

|           |                                                          |
|-----------|----------------------------------------------------------|
| 氏 名       | ひろ 理 ひで き<br>廣 理 英 基                                     |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (理 学)                                                |
| 学 位 記 番 号 | 理 博 第 2974 号                                             |
| 学位授与の日付   | 平 成 18 年 3 月 23 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    | 理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻                          |
| 学位論文題目    | 時間領域 THz 全反射減衰分光法の確立と表面プラズモン共鳴研究への<br>応用                 |
| 論文調査委員    | (主 査)<br>教 授 田 中 耕 一 郎      教 授 金 光 義 彦      教 授 松 田 祐 司 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

テラヘルツ (THz) 領域には、分子の回転モード、巨大分子の振動モード、強誘電体等のソフトモード、超伝導ギャップ、半導体中の励起子や励起子分子の束縛エネルギーなどといった数々の物理現象の本質を担う励起モードが存在する。しかし、この周波数帯は光と電波の端境領域に位置し、従来適当な分光手法が確立されてこなかったために未開拓な領域として取り残されてきた。本研究では、近年のフェムト秒レーザーのめざましい開発研究により発達した THz パルスの発生検出技術を基礎とした時間領域テラヘルツ分光法を全反射分光技術と融合して、様々な形態の試料の測定に耐えられる新しい分光手法を確立した。

時間領域テラヘルツ分光は、実時間で観測された THz パルスの時間波形をフーリエ変換して周波数スペクトルを得ることで、THz パルスの電場の振幅だけではなく、位相も直接決定することができる。このため、試料の透過測定や反射測定を行って複素屈折率及び複素誘電率を求めようとする際に、クラマース・クローニツヒ変換を必要としない。この手法によって、すでに光学的に薄い試料に対しては透過配置の時間領域テラヘルツ分光法が数多くの有意義な成果があげられてきた。しかし、屈折率が大い、または負の誘電率を持つといった光学的に厚い試料では透過配置の測定は不可能であり、反射配置の測定法が用いられてきた。しかし、実際の反射配置の測定では位相の測定誤差が生じ、真性の複素誘電率の導出が困難とされてきた。また従来の反射配置の測定法では、粉体試料の測定においては観測したスペクトルの解釈を困難なものにする拡散反射が生じることや、様々な素励起の表面波を観測することが出来ないという問題も残されてきた。

本研究では、これらの問題を解決するために全反射減衰技術を確立した。本測定法の最大の特徴は、内部全反射をおこすためのプリズムをもちいて、その底面に THz 領域のパルスエバネッセント光を発生し、それを用いた分光を可能にした点にある。従来の反射測定の問題も、底面から試料を取り去って参照光を測定する解析スキームを用いることで解決した。本研究ではこの手法によって THz 領域で不透明な固体試料の複素誘電率の正確な導出に成功した。同様に THz 領域で高い吸収係数を持つために透過測定が困難な液体 (水, アセトン, メタノール) に対して測定を行い、簡便に試料の複素誘電率の導出が可能なことを示した。また、通常の反射測定では、測定されたスペクトルの解釈を難解なものにする拡散反射が生じる粉体試料 (チロシン) に対して測定を行い、分子間振動による吸収スペクトルを観測することに成功した。この実験は定常的に試料に圧力を加えてしまうペレットを作成することなしに、微小な試料の吸収スペクトルを観測できた点に意義がある。

さらに本測定法を用いて、通常の伝播光を用いた反射・透過測定では観測することができない表面波の 1 つである表面プラズモンの観測を行った。一般に、表面モードの波数は通常伝播光のものよりも大きいために、通常の光学配置では励起することはできない。しかし、エバネッセント光を用いた全反射減衰分光法では大きい波数をもつ表面伝播を生成可能なので、この波数選択則の問題は解決される。本研究では、従来から物理的解釈が議論されてきた表面プラズモン共鳴におけるプリズムの影響の問題を解決するために、系統的なプリズム・試料間距離依存性の精密測定をおこなった。実験では、THz 領

域にプラズマ周波数を持ち、表面プラズモンが存在すると予想される半導体 InAs において測定をおこなった。その結果、プリズムと試料の間の距離を変化させると、表面プラズモン共鳴周波数が大きく変化するとともに、反射波の位相が  $\pi$  ジャンプすることを明らかにした。さらに、これらの実験結果はプリズム端面で反射した電場成分と励起した表面プラズモンからの輻射波との干渉効果として理解されることも明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

近年発達したコヒーレントな THz パルスを光源とした反射配置の時間領域 THz 分光法では、位相誤差の問題のために正確な複素誘電率の導出は困難とされてきた。また、伝播光を用いた粉体試料の測定においては拡散反射が生じるために得られたスペクトルの解釈が複雑になることや、重要な励起モードのひとつである表面波モードは波数保存則の制限のために励起することができない、などの問題も存在していた。本研究ではこれらの問題を解決するために、従来の時間領域 THz 分光法にエバネッセント光を用いた全反射減衰分光法を組み合わせた時間領域 THz 全反射減衰分光法を提案・確立し、既存の測定法では困難であった粉体、液体、表面モードの複素誘電率の測定に成功している。この時間領域 THz 全反射減衰分光法の確立とそれをもちいた応用実験について述べた本論文は、以下の順にしたがって論が展開される。

まず、従来の時間領域 THz 分光法の特徴について述べ、新しく設計したプリズムを用いた全反射減衰分光法と組み合わせることにより、時間領域 THz 全反射減衰分光装置を構築した。特に、光学系の調整を容易にするために、入射した THz パルスと同軸上に出射させ、また色収差の生じないプリズムを新たに設計した点は重要である。また、本測定法を用いて固体試料の複素誘電率を導出する上で、精度の高い固体試料とプリズム間距離の測定の必要性について述べ、可視領域における白色光を用いた干渉実験によって  $1\mu\text{m}$  以下の精度でプリズム・試料間距離の同定が可能であることを実験に示した。本測定では、従来の方法とは異なり伝播する THz パルスを用いるのではなく、プリズム底面に発生したエバネッセント光を用いる。構築した測定系での、エバネッセント光の存在を確かめるために、プリズム結合実験を行い、プリズム底面から指数関数的に減衰するエバネッセント光を観測した。実験で得られたエバネッセント光強度の、プリズム間距離依存性は、プリズム/空気/プリズムにおける透過係数によって理論的に再現された。エバネッセント光の存在の確認後、実際に固体（半導体 InAs）、液体（水、アセトン、メタノール）、粉体（チロシン）に対して実験がおこなわれた。その結果、THz 領域で不透明な固体試料（InAs）の複素誘電率の正確な導出に成功した。同様に THz 領域で高い吸収係数を持つために透過測定が困難な液体（水、アセトン、メタノール）に対して測定を行い、 $0.1\text{mm}$  以下の非常に薄い間隙を持つ特殊なセルを使用することなく、簡便に試料の複素誘電率の導出が可能であることを示した。

また、通常の反射測定では、測定されたスペクトルの解釈を難解なものにする拡散反射が生じる粉体試料（チロシン）に対して測定を行い、分子間振動による吸収スペクトルを観測することに成功した。この実験結果は、本測定法が様々な形状、光学的性質を持つ試料の光学応答を簡便に調べることに有用であることを示したものである。

さらに時間領域 THz 全反射減衰分光法を用いて、通常の伝播光では励起できない表面波の 1 つである表面プラズモンの観測を行った。表面プラズモンの波数は伝播光のものよりも大きく通常は励起することはできないが、エバネッセント光を用いた時間領域 THz 全反射減衰分光法ではこのような波数保存則の問題は解決される。実験では、THz 領域にプラズマ周波数を持ち、表面プラズモンが存在すると予想される半導体 InAs を用いた。その結果、プリズムと試料間距離を変化させると、表面プラズモン共鳴周波数が大きく変化するとともに、反射波の位相が  $\pi$  ジャンプすることを示した。共鳴周波数の変化と位相ジャンプは、入射した THz パルスのプリズム端面で反射した電場成分と励起した表面プラズモンからの輻射波との干渉効果として理解されることを初めて明らかにした。これらの実験結果は、可視光領域で高感度センサ技術に応用されている表面プラズモン技術を THz 領域に拡張し、表面プラズモン励起による高い電場増強効果を得る上での重要な知見を与えたという点において大きな意義を持つ。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。なお、主論文、および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認める。