

平成21年 4月30日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17067005
 研究課題名（和文） 次世代共役ポリマーにおける巨大非線形光学応答と超高速光スイッチング現象の開拓
 研究課題名（英文） Nonlinear optical responses and ultrafast switching phenomena in conjugated polymers
 研究代表者
 岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：40311633

研究成果の概要：

代表的な共役系高分子であるポリチオフェンの立体規則性を高めることにより、非線形感受率が增強できることを示した。また、ドナー性を有するチオフェン分子とアクセプター分子を交互に配列した交互重合電荷移動型共役系高分子において非線形性が増大することを見出した。さらに、化学ドーピングしたポリチオフェンにおいてポーラロン準位を利用した多重共鳴現象により非線形感受率が増大することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	7,800,000	0	7,800,000
2006年度	4,400,000	0	4,400,000
2007年度	11,300,000	0	11,300,000
2008年度	4,100,000	0	4,100,000
総計	27,600,000	0	27,600,000

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：非線形光学、共役系高分子、光物性、光スイッチ

1. 研究開始当初の背景

光物性の究極の研究課題のひとつに“光による光の制御”がある。“光による光の制御”とは、光によって他の光線の状態（進行方向、強度、位相など）を制御することを意味する。これを実現するためには大きな三次非線形光学感受率($\chi^{(3)}$)を有する物質が必要である。共役ポリマーの三次非線形光学特性は1970年代より研究され、 $\chi^{(3)}$ が大きな値であること、かつ、応答が非常に速いことが明らかにされてきた。近年、種々の方法により共役ポリマーの立体的構造、電子状態につい

て複雑かつ精密な制御が可能になってきた。これを受けて、 $\chi^{(3)}$ の増強及び新しい非線形光学過程の開拓を目指し、主鎖構造および電子構造を制御した共役ポリマーを用いて三次非線形光学応答特性の研究を行った。

2. 研究の目的

主鎖の電子構造を精密に制御した新しいポリマー系を対象とし、巨大な三次の非線形光学応答の開拓の実現をめざす。具体的には、(1)側鎖の配向を利用した主鎖の構造制御、

(2) ドナー分子とアクセプター分子の組み合わせによる主鎖の電子状態制御、という二つの方法によって制御された共役ポリマーを用い、主鎖の電子状態の変化による光励起状態の性質の変化を詳細に解明する。さらに、大きな三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ と高速の光学応答を示す物質系を探索し、 $\chi^{(3)}$ の増大と応答の高速化のために必要な物質設計指針を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 評価方法

非線形感受率の評価には、種々の実験方法が用いられ方法により異なる値が得られる。非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は物質に入射する3つの光子エネルギー $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ の関数になっている。実験手法に応じ入射光子エネルギーの組み合わせが変わり、非線形感受率は異なる値をとる。一般に、ある測定方法によって得られる $\chi^{(3)}$ が大きい場合、別の方法によって得られる $\chi^{(3)}$ も大きい。すなわち、物質間の比較を行い、物質開拓の指針を得るためには、統一した実験手法による比較評価が重要である。そこで、本研究では定量性に優れる第三高調波発生法 (Third-harmonic generation, THG) を主に用い、物質間の精密な比較を行った。THG法では ω のレーザー光を入射し、入射光と同軸に射出される 3ω のコヒーレントな光の強度を測定し非線形感受率を決定する。

(2) 理論的背景

共役ポリマーにおける主たる三次非線形光学応答は図1に示す通り、基底状態 $|0\rangle$ から一光子遷移許容状態 $|1\rangle$ および一光子遷移禁制状態 $|2\rangle$ を経て基底状態に戻る4光子過程で表される。これら非線形光学応答を決定する準位は”essential states”とよばれる。この状態(基底状態、二つの励起状態)からなるモデル(essential-state model)は共役ポリマーの非線形光学応答を理解する際の

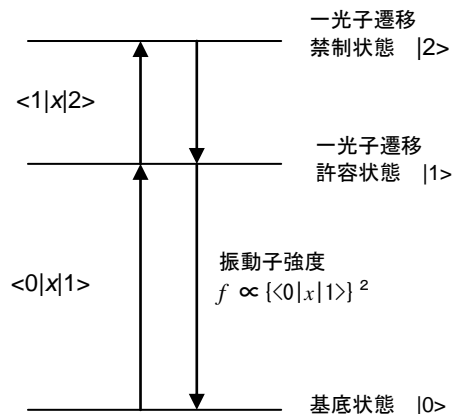


図1 三次非線形光学過程と essential states

基礎的なモデルとなっている。共役ポリマーの非線形光学応答が essential-state model で記述できる点は、多くの半導体における非線形光学応答が、基底状態と一光子遷移許容状態のみで記述されるのとは大きく異なっている。基底状態からの遷移双極子モーメント $\langle 0|x|1\rangle$ は吸収強度(振動子強度 $f \propto \langle 0|x|1\rangle^2$)を決定づける。一方、 $\langle 1|x|2\rangle$ は非線形光学応答にのみ寄与を与える。ここで非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は $\chi^{(3)} \propto \langle 0|x|1\rangle \langle 1|x|2\rangle^2$ と表される。このため、 $\chi^{(3)}$ を大きくするには、 $\langle 0|x|1\rangle$ の増強(すなわち振動子強度の増大、吸収強度の増大)、 $\langle 1|x|2\rangle$ の増強の二種類の方法が考えられる。 $\langle 0|x|1\rangle$ を増強すると、非線形感受率が大きくなると同時に、吸収係数も大きくなる。一方、 $\langle 1|x|2\rangle$ の増強は、吸収係数の増大を伴わず、非線形感受率のみを大きくすることが可能である。このことから、 $\langle 1|x|2\rangle$ を増強することは、性能指数を向上させる理想的な方法であるといえる。本研究ではこの励起状態間の遷移双極子モーメントもふくめて励起状態について詳細な検討を行った。

4. 研究成果

以下の研究成果において(1)~(4)は東京工業大学山本隆一教授グループとの共同研究である。

(1) 立体規則性ポリアルキルチオフェンにおける三次非線形感受率

head-to-tail ポリアルキルチオフェン (HT-PT) は、HT 結合の割合(r)によって構造秩序度を制御することが出来る。構造を制御した $r=0.985, 0.80, 0.30, 0$ の poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) (図2(a)参照)について、吸収スペクトルと第三高調波発生法(THG)に

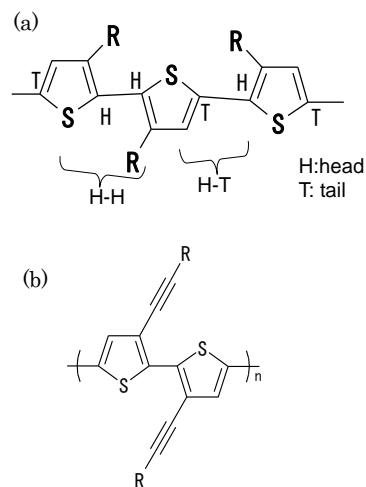


図2 (a) 立体規則性 H-T 型ポリアルキルチオフェン (b)H-H 型ポリアルキルチオフェン

より求めた $\chi^{(3)}$ スペクトルを図3に示す。THGスペクトルは励起エネルギー (fundamental photon energy) に対し、プロットしてある。 r の増大に伴い、吸収スペクトルのピークエネルギー E_g は低下する。しかし、 $r=0.80$ から0.985の変化にともなうピークエネルギーのシフトは約100meVと小さい。一方、 $\chi^{(3)}$ の最大値は、 $r=0.80$ から0.985の間において、約3倍増加する。図4に $\text{Max}|\chi^{(3)}|(\hbar\omega_1)^2$ を $\alpha_{\text{max}}/(\hbar\omega_1)$ に対してプロットした。図中、縦軸は、 $\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle^2$ に比例し、横軸は、 $\langle 0|x|1\rangle^2$ に比例する量である。 $r=0$ から $r=0.80$ までの変化は、傾き2の直線で再現される。これは $\langle 1|x|2\rangle$ が $\langle 0|x|1\rangle$ に比例していると考えたと説明が出来る。 r の増大に伴い、励起状態が空間的に広がり、 $\langle 0|x|1\rangle$ と $\langle 1|x|2\rangle$ の両者が同様に増大したと考えられる。しかし、 $r=0.80$ から0.985の振る舞いは、 $\langle 1|x|2\rangle$ がより顕著に増大していることを示唆している。 $r>0.80$ において、比較的小さな

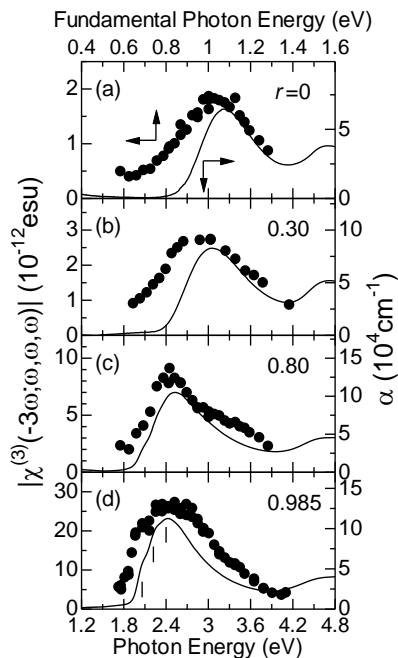


図3 P3HTの吸収・THGスペクトル

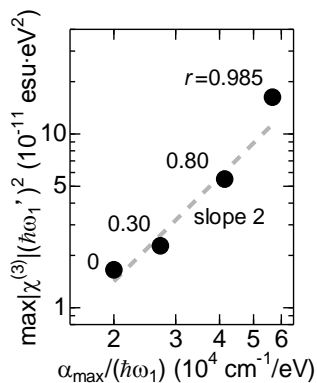


図4 立体規則性ポリチオフェンP3HTにおける非線形感受率と吸収係数の関係

半径を持つ最低励起子 $|1\rangle$ の広がりにはそれほど影響を受けないが、より大きな励起子半径を持つ $|2\rangle$ の状態が構造秩序度の変化に対し、より敏感に変化したためと考えられる。

このように、秩序度を高くすることは、励起状態間の遷移双極子モーメントを大きくし、非線形感受率を大きくすることを明らかにした。

(2) ポリアルキニルチオフェンの三次非線形感受率

上述の head-to-tail 型の P3HT よりもさらに理想的な一次元鎖が得られれば、より大きな非線形性が期待できる。P3HT ではアルキル鎖とチオフェンの硫黄原子との間の立体障害が存在する。このため、head-to-tail 構造にしても完全に理想的な一次元電子状態が実現できない。しかし、側鎖に三重結合を導入した、head-to-head (HH) 型ポリアルキニルチオフェン (図2 (b), HH-P3(C≡CR)Th) においては、この立体障害が取り除かれる。このポリマーのスピコート膜の吸収スペクトルを図5 (実線) に示す。吸収ピークが著しく先鋭化し、フォノンサイドバンドが明確に分離している。このような明確なフォノン構造は、これまでの共役ポリマーのスピコート膜では観測されなかったものである。この先鋭化は、構造の乱れや有効共役長のばらつきによる不均一幅が狭くなったことを意味しており、側鎖構造の制御により、主鎖骨格が理想的な一次元系に近づいたためと考えられる。 $\chi^{(3)}$ スペクトルを図5 (黒丸) に示す。吸収スペクトルで観測された0フォノン遷移(1.95eV)エネルギーにおいて $\chi^{(3)}$ も鋭い共鳴を示している。この $\chi^{(3)}$ のピーク値は、H-Tポリチオフェン($r=0.985$)のものよりもさらに30%以上大きく、構造秩序性を高めることにより非線形性を高めることができた。

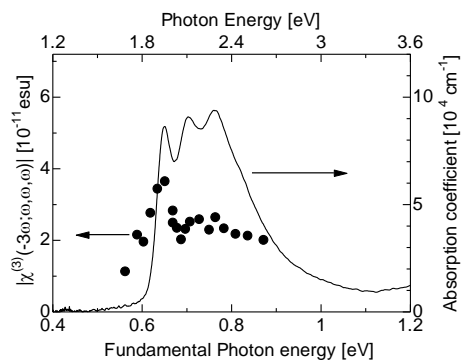


図5 ポリアルキニルチオフェンの吸収・THGスペクトル

(3) 電荷移動型共役ポリマーにおける三次非線形感受率

ドナー性分子とアクセプター性分子が交互に結合した電荷移動型共役ポリマーにお

いては、ドナーアクセプター分子間の電荷移動遷移が光学ギャップの起源である。このため、ドナーとアクセプターの組み合わせを選ぶことにより、光学ギャップを制御できる可能性がある。本研究では、ドナー性分子（チオフェン(Th)、BzO(図6参照))とアクセプター性分子（キノキサリン(Qx)、BTz、Tz)を交互に結合した電荷移動型共役ポリマー PThQx、PAE(BzOとBTzの交互結合共役ポリマー)、PThTzについて、THG法により $\chi^{(3)}$ を評価した。PThQxとPAEはドナー性、アクセプター性の強い組み合わせであり、電荷移動性が強いポリマーである。一方、PThTzは電荷移動性の弱いポリマーである。これらのポリマーの吸収スペクトルとTHGスペクトルを図7

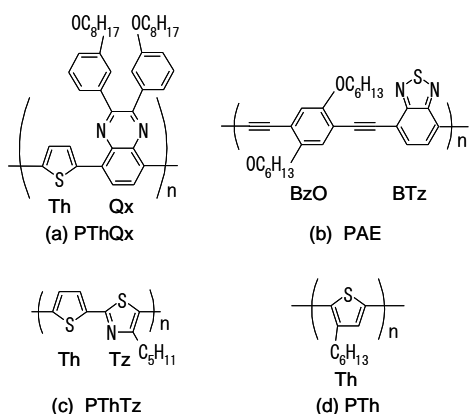


図6 電荷移動型共役ポリマー

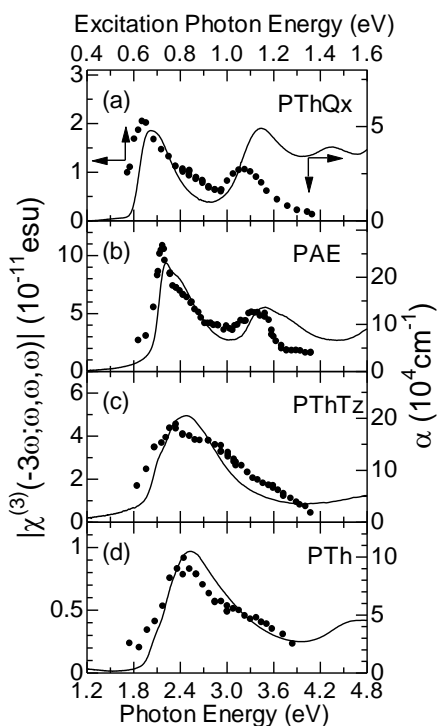


図7 電荷移動型共役ポリマーの吸収・THGスペクトル

に示す。比較のために、ポリヘキシルチオフェン($r=0.80$, Ra-PTh)についても示す。電荷移動性の強いPAEが最も大きな非線形性を示している。一方、同じく電荷移動性の強いPThQxはそれほど大きな非線形性を示していない。これは、PThQxは吸収係数が小さく、基底状態からの遷移双極子モーメントが小さいためである。電荷移動性の弱いPThTzの吸収係数はPAEとほぼ同程度であるが、非線形感受率は約半分であり、電荷移動性の大きさが非線形性に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

(4) 種々のポリマー間の比較

これまで示してきた種々のポリマー間の比較を行うために、各ポリマーのピークにおける吸収係数と非線形感受率の関係を図8に示す。非線形光学材料としては、吸収が小さく、非線形性の大きいものが望ましい。そこで非線形応答の(一つの)性能指数である $\chi^{(3)}/\alpha$ について考える。この図中では、原点から各点へ引いた直線の傾きが $\chi^{(3)}/\alpha$ に相当する。この性能指数は、おおよそ $\{1|x|2\rangle\}^2$ に比例する量である。P3HTにおいてはH-T割合の増大に伴い、 $\chi^{(3)}/\alpha$ が増大していることがわかる。さらにHH-P3(C≡CR)ThはHT-P3HT($r=0.985$)よりも $\chi^{(3)}/\alpha$ が大きいことがわかる。このことから側鎖構造の制御により、有意に $\chi^{(3)}/\alpha$ が増大したといえる。これは励起状態間の遷移双極子モーメントが増大したことによるためである。次に電荷移動型ポリマーに着目する。P3HTとPThQx、PAEを比較すると、PThQxやPAEの方が $\chi^{(3)}/\alpha$ が大きく励起状態間の遷移双極子モーメントが大きくなっていると考えられる。最低励起状態 $|1\rangle$ が電荷移動型の励起状態になり、基底状態からの遷移強度が抑制される一方、電荷移動型の励起状態である $|2\rangle$ と $|1\rangle$ の波動関数の空間的広がりが近くなり、 $\langle 1|x|2\rangle$ が増大し、 $\chi^{(3)}$ が大きくなったと考えられる。

このように、ポリチオフェンにおいては、

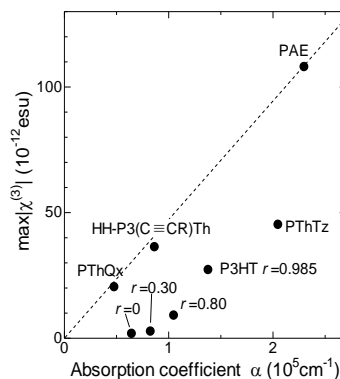


図8 種々の共役ポリマーの吸収係数と $\max|\chi^{(3)}|$

その主鎖構造を制御することにより、非線形感受率と性能指数の増大が得られた。また、電荷移動型共役ポリマーにおいては、ドナー分子とアクセプター分子を構造的に交互に配置し、電子励起状態を電荷移動型にすることにより、励起状態間の遷移双極子モーメントが増大し、吸収係数の減少と非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の増大、性能指数の増大が得られた。このように、電子構造、立体構造を制御することにより、励起状態間の遷移双極子モーメントを大きくすることにより、非線形感受率、性能指数を向上させることが可能であることを示した。

(5) ドーピングした共役系高分子の非線形光学応答

上述の研究は主に絶縁体状態における π - π^* 遷移に由来する非線形光学応答に関するものであった。一方、共役系高分子は化学ドーピングを行うことにより、電気伝導度が飛躍的に向上することが良く知られている。そのときのキャリアは電荷を持ったポーラロン状態である。ポーラロンは光学ギャップ内に二つの新しいエネルギー準位を形成する。ポーラロン準位に起因した赤外吸収帯は、光学的観点からは基礎研究も十分ではなく、さらに光学的に利用するという研究もきわめて少ない。特にその非線形光学応答に関する実験的研究は皆無であった。そこで、ポーラロンと非線形光学応答の関係を明らかにすることを目的として研究を行った。

poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ($r=0.985$) に ClO_4^- イオンをドーピングした薄膜試料を用いて非線形光学応答の測定を行った。未ドーピング状態では、2.4eV 付近に吸収ピークを示し、赤外領域は透明である。一方ドーピング状態においては、赤外領域に二つのピークが現れる。未ドーピング状態の THG $|\chi^{(3)}|$ スペクトルには、吸収ピークの 1/3 のエネルギーに共鳴ピークが現れた。この得られた共鳴ピークは 3 光子共鳴によるものと帰属される。一方、ドーピング状態の THG スペクトルは基本波エネルギー 0.7eV 付近に共鳴ピークがある。そのピーク値は $|\chi^{(3)}| = 3 \times 10^{-11} \text{esu}$ である。共鳴ピーク位置は吸収ピークと一致しない。これは 3 光子共鳴過程ではないことを意味している。そこで、この共鳴過程の起源を明らかにする目的で、離散準位モデルによる解析を行った。 π 状態、 π^* 状態に加えポーラロンの準位 P1, P2 を加えフィッティング計算を行った。その結果、P1 への一光子共鳴、P2 への二光子共鳴、 π^* へ三光子共鳴が同時に起きた多重共鳴現象であることを明らかにした。

このように化学ドーピングした立体規則性ポリチオフェンは、ポーラロン準位を介した多重共鳴効果により大きな非線形感受率を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Yamamoto, H. Kishida, 他 17 名 13 番目 “Highly coplanar polythiophenes with -C(triple bond) CR side chains: Self-assembly, linear and nonlinear optical properties, and piezochromism”, Bull. Chem. Soc. Jpn., (2009) 印刷中. 査読有.
- ② H. Kishida, K. Hirota, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, “Two-photon excited states in charge-transfer type conjugated polymers”, Synth. Metals, 159(9-10), (2009) 868-870. 査読有.
- ③ H. Kishida, K. Hirota, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, “Continuous control of third-order optical nonlinearity in charge-transfer-type conjugated polymers”, Appl. Phys. Lett. 92(3), (2008) 033309-1 - 033309-3. 査読有.
- ④ H. Kishida, T. Yamamoto, 他 3 名 2 番目, “Strong stacking behavior and large third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of head-to-head-type poly (3-alkynyl thiophene-2,5-diyl), HH-P3(C \equiv CR)Th”, Synth. Met. 157(6-7), (2007) 318-322. 査読有.
- ⑤ H. Kishida, H. Okamoto, T. Yamamoto, 他 3 名 1 番目, “Third-order optical nonlinearity in regio-controlled polythiophene films”, Appl. Phys. Lett. 87(12), (2005) 121902-1 - 121902-3. 査読有.
- ⑥ H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, B. L. Lee, H. Kokubo, and T. Yamamoto, “Third-order nonlinear optical spectroscopy in charge-transfer-type conjugated polymers”, Synth. Met. 153(1-3), (2005) 141-144. 査読有.

[学会発表] (計 17 件)

- ①日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学 (東京)), “ポリチオフェン薄膜における直流電圧印加下の電場変調分光”, 近藤明裕, 岸田英夫, 中村新男, 飯島孝幸, 佐藤貴夫, 山本隆一 (2009. 3. 28)
- ②日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学 (東京)), “化学ドーピングしたポリチオフェンの Z-scan 法による非線形感受率スペクトル”, 日比野健一, 岸田英夫, 中村新男 (2009. 3. 28)
- ③第 71 回高分子若手研究会(奈良)”, 光の制

御を目指した共役ポリマーの非線形光学応答制御”, 岸田英夫 (2008.11.19)

④18th Iketani Conference, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers (Awaji, Hyogo), “Third-order optical nonlinearity in structure-controlled polythiophene-derivatives”, H. Kishida, K. Hirota, H. Okamoto, H. Kokubo, T. Yamamoto (2008.10.21)

⑤18th Iketani Conference, (Awaji, Hyogo), “Multiresonant optical nonlinearity in chemical doped polythiophenes”, K. Hibino, H. Kishida, A. Nakamura (2008.10.21)

⑥18th Iketani Conference, (Awaji, Hyogo), “DC-biased electroabsorption measurements of head-to-head-type poly(3-alkynyl thiophenes)”, A. Kondo, H. Kishida, A. Nakamura, T. Sato, T. Iijima, T. Yamamoto (2008.10.21)

⑦ The 3rd international workshop on super-hierarchical structures (Awaji, Hyogo), “Optical nonlinearity and ultrafast optical switching in conjugated polymers”, H. Kishida (2008.10.20)

⑧第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学), “共役ポリマーにおけるポーラロン状態の非線形光学応答”, 岸田英夫、日比野健一、中村新男 (2008.9.24)

⑨日本物理学会秋季大会 (岩手大学 (盛岡)), “ポリチオフェン薄膜における電場印加下のポーラロン吸収”, 近藤明裕、岸田英夫、中村新男、飯島孝幸、佐藤貴夫、山本隆一 (2008.9.22)

⑩日本物理学会秋季大会 (岩手大学 (盛岡)), “ポリチオフェン薄膜におけるポーロン状態の三次光学非線形性”, 日比野健一、岸田英夫、中村新男 (2008.9.21)

⑪日本物理学会第 62 回年次大会 (北海道大学 (札幌)), “化学ドーピングしたポリチオフェンにおける多重共鳴非線形光学効果”, 日比野健一, 岸田英夫, 中村新男 (2007.9.24)

⑫7th International Conference on Optical Probes of π -Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies (Turku, Finland), “Resonant nonlinear optical processes in doped polythiophenes”, H. Kishida, K. Hibino, A. Nakamura (2007.6.11)

⑬7th International Conference on Optical Probes of π -Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies (Turku, Finland) “Linear and nonlinear optical properties in highly regioregular

head-to-head polyalkynylthiophenes”, H. Kishida, A. Nakamura, T. Sato, T. Yamamoto (2007.6.11)

⑭ The 1st International Workshop on Super-Hierarchical Structures (Osaka Univ.), “Optical nonlinearity in doped polythiophenes”, H. Kishida, K. Hibino, A. Nakamura (2007.3.18)

⑮ ICSM2006 (Dublin, Ireland), “Manipulation of wavefunctions of photoexcited states for enhancement of third-order optical nonlinearity”, H. Kishida, H. Okamoto, H. Kokubo, T. Yamamoto, 2006.7.6

⑯ 3rd IUPAC-sponsored International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (MAM-06) (Waseda Univ. (Tokyo)), “Nonlinear optical study on the structure-controlled conjugated polymers”, H. Kishida, H. Okamoto, H. Kokubo, T. Yamamoto (2006.5.30)

⑰第 54 回高分子討論会 (山形大学 (山形)), “電子構造および主鎖構造を制御した共役系高分子における三次非線形光学応答”, 岸田英夫、岡本博、小久保尚、山本隆一 (2005.9.21)

〔図書〕 (計 2 件)

① 岸田英夫、“次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能”、第 III 編 超光電子機能の制御 第 4 章 「構造制御した共役ポリマーの三次非線形光学応答」 pp.257-262 シーエムシー出版 (2009)

② 岡本博、岸田英夫 “物理データ事典 IV 章 19.3 量子物性 光学的性質 有機物・遷移金属化合物の光学的性質” pp.367-370 朝倉書店 (2006)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40311633

(2) 研究分担者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 40201991
(2005~2007 年度)

(3) 連携研究者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 40201991
(2008 年度)