

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22340079

研究課題名（和文）

開殻  $\pi$  電子系の非線形光学応答と光キャリア緩和過程

研究課題名（英文）

Nonlinear optical responses and relaxation processes of photo-carriers in open-shell  $\pi$ -electronic systems

研究代表者

岸田 英夫 (KISHIDA HIDEO)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40311633

研究成果の概要（和文）：二種類の開殻  $\pi$  電子系物質（ドーピングした  $\pi$  共役系高分子およびバイラジカル分子化合物）の非線形光学応答を実験的に明らかにした。 $\pi$  共役系高分子においては化学ドーピングによりポーラロンが形成される。この状態を始状態としてポンププローブ分光を行った。ドーピングにより緩和時間が劇的に短くなることを明らかにした。さらに、ポンププローブスペクトルの測定から、化学的ドーピングによって生成されたポーラロンと光励起によって新たに作られた状態の相互作用を明らかにした。バイラジカル分子化合物においては、第三高調波発生法による測定から三次非線形感受率の増強を明らかにした。また、電場変調分光法により縮退した励起状態とそれに起因した非線形光学応答の増強のメカニズムを提唱した。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the nonlinear optical properties of two open-shell  $\pi$ -electronic systems: doped  $\pi$ -conjugated polymers and biradical molecular compounds. The chemical doping to the conjugated polymers gives rise to the formation of polarons. We performed pump-probe spectroscopy for the doped states of conjugated polymers and revealed that the doping drastically shortens the relaxation time. The pump-probe spectra clarified the interaction of the chemically induced polaron states and the photo-induced species. In the biradical molecular compounds, we revealed the enhanced third-order optical nonlinearity using the third-harmonic generation spectroscopy. Moreover, the experimental results by electromodulation spectroscopy suggest the enhancement mechanism of optical nonlinearity resulting from the degeneracy of the excited states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

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：光物性

## 1. 研究開始当初の背景

非線形光学応答は、電場の次数に応じ、二次、三次、より高次の効果に分類できる。二次の非線形光学応答を利用した装置は実用化・市販され実験室レベルでは日常的に利用されている。この際の利用は、波長変換および電気信号による光のスイッチである。一方、三次の非線形光学応答は“光による光のスイッチ”の未来的な応用を念頭に基礎的な物理の理解が検討されている段階である。1980年代にアイデア検証が行われ、しばらくの間は研究が盛んに行われたが、当時はレーザー技術が途上であったために残念ながら広範な物質を対象に研究を行うことは行われず、いくつかの物質群についてのみ研究がなされてきた。その後、フェムト秒レーザーの開発、赤外領域までの波長可変レーザー製品の開発など、事情は一変したにもかかわらず、より最新の観点から広範な物質に着目した非線形光学応答の研究は不十分なのが現状である。すなわち未開拓な三次非線形光学材料の物質群が多数存在すると考えられる。本研究では $\pi$ 電子系材料を対象とし、その中でも電子状態を決定づける最高占有軌道が開殻状態であるいわゆる開殻 $\pi$ 電子系の非線形光学応答について研究する。この物質群に関する非線形光学応答に関する実験研究は極めて少なく、非線形感受率や光励起後の緩和過程もほとんど明らかになっていない。しかし、最近、理論研究により開殻 $\pi$ 電子系における磁気的相互作用と非線形光学応答の関係について、その重要性が指摘されている。

(Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007)) また基礎的にも応用的にも強励起によって生成した電子正孔対や光キャリアの振る舞いや緩和過程を明らかにすることが重要である。開殻系における光キャリアの性質（局在性など）が緩和に関係すると考えられる。また金属的あるいは伝導状態の連続的な状態密度を利用した高速の緩和過程が期待されるが、これまで報告はきわめて少なく、電子構造にもとづく理解や伝導機構と緩和過程の関係は全く明らかになっていない。

研究代表者はこれまでも低次元強相関電子系材料という光学材料の観点からは全く注目されてこなかった物質群が巨大な三次非線形感受率を示すことを明らかにしてきた。そして、その非線形性は一次元強相関絶縁体に固有のスピン電荷分離現象の帰結であることを実験的に明らかにしてきた

(Kishida *et al.*, *Nature* **405** (2000) 929.)。この系も一つのサイトに1電子が配置された開殻 $d\cdot p$ 電子系と考えられるが、開殻電子系の非線形光学特性はこれまでの閉殻系とは異なる物理に支配されていた。今回、本基盤研究では、制御性に優れ、形態、光学遷移エネルギーなどの制御が可能な有機系材料である開殻 $\pi$ 電子系に着目し、その非線形光学応答を明らかにしていく。

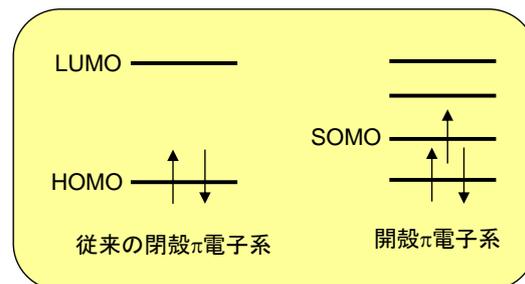
## 2. 研究の目的

本研究では、開殻 $\pi$ 電子系を有する有機材料の非線形光学応答と光励起後の緩和過程を実験的に明らかにする。主に、ドーピングした $\pi$ 共役系高分子、バイラジカル分子結晶について、非線形感受率測定、緩和ダイナミクス測定を行い、非線形性の起源と緩和の詳細な物理機構を明らかにする。開殻単占有状態を利用した多重共鳴非線形光学過程、金属的状态やエネルギー移動を利用した高速緩和現象など開殻 $\pi$ 電子系の特徴を生かした非線形光学現象の発現と光励起緩和過程の理解を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では開殻 $\pi$ 電子系の三次非線形光学応答と光励起後の緩和機構を明らかにする。狙いは、開殻系に特徴的な電子状態に由来する非線形光学応答の探索、単占有状態SOMO(下図)を利用した多重励起非線形光学応答の探索、金属状態(伝導状態)を共存させた高速緩和現象の理解の解明である。

具体的には、まず $\pi$ 共役ポリマーのドーピング状態のポンププローブスペクトル、緩和プロファイルの測定を行い、開殻 $\pi$ 電子系の非線形光学応答の概要を理解する。さらに伝導状態と共存したときの非線形光学応答を明らかにする。そして、ラジカル分子系の非線形感受率スペクトルスコーピーを行い、これらの系の電子状態の特徴と非線形光学応答の関係を明らかにする。



#### 4. 研究成果

本研究では、開殻 $\pi$ 電子系として、ドーピングされた $\pi$ 共役系高分子とバイラジカル分子化合物を対象に研究を行った。物質系ごとに研究成果を記す。

##### (1) PEDOT-PSS のポンププローブ分光

ドーピングされた共役系高分子の光励起後の緩和過程を明らかにすることを目的に、PEDOT-PSS 薄膜におけるポンププローブ分光を行った。この物質は共役系高分子 PEDOT とイオンポリマーPSS の混合物であり、大気に対する安定性がきわめて高く、長時間のレーザー分光を行うのに大変適した物質である。フッ化カルシウム基板上に薄膜を形成し、ポンププローブスペクトル測定を行った。その結果、化学的ドーピングによって現れるポーラロン状態とは異なるエネルギー位置に新たな吸収増大を見出した。このピーク位置は励起波長にほとんどよらない。さらに、ドーピング濃度の異なる3種類のPEDOT-PSSのポンププローブ測定を行った。いずれの場合も、化学的ドーピングによって生成されるポーラロン準位とは異なるエネルギー位置に新たな誘起吸収が生じることを明らかにした。また、その励起状態の寿命は未ドーピング状態のポリチオフェンのそれと比べ著しく短く、ポーラロン状態の形成が可視光励起の緩和過程を支配していることを明らかにした。

##### (2) イオン液体でドーピングした共役系高分子のポンププローブ分光

ドーピング濃度の精密制御とより高濃度のドーピングを目指し、ポリチオフェンに対し、イオン液体を使ったドーピングを行った。さらに遷移モーメントの方向を明らかにするために配向薄膜を用いて実験を行った。電気化学的ドーピングを行うと同時に光学測定を行えるよう、配向薄膜を透明電極基板上に作成し、対向電極としても透明電極を用いた電気化学セルを作製し実験を行った。印加電圧によりドーピング濃度の制御を行った。印加電圧の増加とともに、ポーラロンが形成され、さらにドーピングを進めると高濃度のドーピング状態が実現した。この高濃度ドーピング状態の同定を行うために、ラマン分光を行った結果、低濃度領域と高濃度領域では異なる格子変形が起きている可能性が明らかとなった。さらに、ポンププローブ測定を行った。ドーピングしない状態では、可視光領域に観測される $\pi-\pi^*$ 遷移の強度が光励起により減少する。このため、可視光領域において吸収強度の減少、すなわちブリーチングが観測される。ドーピング濃度の増加とともに、緩和現象の高速化が観測された。これは長寿命成分の大きな変化によるものである。この高速

化に、開殻電子状態であるポーラロン状態を介した緩和が関係している可能性が示唆される。光学ギャップ内には、少なくとも二つの光誘起吸収帯が観測された。この二つの吸収帯とも、化学的ドーピングによって現れる吸収帯とは異なるエネルギー位置に観測される。一つのピーク（高エネルギー側のピーク）はこれまでの研究と比較することにより、非局在性を示すポーラロンと帰属することができる。電圧を増加させた際に、非局在化したポーラロンの誘起吸収は相対的に小さくなり、光励起後に吸収増大から吸収減少に信号の符号を反転させた。これは化学的ポーラロンの密度が光照射により減少することを示唆しているものと考えられる。一方で、ギャップ内、低エネルギー側の誘起吸収強度の変化はそれほど大きくなかった。これらのことから、ドーピングによって生成されたポーラロンと光励起状態が相互作用してポーラロンとは異なる状態になっていると考えられる。新たな複合粒子の形成を意味している可能性もあり、今後詳細な検討が必要である。

##### (3) バイラジカル分子の非線形光学応答

開殻 $\pi$ 電子系の一つであるバイラジカル分子 NT(= [Naphtho(2,1-d';6,5-d') bis(1,2,3) dithiazole])の蒸着薄膜を用い、電場変調分光法、第三高調波発生法によるスペクトル測定を行った。また低温における吸収測定を行い、振動準位の同定を行った。

薄膜状態の吸収スペクトルは低エネルギー側の幅広い構造と、高エネルギー側の比較的幅の狭いピークによって特徴づけられる。この二つのピークは、溶液状態において可視光領域に観測される電子遷移のダビドフ分裂によるものと帰属された。

第三高調波発生法によるスペクトルは、上述の低エネルギー側の幅広い構造のエネルギーの3分の1の入射光子エネルギーに対し共鳴が観測された。一方、高エネルギー側の構造に対する共鳴構造は観測されなかった。後者の共鳴構造が見られない理由は現時点では明らかではないが、3光子共鳴と2光子共鳴の干渉効果が一つの可能性として指摘される。また非線形感受率の大きさは、他の共役系と比べ比較的大きく、分子の大きさを考慮すると何らかの増強効果が関与していると考えられる。

電場変調分光法による測定の結果、偶対称性と奇対称性の励起状態が縮退していることが示唆された。これは、分子のシングレットバイラジカル性に由来していると考えられる。すなわち、バイラジカル分子は分子の左右に一つずつのラジカルが存在していると考えられることができる。このことから対称性の異なる励起状態が二つ存在するが、それらはエネルギー的に縮退している。

このことから励起状態が縮退に近い状態であると考えられる。また励起状態が縮退することにより、励起状態間の遷移双極子モーメントは増強され得る。第三高調波発生法で観測された非線形性の増強はこのような理由によると考えることができる。すなわち、NT分子のシングレットバイラジカル性に由来して励起状態が縮退し、励起状態間の遷移双極子モーメントと非線形性が増大していることが示唆された。

#### 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 5 件)

- ① Hideo Kishida, Kenichi Hibino, and Arai Nakamura, "Multiply-resonant nonlinear optical processes in doped polythiophenes", *Applied Physics Letters*, **97** (10), 103302-1 – 103302-3, 2010, 査読有, DOI: 10.1063/1.3486160
- ② Takeya Unuma, Kenji Fujii, Hideo Kishida, and Arai Nakamura, "Terahertz complex conductivities of carriers with partial localization in doped polythiophenes", *Applied Physics Letters*, **97**(3), 033308 -1 – 033308-3, 2010, 査読有, DOI: 10.1063/1.3466916

[学会発表] (計 11 件)

- ① Hideo Kishida, Takaki Fujii, Tomoya Uchida, Takeshi Koyama, Arai Nakamura, "Femtosecond optical study of chemically induced polaron states in polythiophene films", APS March Meeting 2013, 2013 年 3 月 20 日, Baltimore, Maryland, USA
- ② H. Kishida, T. Fujii, T. Uchida, T. Koyama, A. Nakamura, "Photoexcited states of chemically and electrochemically doped polythiophenes", International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), 2012 年 9 月 25 日, 横浜市
- ③ 小山剛史, 岸田英夫, 中村新男, 「化学ドーピングされたポリチオフェンにおける近赤外発光のダイナミクス」, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 21 日, 横浜国立大学 常盤台キャンパス
- ④ 鷹氏啓吾, 水津理恵, 阿波賀邦夫, 岸田英夫, 中村新男, 「環状チアジルバイラジカル化合物 NT

の非線形光学特性と電子構造」, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス

- ⑤ 藤井鷹希, 岸田英夫, 小山剛史, 中村新男, 「イオン液体を用いて高濃度ドーピングしたポリチオフェン薄膜の光学応答(ポスター)」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 早稲田大学
- ⑥ Hideo Kishida, Kenichi Hibino, Tomoya Uchida, Akihiro Kondo, Takeshi Koyama, and Arai Nakamura, "Nonlinear optical properties in doped polythiophenes", India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJWBME2011), 2011 年 12 月 8 日, 兵庫県姫路市
- ⑦ 鶴沼毅也, 岸田英夫, 中村新男, Eun-Young Hong, Suck-Hyun Lee, O-Pil Kwon, 「導電性高分子におけるテラヘルツ複素伝導度のキャリア密度依存性」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学
- ⑧ 鷹氏 啓吾, 水津 理恵, 阿波賀 邦夫, 岸田 英夫, 中村 新男, 「環状チアジルバイラジカル化合物 NT の非線形光学特性」, 分子科学討論会 2011, 2011 年 9 月 21 日, 北海道大学
- ⑨ Hideo Kishida, Kenichi Hibino, Akihiro Kondo, Tomoya Uchida, Takeshi Koyama, and Arai Nakamura, "Nonlinear optical spectroscopy of polaron states in doped conjugated polymers", ICL'11 (16th International conference on luminescence & optical spectroscopy of condensed matter), 2011 年 6 月 28 日, Ann Arbor, Michigan, USA
- ⑩ T. Unuma, K. Fujii, H. Kishida, and A. Nakamura, "Complex conductivity spectra of doped polythiophenes in the THz region", ICSM2010 (International Conference on Science and Technology on Synthetic Metals 2010), 2010 年 7 月 6 日, 京都市
- ⑪ T. Uchida, A. Kondo, T. Koyama, H. Kishida and A. Nakamura, "Femtosecond pump-probe spectroscopy in a conducting polymer, PEDOT-PSS", ICSM2010 (International Conference on Science and Technology on Synthetic Metals

2010),  
2010年7月5日,京都市

[図書] (計1件)

- ① Hideo Kishida and Takakazu Yamamoto,  
Woodhead Publishing,  
“Third-order nonlinear optical properties of  
 $\pi$ -conjugated polymers constituted of  
thiophene units and molecular assembly of  
the polymers” (Handbook of organic  
materials for optical and optoelectronic  
devices: Properties and applications, ISBN:  
978-0-85709-265-6), pp.143-169,  
DOI: 10.1533/9780857098764.1.143  
2013年8月発刊予定

[産業財産権]

- 出願状況 (0件)  
○取得状況 (0件)

[その他]

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者なし

### (3) 連携研究者

鵜沼 毅也 (UNUMA TAKEYA)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 20456693

小山 剛史 (KOYAMA TAKESHI)  
名古屋大学・工学研究科・講師  
研究者番号: 20509070