

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20684013

研究課題名(和文) 磁気光学材料としての $\pi$ 共役高分子-異常磁気光学効果の解明、物質探索、応用-研究課題名(英文) Towards Magneto-optic Materials of  $\pi$ -conjugated Polymers

研究代表者

荒岡 史人 (ARAOKA FUMITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10467029

研究成果の概要(和文)：

本研究は、近年報告されたポリチオフェン薄膜における磁気光学効果に端を発し、新たな磁気光学材料の可能性として $\pi$ 共役高分子における磁気光学効果の探索を行うものである。その結果、ポリチオフェンのほか、PAE-1 と呼ばれる新規 $\pi$ 共役ポリマーにおいても磁気光学効果が観測できることを示し、報告を行った。しかしながら、薄膜試料は不安定であり、現象の再現性に問題がある。また依然そのメカニズムは明らかでなく、低温における分光測定などが今後望まれる。

研究成果の概要(英文)：

This research is to explore the possibility to utilize  $\pi$ -conjugated polymers as a magneto-optic material, as motivated by the recent report on Faraday rotation in the polythiophene thinfilms. As a consequence, we found that one of novel  $\pi$ -conjugated polymers, PAE-1, has magneto-optic activity more or less similarly to polythiophenes. However, still its mechanism is not clear at all at this moment, so that many more further-experiments, such as low-temperature spectroscopy, are required.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費     | 間接経費    | 合計       |
|--------|----------|---------|----------|
| 2008年度 | 5500000  | 1650000 | 7150000  |
| 2009年度 | 10800000 | 3240000 | 14040000 |
| 2010年度 | 1000000  | 300000  | 1300000  |
| 年度     |          |         |          |
| 年度     |          |         |          |
| 総計     | 17300000 | 5190000 | 22490000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：有機材料光物性、共役高分子、磁気光学効果

## 1. 研究開始当初の背景

2007年、ベルギーの Persoons らにより、ポリチオフェン系の有機物ポリマー薄膜において、巨大なファラデー回転が報告された。磁気光学効果の一種であるファラデー回転は、物質に磁場を印加することで光の偏波面が回転する物理現象であり、光通信において

レーザーの安定化のために必要不可欠な光アイソレータ素子の基本原理となっている。通常こうした磁気光学効果は、電子のスピン-軌道カップリングにより生じるため、d-電子や f-電子を含む遷移金属を成分に含む無機系の透明材料において実現されるのが常識であり、有機分子材料では、このような磁

気効果は望めないと言われてきた。しかし上記 Persoons らによる報告では、このような常識を覆し、光アイソレータ素子に用いられている無機系材料の数百倍もの性能指数に至っている。この現象は報告されたばかりであり、その発生原理に関して、物理化学的な知見は一切与えられていない状況にある。

## 2. 研究の目的

磁気光学材料は、光アイソレータ素子や光磁気記録素子など、光通信・記録をベースとした現代の情報社会において必要不可欠な存在となっている。現在は、スピン軌道カップリングのため d-電子や f-電子が必要であるという制約から、遷移金属を構成元素に含んだ無機系の材料が一般的となっているが、ポリマーをはじめとするソフトマテリアルは柔軟性が高く加工性も良いため、磁気光学材料として実用化できれば、現在より小型の光アイソレータ素子を安価に作成できるばかりではなく、小型の光磁気センサーなど、これまでにない新規なデバイスの創製につながると思われる。

また上述の通り、ポリマーにおける磁気光学効果は、その発生原理に関して物理化学的知見が得られていない。従って、この現象を説明できれば、基礎科学的に高いインパクトを与えるだけでなく、新規磁気光学材料への指針を与えることとなる。

以上を踏まえ、申請者は以下のような目的で研究を行う。

- (1) 種々の  $\pi$  共役ポリマー薄膜におけるファラデー回転の測定を行い、議論する。
- (2) 電子スピンの状態や遷移構造との関係を非線形光学測定や分光測定により議論し、巨大ファラデー回転現象の物理的起源について議論し、分子設計の指針を得る。
- (3) 透明性や加工性に優れた、デバイスへの応用に適した磁気光学ソフトマテリアルを探索する。

## 3. 研究の方法

(1) 以前に Persoons らの報告に示されたのと同様なアルキルポリチオフェン系で、どのような条件で巨大ファラデー回転が観測されるのかを確認する。これらポリチオフェン材料は、溶媒に溶解させガラス基板上にスピコート、あるいはドロップキャストさせることで容易に薄膜が得られるが、その処理法によって結晶性が変化し光学物性が変化することが知られている。その一方で、Persoons らは、側鎖の平行性が巨大ファラデー回転に関わっていると報告している。つまり、側鎖の平行性は結晶性に直接関わっているため、試料薄膜の作成法には注意が必要である。具体的には、既に報

告されているヘキシルポリチオフェン(図1)を基準材料とし、スピコート条件や熱処理条件を変化させながら種々の薄膜を作成する。本研究では、Persoons を連携研究者とし、その試料作成およびメカニズム探索の全般にわたり議論を行う。

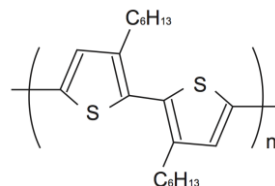


図1. ヘキシルポリチオフェン

(2) 上記(1)の目的のため、製膜と並行し、強い静磁場を発生させることのできる超伝導磁石(あるいはネオジウム磁石)および可視のレーザー光、光変調器を用い、ファラデー回転の測定システムを構築する。先に述べた種々の条件で作成したアルキルポリチオフェン薄膜をこのシステムにより測定し、どの条件が最も適しているかを検討する。また、連携研究者である Persoons らが独自に所有している磁場変調法によるファラデー回転測定系を用いて測定を行った結果と比較検討を行い、結果の一致が見られるかを確認する。われわれのシステムが強力な静磁場ゆえ飽和に達するなど結果が一致しなかった場合、Persoons らと同様の磁場変調測定システムに変更する。

(3) アルキルポリチオフェンにおける巨大ファラデー効果を確認した後、その他の共役ポリマーの探索を行う。過去の報告によれば、アルキルポリチオフェンにおける巨大ファラデー回転は基底三重項状態に起因しているとする説が有力であり、また同文献から、その他の一般的な  $\pi$  共役ポリマーでも基底三重項状態となるものがある可能性が示唆されている。つまり、他の  $\pi$  共役ポリマー系でも巨大ファラデー回転が発現する可能性があることを示している。従って、ここでは新たな有機系磁気光学材料として、アルキルポリチオフェン以外にファラデー回転を示す試料がないか探索する。探索の初期段階では主にポリチオフェン誘導体に対して行い、続いて周辺ポリマーへと研究対象を広げてゆく。この段階では、ファラデー効果を示しかつ透明性が高いなど、デバイスに適したポリマーがないか探索を行う。

(4) 巨大ファラデー回転のメカニズムを探索するための物性測定を行う。測定対象は、アルコキシポリチオフェンおよび、上記(3)により探索された共役ポリマーである。ま

ず、広帯域で発振可能なレーザー光源を用いてファラデー回転を測定し、分散を得ることで、電子状態との相関を探る。

(5) 赤外のパルスレーザー光を用いて2次の非線形光学効果である第二次高調波発生(SHG)の測定を行う。SHGの偏光依存性を詳細に測定することで、非線形感受率テンソルの解析が可能である。非線形光学効果に磁気双極子遷移過程が介在している場合、非線形感受率の磁気双極子に起因する項は誘電率の非対角項と同様に作用すると考えられる。このとき、磁気双極子由来の非線形感受率成分  $\chi_{eem}$  とファラデー効果の性能を示すヴェルデ定数  $V$  は、結びつきがあると推定される。つまり、非線形光学効果の観察からも、ファラデー効果におけるスピン-軌道カップリングの強さを見積もることができ、ファラデー効果の起源を知る手がかりとなる。

(6) 原子間力顕微鏡(AFM)などにより薄膜のもつ結晶性などの状態をモーフロジーとして観察を行うことにより、分子凝集状態と磁気光学現象との相関を探る。

(7) 以上により材料の指針が得られていれば、それをもとに研究を進めることとする。ここでは、 $\pi$ 共役ポリマーという枠に囚われることなく、磁性体含有ポリマーや液晶など、ソフトマテリアルという括りで材料探索を行う。

#### 4. 研究成果

上記(1)~(3)の方法から、まず、ポリチオフェン系のポリマーの薄膜を作製した。製膜法の探索の結果、光学的な等方性という面で膜質は、飽和状態のポリマー溶液をガラス基板上へスピコートすることにより得られたものが最も良く、これにより数百ナノメートル厚の均一な薄膜を得た。ファラデー回転の測定はヘリウムレス超電導磁石を印加磁場源とし、測定光源をヘリウムネオンレーザーとした測定系によって行った。微小な偏光回転角を測定するため、光弾性変調器により与えた偏光変調を強度変調信号に変換し、ロックイン検出した。

この結果、ヘキシルオキシポリチオフェンの薄膜においてファラデー回転が観測され、 $10^4 \sim 10^5 \text{ deg T}^{-1} \text{ m}^{-1}$  程度のヴェルデ定数が得られた。この値は、Persoonsらの報告には及ばないものの、有機物に対する一般常識と比較すれば大きな値である。いっぽうで、測定値は試料の個体差が激しく、膜質に大きく依存していることが示されている。また、経時的に不安定であり、同一の薄膜試料でも数時間~数日間で信号が得られなくなってしまう。

これは酸化あるいは水分による劣化と考えられる。以上の結果は、これまで Persoonsら以外に確認されていなかったポリチオフェン系における磁気光学効果が程度の大小こそあるにせよ、再現できることの証明として捉えられているが、同時に現象の完全再現が困難であることも意味している。

ポリチオフェンにおける測定結果が膜質に大きく依存するという実験事実から、 $\pi$ 共役ポリマー分子の凝集構造が磁気光学効果に影響を与える可能性を考え、同種の $\pi$ 共役ポリマーで薄膜を作製し、上記測定系を用いてファラデー回転を測定した。既存のポリチオフェン系のポリマーも含め、種々の $\pi$ 共役ポリマーを用いて測定を行った。本実験では、上記超電導磁石の磁場が過剰に強いことによる信号の飽和を避ける目的から、より磁場の弱いネオジム磁石を用いた測定系(図2)を用いた。測定を行った $\pi$ 共役ポリマーの中で、PAE-1と呼ばれる $\pi$ 共役ポリマー分子(図3)において、ポリチオフェン系には及ばないもののファラデー回転が観測された。この実験結果を図4に示す。これ以後には $\pi$ 共役ポリマー材料におけるファラデー回転の報告はなく、非常に特異な例と言える。ただし、ポリチオフェン薄膜同様、膜質に大きく依存しており、薄膜内の分子凝集構造が物性に大きな影響を及ぼしている可能性が高い。

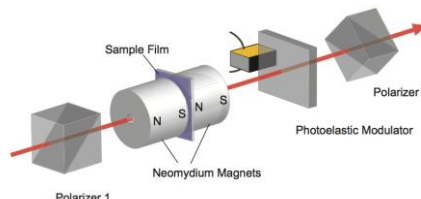


図2. ファラデー回転測定光学系

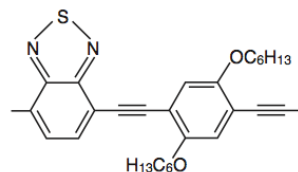


図3. 新規 $\pi$ 共役ポリマーPAE-1

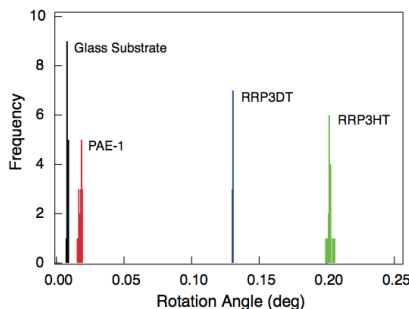


図4. ファラデー回転測定の結果(ポリチオフェン薄膜試料との比較)

続いて、上記(4)の目的のために広帯域の波長可変レーザーを導入し、ファラデー回転の測定を行った。これらポリマーでは可視の大半の波長で強い吸収があり、測定可能な領域は長波長側の一部に限られるが、少なくともこの領域ではヴェルデ定数は波長に対して敏感ではなく、共鳴周波数に対して増大するような傾向も見られなかった。また、上記(5)に従い、赤外のパルスレーザー(1064nm)を用いたSHGの測定を行った。この場合、SHGの波長は532nmであり、いずれのポリマーでも共鳴領域に対応している。この測定では、磁気双極子遷移による信号を期待したが、電気双極子遷移による信号のみしか得られなかった。これらの結果は、ヴェルデ定数が磁気双極子由来の非線形感受率テンソル  $\chi_{eem}$  と単純に結びつけられるわけではないことを意味している。ただし、本実験にて使用された  $\pi$  共役ポリマー薄膜試料はファラデー回転測定が行われたものと同じロットではなく、また前述の通りポリマー薄膜のファラデー回転は製膜条件、経時変化に敏感であるため、必ずしも同一な状態の測定とは言えない点が問題となっている。こうした分光学的な探索は、室温で行うことを前提とする本研究では困難であったが、熱的な影響を排除できる極低温系での分光測定などを今後引き続き行ってゆくことで、電子スピンの相関も含め、より明らかにできるのではないかと思われる。

また同時に、上記(6)に従い、AFMによるモーフロジー観察を行った。連携研究者である Persoons らは、独自のAFM観察により、ファラデー回転を示すようなポリチオフェン薄膜表面ではドーナツ状の凝集構造ができており、これを周回するような円環電流が生じることで磁気光学効果を発生させるというモデルを提唱している(図5: Proc. SPIE, vol. 7935, p79350U-1 より転載)。Persoons らの観察においても、ドーナツ構造の形成原因および形成条件は未だわかっていないが、これが製膜条件に敏感であることの理由である可能性はある。しかしながら、上記PAE-1における我々の観察では、このようなドーナツ状の構造は少なくとも薄膜表面では発見できなかった。これに関しては、薄膜を斜めに切断し、同様の観察を行うことで、薄膜内部においてこのようなドーナツが存在するかを確認する予定である。

本研究の一端として、これら  $\pi$  共役ポリマーの研究に加え、磁気光学ソフトマテリアルという括りで常磁性キラル液晶(図6)の光学特性の測定も行った。この液晶は分子中にフリーラジカルが存在することで常磁性となると同時に、キラリティによる極性構造を兼ね備えるもので、分子材料における磁場と電場(極性)の結合という、これまでにない物性

が期待される試料である。これら常磁性キラル液晶においても磁場による光学応答の測定、および非線形光学効果(SHG)の測定を行った。残念ながら前者においては特に磁気応答性は認められなかったものの、後者のSHGにおいては、自発的に位相整合状態を示すという結果が得られた(図7)。この結果は、恐らく磁気光学効果とは直接関連しないものの、本研究の常磁性強誘電液晶の持つ独特な効果として、今後ソフトマテリアル光学材料開発における指針を与えるものとして報告を行った。

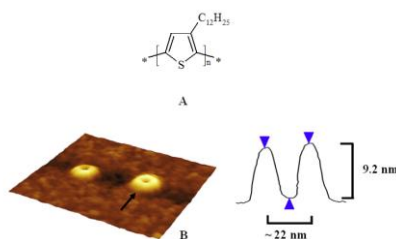


図5. 他グループにより報告された(連携研究者である Persoons らが独自に行った)ポリチオフェン薄膜上のドーナツ構造(Proc. SPIE vol7935 p79350U-1 より転載)

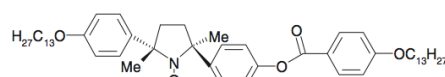


図6. 常磁性キラル液晶

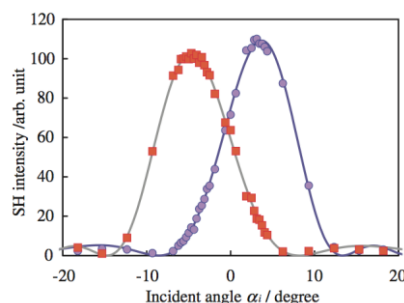


図7. 常磁性キラル液晶におけるSHG測定の結果(位相整合の発現)

## 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2件)

① 荒岡史人、阿部正宏、山本隆一、竹添秀男、Large Faraday Rotation in a  $\pi$ -Conjugated Poly(arylene ethynylene) Thin Film, Applied Physics Express, vol.2, 011501-1~011501-4, 2009年、査読有

② 向後伶利、荒岡史人、内田幸明、田村類、石川謙、竹添秀男、Second-harmonic

generation in a paramagnetic all-organic chiral smectic liquid crystal, Applied Physics Express, vol. 3, 041701-1~041701-3, 2010年、査読有

〔学会発表〕(計3件)

① 向後伶利、荒岡史人、石川謙、竹添秀男、内田幸明、田村類、強誘電性有機ラジカル液晶の位相整合 SHG、2009年日本液晶学会討論会、2009年9月13日、東京農工大学(小金井市)

② 向後伶利、荒岡史人、石川謙、竹添秀男、内田幸明、田村類、Phase-matched SHG in a paramagnetic all-organic chiral smectic liquid crystal、12th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (FLC'09)、2009年9月2日、Zaragoza, Spain

③ 荒岡史人、竹添秀男、Andre Persoons、ポリチオフェン膜における磁気光学効果、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会、2008年6月7日、上田市

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/Take-Ishi/index.html>

(所属グループホームページ)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

荒岡 史人 (ARAOKA FUMITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10467029

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

Andre Persoons (ANDRE PERSOONS)

ベルギー・ルーバンカトリック大学・教授

研究者番号：

飯島 孝幸 (IIJIMA TAKAYUKI)

東京工業大学・資源化学研究所・博士研究員

研究者番号：