

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	近赤外極限的短パルス光源の開発と低次元有機電荷移動錯体における光誘起相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	松原圭孝
Author(English)	Yoshitaka Matsubara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9398号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:腰原 伸也,沖本 洋一,八島 正知,安藤 慎治,森 健彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9398号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	松原 圭孝		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	腰原 伸也	理工学研究科 教授	審査員	森 健彦	理工学研究科 教授
	審査員	沖本 洋一	理工学研究科 准教授			
		八島 正知	理工学研究科 教授			
		安藤 慎治	理工学研究科 教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「近赤外極短パルス光源の開発と低次元有機電荷移動錯体における光誘起相転移の研究」と題し、全体で九つの章と総括から構成されている。

まず第一章「序論」では、シリコンを代表とする半導体の加工技術とそれに基づく電気信号処理速度が限界に近づき、それに代わる新たな情報処理技術として光と物質の相互作用を利用した光スイッチングが注目を集めていること、並びにその光スイッチング用材料としての光誘起相転移系物質の登場を紹介している。

第二章では、光励起をきっかけとしてマクロな物性が変化する現象である光誘起相転移が、強い電子間相互作用や電子格子相互作用のはたらく強相関系物質、特に低次元構造を持った有機電荷移動錯体において多く発見されている現象であることと、その特徴を紹介している。

第三章では、本研究で取り扱う有機電荷移動錯体 (EDO-TTF)₂PF₆ (EDO-TTF: ethylenedioxy-tetrathiafulvalene) について紹介を行っている。特に(1)電子供与性の EDO-TTF 分子と PF₆ アニオンから構成される分離積層型の有機伝導体であり、結晶中では平面状の EDO-TTF はπ軌道を介して積層し、電気伝導を担うバンドは一次元的な電子状態となっていること、(2)280 K より高温では温度依存性の小さな金属的高伝導度状態を示すのに対し、これより低温では、電子間相互作用と電子格子相互作用によって EDO-TTF 四量体上にホールが局在し、陽イオン分子(+1)と中性の分子(0)が(0,+1,+1,0) (以後(0110)と略記) のように並んだ電荷秩序型絶縁体となること、という2つの特徴に中心を置いた紹介となっている。

第四章では、このように特異な電荷配列をもつ(EDO-TTF)₂PF₆ の絶縁体相に対して光照射を行うと、(0110)から(1010)という電荷配列パターンの変化にともない光学定数が劇的に変化する光誘起相転移が報告されていることを紹介している。一方でこれらの従前の報告は 100 fs 程度のパルス幅のチタンサファイアレーザーを利用して研究がなされてきたため、光誘起相の生成過程や分子内振動のダイナミクスを観測するには不充分であったことも指摘している。そしてこの問題が本論文の研究を行った主要な動機となっていることを説明している。

第五章では、100 fs を十分上回る時間分解能を持って相転移ダイナミクス研究を実施するために必要不可欠な、パルス幅 10 fs 程度の超短パルスレーザー光源について紹介している。特に、(1)希ガスを封入した中空ファイバーによる広帯域化と(2)チャープミラーを用いた分散補償によるレーザーパルスの圧縮方法に重点をおいて紹介している。本論文提案の方法は他の短パルス発生方法と比較して非常にコンパクトかつ簡便な手法となっていることも示されている。このため本研究で開発した手法と、光誘起相転移の初期過程観測への応用事例の確立は、取扱い容易な超高速固体分光研究手法開発として重要なステップであることも述べている。

第六章では、第五章で紹介した方法を用いてパルス幅を中心光波長の電場がわずか 4.5 回振動するに過ぎない時間幅である 12 fs まで圧縮することに成功していると報告し、このレーザーパルスを用いた(EDO-TTF)₂PF₆ の反射率変化とそのダイナミクス測定結果を報告している。反射率の変化は、光励起直後の急激な変化とその後の数十フェムト秒の緩やかな変化から成っており、光誘起相の生成時間が 40 fs であることを初めて明らかにしている。光誘起相の生成時間が純粋な電荷移動によって決まる場合と比べて長く、純粋な電荷移動過程ではなく光励起にともなう構造変化が光誘起相の生成時間を決定していることも示唆している。また、反射率変化の時間プロファイルにおいて、負の遅延時間領域でも信号が観測された。この信号は反射率変化ではなく、励起状態のコヒーレンスが三次の非線形過程によって現れたものであることが示されている。

第七章では、第六章で観測された負時間の信号から明らかとなったコヒーレンスを利用して、2パルス励起による光誘起相転移のコヒーレント制御を初めて報告している。レーザーパルスと励起状態のコヒーレンスが同位相と反対位相の反射率変化を比較すると、同位相の方が大きく反射率が変化しており、200 fs における反射率の変化量から 17%の光誘起相がコヒーレントに制御されることを明らかにしている。

第八章、第九章では、赤外域までの短パルスレーザーを用いて、光誘起中性・イオン性相転移に伴う、分子振動変化を観測し、従来見過ごされてきた、過度中性化相とも呼べる新しい状態 (隠れた物質相) を初めて発見したことを報告している。

最終章「総括」では本論文の全体の総括を行っている。

以上のように、本論文では新しく開発した 10fs 超高速レーザーとそれを応用した新しい固体分光技法を用いて、有機固体における光誘起相転移の初期過程の解明と、コヒーレント制御の実現を達成したものであり、今後の関連分野に大きな影響をもたらすものと期待され、博士（理学）に十分価する論文であるとする事で、審査員の意見は一致した。