

## (22) 共役高分子系の光励起と金属相に関する研究

研究代表者 工学部 相原正樹

### 1. 研究目的

共役高分子系は強い光学的非線形性を示すことから、オプトエレクトロニクスデバイスの材料として、また、ドーピングによって金属と同程度の電気伝導度を示すようになることから、電気伝導材料としても有望視されている。一方、共役高分子系は、その1次元性に由来する、多体電子相関効果や、ソリトンのような特徴的な非線形励起が重要な役割を果たすことなど、基礎的な面からも興味深い物質である。本報告会では、特に半導体としての未ドープポリアセチレン鎖の光励起後の緩和過程について得られた結果を報告する。ポリアセチレンはその単純な構造の為、光励起後の緩和過程について特徴を捉えやすく、他のより複雑な共役高分子のそれを理解するための基礎になるであろう。また、その包括的理解は光学素子としての性能向上の為にも有用と思われる。

ポリアセチレン鎖において光励起により荷電ソリトンが生成されることは実験的に確かめられており、理論的には Su, Schrieffer 及び Block, Streitwolf のシミュレーションにより示されている。しかし、彼等の計算はクーロン相互作用、鎖間電子移動を無視しており、現実的とは思われない。本研究においてはこれらを考慮して、共役高分子の光励起後の緩和過程の特徴を調べ、荷電ソリトンの生成、消滅の様子を明らかにすることを試みる。

### 2. 研究成果

電子間クーロン相互作用が有る場合の中性のポリアセチレン1本鎖の光パルス励起後の緩和過程について調べる為、ハミルトニアンとしては長距離クーロン相互作用を含み、電子間輸送積分が結合長の変化に線形に依存するモデルを用いた。以後、 $n$  番目の炭素原子(サイト)上の電荷密度(CD)を  $d_n$ ,  $n$  番目のサイト間結合長の平均結合長からのずれを  $y_n$  と書く。 $d_n$  を  $n$  と共に符号の変わる電荷密度波的成分と  $n$  と共に緩やかに変化する成分に分離し ( $d_n = \bar{d}_n + (-1)^n d'_n$ ),  $d'_n$  を Alternating CD (ACD)、 $\bar{d}_n$  を Non-alternating CD (NCD) と呼ぶ。 $y_n$  についても同様に分離し ( $y = \bar{y}_n + (-1)^n y'_n$ ),  $y'_n$  を Lattice Order Parameter (LOP) と呼ぶ。

ハートレー・フォック(HF)近似によるこの系の基底状態は電荷密度はゼロで結合長が交互に長、短を

繰り返す結合交代相であり、 $n$  によらない有限の  $y'_n$  で特徴づけられる(図1)。HF近似による荷電ソリトン解はその中心付近に局在した電荷密度波的構造を持ち、全電荷は1でスピンは持たず、格子構造はその中心の両側に逆位相の結合交代相が現われる状態として特徴付けられる(図2)。即ち、LOPが符号を変える点でACD、NCDがピークを形成するような電子格子構造を持つ。

光パルス励起過程及び励起後の緩和過程を断熱近似を用いずに調べるため、電子については時間依存HF(TDHF)近似により得られる密度行列に関する閉じた運動方程式を、また格子についてはニュートンの運動方程式を同時に数値的に解き、電子格子構造の時間発展を数値計算した。TDHF近似は電子相関効果の取扱いに関して乱雑位相近似(RPA)より優れており、クーロン相互作用の効果で振動子強度が著しく増大する共役高分子の最低エネルギー励起子(1Bu状態)を良く記述できる。この系の1Bu状態は電荷密度波的構造が光子エネルギー1.91eVに対応する周期2.16 femto s (fs)で振動するものであり格子構造は変化しない。その  $d'_n$  と  $\bar{d}_n$  の振幅を図3(a), (b)に示す。

光パルスの振動数は1Buを励起するように定め、パルス幅は9.9fsとし、振幅( $E_0$ )を変化させて計算したところ、系の応答は光パルスの振幅に大きく依存することが分かった。

i)  $E_0 < 0.001V/\text{\AA}$  では1Buが共鳴励起され振動の様子は単純で線形応答が実現している。

ii)  $0.001V/\text{\AA} < E_0 < 0.01V/\text{\AA}$  では i) と類似の振動をするが線形応答は成り立たない。

iii)  $E_0 > 0.02 V/\text{\AA}$  では緩和過程は i) と著しく異なる。図4(a), (b)に  $E_0 = 0.1V/\text{\AA}$  の場合の60サイト ( $n=60$ ) における  $d'_n, y'_n$  を示す。光パルスは  $t=0$  でピーク値をとる。 $t < 0$  では  $d'_{60}$  は1Buと良く似た振動を示し  $y'_{60}$  は  $t=-8fs$  で減少し始める。 $t=0$  で  $y'_{60}=0$  となると同時に  $d'_{60}$  の振動の様子が急激に複雑なものになる。 $d'_n$  の緩和過程に対する格子構造の変化の寄与を調べるため  $y'_n$  を HF 基底状態の値に固定して計算した場合の  $d'_{60}$  の振動を図4(c)に示す。(a)のような複雑な振動への変化が起こらないことからこの電子状態の緩和において電子格子相互作用に由来する非線形性が重要な役割を果たすことが分かる。

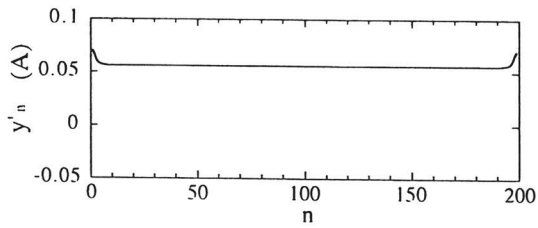


図1 HF基底状態の格子構造

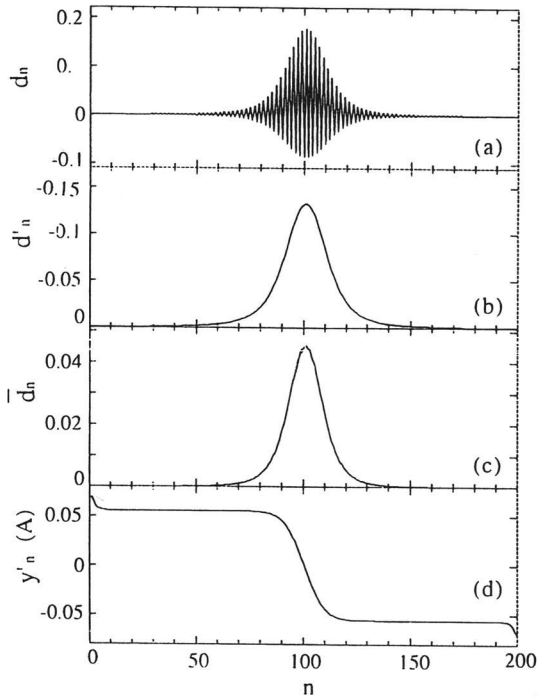


図2 HF荷電ソリトン解の (a) CD, (b) ACD, (c) NCD, (d) LOP

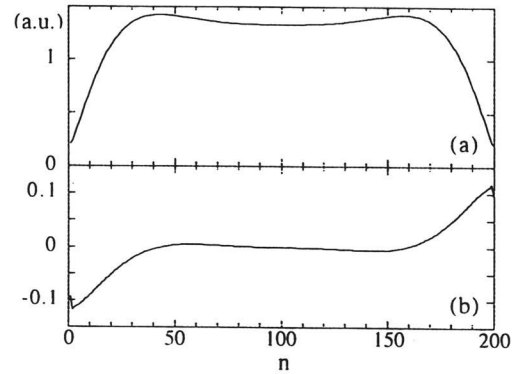


図3  $1B_u$ 状態の(a) ACDの振幅、(b) NCDの振幅

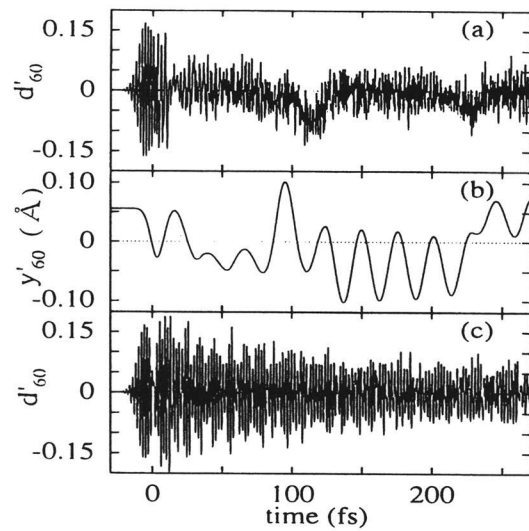


図4  $E_0=0.1 \text{ V/\AA}$  の光パルス印加時の60サイトでの (a) ACD、(b) LOP の振動の時間依存性。 (c) 格子を固定した場合のACDの振動の時間依存性。

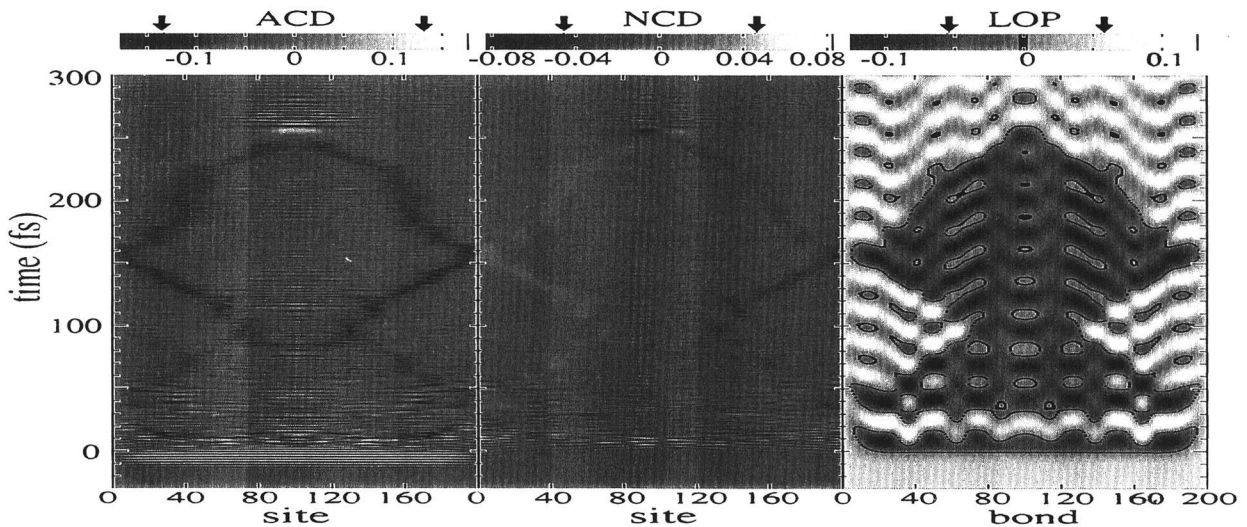


図5  $E_0=0.1 \text{ V/\AA}$  の光パルス印加時の ACD, NCD, LOP の振動の時間依存性。ACD, NCD の図の上の矢印は HF 荷電ソリトン解のピークの各々の値を示し、LOP の図の上の矢印は HF 荷電ソリトン解の LOP の一様な部分での値を示す。

図5に  $E_0=0.1V/\text{\AA}$  の時の ACD, NCD, LOP の時間変化の様子を示す。LOP の図中の黒線は  $LOP=0$  の線を示す。  $5fs < t < 10fs$  でソリトン対的な LOP が実現するが ACD, NCD は複雑な振動を示しソリトンのでない。これはこの系が光から吸収したエネルギーがソリトン対の生成エネルギーより遥かに大きい為と考えられる。  $30fs < t < 230fs$  で再びソリトン対的な LOP が現われる。この時励起子の非局在的な電荷分布が  $LOP=0$  の点に局在しソリトン対が形成される。これは電子系のエネルギーが局在した格子振動等に移る為と考えられる。(これが一つの特徴的な緩和のパターンであるが、別の特徴的なパターンとしてソリトン対が形成されないまま電荷密度の複雑な振動が続く場合もある。)ソリトン対は  $t=160fs$  頃に鎖の端で反射され  $t=240fs$  頃に互いに衝突する。その後、ソリトン対の電荷密度は急速に0になり正負が入れ替わり振動する。これはブリーザと呼ばれる荷電ソリトン対の束縛状態で、15 fs 程後に電荷密度が複雑に振動する状態へと緩和する。このように、荷電ソリトン対はブリーザへと緩和し、対消滅する。その寿命は200fs 程で、実験とコンシスタントである。  $E_0=0.024V/\text{\AA}$  の場合には光吸収エネルギーが  $E_0=0.1V/\text{\AA}$  の場合より小さく、LOP がソリトン対的な構造になると同時に電子状態も荷電ソリトンのようになる。しかし、  $E_0=0.0241V/\text{\AA}$ ,  $E_0=0.02V/\text{\AA}$  の場合には荷電ソリトン対は現われない。1Bu からの緩和が電場の振幅  $E_0$  に強く依存し、荷電ソリトン対の生成がこのように  $E_0$  のいくつかの値のまわりのごく狭い領域に限られるのは、エキシトンから荷電ソリトン対への緩和の安定な経路が存在しないためと考えられる。

クーロン相互作用のないモデルについても同様に調べたところ、光励起状態の緩和過程はクーロン相互作用がある場合と同様に電場の振幅に強く依存し、  $LOP=0$  となった後で電子状態が著しく複雑になることが分かった。また、いくつかの特定の電場に対して光励起状態は荷電ソリトンへと緩和し、荷電ソリトン対の衝突によりブリーザが生じるという点も共通である。しかし、クーロン相互作用がない時にはブリーザは再び荷電ソリトン対に緩和する場合は多く、この点はクーロン相互作用がある場合に荷電ソリトンが常に対消滅して電荷密度の複雑な振動状態に緩和するのと対照をなしている。

その他、クーロン相互作用が有る場合に中性ソリトン (全電荷はゼロ、スピンは1で、格子構造はソリトンの両側が逆位相の結合交代相)状態を含む101サイトの1本鎖を光パルス励起した後の緩和過程を調べたところ、特定の振幅 ( $0.05V/\text{\AA}$ ) の電場に対し

て新たに中性ソリトンが対生成し約90fs の後に対消滅することが初めて見いだされた。ポリアセチレン2本鎖に対し鎖に垂直に偏極した光パルスを加えた場合の緩和過程における鎖間相互作用の効果についての研究は現在進行中である。

### 3. 産業技術への貢献

ポリアセチレンを始め、共役高分子は大きな三次の非線形光学特性をもち、非常に早い緩和を併せもつことから、超高速の光論理演算素子、光スイッチへの応用が期待されている。それらは高度情報化社会における大容量情報を高速に処理する必要に応え得る可能性がある。また光ルミネセンス・電界ルミネセンスに関しても高性能の材料が開発され共役高分子によるフルカラー・ディスプレイが実用化されつつある。

これまでの研究によりクーロン相互作用を含む現実的なモデルで、ポリアセチレンの光励起状態が如何に緩和するか、荷電ソリトンの生成消滅はどのように起こるかについての知見が得られた。これは他の共役高分子の光励起状態の緩和過程を理解するための基礎となる。荷電ソリトンは100fs 以下の短時間に生成し、光誘導吸収や分極及び三次の非線形光学特性などに著しい変化を生じると考えられる。これらの物理量を計算し、この系の特性に対する荷電ソリトンやブリーザ等の寄与を明らかにすることにより、高性能の電気光学素子の開発に指針を与えうるものと思われる。

### 研究発表

- 1) A. Yamashiro and A. Takahashi : ' The Photoexcitation and Relaxation Process in Polyacetylene' ; submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 2) 山城、高橋：光パルス励起によるポリアセチレン鎖の非線形振動(II)、日本物理学会秋の分科会 1997年10月5日

### グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
相原 正樹	工・機能材料	教授
高橋 聡	工・機能材料	助教授
山城 敦	工・機能材料	非常勤研究員

### 連絡先

T E L : 0836-35-9042 F A X : 0836-35-9965  
E-mail : ya@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp  
taka@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp