

3.1 序

3.1.1 赤外域超短パルス

化学反応における過渡的中間状態の特定や反応経路の解明、光励起状態の位相緩和や分布数緩和、光異性化や光構造転移など非常に短い時間内に起こる現象の追跡には、時間分解測定が欠かせない。特に *cis-trans* 転移などの構造変化を伴う反応は、いわゆる指紋領域と呼ばれる中赤外 (2.5~30 μm) から遠赤外 (30 μm ~) 領域での振動/回転スペクトルの変化として情報を得ることができ。これらは時間分解ラマン分光法などにより研究されてきた[1]。一方近赤外領域 (0.8~2.5 μm) には電子遷移も含まれ、励起状態間の誘導遷移など励起状態の電子構造に関する重要な情報も得られる。次章で議論する一次元共役高分子においても、光励起状態が空間的に局在化し、その結果エネルギー禁制帯内に新たな誘導遷移を生じる。その光励起状態の生成過程、緩和過程の解明には、近赤外域での時間分解測定が欠かせない。にもかかわらず現在までのサブピコ秒、フェムト秒分光が主として可視域を中心に行われてきたのは、短パルスレーザーの波長を大きく変えることが極めて困難であり、それをもとに発生できる検索光波長領域が限られているためである。

定常的な赤外光源としてはタングステンランプやグローバー (SiC) などの輻射光源が通常利用されるが、赤外域サブピコ秒パルスを得るとなると話はそれほど容易でない。目的とする波長領域の赤外短パルス光をいかに発生させ、いかに検出するかがここで論ずる超高速赤外分光のかなめと言える。既に2.1節で述べた通り、近赤外域で発振する固体レーザー媒質がいくつか見出されているが、いずれも波長域0.7~1.6 μm に限られている。しかも各々の発振波長領域はレーザーとしては以前に比べ格段に広がったとは言え、それだけで分光に要する波長領域を全てカバーできるとはとても言えない。近赤外域に利得を持つレーザー色素も存在するが、光化学的な安定性に劣るばかりか、適当な可飽和色素の組合せがないため短パルス化は難しい。その他、色中心レーザー[2, 3]やファイバーレーザー[4, 5]など赤外域でのサブピコ秒パルス光源もあるが、

波長可変領域という点でやはり満足できない。従ってモード同期レーザーの発振波長を掃引しながらの測定には無理があると言わざるを得ない。

そこでモード同期レーザーからの短パルス光をもとに、非線形波長変換による赤外光の発生が重要となってくる。その候補としては、二次非線形過程の一種である光パラメトリック混合[6]や、三次非線形過程の中でも自己位相変調による広帯域光 (いわゆるフェムト秒白色光) 発生[7]や誘導ラマン散乱を挙げることができる。

3.1.2 光パラメトリック過程

光パラメトリック過程とは、空間反転対称性を欠き従って二次非線形分極を有する光学結晶中で、光子エネルギーが大きい順にポンプ光 (ω_p, k_p)、シグナル光 (ω_s, k_s)、アイドラー光 (ω_i, k_i) と呼ばれる三光波が結合し、相互に増幅する過程をさす。光パラメトリック利得は、エネルギー保存則および位相整合条件

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (3-1)$$

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_i \quad (3-2)$$

が同時に満たされるとき、指向性をもってあらわれる。三光波のベクトル和である電場ベクトル $\mathbf{E} = \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_i$ から生じる二次非線形分極

$$\mathbf{P}_{NL}^{(2)} = \chi^{(2)} : \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \quad (3-3)$$

の中に含まれる9つの周波数成分のうち、 $\omega_s + \omega_i$ 、 $\omega_p - \omega_i$ 、 $\omega_p - \omega_s$ は式3-1の関係からそれぞれ ω_p 、 ω_s 、 ω_i に等しいため、この非線形分極から ω_p 、 ω_s 、 ω_i の光波成分が励振されるわけである。励振された光波がコヒーレントに強め合いながら伝播する条件が、式3-2の位相整合条件である。

光パラメトリック過程には増幅形態によりいくつかの現象がある。例えば①強いポンプ光のもと、弱いシグナル光とアイドラー光が励振され増幅を受ける光パラメトリック増幅 (optical parametric amplification, OPA)、②同じく強いポン

ブ光のもと、真空場のモード揺らぎからシグナル光やアイドラー光が励起される光パラメトリック発生(optical parametric generation, OPG)、③シグナル光またはアイドラー光(場合によってはその両方)に対して共振器を組み、正帰還をかけることで発振作用を得る光パラメトリック発振器(optical parametric oscillator, OPO)などが挙げられる。いずれの増幅形態においても、ポンプ光からより低エネルギー(長波長)のシグナル光とアイドラー光を新たに得ることができる。量子力学的な観点では、ポンプ光子(ω_p)一個が消滅して、シグナル光子(ω_s)とアイドラー光子(ω_i)が一個ずつ生成することになり、このパラメトリック過程が光子を切り分けるという意味でphoton knifeと呼ばれる所以である。

パラメトリック過程の特徴として、非共鳴過程であるから利得が即時応答すること、利得に指向性があること、そして波長可変域は位相整合条件と結晶の透過域によってのみ決まり、極めて広いことなどが挙げられる。これらは実励起後の蛍光利得を用いるレーザー媒質とは本質的に異なる。下表3-1に代表的な非線形光学結晶とその透過波長域、OPO位相整合域などをまとめた。

結晶	対称性	透過領域 (μm)	二次非線形定数 (pm/V)	OPO位相整合域 (μm)
KH_2PO_4	42m	0.20-1.5	$d_{36} = 1.0$	0.52-1.5
LiNbO_3	3m	0.40-5.0	$d_{15} = 13$	0.80-5.0
LiIO_3	6	0.30-5.5	$d_{15} = 13.2$	0.57-5.5
KTiOPO_4	mm2	0.35-4.4	$d_{33} = 13.7$	0.56-4.4
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	3m	0.19-2.5	$d_{22} = 1.6$	0.41-2.5
LiB_3O_5	mm2	0.16-2.6	$d_{32} = 1.16$	0.42-2.5

表3-1 主な非線形光学結晶の透過域、非線形定数、OPO位相整合域。位相整合域の短波長側は、励起波長によって若干異なる場合がある。

光パラメトリック過程に関する実験的、理論的研究は1960~70年代にかけて精力的に行われた。 LiNbO_3 を用いた温度同調によるOPOの発振に初めて成功したのは1965年である[8]。しかし当時は、短パルスはもちろん安定な高出力光

源がなかったために、OPOやOPG/OPAは非常に不安定で実用光源として用いられるには及ばなかった。二次非線形過程を利用するために、何よりも尖頭出力の高い光源が必要であった。ところが第二章で述べた通り、最近になって安定で高出力のフェムト秒パルスが固体レーザーから比較的容易に得られるようになり、光パラメトリック過程は広帯域波長可変のコヒーレント光源として再び重要視され始めた。特にフェムト秒同期励起OPOやその第二高調波は、最近見いだされた固体利得媒質でもカバーできない波長域1.0~1.2 μm 、0.5~0.6 μm において、波長可変なフェムト秒パルスを発生可能であり(図2-2)、その存在意義は極めて大きい。

この間、パラメトリック過程を用いた赤外短パルス光発生への先駆的な研究例としては、KaiserらがNd:ガラスレーザーからの6psパルスで励起を行い、 LiNbO_3 の角度同調OPGにより波長1.4~4.0 μm を発生した例が挙げられる[9]。そのパラメトリック蛍光は更にOPAにより増幅され、パルス幅はフーリエ限界の3.5psと報告されている[10]。同じくOPG/OPA法により、 Ag_3AsS_3 結晶から1.2~6.2 μm [11]、 AgGaS_2 結晶から1.2~10 μm [12]が得られ、パルス幅はいずれも約8psであった。

CPM色素レーザーの出現により安定したフェムト秒パルスが得られるようになった1980年後半以降は、増幅したフェムト秒パルスをポンプ光とするOPG/OPA法が試みられ、サブピコ秒パルスの発生が数多く報告されている[13, 14]。またその増幅したフェムト秒パルス光(ω_p)の一部で進行波型色素セルを励起してシグナル光(ω_s)を発生させておき、OPAにより両者の差周波に相当するアイドラー光($\omega_i = \omega_p - \omega_s$)を励振する、いわゆる差周波発生(difference frequency generation, DFG)により、波長5 μm 、パルス幅400fs[15]や、波長域4~18 μm 、パルス幅1ps[16]の実験例が報告されている。差周波光を用いた分光実験では、波長5 μm 付近にあるCOの伸縮振動の過渡スペクトルを測定した例が挙げられる。また、試料を透過した赤外光を別の非線形結晶中で可視光と混ぜ、その和周波光を光電子増倍管などで感度良く検出した報告例もある[17, 18]。

一方OPOによる赤外短パルス発生では、共振器の直接出力として優れたビームパターンのシグナル光またはアイドラー光が得られる利点がある。特に短パルスによる励起では、その高い尖頭強度のため効率良くパラメトリック過程が起こる。しかし上述の通りパラメトリック利得に寿命がないため、定州的な発振にいたるにはポンプ光のパルス間隔とOPOの共振器長を厳密に一致させ、同期励起を実現しなければならない。従ってポンプ光源として、高出力、高繰り返しの短パルス光源が必要となる。このような厳しい条件にもかかわらず、CPM色素レーザーの共振器内に非線形結晶 KTiOPO_4 (KTP)を挿入したフェムト秒同期励起OPOから $0.84\mu\text{m}$ 、 105fs パルスを発生した例[19]や、Qスイッチモード同期Nd:ガラスレーザーによる同期励起OPOから、 $1.08\mu\text{m}$ で最短 65fs [20]が報告されている。その後、モード同期チタンサファイアレーザーによるフェムト秒同期励起OPOは各種の非線形結晶で試みられ、その発展はめざましいものがある。KTP [21-23]、 KTiOAsO_4 (KTA) [24]、 CsTiOAsO_4 (CTA)[25]、 RbTiOAsO_4 (RTA) [26]などの結晶を用いて、 $1.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 帯域で 100fs 以下のパルスが高繰り返し($\sim 80\text{MHz}$)で得られている。フェムト秒OPOの共振器出力を使って、Ge結晶[27]や $\text{a-Si}_{65}\text{:Ge}_{35}\text{:H}$ 薄膜[28]の近赤外域における過渡吸収変化も高感度に測定されている。

3.1.3 フェムト秒白色光発生

三次非線形過程を用いた波長変換では、自己位相変調 (self phase modulation, SPM)による白色光の発生や、誘導ラマン散乱過程が挙げられる。短パルス光が凝縮媒質やガス中を通過する際、その高い尖頭強度によりパルス波形に追従した屈折率変化を引き起こし、その屈折率変化は逆に伝播する光自身の位相、振幅、周波数を変化させる。これが自己位相変調である。位相の変化は、パルスの包絡線に沿って瞬時周波数を掃引することになり、広帯域光が発生されるわけである。通常、自己位相変調とともに非縮退四光子パラメトリック発生も起こり、両者は競合したり、互いに結合したりする。特に入射光により媒質の

特定の振動モードがコヒーレントに励起される場合、誘導ラマン散乱として、基本波光子エネルギーからストークス側、反ストークス側へ振動エネルギーずつ隔たった散乱光が得られる[29]。

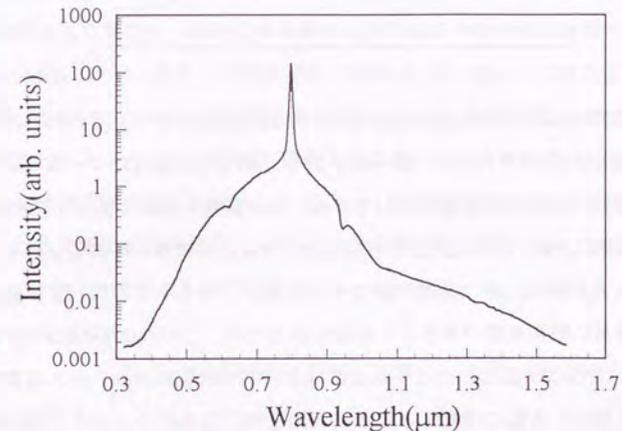


図3-1 自己位相変調により発生したフェムト秒白色光のスペクトル。中心波長 $0.8\mu\text{m}$ 、パルス幅 160fs 、パルスエネルギー約 0.2mJ の光パルスを水または四塩化炭素中(光路長 10mm)に $f=80\text{mm}$ のレンズで集光した。波長 $1.05\mu\text{m}$ 以下は水を、それ以上の波長領域は四塩化炭素を用いて測定し、両者を接続して表示してある。波長 $0.62\mu\text{m}$ に見られる構造は、水のOH伸縮振動によるラマン散乱であり、 $0.94\mu\text{m}$ に見られる凹みは水自身の吸収によるものである。 $1.3\mu\text{m}$ 以上では吸収が強いため、水は使えない。白色光のスペクトルは $0.3\mu\text{m}$ の近紫外から $1.6\mu\text{m}$ の近赤外域まで広がっている。

自己位相変調による白色光発生は、古くは1970年に 530nm 、 8ps パルスを用いて試され、可視域をカバーする 6000cm^{-1} のバンド幅を得ている[30]。より短パルスによる例では、CPM色素レーザーの出力光(620nm , 100fs)を用いて、近紫外から近赤外に達する 10000cm^{-1} のバンド幅が報告されている[31]。自己位相変調は媒質の屈折率変化が急激に起こるほど顕著になるため、短パルスを用いるほど有効に引き起こすことができる。しかも本質的にパルス幅を拡げる過程ではないため、この白色光を検索光に用いた可視域でのフェムト秒時間分解分光

の例はこれまでも多くある。図3-1に増幅したフェムト秒パルスを水または四塩化炭素中に集光して発生させたフェムト秒白色光の全スペクトルを示す。基本波(0.8 μm)の波長に鋭いピークを持ち、そこから遠ざかるにつれて急速に強度は減少する。この白色光でカバーするのは0.3~1.6 μm の波長領域である。

以上、二次および三次非線形過程を用いた波長変換により、赤外短パルス発生法を概観したが、いずれも一長一短がある。OPOでは優れたビームパターンと指向性を持つ赤外光が直接得られる反面、共振器鏡の帯域で波長可変幅が0.3 μm 程度に制限されたり、発振波長を変化させる毎に共振器の再調整が必要となるなどの欠点を持つ。特に分光実験で用いる場合、できるだけ広い波長範囲にわたって容易に波長可変であることが望まれるため、この点OPG/OPAの方が有利である。OPG/OPA法における不安定性は主にOPG過程にあり、それは真空場の揺らぎを励起し大幅に増幅することに起因する。このため、ある程度の強度を持つシグナル光を用意し、そのOPAまたはDFGにより赤外光を発生する方が安定性の点でより有利と考えられる。

本章ではこの考察にもとづき、フェムト秒白色光でシードした差周波発生による、広帯域の近赤外超短光パルス発生法の開発と、それを利用したポンプ・プローブ分光系の製作についてまとめる。特に白色光のチャープ特性が平坦である波長領域を利用することにより、スペクトル幅が1300 cm^{-1} にも達する広帯域光の発生に成功した。角度同調による波長可変領域1.6~3.0 μm にわたって、多チャンネル検出と組み合わせて近赤外域での過渡スペクトル形状を初めて検出可能とした点を強調したい。

3.2 光パラメトリック混合による広帯域近赤外パルスの発生

3.2.1 光学系の構成

差周波光発生のための光学系の構成を図3-2に示す。光源は第二章で記述した

チタンサファイア再生増幅器を用いてチャープパルス増幅した1kHzのパルス列であり、このときの性能は中心波長800nm、パルスエネルギー0.26mJ、パルス幅220fsであった。まず半透鏡により基本波を二つに分け、一方をエチレングリコールを循環させたガラスセル(厚さ4mm)中に焦点距離 $f=400\text{mm}$ のレンズで比較的ゆるく集光し、自己位相変調によりフェムト秒白色光を発生させる。白色光は図3-1に示す通り、可視全域及び近赤外($\sim 1.6\mu\text{m}$)に渡る広いスペクトル成分を含む。このため色収差を生じないように、曲率半径 $r=120\text{mm}$ の凹面鏡で白色光を平行化した。基本波の残りは $\lambda/2$ 板により水平偏光から垂直偏光に変え、可変遅延路を通した後、二色(dichroic)反射鏡により白色光と同軸に重ねる。二色反射鏡は誘電体多層膜コーティングが施され、波長0.8 μm のs偏光を反射し、0.9~1.6 μm のp偏光は透過する設計になっている。

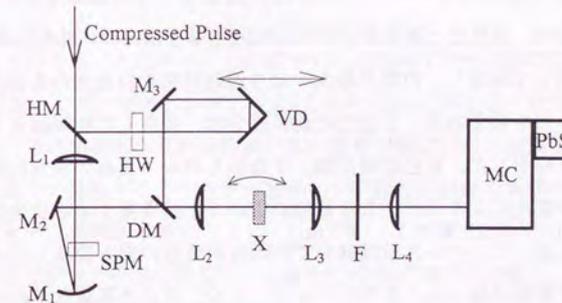


図3-2 光パラメトリック混合による差周波光発生のための光学系。M₁: 凹面鏡($r=120\text{mm}$)、M₂, M₃: 平面鏡、L₁~L₄: レンズ、HM: 半透鏡、HW: $\lambda/2$ 板、VD: 可変遅延路、SPM: 白色光発生セル、DM: 二色反射鏡、X: KTP結晶、F: フィルター、MC: 分光器、PbS: PbS赤外検出器。

差周波光発生に用いた非線形結晶はKTiOPO₄(KTP)の単結晶である。結晶の大きさは7×7×0.5mm³であり、 $\phi=90^\circ$ 、 $\theta=38.8^\circ$ の向きにカットしてある。結晶のyz面内で角度 θ を変えながらタイプII位相整合を行った。結晶内部において、ポンプ光($\lambda=0.8\mu\text{m}$)は縦偏光の常光線として、シグナル光である白色光($\lambda=$

0.9~1.6 μm)は横偏光の異常光線として伝播する。両パルスの時間的重なりは可変遅延路により調整する。両パルスはレンズ(L₂)で同軸状に結晶中に集光され、発生したアイドラー光はCaF₂レンズ(L₃)で再び平行光とした。通常のBK7やsilicaガラスでは3 μm 以上の光が透過せず、しかも2.1、2.7 μm 付近に大きな構造があるため使用できない。CaF₂ガラスは8 μm まで平坦な透過特性をもち、潮解性もないため近赤外域には適した材質である。結晶を透過してきたポンプ光とシグナル光の残りをフィルターでカットしたのち、焦点距離120mmの分光器(Ritsu, MC-12N)とPbS赤外検出器(Hamamatsu Photonics, P3984)の組み合わせによりアイドラー光のスペクトルを調べた。

3.2.2 角度同調特性

まずフェムト秒白色光のチャープ特性を測定し、その結果を図3-3に示す。チャープ特性は、白色光と基本波との相互相関を厚さ1mmの非線形結晶KH₂PO₄(KDP)を用いて測定し、相関が最大になる遅延時間を白色光の各波長に対してプロットしたものである。白色光の波長成分は、発生した和周波光を分光することにより掃引した。自己位相変調、すなわちパルス自身の波形に追従した高速な屈折率変化によりスペクトル帯域が広がった結果発生する白色光は、その発生過程において、パルス前端部分では瞬時周波数の赤方変移、パルス後端部分では青方変移が起こる。さらにレンズ、セル、ガラス基板などの光学素子を通過する間にも、その屈折率分散によりチャープ特性が変化する。図3-3から明らかなように、白色光のうち1.1~1.5 μm のスペクトル成分はチャープ特性が平坦であり、群速度分散が無視できる。これは、ガラス媒質のもつ群速度分散が一般的にこの波長領域で極小となるためと考えられる。実際、本実験で使用したBK7ガラスは1.34 μm で、シリカ(silica)ガラスは1.27 μm でそれぞれ群速度分散が完全に消える。

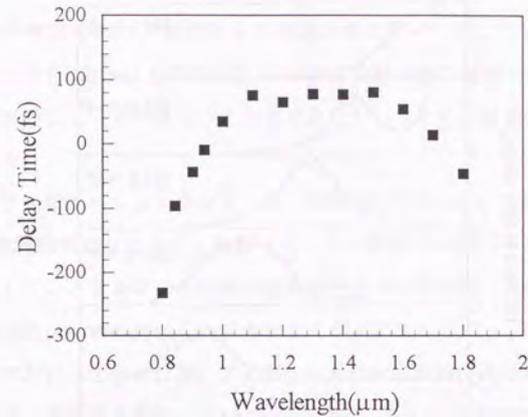


図3-3 フェムト秒白色光の近赤外領域のチャープ特性。基本波との相互相関測定から求めた。

白色光のうち、上記スペクトル成分1.1~1.5 μm はすべて同時に伝播するため、図3-2においてポンプ光とシグナル光(白色光)間の光路長を一度調節すれば常に結晶中での時間的重なりが保たれ、広い波長領域にわたる差周波混合が可能となる。従って発生するアイドラー光のバンド幅は位相整合条件のみで制限される。チャープ特性が急激になる $\lambda < 1\mu\text{m}$ では、この状況は起こり得ない。発生するアイドラー光の中心波長は、結晶をそのx軸の周りに回転し、位相整合条件を変化させることで同調可能である。白色光成分1.1~1.5 μm に対応するアイドラー光の波長域は2.93~1.71 μm である。図3-4には角度同調によりアイドラー光のスペクトルが変化する様子を示す。

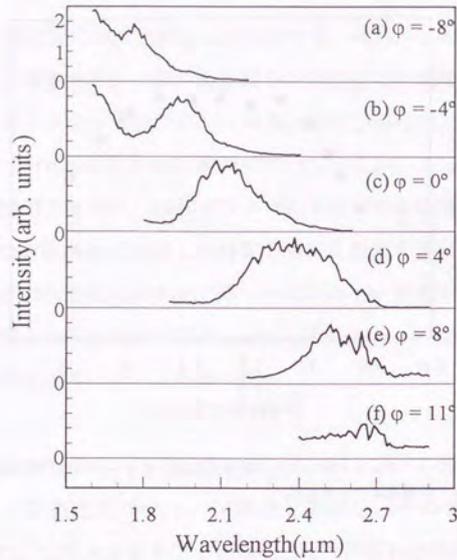


図3-4 KTP結晶の(外部)角(ϕ)を変えながら測定した差周波光のスペクトル。波長 $2.7\mu\text{m}$ 以上ではPbS赤外検出器の感度が落ちるため、正しいスペクトル形状が測れなかった。

ポンプ光波長 $\lambda_p = 0.8\mu\text{m}$ とシグナル光波長 $\lambda_s = 1.18 \sim 1.54\mu\text{m}$ との差周波光角度同調の結果を図3-5に示す。同図中の実線は、KTP結晶の屈折率(n_x, n_y, n_z)分散をセルマイヤーの式[32]：

$$\begin{aligned} n_x^2 &= 3.0129 + \frac{0.03807}{\lambda^2 - 0.04283} - 0.01664\lambda^2 \\ n_y^2 &= 3.0333 + \frac{0.04106}{\lambda^2 - 0.04946} - 0.01695\lambda^2 \\ n_z^2 &= 3.3209 + \frac{0.05305}{\lambda^2 - 0.05960} - 0.01763\lambda^2 \end{aligned} \quad (3-4)$$

から求め(波長 λ の単位は μm)、それにもとづいて計算した同調曲線である。位相整合角 θ は、図3-6に示すようにポンプ光の波動ベクトルが結晶のZ軸とのなす角度である。アイドラー光の幅広いスペクトルによるピーク波長の曖昧さが

あることを考慮すれば、実験結果と理論曲線はよく一致していると思われる。アイドラー波長 $2.7\mu\text{m}$ 以上では使用したPbS赤外検出器の感度が急激に落ち、アイドラー光の正しいスペクトルを測定できなかったため、計算値からのずれが生じている。

アイドラー光のパルスエネルギーは、KTP結晶中でのポンプ光とシグナル(白色)光の空間的重なりが大きく依存する。今の配置では両パルスと同じレンズ L_2 で集光しているために、色収差が変換効率を下げる要因となる。また白色光自身の集光性が低いため、それに合わせてポンプ光のスポットサイズを独立に調整した方がいいと思われる。アイドラー光の中心波長付近において、幅 10nm のスペクトル窓内のパルスエネルギーは約 20nJ 、一パルス全体では $1\mu\text{J}$ 程度である。

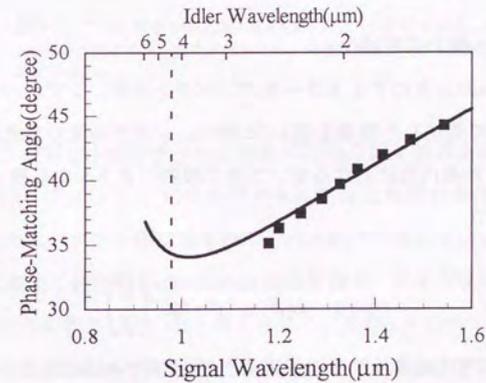


図3-5 ポンプ光($\lambda_p = 0.8\mu\text{m}$)とシグナル光(λ_s)との間のパラメトリック差周波光発生角度同調特性。■は実験値を、実線はセルマイヤーの式を用いた計算値を表す。発生するアイドラー光の波長は上側の目盛りで示した。破線はアイドラー光に対するKTP結晶の透過限界波長である。

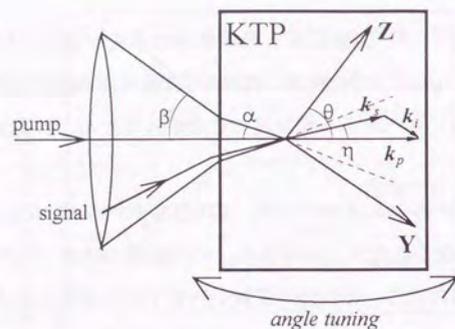


図3-6 差周波光発生におけるポンプ光(k_p)、シグナル光(k_s)およびアイドラー光(k_i)の波動ベクトルの関係。 α は結晶内、 β は結晶外でのシグナル光の最大集光角を表す。非同軸位相整合は k_p と k_s のなす角 η で特徴付けられ、位相整合条件 $k_p = k_s + k_i$ を満たす。集光角 α 以内の任意のシグナル光成分に対して、ある η をもつ非同軸位相整合が可能である。 θ はKTP結晶のZ軸と k_p のなす角であり、角度同調は結晶をX軸の回りに回転して行なう。

3.2.3 スペクトル幅の広帯域化

中心波長 $2.4\mu\text{m}$ のときのアイドラー光のスペクトルを、シグナル光の集光角 α を二通りに変えて測定した結果を図3-7に示す。シグナル光の集光角 α とは、図3-6に示す通り、結晶内部におけるポンプ光の波動ベクトルから測ったシグナル光の最大入射角で、

$$n \sin \alpha = \sin \beta, \quad \beta = \tan^{-1} \left(\frac{w}{f} \right) \quad (3-5)$$

で定める。ここで β は結晶外部での集光角、 f は結晶への集光レンズ L_2 の焦点距離、 w は集光前のシグナル光のビーム半径であり典型的には約 7mm である。 n はKTP結晶の屈折率であり、第一式において結晶表面での屈折を考慮している。集光前のポンプ光のビーム半径は約 1.5mm であり、ポンプ光の集光角はシグナル光に対して小さいものとしてここでは無視する。図3-7から集光角 $\alpha = 4.5^\circ$ の条件下では、アイドラー光は約 700nm (1300cm^{-1})の波長領域をカバーし、その半値全幅は 420nm に達している。(a)、(b)の両スペクトルとも上部が平坦な形

状をしている。

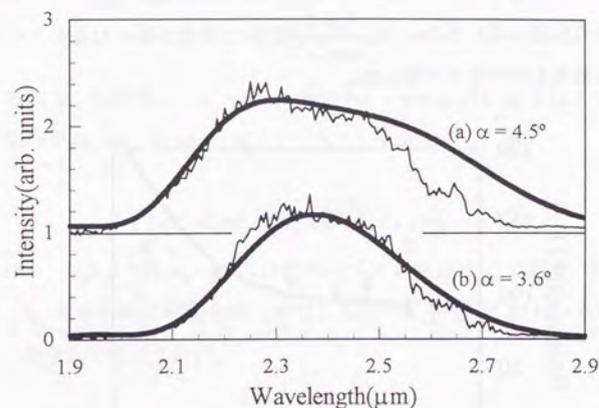


図3-7 二つの異なる集光角(a) $\alpha = 4.5^\circ$ 、(b) $\alpha = 3.6^\circ$ における、中心波長 $2.4\mu\text{m}$ でのアイドラー光のスペクトル。細線は測定データ、太線は計算結果を示す。

上述の通りシグナル光のチャープ特性の平坦な波長領域を利用したこの差周波光発生では、アイドラー光のスペクトル幅は位相整合条件で制限されるが、図3-7に示したスペクトル幅は基本波のそれと比べて極めて広い。このため同軸(collinear)に加えて非同軸(noncollinear)位相整合も、アイドラー光のスペクトル幅の拡大に大きく寄与していると考えられる。実際 $\alpha = 4.5^\circ$ のとき平行化したアイドラー光を直径 5mm のアイリスで一部ブロックすると、アイドラー光のバンド幅は 420nm から 340nm に減少する。従って非同軸位相整合の結果、大きな角度分散をもって広帯域差周波光が発生していると考えられる。

中心波長 $2.4\mu\text{m}$ のアイドラー光のスペクトル幅を、集光角 α を変えながら測定した結果を図3-8に示す。この測定はレンズ L_2 の焦点距離を変えながら行なった。同図から分かるように、集光角 α を大きくするにつれてアイドラー光のスペクトル幅が広がっており、非同軸位相整合過程が重要な役割を担っていること

がここでも分かる。ただし小さい集光角のときは、長めの焦点距離を持つレンズを使うため結晶中でのビームが大きく、また色収差によるポンプ光とシグナル光の焦点位置の違いもあって、アイドラー光強度が弱くなる分スペクトル幅に対する誤差もやや大きくなった。

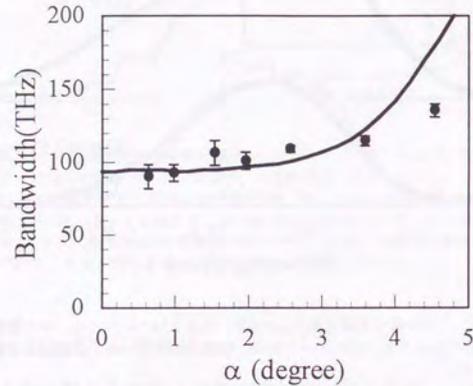


図3-8 中心波長2.4μmでのアイドラー光のスペクトル幅と集光角αとの関係。●は測定データ、実線は計算結果を示す。

3.2.4 平面波近似によるスペクトル幅の解析

図3-8に示したアイドラー光のスペクトル幅の集光角依存性を、平面波近似を用いて以下のように解析した。まずポンプ光(k_p)とシグナル光(k_s)の波動ベクトル間の角度ηで特徴付けられる非同軸位相整合過程(図3-6)を含む差周波光発生で、アイドラー周波数 ω_i から $\omega_i + d\omega_i$ に含まれる出力は、

$$dP_i = KL^2 I_p \text{sinc}^2(\Delta kL/2) dP_s \quad (3-6)$$

で与えられる[33]。ここで $\text{sinc}(x) \equiv \sin(x)/x$ であり、 I_p はポンプ光強度、 L は結晶の長さを表す。またパラメトリック結合係数 K は、ポンプ光(p)、シグナル光(s)、アイドラー光(i)に対応する周波数(ω)や結晶の屈折率(n)、実効的な二次

非線形光学定数 d を用いて、

$$K = \frac{2\omega_i^2 d^2}{c^3 \epsilon_0^3 n_i n_s n_p} \quad (3-7)$$

で与えられる。周波数 $\omega_s \sim \omega_s + d\omega_s$ 、集光角 $\eta \sim \eta + d\eta$ 内に含まれるシグナル光強度を $dP_s = P_s(\omega_s) d\omega_s \cdot 2\pi\eta d\eta$ と書くと、式3-1, 3-6から

$$dP_i = 2\pi P_s KL^2 I_p \text{sinc}^2(\Delta kL/2) \eta d\eta d\omega_s \quad (3-8)$$

が得られる。 $P_s(\omega_s) = P_s(\omega_p - \omega_i)$ は白色光スペクトル(図3-1)である。位相不整合 $\Delta k = k_p - k_s - k_i$ を同軸位相整合時、すなわち $\omega_p = \omega_{s0} + \omega_{i0}$ および $\eta = 0$ のまわりに展開し、最低次で近似すれば、

$$\Delta k = -b_0(\omega_i - \omega_{i0}) + g_0 \eta^2 \quad (3-9)$$

と表される。ここで展開係数は、

$$b_0 = \left(\frac{dk_i}{d\omega_i} \right)_{\omega_{i0}} - \left(\frac{dk_s}{d\omega_s} \right)_{\omega_{s0}} \quad (3-10)$$

$$g_0 = \frac{k_i k_p}{2k_s} \quad (3-11)$$

である。式3-9を式3-8に代入し、ηについて0から配置上とりうる最大角度αまで積分すれば、アイドラー光のスペクトル

$$S(\omega_i) = \frac{dP_i}{d\omega_i} = \frac{2\pi P_s KL I_p}{g_0} \int_{-\beta}^{\beta} \text{sinc}^2(u) du \quad (3-12)$$

が得られる。ただし周波数離調は $\beta = (\omega_i - \omega_{i0})/\omega_0$ で定義され、 $\omega_0 = 2/(b_0 L)$ である。

図3-8の場合 $\lambda_p = 0.8\mu\text{m}$ 、 $\lambda_s = 1.2\mu\text{m}$ 、 $\lambda_i = 2.4\mu\text{m}$ であるから、KTP結晶の屈折率分散[32]をもちいて $b_0 = -1.16 \times 10^{-10} \text{ (s/m)}$ 、 $g_0 = 3.32 \text{ (}\mu\text{m)}^{-1}$ と計算される。また結晶の長さは $L = 0.5\text{mm}$ であるから、 $\omega_0 = -34.6\text{THz}$ である。これらの値を用い、

ω_i の関数として式3-12をプロットすればアイドラー光のスペクトルを得ることができる。この計算で得られたスペクトル幅も集光角 α の関数として図3-8中に実線で示した。ただし計算において、係数 K の中に現れる屈折率 n_p 、 n_s 、 n_i および非線形定数 d の波長分散は無視した。スペクトル幅の計算値に何らのフィッティングパラメーターを用いていないことを考慮すれば、図3-8中における測定値と計算値は、特に集光角の小さい領域で定量的にも極めてよく一致している。大きい集光角における両者間の差異は、シグナル光の断面内での強度分布が一樣でないことに起因すると考えられ、その効果はここでの平面波近似には取り入れられていない。さらに大きな集光角になると、位相不整合 Δk を η^2 の最低次のみで近似することにも限界があると思われる。

式3-12によって計算したアイドラー光のスペクトルも図3-7中に太実線で示した。 $\alpha = 3.6^\circ$ のときは、バンド幅とともにスペクトル形状もよく再現されていることが分かる。 $\alpha = 4.5^\circ$ では上述の通り両者のスペクトル幅にずれが生じてくるが、上部の平坦なスペクトル形状は計算結果にも見られる。

3.2.5 差周波光のパルス幅

波長 $2.4\mu\text{m}$ でのアイドラー光強度を、ポンプ光とシグナル光との間の遅延時間を変えながら測定した結果を図3-9に示す。これはアイドラー光のパルス幅に関する情報を与えるのではなく、ポンプ光とシグナル光との一種の相関である。あるいは両者間の遅延時間に対する許容度を表しているとも言える。相関波形の半値全幅は 0.37ps である。アイドラー光は、ポンプ光とシグナル光が結晶中で時間的に重なっている間だけ発生するため、アイドラー光のパルス幅は本来的には両者のうち短い方で決まる。それ以上にパルス幅を広げる要因としては、結晶中での①三つの光成分間の群速度不整合と②発生したアイドラー光が受ける群速度分散が挙げられる。しかし今の場合、 0.5mm 厚のKTP結晶では、例えばポンプ光とシグナル光との間の群速度不整合はわずか 14fs であり、またアイドラー光の受ける群速度分散は約 $-340(\text{fs})^2$ である。両者によるアイドラー光の

パルス幅の広がりは無視できる程度である。

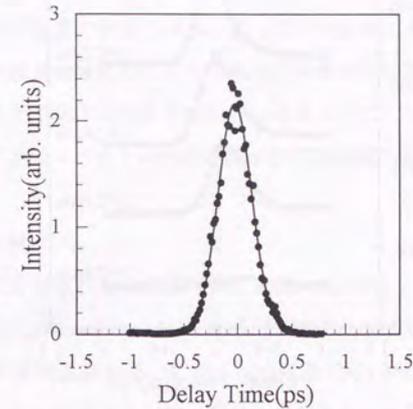


図3-9 アイドラー光(中心波長 $2.4\mu\text{m}$)強度の、ポンプ光-シグナル光間遅延時間依存性。●は測定データ、実線はガウス関数によるフィッティングの結果である。相関波形の半値全幅は 0.37ps である。

図3-10には、 $\alpha = 4.5^\circ$ の集光条件下で中心波長 $2.4\mu\text{m}$ のまわりに発生させたアイドラー光と、元の基本波の第二高調波($\lambda = 0.4\mu\text{m}$)との相互相関測定の結果を示す。この測定は厚さ 0.5mm のBBO結晶を用いて行なった。アイドラー光のスペクトル幅内の全ての波長において、相関波形の半値全幅は約 $0.36 \sim 0.38\text{ps}$ であり、アイドラー光のパルス幅は約 $0.26 \sim 0.27\text{ps}$ と見積られる。元の基本波のパルス幅が 0.22ps であるから、上述の通り著しいパルス幅の広がりは見られない。

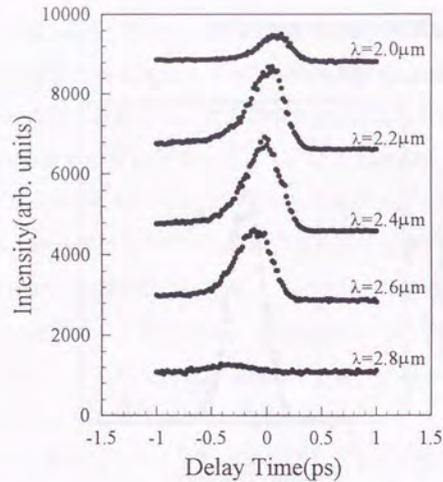


図3-10 中心波長 $2.4\mu\text{m}$ で発生させたアイドラー光と基本波の第二高調波との相互相関波形。アイドラー光の各波長成分($2.0\sim 2.8\mu\text{m}$)において、相関波形の半値全幅は $0.36\sim 0.38\text{ps}$ であり、アイドラー光のパルス幅は $0.26\sim 0.27\text{ps}$ と見積られる。

フェムト秒白色光のチャープ特性の平坦な波長成分を利用したこの広帯域差周波光の発生は、さらに波長 $3\mu\text{m}$ 以上の中赤外光発生へも応用可能である。この際、チャープ特性の平坦な波長領域を有効に利用するには、基本波の波長を $1\mu\text{m}$ あるいはそれ以上に変えるほうが望ましい。チタンサファイアレーザー自体、 $1\mu\text{m}$ 近くまで波長可変であるし、別の候補としては第二章で挙げたフェムト秒固体レーザーのうちCr:forsteriteによる $1.2\sim 1.3\mu\text{m}$ 帯域光がより適していると思われる。

3.3 超高速可視-近赤外分光装置の構成

ここでは、第二章で記述したチタンサファイアレーザーシステムを基本光源とし、前節でまとめた差周波光発生法を駆使した、可視-近赤外域時間分解吸

収分光装置について記す。この分光装置は、励起光として基本波の第二高調波($\lambda = 0.4\mu\text{m}$)、検索光としてフェムト秒白色光、または前述の差周波光を用いたポンプ・プローブ配置で構成される。従って、可視域も含めた $0.4\sim 3.0\mu\text{m}$ という非常に幅広い波長領域にわたっての測定が原理的に可能である。しかも広帯域差周波光と多チャンネル検出を組み合わせることにより、この検索光の全波長領域において過渡スペクトル形状の測定が可能なのが最大の特徴である。

3.3.1 光学系の構成

開発した時間分解吸収分光装置の構成を図3-11に示す。再生増幅したパルス光(160fs , 0.45mJ @ $0.8\mu\text{m}$)のうち、まず $1/3$ の強度(0.15mJ)をビームスプリッターで分け、可変遅延路を通した後、LBO結晶($7\times 7\times 3\text{mm}^3$, $\theta = 90^\circ$, $\phi = 32^\circ$)で第二高調波($\lambda = 0.4\mu\text{m}$)を発生させ、試料の励起光として用いる。LBO結晶への入射光は、レンズ二枚($f = 100$, 50mm)を用いた逆望遠鏡配置であらかじめビーム直径を約 3mm に落とし、第二高調波への変換効率を高めている。結晶の損傷を避けるために、レンズによる結晶への集光は行っていない。誘電体多層膜高調波分離鏡により基本波と第二高調波を分離し、バンドパスフィルター(B460, HOYA)を用いて基本波成分を完全に遮った。分離後の第二高調波のパルスエネルギーは最大 $10\mu\text{J}$ である。これを可変NDフィルターで弱め、必要に応じて $\lambda/2$ 板で偏光を回転したあと、 $f = 150\text{mm}$ のレンズで試料へ集光する。

基本波の残り(0.30mJ)を用いて検索光を発生させる。まず波長域 $0.4\sim 1.6\mu\text{m}$ での測定の場合は、その全てを水(H_2O)または四塩化炭素(CCl_4)を入れたガラスセル(長さ 10mm)中に $f = 100\text{mm}$ のレンズで集光し、フェムト秒白色光を発生させる。ただし水の場合 $1.3\mu\text{m}$ 以上での吸収が強いため、この領域での測定には適さない。セルの表面および裏面への損傷が起こらないように、セルへの集光位置は注意深く調節する必要がある。白色光のスペクトルは図3-1に示した通り、近紫外領域から $1.6\mu\text{m}$ の近赤外域まで伸びており、これを検索光として用いて $0.4\sim 1.6\mu\text{m}$ までの測定が可能である。白色光は $r = 120\text{mm}$ の凹面鏡で色収

差無しに平行化する。そして可変NDフィルターで十分に強度を落とした後、クロム膜をコーティングした広帯域ビームスプリッターで二つに分け、検索光および参照光として用いる。

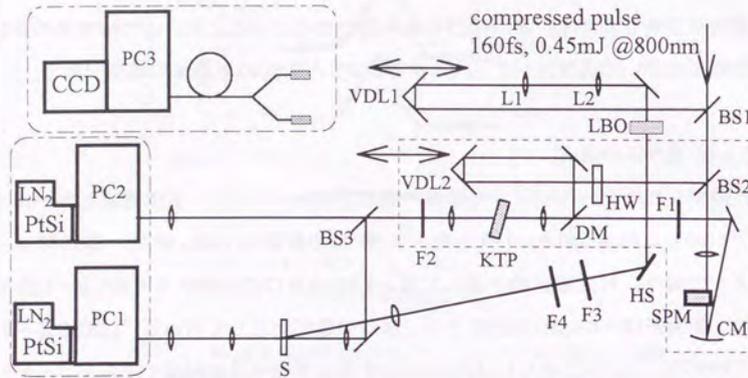


図3-11 超高速可視-近赤外吸収分光装置の構成。BS1-3:ビームスプリッター、SPM:フェムト秒白色光発生用の四塩化炭素を入れたガラスセル、CM: $r=120\text{mm}$ の凹面鏡、VDL1,2:可変遅延路、L1,2: $f=100, 50\text{mm}$ のレンズで逆望遠鏡を構成し、ビーム径を小さくする。HW: $\lambda/2$ 板、DM:ダイクロイック鏡、HS:高調波分離鏡、F1-4:フィルター、F1は白色光のうち可視成分を落とすため、F2はアイドラー成分のみを通すため、F3は基本波成分(0.8 μm)を落とすため、F4は試料への励起光強度を弱めるためにそれぞれ用いる。S:試料、PC1-3:分光器。点線で囲った部分が広帯域差周波発生用の配置である。可視域での測定時には、ファイバーで結合した分光器とCCDカメラに切り替えて検出する。(一点鎖線内)

図3-1からもわかるように白色光には基本波長0.8 μm にスパイク状の構造があり、試料の損傷を引き起こす恐れがある。このため可視域(0.4~0.8 μm)での測定時には熱吸収フィルター(HA-30, HOYA)を、近赤外域(0.8~1.6 μm)での測定時には長波長透過フィルター(IR-85, HOYA)を白色光光路に入れ、この構造を弱めている。ただし依然として小さな構造は残るため、 $\lambda=0.800 \pm 0.025\mu\text{m}$ 内の測定は妨げられる。またフィルターの交換に伴って、白色光のチャープ特性や群遅延時間も変化するため、チャープ特性を計り直す必要がある。

検索光波長1.6 μm 以上の測定では、前節で述べた広帯域差周波光発生を利用

する。図3-11の点線内部が差周波光発生部分である。励起光用に分けた後の基本波の残り(0.30mJ)を用いて、KTP結晶中でパラメトリック光混合を行なう。第二のビームスプリッター(BS2)で約1/3の強度(0.1mJ)を分けて、この光混合におけるポンプ光とする。そして残り0.2mJでフェムト秒白色光を発生させ、それをシグナル光として用いる。

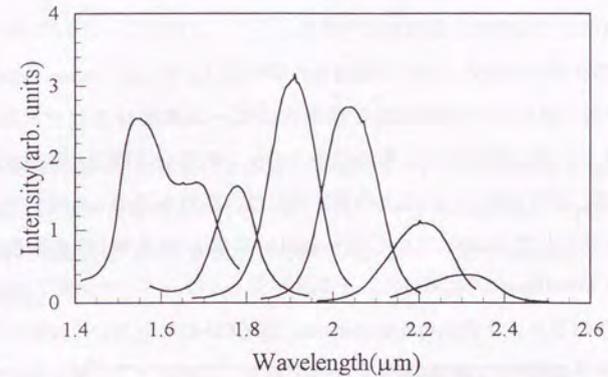


図3-12 時間分解近赤外分光での検索光($\lambda > 1.6\mu\text{m}$)のスペクトル。2mm厚のKTP結晶を用いて差周波混合を行なった。スペクトル幅は700~800 cm^{-1} である。 $\lambda < 1.6\mu\text{m}$ では光パラメトリック増幅が見られる。

発生するアイドラー光のバンド幅は、前節での解析結果からも分かるように結晶の厚さに依存する。より広帯域光を発生させるには、より薄い結晶を用いるべきである。しかし一方では、薄い結晶を用いるほどアイドラー光の強度は弱くなる(式3-11)。赤外検出器の感度や信号対雑音比を考慮すると、前節で試みた0.5mm厚の結晶では強度的にやや不十分であった。しかも吸収測定の場合は、発生したアイドラー光を検索光と参照光の二つに分けるため、なおさらアイドラー光強度を優先する必要がある。このため実際の測定系では厚さ2.0mmのKTP結晶を用いることにした。この結晶を用いてアイドラー光のスペクトルを角度同調した結果を図3-12に示す。ある配置で一度に測定できるエネルギー

領域は700~800 cm^{-1} であり、0.5mm結晶を用いた場合の1300 cm^{-1} よりは狭くなっている。基本波長の二倍にあたる $\lambda = 1.6\mu\text{m}$ 以下の波長領域では、シグナル光の増幅、すなわち光パラメトリック増幅が同時に起きているため、中心波長を1.6 μm 付近に同調すると二つのピークを持つスペクトルが得られる。発生したアイドラー光は CaF_2 レンズ($f = 80\text{mm}$)で平行化し、長波長透過フィルターでポンプ光、シグナル光成分を遮った後、シリコンをコーティングした CaF_2 ビームスプリッター(BS3)で検索光と参照光に分ける。

検索光の試料への集光、および透過光の平行化はともに $f = 100\text{mm}$ の CaF_2 レンズを用いた。試料上での励起光と検索光のビーム直径はそれぞれ約0.3mm、0.2mmであり、検索光スポットを励起光スポットが完全に覆うよう注意深く両者を重ねる。波長領域0.4~1.0 μm の測定時には、試料を透過した検索光と参照光の両者をシリカ(silica)ファイバーを用いて同じ分光器(焦点距離275mm, Jarrell-Ash, MonoSpec-27)に導いた。そのスペクトルは、ペルチェ素子で約-30 $^{\circ}\text{C}$ に冷却したCCDカメラ(Princeton Instruments, TE/CCD-576)を用いて検出した。このCCDカメラは横576×縦384素子を持っており、これを上下二面に分けてそれぞれ検索光、参照光を検出した。この場合、一度に観測できる波長領域は156nm、波長分解能は約0.27nmである。CCDカメラの読み出し速度に限界があるため、再生増幅器の繰り返し周波数を10Hzに落として測定した。一方1.0 μm 以上の波長領域での測定時には、検索光、参照光のそれぞれを焦点距離120mmの分光器(Ritsu, MC-12N)で波長分散し、液体窒素で冷却したPtSi多チャンネル(1024素子)赤外検出器(EG&G Reticon, RH1024SIU)で検出した。この赤外検出器は1~5 μm 波長域で感度を持っている。実際にはレーザーパルスとの同期の関係で、4素子毎に200素子分の信号を、繰り返し周波数45Hzで取り込んだ。この場合、一度に観測できる波長領域は370nm、波長分解能は約1.85nmである。

3.3.2 チャープ補正

白色光発生過程および光学素子の波長分散のため検索光はチャープ特性を

持ってあり、検索光波長によって試料への到着時間が異なる。従って正しい過渡スペクトルを求めるには、各検索光成分の群遅延時間、すなわちチャープ特性をあらかじめ測定しておく必要がある。検索光のチャープ特性は、時間分解測定に先立って、励起光($\lambda = 0.4\mu\text{m}$)と検索光との相互相関を測定することで調べた。相互相関測定は0.5mm厚のBBO結晶を用い、検索光波長について可視域では25nm毎、近赤外域では50nm毎に行なった。そして相互相関のピーク時間(T_0)を次式でもって補間し、

$$T_0(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3-13)$$

全ての検索光波長(λ)における時間の原点 $t = 0$ 、すなわち励起光と検索光が同時に試料上に達する時間を求める。式3-13はコーシー(Cauchy)の分散式と呼ばれ、光の弾性波動論に従って透明媒質の屈折率を λ^{-2} のべきで級数展開した最初の三項である。

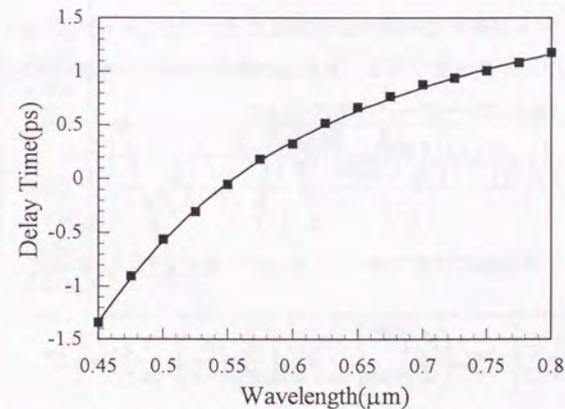


図3-13 検索光の可視領域でのチャープ特性。■は測定データ、実線は式3-13によるフィッティングの結果($A = 2.063312$, $B = -0.527058$, $C = -0.033221$)である。

チャープ特性の測定結果の一例を図3-13に示す。光学素子の波長分散を反映して、特に短波長側のチャープは急勾配となる。このチャープ特性は、過渡スペクトルを構成する上で、異なる検索光波長間の相対的遅延時間の補正に用いる。また各検索光波長における時間分解能も相互相関波形の半値半幅として評価することができる。測定の時間分解能は波長により異なるが、典型的には200~270fsである。

3.3.3 光誘起吸収変化の算出

時間分解吸収分光では、励起光と検索光との間の遅延時間を変えながら、試料を励起した場合としない場合での吸光度 (optical density, O.D) の差を記録してゆく。参照光を用いることで、レーザーパルス毎の強度揺らぎに影響されず、吸光度変化を測定することができる。いま特定の検索光波長におけるビームスプリッター(BS₃)の分岐比を r 、試料の強度透過率を t 、分光器の回折効率や検出素子の量子効率をまとめて η_p (検索光側)、 η_r (参照光側)とすると、試料を透過した検索光、および参照光の検出信号強度はそれぞれ $S_p = \eta_p t r I_0$ 、 $S_r = \eta_r (1-r) I_0$ と書ける。 I_0 は元の光強度である。非励起の場合の試料の透過率をあらためて t^{OFF} と書くと、 i 番目のレーザーパルスについて、

$$\left(\frac{S_p}{S_r}\right)_i^{(OFF)} = \frac{\eta_p}{\eta_r} \cdot \frac{r}{1-r} \cdot t_i^{OFF} \quad (3-14)$$

が計算できる。非励起の状態 N パルスについて測定を行い、平均値

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[-\log_{10} \left(\frac{S_p}{S_r} \right)_i^{(OFF)} \right] = -\log_{10} \left(\frac{\eta_p}{\eta_r} \cdot \frac{r}{1-r} \right) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log_{10} t_i^{OFF} \quad (3-15)$$

を計算する。励起した場合も同様な式が得られるが、右辺第一項は励起・非励起にかかわらず一定である。従って吸光度変化を計算する場合には η 、 r などの装置関数は完全に打ち消され、

$$\begin{aligned} \Delta O.D &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[(-\log_{10} t_i^{ON}) - (-\log_{10} t_i^{OFF}) \right] \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log_{10} \frac{\left(\frac{S_p}{S_r}\right)_i^{(ON)}}{\left(\frac{S_p}{S_r}\right)_i^{(OFF)}} \end{aligned} \quad (3-16)$$

により、吸光度変化を計算することができる。データの積算数 N は、励起と非励起の場合それぞれについて、通常100ないし160とした。

励起光を遮った状態で吸光度変化(式3-16)を測定した結果を図3-14に示す。この場合の吸光度変化は本来0となるはずであるから、ベースラインの変動は吸光度変化の検出限界を意味する。積算数 $N=160$ での検出限界は、0.8eV以上の領域では $\pm 2 \times 10^{-3}$ 、0.8eV以下の領域では $\pm 3 \times 10^{-3}$ である。積算数を上げることで 10^{-3} 以下の検出限界を達成することは難しくない。

最後に、本章で述べた超高速可視-近赤外吸収分光装置の性能を表3-2にまとめた。

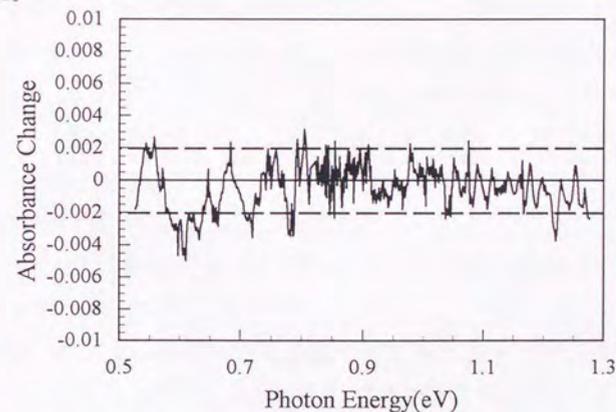
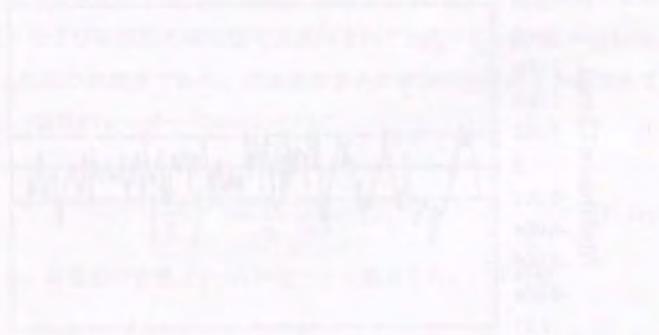


図3-14 近赤外領域における吸光度変化のベースラインの変動。励起光を遮った状態で式3-16を計算した結果である。積算数は $N=160$ である。ベースラインの変動の分散は、0.8eV以上の領域では 2×10^{-3} 、0.8eV以下の領域では 3×10^{-3} である。

基本波	0.45mJ, 160fs @0.8 μ m
励起光	0.4 μ m, < 10 μ J, < 250fs
検索光	0.4 ~ 1.6 μ m (フェムト秒白色光) 1.6 ~ 3.0 μ m (差周波光)
時間分解能	< 300fs
吸光度検出限界	2×10^{-3} ($\lambda < 1.6\mu$ m) 3×10^{-3} ($\lambda > 1.6\mu$ m)
データ取得の繰り返し	10Hz ($\lambda < 1.0\mu$ m) 45Hz ($\lambda > 1.0\mu$ m)

表3-2 本研究で製作した超高速可視-近赤外吸収分光装置の性能。



第四章

一次元共役高分子中の局在励起の動的振舞い

この章では、一次元共役高分子中の局在励起の動的振舞いを、超高速分光装置を用いて調べた結果について報告する。まず、励起光の波長を可変して、励起エネルギーを制御し、その後の励起の動的振舞いを観測した。励起の動的振舞いは、励起エネルギーの増加とともに、励起の寿命が長くなる傾向を示した。これは、励起エネルギーの増加に伴って、励起の局在化が進み、励起の寿命が長くなるためと考えられる。また、励起の動的振舞いを、励起エネルギーの増加とともに観測した結果、励起の寿命が長くなる傾向を示した。これは、励起エネルギーの増加に伴って、励起の局在化が進み、励起の寿命が長くなるためと考えられる。

次に、励起の動的振舞いを、励起エネルギーの増加とともに観測した結果、励起の寿命が長くなる傾向を示した。これは、励起エネルギーの増加に伴って、励起の局在化が進み、励起の寿命が長くなるためと考えられる。また、励起の動的振舞いを、励起エネルギーの増加とともに観測した結果、励起の寿命が長くなる傾向を示した。これは、励起エネルギーの増加に伴って、励起の局在化が進み、励起の寿命が長くなるためと考えられる。

以上、一次元共役高分子中の局在励起の動的振舞いを、超高速分光装置を用いて調べた結果について報告した。励起の動的振舞いは、励起エネルギーの増加とともに、励起の寿命が長くなる傾向を示した。これは、励起エネルギーの増加に伴って、励起の局在化が進み、励起の寿命が長くなるためと考えられる。

4.1 序

一次元共役高分子が、大きな光学非線形特性に加えてサブピコ秒にも達する高速な時間応答を示す、最も有望な機能性光学材料の一つとして近年ますます脚光を浴びていることは、第一章でも述べた通りである。その大きな三次非線形特性は、電気光学的スイッチングや光情報処理など、将来技術にとって限りなく魅力的である。一次元共役高分子に特有な、そうした優れた非線形特性を支配する物理的機構を解明するため、これまでに実験、理論の両面から精力的な研究が行われてきた。第二、三章で述べた超短パルス光源のめざましい発展も相まって、極めて短い時間領域での非線形機構の動的側面の研究にも一層の弾みがついている[1, 2]。

一次元共役高分子の示す大きな光学非線形特性は、主鎖に沿って直線的に配した π 電子の巨大な電気感受率と π 結合次数の組み替えの起こり易さに起因する。その組み替え易さゆえに、電子励起状態と格子変位が強く相関した、いわゆる電子・格子強結合系を構成する。そして電子励起が局所的な格子の歪みを伴った空間的局在励起状態を形成し、一次元主鎖上を移動するため、光学非線形特性や電荷輸送特性と密接な係わりを持つことになる[3]。この点で、シリコンなど従来の無機材質中での σ 電子が演ずる物理的機構とは一線を画する。局在励起状態の一種であるソリトンやポーラロンは、化学的ドーピングや光励起による主鎖上への電荷の注入により自発的に形成され、バルクとしての共役高分子の誘電特性を変調し、吸収係数、反射係数、屈折率などの巨視的な光学特性の非線形変化を引き起こす。そして、その時間応答には局在励起状態の動的振舞いが直接反映されるため、局在励起状態の生成過程および緩和過程は解明すべき最も基礎的かつ本質的問題であり、本章の主題でもある。

4.1.1 局在励起状態の理論的取り扱い

非線形励起の一種であるソリトンは、トランスポリアセチレンにおいて最もよく研究されている。ポリアセチレンは、莫大な数にのぼる一次元共役高分子

の中でも、図4-1に示すようにCHの単位が一次元状に並ぶ最も簡単な化学構造を持ち、一次元電子系のモデル物質としても最適である。各炭素原子の殻電子は sp^2 混成軌道を形成して骨格を形作り、炭素原子上に一つずつ残された p_z 軌道上の π 電子は、主鎖上に非局在化して共鳴構造を形成する。 π 電子に対するバンド描像では π バンドがちょうど半分満たされたhalf-filledの系であるため、パイエルス不安定性によりフェルミエネルギーにギャップを開けて、金属・絶縁体転移を起こす[4]。その結果基底状態では、図4-1に示すように単結合と二重結合が交替する主鎖構造を持つ。三種類の異性体のうち特にトランスポリアセチレンは、結合次数の位相が反転した状態(図4-1(a), (b))がエネルギー的に全く等価で、基底状態が二重に縮退している。このため(a)相と(b)相との間に不对 p_z 軌道を残した結合欠陥が存在可能で、これをソリトンと呼んでいる(図4-2)。

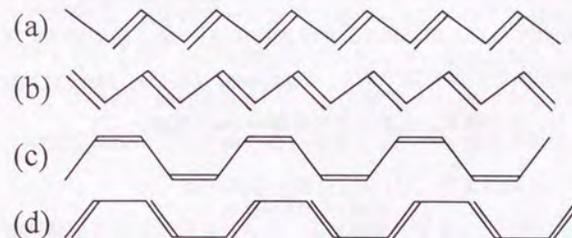


図4-1 ポリアセチレンの異性体の化学構造。(a)、(b)トランス・トランソイド。両者は単結合と二重結合の順番が異なるだけで、エネルギー的には等価である。(c)シス・トランソイド、(d)トランス・シソイド。



図4-2 ソリトンに伴う結合次数の変化。エネルギー的に等価な(a)相と(b)相が同じ主鎖上に存在するとき、その境界部分に結合次数の欠陥ができ、ソリトンと呼ばれる。境界部分に残った不对 p_z 軌道には二個まで電子を収容可能である。収容電子数0, 1, 2個に対応して、正電荷ソリトン、中性ソリトン、および負電荷ソリトンと呼ぶ。上図は中性ソリトンである。

ポリアセチレンの最も簡単なモデルはSu, Schrieffer, Heeger(SSH)によって与えられ[5]、そのハミルトニアンは次式で表される。

$$H = -\sum_{n,s} (t_{n+1,n} c_{n+1,s}^+ c_{n,s} + \text{h.c.}) + \sum_n \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n \frac{1}{2} M \dot{u}_n^2 \quad (4-1)$$

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n) \quad (4-2)$$

ここで u_n は n 番目のCHの平衡点からの変位、 M はその質量、 K は格子の弾性バネ定数、 $c_{n,s}$ は n 番目のサイトにあるスピンの s の π 電子を消滅させる演算子である。 $t_{n+1,n}$ は n 番目と $n+1$ 番目のサイト間を π 電子が跳び移る強さ (transfer integral) を表し、それを格子変位に比例して変化させることにより、電子格子相互作用を取り入れてある。 α はその結合定数である。

トランスポリアセチレン中のソリトンに伴う格子歪みは数サイトにわたってゆっくり変化することがSSHにより示された[6]ため、炭素原子間隔 a を小さいと見なす連続体近似が有効であり、Takayama, Lin-Liu, Maki(TLM)によって与えられた[7]。この場合、主鎖方向の位置 $x = na$ の関数として、

$$\Delta(x) = (-1)^n \cdot 4\alpha \cdot u_n \quad (4-3)$$

を系のオーダーパラメーターとして考えるのが便利である。結合交替の完全な場合、ギャップパラメーター $\Delta(x)$ は一定値 $\pm\Delta_0$ をとり、それぞれ(a)相、(b)相に対応する。その一電子エネルギーは、

$$\epsilon(k) = \pm \sqrt{(k v_F)^2 + \Delta_0^2} \quad (4-4)$$

で表され、フェルミ面に $E_g = 2\Delta_0$ のエネルギーギャップが生じる。ここで k は電子の波数、 v_F はフェルミ速度である。

ソリトン励起は $\Delta(x) = +\Delta_0, -\Delta_0$ の二つの相をつなぐ格子歪みを伴った電子励起で、その歪みの様子は、

$$\Delta_s(x) = \Delta_0 \tanh\left(\frac{x}{\xi}\right) \quad (4-5)$$

で表される。 ξ はソリトンの片幅である。この試行関数のもと計算したソリトンの励起エネルギー E_s は、 $r = \xi/\xi_0$ ($\xi_0 = v_F/\Delta_0$)の関数であり、 $r=1$ のとき最小値 $E_s = 2\Delta_0/\pi$ を与える。ソリトンによってバンドギャップの中央、すなわちフェルミエネルギー($\epsilon = 0$)に局在電子準位 (ギャップ準位) が生じる。この局在準位は、一スピン当たり一状態を価電子帯および伝導帯から等しく借りて作られる。局在準位への電子の収容数0、1、2個に対応して、正荷電ソリトン(S^+)、中性ソリトン(S^0)、負荷電ソリトン(S^-)となる。中性ソリトンはスピン1/2を持ち、荷電ソリトンはスピンを持たない。

4.1.2 ソリトンに伴う光学非線形性

ソリトンの存在は、化学的ドーピングが進行するにつれて基礎吸収帯の吸収強度が減少するとともに、バンド端以下のエネルギー領域に新たな吸収帯が成長することで、実験的に確認された[8]。光伝導度[9-11]やスピン帯磁率[12]も測定され、荷電担体はスピンを持たない荷電ソリトンと解釈された。次いで二光子吸収スペクトル[13]、第三高調波発生[14, 15]、電場変調スペクトル[16]など種々の非線形光学測定が適用され、三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が 10^{-7} esuにも達することが分かった。ソリトン励起が関与した $\chi^{(3)}$ の共鳴増大も確認され、光学非線形性におけるソリトンの果たす役割がさらに重要性を増した[14]。

静的特性に加えて、ソリトン励起の動的振舞いも変調分光[17-21]やミリ秒[22]、ナノ秒[23, 24]、ピコ秒[25-29]、そしてフェムト秒時間分解吸収分光[30-34]あるいは反射分光法[35]により研究された。光励起の場合 $\pi \rightarrow \pi^*$ バンド間遷移により、まず同一主鎖上に電子・正孔対が作られる。しかしそれは不安定であり、素早く周辺の格子歪みを引き起こし、エネルギー的に安定な正・負の荷電ソリトン対(ソリトンと反ソリトン)へと緩和する。このソリトン対への緩和過程はSSHハミルトニアンを用いた計算機実験により、およそ100fsの時

間を要することが分かった[36]。一つのソリトン境界にパイエルス変位の位相が反転しているために、その歪み構造を伴ったまま異なる主鎖への跳び移りは、エネルギー的に極めて障壁が高く起こらない。一方主鎖内での移動に関しては、(a)相と(b)相が縮退しているため移動前後の全系でのエネルギーが等しく、並進質量は電子質量の約6倍と軽い[5]。従って同一主鎖内に生成されたソリトンと反ソリトンは主鎖上を酔歩運動し、お互いの衝突の後、対消滅するというのが基本的な描像である。鎖内ソリトン対はピコ秒の時間スケールで対消滅し、その緩和過程はフェムト秒光パルスを用いた可視域での光誘起吸収実験[30]において、時間の冪乗型減衰($\sim t^{1/2}$)という対消滅過程に特有の振舞いとして観測された(図4-3)。

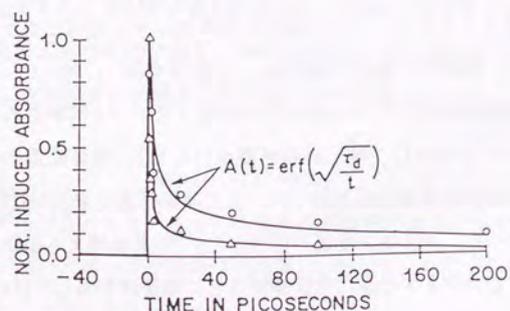


図4-3 トランスポリアセチレン薄膜の誘導吸収の時間依存性[30]。
△:300K、○:20Kでの測定結果である。実際は冪乗関数によるフィッティングの結果である。

電子正孔対が素早くソリトン対に分離するため、直接再結合による発光はトランスポリアセチレンにおいて検出されないが、シスポリアセチレンではそれが観測される[37]。しかし実験結果には試料依存性があり、シスからトランス

へ完全に異性化した後にも、微弱な発光が近赤外域になお観測されるという報告もある[38]。異性化が進むにつれて、その発光帯は低エネルギー側にシフトするとともに、発光強度が弱くなるため、短いトランスセグメント内の 1A_g 準位からの発光として議論された。

一方鎖間励起、すなわち電子と正孔が異なる主鎖上に光励起された場合、ポーラロンが生じる。ポーラロンの場合、その両側の格子歪みの位相は同じであるが、その周辺のみ位相が変調されている。鎖間ポーラロン対の消滅にはサイト間の電荷の跳び移りが関与しており、ナノ秒からマイクロ秒の時間スケールで起こる[23]。

4.1.3 局在励起状態の空間的閉じ込め

基底状態が縮退していないポリジアセチレン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレンなど他の多くの一次元共役高分子(図4-4)では、光励起種の強い空間的閉じ込めの結果、ソリトン励起は起こらない。つまり、(a)相が基底状態、(b)相がそれよりエネルギー的に高い状態とすると、電荷の分離とともにそれらの中に(b)相が現れる。その(b)相のサイズに比例して全系のエネルギーが増加するため、両電荷間には実効的に引力が働くわけである[39]。非縮退系での光励起状態としてはポーラロン、バイポーラロン、自己束縛励起子などが挙げられる[40-42]。特にポリジアセチレンにおいてはバンド間遷移よりも励起子遷移が支配的であり、光励起された一次元励起子の超高速緩和現象は、励起子の自己束縛化という観点から実験的[43-47]、理論的[48]に研究されてきた。ポリチオフェンの幾つかの置換体における超高速緩和現象についても同じ観点からの説明が試みられたが[49]、トランスポリアセチレンで観測された冪乗則による解釈も同時に可能であった[45, 50, 51]。つまりポリチオフェンにおける光励起状態が、ソリトン対と励起子の中間的性格を合わせ持つことを示唆する結果である。

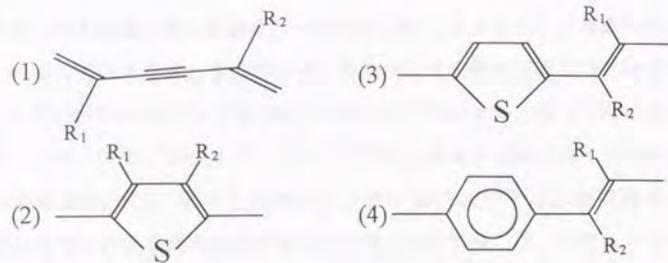


図4-4 (1)ポリジアセチレン、(2)ポリチオフェン、(3)ポリチエニレンビニレン、(4)ポリフェニレンビニレンの繰り返し単位の化学構造。R₁, R₂は側鎖基。

その一方で、注意深く作成したポリアセチレンの試料においても、反射スペクトルのバンド端に振動構造が見られたという報告[52]があり、励起子描像も議論された。しかしスシス体からトランス体への異性化により、その構造がやや不鮮明になるなど、試料の不純物含有量、異性化条件などに強く依存する。

現実の系における光励起状態はソリトン対、励起子などとはっきり区別される場合だけでなく、その中間状態を如何に取り扱うかという点が重要になってくる。両励起形態の違いは、主鎖上での電荷の空間的分離の度合いにあり、それは電荷の閉じ込め強度によって左右される。主鎖構造上の歪みや欠陥、基底状態の縮退度の低下などにより電荷の閉じ込めが引き起こされるため、光励起種の形態およびその緩和過程は、主鎖構造や共役長に強く依存する。この意味で、一次元共役高分子における種々の光学非線形特性の基礎を成す微視的機構の解明には、主鎖構造や置換基を替えた様々な系についての系統的な研究が是非とも必要である。

4.1.4 ギャップ状態の検出

4.1.1節で述べた通り、局在励起に伴ってバンドギャップ以下のエネルギー領域に局在電子準位、いわゆるギャップ準位が形成される。局在励起種の形態によってギャップ準位の数やエネルギー位置、そこへの電子の収容数に違いがあ

るため、ギャップ準位が関与した誘導電子遷移をスペクトルの、時間的に検出することで、局在励起の形態およびその動的振舞いを同定することが可能である。図4-5には、ソリトン、ポーラロン、バイポーラロンの場合について、ギャップ準位のエネルギー位置、およびギャップ準位とバンド状態間の誘導遷移を模式的に示した。

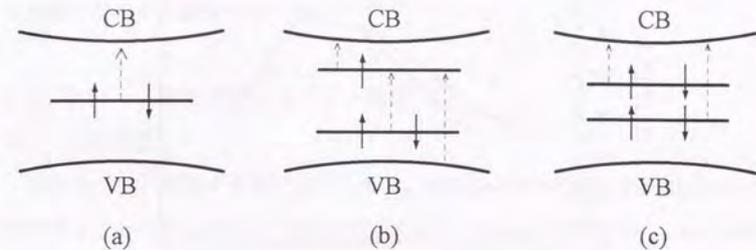


図4-5 (a)負荷電ソリトン、(b)負荷電ポーラロン、(c)負荷電バイポーラロンの場合における、ギャップ準位とギャップ準位が関与した誘導電子遷移(点線)。局在励起状態の種類によってギャップ準位のエネルギー位置、許容遷移の数が異なる。VB:価電子帯、CB:伝導帯。

一次元共役高分子の典型的なバンドギャップは2~3eV程度の可視域にあることが多く、そのため上述のギャップ準位が関与した誘導遷移は必然的に近赤外域に現れることになる。局在励起状態の生成過程や生成直後の極めて短い時間領域での振舞いを調べるには、近赤外域での誘導吸収をサブピコ秒の時間分解能で検出する必要があり、この点にこれまで最大の難点があった。この問題を意識した実験例としてRothbergらの測定を唯一挙げるができる[32, 33]。彼らは0.25~0.50eVのエネルギー領域において、ポリアセチレン薄膜の光誘起吸収を時間分解能約500fsで測定している。0.45~0.50eV付近に荷電ソリトンに対応する誘導吸収ピークを観測したと結論付けているが、図4-6に示す通り測定が離散的な数点の波長においてのみ行われているため、そのスペクトル形状はなお不詳である。特に局在励起の生成過程では、電子系と格子系が激しくエネル

ギーのやり取りを行いながら格子緩和を引き起こすため、過渡スペクトル形状の変化が期待されることは以前から指摘されていた[30]。この意味で、離散波長点における測定ではなく過渡スペクトル形状の測定こそが、より高い時間分解能とともに必要不可欠になってくる。

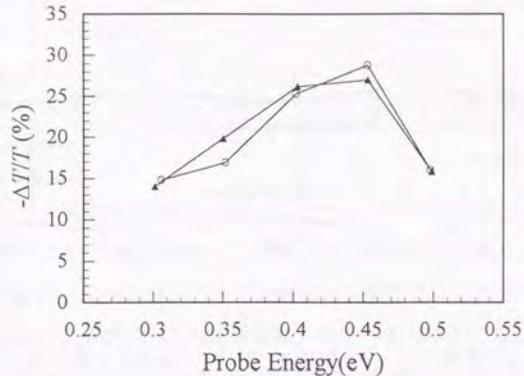


図4-6 配向したトランスポリアセチレン薄膜の、光励起後0.5psでの誘導吸収スペクトル。文献[33]から引用した。励起光の偏光方向が試料の配向軸と平行(○)、および垂直(▲)な場合について示した。

本章では以上顧みたる経緯を踏まえ、第二、三章で記述した超高速可視-近赤外分光装置を駆使して、置換ポリアセチレン薄膜の過渡スペクトルを300fs以下の時間分解能で測定した結果についてまとめた。側鎖の異なる三種類の置換ポリアセチレン薄膜について、可視から近赤外にわたる幅広いエネルギー領域(0.5~2.5eV)で過渡スペクトルを系統的に測定し、光励起直後の過渡スペクトル形状の変化を初めて確認した。以下4.2節で試料の構造、化学的性質、基礎吸収スペクトルなどについて述べる。4.3~4.5節において各試料毎に過渡吸収スペクトルとその時間的振舞いをまとめる。観測した誘導吸収帯をその時間的振舞いの違いから、二つの分解スペクトルに分離することに成功した。その解析

方法および結果についても詳しく言及した。次いで4.5節では、その分解スペクトルの物理的解釈を述べ、置換ポリアセチレンにおける光励起状態が同一主鎖上に閉じ込められたソリトン・反ソリトン対であることについて論じる。そして4.7節では、実験結果をもとに評価したソリトン対のサイズと π 電子系の共役長との関係を議論し、局在励起状態の微視的な描像について述べる。また光励起直後の電子・正孔対の過渡的な束縛エネルギーについて、系の電子相関の強さと関連させながら議論する。

4.2 試料 - 置換ポリアセチレン薄膜 -

4.2.1 化学構造

本研究では三種類の置換ポリアセチレン poly[[*o*-trimethylsilyl]phenyl]acetylene (PMSPA)、poly[[4-*tert*-butyl-2,6-dimethylphenyl]acetylene] (PMBPA)、poly[[*o*-isopropylphenyl]acetylene] (PPPA)の薄膜試料について、可視から近赤外にわたる幅広い波長領域で過渡スペクトルを測定した。上記試料の構造式を図4-7に示す。これらの試料は増田、東村によって合成され[53-56]、本研究のために提供していただいた。三種類の高分子ともポリアセチレンと同じく、炭素間の単結合と二重結合が交替する主鎖構造を持ち、さらに置換基の付いたフェニル基が一つおきに炭素原子に結合している。これらの高分子は、 WCl_6 や $MoCl_5$ の触媒を用いた重合反応により高い(>80%)収率で得られる。 10^6 以上の平均分子量を有することから、一つの高分子鎖には 10^4 以上の繰り返し単位が含まれている。

主鎖の幾何構造の決定は、赤外振動バンドの強度比から決定するのが最も一般的である。ここに挙げた試料は、R.Qian、増田らによってトランス体を多く含むと報告されている[57]。その根拠として、例えばPMSPAの場合、 930cm^{-1} 、 1266cm^{-1} のバンドが観測されていること、そして 1470cm^{-1} と 1430cm^{-1} のバンドの強度比 A_{1470}/A_{1430} が1より大きいことを挙げている。特に WCl_6 を触媒に用いた重合ではトランス体が多く生成される[56]。

ポリアセチレンとは異なり、これらの高分子は空気中でも安定である。

PMSPAで280°C、PPPAで250°C以下の温度では分子量の減少が見られず、熱的にも非常に安定だと言える。25°Cでの電気伝導度は 4×10^{-15} S/cm(PMSPA)、 1.1×10^{-13} S/cm(PMBPA)、 3×10^{-15} S/cm(PPPA)であり、いずれも絶縁体である。また不対電子密度は25°Cにおいて 7.3×10^{17} g⁻¹(PMSPA)、 $\sim 10^{16}$ g⁻¹(PPPA)と報告されている[53, 55]。

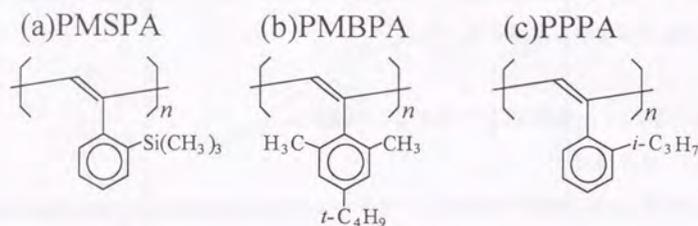


図4-7 三種類の試料(a)PMSPA、(b)PMBPA、(c)PPPAの化学構造。

4.2.2 基礎吸収スペクトル

PMSPA、PMBPA、及びPPPAはそれぞれ暗紫、赤紫、橙色をした繊維状の固体である。置換基の存在のため非晶質であり、トルエンやトリクロロメタンなどに可溶である。溶液をガラス基板上にキャストし、溶媒雰囲気中でゆっくりと溶媒を蒸発させることにより、均質な薄膜を形成する。本実験では、近赤外域にも高い透過率を持つCaF₂ガラス基板(10×20×1mm³)上に薄膜を作り、測定に用いた。試料の基礎吸収スペクトルを、最大吸光度を規格化して図4-8に示す。三種類の試料とも可視域に、双極子許容の $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子遷移による強い吸収を持つ。同図から分かるように三試料の吸収スペクトル形状はお互いに似ており、バンドギャップの違いに応じてシフトしている。最も低エネルギー側まで吸収を持つPMSPAでも、トランスポリアセチレンに比べて約0.4eVだけ高エネルギー側にシフトした吸収スペクトルを示すことから、主鎖の化学結合長は10⁴単位以上であるにもかかわらず、 π 電子共役長ははるかに短いと推定される。短

い共役長は、かさ高い側鎖による立体障害で主鎖の平面性が失われたり、主鎖の折れ曲がりなどの欠陥によって引き起こされると考えられる。パイエルス描像におけるバンドギャップの大きさは、基底状態でのパイエルス変位の大きさに比例するため、個々の試料でのパイエルス変位も異なると思われる。

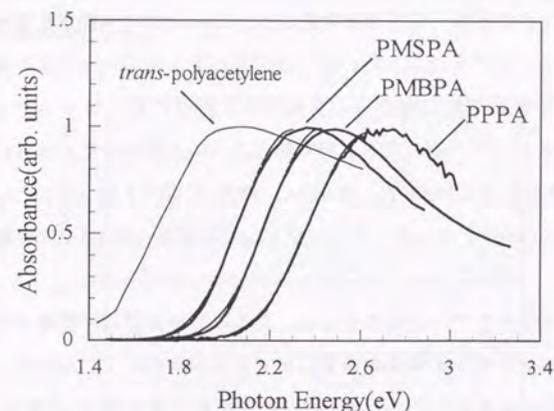


図4-8 三種類の試料PMSPA、PMBPA、PPPAの基礎吸収スペクトルを、最大吸光度を規格化して太実線で示した。点線は式4-6によるスペクトル形状のフィッティングの結果である。また比較のため、トランスポリアセチレンの基礎吸収スペクトルも細実線で示した。

PMSPAにおける光伝導度がKangらによって報告されており[58]、その励起波長依存性は吸収スペクトルと良く似た振舞いを示している。これは光吸収により荷電担体が生じることを意味し、図4-8に示した基礎吸収バンドが、 $\pi \rightarrow \pi^*$ バンド間遷移に対応することを支持する結果である。ちなみに励起子遷移が支配的なポリジアセチレンでは、励起子ピークより高エネルギー側で初めて光伝導が観測される[59]。これは励起子が電子と正孔の中性束縛対であり、電気伝導に寄与しないからである。

バンドギャップ(E_g)の大きさを評価するために、吸収スペクトルの形状 $\alpha(\omega)$ を次式でフィッティングを行なった：

$$\alpha(\omega) = A \cdot \frac{E_g / \omega}{\sqrt{\omega^2 - E_g^2}} \quad (\omega > E_g) \quad (4-6)$$

ここで A は振幅係数、 ω は光子エネルギーである。式4-6はバンド端で発散し、一次元電子系のバンド間遷移に特有な形状を表す[39]。共役長の統計分布による吸収スペクトルの不均一広がりを考慮して、式4-6とガウス関数を畳み込み積分し、フィッティングを行なった。また吸収スペクトルのピークより高エネルギー側には他の振電準位などからの影響があり得るため、フィッティングはピークより低エネルギー側の立ち上がり部分について行なった。得られたバンドギャップの大きさはPMSPA、PMBPA、PPPAの順に $2.20 \pm 0.22\text{eV}$ 、 $2.33 \pm 0.22\text{eV}$ 、 $2.51 \pm 0.24\text{eV}$ となった。フィッティングの結果は図4-8中に点線で示した通りである。

種々の置換ポリアセチレン類の中でも、ここに取りあげる一置換ポリフェニルアセチレンはドーピング効果を顕著に示すことが知られており[60]、主鎖上への電荷注入により π バンドの電子状態が大きく変化すると考えられる。PMSPAに FeCl_3 をドーピングした例[61]では、ドーピングとともに基礎吸収バンドが大幅に褪色し、それに対応してちょうどバンドギャップの中央にあたる波長1100nm付近に新たな吸収バンドが現れることが報告されている。トランス体を多く含む主鎖構造から判断して、ソリトンなどの局在励起状態として電荷が蓄えられると考えられる。

4.3 PMSPA薄膜の過渡吸収スペクトルとその時間的振舞い

4.3.1 過渡吸収スペクトルの特徴

PMSPA薄膜の過渡吸収スペクトル、すなわち光励起した場合としない場合との吸収スペクトルの差をいくつかの遅延時間について図4-9と図4-10に示した。正の信号は光励起により吸収が増えたこと(誘導吸収)を意味し、負の信号は吸収が減ったこと、すなわち褪色や利得があることを意味する。図4-9は増幅した

CPM色素レーザー光を用いた可視域を中心にした測定結果で、修士課程で得た結果である。励起光エネルギーは 2.0eV (620nm)、パルス幅は約100fsである。一方、図4-10は本研究で開発した分光装置を用いて測定した近赤外領域での結果であり、励起光エネルギーは 3.1eV (400nm)、パルス幅は200~250fsである。いずれの場合も励起光と検索光の偏光方向は互いに平行であり、励起密度は 2×10^{16} photons/cm²である。

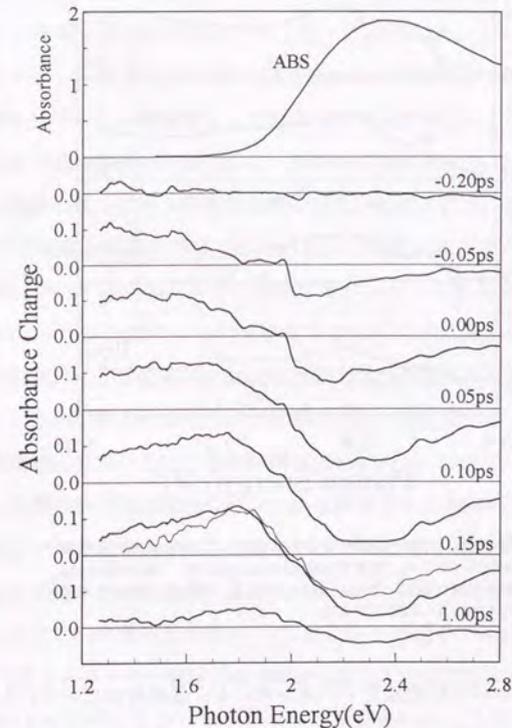


図4-9 PMSPA薄膜の可視域を中心とする過渡吸収スペクトル。励起光は増幅したCPM色素レーザーの出力で、波長620nm(2.0eV)、パルス幅100fsである。励起密度は約 2×10^{16} photons/cm²、励起光と検索光の偏光方向は互いに平行である。励起光から検索光までの遅延時間は各スペクトルの右側に示した。ABSはPMSPAの基礎吸収スペクトルを示す。0.15psにおいて細線で示したのは、4.0eVで励起した場合のスペクトルである。

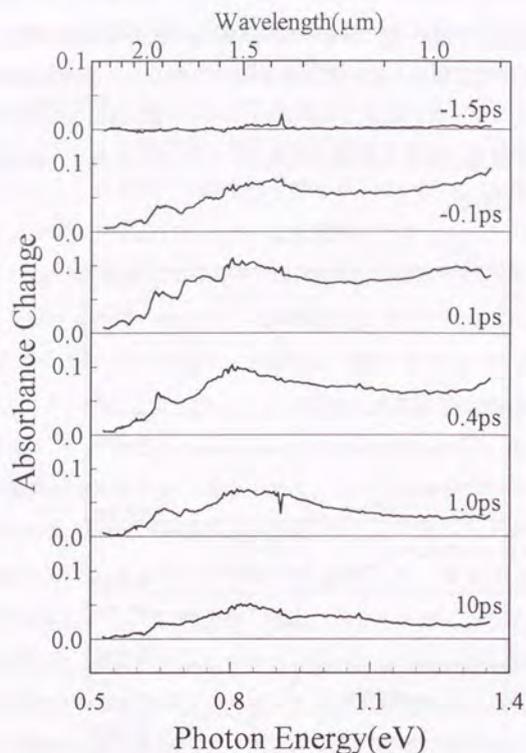


図4-10 PMSPA薄膜の近赤外域(0.52~1.37eV)における過渡吸収スペクトル。励起光は波長400nm(3.1eV)、パルス幅<250fs、励起密度は約 2×10^{16} photons/cm²である。励起光と検索光の偏光方向は互いに平行である。

PMSPA薄膜については励起光子エネルギーを、基礎吸収ピークにちょうど共鳴する2.33eV、十分高いエネルギーである4.0eVと変えた測定も修士課程で行なったが、可視域の過渡スペクトル形状に大きな差異は見られなかった。図4-9中の細線は4.0eVで励起した場合の過渡スペクトルを規格化して示したものである。信号が正から負に転ずる検索光子エネルギー、誘導吸収のピークエネルギー

ギーも含めて、過渡スペクトル形状は2.0eVで励起した場合と似ている。褪色域と1.7eV以下のエネルギー領域に見られる両者の振幅の差異は、2.0eV励起の場合と4.0eV励起の場合とで時間分解能が異なるためである。従って特定の励起子遷移のように共鳴励起効果が顕著な場合は異なり、光励起直後の励起状態は $\pi\text{-}\pi^*$ バンド間電子遷移による電子・正孔対の生成が支配的と考えられる。このため、図4-9と図4-10では励起波長が異なるが、同じ励起状態に対応する過渡吸収スペクトルを可視域と近赤外域とで測定した結果と解釈できる。ただし二つの測定では時間分解能が異なるため、別々に表示した。PMSPAの場合に限り、二つのスペクトルを対比させながら以下議論をすすめていく。

過渡吸収スペクトルの特徴として次のような点が挙げられる。光励起により、基礎吸収帯の低エネルギー側に幅広い誘導吸収帯が見られ、2.0eV以上には基底状態の分布数の減少に伴う基礎吸収帯の褪色が観測される。図4-9を詳しく見ると、まず光励起と同時に素早く1.2~1.4eVで誘導吸収が立ち上がる。その後、誘導吸収のピークは高エネルギー側に移動するように見え、遅延時間0.15ps後には1.8eVにピークを持つ。この光励起後約0.2ps以内に見られる過渡スペクトル形状の変化は、この時間スケールで光励起状態が変化していることを示唆している。0.15ps以降は同じスペクトル形状で徐々に減衰する。また励起光と検索光が時間的に重なっている遅延時間(-0.05, 0.00ps)において1.82eVに見られる凹みは、主鎖のC=C伸縮振動モードによる誘導ラマン利得信号[62]である。それは励起光子エネルギーから、振動モードエネルギー(2.0eV - 1.82eV = 0.18eV = 1440cm⁻¹)だけストークス側に観測される。

1.2~1.4eVでの誘導吸収の素早い立ち上がりは図4-10においても観測され、図4-9中の同じエネルギー領域での挙動と矛盾しない。それに加えて更に低エネルギー側0.8~0.9eVにもう一つのピークが観測された。このピークおよびスペクトル形状は、近赤外域での測定を可能とした本研究において初めて明らかとなった。このピーク位置での減衰は1.2~1.4eVでの減衰に比べて遅く、1.0ps後には0.8~0.9eVのピークが残る。従って図4-9, 4-10を接続して考えると、

PMSPA薄膜の過渡スペクトルの特徴は、①光励起と同時に1.2~1.4eVに誘導吸収が素早く立ち上がり、②約0.2ps間スペクトル形状の変化を見せ、③1.0ps後には0.8~0.9eV、及び1.8eVに二つのピークを持つスペクトルを示すことである。

近赤外スペクトルに見られるスパイク状の構造は赤外検出器の素子の欠陥によるものである。また0.8eV以下に見られるスペクトルの構造は、主に検索光(差周波光)のスペクトルの揺らぎに起因するものであり、装置の改良とともに後の実験では抑えることができた。

4.3.2 誘導吸収の時間的振舞い

上述した過渡スペクトル形状の変化に対応して、誘導吸収の時間変化は検索光子エネルギーによって大きく異なる。その様子を図4-11に示す。誘導吸収が素早く立ち上がる1.43eVにおいては、指数関数的に急速な減衰を見せ、約1ps後には僅かに残る長寿命成分を除き、基底状態における吸光度に戻っている。測定の時間分解能を決定する励起光と検索光との間の相互相関波形を考慮し、励起直後の初期減衰から見積った1.43eVでの減衰時定数は $\tau = 135 \pm 20$ fsである。検索光領域1.3~1.5eVにおいて、時定数 τ は ± 20 fs以内でほぼ一定である。これとは対照的に、過渡スペクトル形状が変化した後でピークをもつ1.8eV付近では、誘導吸収の立ち上がりに有限の遅れ時間があり、しかもその後の減衰の様子は1.43eVで観測した指数関数的な減衰とは全く異なり、時間的に裾を引く緩やかな減衰である。1.85eVでの時間変化を両対数表示で図4-12に示す。図中の直線的な振舞いから、時間の冪乗則($\sim t^n$)に従った減衰が10ps以上まで続いていることが分かる。その直線の傾きから冪は $n = 0.65 \pm 0.05$ と見積られ、検索光子エネルギー1.75~1.90eVの間ではこの誤差内に収まり、大きく変化しない。

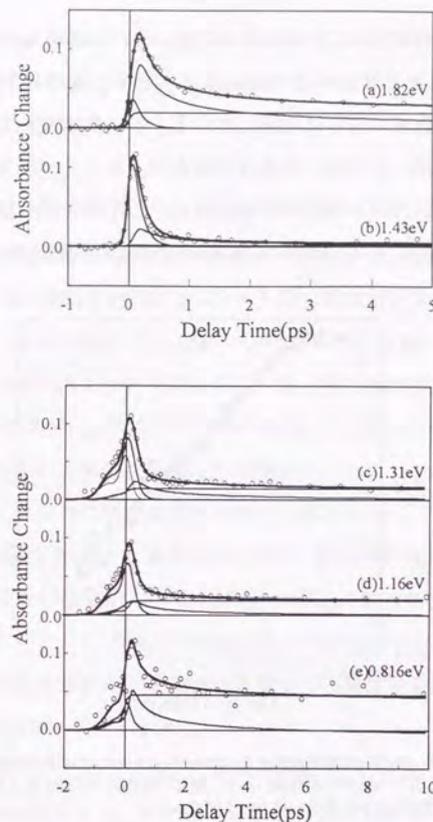


図4-11 PMSPA薄膜の誘導吸収の時間依存性。検索光子エネルギー(a)1.82eV、(b)1.43eVでのデータは増幅したCPM色素レーザー光を用いて測定し、(c)1.31eV、(d)1.16eV、(e)0.816eVでのデータは本研究で開発した分光装置を用いて測定したものである。両者は測定の時間分解能が異なるため、別々に表示した。○は測定データ、太実線は式4-7によるフィッティングの結果を表す。また式4-7の右辺三成分の大きさも実線で示した。図(c)中に細実線で示したのは励起光と検索光との相互相関波形で、励起光波形の歪みが確認される。

1.31eVから1.16eVにかけてはあまり大きな変化はないが、裾を引く減衰がさらに見られなくなり、約2ps後には長寿命成分を残すのみとなる。しかし更に低エネルギー側の0.816eVまで進むと、裾を引く緩やかな減衰が再び見られること

が図4-11からも分かる。これは図4-10において、0.8~0.9eVのピークが1ps以降も残っていることと対応する。図4-11(c)~(e)中、負の時間に見られる構造は、励起光のパルス波形の歪みに起因している。第二高調波を発生させる際、7mm厚のBBO結晶を用いたために群速度不整合が大きく、パルス波形が歪んだわけである。その形状は図4-11(c)中に細実線で示した相互相関波形に見る通りである。これ以降の実験では3mm厚のLBO結晶に替え、問題は解決された。

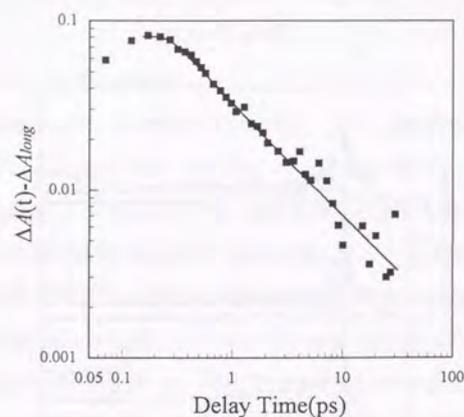


図4-12 PMSPA薄膜の検索光子エネルギー1.85eVにおける誘導吸収の両対数表示。図中の直線的な振舞いから、時間の冪乗則で減衰することが分かる。その傾きから求めた冪は $n = 0.65 \pm 0.05$ である。

4.3.3 誘導吸収のスペクトル分離

上述の通り、誘導吸収の時間変化の様子が検索光子エネルギーによって異なり、光励起直後(0.0ps)と1.0ps後では過渡スペクトル形状が大きく変化していることから、観測したエネルギー領域で少なくとも二つの異なる成分がスペクトル的に重なっていると考えることができる。すなわち誘導吸収が、指数関数型減衰と冪乗型減衰という観測された二つの成分の重ね合わせから成り、減衰の様子が検索光子エネルギーとともに徐々に変化する点は、両成分の寄与する割

合が変化するためと考えられる。そこで誘導吸収の時間変化を次式でフィッティングし、両成分の成分振幅、すなわち分解スペクトルを求めることにする：

$$\Delta A(t, \nu) = A(\nu) \cdot \text{erf} \left[\left\{ \sigma(t - t_d) \right\}^{-n} \right] + B(\nu) \cdot \exp(-t/\tau) + C(\nu) \quad (4-7)$$

ここで、右辺第一項は冪乗型減衰成分を表す。erf[]は誤差関数であるが、この項は $t - t_d \geq 1/\sigma$ では本質的に時間の冪乗(t^n)と同じ振舞いを示す。パラメーターとしてここでは、図4-12に示した1.85eVにおける時間的振舞いから評価した値 $n = 0.65 \pm 0.05$ 、 $\sigma = 4.3 \pm 0.4$ (ps)⁻¹を用いる。一方、第二項は指数関数成分であり、その時定数として図4-11(b)に示す1.43eVで評価した値 $\tau = 135 \pm 20$ fsを用いる。第三項は定数項であり、測定を行なった時間スケール(~100ps)において、時間的に変化しないと見なせる長寿命成分を表す。冪乗成分の立ち上がりの遅れを表すために、指数関数成分と冪乗成分の間に遅れ時間(t_d)も導入している。フィッティングは成分振幅 A 、 B 、 C 及び遅れ時間 t_d に対して、最小二乗法による同時最適化を行った。この際、各検索光子エネルギー(ν)における励起光と検索光との相互相関波形を式4-7と畳み込み積分し、検索光子エネルギーに依存した時間分解能の影響を取り入れた。

このフィッティングにより得られた各成分振幅 A 、 B 、 C を、検索光子エネルギーに対して図4-13に示した。その結果、冪乗成分の分解スペクトル $A(\nu)$ は $E_L = 0.820$ eVと $E_H = 1.80$ eVに二つのピークがあり、1.1~1.2eV付近に谷部を持つ。それに対し、指数関数成分の分解スペクトル $B(\nu)$ は $E_{ex} = 1.40$ eVに一つのピークを持ち、その半値全幅は $\Gamma = 0.72$ eVである。長寿命成分の分解スペクトル $C(\nu)$ は、~0.8eV、1.7~1.8eVに緩やかなピークを持ち、冪乗成分のそれと似ている。

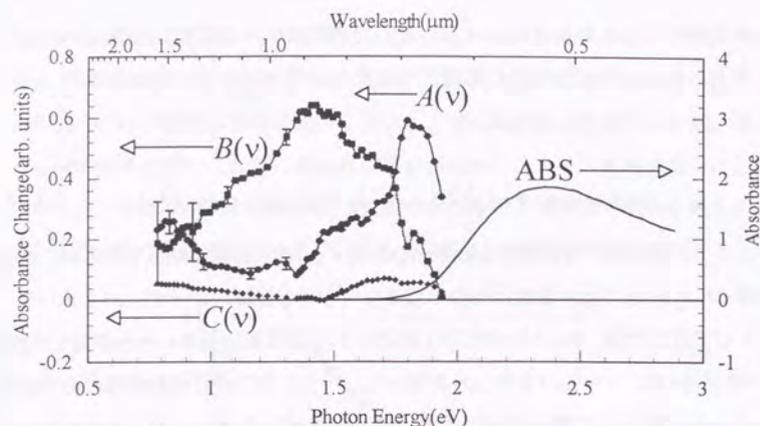


図4-13 PMSPAにおける冪乗成分 $A(v)$ 、指数関数成分 $B(v)$ 、および長寿命成分 $C(v)$ の各分解スペクトル。ABSはPMSPAの基礎吸収スペクトルを示す。

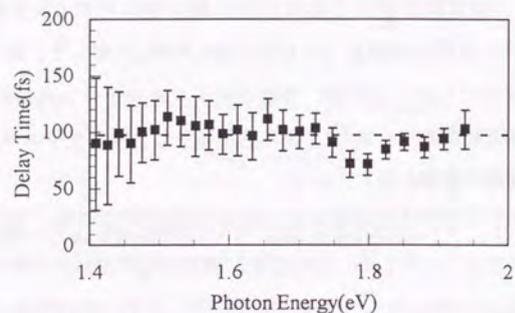


図4-14 PMSPAにおける、指数関数成分と冪乗成分の間の遅れ時間 t_d を検索光子エネルギーに対してプロットした。点線は平均値 $t_d = 98 \pm 8$ fsを示す。

図4-14にはフィッティングにより得られた遅れ時間 t_d をプロットした。各点のフィッティング時の誤差は低エネルギー側ほど大きくなるが、中心値はほぼ一定の値をとり、両成分間に有限の遅れ時間が存在することを示唆する。1.8eV付近の二点は、前述した誘導ラマン利得信号の影響により t_d の正しい評価がで

きていない。この二点を除いて、同図から評価した遅れ時間は $t_d = 98 \pm 8$ fsである。

光励起と同時に分解スペクトル $B(v)$ が立ち上がり、時定数 $\tau = 135 \pm 20$ fsで指数関数的に減衰する。それと入れ替わるように、光励起から $t_d = 98 \pm 8$ fsだけ遅れて分解スペクトル $A(v)$ が立ち上がり、その後時間の冪乗則に従って裾を引きながら緩やかに減衰する。異なる分解スペクトル形状を持つ二つの成分 $A(v)$ と $B(v)$ が時間的にずれて重なることにより、図4-9、図4-10で観測した過渡スペクトル形状の変化を説明することができる。式4-7によるフィッティングの結果も測定データとともに図4-11中に太実線で示した。可視から近赤外領域にわたる誘導吸収帯全域において、誘導吸収の時間変化が式4-7により良く再現されていることが分かる。

4.4 PMBPA薄膜の過渡吸収スペクトルとその時間的振舞い

4.4.1 過渡吸収スペクトルの特徴

PMBPA薄膜の室温における過渡スペクトルを、いくつかの遅延時間について図4-15に示す。このデータは全波長領域にわたり本研究で開発、製作したシステムを用いて測定した結果である。励起光エネルギーは3.1eV(400nm)、励起密度は前節のPMSPAの場合と同じで、約 2×10^{16} photons/cm²である。また励起光と検索光の偏光方向は互いに平行とした。1.5~1.6eVの領域は検索光スペクトルにスパイク状の構造があるため、正しい測定が行えなかった。観測した過渡スペクトルおよびその時間変化の様子はPMSPAの場合と似ており、データ解析は前節で記述した流れに沿って行なった。以下にその結果を簡潔に記す。

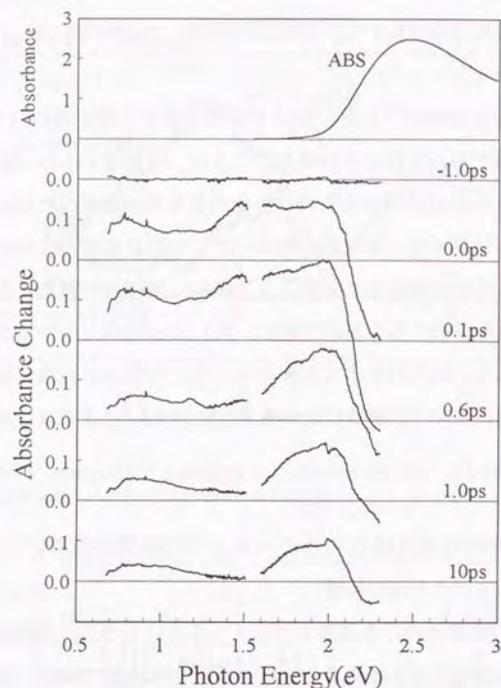


図4-15 PMBPA薄膜の室温における過渡吸収スペクトル。励起密度は約 2×10^{16} photons/cm²、励起光と検索光の偏光方向は互いに平行である。ABSはPMBPAの基礎吸収スペクトルを示す。

まず光励起直後(0.0ps)には、基礎吸収帯の低エネルギー側に幅広い誘導吸収帯が観測され、2.1eV以上には基礎吸収帯の強い褪色が見られる。ただし試料の強い吸収と検索光の強度不足により、褪色域のスペクトル形状は測定できなかった。初期(0.0ps, 0.1ps)の誘導吸収帯には、0.8~0.9eV、1.4~1.5eV、1.9~2.0eVの三つのピークが見られる。このうち1.4~1.5eVのピークは急速に減衰するのに対し、他の二つのピークは光励起後にむしろ増大した後、1.4~1.5eVのピークに比べ緩やかに減衰してゆく。従って光励起後1ps以内に過渡スペクトル形状の変化が顕著に見られる。1.0ps以降の過渡スペクトルは、0.8~0.9eVと1.9

~2.0eVにある二つのピークで特徴付けられ、形状を維持したまま減衰していく。

4.4.2 誘導吸収の時間的振舞い

誘導吸収の時間変化の様子を、いくつかの検索光子エネルギーについて図4-16に示した。1ps以内に過渡スペクトル形状が大きく変化することに対応して、誘導吸収の時間的振舞いは検索光子エネルギーによって大きく異なることが同図から読み取れる。1.4~1.5eVの領域では、誘導吸収は光励起とともに瞬間的に立ち上がったのち指数関数的に減衰し、約1ps後には長寿命成分のみが僅かに残る(図4-16c)。初期の減衰時定数はこの領域1.4~1.5eV内で一定と見なせ、 $\tau = 130 \pm 20$ fsである。一方、1.9~2.0eVの領域での誘導吸収は冪乗型減衰が支配的である。これは1.92eVでの時間変化の様子を両対数表示した図4-17から読み取ることができる。同図中の傾きから見積った冪は $n = 0.78 \pm 0.07$ であり、1.9~2.0eVの領域内ではこの誤差内に収まり、一定と見なせる。1.4eVから低エネルギー側へと進むと、0.9eVにかけて裾を引き緩やかに減衰する傾向が再び強まる(図4-16e)。これは0.8~0.9eVにピークをもつ誘導吸収が1ps以降も残っていることに対応する。

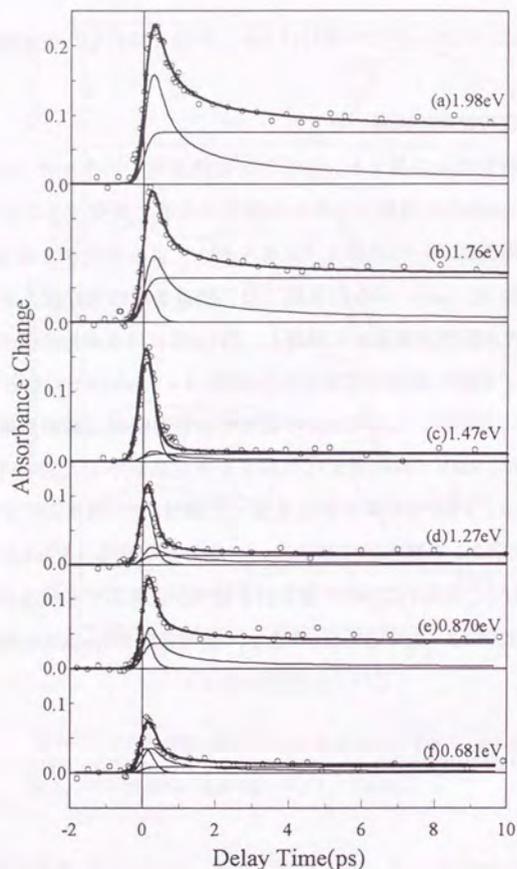


図4-16 PMBPA薄膜のいくつかの検索光子エネルギーにおける誘導吸収の時間依存性。○は測定データ点、太実線は式4-7によるフィッティングの結果を表す。また式4-7の右辺各項にあたる冪乗成分、指数関数成分、長寿命成分の大きさも細実線で示した。

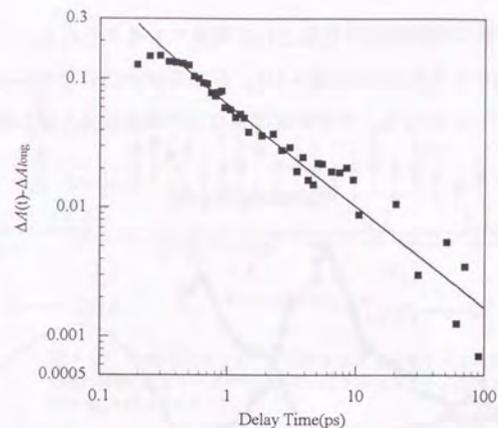


図4-17 PMBPA薄膜の検索光子エネルギー1.92eVにおける誘導吸収の両対数表示。図中の直線的な振舞いから、時間の冪乗則で減衰することが分かる。その傾きから求めた冪は $n = 0.78 \pm 0.07$ である。

4.4.3 誘導吸収のスペクトル分離

PMBPAの誘導吸収帯についても式4-7によるフィッティングを行い、指数関数成分と冪乗成分を分離し、それぞれの分解スペクトルを求めた。指数関数成分の減衰時定数は上記の $\tau = 130 \pm 20$ fsを用いた。冪乗成分のパラメーターは、有限の時間分解能を考慮して1.92eV(図4-17)で評価した $n = 0.78 \pm 0.07$ 、 $\sigma = 3.9 \pm 0.6$ (ps)⁻¹を用いた。

フィッティングによって得られた各成分の分解スペクトルを図4-18に示す。スペクトル形状はPMSPAの場合とよく似ているが、バンドギャップがより大きくなったことに対応してピーク位置はシフトしている。冪乗成分のスペクトル $A(\nu)$ は $E_L = 0.87$ eVと $E_H = 1.98$ eVに二つのピークがあり、1.3~1.5eVに谷部を持つ。一方、指数関数成分のスペクトル $B(\nu)$ は $E_{ex} = 1.47$ eVに一つのピークを持ち、その半値全幅は $\Gamma = 0.45$ eVである。分解スペクトル $A(\nu)$ および $B(\nu)$ にはピークエネルギーの周辺に、約0.2eVのエネルギー間隔で構造が見られる。このエネルギー間隔は主鎖のC=C伸縮振動エネルギー(~0.18eV)とほぼ一致するた

め、誘導電子遷移に振動構造が重畳された結果だと考えられる。このような構造はPMSPAにおいても見られた(図4-13)。長寿命成分 $C(v)$ は $0.8 \sim 0.9\text{eV}$ と $1.8 \sim 2.0\text{eV}$ に幅広いピークをもち、やや形状は異なるが冪乗成分と似た振舞いを示す。

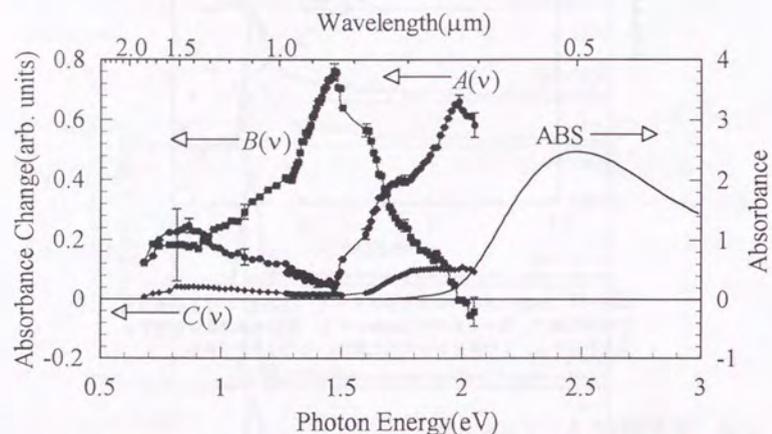


図4-18 PMBPAにおける冪乗成分 $A(v)$ 、指数関数成分 $B(v)$ 、および長寿命成分 $C(v)$ の各分解スペクトル。ABSは試料の基礎吸収スペクトルを示す。

図4-19には指数関数成分と冪乗成分間の遅れ時間 t_d を検索光子エネルギーに対して表示した。PMSPAの場合と同様、フィッティングに関する誤差は大きいですが、中心値はほぼ一定の値をとり、有限の遅れ時間が存在することを示唆する。その中心値の分布から $t_d = 65 \pm 30\text{fs}$ と見積ることができる。以上の結果を与える式4-7によるフィッティングの結果も、図4-16中に測定データとともに太実線で示した。誘導吸収帯全域において時間変化の様子が式4-7により良く再現されることが分かる。

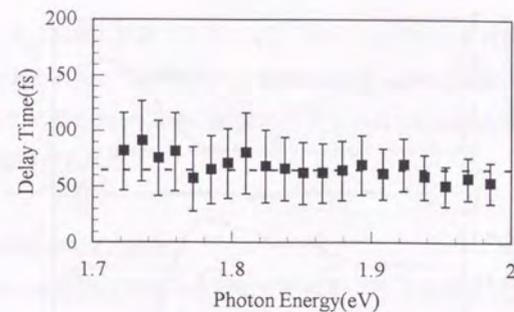


図4-19 PMBPAにおける、指数関数成分と冪乗成分との間の遅れ時間 t_d を光子エネルギーに対してプロットした。点線は平均値 $t_d = 65 \pm 30\text{fs}$ を示す。

4.5 PPPA薄膜の過渡吸収スペクトルとその時間的振舞い

4.5.1 過渡吸収スペクトルの特徴

PPPA薄膜の室温における過渡スペクトルをいくつかの遅延時間について図4-20に示す。測定条件はPMSPA、PMBPAの場合とできる限り同一にした。すなわち励起光エネルギーは 3.1eV (400nm)、励起密度は $2 \times 10^{16}\text{photons/cm}^2$ 、励起光と検索光の偏光方向は互いに平行である。PPPAはPMBPAに比べてバンドギャップが更に大きく、より共鳴励起に近づいている。

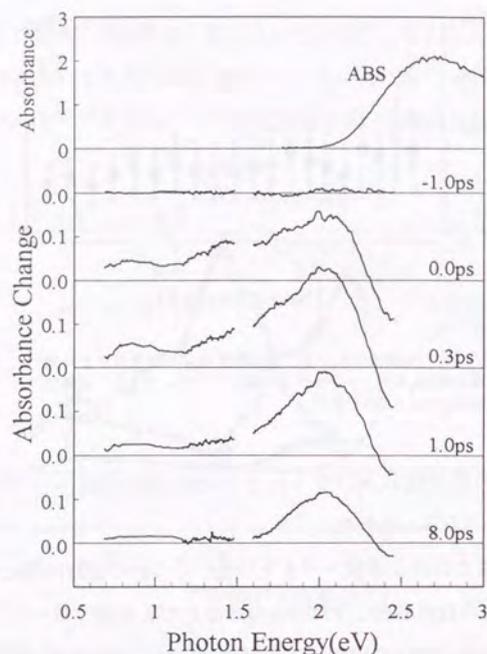


図4-20 PPPA薄膜の室温における過渡吸収スペクトル。励起密度は約 2×10^{16} photons/cm²、励起光と検索光偏光方向は互いに平行である。ABSはPPPAの基礎吸収スペクトルを示す。

過渡スペクトル形状自体はPMSPA、PMBPAの場合とよく似ており、光励起と同時に基礎吸収帯の低エネルギー側に幅広い誘導吸収と、2.3eV以上に基礎吸収帯の褪色が観測される。誘導吸収帯は高エネルギー側に比べて低エネルギー側が相対的に小さく、その構造もPMSPA、PMBPAほど目立たない。この傾向はバンドギャップの大きい試料ほど見られる。また試料の強い吸収と検索光の強度不足により、褪色のスペクトル形状は測定できなかった。

過渡スペクトルの特徴として、まず光励起直後(0.0ps)には0.8~0.9eV、1.4~1.5eV、2.0~2.1eVに幅広いピークが観測される。前述の試料と同様、1.4~

1.5eVのピークは急速に減衰するのに対し、他の二つのピークは緩やかに減衰し、1ps以降にも見られる。これに伴い、光励起後1.0ps以内に過渡スペクトル形状が大きく変化する。1.0ps以降の過渡スペクトルは0.8~0.9eVと2.0~2.1eVのピークで特徴付けられる。

4.5.2 誘導吸収の時間的振舞い

誘導吸収の時間変化の様子を図4-21に示す。この試料においても、1.4~1.5eVの領域では誘導吸収が光励起と同時に立ち上がり、その減衰は指数関数的振舞いが支配的である。初期の減衰時定数は1.35~1.48eVの領域ではほぼ一定であり、平均値として $\tau = 115 \pm 35$ fsと見積った。一方、0.8~0.9eVおよび2.0~2.1eVのピークは光励起後にむしろ増大し(0.3ps)、その後時間とともにゆっくりと減衰する。2.12eVでの時間変化の様子を両対数表示で図4-22に示す。その直線的な振舞いから、ここでも冪乗型減衰が支配的であることが分かる。同図中の傾きから評価した冪は $n = 0.86 \pm 0.07$ であり、領域2.00~2.15eV内では大きく変化しない。1.4eVから低エネルギー側へ進むにつれて、時間的に長く裾を引いた減衰が再び目立ってくる点も、前述の試料PMSPA及びPMBPAと共通した特徴である。

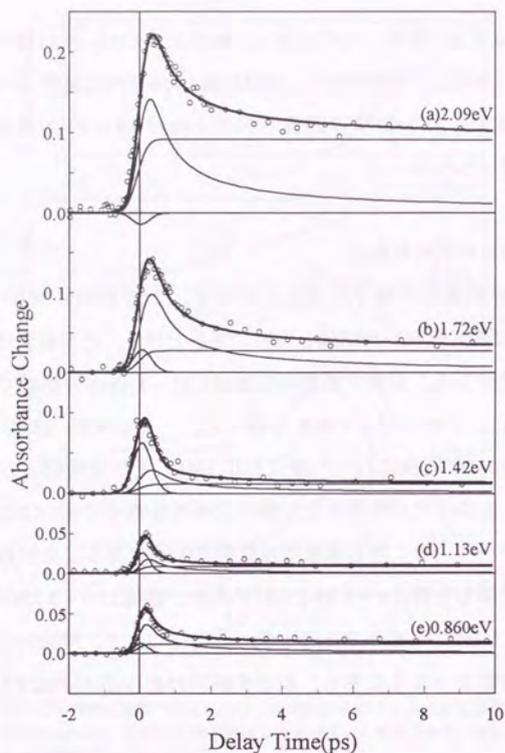


図4-21 PPPA薄膜のいくつかの検索光子エネルギーにおける誘導吸収の時間依存性。○は測定データ、太実線は式4-7によるフィッティングの結果である。また式4-7の右辺各項にあたる冪乗成分、指数関数成分、および長寿命成分の大きさも細実線で示した。

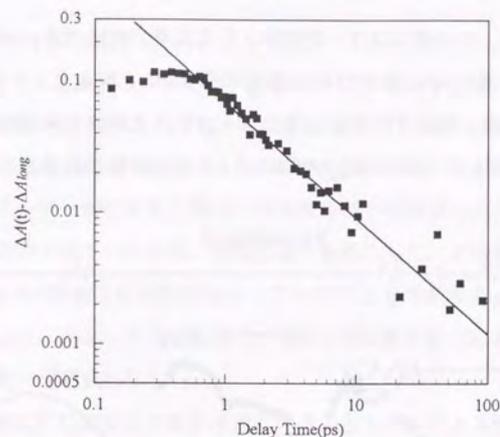


図4-22 PPPA薄膜の検索光子エネルギー2.12eVにおける誘導吸収の両対数表示。図中の直線的な振舞いから、時間の冪乗則で減衰することが分かる。その傾きから求めた冪は $n = 0.86 \pm 0.07$ である。

4.5.3 誘導吸収のスペクトル分離

PPPAの誘導吸収についても、その時間変化の様子を式4-7でフィッティングを行い、各成分の分解スペクトルを求めた。この際、指数関数成分の減衰時定数は上述の $\tau = 115 \pm 35$ fs、冪乗成分については2.12eV(図4-22)で評価した $n = 0.86 \pm 0.07$ 、 $\sigma = 2.3 \pm 0.4$ (ps)⁻¹をパラメーターとして用いた。

フィッティングの結果得られた各成分の分解スペクトルを図4-23に示す。分解スペクトルの形状はPMSPAやPMBPAの場合と同じ特徴を持っている。冪乗成分のスペクトル $A(\nu)$ は $E_L = 0.860$ eVと $E_H = 2.09$ eVに二つのピークがあり、1.2~1.4eVに谷部を持つ。一方、指数関数成分のスペクトル $B(\nu)$ は $E_{ex} = 1.42$ eVに一つのピークを示し、その半値全幅は $\Gamma = 0.58$ eVである。長寿命成分 $C(\nu)$ は~1eV及び~2eVに振幅を持っている。

図4-24には指数関数成分と冪乗成分間の遅れ時間を検索光子エネルギーに対して表示した。遅れ時間が時間分解能より短いために、フィッティングに伴う

誤差が大きい、中心値はほぼ一定値をとっており、有限の遅れ時間が存在することを示唆する。中心値の分布から $t_d = 55 \pm 30$ fsと評価した。このフィッティングの結果は、測定データとともに図4-21中に太実線で示した。誘導吸収帯全域にわたって、その時間変化が式4-7によりよく再現されることが分かる。

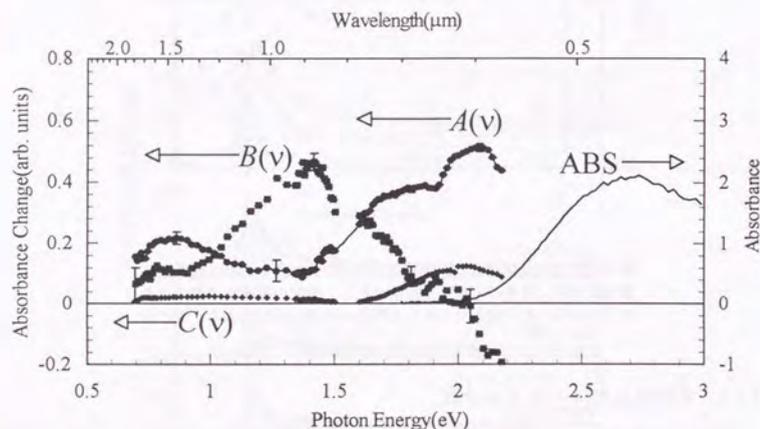


図4-23 PPPAにおける冪乗成分 $A(v)$ 、指数関数成分 $B(v)$ 、および長寿命成分 $C(v)$ の各分解スペクトル。ABSはPPPAの基礎吸収スペクトルを示す。

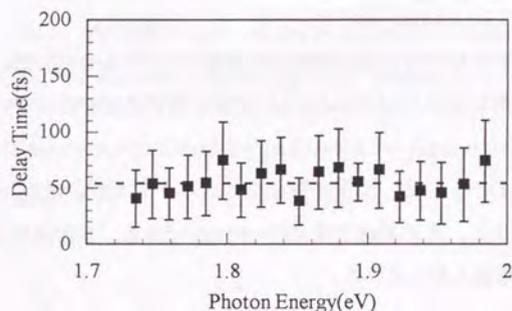


図4-24 PPPAにおける、指数関数成分と冪乗成分との間の遅れ時間 t_d を光子エネルギーに対してプロットした。点線は平均値 $t_d = 55 \pm 30$ fsを示す。

4.6 分解スペクトルの特徴とその同定

4.3 ~ 4.5節において、三種類の置換ポリアセチレン薄膜 (PMSPA, PMBPA, PPPA) の過渡吸収スペクトルを、可視から近赤外の幅広い波長領域にわたり300fs以下の時間分解能で測定し、その結果をまとめた。光励起により基礎吸収帯の低エネルギー側に非常に幅広い誘導吸収帯が三種類の高分子に共通して観測され、そのスペクトル形状、時間変化の様子とともに、定性的には同じ特徴を示した。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 基礎吸収帯を光励起していることも考慮すると、観測した誘導吸収が、三者に共通した主鎖に沿う一次元共役 π 電子系に起因した信号であることは間違いないであろう。

誘導吸収帯の時間変化の様子は検索光子エネルギーにより大きく異なっており、その振舞いは式4-7で表される冪乗成分、指数関数成分、そして長寿命成分の重ね合わせによって見事に再現された。サブピコ秒の時間スケールで観測される過渡スペクトル形状の変化は、冪乗成分と指数関数成分との間の遅れ時間を導入することにより説明され、実験データの解析から有限の遅れ時間を見積ることができた。これらの実験事実をもとに、本節では上記三成分の物理的な起源について考えてみる。

4.6.1 冪乗成分

三種類の試料について、フィッティングの結果得られた冪乗成分に関するパラメーターを下表4-1にまとめた。冪 n は試料のバンドギャップとともに大きくなる傾向を示す。また光励起から冪乗成分が立ち上がるまでの遅れ時間 t_d は50 ~ 100fsと評価された。用いたパルス幅より短い時定数であるため、定量的な議論は難しいが、バンドギャップが大きくなるにつれて t_d は短くなる傾向が見られる。

sample	PPPA	PMBPA	PMSPA
E_g (eV)	2.51 ± 0.24	2.33 ± 0.22	2.20 ± 0.22
n	0.86 ± 0.07	0.78 ± 0.07	0.65 ± 0.05
t_d (fs)	55 ± 30	65 ± 30	98 ± 8
E_H (eV)	2.09	1.98	1.80
E_L (eV)	0.860	0.870	0.820

表4-1 三種類の試料における冪乗成分のパラメーター。誘導吸収の時間変化の様子を式4-7でフィッティングし、評価した値である。 E_g :バンドギャップエネルギー、 n :減衰の冪定数、 t_d :指数関数成分と冪乗成分との間の遅れ時間、 E_H :冪乗成分の分解スペクトルの高エネルギー側のピークエネルギー、 E_L :同じく低エネルギー側のピークエネルギー。

時間の冪乗則($\sim t^n$)に従った減衰は、粒子が一次元軸上を酔歩運動(random walk)した後、二体衝突して対消滅する物理過程において、ある時間の後も消滅せず生き残っている確率分布に特有の減衰である[63, 64]。つまり、単位時間ごとに左右の隣接サイトへ等しい確率1/2で跳び移る粒子が、 n 単位時間後に訪れるサイト数は $S_n = (8n/\pi)^{1/2}$ 、従って対消滅を逃れる確率は $P = S_n/n \propto n^{-1/2}$ となる。これから $P \propto t^{1/2}$ という時間依存性を示すことになる。図4-3に示した通り、トランスポリアセチレン中の誘導吸収がこの冪乗則で減衰することをShankらが報告している[30]。しかも同一主鎖内に光励起で生じたソリトン・反ソリトン対の対消滅過程を数值的、および解析的に解き、ソリトン対が時刻 t において生き残っている確率が $\text{erf}[(\sigma t)^{-1/2}]$ という関数形に従うとしている。式4-7の第一項でもこの関数形を引用したわけである。この関数形は $t \geq 1/\sigma$ において $\sim(\sigma t)^{-1/2}$ に近似され、上述の確率 P と同じ振舞いを示す。ここで冪 $n=0.5$ は無限長の一次元鎖に期待される値である。本実験の結果において、 $n > 0.5$ の冪が得られた原因として、一次元主鎖長が有限であることが考えられる。移動範囲が限定されるため、対消滅の確率が実効的に高くなるわけである。また $d=2n$ 次のフラクタル次元内での対消滅過程という立場からも説明がなされている[44]。有限サイト数での対消滅過程の計算結果[63]では、二粒子が有限長を感じない短い時

間領域では依然として冪乗則に従い、有限長を感じ始めると次第に減衰レートが大きくなり、指数関数的になると報告されている。しかし、後の時間での指数関数的振舞いは振幅変化としては僅かであるから、それが実効的に大きな冪を与えることは十分考えられる。むしろ短い時間領域での減衰が、単分子的減衰過程に対応する指数関数ではなく、冪乗則によく従うことに注目すべきであり、二粒子の拡散および対消滅過程が強く示唆される。

本実験における置換ポリアセチレン中で観測した誘導吸収の冪乗成分は、①同じ主鎖構造を持つトランスポリアセチレン中の誘導吸収と同じ冪乗則が観測されること、②電気化学的ドーピングによりバンドギャップ内に新たな吸収帯が観測され[61]、ソリトン形成が示唆される系であること、③同一主鎖内での光励起の場合、中性ソリトン対よりも荷電ソリトン対の方が高い確率で生成される[65]こと、などの理由から、同一主鎖内の正荷電ソリトンと負荷電ソリトンから成るソリトン対状態(S^+S^-)が対消滅する過程に対応するものと考えられる。このソリトン対状態は、光励起により生じた ^1Bu の対称性を持つ電子・正孔対を経由して生成されるものである。電子および正孔それぞれの周囲の格子が電子格子相互作用により歪み、結合交替の位相を変えることによりソリトン対へと格子が緩和する。図4-25には、ソリトンと反ソリトンに対応する格子歪み間の距離(s)の関数として、系の断熱ポテンシャル[66]を計算した。距離 $s=0$ は格子歪みの生じていない状態で、電子・正孔対の波動関数は主鎖全体に非局在化した自由電子正孔対に対応する。 ^1Bu ソリトン対に対応する断熱ポテンシャルは距離 s の増加とともに単調減少し、ソリトン-対の生成エネルギー $E_s = 2E_g/\pi$ に漸近的に近づく。このように格子歪みを空間的に分離し、弾性エネルギーを減少させる方向に自発的に両電荷が別れ、同一主鎖内にソリトン・反ソリトン対が形成される。ただし、生成直後のソリトンは高い運動エネルギーを持っており電荷の分離を促進すること、正と負に帯電したソリトン間に働くクーロン引力は、逆に両者を束縛すること、なども同時に考える必要がある。

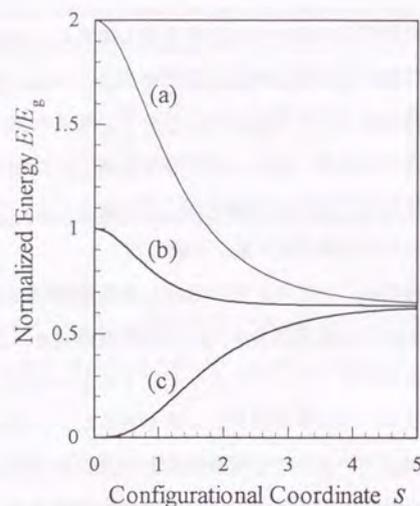


図4-25 ソリトン対に対する断熱ポテンシャル。横軸 $s = d/\xi$ はソリトン間の距離(d)とソリトンの片幅(ξ)との比である。断熱ポテンシャルはギャップ単位の電子占有状態によって異なり、(a)は 1A_g 対称性をもつ電子・正孔対から、(b)は 3B_u 対称性をもつ電子正孔対から生じたソリトン対に対応する。(c)は 1A_g 対称性の電子基底状態である。ギャップ単位の占有状態は図4-28に対応して示した通りである。ソリトンが十分離れた極限では、三状態の断熱ポテンシャルとも $(2/\pi)E_g$ に漸近する。

ソリトンは格子歪みと強く結合した電子励起状態であるため、その生成時間や移動速度は格子の歪みが増える時間によって制限されるはずである。SuとSchriefferによっておこなわれた数値実験では[36]、余剰電荷を一つ注入したトランスポリアセチレンの主鎖が格子緩和を引き起こし、ソリトンを形成するのに約100fsの時間を要している。これは格子歪みの振幅を変調している光学活性フォノンの振動周期程度である。本研究での実験結果でも、ソリトン対に対応する冪乗成分の立ち上がりには、光励起後ある有限の遅れ時間(t_d)が認められた。それは格子歪みが空間的に分離するのに要する時間、すなわちソリトン対の生成時間だと考えられる。試料によりその生成時間は 98 ± 8 fs (PMSPA)、 $65 \pm$

30fs (PMBPA)、 55 ± 30 fs (PPPA) と異なる。しかし測定の時分解能以下の時定数であること、解析の中で生成時間を単なる「遅れ時間」として導入していること、また上記理論値も大きな誤差を含むことなどを考慮すれば、実験的に評価した生成時間は上記の理論的予測値と良く一致している。また試料による生成時間の差は、ソリトン対の閉じ込め強度の差と関係があると考えられる。

4.6.2 指数関数成分

フィッティングにより得られた指数関数成分の分解スペクトル $B(\nu)$ は、三種類の試料とも1.4~1.5eVに単一のピークを持ち、100fs程度の時定数で減衰した。そのピーク位置(E_{ex})と減衰時定数(τ)を下表4-2にまとめた。

sample	PPPA	PMBPA	PMSPA
E_g (eV)	2.51 ± 0.24	2.33 ± 0.22	2.20 ± 0.22
τ (fs)	115 ± 35	130 ± 20	135 ± 20
E_{ex} (eV)	1.42	1.47	1.40
Γ (eV)	0.58	0.45	0.72

表4-2 三種類の試料における、指数関数成分 $B(\nu)$ の減衰寿命(τ)、分解スペクトルのピーク位置(E_{ex})とその半値全幅(Γ)。

この指数関数成分は、①光励起により瞬間的に立ち上がるため、測定の時分解能に比べて十分短い時間に起こる緩和は除くと、直接の光生成状態に対応するはずである。しかも②1.2~1.4eVの領域で光励起と同時に立ち上がり、指数関数的に減衰する誘導吸収は、異なる主鎖構造を持つ他の一次元共役高分子、例えばポリジアセチレン[43-47]、ポリチオフェン[45, 49]、ポリチエニレンビニレン[67]等においても共通に観測されるため、この成分は基底状態での主鎖の縮退性とは無関係に現れる。この点で、主鎖の縮退性を要するソリトン生成とは一線を画する。さらに③この指数関数成分は100fs程度の寿命(τ)で減衰するが、これは前述したソリトン対の生成時間(t_d)と同程度であり、三種類の試

料について τ と t_d の大小関係は定性的に一致している。これら三つの実験的理由から、指数関数成分 $B(\nu)$ は、電荷がソリトン対へと空間的に分離する前の、光励起直後の電子・正孔対に対応すると考えられる。ただし自由な電子・正孔対は、強い電子格子相互作用を反映して素早く格子振動と結合し、電子系と格子系との間でエネルギーのやり取りが繰り返される。光励起後、主に主鎖のC-C、C=C対称伸縮振動と結合し、この非平衡状態をむかえるのは、そのフォノンの振動周期である10~20fs程度と極めて速い。このため電子・正孔対が自由な状態から格子振動と結合する過程は本実験においても時間分解できておらず、従ってこの意味で、分解スペクトル $B(\nu)$ は格子振動と結合した電子・正孔対、あるいは非熱化自己束縛励起子(非熱化励起子ポーラロン)に対応すると考えられる。

格子系とエネルギーをやり取りし、非平衡状態にある非熱化自己束縛励起子は、前述の通り、エネルギー的に安定なソリトン・反ソリトン対へと格子緩和し、空間的に分離する。従って非熱化自己束縛励起子が消え去るとともにソリトン対が生成されることになる。その励起状態の変化の過程について、初期状態(非熱化自己束縛励起子)と終状態(ソリトン対)のみを考え、両者のスペクトル的、時間的重ね合わせで、観測した誘導吸収の振舞いを説明しようとしたのが、前述した式4-7による解析であると言える。また、ソリトン対の生成時間は分解スペクトル成分 $A(\nu)$ の立ち上がり時間を指数関数などで評価すべきであるが、フィッティングの一意性に問題があるため、式4-7では最も簡単に「遅れ時間」として導入した。このため非熱化自己束縛励起子の減衰時定数(τ)とソリトン対の生成時間(t_d)は必ずしも定量的に一致しないが、 τ の大きな試料では t_d も大きく、両者の相対的な大きさは同じ傾向を示す。

三種類の試料において、分解スペクトル $A(\nu)$ と $B(\nu)$ のスペクトル積分強度がほぼ等しいことから、光励起により生じた電子・正孔対は高い(~100%)収率でソリトン対へと緩和することが示唆される。これはソリトン対の生成エネルギー($E_s = 2E_g/\pi$)が電子・正孔対の生成エネルギー(E_g)よりも小さく[5]、しか

も電子・正孔対の直接再結合緩和よりも極めて速く、格子緩和を伴ったソリトン対生成が起こるためと考えられる。

ちなみに、ポリジアセチレンなど基底状態が縮退していない系では、4.1.3節でも述べた通り電荷の閉じ込めが強く、ソリトンは生成されない。この場合、非熱化自己束縛励起子は多段階にフォノンを放出して、熱平衡状態の自己束縛励起子にいたる。その動的過程は、ポリジアセチレンをはじめ、ポリチオフェンやポリチエニレンピニレンなどの置換体において、誘導吸収の指数関数的減衰として既に観測されている[45-47]。

4.6.3 長寿命成分

長寿命成分 $C(\nu)$ は、測定した時間スケール(~100ps)に比べ十分長い減衰時定数を持つ成分全てをまとめて表すために式4-7に導入した。従って単一成分かどうか、またどれ位の時定数かは定かではない。本研究ではフェムト秒からピコ秒領域に見られる光励起状態の動的振舞いに重点を置いたため、長寿命成分の同定については、その可能性を記すにとどめる。

まず長寿命成分の分解スペクトル $C(\nu)$ は、冪乗成分 $A(\nu)$ と良く似た二つのピークを持つスペクトル形状をしているため、ソリトン対と関係があると考えられる。さらに図4-26に示すように、この長寿命成分は励起光強度の二乗に比例して増大するため、二光子励起または二次的な反応の結果生成される励起状態が関与していると思われる。その可能な状態として以下の二つが挙げられる。

第一に鎖間励起により生成されたポーラロン同士の衝突の結果生じるソリトン対である。すなわち異なる主鎖上に励起された電子と正孔は、周辺の格子を歪ませ正および負に帯電したポーラロン(P^+ , P^-)を形成する。励起密度が大きく、一本の主鎖内に同じ電荷を帯びたポーラロンが二つ存在する場合は、 $P^+ + P^+ \rightarrow S^+ + S^+$ という反応[8]によって、エネルギー的に安定な同一電荷ソリトン対($2S^+$ または $2S^-$)が作られる。電荷保存則から、 S^+ の緩和には S^- と対消滅する必要があり、電荷の鎖間ホッピングを介するために長寿命($\mu s \sim ms$)が予想される。

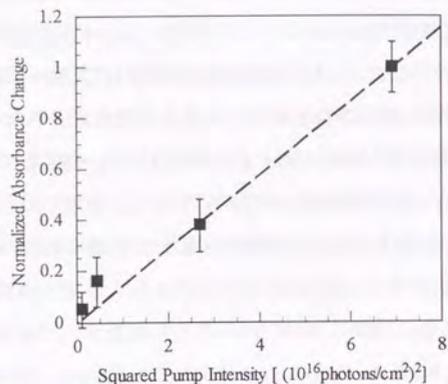


図4-26 PMSPAにおける長寿命成分の信号強度(1.79eV)と励起光強度との関係。横軸には励起光強度の二乗、縦軸には規格化した吸収変化をプロットしてある。点線で示した直線的な振舞いから、長寿命成分の信号強度は励起光強度の二乗に比例すると結論される。

第二として、二光子励起の結果生じる $1A_g$ の対称性を持つ電子・正孔対から緩和したソリトン・反ソリトン対である。図4-25に示すように、ソリトン同士が空間的に十分離れた極限では、この $1A_g$ ソリトン対も4.6.1節で述べた $1B_u$ ソリトン対と同じポテンシャルエネルギーに漸近する。両ソリトン対では、対応するギャップ状態への電子の収容の仕方が異なる(図4-28a, b)。基底状態と同じ $1A_g$ 対称性を持つため、基底状態への直接輻射緩和は一光子禁制となり長寿命が予想される。

4.7 考察

4.7.1 ソリトン対の空間的閉じ込め

鎖内光励起の場合、同一主鎖上にソリトンと反ソリトンが生成される。ソリトンの波動関数の広がり比べて両者が十分空間的に離れていれば、ソリトンと反ソリトンに対応するギャップ状態が、バンドギャップの中央で縮退するこ

とは4.1.1節で述べた通りである。しかし波動関数が互いに重なりを持つと、縮退が解けて結合性および反結合性準位に分裂する[68]。

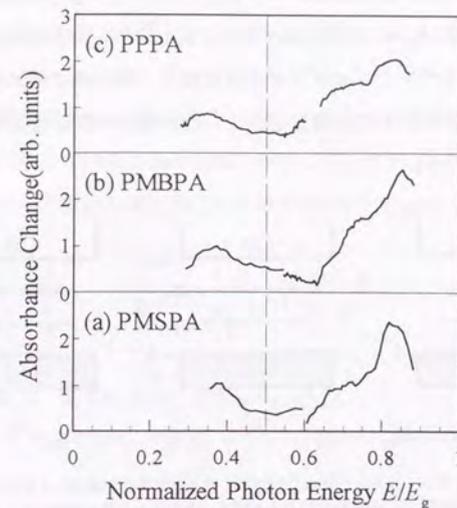


図4-27 三種類の試料におけるソリトン対の分解スペクトルの比較。横軸はそれぞれの試料のバンドギャップの大きさを規格化した。点線はバンドギャップの半分のエネルギーを示す。

図4-27には、三種類の試料で得られたソリトン対の分解スペクトル $A(\nu)$ を、それぞれの試料のバンドギャップで規格化した光子エネルギーに対して示した。いずれの試料においても二つのピークを持っており、ソリトン対に対応するギャップ状態が分裂していることを強く示唆する。この場合、 $1B_u$ 対称性を持つ電子・正孔対から緩和したソリトン対は、図4-28(b)に示すようにスピン反対称で、結合性および反結合性準位の一つずつ電子が収容されている。従ってこのソリトン対が関与した誘導吸収は、①価電子帯から結合性準位、②反結合性準位から伝導帯、③価電子帯から反結合性準位、④結合性準位から伝導帯、への各遷移によるものが考えられる。結合性準位と反結合性準位との間の遷移は、

遷移の始状態と終状態の電子占有数が等しいため、誘導吸収過程と誘導放出過程が打ち消し合い、観測されない。これらの誘導遷移のうち、①と②は縮退しており低エネルギー側の誘導吸収ピーク (E_L) に対応し、③と④も縮退して高エネルギー側のピーク (E_H) に対応する。さらに図4-27から明らかのように、二つの誘導吸収ピークはバンドギャップの中央に関して非対称に現れるため、4.1.1節で扱った独立電子モデルでは考慮されていない電子相関が重要な役割を果たしていると考えられる。

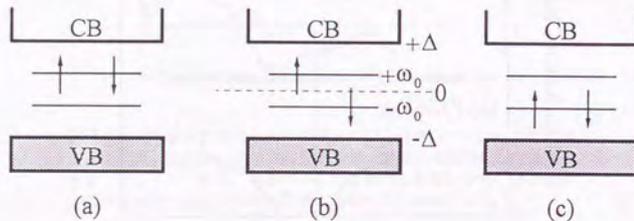


図4-28 ソリトン・反ソリトン対に対応するギャップ準位と電子占有状態の模式図。(a)は¹Ag対称性、(b)は¹Bu対称性をもつ電子・正孔対から電荷分離の後、生成されたソリトン対である。(c)は¹Ag対称性をもつ電子基底状態を表す。VB:価電子帯、CB:伝導帯。バンドギャップの中央をエネルギーの基準にとり、ギャップ準位のエネルギーを $\pm\omega_0$ 、伝導帯、価電子帯を $\pm\Delta$ とする。

この考えにもとづき、実験データからギャップ状態のエネルギー位置と電子相関の大きさを計算した。図4-28(b)にあるように、バンドギャップの中央をエネルギーの基準にして、価電子帯を $-\Delta$ 、伝導帯を $+\Delta$ (バンドギャップは $E_g = 2\Delta$) とし、ソリトン対に対応する結合性および反結合性準位をそれぞれ $-\omega_0$ 、 $+\omega_0$ とする。また系の実効的なクーロン相関エネルギーを U_c とすると、上記二つの誘導遷位エネルギーはそれぞれ、

$$E_L = \Delta - \omega_0 + U_c \quad (4-8)$$

$$E_H = \Delta + \omega_0 + U_c \quad (4-9)$$

と表される。PMSPAの場合、遷位エネルギー $E_L = 0.860\text{eV}$ 、 $E_H = 1.80\text{eV}$ 、およびバンドギャップ $E_g = 2\Delta = 2.20\text{eV}$ を用いれば、ギャップ状態のエネルギー $\omega_0 = 0.490\text{eV}$ と実効的クーロン相関エネルギー $U_c = 0.210\text{eV}$ が独立に得られる。他の試料についても同様に計算でき、PMBPAの場合、 $\omega_0 = 0.555\text{eV}$ 、 $U_c = 0.260\text{eV}$ 、PPPAの場合、 $\omega_0 = 0.615\text{eV}$ 、 $U_c = 0.220\text{eV}$ となる。

ギャップ準位間隔 $2\omega_0$ は、ソリトン同士の重なり程度、すなわちソリトン対の一次元主鎖内での閉じ込め強度を反映しているはずである。この閉じ込め強度の目安として用いられる閉じ込めパラメーター γ は、

$$\gamma = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta_c}{\Delta} = \frac{p \cdot \sin^{-1} p}{\sqrt{1-p^2}} \quad (4-10)$$

で定義される[39]。ここで $\lambda = 2\alpha^2/\pi t_0 K$ は無次元化した結合定数である。ポリアセチレンの場合、電子格子結合定数 $\alpha = 4.1\text{eV/\AA}$ 、パイエルズ変位のない場合の π 電子のサイト間跳び移りの強さ $t_0 = 2.5\text{eV}$ 、格子の弾性バネ定数 $K = 21\text{eV/\AA}^2$ と選ぶのが適当で、 $\lambda = 0.20$ と計算される[5]。閉じ込めパラメーターは、実験的に求めることができるパラメーター

$$p = \omega_0 / \Delta \quad (4-11)$$

と関係付けられる。ここでギャップパラメーター $\Delta (= E_g/2)$ は、

$$\Delta = \Delta_0 + \Delta_c \quad (4-12)$$

のように、二つの項から成ると考える。 Δ_0 はバンドギャップへの内的要因による寄与を表し、電子格子相互作用の強さを反映するため、基底状態におけるパイエルズ変位の大きさやソリトンの空間的広がりに関係する。他方、 Δ_c は外的要因によるバンドギャップの増加分をまとめて表す定数で、その中には格子欠陥や主鎖構造の歪みによる共役長の短縮化による効果などが含まれる。閉じ込めパラメーター γ は、バンドギャップ全体に占める外的要因の割合として、式4-

10のように定義されるわけである。実験的に求めた p から、式4-10を用いて閉じ込めパラメーターを計算すると、PMSPAの場合、 $p = 0.450 \pm 0.046$ であるから $\gamma = 0.235 \pm 0.061$ となる。PMBPA、PPPAについても同様にそれぞれ 0.268 ± 0.074 、 0.287 ± 0.080 と計算される。ここで評価したパラメーターについて下表4-3にまとめて示した。

バンドギャップの大きい試料ほど系の閉じ込め強度が強くなることが、同表より読み取れる。一方、実効的なクーロン相関エネルギーは、バンドギャップとは必ずしも同じ大小関係を示さない。三種類の試料の中でPMBPAの側鎖基が最も電子供与性が強いと、主鎖の電子密度が高くクーロン相関が強くなると考えられる。またPMBPAの側鎖基が最もかさ高いと、主鎖間隔が広くクーロン力の遮蔽効果が弱いと考えられる。こうした考察は、PMBPAの実効的クーロン相関エネルギーが他の二つの試料に比べて大きいこととよく対応する。

sample	PPPA	PMBPA	PMSPA
E_g (eV)	2.51 ± 0.24	2.33 ± 0.22	2.20 ± 0.22
ω_0 (eV)	0.615	0.555	0.490
U_C (eV)	0.220	0.260	0.210
γ	0.287 ± 0.080	0.268 ± 0.074	0.235 ± 0.061

表4-3 三種類の試料のバンドギャップ(E_g)、ギャップ準位(ω_0)、実効的クーロン相関エネルギー(U_C)、閉じ込めパラメーター(γ)。 E_g 以外のパラメーターは、ソリトン対の分解スペクトルから実験的に評価した。

ソリトン対に対応する二つの誘導電子遷移のうち、独立電子描像では高エネルギー側のピークの遷移強度が弱く、電子相関が強くなるとともに高エネルギー側のピークへと振動子強度が移る[69]。図4-27に示したソリトン対の分解スペクトルはいずれの試料においても高エネルギー側のピークの遷移強度が強く、ここでも電子相関が無視できないことが分かる。同図から求めた低エネルギー側のピークの遷移強度(f_L)に対する、高エネルギー側のそれ(f_H)の比(f_H/f_L)

は、2.29(PMSPA)、2.68(PMBPA)、2.32(PPPA)となる。この比は表4-3にまとめた実効的クーロン相関エネルギー(U_C)と同じ試料依存性を示すことから、遷移強度比とクーロン相関との上述の関係が裏付けられる。

4.7.2 ソリトンの広がりソリトン間隔

格子欠陥など外的要因によるバンドギャップ(の半分)の増加分は、式4-10から $\Delta_g = \gamma \lambda \Delta$ として評価できる。各試料でのパラメーターの値(表4-3)を用いれば、 $\Delta_g = 0.052\text{eV}$ (PMSPA)、 0.062eV (PMBPA)、 0.072eV (PPPA)と計算される。従って内的要因のみによるバンドギャップの大きさ $E_g^{(0)} = 2\Delta_g = 2(\Delta - \Delta_g)$ は、 $E_g^{(0)} = 2.098\text{eV}$ (PMSPA)、 2.204eV (PMBPA)、 2.364eV (PPPA)となる。試料による $E_g^{(0)}$ の違いは、基底状態におけるパイエルズ変位の振幅の違いのためと考えられ、ソリトンの空間的広がりにも影響を与える。

Su, Schrieffer, Heegerらは、生成エネルギーを最小化することによりソリトンの空間的広がりを理論的に見積っている。彼らはいくつかの異なるバンドギャップ($E_g^{(0)} = 2\Delta_0$)、すなわち異なるパイエルズ変位の振幅を持つポリアセチレンについて、ソリトンに対応する格子歪みを $\tanh(n/\xi_0)$ 型に仮定し、その片幅 ξ_0 を計算した。バンドギャップ1.0eV、1.4eV、2.0eVに対して、片幅 $\xi_0 \approx 9a$ 、 $7a$ 、 $5a$ (a は炭素原子間の距離)が得られており[5]、ソリトンの片幅はバンドギャップの大きさにほぼ反比例することが分かる。両者の関係は連続体近似[7]においてより明らかで、4.1.1節で述べた通り、ソリトンの生成エネルギーは $\xi_0 = v_F/\Delta_0$ において最小値をとる。この関係を置換ポリアセチレンにも適用し、三種類の試料中でのソリトンの片幅(ξ)を次式から見積った：

$$\xi = \xi_0 \times \frac{E_0}{E_g^{(0)}} \quad (4-13)$$

ここで $E_0 = 1.4\text{eV}$ 、 $\xi_0 = 7a$ はそれぞれトランスポリアセチレンのバンドギャップとソリトンの片幅である[5]。各試料の内的要因のみによるバンドギャップ $E_g^{(0)}$ を用いると、 $\xi/a = 4.7 \pm 0.6$ (PMSPA)、 4.4 ± 0.5 (PMBPA)、 4.1 ± 0.5 (PPPA)と計算

される。

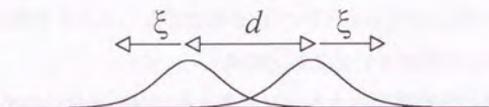


図4-29 ソリトン間隔(d)がソリトンの片幅(ξ)と同程度になると、お互いの波動関数が部分的重なりを生じ、ギャップ状態が分裂し始める。

この結果、置換ポリアセチレン中でもソリトンの波動関数は8~9サイトに広がっていることが分かる。このためソリトンと反ソリトン間の距離がその広がりと同程度になると、ソリトンの波動関数同士が部分重なりを生じ(図4-29)、ソリトンに対応するギャップ状態が分裂し始める。二つのソリトンの波動関数の重なりによる相互作用エネルギーは、SSHハミルトニアン²の連続体近似のもとで計算されている[68]。片幅 ξ 、ソリトン間隔 d のソリトン対に対応する格子変位のオーダーパラメーターを、

$$\Delta(x) = \Delta_0 \tanh\left(\frac{x-d/2}{\xi}\right) \cdot \tanh\left(\frac{x+d/2}{\xi}\right) \quad (4-14)$$

としたとき、二つのギャップ準位はそれぞれ、

$$\pm\omega_0 = \pm 2\Delta \cdot e^{-d/\xi} \quad (4-15)$$

だけ分裂すると報告されている。距離 d が十分大きい極限では $\omega \rightarrow 0$ となり、二つのギャップ準位は縮退する。式4-11と式4-15から、ソリトン間隔とソリトン片幅の比(d/ξ)は実験的に得られるパラメーター p を使って、

$$d/\xi = \ln\left(\frac{2}{p}\right) \quad (4-16)$$

と計算でき、 $d/\xi = 1.50 \pm 0.10$ (PMSPA)、 1.43 ± 0.10 (PMBPA)、 1.40 ± 0.10 (PPPA)となる。さらに上で見積ったソリトンの片幅 ξ/a を用いれば、それぞれの置換ポリアセチレン中でのソリトン間隔 $d/a = (d/\xi)(\xi/a)$ を見積ることができ、 $d/a = 7.1 \pm 1.1$ (PMSPA)、 6.3 ± 1.1 (PMBPA)、 5.7 ± 1.1 (PPPA)が得られる。本節で見積ったパラメーターの値を下表4-4にまとめた。

sample	PPPA	PMBPA	PMSPA
ξ/a	4.1 ± 0.5	4.4 ± 0.5	4.7 ± 0.6
d/ξ	1.40 ± 0.10	1.43 ± 0.10	1.50 ± 0.10
d/a	5.7 ± 1.1	6.3 ± 1.1	7.1 ± 1.1

表4-4 三種類の試料におけるソリトンの片幅(ξ)とソリトン・反ソリトン間隔(d)。aは炭素原子間の距離である。

4.7.3 一次元 π 電子系の共役長

本研究で調べた置換ポリアセチレンは平均分子量が 10^6 以上と大きく、一つの主鎖には 10^4 個程度の繰り返し単位を含むと推定される。しかしこれだけの化学結合長全体にわたって π 電子が自由に運動するわけではない。現実の系では主鎖の折れ曲りや捻れにより、 π 電子の跳び移りが制限されるはずである。 π 電子の波動関数が広がっている実効的な長さ、すなわち π 電子系の共役長は光学励起スペクトルに反映される。繰り返し単位数(N)の分かっている短分子ポリエンの特定遷移の励起エネルギー(E_N)を測定し、経験式 $E_N = A + B/N$ (A 、 B はパラメーター)による外挿から、共役長を見積る試みは以前から行われてきた[70]。しかし数種類のポリエンのデータを用いた外挿が多く、精度に疑問が残る。

ここではRossiらの定義式[71]

$$\left\langle (\bar{\sigma}_0 \cdot \bar{\sigma}_L)^2 \right\rangle - \left\langle (\bar{\sigma}_0 \cdot \bar{\sigma}_L) \right\rangle_0^2 \approx e^{-L/\lambda_c} \quad (4-17)$$

に従って共役長(λ_c)を見積った。 σ_n は n 番目の繰り返し単位のC=C面に垂直な単位ベクトルである(図4-30)。平均操作 $\langle \rangle$ は、熱力学的に決まる主鎖の折れ曲がり角や捻れ角の様々な組み合わせ全てについての集合平均である。また $\langle \rangle_0$ は、その折れ曲がり角や捻れ角に対してポテンシャルを考えない場合の平均値である。式4-17では、単位ベクトル σ_n 間の内積値に対する二つの平均値の差が、距離 L とともに指数関数的に減衰すると見なして、共役長を定義している。この共役長は繰り返し単位間の平行性の目安となる。また π 電子の跳び移りの強さは、各炭素原子の p_z 軌道がお互いに平行であるか否かに依るため、 π 電子の非局在化した長さの目安を与える。

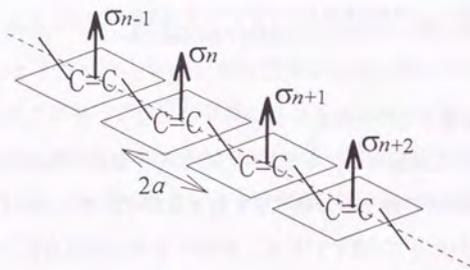


図4-30 ポリアセチレンの主鎖の模式図。 n 番目のC=C平面に垂直な単位ベクトルを σ_n とする。

式4-17の定義を用いると、歪み欠陥のある場合とない場合でのバンドギャップの差は、

$$E_g - E_g^{(0)} = 2\beta_s \left\{ 1 - \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-1/\lambda_c} \right]^{1/2} \right\} \quad (4-18)$$

のように共役長と関係づけられる。ここで β_s は単結合に対する π 電子の跳び移りの強さである。式4-18の左辺は $2\Delta_c$ であり、 $\lambda_c \gg 1a$ のとき右辺は近似展開して、

$$\Delta_c = \frac{\beta_s}{4\lambda_c} \quad (4-19)$$

という関係式が得られる。このように、主鎖の構造欠陥など外的要因によるバンドギャップの増加分は、共役長に反比例することが分かる。共役長が無限に長い極限では $\Delta_c \rightarrow 0$ となり、バンドギャップは系の電子格子相互作用の大きさを反映して、内的要因のみからの寄与で決まる。

4.7.4 ソリトン対の広がり共役長との関係

主鎖の構造欠陥は π 電子の共役を切るため、光励起状態の広がりや動きに大きな影響を与えると考えられる。ソリトン対の閉じ込めもその一例である。ソリトン対全体の空間的広がり共役長との関係から、その閉じ込めの微視的描像が得られるはずである。

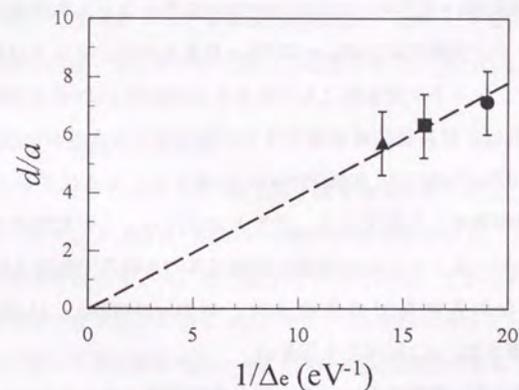


図4-31 三種類の試料について、実験結果から見積ったソリトン間隔(d/a)を $1/\Delta_c$ に対してプロットした。▲:PPA, ■:PMBPA, ●:PMSPA。点線は三データが比例関係にあることを示し、その傾きは $\eta = 0.39\text{eV}$ である。

図4-31には三種類の試料について、4.7.2節で見積ったソリトン・反ソリトン

間隔 (d/a) を $1/\Delta_c$ に対してプロットした。両者の間には直線的な関係

$$d = \frac{\eta}{\Delta_c} \quad (4-20)$$

が見られ、その傾きは同図より $\eta = 0.39\text{eV}$ である。 $1/\Delta_c$ は式4-19より共役長に比例するため、この結果はソリトン・反ソリトン間の距離が共役長に比例していることを意味する。共役長 λ_c が長さ $2a$ の繰り返し単位を基準にしていることに注意すれば、式4-19と式4-20から

$$\frac{d}{\lambda_c} = \frac{2\eta}{\beta_s} \quad (4-21)$$

が導かれる。ここで $\beta_s = t_0 - \delta$ は単結合での π 電子の跳び移りの強さである。パイエルス変位のない場合での、 π 電子のサイト間跳び移りの強さ $t_0 = 2.5\text{eV}$ 、パイエルス変位の振幅 $\delta = E_g^{(0)}/4 = 0.52\text{eV}$ (PMSPA) を用いると、共役長に対するソリトン・反ソリトン間隔の比は $d/\lambda_c = 39.5\%$ と計算される。ソリトン自身の広がりを考慮すると、ソリトン対全体としての大きさは約 $2\xi + d$ である (図4-29)。表4-4の値を用いれば、共役長に対するソリトン対全体の大きさの比 $(2\xi + d)/\lambda_c$ は、80% (PMSPA)、87% (PMBPA)、93% (PPPA) にも達する。さらに共役した主鎖の両端における終端効果も考慮すると、ソリトン対はちょうど共役長内に収まっており、ソリトン・反ソリトンの空間的分離は系の共役長で制限されていることが分かる。なお各試料での共役長は、約 $21a$ (PMSPA)、 $17a$ (PMBPA)、 $15a$ (PPPA) と計算され、 a に比べて十分長い。

共役長が無限に長い極限においても、正と負に帯電したソリトンと反ソリトンは、互いの間に働くクーロン引力により励起的な束縛状態を形成するという計算結果が報告されている [72]。この場合束縛対は、無限に離れた二つのソリトン状態よりも、 0.05eV の束縛エネルギーだけ安定になる。この束縛対のソリトン反ソリトン間隔は $d_0 \sim 12a$ と計算されており、束縛対全体の大きさは $2\xi_0 + d_0 \sim 26a$ となる。従って図4-31のように、ソリトン間隔 d は共役長とともにい

つまでも直線的に増加するのではなく、 $\lambda_c \sim 26a$ 付近で飽和し始める可能性がある。逆に共役長が非常に短く、ソリトンの広がりと同程度以下になれば、ソリトン対は強い閉じ込めを感じて空間的に分離できないはずである。 $d = \lambda_c - 2\xi \approx 0$ 、すなわち共役長が 2ξ 程度以下になれば、もはや分離できない。この場合の光励起状態は、ソリトン対と呼ぶより励起子的な傾向が強いはずである。

本研究で調べた置換ポリアセチレンは三試料とも、上述の両極限の中間的性質を持ち、ソリトン間隔と共役長との間に直線的な関係が得られたと考えられる。一次元共役高分子中の光励起状態は、閉じ込めの強さによって励起種の形態、従ってその動的振舞いまでが左右される。その閉じ込めの原因は主鎖構造上の欠陥であり、かさ高い置換基の導入によりもたらされる主鎖の捻れであり、基底状態の縮退度の低下である。ここで得た結果は、光励起状態の動的振舞いに関する具体的な微視的描像の一つである。しかしながら一次元共役高分子全体を統一的、包括的にとらえる描像の解明には、さらに主鎖構造による系統的变化、振舞いの違いもなお丹念に調べる必要があると思われる。

4.7.5 クーロン相関エネルギー

SSHハミルトニアン [5, 6] は、電子格子相互作用を取り入れ、格子の局所的な歪みを伴ったソリトン励起の基本的な電子状態を説明することができたが、電子間の相関は考慮していない独立電子モデルである。しかし4.7.1節で述べた通り、現実の系ではソリトン対に対応する二つの遷移エネルギーがバンドギャップの中央に関して非対称に現れ、 π 電子間の相関は決して無視できない [73-82]。

弱相関系におけるクーロン相互作用の効果は、摂動的に取り入れることが可能である。ここで弱相関というのは、 π 電子の運動エネルギーの目安となる π バンド幅 ($W = 4t_0$) に比べて、クーロン相関エネルギーが小さいことをさす [83]。いま On-site クーロン相互作用 U_0 のみを含む摂動項

$$H' = U_0 \sum_i \left(n_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \quad (4-22)$$

をSSHハミルトニアンに加えて考える[84]。ここで $n_{i\sigma}$ は i 番目のサイトにあるスピンの電子密度である。 N サイトから成る主鎖上に生成されたソリトンの波動関数を、

$$\phi(i) = \frac{1+(-1)^i}{2} \frac{1}{\sqrt{\xi}} \operatorname{sech}\left(\frac{i}{\xi}\right) \quad (4-23)$$

に仮定すると、一次摂動によるエネルギー補正分は、荷電ソリトン(S^\pm)と中性ソリトン(S^0)に対してそれぞれ、

$$\begin{aligned} \langle H \rangle^\pm &= \frac{U_0}{4} \left[(N-1) + \frac{2a}{3\xi} \right], \text{ for } S^\pm \\ \langle H \rangle^0 &= \frac{U_0}{4} \left[(N-1) - \frac{2a}{3\xi} \right], \text{ for } S^0 \end{aligned} \quad (4-24)$$

と計算される[85]。 S^\pm の誘導吸収過程(図4-5a)を例に挙げると、ギャップ状態から伝導帯へ一つの電子が励起されるから、独立電子描像では $S^\pm \rightarrow S^0 + e$ (e は伝導帯に電子が与えられたことを表す)という遷移が起こる。この誘導吸収の遷移エネルギー(δE)は一電子の遷移エネルギー Δ に、終状態(S^0)と始状態(S^\pm)での相関エネルギーの差 $\langle H \rangle^0 - \langle H \rangle^\pm = -U_0 a / 3\xi$ を加えた

$$\delta E = \Delta - \frac{U_0 a}{3\xi} \quad (4-25)$$

となる。一方で、この遷移エネルギーは実効的クーロン相関エネルギー(U_c)を用いれば、 $\delta E = \Delta - U_c$ と表されるから、on-siteクーロン反発エネルギー U_0 と実効的クーロン相関エネルギーとの関係は、

$$U_0 = 3 \left(\frac{\xi}{a} \right) U_c \quad (4-26)$$

となる。この結果は S^\pm 、 S^0 の誘導吸収過程に対しても同じである。

4.7.1節で実験的に見積った U_c と表4-4にまとめたソリトンの片幅 ξ を用い、式4-26により三種類の試料におけるon-siteクーロン反発エネルギーを計算すると、

$U_0 = 2.8 \pm 0.4 \text{ eV}$ (PMSPA)、 $3.4 \pm 0.4 \text{ eV}$ (PMBPA)、 $2.7 \pm 0.4 \text{ eV}$ (PPPA)が得られる。

PMSPAとPPPAでは同程度の相関を持つが、PMBPAはそれよりやや強く相関している。しかし全ての試料において U_0 は π バンド幅 $W = 4t_0 \sim 10 \text{ eV}$ に比べて小さく、この基準においてこれらの試料の π 電子系は弱相関系であり、パイエルスの描像がなお適していると言える。ここで評価したクーロン相関エネルギーについて下表4-5にまとめた。

sample	PPPA	PMBPA	PMSPA
E_g (eV)	2.51 ± 0.24	2.33 ± 0.22	2.20 ± 0.22
U_c (eV)	0.220	0.260	0.210
U_0 (eV)	2.7 ± 0.4	3.4 ± 0.4	2.8 ± 0.4
E_{ex} (eV)	1.42	1.47	1.40

表4-5 三種類の試料のバンドギャップ(E_g)、実効的クーロン相関エネルギー(U_c)、on-siteクーロン反発エネルギー(U_0)と非熱化自己束縛励起子の遷移エネルギー(E_{ex})。

図4-32にはHaydenら[82]が計算した二種類の最低励起状態のエネルギーの、on-siteクーロン反発エネルギー(U)依存性を示した。 $U=0$ での ${}^1B_u^-$ 状態は基底状態と異なる対称性をもち双極子遷移許容であるため、バンド間遷移に対応する。一方、 1A_g 状態は基底状態と同じ偶対称性をもち、双極子遷移禁制である。両者は $U=2t_0=5 \text{ eV}$ 付近で交わり、クーロン相関がそれより強い場合には禁制準位(1A_g)が最低励起状態となる。表4-5にまとめた三種類の試料のon-siteクーロン反発エネルギーは $U_0/t_0=1.0 \sim 1.4$ であるから、 ${}^1B_u^-$ 状態が最低励起状態と考えられる。ただし、両状態のエネルギー差はバンドギャップに比べて非常に小さいことが図4-32からも推量される。

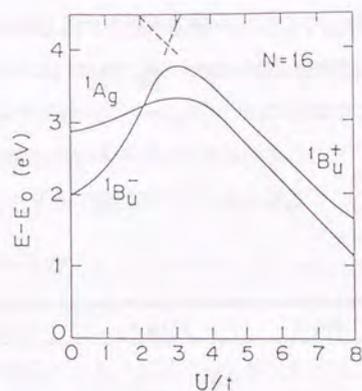


図4-32 二種類の最低励起状態のエネルギーの、on-siteクーロン反発エネルギー依存性。文献[82]から引用した。

4.7.6 非熱化自己束縛励起子

4.6.2節において、実験的に観測した指数関数成分 $B(\nu)$ が鎖内光励起直後に生成された ${}^1\text{Bu}$ 対称性をもつ電子・正孔対に対応すること、そしてその電子・正孔対は $10 \sim 20\text{fs}$ 以内に格子振動と結合し、電子系と格子系との間でエネルギーのやり取りを行なう非熱平衡状態、すなわち非熱化自己束縛励起子にあることを述べた。しかしその非熱化自己束縛励起子からの誘導遷移の終状態については、様々な議論があるにもかかわらず確定されていないのが現状である。実験的には、光励起直後の極めて短い時間領域だけに、未だ十分には時間分解できていない。また理論的には、励起状態からの誘導遷移を扱うため多励起状態の寄与を取り入れる必要が生じるが、電子・格子相関、電子・電子相関も考慮した十分大きな系での計算には困難が伴うことがその理由である。

終状態として考えられるのは、対称性の異なる ${}^1\text{Ag}$ 励起子状態、伝導帯(電子正孔連続状態)、二励起子状態(biexciton)などである。二励起子状態の最低準位は偶対称性を持ち、 ${}^1\text{Bu}$ 励起子状態から遷移許容となるため、特に電子相関を無視できない系では、その重要性が指摘されている[86]。実際、表4-5から分か

るように、遷移ピークエネルギー(E_{ex})は、バンドギャップエネルギー(E_g)よりはむしろ実効的クーロン相関エネルギー(U_c)と同じ振舞いを示す。遷移エネルギー E_{ex} が励起子および二励起子状態の束縛エネルギーと関与することを示唆する結果である。本章の最後に、この誘導遷移の終状態に関して、伝導帯、二励起子状態への遷移それぞれについて、その妥当性を吟味しておく。

(a) 伝導帯への遷移

この場合、遷移エネルギー E_{ex} が自己束縛励起子の束縛エネルギーに直接相当し、 $B(\nu)$ で表される誘導吸収の分解スペクトルは自己束縛励起子準位から伝導帯端への電子遷移の形状と考えられる。束縛エネルギーなどの静的物理量は過渡的な励起種に対して本来定義できないが、ここでは伝導帯端の自由電子・正孔対に比べて自己束縛励起子がどれくらい安定しているかを示す量として用いることにする。分解スペクトルの半値全幅(Γ)は伝導帯内の状態密度分布を反映しているはずである。実際、分解スペクトル $B(\nu)$ の低エネルギー側と基礎吸収スペクトルの低エネルギー側の立ち上がり部分の傾きは、三種類の試料において非常に似ている(図4-13、4-18、4-23)。また自己束縛励起子は高い振動状態にあるため、その振動状態の分布もスペクトル形状の広がりにも寄与していると思われる。

励起子の束縛エネルギーはクーロン相互作用の誘電遮蔽の強さによって変化し、理論的取り扱いにおいてその効果は長距離相互作用 V により実効的に取り入れられる。on-siteクーロン反発エネルギー U_0 と長距離相互作用 V の両者を実験的に評価するのは困難である。しかし理論的計算により、ポリアセチレンやポリジアセチレンなどの一次元共役高分子中での両者の比は $U_0/V \sim 2$ [87]と見積られており、 U_0 または U_c の大きさから、三種類の置換ポリアセチレン中の V の大小関係を推定することは可能である。表4-5から同程度の U_0 、従って同程度の長距離相互作用 V を持つと考えられるPMSPAとPPPAにおける自己束縛励起子の束縛エネルギーは、それぞれ 1.40eV と 1.42eV に近い。一方上記二つの試料より

大きな相互作用を持つPMBPAは、同束縛エネルギーも1.47eVと他に比べてやや大きい。従ってこの実験結果から、クーロン相互作用の強い系ほど、自己束縛励起子の束縛エネルギーも大きくなる傾向が読み取れる。

一次元パイエルス系における励起子の励起エネルギーは、クーロン相互作用の強さの関数として理論的に取り扱われている。阿部らはクーロン相互作用が増加するにつれて、¹Buおよび³Bu励起子の励起エネルギーが連続状態からどのように分裂していくかを示した[87]。この傾向は上述した束縛エネルギーの傾向と一致する。彼らは一様なパイエルス変位を持った主鎖について、¹Buおよび³Bu励起子の束縛エネルギーを計算し、ポリジアセチレンの実験データと比較することによって、クーロン相互作用の大きさを $U_0 \sim 2V \sim 4eV$ と決定した。この条件下で¹Bu励起子の純粋に電子的な束縛エネルギーは約0.6eVである。しかし自己束縛励起子は周辺の格子振動と結合することにより、さらに安定化しているはずである。この安定化エネルギーはSuにより約0.5eVと計算されている[87]。従って自己束縛励起子は、伝導帯端の自由な電子・正孔対に比べて $0.6 + 0.5 = 1.1eV$ 程度安定化していると考えられる[1]。この見積りは本研究で観測した束縛エネルギー($\sim 1.4eV$)に比べ0.3eVだけ小さい。

一次元励起子の動的振舞いと格子緩和の様子は、電子格子相互作用とクーロン相互作用の両方を考慮した分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法によって最近研究されている。二バンドモデルを用いて励起子の自己束縛化の過渡的振舞いを計算した例[89]では、光励起直後の電子・正孔対は格子振動と結合し、電子系と格子系との間でエネルギーを与えたり戻したりするが、全系のエネルギーはほぼ一定に保たれる。そして約50~100fs後に電子系から格子系に非可逆的にエネルギーが移動し、自己束縛励起子が熱平衡化する。この熱化過程が一振動周期程度で進むと報告されている点は、ポリジアセチレンの時間分解吸収分光の結果[43]とは必ずしも一致しない。しかしながら置換ポリアセチレンにおいては、自己束縛励起子の熱化が起こる以前に電子と正孔が空間的に分離し、ソリトン・反ソリトン対へと緩和するため、熱化以前の励起子の束縛エネルギー

ギーは実験結果と直接比較、議論することは可能である。

この分子動力学計算はクーロン相互作用 $U_0 = 2t_c$ 、 $V = 1.6t_c$ のもとに行われている。 t_c は電子に対する跳び移りの強さである。その計算結果から熱化以前の自己束縛励起子の束縛エネルギーは $E_{ex} = (1.30 \pm 0.05)t_c$ である。いまポリアセチレンの場合のパラメーターとして、 $t_c = t_0/2 = 1.25eV$ と選ぶと、クーロン相互作用 $U_0 = 2.5eV$ 、 $V = 2.0eV$ とともに束縛エネルギー $E_{ex} = 1.63 \pm 0.06eV$ が得られる。 $U_0 = 2.5eV$ はPMSPA、PPPAでのon-siteクーロン相互作用の大きさに近いが、得られた束縛エネルギーは観測値($\sim 1.4eV$)に比べ0.2eV程度大きい。これはここで用いた長距離相互作用の大きさが、上で述べた関係から決まる値 $V \sim U_0/2 \sim 1.25eV$ より大きい2.0eVを使って評価したことが一因だと思われる。

(b) 二励起子状態への遷移

光励起で生じた励起子状態から検索光子を吸収して遷移した結果、二電子励起状態が形成される。そのうち最初の励起子の隣接サイトに次の励起子が作られると、励起子間の束縛エネルギーだけ更に安定化する。これが二励起子状態であり、電子相関が有効な系ではその寄与を検討すべきであろう[86, 90]。

図4-33に配位空間でのポテンシャル面を模式的に示す。励起子の束縛エネルギーを E_b とすると、一励起子状態のエネルギーは伝導帯端から束縛エネルギーだけ安定化した $E_1 = E_g - E_b$ である。二励起子状態(E_2)では、電子・正孔間のクーロン引力を新たに得するため、独立な励起子二つの状態よりは安定なはずである： $E_2 < 2E_1$ 。また余分な電子間、正孔間のクーロン反発力を感じるため、一励起子の束縛エネルギーほどは安定化しないであろう： $E_2 > 2E_1 - E_b$ 。従って、一励起子から二励起子状態への遷移エネルギーは、 $E_g - 2E_b < E_2 - E_1 < E_g - E_b$ と推定される。

ポリアセチレン類では励起子遷移が弱く、そのエネルギーは基礎吸収スペクトルから読み取ることができない。上述した典型的な電子束縛エネルギー $E_b \sim 0.6eV$ を用いて計算すると、 $E_g = 2.5eV$ の場合、 $1.3eV < E_2 - E_1 < 1.9eV$ が得られ

る。三種類の置換ポリアセチレンの測定結果から得られた遷移エネルギーは、 $E_{ex} = 1.4 \sim 1.5\text{eV}$ であるから、二励起子状態への遷移として説明することができる。

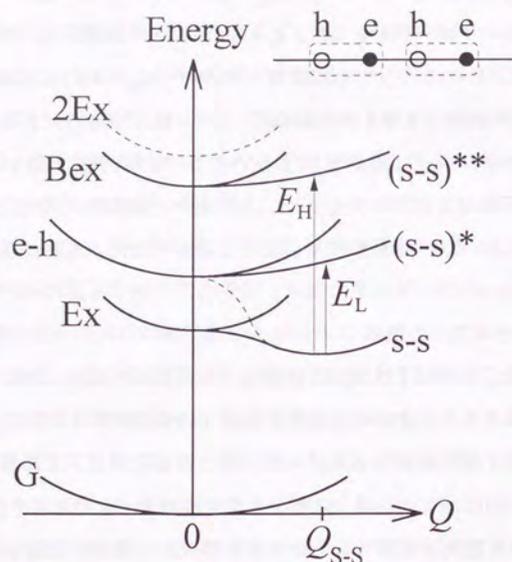


図4-33 配位空間での模式的なポテンシャル面。G:基底状態、Ex:励起子状態、e-h:自由電子正孔対状態、Bex:二励起子状態、s-s:ソリトン対状態、(s-s)*、(s-s)**:ソリトン対の励起状態、 Q_{S-S} :ソリトン対に対応する格子変位。 E_L 、 E_H はソリトン対からの低エネルギー側、高エネルギー側の誘導遷移エネルギー。

ここでは観測した自己束縛励起子の過渡的な束縛エネルギーを、電子相関を考慮した理論計算値と比較した。いずれの計算値も一次元性および強い電子格子相互作用による大きな安定化を反映して、 1eV を上回る束縛エネルギーを与え、測定値 $1.4 \sim 1.5\text{eV}$ に比較的近い値が得られている。クーロン相互作用と束縛エネルギー間の関係は定性的に説明することができたが、より定量的な議論にはクーロン相互作用(U_0 、 V)の強さや誘電特性を実験的、理論的両面からよ

り正確に評価する努力がさらに必要である。また二光子吸収スペクトルや電場変調スペクトルの測定から、偶対称性を持つ光子禁制準位を決定するとともに、自己束縛励起子からの誘導遷移の終状態を同定することも残された重要課題である。

本章では、側鎖基の異なる三種類の置換ポリアセチレン薄膜について、光励起による誘導吸収の全スペクトル形状を、時間分解能 300fs 以下で初めて測定した結果についてまとめた。側鎖基の立体障害や主鎖構造欠陥によって引き起こされる環境の違いが、一次元 π 電子系における光励起状態の生成および動的振舞いにどう影響するか、という点に注目して解析を進めた。その結果、ソリトンと励起子の中間的性格をもつ、空間的閉じ込めを受けたソリトン対という描像を得た。そしてその閉じ込め強度が、一次元 π 電子系の共役長で決定されることもつきとめた。

光励起状態に関してこうした具体的な描像が得られたのは、誘導吸収の全スペクトル形状を検出できたために他ならない。従来のフェムト秒分光以上に、ここで新たに得られた情報は極めて多い。異なる主鎖構造をもつ系にもこの手法を適用することで、一次元共役高分子における局在励起状態の生成とその動的振舞い、緩和過程に関して、系統的な知見が一層深まるものと確信する。

本研究では、一次元共役高分子の近赤外領域における光誘起吸収のスペクトル形状を、サブピコ秒の時間分解能で測定することを最大の目標にし、光源および測定法の開発、製作も含めて行なった。

第二章では固体媒質を用いたフェムト秒パルス光源の開発結果について述べた。従来のモード同期色素レーザーをはるかに凌ぐ高繰り返し、高出力、広波長可変特性に加えて、固体媒質ならではの安定性、再現性、操作性の良さを兼ね備えたシステムを実現することができた。固体レーザー技術の急速な発展の中で進めてきた本研究における開発でも、絶えず最新技術を取り入れ、性能の向上に努めたつもりである。

チタンサファイア結晶のエネルギー蓄積能力と、色素に比べ圧倒的に長い蛍光寿命を最大限に利用するために、チャープパルス増幅法を採用し、再生増幅器により高繰り返し、高出力フェムト秒パルスを得た。出力光の最終的な性能は、中心波長800nm、パルス幅160fs、パルスエネルギー0.45mJ、繰り返し周波数8~5000Hzである。チャープパルス増幅法の流れに沿って、その原理と実測結果を中心にまとめた。特に再生増幅器は独自の共振器構成をもち、その増幅効率は世界的にみても遜色ないレベルに達することができた。モデル共振器を考え、利得飽和、利得寿命、利得結晶中でのレンズ効果などを取り入れた数値解析を行い、再生増幅器の動作を良く再現するとともに、その最適化についても議論した。その結果、利得飽和の進行具合と、パルスエネルギーの増大とともに効いてくるレンズ効果とのバランスをとることが、再生増幅器の効率向上につながるということがわかり、実験結果と比較して議論した。

第三章では、測定のかなめとなる近赤外域超短光パルス発生法の開発と、それを用いた時間分解吸収分光装置の製作について記述した。フェムト秒白色光と基本波とをKTP結晶中でパラメトリック差周波混合することにより、1.6~3.0 μm という広い波長領域にわたって容易に波長可変な近赤外光を発生することに成功した。特に、フェムト秒白色光のうちチャープ特性の平坦な波長領域を利用することにより、広帯域化($\Delta\nu \sim 1300\text{cm}^{-1}$)を実現し、多チャンネル検出

と組み合わせることで過渡スペクトル形状の測定を可能とした。差周波光のスペクトル幅とシグナル光の集光角との関係から、非同軸位相整合過程が広帯域化に重要な役割を果たしていることがわかった。そして平面波近似を用いた解析により、差周波光のスペクトル幅、形状をよく説明することができた。差周波光のパルスエネルギーは約1 μJ 、パルス幅は全領域にわたって0.27ps以下である。

上記差周波光を利用し、基本波の第二高調波(0.4 μm)を励起光とするポンプ・プローブ法により、可視・近赤外全域(0.4~3.0 μm)において時間分解能300fs以下で過渡スペクトル形状の測定を可能とした。出力変動、経時変化ともに小さい固体高出力光源を用いたことで、吸光度変化の検出限界として 2×10^{-3} ($\lambda < 1.6\mu\text{m}$)、 3×10^{-3} ($\lambda > 1.6\mu\text{m}$)を達成した。

第四章では、三種類の置換ポリアセチレン薄膜について、可視から近赤外にわたる広い波長領域で過渡スペクトル形状を測定し、その結果をまとめた。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 基礎吸収帯を光励起することにより、その低エネルギー側に幅広い誘導吸収が全ての試料において観測された。可視域でのピークに加えて、近赤外域0.8~0.9eVに現れたピークは本研究において初めてその存在、および時間的振る舞いを明らかにすることができた点を強調したい。

誘導吸収のスペクトル形状が光励起後1ps以内に大きく変化することに対応して、誘導吸収の時間的振る舞いは検索光子エネルギーによって大きく異なる。この変化は、光励起直後の格子振動と結合した電子・正孔対状態(非熱化自己束縛励起子)から、両電荷の空間分離後形成されるソリトン対への状態変化に対応するものと解釈された。そして両者の時間的振る舞いの違いから、それぞれの分解スペクトルを明らかにすることができた。また上述のスペクトル形状の変化は、両成分間に実効的「遅延時間」を導入することで良く説明された。この遅延時間は物理的にはソリトン対の生成時間に対応し、数値実験の結果とも非常に良く一致した。

非熱化自己束縛励起子の分解スペクトルは1.4~1.5eVに一つのピークを示した。そのピークエネルギーは、系の実効的クーロン相関エネルギーの大きさと

同じ振舞いを示した。そしてその過渡的な束縛エネルギーについて、On-siteおよび長距離クーロン相関を考慮した理論計算の結果と比較し、議論した。計算においても1.1eVないし1.6eVという、一次元励起子に特有の大きな束縛エネルギーが得られており、実測値と近い値を示した。また非熱化自己束縛励起子から二励起子状態への遷移の可能性についても言及した。さらに定量的な議論には、クーロン相関エネルギーのより正確な評価が必要である。

一方、ソリトン対の分解スペクトルが二つのピークをもつことから、ソリトン同士が部分的に重なり、対応するギャップ状態が分裂していると考えた。その分裂量からソリトン間隔を、基礎吸収スペクトル、分解スペクトル形状をもとに一次元鎖の共役長を、それぞれ見積った。その結果、三種類の試料において、ソリトン間隔(d)は試料の共役長(λ_c)に比例しており($d/\lambda_c = 39.5\%$)、しかもソリトン対全体の大きさは共役長にほぼ一致した。従ってソリトンの空間的分離は試料の共役長で制限されており、この置換ポリアセチレンにおける光励起状態は、一次元主鎖上の共役長で限られたセグメント内に閉じ込められたソリトン対である、という微視的描像が得られた。

本研究では、一次元共役高分子がその基礎吸収帯の低エネルギー側に示す、誘導吸収の全スペクトル形状を初めて明らかにするとともに、その測定手法を確立した。従来のフェムト秒分光では、その誘導吸収帯のうち高エネルギー側の一部しか検出できていなかったことを考えると、ここで新たに得られるようになった情報量は極めて多い。本研究で取りあげた置換ポリアセチレンに限らず、主鎖構造の異なるポリジアセチレンやポリチオフェンにも測定対象を拡張、ギャップ状態を直接検出することで、局在励起状態の生成、緩和過程に関して、より系統的な知見が得られると確信する。

謝辞

指導教官である東京大学理学部物理学教室の小林孝嘉教授には、五年間に渡る研究生生活の間、絶えず励まし続けていただきました。常に最先端技術を取り入れ、装置の改良を重ねることに良き理解と御支援をいただいたこと、そして貴重な研究の場を提供していただいたことに、一方ならぬ感謝の気持ちで一杯です。また本論文を書き上げるにあたり、有益な助言を与えて下さるとともに熱心な議論を交わすことができました。ここに記して心から御礼申し上げます。

京都大学工学部高分子化学教室の増田俊夫教授には、本研究を通じて試料のポリフェニルアセチレンを快く提供していただきました。併せて試料の作成法、化学的性質などを丁寧に教えて下さりました。心から感謝申し上げます。

現在、東北大学理学部物理学教室の吉沢雅幸助教授には、本研究室で研究を共にさせていただいた三年間に、レーザー分光法に関する幅広い技術を教わりました。また一次元共役高分子の超高速緩和現象に関して、幾度となく議論につきあっていただきました。本研究を始める動機も氏との議論の中で生まれたものです。心から御礼申し上げます。

本研究室の助手、三沢和彦氏には、本研究で用いたチタンサファイア発振器を製作していただきました。また研究全体を通じて最も身近な立場から励まし続けて下さると共に、問題解決の度に有益な議論をさせていただき、心から感謝申し上げます。

本研究室の技官植木昭勝氏と、試作室の大塚茂己氏の両氏には、増幅器及び分光装置の開発、製作において多大な技術的援助をいただきました。両氏の適切な御指示に助けられたことは数限りなくありました。ここに特記して御礼申し上げます。

東芝基礎研究所の石田邦夫氏には、一次元励起子の過渡的振る舞いに関する分子動力学計算の最新結果を、わかりやすく解説していただきました。何度も大学に足を運んでいただき、実験データの解釈について理論家の立場から適切

なアドバイスを下さりました。心から御礼申し上げます。

本研究室の白川晃氏とは光パラメトリック過程、非線形波長変換に関して有益な議論を交わすことができました。杉田篤史、古樋知重両氏には、単一パルス自己相関計の製作を手伝っていただきました。関川太郎、種市孝両氏とは、普段の研究生活の中で率直な意見を交わすことができ、自分の研究分野以外の物理現象についても教わる事が多くありました。また種市氏にはレーザーシステムの写真撮影もお願い致しました。その他研究室のメンバーの方々には常に暖かい励ましをいただき、快く相談にも乗っていただきました。感謝の気持ちで一杯です。

最後に、学部時代を含めて九年間、経済的援助はもとより常に暖かく見守り続けてくれた両親と妹に感謝致します。

参考文献

[第一章]

- [1] M.D. Levenson and S.S. Kano, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press, San Diego, 1988).
- [2] T. Kobayashi ed., *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [3] T. Kobayashi ed., *Relaxation in Polymers* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [4] 「伝導性低次元物質の化学」、(学会出版センター、1983).
- [5] 「非線形光学のための有機材料」、(学会出版センター、1992).
- [6] 小林孝嘉「物理学最前線30」、p.99 (共立出版、1992).
- [7] 「超高速光技術」、(丸善、1990).
- [8] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, and W.P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [9] S. Takeuchi and T. Kobayashi, *Opt. Comm.* **109**, 518 (1994).
- [10] S. Takeuchi and T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **75**, 2757 (1994).
- [11] S. Takeuchi, M. Yoshizawa, T. Masuda, T. Higashimura, and T. Kobayashi, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-28**, 2508 (1992).
- [12] S. Takeuchi, T. Masuda, T. Higashimura, and T. Kobayashi, *Solid State Comm.* **87**, 655 (1993).
- [13] S. Takeuchi, T. Masuda, and T. Kobayashi, submitted to *Phys. Rev.* (1994).

[第二章]

- [1] W. Schmidt and J.P. Schafer, *Phys. Lett.* **26A**, 558 (1968).
- [2] E.P. Ippen, C.V. Shank, and A. Dienes, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 348 (1972).
- [3] C.V. Shank and E.P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 373 (1974).
- [4] R.L. Fork, B.I. Greene, and C.V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 671 (1981).
- [5] J.A. Valdmanis, R.L. Fork, and J.P. Gordon, *Opt. Lett.* **10**, 131 (1985).
- [6] C. Kolmeder and W. Zinth, *Appl. Phys.* **24**, 341 (1981).
- [7] P.F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am.* **B3**, 125 (1986).
- [8] R. Roy, P.A. Schulz, and A. Walter, *Opt. Lett.* **12**, 672 (1987).
- [9] A. Sanchez, A.J. Strauss, R.L. Aggarwal, and R.E. Fahey, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-24**, 995 (1988).
- [10] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, L. Kway, and H.W. Newkirk, *J. Appl. Phys.* **66**,

- 1051 (1989).
- [11] V. Petricevic, S.K. Gayen, and R.R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2590 (1988).
- [12] (a) A.V. Shestakov, N.I. Borodin, V.A. Zhitnyuk, A.G. Ohrimtchuk, and V.P. Gapontsev, in *Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics* (Optical Society of America, 1991), CPDP11. (b) H. Eilers, W.M. Dennis, W.M. Yen, S. Kuck, K. Peterman, G. Huber, and W. Jia, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-29**, 2508 (1993).
- [13] F.P. Schafer ed., *Dye Lasers* (Springer-Verlag, 1989), Chapter 4.
- [14] F. Krausz, M.E. Fermann, T. Brabec, P.F. Curley, M. Hofer, M.H. Ober, C. Spielmann, E. Winter, and A.J. Schmidt, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-28**, 2097 (1992).
- [15] J.D. Kafka, A.J. Alfrey, and T. Baer, *Ultrafast Phenomena VI* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [16] P.M.W. French, J.A.R. Williams, and J.R. Taylor, *Opt. Lett.* **14**, 686 (1989).
- [17] N. Sarukura, Y. Ishida, H. Nakano, and Y. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 814 (1990).
- [18] D.E. Spence, P.N. Kean, and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991).
- [19] N. Sarukura, Y. Ishida, and H. Nakano, *Opt. Lett.* **16**, 153 (1991).
- [20] U. Keller, G.W. 'tHooft, W.H. Knox, and J.E. Cunningham, *Opt. Lett.* **16**, 1022 (1991).
- [21] C. Spoelmann, F. Krausz, T. Brabec, E. Wintner, and A.J. Schmidt, *Opt. Lett.* **16**, 1180 (1991).
- [22] G. Gabetta, D. Huang, J. Jacobson, M. Ramaswamy, E.P. Ippen, and J.G. Fujimoto, *Opt. Lett.* **16**, 1756 (1991).
- [23] D.E. Spence, J.M. Evans, W.E. Sleat, and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 1762 (1991).
- [24] C.P. Huang, H.C. Kapteyn, J.W. McIntosh, and M.M. Murnane, *Opt. Lett.* **17**, 139 (1992).
- [25] F. Krausz, C. Spielmann, T. Brabec, E. Wintner, and A.J. Schmidt, *Opt. Lett.* **17**, 204 (1992).
- [26] B.E. Lemoff, C.P.J. Barty, *Opt. Lett.* **17**, 1367 (1992).
- [27] C.P. Huang, M.T. Asaki, S. Backus, M.M. Murnane, and H.C. Kapteyn, *Opt. Lett.* **17**, 1289 (1992).
- [28] M.T. Asaki, C.P. Huang, D. Garvey, J. Zhou, H.C. Kapteyn, and M.M. Murnane, *Opt. Lett.* **18**, 977 (1993).
- [29] J. Zhou, G. Taft, C.P. Huang, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, and I.P. Christov, *Opt. Lett.* **19**, 1149 (1994).
- [30] N.H. Rizvi, P.M.W. French, and J.R. Taylor, *Opt. Lett.* **17**, 1605 (1992).
- [31] V. Yanovsky, Y. Pang, F. Wise, and B.I. Minkov, *Opt. Lett.* **18**, 1541 (1993).
- [32] A. Sennaroglu, C.R. Pollock, and H. Nathel, *Opt. Lett.* **19**, 390 (1994).

- [33] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, and G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-24**, 398 (1988).
- [34] T.B. Norris, *Opt. Lett.* **17**, 1009 (1992).
- [35] F. Salin, J. Squier, G. Mourou, and G. Vaillancourt, *Opt. Lett.* **16**, 1964 (1991).
- [36] K. Wynne, G.D. Reid, and R.M. Hochstrasser, *Opt. Lett.* **19**, 895 (1994).
- [37] J. Zhou, C.P. Huang, C. Shi, M.M. Murnane, and H.C. Kapteyn, *Opt. Lett.* **19**, 126 (1994).
- [38] A. Sullivan, H. Hamster, H.C. Kapteyn, S. Gordon, W. White, H. Nathel, R.J. Blair, and R.W. Falcone, *Opt. Lett.* **16**, 1406 (1991).
- [39] B. Proctor and F. Wise, *Opt. Lett.* **17**, 1295 (1992).
- [40] P.F. Curley, C. Spielmann, T. Brabec, F. Krausz, E. Wintner, and A.J. Schmidt, *Opt. Lett.* **18**, 54 (1993).
- [41] B.E. Lemoff and C.P.J. Barty, *Opt. Lett.* **18**, 57 (1993).
- [42] O.E. Martinez, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-23**, 59 (1987).
- [43] S.D. Brorson and H.A. Haus, *J. Opt. Soc. Am.* **B5**, 247 (1988).
- [44] H.W. Kogelnik, E.P. Ippen, A. Dienes, and C.V. Shank, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-8**, 373 (1972).
- [45] Y.H. Chuang, L. Zheng, and D.D. Meyerhofer, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-29**, 270 (1993).
- [46] F. Salin, J. Squier, and M. Piche, *Opt. Lett.* **16**, 1674 (1991).
- [47] A. Yariv, *Quantum Electronics*, third ed. (Wiley, NY, 1989) Chapter 6.
- [48] F.P. Strohkendl, D.J. Files, and L.R. Dalton, *J. Opt. Soc. Am.* **B11**, 742 (1994).
- [49] W.H. Lowdermilk and J.E. Murray, *J. Appl. Phys.* **51**, 2436 (1980).
- [50] R. Moncorge, G. Boulon, D. Vivien, A.M. Lejus, R. Collongues, V. Djévahirdjian, K. Djévahirdjian, and R. Cagnard, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-24**, 1049 (1988).
- [51] J.M. Eggleston, L.G. Deshazer, and K.W. Kangas, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-24**, 1009 (1988).
- [52] E.B. Treacy, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-5**, 454 (1969).
- [53] R.L. Frok, O.E. Martinez, and J.P. Gordon, *Opt. Lett.* **5**, 150 (1984).
- [54] J.D. Kmetec, J.J. Macklin, and J.F. Young, *Opt. Lett.* **16**, 1001 (1991).
- [55] B.E. Lemoff and C.P.J. Barty, *Opt. Lett.* **18**, 1651 (1993).
- [56] R.N. Gyuzalian, S.B. Sogomonian, and Z.G. Horvath, *Opt. Comm.* **29**, 239 (1979).
- [57] C. Kolmeder, W. Zinth, and W. Kaiser, *Opt. Comm.* **30**, 453 (1979).
- [58] R. Wyatt and E.E. Marinero, *Appl. Phys.* **25**, 297 (1981).
- [59] Y. Ishida, T. Yajima, and A. Watanabe, *Opt. Comm.* **56**, 57 (1985).
- [60] J.V. Rudd, G. Korn, S. Kane, J. Squier, G. Mourou, and P. Bado, *Opt. Lett.* **18**, 2044

(1993).

- [61] C.Y.Chien, J.S.Coe, G.Mourou, J.C.Kieffer, M.Chaker, Y.Beaudoin, O.Peyrusse, and D.Gilles, *Opt.Lett.* **18**, 1535 (1993).
[62] D.You, R.R.Jones, P.H.Bucksbaum, and D.R.Dykaar, *Opt.Lett.* **18**, 290 (1993).

[第三章]

- [1] A.Laubereau and W.Kaiser, *Rev.Mod.Phys.* **50**, 607 (1978).
[2] T.Kurobori, A.Nebel, R.Beigang, and H.Welling, *Opt.Comm.* **73**, 365 (1989).
[3] C.I.Johnston, D.E.Spence, R.S.Grant, and W.Sibbett, *Opt.Comm.* **73**, 370 (1989).
[4] M.Nakazawa, E.Yoshida, and Y.Kimura, *Appl.Phys.Lett.* **59**, 2073 (1991).
[5] M.H.Ober, F.Haberl, and M.E.Fermann, *Appl.Phys.Lett.* **60**, 2177 (1992).
[6] A.Yariv, *Quantum Electronics*, third ed. (Wiley, NY, 1989), Chapter 17.
[7] R.R.Alfano ed., *The Supercontinuum Laser Source* (Springer-Verlag, NY, 1989).
[8] J.A.Giordmaine and R.C.Miller, *Phys.Rev.Lett.* **14**, 973 (1965).
[9] A.Laubereau, L.Greiter, and W.Kaiser, *Appl.Phys.Lett.* **25**, 87 (1974).
[10] A.Seilmeier, K.Spanner, A.Laubereau, and W.Kaiser, *Opt.Comm.* **24**, 237 (1978).
[11] T.Elsaesser, A.Seilmeier, and W.Kaiser, *Opt.Comm.* **44**, 293 (1983).
[12] T.Elsaesser, A.Seilmeier, and W.Kaiser, *Appl.Phys.Lett.* **44**, 383 (1984).
[13] W.Joosen, P.Agostini, G.Petite, J.P.Chambaret, A.Antonetti, *Opt.Lett.* **17**, 133 (1992).
[14] G.P.Banfi, P.D.Trapani, R.Danielius, A.Piskarskas, R.Righini, and I.Sa'nta, *Opt.Lett.* **18**, 1547 (1993).
[15] T.Elsaesser and M.C.Nuss, *Opt.Lett.* **16**, 411 (1991).
[16] T.Dahinten, U.Plodereder, A.Seilmeier, K.L.Vodopyanov, K.R.Allakhverdiev, and Z.A.Ibragimov, *IEEE J.Quantum Electron.* **QE-29**, 2245 (1993).
[17] J.C.Owrutsky, J.P.Culver, M.Li, R.Kim, M.J.Sarisky, M.S.Yeganeh, A.G.Yodh, R.M.Hochstrasser, *J.Chem.Phys.* **97**, 4421 (1992).
[18] T.P.Dougherty and E.J.Heilweil, *Opt.Lett.* **19**, 129 (1994).
[19] E.S.Wachman, D.C.Edelstein, and C.L.Tang, *Opt.Lett.* **15**, 136 (1990).
[20] R.Laenen, H.Graener, and A.Laubereau, *J.Opt.Soc.Am.* **B8**, 1085 (1991).
[21] Q.Fu, G.Mak, and H.M.Driel, *Opt.Lett.* **17**, 1006 (1992).
[22] W.S.Pelouch, P.E.Powers, C.L.Tang, *Opt.Lett.* **17**, 1070 (1992).
[23] J.M.Dudley, D.T.Reid, M.Ebrahimzadeh, and W.Sibbett, *Opt.Comm.* **104**, 419 (1994).
[24] P.E.Powers, S.Ramakrishna, C.L.Tang, L.K.Cheng, *Opt.Lett.* **18**, 1171 (1993).

- [25] P.E.Powers, C.L.Tang, and L.K.Cheng, *Opt.Lett.* **19**, 37 (1994).
[26] P.E.Powers, C.L.Tang, and L.K.Cheng, *Opt.Lett.* **19**, 1439 (1994).
[27] G.Mark and H.M.Driel, *Phys.Rev.* **B49**, 16817 (1994).
[28] J.A.Moon, *IEEE J.Quantum Electron.* **QE-29**, 265 (1993).
[29] N.Bloembergen and Y.R.Shen, *Phys.Rev.Lett.* **12**, 504 (1964).
[30] R.R.Alfano and S.L.Shapiro, *Phys.Rev.Lett.* **24**, 584 (1970).
[31] R.L.Fork, C.V.Shank, C.Hirliman, R.Yen, and J.Tomlinson, *Opt.Lett.* **8**, 1 (1983).
[32] K.Kato, *IEEE J.Quantum Electron.* **QE-24**, 3 (1988).
[33] J.E.Pearson, A.Yariv, and U.Ganiel, *Appl.Opt.* **12**, 1165 (1973).

[第四章]

- [1] T.Kobayashi ed., *Relaxation in Polymers* (World Scientific, Singapore, 1993).
[2] T.Kobayashi, *Optoelectronics* **8**, 309 (1993).
[3] A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Schrieffer, and W.P.Su, *Rev.Mod.Phys.* **60**, 781 (1988).
[4] 鹿兒島誠一、「一次元電気伝導体」(裳華房、1982).
[5] W.P.Su, J.R.Schrieffer, and A.J.Heeger, *Phys.Rev.Lett.* **42**, 1698 (1979).
[6] W.P.Su, J.R.Schrieffer, and A.J.Heeger, *Phys.Rev.* **B22**, 2099 (1980).
[7] H.Takayama, Y.R.Lin-Liu, and K.Maki, *Phys.Rev.* **B21**, 2388 (1980).
[8] A.Feldblum, J.H.Kaufman, S.Etemad, A.J.Heeger, T.C.Chung, and A.G.MacDiarmid, *Phys.Rev.* **B26**, 815 (1982).
[9] T.Tani, P.M.Grant, W.D.Gill, G.B.Street, and T.C.Clarke, *Solid State Comm.* **33**, 499 (1980).
[10] S.Etemad, T.Mitani, M.Ozaki, T.C.Chung, A.J.Heeger, and A.G.MacDiarmid, *Solid State Comm.* **40**, 75 (1981).
[11] B.R.Weinberger, *Phys.Rev.Lett.* **50**, 1693 (1983).
[12] S.Ikehata, J.Kaufer, T.Woerner, A.Pron, M.A.Druy, A.Sivak, A.J.Heeger, and A.G.MacDiarmid, *Phys.Rev.Lett.* **45**, 1123 (1980).
[13] C.Halvorson and A.J.Heeger, *Chem.Phys.Lett.* **216**, 488 (1993).
[14] W.S.Fann, S.Benson, J.M.J.Madey, S.Etemad, G.L.Baker, and F.Kajzar, *Phys.Rev.Lett.* **62**, 1492 (1989).
[15] F.Krausz, E.Wintner, and G.Leising, *Phys.Rev.* **B39**, 3701 (1989).
[16] S.D.Phillips, R.Worland, G.Yu, T.Hagler, R.Freedman, Y.Cao, V.Yoon, J.Chiang, W.C.Walker, and A.J.Heeger, *Phys.Rev.* **B40**, 9751 (1989).
[17] J.Orenstein and G.L.Baker, *Phys.Rev.Lett.* **49**, 1043 (1982).
[18] J.Orenstein, G.L.Baker, and Z.Vardeny, *J.Phys. Colloque* **C3**, 407 (1983).

- [19] J. Orenstein, Z. Vardeny, G.L. Baker, G. Eagle, and S. Etemad, *Phys. Rev.* **B30**, 786 (1984).
- [20] N.F. Colaneri, R.H. Friend, H.E. Schaffer, and A.J. Heeger, *Phys. Rev.* **B38**, 3960 (1988).
- [21] P. Townsend and R.H. Friend, *Phys. Rev.* **B40**, 3112 (1989).
- [22] K. Iwata and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 300 (1989).
- [23] M. Yoshizawa, T. Kobayashi, H. Fujimoto, and J. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 768 (1987).
- [24] M. Yoshizawa, T. Kobayashi, H. Fujimoto, and J. Tanaka, *Phys. Rev.* **B37**, 8988 (1988).
- [25] Z. Vardeny, J. Strait, D. Moses, T.C. Chung, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1657 (1982).
- [26] Z. Vardeny, *Physica* **127B**, 338 (1984).
- [27] L. Rothberg, T.M. Jedju, S. Etemad, and G.L. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3229 (1986).
- [28] L. Rothberg, T.M. Jedju, S. Etemad, and G.L. Baker, *Phys. Rev.* **B36**, 7529 (1987).
- [29] D.L. Weidman and D.B. Fitchen, *Synth. Met.* **17**, 355 (1987).
- [30] C.V. Shank, R. Yen, R.L. Fork, J. Orenstein, and G.L. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1660 (1982).
- [31] C.V. Shank, R. Yen, J. Orenstein, and G.L. Baker, *Phys. Rev.* **B28**, 6095 (1983).
- [32] L. Rothberg, T.M. Jedju, S. Etemad, and G.L. Baker, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-24**, 311 (1988).
- [33] L. Rothberg, T.M. Jedju, P.D. Townsend, S. Etemad, and G.L. Baker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **194**, 1 (1991).
- [34] Z.V. Vardeny, *Chem. Phys.* **177**, 743 (1993).
- [35] K. Ichimura, M. Yoshizawa, H. Matsuda, S. Okada, M.M. Ohsugi, H. Nakanishi, and T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **99**, 7404 (1993).
- [36] W.P. Su and J.R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **77**, 5626 (1980).
- [37] K. Yoshino, S. Hayashi, T. Sakai, Y. Inuishi, H. Kato, and Y. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L653 (1982).
- [38] E.A. Imhoff, D.B. Fitchen, and R.E. Stahlbush, *Solid State Comm.* **44**, 329 (1982).
- [39] K. Fesser, A.R. Bishop, and D.K. Campbell, *Phys. Rev.* **B27**, 4804 (1983).
- [40] A.R. Bishop, *Solid State Comm.* **33**, 955 (1980).
- [41] N.A. Cade, and B. Movaghar, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 539 (1983).
- [42] S. Abe and W.P. Su, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **194**, 357 (1991).
- [43] M. Yoshizawa, M. Taiji, and T. Kobayashi, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-25**, 2532 (1989).

- [44] T. Kobayashi, M. Yoshizawa, U. Stamm, M. Taiji, and M. Hasegawa, *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 1558 (1990).
- [45] M. Yoshizawa, A. Yasuda, and T. Kobayashi, *Appl. Phys.* **B53**, 296 (1992).
- [46] M. Yoshizawa, K. Nishiyama, M. Fujihira, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 461 (1993).
- [47] A. Yasuda, M. Yoshizawa, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 281 (1993).
- [48] H. Tanaka, M. Inoue, and E. Hanamura, *Solid State Comm.* **63**, 103 (1987).
- [49] U. Stamm, M. Taiji, M. Yoshizawa, K. Yoshino, and T. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **182A**, 147 (1990).
- [50] D. McBranch, A. Heys, M. Sinclair, D. Moses, and A.J. Heeger, *Phys. Rev.* **B42**, 3011 (1990).
- [51] Z. Vardeny, H.T. Grahn, A.J. Heeger, and F. Wudl, *Synth. Met.* **28**, C299 (1989).
- [52] T. Kubo, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1562 (1991).
- [53] T. Masuda, T. Hamano, K. Tsuchihara, and T. Higashimura, *Macromolecules* **23**, 1374 (1990).
- [54] T. Masuda and T. Higashimura, *New Functionality Materials*, C327 (Elsevier, 1993).
- [55] Y. Abe, H. Kouzai, T. Mizumoto, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polym. J.* **26**, 207 (1994).
- [56] 増田俊夫、「高分子の合成と反応」(高分子学会、共立出版)、第三章四節.
- [57] S. Zhou, H. Hong, Y. He, D. Yang, X. Jin, R. Qian, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer* **33**, 2189 (1992).
- [58] E.T. Kang, K.G. Neoh, T. Masuda, T. Higashimura, and M. Yamamoto, *Polymer* **30**, 1328 (1989).
- [59] K. Lochner, H. Bassler, L. Sebastian, G. Weiser, G. Wegner, and V. Enkelmann, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 366 (1981).
- [60] 「伝導性低次元物質化学」(学会出版センター、1983).
- [61] 藤坂朋弘、末崎穰、是本敏宏、井上健、増田俊夫、東村利延、高分子学会予稿集**38**(3), 797 (1989).
- [62] S.D. Halle, M. Yoshizawa, H. Matsuda, S. Okada, H. Nakanishi, and T. Kobayashi, *J. Opt. Soc. Am.* **B11**, 731 (1994).
- [63] I.V. Zozulenko, *Solid State Comm.* **76**, 1035 (1990).
- [64] M. Nisoli, A. Cybo-Ottone, S.D. Silvestri, V. Magni, O. Svelto, R. Tubino, and C. Botta, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-29**, 1006 (1993).
- [65] R. Ball, W.P. Su, and J.R. Schrieffer, *J. Phys.* **C3**, 429 (1983).
- [66] S.A. Brazovskii and N.N. Kirova, *JETP Lett.* **33**, 4 (1981).
- [67] S.D. Halle, M. Yoshizawa, H. Murata, T. Tsutsui, S. Saito, T. Kobayashi, *Synth. Met.*

49-50, 429 (1992).

- [68] Y.R.Lin-Liu and K.Maki, Phys.Rev. **B22**, 5754 (1980).
- [69] U.Sum, K.Fesser, and H.Buttner, Solid State Comm. **61**, 607 (1987).
- [70] B.E.Kohler, J.Chem.Phys. **93**, 5838 (1990).
- [71] G.Rossi, R.R.Chance, and R.Silbey, J.Chem.Phys. **90**, 7594 (1989).
- [72] M.Grabowski, D.Hone, and J.R.Schrieffer, Phys.Rev. **B31**, 7850 (1985).
- [73] K.R.Subbaswamy and M.Grabowski, Phys.Rev. **B24**, 2168 (1981).
- [74] P.Horsch, Phys.Rev. **B24**, 7351 (1981).
- [75] S.Kivelson and D.E.Heim, Phys.Rev. **B26**, 4278 (1982).
- [76] Z.G.Soos and L.R.Ducasse, J.Chem.Phys. **78**, 4092 (1983).
- [77] J.E.Hirsch, Phys.Rev.Lett. **51**, 296 (1983).
- [78] J.E.Hirsch and M.Grabowski, Phys.Rev.Lett. **52**, 1713 (1984).
- [79] D.K.Campbell, T.A.DeGrand, and S.Mazumdar, Phys.Rev.Lett. **52**, 1717 (1984).
- [80] H.Thomann, L.R.Dalton, M.Grabowski, and T.C.Clarke, Phys.Rev. **B31**, 3141 (1985).
- [81] D.Baeriswyl and K.Maki, Phys.Rev. **B31**, 6633 (1985).
- [82] G.W.Hayden and E.J.Mele, Phys.Rev. **B34**, 5484 (1986).
- [83] W.Wu and S.Kivelson, Phys.Rev. **B33**, 8546 (1986).
- [84] D.Baeriswyl, D.K.Campbell, and S.Mazumdar, Phys.Rev.Lett. **56**, 1509 (1986).
- [85] G.Lanzani, G.Dellepiane, A.Borghesi, R.Tubino, Phys.Rev. **B46**, 10721 (1992).
- [86] F.Guo, M.Chandross, and S.Mazumdar, *Proceedings of Optical Probes of Conjugated Polymers and Fullerenes* (Utah, U.S.A, 1994), 308.
- [87] S.Abe, J.Yu, and W.P.Su, Phys.Rev. **B45**, 8264 (1992).
- [88] W.P.Su, Phys.Rev. **B36**, 6040 (1987).
- [89] K.Ishida, Solid State Comm. **90**, 89 (1994).
- [90] J.M.Leng, S.Jeglinski, X.Wei, R.E.Benner, Z.V.Vardeny, F.Guo, and S.Mazumdar, Phys.Rev.Lett. **72**, 156 (1994).

投稿論文リスト

- (1) S.Takeuchi, M.Yoshizawa, T.Masuda, T.Higashimura, and T.Kobayashi, "Confinement effect of photogenerated soliton-antisoliton pair on the ultrafast relaxation in a substituted polyacetylene", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **QE-28**, 2508-2517 (1992).
 - (2) S.Takeuchi, T.Masuda, T.Higashimura, and T.Kobayashi, "Ultrafast charge separation in a substituted polyacetylene", *Solid State Communications*, **87**, 655-659 (1993).
 - (3) S.Takeuchi and T.Kobayashi, "Broadband near-infrared pulse generation in KTiOPO_4 ", *Journal of Applied Physics*, **75**, 2757-2760 (1994).
 - (4) S.Takeuchi and T.Kobayashi, "Highly efficient Ti:sapphire regenerative amplifier", *Optics Communications*, **109**, 518-526 (1994).
 - (5) S.Takeuchi, T.Masuda, and T.Kobayashi, "Near-infrared dynamics of photoexcitations in a substituted polyacetylene", *Physical Review*, submitted (1994).
-
- (6) 竹内佐年、三沢和彦、小林孝嘉
「フェムト秒超短パルス発生」
レーザー研究、第21巻1号、pp.90-93 (1993).
 - (7) 小林孝嘉、三沢和彦、竹内佐年
「超高速光現象の計測」
光学、第22巻 4号、pp.194-200 (1993).

口頭発表リスト

- (1) 竹内佐年、吉沢雅幸、小林孝嘉
「ポリアニリンのフェムト秒時間分解吸収分光」
日本物理学会 秋の分科会 (岐阜大学、1990年10月)
- (2) 竹内佐年、増田俊夫、東村敏延、小林孝嘉
「ポリフェニルアセチレン誘導体の超高速分光」
日本物理学会 第46回年会 (北海道大学、1991年9月)
- (3) 竹内佐年、小林孝嘉
「フェムト秒レーザー分光」
ライナックの技術と応用に関する研究会 (東海村、1992年3月)
- (4) 竹内佐年、増田俊夫、東村敏延、小林孝嘉
"Confinement Effect of Soliton-antisoliton Pair on the Ultrafast Relaxation in a Substituted Polyacetylene"
IQEC92 (国際量子エレクトロニクス会議、オーストリア、1992年6月)
- (5) 竹内佐年
「超高速分光」
物性若手夏の学校 (長野、1992年7月)
- (6) 竹内佐年、三沢和彦、小林孝嘉
「チタンサファイア再生増幅器の特性」
日本物理学会 秋の分科会 (東京大学、1992年9月)
- (7) 竹内佐年、小林孝嘉
"Femtosecond Spectroscopy of Polymers"
Royal Netherlands Academy Colloquium on Femtosecond Reaction Dynamics
(オランダ、1993年5月)
- (8) 竹内佐年、増田俊夫、小林孝嘉
「置換ポリアセチレンの超高速近赤外分光」
日本物理学会 秋の分科会 (岡山、1993年10月)

- (9) 竹内佐年、小林孝嘉
「高効率チタンサファイア再生増幅器」
日本応用物理学会 (神奈川、1994年3月)
- (10) 竹内佐年、小林孝嘉
「広帯域近赤外超短パルスの発生」
日本応用物理学会 (神奈川、1994年3月)
- (11) 竹内佐年、小林孝嘉
「一次元共役高分子の超高速近赤外分光」
分子研研究会 (岡崎、1994年3月)
- (12) 竹内佐年、小林孝嘉
「フェムト秒レーザー分光」
ライナックの技術と応用に関する研究会 (東海村、1994年3月)
- (13) 竹内佐年、増田俊夫、小林孝嘉
「置換ポリアセチレンの超高速近赤外分光II」
日本物理学会 秋の分科会 (静岡、1994年9月)
- (14) 竹内佐年
「一次元共役高分子の超高速近赤外分光」
KAST 極限分子計測セミナー (神奈川、1994年10月)

