移や光化学反応の初期過程は準位交差を持つ複雑なポテンシャル面上を状態が遷移していくと考えられている。本論文は準位交差がある場合の電子格子緩和ダイナミクスを調べる方法論も提示している。

本論文は 6 章からなる。第 1 章は序論であり、核波束ダイナミクスの研究背景が、光化学反応や光誘起相転移に関連して概説されている。第 2 章は、核波束の描像、相互作用モード、共鳴二次放出といった基礎的事項、アルカリハライド F 中心とその吸収および発光スペクトルが概説されている。さらに、ラマン散乱や定常発光測定により明らかにされている基底状態での相互作用フォノンモード、2s-2p 準位交差について、基礎パラメータとともに総括されている。また、先行研究であるポンププローブ分光法による核波束振動の観測実験と対比して、緩和励起状態を直接反映する時間分解発光測定の優位性が述べられている。本章の最後で、未解明な問題として励起状態の核波束ダイナミクス、2s-2p 準位交差における緩和ダイナミクス、赤外準位交差が列挙され、本論文で取り組む課題としてまとめられている。

第 3 章は実験技術に関する記述であり、試料、レーザー光源、非同軸パラメトリック光増幅器、及び up-conversion 法による時間分解発光測定の詳細が述べられている。

第 4 章は、本論文の中核をなす実験結果と解析である。イオン半径の異なる 4 つの試料 KI, KBr, KCl, RbCl の F 中心について、核波束振動の観測結果が示され、フーリエ解析から各系での緩和励起状態における相互作用モードが明らかにされた。それぞれの結果はフォノン状態密度と励起状態の電子波動関数の空間的な広がりによって解釈されている。例えば KBr:F では、基底状態は局在モードと強く結合することがラマン散乱から知られていたが本論文により緩和励起状態はバルクフォノンの LA, LO モードとの結合が強いことが示され、波動関数の広がりによって結合する振動モードが変化することが明らかにされた。局在モードが存在しない RbCl:F では共鳴ラマン散乱から 3p 状態は波数の小さい Γ 点の LO モー

ドとの結合が強いことが知られていたが、本論文により緩和励起状態は X 点近傍の LO モードとの結合が強いことが示された。この結果から、緩和励起状態の波動関数の広がりも 3p 状態より小さいことが示されている。

第 5 章では、観測された発光の時間発展について、フォノン状態密度と時間依存するフランクコンドンエネルギーを考慮した解析を行っている。これより 2s,2p 準位交差に伴う 2s-like 状態から 2p-like 状態への非断熱遷移確率を求め、KI, KBr, KCl でそれぞれ 0.05, 0.10, 0.05 と小さな値となることが示された。このことは、2p 状態に光励起された電子の大半はエネルギーの低い 2s-like な緩和励起状態へと遷移することを意味する。また KCl では、緩和励起状態の発光スペクトル形状解析から赤外準位交差の存在を示唆する結果が得られている。

第 6 章は総括である。従来の局在電子格子系のダイナミクスに対する理論的取り扱い、基底状態と励起状態で相互作用する格子振動が等しい（線形電子格子相互作用）条件が用いられることが多かった。本論文は、F 中心を例としてこの条件が成り立たないことを実験的に示しており、線形電子格子相互作用を越えた理論への要請を迫るものであることが述べられている。

以上、本論文ではアルカリハライド F 中心を対象として、電子励起状態の相互作用フォノンモード、電子格子緩和ダイナミクスを明らかにしたものであり、格子変形を強く伴う光誘起構造相転移や光化学反応の初期過程を解明する上で基礎となる知見を提供しており、光物性物理学への貢献が認められる。

尚、本論文は指導教員らとの共同研究に基づくものであるが、論文提出者が自ら主体となっていたものであり、その寄与は十分であると判断する。

以上のことから、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。