

有機低分子のフェムト秒時間域 3次非線形光学応答に関する研究

学位論文内容の要旨

近年のフェムト秒パルスレーザー技術の発展によって、超高繰り返し短パルス列発生が可能となってきた。このため超高速全光素子、およびそれを用いた超高速光通信や情報処理が期待されている。このような素子を実現するためには、光学的非線形性の利用が必要であるが、これについては解決すべき多くの問題が残されている。すなわち、素子材料として、低パワーでの駆動可能性、超高速スイッチング性、吸収ロスがないといった条件を満たす必要があるが、現在の段階では、そのような理想的な材料が見つかったとはいえない。

そのような非線形光学素子材料として注目されているもののひとつに、有機材料がある。有機材料は、非局在 π 電子系を有するものが多く、光に対して電子雲の歪みを生じやすいことから、応答の速い大きな非線形特性を持つ可能性がある。また、有機材料は無限の原子の組み合わせがあり、理想に近い材料を設計することができるという特徴も持つ。

そこで、本研究の目的は、非線形材料として有機低分子材料に着目し、これらのフェムト秒時間域での3次非線形光学応答特性を精確に評価すること、ならびにその結果から導かれるフェムト秒非共鳴域での3次非線形感受率の一般則を実験的に導くことである。特に前者に関しては、3次非線形光学応答を測定する際問題となるフェムト秒光パルスの伝播効果に注目し、その効果の時間分解3次非線形応答測定への影響を明らかにすることである。

本論文は8章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べる。

第2章では、最初に非線形分極と非線形感受率とについて述べ、量子力学的計算により得られる非共鳴域における電子応答の2次と3次の非線形感受率の関係、3次非線形感受率と永久双極子モーメント差との関係を説明する。つづいて3次非線形光学応答を表す式の導出、ならびに3次非線形光学応答の発生メカニズムに関する記述を行なう。また、本研究の中心課題であるフェムト秒時間域での3次非線形光学測定における従来からの問題点について述べる。

第3章では、まず、時間分解測定の基本となるポンプ・プローブ法について説明する。つづいて、この方法を応用し、本研究で用いたフェムト秒時間域非線形光学応答特性の評価法である、時間分解縮退4光波混合分光法ならびにヘテロダイン方式時間分解干渉分光法に関して述べる。

第4章では、本論文の実験のために試作した2つのフェムト秒時間域分光装置である、時間分解縮退4光波混合分光装置ならびにヘテロダイン方式時間分解干渉分光装置について説明する。ここでは、前者の光源である衝突パルスモード同期色素レーザーおよび半導体レーザー励起 YLF レーザー 2 通倍光励起色素増幅器について、また後者の光源であるモード同期チタニウムサファイアレーザーについて述べる。さらに、フェムト秒光パルスの特徴づけるパルス幅とスペクトルの測定についても説明する。

第5章では、まず、本研究で用いた低分子有機非線形光学材料 1-(3-thienyl)-3-(4-chlorophenyl) propene-1-one (TCPP)、6-propionyl-2-dimethylaminonaphthalene (PRODAN)、2-anilino naphthalene-6-sulfonic acid (2, 6-ANS)、4-(N, N-diethylamino)- β -nitrostyrene (DEANST) に関する非線形光学応答測定結果について述べる。つづいて、これらの測定により本研究で初めて実験的に明らかとなった永久双極子モーメント差と3次非線形感受率との関係について述べる。さらに、TCPP 結晶に対して非共鳴域での電子応答の2次と3次の非線形感受率の間に一定の関係があることを実証する。これらの実験的結果をもとにして、フェムト秒非共鳴域での3次非線形感受率の一般則について論ずる。

第6章では、群速度分散の時間分解縮退4光波混合分光信号への効果を詳しく調べるために、伝播とともに変化していくパルス波形、周波数チャープを考慮して行なった計算機解析について述べる。まず、フェムト秒時間域の応答を決定する際に問題となる物質の群速度分散効果について説明し、従来の解析とは異なり、本論文で新たにこの効果を考慮した時間分解4光波混合分光信号の表式の導出を行なう。時間分解縮退4光波混合分光信号は、電子分極成分、核の運動による分極成分、核の運動によるコヒーレントカップリング成分（ポンプパルスとプローブパルスによってできる回折格子により回折されるポンプパルスの効果）に大きく分けられるが、本論文の計算機解析結果は、それら各成分への群速度分散の効果が異なっていることを初めて明らかにしている。この各成分への効果の違いが、全体として時間分解縮退4光波混合分光信号の時間発展の違いとして現れる。特に、電子応答が支配的な物質は、群速度分散効果によって信号の遅れの部分（核の運動による信号）が強調され、逆に、核の運動による応答成分が支配的な物質は、信号の遅れの部分が減少することが明らかとなった。このように群速度分散の効果は信号の大きさを変えるのみならず、信号の時間発展も変える。したがって、超短パルスを用いた測定により3次非線形光学応答を議論する際には、この群速度分散の効果を定量的に考察する必要があることを本論文は初めて指摘している。

第7章では、第5章で取り上げた有機非線形光学材料の中で、特に、4-(N, N-diethylamino)- β -nitrostyrene (DEANST) の遅延を伴った3次非線形光学応答に関して述べる。このDEANSTの時間分解縮退4光波混合分光信号の時間発展には遅れの部分が存在し、溶液の濃度に依存することが明らかとなった。通常、この時間発展の濃度依存性は、溶液内の状態の変化により、物質固有の3次非線形光学応答が変化すると考えられる。しかし、時間分解縮退4光波混合分光信号の濃度依存性、セル（試料）厚依存性、入射光強度依存性を調べた結果、パルスの波長が試料の非共鳴域であるにもかかわらず、この濃度依存性は、パルスの伝播効果の1つである群速度分散に著しく影響されるものであり、本論文では第6章の解析結果により、これが説明されることを見いだしている。

第8章では、本研究を総括する。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 下 幹 雄

副 査 教 授 馬 場 直 志

副 査 教 授 武 藤 俊 一

副 査 助 教 授 森 田 隆 二

学 位 論 文 題 名

有機低分子のフェムト秒時間域

3 次非線形光学応答に関する研究

近年のフェムト秒パルスレーザー技術の発展によって、超高繰り返し超短光パルス列の発生が可能となってきた。このため超高速全光素子、及びそれを用いた超高速光通信や光情報処理が期待されている。このような素子を実現するためには、光学的非線形性を利用することになるが、しかしながら未だ多くの問題が残されている。すなわち、素子材料として、低パワーでの駆動可能性 (3 次非線形感受率 $|\chi^{(3)}|$ が大きいこと)、超高速スイッチング性 (非線形光学応答時定数 τ が小さいこと)、吸収ロスがない (吸収係数 α が小さいこと) といった条件 (性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha\tau$ が大きいこと) を満たす必要があるが、現在の段階では、そのような理想的な材料が見つかったとはいえない。

そのような非線形光学素子材料として注目されているもののひとつに、有機材料がある。有機材料は、非局在 π 電子系を有するものが多く、光に対して電子雲の歪みを生じやすいことから、応答の速い大きな非線形特性を持つ可能性がある。また、有機材料は無限の原子の組み合わせがあり、理想に近い材料を設計することができるという特徴も持つ。

そこで、本研究の目的は、非線形材料として有機低分子材料に着目し、これらのフェムト秒時間域での 3 次非線形光学応答特性を精確に評価すること、ならびにその結果から導かれるフェムト秒非共鳴域での 3 次非線形感受率の一般則を実験的に導くことである。特に、精確な非線形光学応答評価のために、3 次非線形光学応答を測定する際問題となるフェムト秒光パルスの伝播効果に注目し、その効果の時間分解 3 次非線形応答測定への影響を明らかにすることである。

本論文は 8 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と目的を述べる。

第 2 章では、最初に非線形分極と非線形感受率とについて述べ、量子力学的計算により得られる非共鳴域における電子応答 2 次・3 次非線形感受率の関係、3 次非線形感受率と永久双極子モーメント差との関係を説明する。つづいて 3 次非線形光学応答を表す式の導出、ならびに、3 次非線形光学応答の発生メカニズムに関する記述を行なう。また、本研究の中心課題であるフェムト秒時間域での 3 次非線形光学測定における従来からの問題点について述べる。

第 3 章では、まず、時間分解測定の基本となるポンプ・プローブ法について説明する。つづいて、この方法を応用し、本研究で用いたフェムト秒時間域非線形光学応答特性の評価

法である、時間分解縮退4光波混合分光法ならびにヘテロダイン方式時間分解干渉分光法に関して述べる。

第4章では、本論文の実験のために試作した2つのフェムト秒時間域分光装置である、時間分解縮退4光波混合分光装置ならびにヘテロダイン方式時間分解干渉分光装置について説明する。ここでは、前者の光源である衝突パルスモード同期(CPM)色素レーザーおよび半導体励起YLFレーザー2通倍光励起色素増幅器について、また、後者の光源であるモード同期チタニウムサファイアレーザーについて述べる。さらに、フェムト秒光パルス特性を評価する自己相関測定装置についても説明する。

第5章では、まず、本研究で用いた低分子有機非線形光学材料 1-(3-thienyl)-3-(4-chlorophenyl) propene-1-one (TCPP)、6-propionyl-2-dimethylaminonaphthalene (PRODAN)、2-anilino naphthalene-6-sulfonic acid (2, 6-ANS)、4-(N, N-diethylamino)- β -nitrostyrene (DEANST) (後者の3つは典型的な分子内電荷移動分子) についての非線形光学応答測定結果について述べる。つづいて、これらの測定により本研究で初めて実験的に明らかとなった、永久双極子モーメント差と3次非線形感受率との関係について述べる。さらに、TCPP結晶に対して非共鳴域での電子応答の2次と3次の非線形感受率の間に一定の関係があることを実証する。これらの実験結果をもとにして、フェムト秒非共鳴域での3次非線形感受率の一般則について論ずる。

第6章では、群速度分散の時間分解縮退4光波混合分光信号への効果を詳しく調べるために、伝播とともに変化していくパルス波形、周波数チャープを考慮して行なった計算機解析について述べる。まず、フェムト秒時間域の応答を決定する際に問題となる物質の群速度分散効果について説明し、従来の解析とは異なり、本論文で新たにこの効果を考慮した時間分解4光波混合分光信号の表式の導出を行う。有限応答を有する時間分解縮退4光波混合分光信号は、電子分極成分、核の運動による分極成分、核の運動によるコヒーレントカップリング成分に大きく分けられるが、本論文の計算機解析は、これら各成分への群速度分散の効果が異なっていることを初めて明らかにしている。この各成分への効果の違いが、全体として時間分解縮退4光波混合分光信号の時間発展への違いとして現れる。特に電子応答が支配的な物質は、群速度分散効果によって信号の遅れの部分(核の運動による信号)が強調され、逆に、核の運動による応答成分が支配的な物質は、信号の遅れの部分が減少することが明らかとなった。このように群速度分散の効果は信号の大きさを変えるのみならず信号の時間発展も変える。従って、超短パルスを用いた測定により3次非線形光学応答を議論する際には、この群速度分散の効果を定量的に考察する必要があることを本論文では初めて指摘している。

第7章では、第5章で取り上げた有機非線形光学材料の中で、特に、4-(N, N-diethylamino)- β -nitrostyrene (DEANST) の遅延を伴った3次非線形光学応答の実験に関して述べる。このDEANSTの時間分解縮退4光波混合分光信号の時間発展には遅れの部分が存在し、溶液の濃度に依存することが明らかとなった。通常、この時間発展の濃度依存性は、溶液内の濃度の変化により、物質固有の3次非線形光学応答が変化すると考えられる。しかし、時間分解縮退4光波混合分光信号の濃度依存性、セル(試料)厚依存性、入射強度依存性を調べた結果、パルスの波長が試料の非共鳴域であるにもかかわらず、この濃度依存性は、パルスの伝播効果の1つである群速度分散に著しく影響されるものであり、本論文では第6章の解析結果により、これが説明されることを見いだしている。

第8章では、本研究を総括する。

これを要するに、著者は、フェムト秒時間分解縮退4光波混合分光信号への光パルスの群速度分散効果を理論、実験の両面から明らかにし、有機低分子の3次非線形光学応答を精確に測定するとともに、フェムト秒非共鳴域での3次非線形感受率の一般則について実験的に明らかにしたものであり、量子光学および応用物理学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。