

## ハイパーレイリー散乱法による光励起状態の超分子分極率評価

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 原田, 篤 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/1535">http://hdl.handle.net/10297/1535</a>

氏名・(本籍)	原 田 篤 (大分県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 182 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学
学位論文題目	ハイパーレイリー散乱法による光励起状態の超分子分極率 評価

論文審査委員	(委員長)				
	教授	田 部 道 晴	教授	長 村 利 彦	
	教授	中 西 洋 一 郎	助教授	杉 原 興 浩	

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、マルチメディアという言葉にみられるようにメディア環境の高度化が図られている。将来的な放送・通信メディアでは双方向機能や利用の自由度が増したインタラクティブなネットワーク環境が構築されることも想定される。そのような環境下では扱われる情報量は現在の通信に比べ格段に多くなることが考えられる。現在の情報通信システムでは信号の処理は電気、信号の伝送は主として光で行っている。電線を通して電気信号を送るのと比べて光ファイバーで光信号を送る方が一度に送信できる情報量は比較にならないほど多い。もし、信号の処理部分も光で行うことができるならばさらに多くの情報が一度に処理できることになるであろう。これらの基礎となる現象の1つとして非線形光学効果が注目され、超高速有機非線形光学材料の研究が盛んに行われている。非線形光学特性を光でコントロールすることができれば超高速応答、低パワーなどの効果が期待できる。

有機材料の2次非線形光学特性の定量的評価方法として溶液中で超分子分極率を直接求める方法として本研究では、最近開発されたハイパーレイリー散乱法(HRS法)を用いる。有機材料の電子状態を光で変化させて励起状態からの非線形光学効果を利用するために、通常のHRS計測系に励起用の光学系を加えることにより励起状態への遷移に伴うHRSの強度変化を観測することを目的とした。このような励起状態分子の超分子分極率の評価法は未だ報告例が無い。本研究では基底状態の超分子分極率の決定のみならず、励起状態分子の超分子分極率の決定をも視野に入れ測定精度を向上させるために種々の試みを行った。また分子制御を目指してさらに、そのダイナミクスについても研究を行った。

第2章では、本研究で使用するHRS散乱法を用いた測定系の構成とその検証を行った。光励起状態での測定にあたって様々な問題点について明らかにし、改善を行った。P-ニトロアニリンのメタノール溶液を用いた測定において他の方法(電場誘起第二高調波発振法)で求められている超分子分極率 $\beta$ の値と良い一致を見た。

第3章では、励起状態の超分子分極率 $\beta_{ex}$ を求めるために連続発振アルゴンイオンレーザーを用いて試料を励起し、そこで観測される現象について考察を行った。この結果、光励起下においてHRS光強度が増加することを確認した。また蛍光やラマン散乱の影響等の検証もを行い、HRS光強度の増加が励起状態にある分子の寄与に起因することを明らかにした。

第4章では、測定精度と感度を更に上げるためデュアル計測系を構成した。前章までの測定系では溶媒としてメタノールを用いてきたが、より低極性の溶媒を用いた場合高パワーでは、プローブ光であるレーザーパルスにより誘電破壊が起きることが明らかとなった。将来的にこの方法で有機非線形化合物のスクリーニングを行う場合、この測定系を様々な溶媒に対して用いなければならないことは必至である。溶媒の種類によっては比較的低パワーのプローブ光強度でないと測定できないものも存在する。測定に用いられる溶媒の種類が増えることは種々の有機化合物の超分子分極率を決定する時に大きな利点となる。そこで低パワーのプローブ光強度でも観測できるようにデュアル計測系を構成し、その性能評価を行った。その結果シグナル/ノイズ比の改善を達成しシングル測定系では測定できなかった1,4-ジオキサンなどの溶媒中でも測定が可能になった。

第5章では、励起光として波長可変ナノ秒パルスレーザーを用いて観測を行った。連続発振レーザーを用いた測定と同様に観測されるHRS光強度は励起状態で増加することを確認した。連続発振レーザー励起では問題にならなかったようなパルス励起時の蛍光やラマン散乱などがHRSに混じり同時に観測された。そこで時間差をつけて測定を行うという改善策を提示し有効であることを示した。この結果不必要なシグナルである蛍光やラマン散乱からのシグナルとHRSシグナルを分離し、励起状態の超分子分極率の見積もりを行った。その結果ポンプ光とプローブ光の時間差が17nsの時、超分子分極率が約6倍増加していることが分かった。

第6章では、励起HRS測定のダイナミクスに関する知見を得るために、前章でおこなった測定に対しさらに光学系の改良を加え時間分割で励起HRS光強度変化を測定した。プローブ光のパルス幅(約9ns)から約30ns領域にわたってHRS光強度変化を観測しHRS光の時間的な減少を観測した。この結果から励起寿命を見積もることができ9.3nsという励起寿命を得た。この寿命から励起直後の超分子分極率 $\beta_{ex}$ が算出でき基底状態に比べ約60倍増加していることが分かった、この励起寿命はプローブ光であるレーザーのパルス幅に近いことから、さらにフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定システムによる観測も併せて行った。

第7章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果と展望について述べる。

## 論文審査結果の要旨

本論文では将来の超高速全光情報処理の基礎として非線形光学効果の光制御に着目し、基底状態及び励起状態での有機材料の二次非線形光学特性の定量的評価方法を確立することを目的とした。

第1章では、本研究の背景、ハイパーレイリー散乱(HRS)法の原理などについて述べ、本研究の目的と意義を示した。

第2章では、通常のHRS測定系の構成と基底状態での検証を行い、さらに光励起状態でのHRS測定にあたっての様々な問題点を明らかにし、その解決策を示した。

第3章では、励起状態における超分子分極率を求めるために連続発振アルゴンイオンレーザーを用いてパラニトロアニリン(pNA)のメタノール溶液を励起した。その結果、pNAの光励起によりHRS光強度が増加することを確認した。

第4章では、測定精度と感度を更に上げるため基底状態及び励起状態で、あるいは試料溶液と溶媒とを同時測定できるデュアルHRS計測系を構成した。この方法により光励起状態での測定精度を2倍以上改善した。また、低極性溶媒中は、高パワーのプロブレーザーパルスにより誘電破壊が起きるが、デュアル計測系により低プロブ光強度でHRS計測可能となり、ジオキサン中などで超分子分極率を評価できることを示した。

第5章では、励起光として波長可変ナノ秒パルスレーザーで用いる系について述べた。パルス励起時の蛍光やラマン散乱などが、HRS光に妨害信号として同時に観測されるが、励起光とプロブ光との間に時間差をつけることにより、HRS光を選択的に観測できることを示した。その結果、pNAのHRS光強度がパルス光励起状態で増加することを確認した。

第6章では、さらに励起HRS信号のダイナミクスに関する知見を得るために、時間分割HRS測定系を構成した。プロブ光のパルス幅から約30nsの領域において、HRS光強度の時間依存性を明らかにした。この結果から励起直後のpNAの超分子分極率を算出し、基底状態に比べ約60倍増加していることを示した。このような励起状態での超分子分極率の増強機構を論じた。

第7章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果と展望について述べた。

以上のように、本論文は溶液中で励起超所帯の超分子分極率を定量的に評価する方法を初めて開発し、測定精度の向上を行い、そのダイナミクスについても明らかにした。基底状態に比べ励起状態ではpNAの超分子分極率が著しく増加することを示すなど顕著な成果をあげた。このような成果は光による電子状態の超高速変化に基づく新規光機能材料開発などに関し工学上の寄与が大きい。よって本論文は博士(工学)の学位を授与するに充分値すると結論された。