

論文内容の要旨

博士論文題目：(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー単結晶の狭線化増幅
発光に関する研究

氏名：松岡 直樹

発光性 π 共役オリゴマーの(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)は、分子設計により発光波長をプラスチックファイバー(POF)の低伝送損失帯である可視域で選択でき、室温で高収率の蛍光を示す。その単結晶では ab 面に直立した分子配向から大きな光学利得と光閉じ込め効果を生じ、低い励起エネルギーで発光増幅現象を起こす。これらの利点から、TPCO単結晶はPOFの低損失帯を利用したレーザー光源、および高効率光通信デバイスの有望な材料と考えられる。そこで本論文では、TPCO単結晶の光励起実験を行い、スペクトル狭線化増幅発光の基礎的特性を明らかにするため、(1)狭線化発光増幅の励起長依存性、(2)増幅発光の時間分解特性、(3)誘導共鳴ラマン散乱の励起波長依存性について研究した。

TPCO種のBP1T単結晶とBP3T単結晶のPLスペクトルの励起密度変化では、振電遷移発光帯が狭線化増幅を起こす閾励起強度では、励起長(=励起面積)依存性を有することが示された。BP1T単結晶の0-1遷移帯では、励起長 $L < 1.5$ mmでは励起長増大に対して閾励起強度は減少を示し、励起長 $L > 1.5$ mmでは閾励起強度は励起長にほぼ比例増大する変化が観測された。励起長 $L < 1.5$ mmの閾励起強度の減少挙動は、誘導放射(SE)過程では説明が困難であり、励起面積が増大するにつれて励起子間の衝突が減少し、協同的発光過程が寄与した可能性を示唆する。また、BP3T単結晶の0-2遷移帯においても閾励起強度は励起長の増大($L=0.7-2.0$ mm)に対して減少を示した。

協同的発光過程では、時間遅れを伴うコヒーレントな自然放射パルスが発生することが知られている。そこで、BP3T単結晶に励起長 $L=1.5$ mmのもとでパルス光励起を行い、結晶端面から放射する発光の時間応答を測定した。励起密度を増加すると、低い密度で増幅した0-2帯発光が励起時間原点から遅延したパルス応答を示した。特に低温下の発光スペクトルは微細な振動線に分解され、この遅延パルス増幅光は0-2帯 $2A_1$ 線に帰属された。励起密度 $43 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ では、そのパルスピークの遅延時間は70 ps、パルス幅(FWHM)は60 psを示し、励起密度増加に伴う時間原点への移動、およびパルス幅の減少を観測した。この現象は、適切な励起密度のとき垂直配向した分子の遷移双極子間で位相が空間的にそろった励起状態が形成され、遅延時間を伴って協同的に放射が起きた可能性が考えられる。しかし、BP3T単結晶の遅延パルス発光は室温でも観測されており、室温での位相緩和時間の減少を考慮すると、協同的発光現象として知られている通常の超蛍光の条件を満たさないことから、今後、励起状態の緩和過程をさらに詳しく調べる必要がある。

BP1T単結晶とBP3T単結晶の誘導共鳴ラマン散乱(SRRS)の励起波長依存性を測定し、励起スペクトルとともにその強度変化を測定した。励起波長が0-1発光遷移の波長に相当するとき、0-2発光帯でSRRS強度が極大になる現象を観測し、誘導ラマン散乱にコヒーレントな分子振動が関与している可能性を示した。

以上の成果から、TPCO単結晶の狭線化増幅発光において、これまでに有機結晶ではほとんど報告されていない遅延パルス発光を見出し、その起源として規則配列した分子間の相互作用による協同的現象が関与している可能性を示し、有機レーザーなどの新しい有機光デバイス応用にとって有益な知見を得た。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、有機レーザー材料として有望な発光性 π 共役オリゴマーである (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (TPCO) 単結晶の大きな光学利得と光閉じ込め効果による発光スペクトル狭線化増幅発光の基礎的特性について研究したものである。BP1T 単結晶と BP3T 単結晶の 2 種類の試料を作製して光励起実験を行い、発光増幅の励起長依存性や時間分解特性、ならびに誘導共鳴ラマン散乱の励起波長依存性から、TPCO 単結晶の狭線化増幅発光に規則配列した分子間の相互作用による協同的現象が関与している可能性を議論している。

(1) 狭線化発光増幅の励起長依存性

BP1T 単結晶の発光スペクトルの励起密度変化において、狭線化増幅を起こす閾励起強度が励起長 (= 励起面積) 依存性を有することを示した。発光スペクトルの 0-1 遷移帯では、励起長 $L < 1.5$ mm では励起長増大に対して閾励起強度は減少を示すのに対し、励起長 $L > 1.5$ mm では閾励起強度は励起長にほぼ比例増大する変化を観測した。励起長 $L < 1.5$ mm の閾励起強度の減少挙動は、通常の誘導放射による増幅過程では説明が困難であり、励起面積が増大するにつれて励起子間の衝突が減少し、協同的発光過程が寄与した可能性を示唆している。また、BP3T 単結晶の 0-2 遷移帯においても閾励起強度は励起長の増大 ($L = 0.7 - 2.0$ mm) に対して減少することを示した。

(2) 増幅発光の時間分解特性

BP3T 単結晶に励起長 $L = 1.5$ mm のもとでパルス光励起を行い、結晶端面から放射する発光の時間応答を測定し、励起密度を増加すると低い密度で増幅した 0-2 帯発光が励起時間原点から遅延したパルス応答が得られることを示した。特に低温下の発光スペクトルは微細な振動線に分解され、この遅延パルス増幅光が 0-2 帯 $2A_1$ 線に帰属されることを示した。そのパルスピークの遅延時間は最大で 70 ps、パルス幅 (FWHM) は 60 ps に達し、励起密度増加に伴いパルス幅が減少しながら時間原点へ移動することを観測した。この現象は、適切な励起密度のとき、垂直配向した分子の遷移双極子間で位相が空間的にそろった励起状態が形成され、遅延時間を伴って協同的に放射が起きる可能性が示された。しかし、BP3T 単結晶では室温でも遅延パルス発光を観測したことから、これまで協同的発光現象として知られている通常の緩和時間を考慮した超蛍光とは異なることを議論した。

(3) 誘導共鳴ラマン散乱の励起波長依存性

BP1T 単結晶と BP3T 単結晶の誘導共鳴ラマン散乱の励起波長依存性を測定し、励起スペクトルとともにその強度変化を測定した。励起波長が 0-1 発光遷移の波長に相当するとき、0-2 発光帯で誘導ラマン散乱強度が極大になる現象を観測し、ラマン散乱過程にコヒーレントな分子振動が関与している可能性を示した。

以上のように本論文では、TPCO 単結晶の狭線化増幅発光について系統的な研究を行い、これまでに有機結晶では報告例の少ない遅延パルス発光や誘導共鳴ラマン散乱を見出し、その起源として規則配列した分子間の相互作用による協同的現象が関与している可能性を示しており、学術的に意義がある。また、本研究の成果は、有機レーザーなどの新しい有機光デバイス応用にとっても有益な知見を得ている。よって、審査委員一同は、本論文は博士 (理学) 論文として価値あるものと認めた。