

(1) 共役高分子系の光励起と金属相に関する研究

山城 敦

研究目的

共役高分子系は光励起によりソリトン等の非線形励起を生じ、超高速の大きな非線形感受率や強い発光特性を示すことから、基礎理論及び工学的応用の両面で興味深く、その光励起状態の緩和過程の包括的理解が望まれる。

トランスポリアセチレン (t-PA) においては中性ソリトン対 (スピンを持ち電荷を持たない) の光生成が実験により示唆されている。しかし物質と光の相互作用はスピンに依らない為、スピンを持たない一様結合交代鎖において中性ソリトン対を直接光生成することはスピン選択則により不可能であり、従来の理論では光学許容な電荷移動励起子が中性ソリトン対に緩和する過程が問題とされてきたが、その過程は良く理解されていない。

一方、t-PA 試料中には中性ソリトンが実在し、中性ソリトンを含む鎖はスピンを持つ為、その光励起状態の緩和過程は一様結合交代鎖とは本質的に異なり得る。しかしその過程はこれまで十分な研究が行われていない。そこで本研究では中性ソリトンを含む t-PA 鎖の光励起状態の緩和過程について現実的な動力学シミュレーションを行い、その特徴を調べる。

研究成果

中性ソリトンを含む199個のC原子から成る t-PA 鎖にパルス光を照射した際の緩和過程について、電子間クーロン相互作用はTDHF近似で、格子は古典近似で取り扱って非断熱的な動力学シミュレーションを行い、新しい可視化技法によりその電荷、スピン密度分布及び格子変形の時間発展の様子を描き、その緩和過程のパルス光強度(及び位相)依存性を調べた。パルス光の光子エネルギー及びパルス幅は各々最低光学許容状態のエネルギー1.726 eV 及び約10 fs に固定した。本研究の主な結果を以下に示す。

1) 振幅が0.035 V/Å 以上の強いパルス光を照射すると、初期に電荷及びスピン密度の周期的振動が共鳴励起されるが、その振幅の増大と共に格子の結合交代の緩みが増大し、結合交代の位相が反転する時を境に電荷及びスピン密度の振動の様子が著しく変化する。この時結合交代の位相が反転する位置に電荷やスピンの捉えられることにより、複雑で多様な

励起状態が形成される。この過程で中性ソリトン対、荷電ソリトン対、ポーラロン対等が形成された。(図1(a), (b))

2) この系の光励起状態の緩和過程はパルス光の強度と位相に強く依存する。中性ソリトン対の光生成は、パルス光の変化と共に、荷電ソリトン対の光生成へと連続的に変わる。

3) 中性ソリトン対は光生成された非線形励起状態を捕獲して他の非線形励起状態に変換し、緩和過程をさらに多様で複雑にする。(図1(b))

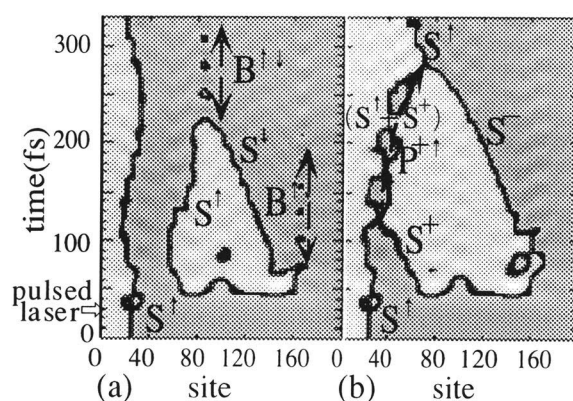


図1 25サイトに中性ソリトンを持つ t-PA 鎖のパルス光 (約30 fs でピーク) 照射による励起及び緩和過程における格子構造の変化の様子。パルス光振幅が(a)0.046 V/Å 及び(b)0.0456 V/Å の場合。実線で結合交代の位相が正(淡灰色)から負(濃灰色)へ変化。但し、 S_{σ} ($\sigma = \uparrow, \downarrow$): スピン σ の中性ソリトン、 SQ ($Q = \pm$): 電荷 Q の荷電ソリトン、 $P+\uparrow$: 電荷+で上向きスピンのポーラロン、 $B\uparrow\downarrow$: ブリーザー。

本研究により初めて中性ソリトン対の光生成が理論的に確認され、中性ソリトンが現実の系の複雑で多様な緩和過程を実現する上で重要な役割を果たすことが示された。また光誘導吸収等、関連する実験の新解釈を与えた。

今後の方針

各種非線形励起が非線形感受率等の物理量に及ぼす影響、強い発光特性を示す2置換 t-PA の発光機構等について研究する。

連絡先

TEL: 0836-35-9111内線8629・FAX: 0836-35-9965
E-mail: ya@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp.