

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)	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		馬ノ段月果		
			氏名	職名			
論文審査 審査員	主査		沖本 洋一	准教授	植草 秀裕	准教授	
	審査員		大島 康裕	教授			
				腰原 伸也	教授		
				八島 正知	教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、近年新規に合成されている水素結合を起源とする強誘電体の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的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。強誘電体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つの観点から述べた後、近年掘り内らによって合成されたプロトンドナーとプロトンアクセプターの二種の分子から構成される有機強誘電体材料の重要性を述べている。更に本研究で重要なツールとなるフェムト秒パルスレーザー光と本研究で重要な役割を果たす二次高調波発生 (SHG) 法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および非線形分光測定の意味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 SHG 分光に関する具体的な測定手法について述べた後、それを用いた線形および非線形分光測定によって分光学的に何がどう時間スケールで分かるのかを光パルスの波長によって分類し詳述している。

第3章では、本章で研究対象とした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を含む基礎物性について詳述し、これら2種類の共結晶を構成する Hca 分子の分子内( $\pi \rightarrow \pi^*$ )遷移を励起した場合の SHG 強度の時間変化を報告している。その結果、試料表面が均一ドメインである Hdppz-Hca では  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移で SHG 強度が時間分解能以内に減少するのに対し、単結晶試料である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時間分解能以内に SHG 強度が増える場所と減る場所があることを見出した。更に後者の場合には、SHG 強度の増大が観測された測定点において、外部から電界 ( $\sim 1 \text{ kV/cm}$ ) を加えてから再び分子内遷移による SHG 強度変化を測定したところ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 SHG 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の変化を起こしていることを端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の例を提示したものと見える。

第4章と第5章では、Hdppz-Hca 結晶における分子内遷移にともなう分子振動スペクトル変化 (4章)、およびテラヘルツ (遠赤外) パルスおよび中赤外パルス印加による SHG 強度変化 (5章) の実験結果について報告している。特に第5章では、4章で明らかにした、プロトンの大きな変位を伴う系の C-O 伸縮振動モードに対し、光電場振動を一定に保持した中赤外フェムト秒パルスを用いて共鳴励起した結果、最高で 18% の SHG 強度の増大を見出している。更に半古典的解析により、光パルス印加により C-O 伸縮振動モードは共鳴吸収により原子変位が一時的に平衡点からシフトしていることがわかった。また、その原子変位は SHG 変化の時間プロファイルにスケールしていることから、観測された SHG 増大の起源は、照射した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と結論した。

第6章では、第3章～第5章で取り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-Hca 共結晶の強誘電特性を含む基礎物性について詳述し、この系に対し、第3章と同じく光励起で分子内  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移を起こしたときの SHG 強度変化時間依存性を報告している。その結果、 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移で SHG 強度が時間分解能以内に減少したのち、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 SHG 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ニックに増殖していくという新しい強誘電性のダイナミクスを明らかにしている。

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。

総括するに、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したものである。以上の成果は、理學上貢献するところが大きく、よって本論文は、博士 (理学) 論文として十分に価値があるものと認める。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。