



Title	共役高分子の一次元電子による特異な光励起状態
Author(s)	長谷川, 達生
Citation	電子科学研究, 5, 64-65
Issue Date	1998-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24412
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P64-65.pdf



共役高分子の一次元電子による特異な光励起状態

有機電子材料研究分野 長谷川 達生

珪素原子によって構成された高分子・ポリシランの光励起状態を、第三高調波発生法を主とした非線形分光により調べた。光励起によって生成した電子と正孔が、高分子上でクーロン相互作用によって強く引き合う、一次元的な励起子状態の全貌が明らかになってきた。

1 はじめに

固体内の電子の運動が一次元方向にのみ閉じ込められた系は、通常の三次元系と比べ、電子間相互作用や電子-格子相互作用の効果が顕著となり、様々な興味深い性質を示す。中でも、共役高分子は、高分子鎖上で電子がかなり自由に動ける擬一次元半導体とみなせる物質群で、その一次元電子に由来する特徴的な伝導性^[1]や光機能性^[2]が、基礎・応用両面から活発に研究されている。

本稿では、共役高分子の光機能性を理解する基礎として、その光励起状態の全体像を明らかにするために行った研究成果について報告する。特に本研究では、主鎖が珪素原子によって構成され、図1上に示すように鋭い吸収スペクトルを示すシリコン高分子・ポリシランについて、第三高調波発生法を主とした非線形分光を行った。^[3-5]

擬一次元半導体に関してはこれまで、光励起により生成した電子と正孔の間のクーロン相互作用(励起子効果)が特異的に強くなると理論的に予想されていた^[6,7]が、その励起構造の全貌が実験的に明らかになった例はなかった。その理由は、共役高分子の示す吸収スペクトルが、幅の広い単一のピーク構造のみを示すものであったためである。本研究では、多光子遷移の特徴を活かした非線形分光を行うことにより、高次の励起状態を含む励起子構造の全貌を明らかにすることに成功した。

2 実験結果と考察

試料としては、室温でオールトランス構造の主鎖が安定な、ポリ-ジ-ヘキシルシラン (PDHS) のスピンキャスト膜を用いた。第三高調波発生法に

よる複素三次非線形感受率 ($\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}|e^{i\phi}$) の測定では、各光子エネルギーにおいて、その絶対値 ($|\chi^{(3)}|$) と位相 (ϕ) を評価した。図1下に、絶対値 $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの実験結果を示す。図から分かるように、得られた非線形光学スペクトルには、1.15eV, 1.5eV, 及び2.1eV付近に三つのピーク構造が確認された。

これら構造はそれぞれ、ポリシランの一次元的な光励起状態に対する多光子共鳴構造である。まず、1.15eV付近の構造は、三倍のエネルギーに対して図示した吸収スペクトル(図1上)との比較から、一光子吸収に寄与する3.3eV付近の励起状態への三光子共鳴構造と同定され、また、2.1eV付近の共鳴構造は、二倍のエネルギーに対して図示した二光子吸収スペクトル(図1中)との比較から、4.2eV付近の一光子禁制・二光子許容の励起状態に対する二光子共鳴構造と同定された(図2)。

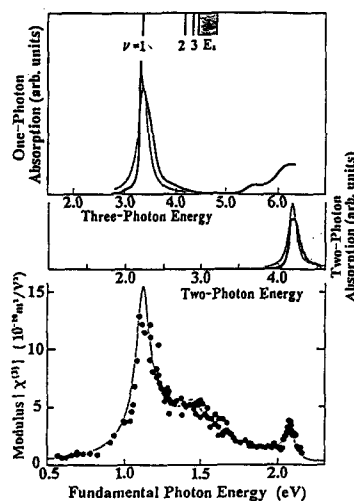


図1 一光子吸収(図上)、二光子吸収(図中)、及び複素三次非線形感受率の絶対値 $|\chi^{(3)}|$ スペクトル。

得られた非線形光学スペクトルにおいて、PDHSの光励起状態に関する新しい知見を与えた最も重要な共鳴構造は、1.5eV付近の肩の様な共鳴構造である。この共鳴構造は、一光子吸収スペクトルや二光子吸収スペクトルとの比較からはその起源が明らかとはならない、一見不思議な構造である。この構造の起源は、励起子理論や他の実験的証拠等から、4.5eV付近に位置する一光子許容の励起状態に対する三光子共鳴構造と同定される(図2)。

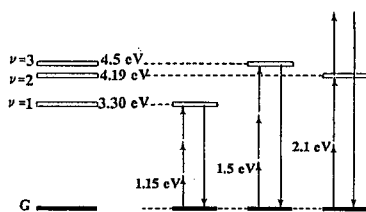


図2 絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルに現れた各ピーク構造における多光子共鳴光学過程

特にこの共鳴構造の観測によって得られた重要な結論は、一光子吸収スペクトルでは観測されないほど吸収強度の弱い励起状態が、非線形光学スペクトルでは明瞭に観測されるという事実そのものが、一次元系の光励起状態の特徴を捉えたものとなっている点にある。すなわち、擬一次元半導体では、光励起によって生じた電子-正孔の束縛状態(励起子状態)は、一次元水素原子状の波動関数(励起子包絡関数)をもつものになると予想される(図3)。一次元系では、強い励起子効果のため、基底状態からの遷移強度は第一励起子状態(図3; $\nu=1$)へと集中し、吸収スペクトルにはこの

状態への遷移のみが観測される。ところが、他の、吸収にかからないほど弱い励起状態(図3; $\nu=3$)でも、多光子遷移にもとづく非線形光学過程では、励起子状態間の強い遷移を経ることによって観測が可能となるのである。得られた非線形光学スペクトルの1.5eVピークは、 $g \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow g$ という多光子遷移における、 μ_{23} の遷移モーメントが非常に強いため観測されたと解釈出来る。

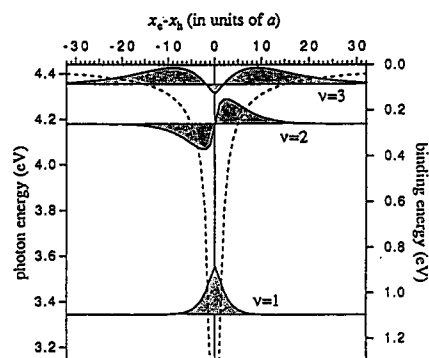


図3 一次元励起子モデルによって得られた、第一、第二、第三励起子の励起子包絡関数、束縛エネルギー。

3 まとめ

擬一次元半導体における光励起状態、一次元的な励起子状態の全体像が、シリコン高分子という現実の物質をその舞台として、初めて明らかとなった(図1最上部)。擬一次元半導体では、通常吸収・反射スペクトル等の線形分光は分光手段として全く不十分であり、多光子遷移の特徴を活かした非線形分光が大きな威力を発揮する。

[参考文献]

- [1] A. J. Heeger, et al., Rev. Mod. Phys. 60, 781 (1988).
- [2] N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, Nature 382, 695 (1996).
- [3] T. Hasegawa, et al., Phys. Rev. Lett. 69, 668 (1992).
- [4] T. Hasegawa, et al., in Light Emission from Novel Silicon Materials, J. Phys. Soc. Jpn. Supplement, 63, 64 (1994).
- [5] T. Hasegawa, et al. Phys. Rev. B54, 11365 (1996).
- [6] S. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1989).
- [7] T. Ogawa and T. Takagahara, Phys. Rev. B43, 14325 (1991).