

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | 時間分解非線形光学分光から見た水素結合型有機強誘電体の光励起ダイナミクスの研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 馬ノ段月果 |
| Author(English) | Tsugumi Umanodan |
| 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11073号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沖本 洋一,腰原 伸也,大島 康裕,八島 正知,植草 秀裕 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11073号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 論文要旨 |
| Type(English) | Summary |

論文要旨

THESIS SUMMARY

| | | | | | |
|--|-------------|----------|---|-----------------|--------|
| 系・コース： Department of, Graduate major in | 化学 エネルギー | 系 コース | 申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested | 博士 Doctor of | (理学) |
| 学生氏名： Student's Name | 馬ノ段 月果 | | 指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) | 沖本洋一 准教授 | |
| | | | 指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) | 腰原伸也 教授 | |

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、近年新規合成されている水素結合を起源とする強誘電体共結晶試料に対して、フェムト秒パルスレーザー光を用いて強誘電性の高速ダイナミクスを調べ、光による強誘電相制御の可能性に関する研究をまとめたものである。本論文は「時間分解非線形光学分光から見た水素結合型有機強誘電体の光励起ダイナミクスの研究」と題し、全7章で構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的について述べている。まず強誘電体材料の物性研究の重要性について、材料開発および産業界での応用という2つの観点から記述している。そして本論文で研究対象とした、近年産総研の堀内らによって合成されているプロトンドナーとアクセプターの二種の分子から成る有機物強誘電体群の強誘電体材料における重要性を述べている。更に本研究で重要な役割を果たしているフェムト秒パルスレーザー光と第二次高調波発生 (SHG) の詳細について説明しつつ、フェムト秒の時間スケールでの線形・非線形分光測定の意義と本研究の目的および各章の概要について記している。

第2章では、本研究で行ったフェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光に関する具体的な測定手法について説明している。加えて、この手法を用いた線形・非線形分光測定により、試料の光励起状態について、分光学的に、何が、どのような時間スケールで分かるのかを詳述している。

第3章では、秩序無秩序型に分類される有機強誘電体 Hdppz-Hca と H66dmbp-Hca 共結晶の強誘電特性などの基礎物性について述べ、これら2種類の共結晶を構成するプロトンドナーの Hca 分子の分子内 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 遷移を励起した場合に SH 光強度がどのように変化したのかを報告している。その結果、試料表面が均一な Hdppz-Hca では $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移で SH 光強度が瞬間的に減少するのに対し、単結晶試料であるが分極ドメイン構造を持つ H66dmbp-Hca では、光照射する試料の場所によって瞬間的に SH 光強度が増える場所と減る場所があることを見出した。更に後者の系で SH 光強度の増大が観測された測定点において、外部から直流電場 ($\sim 1 \text{ kV/cm}$) を加えてから再び分子内遷移による SH 光強度変化を測定したところ、強度変化が減少に転じることを発見した。これらの結果は、観測された光誘起 SH 光強度変化が試料の非線形感受率の変化や一時的な加熱効果で起きているのではなく、光照射による分子内遷移が試料表面の分極ドメイン構造に変化を起こしていることを実験的に示したものであり、強誘電体共結晶における新しい光照射による分極ドメイン制御を示すものである。

第4章では、Hdppz-Hca 結晶における分子内遷移による SH 光強度変化の緩和過程を、サブピコ秒～マイクロ秒の幅広い時間スケールで観測した。更に時間分解赤外振動分光測定を行い、Hca 分子の分子振動スペクトル変化を観測し、励起分子の電子状態変化の緩和過程を追跡した。その結果、SH 光強度変化と分子振動スペクトル変化の緩和が光励起後マイクロ秒の時間スケールに渡ること、緩和過程がそれぞれ異なることを見出し、光励起による強誘電性および電子状態の変化は独立の緩和過程を経ていることが明らかとなった。

第5章では、テラヘルツ (遠赤外) パルス・中赤外パルス印加による SH 光強度変化の実験結果について報告している。特にプロトンの変位を伴う C-O 伸縮振動モードに対し、光電場振動が制御された中赤外フェムト秒パルス光を用いて共鳴励起した結果、最高で 18% もの SH 光強度の増大を見出した。更に半古典的解析を行った結果、光パルス印加により C-O 伸縮振動モードの共鳴吸収が起き、原子変位が一時的に平衡点からシフトすることが分かった。この原子変位が SH 光強度変化の時間発展にスケールすることから、観測された SH 光強度増大の起源は、中赤外光パルスの時間幅内でのプロトンを含む分子の動的シフトが原因であることが明らかとなった。

第6章では、第3章～第5章で扱った秩序無秩序型強誘電体とは強誘電性の発現機構が異なる、変位型強誘電体 Phz-H2ca 共結晶の基礎物性について詳述し、この系に対し、第3章と同じく光照射で分子内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移を起こしたときの SH 光強度変化の時間発展を報告している。その結果、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移で SH 光強度が瞬間的に減少したのち、時間経過とともにさらに減少しつづけ、光励起 20 ps 後では SH 光強度がおおよそ 80% 減少することを見出した。この系では Hdppz-Hca とは異なり、およそ 6 ps の時定数で分子内遷移により瞬間的に生成した分極ドメインがドミノ的に増殖していくという新しい強誘電体ダイナミクスを明らかにした。

第7章では、前章までを総括し、本研究の位置付け及び将来展望について述べている。

以上より、本研究では最先端レーザー光源を駆使して水素結合型有機強誘電体の光励起ダイナミクスをフェムト秒スケールで明らかにすることに成功し、強誘電体としての本系の持つ新しい特長を明らかにすることができた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

| | | | | | |
|--|-------------|----------|---|-----------------|--------|
| 系・コース： Department of, Graduate major in | 化学 エネルギー | 系 コース | 申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested | 博士 Doctor of | (理学) |
| 学生氏名： Student's Name | 馬ノ段 月果 | | 指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) | 沖本洋一 准教授 | |
| | | | 指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) | 腰原伸也 教授 | |

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Proton-mediated organic ferroelectrics composed of proton donors and acceptors which have been newly synthesized in the past decade exhibit excellent ferroelectricity such as high transition temperature, large spontaneous polarization, etc. In this thesis, I describe some results concerning the time-resolved second harmonic generation (SHG) spectroscopy using various femtosecond laser pulses and discuss the nature of the photo-excited state of the ferroelectric state as well as a possibility of the photo-control of the proton-mediated ferroelectrics.

The target materials are supramolecular ferroelectric cocrystals, 2,3-di(2-pyridinyl)pyrazinium chloranilate (Hdppz-Hca) and 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridium chloranilate (H66dmbp-Hca). In those cocrystals, protons are localized between the donor (Hca) and acceptor (Hdppz or H66dmbp) molecules and when the protons show long range ordering, the inversion symmetry of the crystals is broken and the resultant ferroelectric state appears. Irradiation of a visible pulse causing an intramolecular transition ($\pi\text{-}\pi^*$) of the Hca molecule suppressed the SH intensity in Hdppz-Hca, while how the SH intensity changes depends on the position of the illuminated spot on the sample surface in H66dmbp-Hca. Compared with the theoretical work based on DFT calculation, these results indicate that the observed SH change occurs because the $\pi\text{-}\pi^*$ excitation causes ultrafast ferroelectric domain reversal, which can be viewed as a novel technique of controlling domain structures in ferroelectrics.

Next, I irradiated Hdppz-Hca with a mid-infrared pulse peaking at about 40 THz having stable carrier-envelope phase. This pulse can excite the molecular vibration (C-O stretching mode) accompanied with a conspicuous proton displacement. With the pulse, the SH intensity was nonlinearly enhanced by about 18%, and a semi-classical analysis of the proton dynamics revealed that the equilibrium point of the proton shifted from an original position to a new metastable position during the mid-infrared pulse, which brings about the averaged enhancement in SH intensity.

In summary, I investigated ultrafast nonlinear responses of the proton-mediated organic cocrystals using various femtosecond laser pulses which can excite the intramolecular transition and the molecular vibration, and could not only reveal the microscopic origin but also demonstrate several examples of controlling the ferroelectric properties by light.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).