

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	トランスポリアセチレンの吸収端近傍における励起状態に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	西岡孝博
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3416号, 授与年月日:1997年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3416号, Conferred date:1997/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成8年度 学位論文

トランスポリアセチレンの
吸収端近傍における励起状態に関する研究

西岡 孝博

東京工業大学

目次

1	序論	
1-1	本論文の背景と目的	1
1-2	論文の構成	3
2	一次元系および <i>trans</i> -polyacetylene に関する概説	
2-1	緒言	5
2-2	一次元バンドと Peierls 転移	5
2-3	電子間 Coulomb 相互作用と一次元励起子	12
2-4	<i>trans</i> -polyacetylene に関する概説	19
3	試料の作製と評価	
3-1	緒言	34
3-2	試料作製	36
3-3	評価	40
3-3-1	反射スペクトル測定	40
3-3-2	共鳴 Raman 散乱測定	43
3-3-3	電子常磁性共鳴測定	46
3-3-4	形態観察	47
3-4	結果と考察	48
3-4-1	<i>trans</i> -polyacetylene の直接重合	48
3-4-2	熱処理の効果	58
3-5	結論	63
4	一光子許容状態	
4-1	緒言	65
4-2	実験	66
4-2-1	電場変調反射スペクトル測定	67

4-2-2	光電流測定	69
4-3	結果と考察	72
4-3-1	吸収・反射スペクトルの解釈	72
4-3-2	荷電担体の生成機構の励起光エネルギー依存性	82
4-4	結論	91
5	高次励起子と一光子禁制状態	
5-1	緒言	93
5-2	実験	94
5-2-1	光高調波発生測定	94
5-2-2	発光測定	99
5-3	結果と考察	102
5-3-1	一光子禁制状態	102
5-3-2	<i>trans</i> -polyacetylene における非線形光学過程の微視的機構	113
5-4	結論	120
6	総括	122
	References	125
	略語表	135

1 序論

1-1 本論文の背景と目的

polyacetylene, $(\text{CH})_x$, は古くから、基礎物性から応用まで、盛んに研究されてきた代表的な共役系高分子半導体である [1]。共役系高分子とは、共役によって非局在電子系が高分子主鎖全体に広がった構造を持つ高分子であり、種類によってはドーピングにより高い電気伝導性を示す事から、導電性（伝導性、電導性）高分子とも呼ばれる。また、種類によって高い光電導性や発光効率、大きな非線形光学応答等、際だった特徴を示し、実用的にも大きな期待が持たれている [2]。このような光が関与した現象は、主に系の吸収端近傍の励起状態（以降、低励起状態と呼ぶ）に支配されており、低励起状態を理解する事は基礎的な研究としてはもちろん、応用面でも大きな意味を持っている。

一般的に共役系高分子の形状は直線的であり、電子の非局在化も一次元的に生じるので、共役系高分子の低励起状態は一次元電子系として共通の特徴を示すと考えられている [3]。 $\text{trans}-(\text{CH})_x$ は共役系高分子の中で最も単純な構造を持つため、一次元電子系のモデル化合物として研究対象となってきた。またその一方で、基底状態が二重縮退しているという特殊な系でもあり、おおいに関心が注がれてきた系である [3]。

$\text{trans}-(\text{CH})_x$ の縮退した異なる基底状態間の境界は soliton と呼ばれている。soliton は中性状態に加え、正負に帯電でき、並進運動にエネルギーがほとんど必要ない事から荷電担体として、また光励起が可能な事から光物性の主役として注目され、今日までの $\text{trans}-(\text{CH})_x$ 研究を支えてきたと言っても過言ではないだろう [4]。

1979 年 Su, Schrieffer, Heeger により、この soliton を記述するモデル（SSH モデル）が提案され、多くの性質が予測された [5]。SSH モデルは電子間相互作用を考慮しない単純なモデルであるが、soliton そして $\text{trans}-(\text{CH})_x$ に関する初期の実験結果をうまく説明できた。このため、数多くの実験結果が SSH モデル（ないし、その連続体版である TLM モデル [6]）を基本に解釈され、また現在でも広く認知されている。

励起状態の基本的な理解は、その近赤 - 可視 - 紫外光吸収（以下単に吸収と呼ぶ）

スペクトルの理解から始まると考えて良いであろう。三次元系の無機半導体の場合、振動子強度のほとんどはバンド間遷移に起因するが、低温では吸収端に励起子による吸収が観測される [7]。励起子とは伝導帯の電子と価電子帯の正孔が Coulomb 相互作用によって束縛されている状態である [8]。励起子は伝導帯の底から束縛エネルギーの分だけ低エネルギー側に励起子準位を形成する。

一次元系では Coulomb 相互作用を考慮しない場合、バンド間の結合状態密度がバンド端で発散する、いわゆる square-root singularity が生じる事が知られている [3]。また Coulomb 相互作用を考慮すると square-root singularity は消失するが [9]、束縛エネルギーの非常に大きい最低許容励起子に振動子強度が集中する事が知られている [10]。

SSH/TLM モデルは Coulomb 相互作用を含まないので、吸収はバンド間遷移に起因し、square-root singularity を反映して吸収端に鋭いピークを示す事が予測される [3]。しかし、通常 $trans-(CH)_x$ は構造のない幅広の吸収スペクトルを近赤から可視域に示し [1]、SSH/TLM モデルと矛盾する。SSH モデルをベースにこの矛盾を解消する理論がいくつか発表されているが [11~17]、構造のない幅広の吸収スペクトルが $trans-(CH)_x$ 固有と考えられているため、その解消の機構も $trans-(CH)_x$ 固有の性質に求められている。

一方、低励起状態の理解が比較的進んでいる共役系高分子である polydiacetylene (PDA), $(CR=CR'-C\equiv C)_n$ や polysilane (PS), $(SiRR')_n$ の場合、吸収スペクトルは吸収端に最低許容励起子による鋭いピークを示す事が判明している [18~21]。励起子の存在は系の電子状態を決定する上で Coulomb 相互作用が無視できない事を示している。

$trans-(CH)_x$ においても吸収端に励起子の生成を示唆する実験結果がいくつか報告されている [22~26]。しかし、通常の $trans-(CH)_x$ の吸収スペクトルが一次元励起子の特徴である吸収端のピークを示さない事は前述の通りである。吸収がバンド間遷移によるものであろうが、励起子によるものであろうが、実測される吸収スペクトルの形状を固有であると考えた限り、吸収端にピークを示さない原因を説明する必要が生じるのである。

acetylene の重合により $(CH)_x$ 試料膜は得られる。重合直後の試料 (以下 as-grown

試料と呼ぶ) 中の *cis*-segment を熱処理により異性化する事によって *trans*-(CH)_x 試料とするのが一般的な方法である [27]。従来の試料作製条件内では吸収スペクトルにはほとんど差が現われなかったため、幅広で構造のないスペクトルが *trans*-(CH)_x 固有であると考えられている [4, 11~17]。しかし、吸収スペクトル形状は試料作製条件、特に熱処理条件に大きく依存する事が過去に報告されている [28, 29]。熱処理条件に依存するという事は、従来の幅広なスペクトル形状は *trans*-(CH)_x 固有のものではない事を示している。従って、スペクトル形状が固有である事を基盤とした従来の説明を鵜呑みにする事はできない。

今までのところ、*trans*-(CH)_x の低励起状態の解釈は SSH/TLM モデルを基本としたものが主流であり、soliton に関しては多くの成功を収めている [4]。しかし、その解釈の中には、従来の幅広なスペクトル形状は *trans*-(CH)_x 固有のものであるとした立場から結論されているものも多い。スペクトル形状の試料依存性が判明した今、再考の必要があると考えられる。

吸収スペクトルの熱処理条件依存性は、熱処理に問題がある事を意味している。as-grown 試料中の *cis*-segment を熱処理により異性化する際に欠陥が導入され、有効共役長分布が不均一に広がる事が指摘されている [28~30]。逆に言えば、熱処理をせずに直接 *trans*-(CH)_x が重合できれば、このような欠陥導入は防げるという事である。そこで、本研究ではまず *trans*-(CH)_x の直接重合を試みる。欠陥の少ない試料の方が、低励起状態の理解に適した試料であると期待できるからである。

本研究の目的は、一次元電子-格子系のモデルとしての *trans*-(CH)_x 試料の改善と、様々な分光学的手法を用いて *trans*-(CH)_x の低励起状態を解明する事である。

1-2 論文の構成

本論文は、全6章から成り立っている。以下に第2章から第6章の概説をする。

第2章では、本論文全体の基本事項である、一次元系と $trans-(CH)_x$ に関する知識を簡単に述べる。

第3章では、 $trans-(CH)_x$ 試料の直接重合について述べる。まず、重合条件を決定した後、熱処理の効果、及び直接重合試料が従来の熱処理試料よりも平均有効共役長が長く、欠陥密度が小さい事を示す。

第4章では、直接重合 $trans-(CH)_x$ 試料の吸収スペクトルの解釈を行う。直接重合試料は約 1.5 eV に鋭いピークを示すが、これが一次元励起子によるものである事を示す。荷電担体の光生成機構が吸収端近傍とその高エネルギー側では異なり、約 1.7 eV から高エネルギー側でエネルギー障壁の無い光生成機構の寄与が大きくなる事を示す。

第5章では、高次励起子に関する考察を行う。最低禁制励起子が最低許容励起子の低エネルギー側に存在し、約 0.93 eV に非常に弱い発光を示す事、最低許容励起子と最低禁制励起子との間の振動子強度は、他の励起状態とのそれに比べて大きいを示す。また、以前禁制励起子からのものではないかと言われた約 1.2 eV を中心とした発光帯の起源についても若干の考察を加える。

最後に第6章で、これまでの結果をふまえて、本論文の総括をする。

2 一次元系および *trans*-polyacetylene に関する概説

2-1 緒言

本論文は一次元電子 - 格子系のモデル物質としてよく取り上げられる *trans*-(CH)_x の低励起状態を取り扱う。一次元系では、square-root singularity [3] や励起子の巨大振動子強度 [10]、Peierls 転移 [31] 等、三次元系とは異なった特徴的な性質が知られている。本章ではこれより 3 節を割いて、論文全体の基本となる一次元系と *trans*-(CH)_x の研究に対する一般的な事柄を紹介する。

2-2 一次元バンドと Peierls 転移

一次元バンド描像

一番簡単な、一様ポテンシャル中の一次元電子ガスを考えると、それが満たすべき Schrödinger 方程式は、一様ポテンシャルを 0 とおいて、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \quad (2-1)$$

となる。ここで、 m は電子質量、 ψ は電子の波動関数、 E は電子のエネルギーである。長さ L の周期的境界条件の下での解は、

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \\ E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ k &= \frac{2n\pi}{L}, \quad (n: \text{integer}) \end{aligned} \quad (2-2)$$

となり、いわゆるパラボラバンドを形成する。ここで、 k は波数である。単位体積、単位エネルギー当たりの状態密度 $N(E)$ は、

$$N(E) = 2 \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} 2 \left| \frac{dk}{dE} \right| = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (2-3)$$

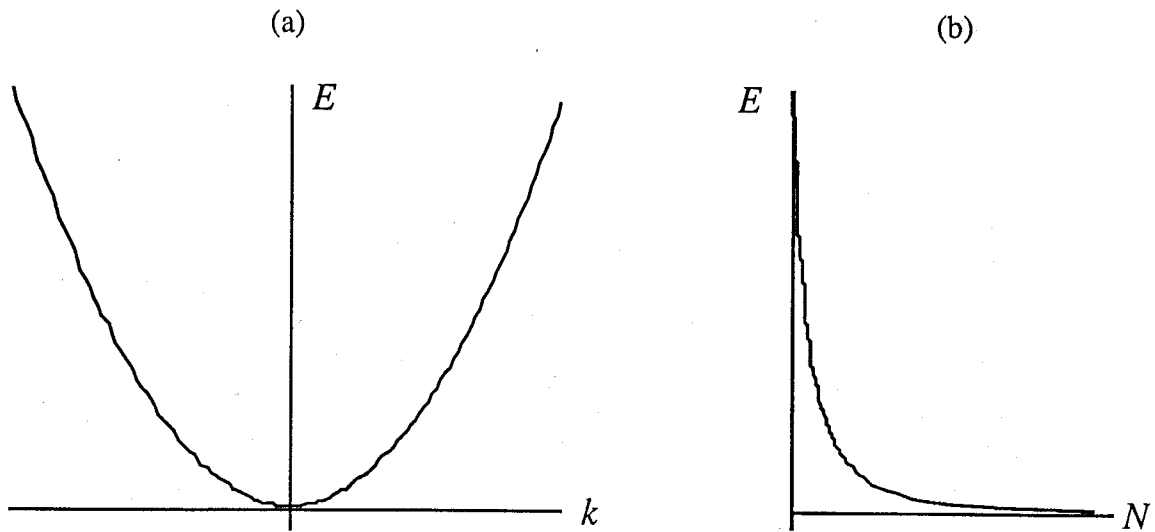


図 2-1 (a) 一次元パラボラバンドの分散と (b) 状態密度 $N(E)$ 。一次元系ではバンド端 $E = 0$ で状態密度が発散する。

となり、 $\left| \frac{dE}{dk} \right|$ が $E = 0$ つまりバンド端で 0 となるので $N(E)$ もバンド端で発散する。これが square-root singularity と呼ばれる一次元系特有の特異性である (図 2-1)。

次に、この系に周期ポテンシャル $V(x)$ を導入しよう。一次元結晶中の電子を考えるわけである。ポテンシャル周期 (格子間隔) を d とし、全格子点数 $N = L/d$ は十分大きいとする。 $V(x)$ の振幅は十分小さいとすると (自由電子近似)、Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x) \psi = E \psi \quad (2-4)$$

Bloch の定理から、

$$\psi(x) = e^{ikx} \sum_n A_n e^{-i \frac{2n\pi}{d} x} = \sum_n A_n e^{ik_n x}, \quad \left(k_n = k - \frac{2n\pi}{d} \right) \quad (2-5)$$

$V(x)$ の振幅は小さいので、 $A_0 \gg A_n$ と仮定し、 V_n を $V(x)$ の n 次の Fourier 係数として、

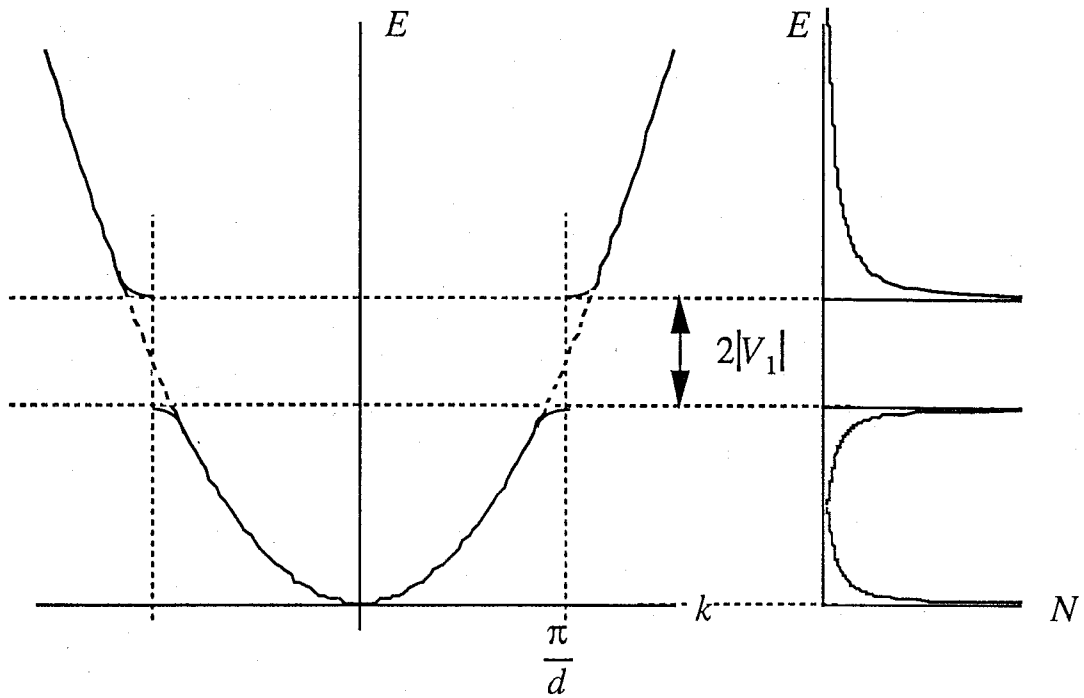


図 2-2 一次元パラボラバンドに周期 d のポテンシャルを加えたときの分散 (左) と状態密度 (右)。 $k = n\pi/d$ に大きさ $2|V_n|$ のギャップが開き、バンド端で square-root singularity を示す。

$$\left[-k_n^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E \right] A_n = \frac{2m}{\hbar^2} A_0 V_n \quad (2-6)$$

$V(x)$ の原点は任意に取れるので平均を 0 とすると、 $V_0 = 0$ なので、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$A_n = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{A_0 V_n}{-k_n^2 + k^2} \quad (2-7)$$

従って、全体的には、 $E \propto k^2$ のパラボラバンドが形成されている (図 2-2)。しかし、(2-7) 式において、

$$k = -k_n = \frac{n\pi}{d} \quad (2-8)$$

の時には $A_0 \gg A_n$ が成立しない事は明らかである。この時、 A_0 と A_n 以外の項は無視できるとして、(2-5)式から

$$\psi(x) = A_0 e^{ikx} + A_n e^{ik_n x} \quad (2-9)$$

とにおいて、 $k = n\pi/d + \delta$ の時のエネルギーを計算すると、

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} [E_0 + E_n \pm \sqrt{(E_0 - E_n)^2 + 4|V_n|^2}] \\ &\sim E_n \pm |V_n| \pm \frac{1}{2} \frac{E_n}{|V_n|} \frac{\hbar^2}{2m} \delta^2, \left(E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \right) \end{aligned} \quad (2-10)$$

となる（複号同順）。従って、 $k = n\pi/d$ のところに大きさ $2|V_n|$ の直接型のエネルギーギャップが開き、ギャップ近傍ではバンドはパラボラで近似できる事が分かる。従って、一次元電子ガスの場合と同様にバンド端では $\left| \frac{dE}{dk} \right| = 0$ となり、バンド端で状態密度が発散する（図 2-2）。

同じ、周期（格子間隔） d の格子ポテンシャル中の電子を、今度は tight-binding 近似を用いて考えてみる。つまり今度は束縛の大きい場合である。隣接格子点（site）間の transfer（共鳴積分）を $-t_0$ ($t_0 > 0$) とし、それより遠距離の相互作用を無視すると、その Hamiltonian H は第二量子化の表示を用いて、

$$H = \sum_i \varepsilon_0 c_i^\dagger c_i - \sum_i t_0 (c_{i+1}^\dagger c_i + \text{H.c.}) \quad (2-12)$$

ここで、 i は site index、 ε_0 は site i 上に電子が存在した場合のエネルギー、 c_i (c_i^\dagger) は site i 上の電子の消滅（生成）演算子である。(2-12)式は各 site に一つの軌道しか考慮していないが、異なった軌道は異なった ε_0, t_0 を持ち、別のバンドを形成する。十分大きい格子点数 N に対して周期的境界条件を設定し、 c_i, c_i^\dagger を Fourier 変換すると第二項は、

$$- \sum_i t_0 (c_{i+1}^\dagger c_i + \text{H.c.}) = \sum_k (-2t_0 \cos kd) c_k^\dagger c_k \quad (2-13)$$

と対角化できて、その分散が $E = -2t_0 \cos kd$ 、バンド幅 $4t_0$ と求められる（cosine band）。

このバンドはバンド端 $k \sim n\pi/d$ で近似的にパラボラになっている。状態密度 $N(E)$ は、

$$N(E) = 2 \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} 2 \left| \frac{dk}{dE} \right| = \frac{1}{\pi d t_0} \left| \frac{1}{\sin kd} \right| = \frac{2}{\pi d} \sqrt{\frac{1}{4t_0^2 - E^2}} \quad (2-14)$$

となり、バンド端 $k = n\pi/d$ ($E = \pm 2t_0$) でやはり発散する。

以上 2 通りの方法で一次元電子系を考察してきたが、どちらのモデルでもバンド端 $k = n\pi/d$ では $\left| \frac{dE}{dk} \right| = 0$ となり、square-root singularity を示す事が特徴である。

Peierls 不安定性と Peierls 転移

バンド内の全状態数は、 $L/d = N$ すなわち全格子点 (site) 数に等しい。各格子点が ρ 個の電子を供給しているとしよう。1 状態には spin が逆の 2 つの電子が入るため、Fermi 波数 k_F は、

$$k_F = \frac{1}{2} N \rho \frac{1}{L} \frac{2\pi}{2} = \frac{\rho\pi}{2d} \quad (2-11)$$

各格子点が一つの電子を供給する $\rho = 1$ の場合、 $k_F = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{d} \right)$ となり、ちょうどバンドの半分が埋まる事になる。これが、いわゆる half-filled 状態である。 $\rho \neq 2$ であれば、この系は金属である。

$\rho \neq 2$ 系に周期 d' のポテンシャルが発生すると、 $k = n\pi/d'$ のところにギャップが開き、ギャップ近傍でエネルギーの下がるバンドと上がるバンドが生じる。仮に周期 $d' = \pi/k_F$ 、波数 $Q = 2k_F$ の格子変形が生じ、Fermi 波数 k_F のところでギャップが開けば、電子系のエネルギーの低下 (利得) は最大になる。格子が変形すると格子系のエネルギーは増加するが、格子系のエネルギー増加が電子系のエネルギー利得より小さい場合には系全体のエネルギーが低くなり、格子は自動的に変形して安定化する。

k_F でギャップが開くという事は絶縁体になるわけだが、このような金属 - 絶縁体相転移を Peierls 転移と呼ぶ [31]。それでは、一次元系の電子系のエネルギー利得と格子の歪みエネルギーを見積ってみよう [32]。

変形していない時の Fermi 面近傍の電子のエネルギーは近似的に、

$$E(k) = E_F + \hbar v_F (k - k_F) \quad (2-15)$$

ここで、 E_F は Fermi エネルギー、 v_F は Fermi 速度である。波数 Q のポテンシャルを V_Q とすると、

$$|E(k) - E_F| < |V_Q| \quad (2-16)$$

の範囲にある電子のエネルギー利得は (2-10) 式から $|V_Q|$ 程度になる。この範囲の大きさは (2-15, 16) 式により $|V_Q|$ に比例するので、全体のエネルギー利得は $|V_Q|^2$ に比例する。

一方 Fermi 面から離れたところでのエネルギー利得は、

$$\delta E(k) = \frac{|V_Q|^2}{E(k) - E(k \pm Q)} \quad (2-17)$$

従って、(2-16) 式の範囲を除いた電子のエネルギー利得は、

$$\Delta E = 4 \frac{L}{2\pi} \int \frac{|V_Q|^2 dk}{2 \hbar v_F (k - k_F)} = \frac{L}{\pi \hbar v_F} |V_Q|^2 \ln \left(\frac{|V_Q|}{\hbar v_F k_c} \right) \quad (2-18)$$

ここで、 k_c は Fermi 面から測った cut off 波数で $\sim k_F$ 程度である。 $|V_Q| \ll E_F$ なので、対数因子の絶対値は非常に大きく、(2-16) 式の寄与より (2-18) 式の寄与の方が支配的になる。従って、電子系全体のエネルギー利得は $|V_Q|^2 \ln(|V_Q|/E_F)$ に比例する。

次には、格子の歪みエネルギーを考える。歪みが小さければ V_Q は変形の大きさ u_Q に比例し、変形ポテンシャル定数 $g = \left[\frac{\partial V_Q}{\partial u_Q} \right]_{u_Q=0}$ を用いて、 $V_Q = g u_Q$ と書ける。歪みエネルギー E_L は、

$$E_L = \frac{1}{2} \kappa Q^2 u_Q^2 \propto |V_Q|^2 \quad (2-19)$$

従って一次元系においては、対数因子のため常に電子系の利得 (2-18) 式が格子系の歪みエネルギー (2-19) 式を上回り、必ず格子が変形して k_F にギャップが開き、絶縁体

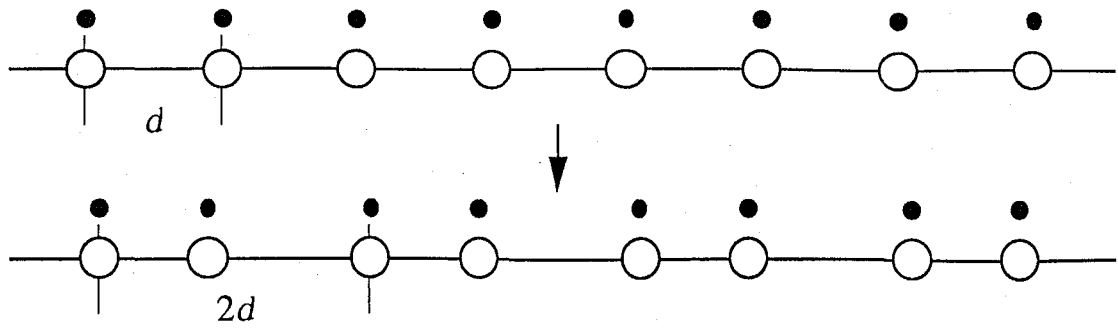


図 2-3 $\rho = 1$ の時の Peierls 転移の模式図。○は格子点、●は電子である。周期 d の half-filled 系は、自発的に周期 $2d$ の格子変形を起こして絶縁体（半導体）になる。

（半導体）となる。この波数 $2k_F$ の格子変形に対する系の不安定性を Peierls 不安定性と呼ぶ。このままでは格子変形はどこまでも大きくなってしまいが、実際には高次の V_Q の項の寄与により、ある程度の変形で電子系の利得と釣り合う。ちなみに half-filled の場合、波数 $Q = 2k_F = \pi/d$ 、すなわち周期 $d' = 2\pi/Q = 2d$ の新しい変形が生じる。これを二量体化と呼ぶ（図 2-3）。

Peierls 転移の場合、電荷密度にも $2k_F$ の周期が発生し電荷密度波が形成される。一方、電子 spin 間の相互作用によって発生する spin 密度波によっても $2k_F$ の格子変形が誘起され k_F にギャップが開く場合もある。これに伴う金属 - 絶縁体転移は spin-Peierls 転移と呼ばれている [31]。実際、共役系高分子を含む多くの一次元系が低温では数 eV の光学ギャップを持つ半導体である [33, 34]。

まとめ

本節では電子間相互作用を含まない単純な一次元バンドの特徴として、以下の事を紹介した。

- 1) 低温で直接型のエネルギーギャップを持つ絶縁体（半導体）的なバンド構造を取る。
- 2) バンド端で状態密度が発散する（square-root singularity）。

直接型の半導体（絶縁体）でありバンド端で状態密度が発散しているため、結合状態密度も価電子帯の頂上から伝導帯の底への遷移に対して発散する。つまり吸収スペクトルは基礎吸収端（バンド間遷移の低エネルギー端）において鋭いピークを示す事が予測される。詳しくは2-4節で説明するが、SSH/TLMモデルは電子間Coulomb相互作用を含まず、基本的には本節で述べた事が期待される。しかし、*trans*-(CH)_xにおいてこのような鋭いピークは観測されていない [1]。

2-3 電子間Coulomb相互作用と一次元励起子

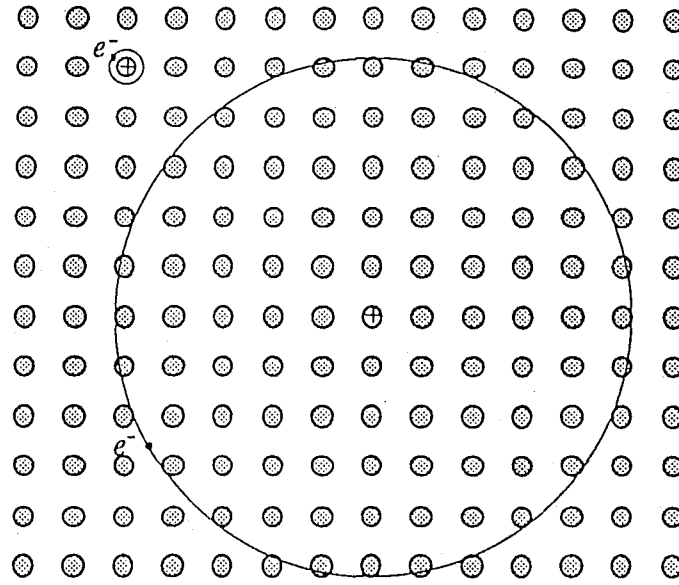
前節では、格子による周期的なポテンシャル中の電子を考えたが、その結果予想される基礎吸収端での吸収のピークは観測されていない事を紹介した。前節の議論では電子間相互作用は無視していたが、本節では電子間相互作用の中でも一般的に働いていると思われるCoulomb相互作用を取り入れた一次元電子系の、特に光物性の特徴を紹介する。

一次元励起子

電子系にCoulomb相互作用を取り入れると、励起電子と正孔（電子を励起した後価電子帯に生じる空席）がCoulomb力で束縛しあう、励起子と呼ばれる状態が新たに生じる [8]。励起子はよく水素原子に例えられ、実際水素原子の1s, 2s, 2p, ... に対応した複数の束縛準位を伝導帯より低エネルギー側に形成する。このような励起子はWannier-Mott励起子と呼ばれ、励起子半径が格子点間隔より十分大きい場合に相当する（図2-4）。三次元系の場合、束縛エネルギーは小さく、また振動子強度も小さい（図2-5）。

逆に励起子半径が格子点間隔より小さいような励起子をFrenkel励起子と呼ぶ [8]。例えば、試料の誘電率が小さく、電子-正孔対が非常に強く束縛している場合や、分子性結晶のように分子間の相互作用が非常に弱く、励起が分子（格子点）内に局在する場合がこれに当たる（後者は分子性励起子とも呼ばれる）。実際にはWannier-Mott励起子やFrenkel励起子の様な極端な場合だけでなく、その中間の状態も存在する。

(b) Frenkel exciton



(a) Wannier-Mott exciton

図 2-4 (a) Wannier-Mott 励起子と (b) Frenkel 励起子の模式図。

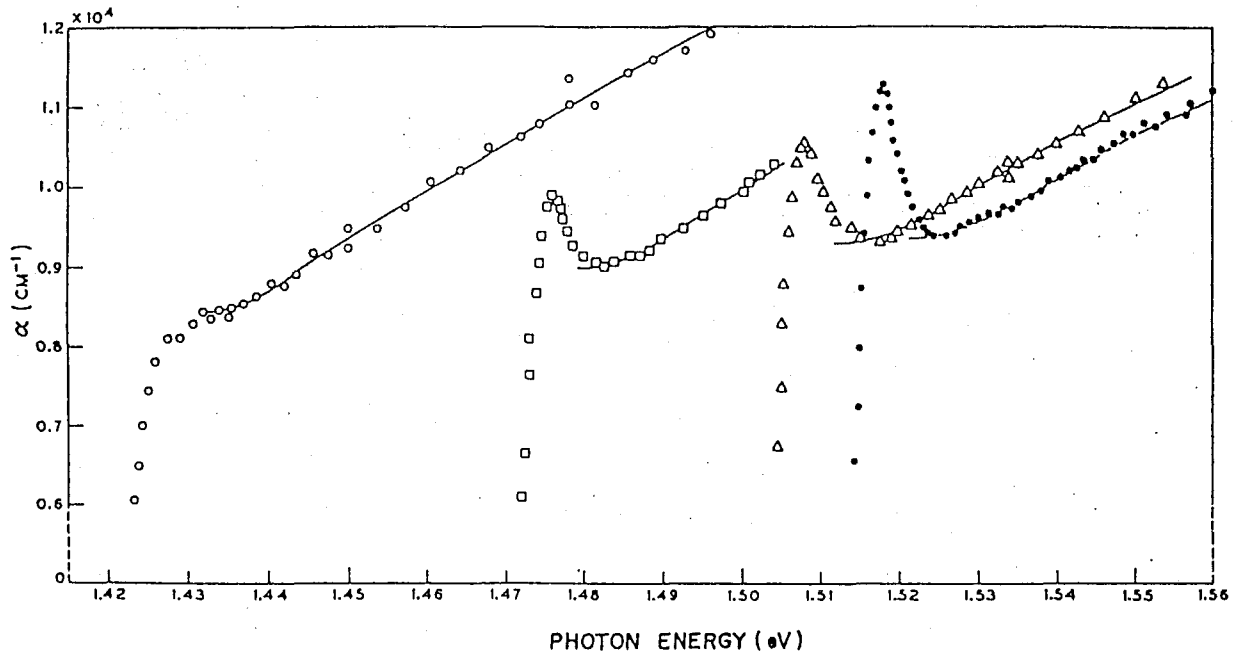


図 2-5 GaAs の吸収スペクトル [7]。左から 294 K, 186 K, 90 K, 21 K。低温では励起子による吸収がピークとして観測されている。束縛エネルギーは 4.2 meV。高エネルギー側の吸収はバンド間遷移による。

このような励起子は中間励起子、または charge transfer (CT) 励起子と呼ばれている。

共役系高分子の場合、分子性結晶とは異なり分子鎖（一次元）方向の site 間の transfer は大きいので、励起子半径も一格子点に落ち込むほどではなく、比較的大きいと考えられている [35]。本節では定性的な理解のため、「水素原子」様の Wannier-Mott 励起子を紹介する。しかし、次数の低い、束縛の大きい励起子は、Wannier-Mott 励起子描像からずれてくる事も指摘されており [36]、より詳細な、定量的な議論をする場合には注意する必要がある事を付け加えておく。

一次元系の場合、Wannier-Mott 励起子は「一次元水素原子」に帰着する。一次元水素原子は Loudon により詳しく調べられているので、ここで簡単に紹介する [37]。

一次元水素原子の Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0|x|} \psi = E \psi \quad (2-20)$$

ここで、 ψ は一次元水素原子の波動関数、励起子を考える場合は電子 - 正孔対の包絡関数（励起電子 - 正孔対の相対運動を記述する関数で、一方の他方に対する空間的な広がりを表す）、 m は電子質量、励起子の場合換算質量 $m^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$ 、 $m_{e(h)}^*$ は電子（正孔）の有効質量である。(2-20) 式は、

$$E = -\frac{\hbar^2}{32 \pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 m a_0^2 \alpha^2}, a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} \text{ (Bohr radius)}, z = \frac{2x}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \alpha a_0} \quad (2-21)$$

と変数変換すると、

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{4} \psi + \frac{\alpha}{|z|} \psi = 0 \quad (2-22)$$

となる。(2-22) 式は Whittaker 方程式と呼ばれ、超幾何関数を用いた解析解が知られている。特徴を書き出すと、

1) 束縛エネルギーは、

$$E_b = -\frac{\hbar^2}{32 \pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 m a_0^2 \alpha^2} = -\frac{R_y^*}{\alpha^2}, (\alpha = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-23)$$

となり、 $\alpha = 0$ (一次元水素原子の基底状態。一次元励起子の最低準位) で発散する。 R_y^* は有効 Rydberg 定数である。

2) $\alpha = 0$ の波動関数は δ 関数である。

3) $\alpha \neq 0$ では偶関数と奇関数が (二重に) 縮退している。

$\alpha = 0$ の状態に関する 1, 2) の性質は物理的に排除されるべきものであり、その原因は Coulomb ポテンシャルの形状にある。距離 r の体積素片は三次元系の場合 $4\pi r^2 dr$ だが、一次元系では $2 dr$ である。従って、一次元系の場合は体積を考慮しても原点で Coulomb ポテンシャルは発散するため、束縛状態の波束は原点ただ一点に集中してしまうのである。

この問題は Coulomb ポテンシャルが原点で発散しないよう一定値をとるように修正する事によって取り除かれる。厳密な意味での一次元系、すなわち特定の一方方向のみ運動が許されている系というものは存在しないので、電子の運動は非常に小さいが三次元的にある程度の広がりを持つと考えると、実効的なポテンシャルは原点で発散していない形状となる。

例えば、cusp 型のカットオフを考える。ポテンシャル形状は

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(a+|x|)} \quad (2-24)$$

ここで、 a はカットオフ長である。この場合、変数変換 (2-21) 式を、

$$z = \frac{2(a+|x|)}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \alpha a_0} \quad (2-25)$$

のようにとれば、Schrödinger 方程式は (2-22) 式と同じになる。束縛エネルギー E_b は、

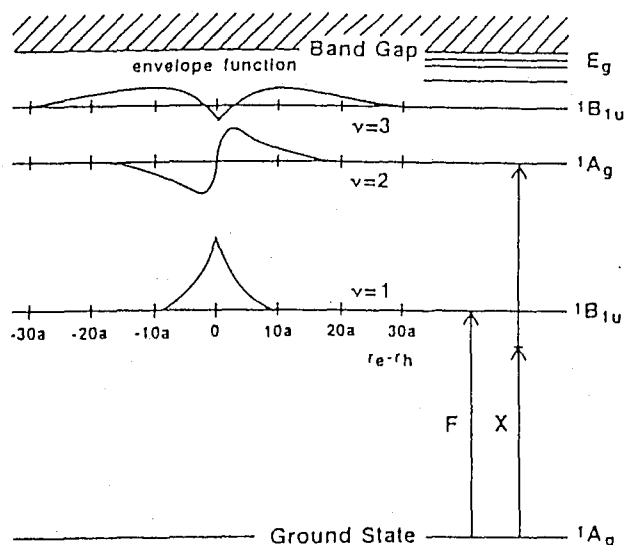


図 2-6 PS の一次元励起子系の包絡関数 [21]。 $v=1, 2, 3$ は本文中の $\alpha=0, \alpha=1$ (ungerade), $\alpha=1$ (gerade) に対応する。計算に用いた格子点数は 500 であり、図中の励起子が空間的に局在化した状態である事が分かる。しかし、励起子半径は数格子点以上であり、Frenkel 励起子ではない事も示している。

$$E_b = -\frac{R_y^*}{(\alpha + \delta_\alpha)^2}, (\alpha = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-26)$$

で、量子欠損 δ_α を定義すれば、

$$\delta_\alpha = \frac{2a}{a_0} \text{ (ungerade state)}, -\left[\ln \frac{2a}{\alpha a_0}\right]^{-1} \text{ (gerade state)}$$

$$\delta_0: \ln\left(\frac{2a}{\delta_0 a_0}\right) + \frac{1}{2\delta_0} = 0 \quad (2-27)$$

ここで、偶奇 (gerade or ungerade) は二重縮退していた一次元水素原子の波動関数 (一次元励起子の包絡関数) のそれである。常に δ_α (gerade) $>$ δ_α (ungerade) $>$ 0 なので、基底状態から偶、奇、偶 ... と対称性が交替していくようになり、基底状態以外で生じていた二重縮退は解ける。また、カットオフを考えても、やはり基底状態の束縛エネルギーは非常に大きく、波束の広がり是比较的小さい (図 2-6)。

電子間 Coulomb 相互作用が光吸収スペクトルに及ぼす影響

次は、Coulomb 相互作用を考慮する事によって、2-2 節の単純な一次元系で予測される光吸収スペクトルが、どのように変化するかについて簡単に触れる。

励起子による吸収は一般的に、励起電子 - 正孔対を同一実格子点に生成する確率、

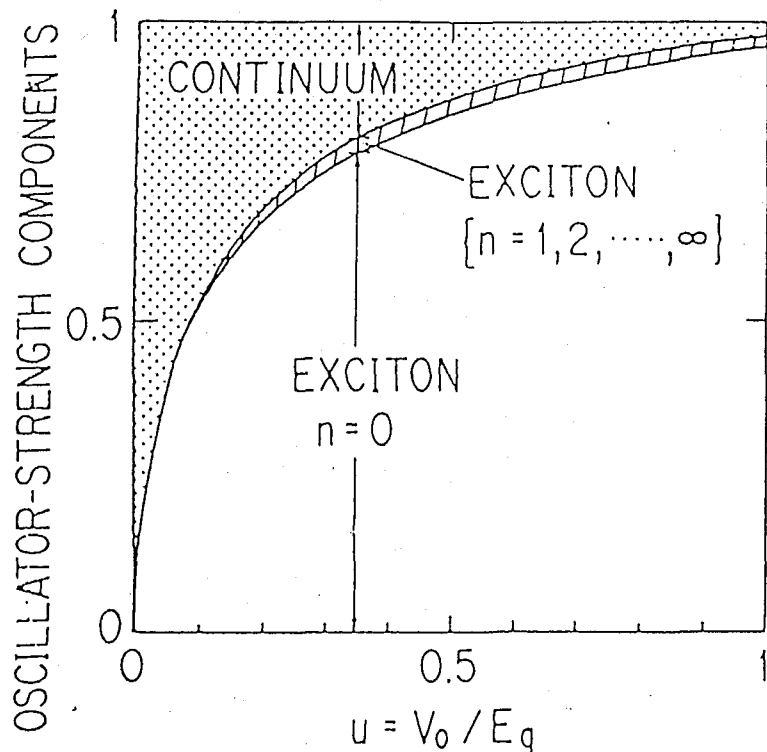


図 2-7 一次元電子系の振動子強度比 [10]。最低許容励起子 ($n=0$ 、図 2-6 の $v=1$ 、本文中の $\alpha=0$ に対応) の振動子強度がその他に比べて非常に大きい。

すなわち励起子包絡関数の原点での振幅の 2 乗に比例する [8]。一次元励起子系の最低許容励起子の包絡関数の広がり (励起子半径) は小さく、原点で大きな値を持つので (図 2-6)、非常に大きい振動子強度を示す [10] (図 2-7)。

バンド間遷移による吸収係数の Coulomb 相互作用を考慮した場合と、考慮しない場合の比を Sommerfeld factor と呼ぶが、これは三次元、ないし二次元系では常に 1 より大きく、すなわち Coulomb 相互作用を考慮するとバンド間吸収は増大する (このため Sommerfeld factor は Coulomb enhancement factor とも呼ばれる) [38]。しかし、一次元系の場合 Sommerfeld factor は常に 1 より小さい事が示されている [9]。特にバンド端では Sommerfeld factor はカットオフ長によらず 0 であり、square-root singularity による吸収の発散は消失する (図 2-8)。

従って、Coulomb 相互作用を考慮しない場合の吸収スペクトルには、square-root singularity により基礎吸収端 (バンド端 E_g) にピークが生じるが、Coulomb 相互作用を考慮するとこのピークは消失し、かわって最低許容励起子によるピークがバンド端より束縛エネルギー E_b の分低エネルギー側に生じるようになる (図 2-9)。

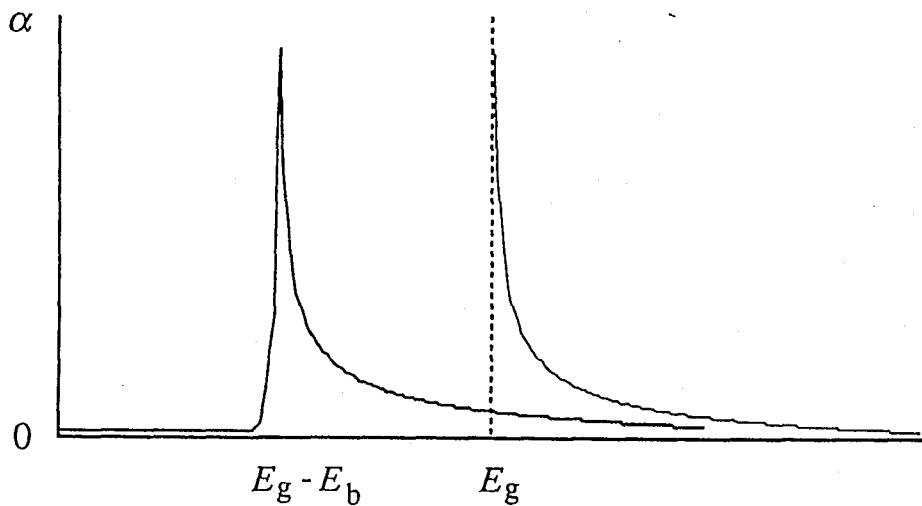
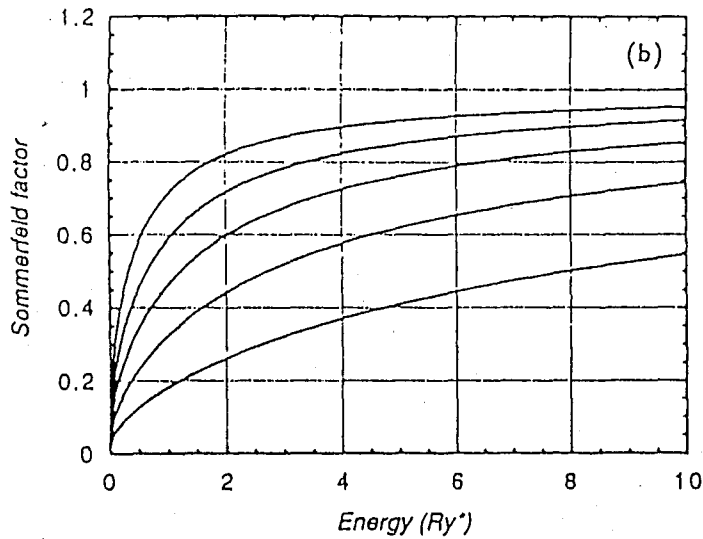
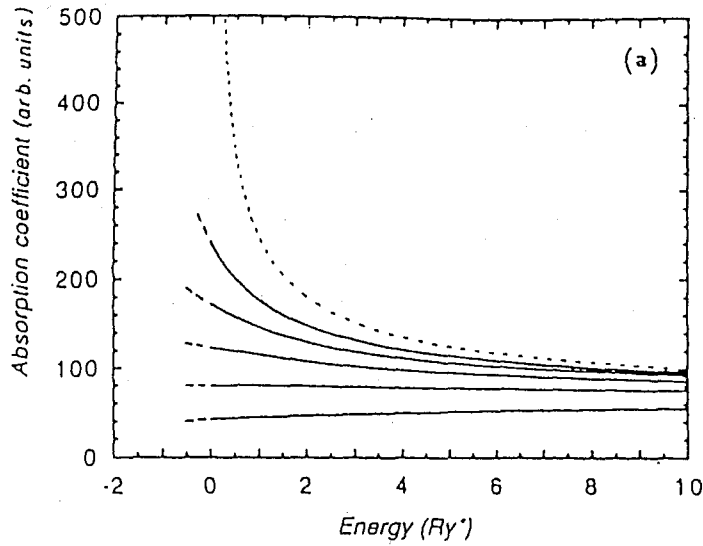


図 2-8 様々なカットオフ長における (a) バンド間遷移に対応する吸収スペクトルと (b) Sommerfeld factor [9]。横軸はバンド端を 0 に取っている。バンド端では常に Sommerfeld factor は 0 になり、square-root singularity は消失する。

図 2-9 一次元系の吸収スペクトルの模式図。Coulomb 相互作用を考慮しない場合 (細線) と考慮した場合 (太線)。

まとめ

本節では、Coulomb 相互作用を考慮した場合の、一次元電子系の特徴を簡単に述べてきた。以上をまとめると、

- 1) 励起子系が形成される。
- 2) 最低許容励起子は基底状態との振動子強度が非常に大きく、吸収端に大きなピークを形成する。
- 3) 基礎吸収端での発散 (square-root singularity) は消失し、バンド間遷移の振動子強度自体が非常に小さくなる。

2-4 *trans*-polyacetylene に関する概説

本節では、 $(\text{CH})_x$ 、特に *trans*- $(\text{CH})_x$ の低励起状態に関する研究と基本的な知識を概説する。

trans-polyacetylene の構造

$(\text{CH})_x$ は、炭素原子の sp^2 混成軌道のうちのひとつが側鎖である水素と結合し、残りの二つが両隣の炭素原子と結合した構造を持つ一次元鎖状高分子である。混成軌道

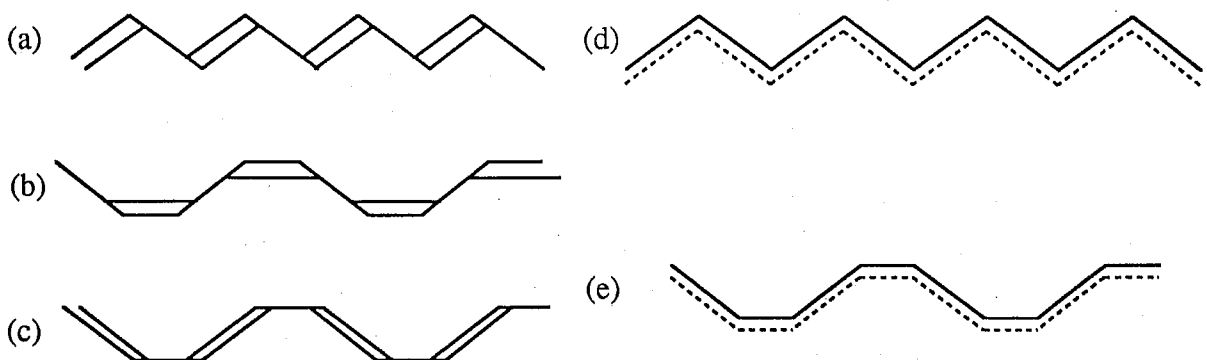


図 2-10 $(\text{CH})_x$ に可能な構造式。(a) *trans*- $(\text{CH})_x$ 、(b) *cis*- $(\text{CH})_x$ 。

を構成していない $C2p_z$ 軌道が π 共役系を構成していて、炭素原子一つにつき一つの π 電子を供給する、いわゆる half-filled の一次元電子 - 格子系を形成している [1]。

高分子主鎖上での CH unit の配置の仕方、すなわち unit cell の取り方と cell 内での CH unit の配置から 5 種類の異性体が考えられるが、実際に確認されているのは *trans-transoid* 型と *cis-transoid* 型の 2 種類のみであり、それぞれ $trans-(CH)_x$, $cis-(CH)_x$ と呼ばれる (図 2-10)。

$trans-(CH)_x$ では結合交替 (結合の長短) のパターンの異なる二種類の相 (通常 A 相、B 相と呼ばれる) が存在し、エネルギー的に縮退している。このことから $trans-(CH)_x$ は縮退系と呼ばれる。 $cis-(CH)_x$ すなわち *cis-transoid* 型では結合交替のパターンの異なる構造は異性体 *trans-cisoid* 型 (図 2-10 (c)) であり、縮退はしておらず、非縮退系と呼ばれる。ほとんど全ての共役系高分子は、この非縮退系に属する。

結合交替が生じる原因は、正確には判明していないが、Peierls 不安定性のためと考えられており、 π 共役系を構成する π, π^* 軌道からなるバンドにギャップが開いて半導体になっている。 $trans-(CH)_x$ の吸収スペクトルは吸収端が約 1.4 eV で、約 1.8~2.0 eV を頂点にした非常に幅の広い、構造のない単一のピークとして観測される (図 2-11) [1, 11]。

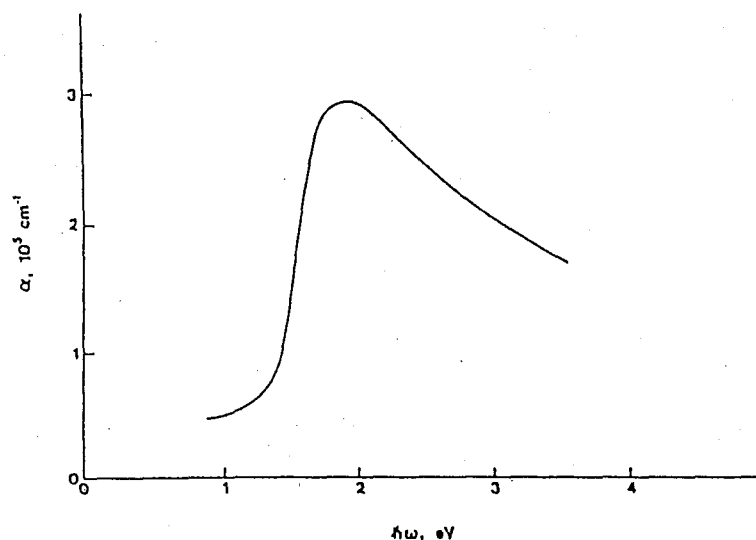


図 2-11 $trans-(CH)_x$ の吸収スペクトル [11]。

$trans-(CH)_x$ は点群 C_{2h} に属し、価電子帯、伝導帯を構成する π, π^* 軌道は a_g ないし b_g 対称である。従って $\pi-\pi^*$ 遷移のみを考える場合、系の対称性は A_g ないし B_u のみであり、基底状態は A_g 対称なので吸収スペクトルに観測されるのは B_u 状態のみである。

Shirakawa 法に代表される高濃度、室温熟成 $Al(Et)_3-Ti(O-n-Bu)_4$ 触媒を用いる重合法によって得られる $(CH)_x$ 試料膜は fibril と呼ばれる直径約 200 ~ 300 Å 程度の微小繊維が複雑に絡まって形成されている [39]。また、高分子試料としては結晶化度が ~80 % と非常に高い事が知られている [40]。不溶不融のため分子量分布は定かではないが、放射性同位体を用いた数平均重合度 \overline{M}_n 測定によると数万 ~ 十数万程度の値が得られている [41]。

Su, Schrieffer, Heeger モデルと soliton

$trans-(CH)_x$ は一番単純な構造をした共役系高分子である。そのため、一次元電子系の理論的な理解に対する実験的な裏付けの得られるモデル物質として注目を集めた。特に、1979 年に Su, Schrieffer, Heeger (SSH) によって $trans-(CH)_x$ における soliton の存在とその物性が予測されて以来 [5]、 $trans-(CH)_x$ における電子系の研究の大部分は soliton の研究に集中した。

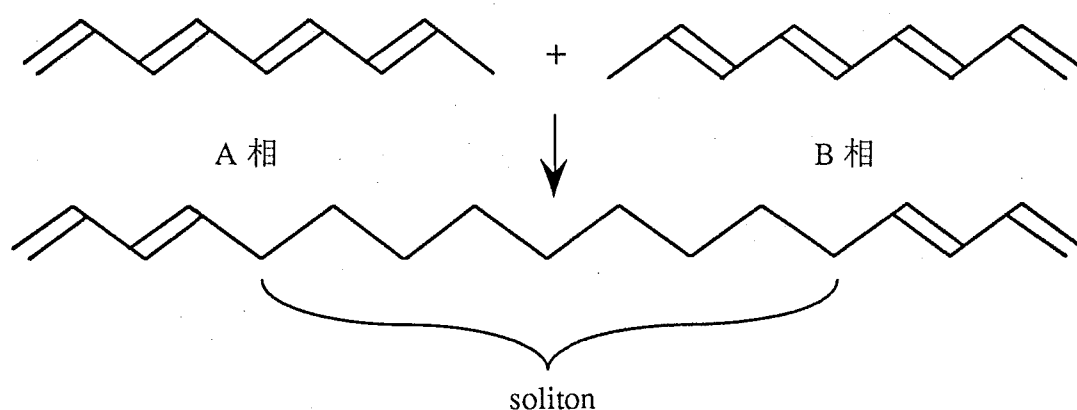


図 2-12 $trans-(CH)_x$ の soliton (縮退した基底状態 (A, B 相) の境界)。soliton 部分の格子は歪み、その歪みに局在した soliton 準位をギャップ中央に形成する。

soliton というのは、孤立波 (solitary wave) つまり運動によって形状が変化しない波束を量子化したものであり、水の表面波の Korteweg-de Vries (KdV) 方程式や磁性体の磁壁の sine Gordon 方程式等の特殊解として知られている [42]。trans-(CH)_x の場合、縮退した異なる基底状態の境界 (A, B 相、図 2-12) の形状は当然並進不変であり、SSH モデルによるとこの境界は soliton 解を持つ ϕ^4 系に属し、局在した電子準位 (soliton 準位) を伴うため、この局在状態は trans-(CH)_x 中の soliton であると言われている。以後、この trans-(CH)_x の soliton を単に soliton と記す。

SSH Hamiltonian は、

$$H = - \sum_{n\sigma} (t_{n+1, n} c_{n+1, \sigma}^\dagger c_{n, \sigma} + \text{H.c.}) + \sum_n \frac{1}{2} K (u_{n+1} - u_n)^2 + \sum_n \frac{1}{2} M \dot{u}_n^2 \quad (2-28)$$

ここで、 K は site 間のばね定数、 M は CH unit の質量、 n, σ は site, spin index、 u_n は結合交替のない状態からの CH unit の変位である [5]。 $t_{n+1, n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$ は隣接 site 間の transfer で u_n に依存する。SSH モデルは離散的なモデルであり数学的取り扱いが難しく、その解析は数値計算に多くを頼っている。一方、数学的な取り扱いの簡単な連続体近似が Takayama, Lin-liu, Maki (TLM) によって行われており [6]、soliton の挙動等について様々な研究がなされている。連続体近似が有効である理由は、格子変形が格子点間隔 d に比べて比較的大きな範囲で緩やかに生じるためである (soliton に伴う格子変形の場合、境界の半幅 $l \sim 7d$ 。 $d \sim 1.2 \text{ \AA}$ は結合交替のない場合の格子間隔)。

通常の三次元系の無機半導体の場合、バンドギャップが開く原因は個々の構成原子の軌道のエネルギーの差である。例えば、NaCl の場合、価電子帯は主に Cl3p 軌道から、伝導帯は主に Na3s 軌道から形成されるバンドであり、Cl3p 軌道と Na3s 軌道のエネルギー差がギャップエネルギーの大部分を決定する。格子の状態とバンドギャップの成因が別なので、格子が変形しても価電子帯、伝導帯の組み替えは起こらない。

trans-(CH)_x は縮退一次元系であり、SSH モデルにおいてギャップが開く原因は純粋に格子変形による transfer 積分の変調 $-\alpha(u_{n+1} - u_n)$ である。従って、格子が変形す

ると価電子帯、伝導帯の組み替えが生じる。このような事は三次元系や非縮退一次元系等、格子変形以外にギャップの開く原因を持つ系では起こりえず、縮退一次元系に特徴的な現象であり、SSH モデルによりたくみに記述されている。

SSH/TLM モデルは本研究の対象である $trans-(CH)_x$ の低励起状態に関して以下のような予測をする [4~6]。

系が完全に二量体化している場合、 $u_n = \pm(-1)^n u_0$ (複号は縮退した A, B 相に対応) u_0 は定数となり、バンドギャップ $E_g = 2\Delta = 4cu_0 \sim 1.4 \text{ eV}$ の直接型のバンド構造を取る。

電子 - 正孔対励起後、格子緩和に伴って価電子帯、伝導帯の組み替えが生じ、それぞれから 1 準位分の状態がギャップ中央へ移って soliton - antisoliton 対状態を形成し、最終的には自由な soliton と antisoliton へ緩和する [4, 43]。

また、soliton に対して、

- ・ 数格子点程度に広がっている ($E_g = 1.4 \text{ eV}$ の時、 $l \sim 7d$) 。
- ・ 小さな有効質量 ($M_s \sim 6m$ 。 m は電子質量) を持ち、並進運動の活性化エネルギーは $\sim 0.002 \text{ eV}$ と非常に小さい。
- ・ soliton に局在した準位 (soliton 準位) の占有数が 1 (spin 1/2) の時に電氣的に中性になる (neutral soliton) 。同様に 0, 2 (spin 0) の時に正、負にそれぞれ帯電する (charged soliton) 。
- ・ soliton 対の生成エネルギー $2E_s$ は E_g より小さい ($\Delta = 0.7 \text{ eV}$ の時 TLM モデルで $2E_s = 4\Delta/\pi \sim 0.89 \text{ eV}$) 。
- ・ 励起電子 - 正孔対から charged soliton への緩和は $\sim 0.1 \text{ ps}$ と非常に早い [44]。

といった特徴が予測された [5, 6]。実験的にも

- ・ g 因子が ~ 2.0023 程度の spin 1/2 の neutral Curie spin 種が [45]、一次元的に高速

で運動している [46, 47]。

- ・ この spin 種の空間的な広がり $l = 7d \sim 11d$ 程度である [48, 49]。

といった事が、電子常磁性共鳴 (EPR) や電子 - 核二重共鳴 (ENDOR) によって観測され、neutral soliton であると考えられている。また、

- ・ わずかなドーピング [50, 51] や光励起 [52] によって spin 数、磁気感受率が変化しない。
- ・ 光電流励起スペクトルは吸収端以下から立ち上がる [53, 54]。
- ・ 光励起発光を示さない [54]。
- ・ 過渡光電流 [55] や soliton 準位の光誘起吸収 [56, 57] の立ち上がりが数 ps 以下である。

といった実験が報告され、ドーピングや光励起によって charged soliton が生じている事が確認されている。

このように SSH モデルは soliton の性質と実験結果を非常にうまく説明したため、現在でも $trans-(CH)_x$ の光・電子物性を記述する基本的なモデルとして広く受け入れられている。

trans-polyactylene における電子間 Coulomb 相互作用

SSH/TLM モデルは電子間 Coulomb 相互作用を含まないが、これを含めるとどうなるかという問題も検討されている。その結論の多くは、かなり相互作用が大きくても低次の摂動でよい近似ができ、SSH/TLM モデルの枠内で十分な議論が可能である、というものである [58~60]。

電子間 Coulomb 相互作用を考慮しない場合、charged, neutral にかかわらず soliton はギャップ中央に局在準位を形成するが、摂動の枠内で電子間 Coulomb 相互作用を考慮するとギャップ中央からずれてくる事が予測されている [60]。実際、charged soliton 準位の光誘起吸収は約 0.45 eV に観測されており、ギャップ中央には存在しない [61,

62]。また、neutral soliton の spin 密度分布は、相互作用を考慮しないと負の spin 密度を持たない (spin 密度の符号は交替しない) が [5]、考慮すると負の spin 密度が生じる事が予測されており [63]、ENDOR [48] や三重共鳴 (TRIPLE) [64] によって実証されている。

一方で、octatetraene, $H-(CH=CH)_4-H$ 等の低分子 polyene [65~67]、つまり短い $(CH)_x$ 鎖からの類推により、*trans*- $(CH)_x$ でも電子間 Coulomb 相互作用の効果は大きいと考えるグループも存在する [68, 69]。

共役系高分子の一種である PDA や PS では、最低励起状態は励起子であり、系の一次元性を反映して吸収スペクトルには吸収端に大きなピークが観測される (図 2-13) [18~21]。これは、電子間 Coulomb 相互作用がこれらの共役系高分子の低励起状

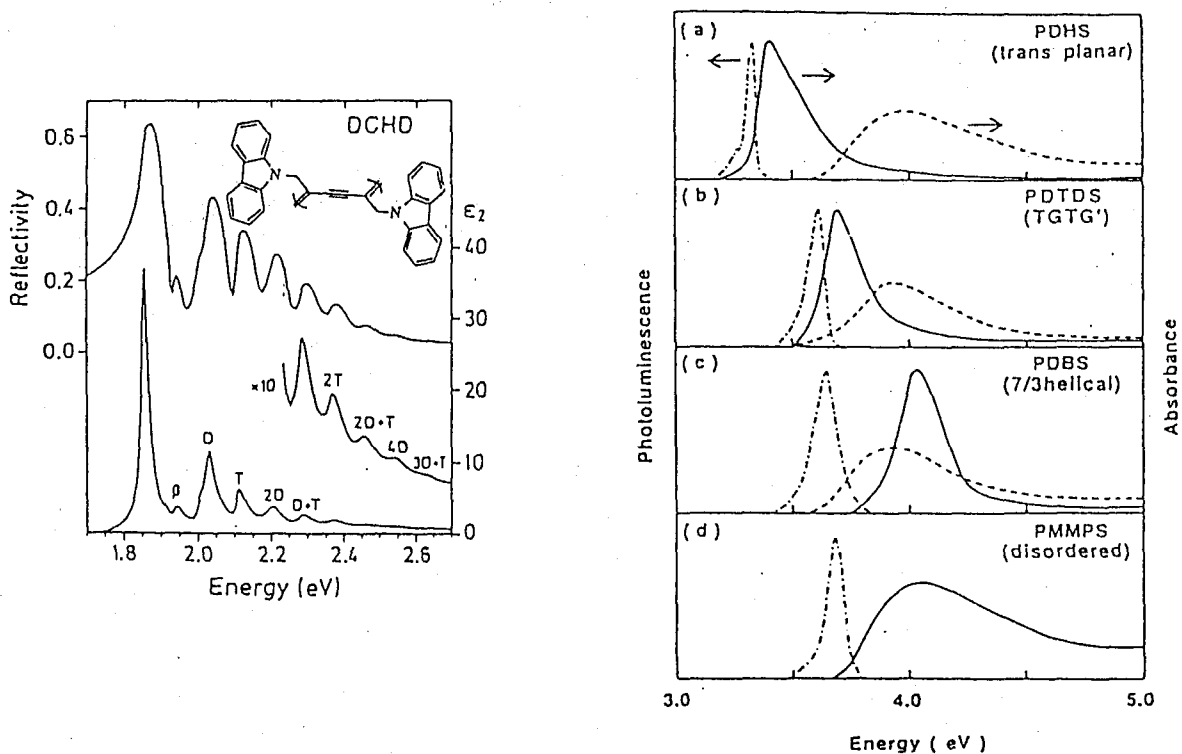


図 2-13 (左) PDA-DCHD の反射率 (上) と誘電率の虚数部 (下) [20]、(右) 上から $[Si(n-C_6H_{13})_2]_n$ (PDHS), $[Si(n-C_{14}H_{29})_2]_n$ (PDTDS), $[Si(n-C_4H_9)_2]_n$ (PDBS), $[Si(CH_3)(n-C_3H_7)]_n$ (PMMPS) の吸収 (実線) [21]。

態に対して大きな影響を及ぼしている事を示している。polydihexylsilane (PDHS), $[\text{Si}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2]_n$ に至っては、光第三次高調波発生 (THG)、電場変調吸収 (EA)、電場誘起光第二次高調波発生 (EFISHG) といった種々の非線形光学スペクトルにおいて、高次励起子まで考慮したモデル計算と実測が非常に良い一致を見せている [21, 70~72]。

Abe は一次元 Peierls 絶縁体での励起子効果の計算の中で、*trans*-(CH)_x においても吸収端近傍で励起子が生成している可能性を示唆している [10]。しかし、*trans*-(CH)_x の吸収スペクトルは PDA や PS とは大きく異なり、幅広な単一のピークであるため (p.20 図 2-11)、電子間 Coulomb 相互作用は弱く、励起子はバンド端直下に存在し、何らかの原因で励起子吸収が基礎吸収端とスムーズにつながり、単一の幅広なピークを形成していると記している。

Kubo *et al.* は *trans*-(CH)_x 試料をなるべく大気にさらさないよう注意深く取り扱った結果、透明域から約 1.6 eV 程度までは光電流が生じない事を報告している [24]。また、高電場印加によって吸収端近傍から ~2.0 eV の光電流に、それより高エネルギー側の光電流に比較して著しい増大が認められる事から、吸収端では励起子が生成しており、バンド間遷移の始まりは 2.0 eV 以上であると結論している [26]。しかし、彼らも上述の Abe と同じく、励起子吸収とバンド間吸収が一つになって単一の幅広なピークを形成していると考えている。

Fink and Leising は *trans*-(CH)_x の電子線エネルギー損失スペクトル (EELS) の運動量依存性を測定し、1.4 eV の吸収端は運動量に依存しない事、PDA でも同様の運動量に依存しない吸収端が観測されている事等から、励起子が生成していると結論している [73]。他にもいくつかのグループがバンド端において励起子が生成している、ないしその可能性があるかと報告している [22, 23, 43]。

trans-(CH)_x は、polyene と呼ばれる短い (CH=CH)_n 鎖を長くしていった極限とも捉える事ができる。polyene の励起状態は、古くは色素における共役系による着色といった問題として研究されてきた [74]。例えば、二重結合数 $n \geq 4$ の *all-trans*-polyene は 1^1B_u 状態への吸収が 0-0 遷移 (基底状態も励起状態も振動基底状態にある遷移) に最

大強度を持ち、その 0-0 遷移のエネルギーは n に対して $1/n$ の依存性を持つ事が理論でも実験でも確認されている [66, 74, 75]。これを単純に $n \rightarrow \infty$ に外挿すると $E_g \sim 2.3$ eV となり、*trans*-(CH)_x の実測には一致しない [75]。実際には $n > 10$ 程度で $1/n$ からはずれてくるので、簡単には外挿できないようである。

all-trans-polyene の低励起状態は、電子間 Coulomb 相互作用を考慮しない場合、低エネルギー側から B_u, A_g, B_u, \dots と交互に現われるが、配置間相互作用 (CI) として二電子励起状態まで取り入れると、 2^1A_g 状態が 1^1B_u 状態より低エネルギー側に来る事が計算されている [65~67]。実際に、 2^1A_g 状態が 1^1B_u 状態より低エネルギー側に存在し、そこから弱く発光する事が観測されており、polyene においては低励起状態に対して電子間 Coulomb 相互作用が重要であると広く認識されている [66]。

非常に長い polyene 系においても、電子間 Coulomb 相互作用の効果が大きいと最低許容 1^1B_u 励起子と最低禁制 2^1A_g 励起子の順番が逆転する事が理論的に予測されている [76]。PS ではこのような逆転はないとされているが、PDA では現在でも議論が続いている [77~79]。*trans*-(CH)_x では、吸収端近傍を励起すると、polyene のように弱く発光する事から [80~84]、吸収端より低エネルギー側に 2^1A_g 準位が存在するという報告もある [83, 84]。しかし、発光自体が SSH/TLM モデルに反しており [54]、あまり議論もされていないというのが現状である。

以上のように、*trans*-(CH)_x においても励起子が存在するという報告が、若干ではあるがされている。しかし、SSH/TLM モデルが広く浸透しているためか、あまり活発な議論はなされていない。また、励起子描像が確立している PDA や PS とは、あまりに異なった吸収スペクトルを示す事、また縮退系という事もあってやはり *trans*-(CH)_x は特別だという認識が広くあるようである。

trans-polyacetylene の光吸収スペクトル

実際の *trans*-(CH)_x の吸収スペクトルは吸収端が約 1.4 eV で、約 1.8~2.0 eV を頂点にした非常に幅の広い、構造のない単一のピークとして観測される (p. 20 図 2-11) [1]。作製法の異なる数種類の試料膜が、どれも似たようなスペクトルを示す事から、これが *trans*-(CH)_x 本来の吸収であると考えられている。

SSH/TLM モデルは電子間 Coulomb 相互作用を含まないので、格子変形を伴わない最低励起はバンド間遷移である [5, 6]。従って、square-root singularity のため、吸収スペクトルは基礎吸収端において発散すると予測されるが、実測と矛盾する。以下に、この矛盾を回避するための代表的な説明を二つ紹介する。

$trans-(CH)_x$ 試料自体は一次元鎖が三次元的にパッキングしているので、一次元鎖に垂直な方向にも小さな transfer t_{\perp} が存在し、完全な一次元系にはなっていないはずである（これを称して擬一次元系と呼ぶ場合がある）。 t_{\perp} を考慮すれば系は三次元系になるので、square-root singularity は消失する [11, 12]。単純な計算によると、 t_{\perp} が小さい場合、結合状態密度のピークは直接ギャップ 2Δ から垂直方向のバンド幅 $W_{\perp} = 4t_{\perp}$ 程度高エネルギー側にずれるとともに、低エネルギー側にも間接遷移による吸収が $2\Delta - W_{\perp}$ から現われる事が期待される（図 2-14）。Moses *et al.* は吸収スペクトルの

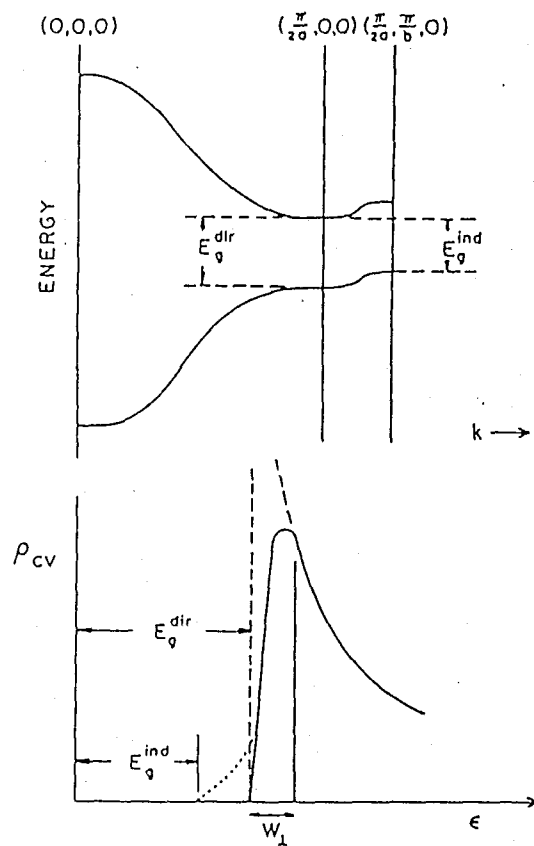


図 2-14 (上) t_{\perp} を考慮した場合のバンド図と (下) 結合状態密度 [11]。

圧力依存性を測定し [12]、

- ・ 吸収端が 13 kBar で 0.17 eV ほど低エネルギー側にシフトする。
- ・ 圧力を大きくすると、吸収ピークの高さが減じ、吸収端がブロードニングする。

以上の結果を圧力印加による t_1 の増加の結果と考え、 $W_1 \sim 0.3$ eV という値を得ている。

t_1 は高分子鎖の結晶中でのパッキング、すなわち結晶系が決定されれば一意に決定されるため、幅広な吸収スペクトルは *trans*-(CH)_x 結晶固有の現象と結論される。

もう一つの説明は、charged soliton 対が直接光励起するというモデルである [15~17]。完全に二量体化している基底状態に比べ soliton 対が存在している状態では格子が変形しており、Frank-Condon 近似の範囲内では直接光励起は生じないと考えられる。しかし、格子が揺らいでいて、soliton 対が存在するような格子変形が基底状態でも存在すると考えれば、遷移確率は小さいけれど 0 にはならず、soliton 対の直接光励起は生じるという考えである [15~17]。実際、この基底状態の格子揺らぎは、

- ・ 基底状態にも soliton 対が存在するような変形が生じる。
- ・ 結合交替（バンドギャップ）の大きさは、揺らぎを考慮すると小さくなる。

といった効果を示す事が、Monte Carlo 法によって計算されている [14]。実際 *trans*-(CH)_x の光電流励起スペクトルは吸収端より低エネルギー側から立ち上がる事が報告されており、charged soliton 対の直接光励起が原因と考えられている [53, 54]。

その後、SSH/TLM モデルにこの格子揺らぎによる soliton 対の直接光励起を考慮した吸収スペクトル形状が計算されており、その結果は実測の光電流励起スペクトルや吸収スペクトルを再現している（図 2-15）。Hagler and Heeger は基底状態と soliton 対励起状態の格子系のオーバーラップに Gaussian を仮定した結果、 π - π^* 励起の積分強度の約 25% が直接 soliton 対励起によるものであると結論している [17]。

系が十分大きければ、格子の揺らぎのスペクトルは系の大きさに依存せず、系に

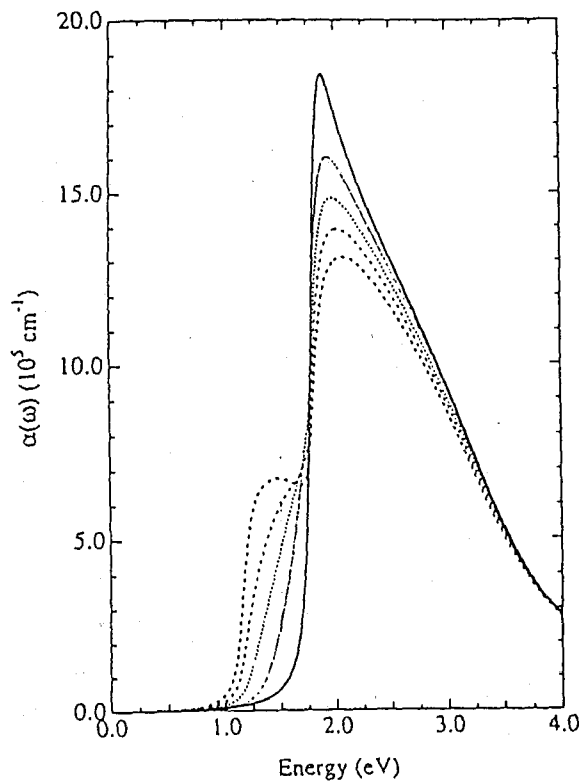


図 2-15 SSH モデルに soliton 対の直接光励起を考慮した計算による吸収スペクトル [17]。点線はそれぞれ soliton 対の寄与の程度が異なる場合に対応。実線は寄与がない場合。

固有のものと考えられる。従って、このモデルでも吸収スペクトルのブロードニングは $trans-(CH)_x$ 結晶固有の現象と結論される。その他の説明でも、やはりスペクトルのブロードニングの原因は一次元鎖固有のものと考えているものが多い。

一方、吸収スペクトル形状は $trans-(CH)_x$ 固有ではないとする考えも報告されている。

$trans-(CH)_x$ は高分子であり、その分子鎖長は当然分布を持つ。一本の分子鎖でも、途中で折れ曲がっていたりしては、そこで共役が切れてしまう。従って、共役長は分子鎖長より短く、幅の広い分布をしているものと考えられる。Brivio and Mulazzi は、吸収スペクトルは共役長分布によってブロードニングしていると考えた [85]。

この説明は、 $trans-(CH)_x$ の共鳴 Raman スペクトルの励起波長依存性を説明するために考案されたものである。 $trans-(CH)_x$ の共鳴 Raman スペクトルには、約 1100 cm^{-1} に C-C 伸縮と C-H 面内変角の混成モードが、約 1500 cm^{-1} に C=C 伸縮モードが強く観測されるが [86]、それぞれの Raman shift が励起波長を長くすると小さくなり、そのバンド幅も狭くなるのである (図 2-16) [87, 88]。長い polyene ほど吸収波長が長く

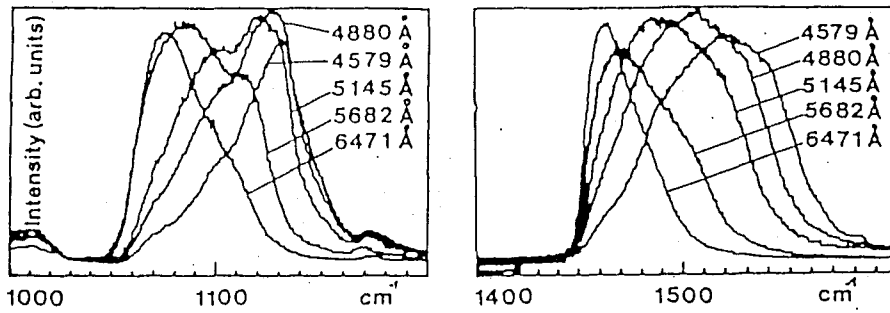


図 2-16 $trans-(CH)_x$ の共鳴 Raman スペクトルの励起波長依存性 [87]。

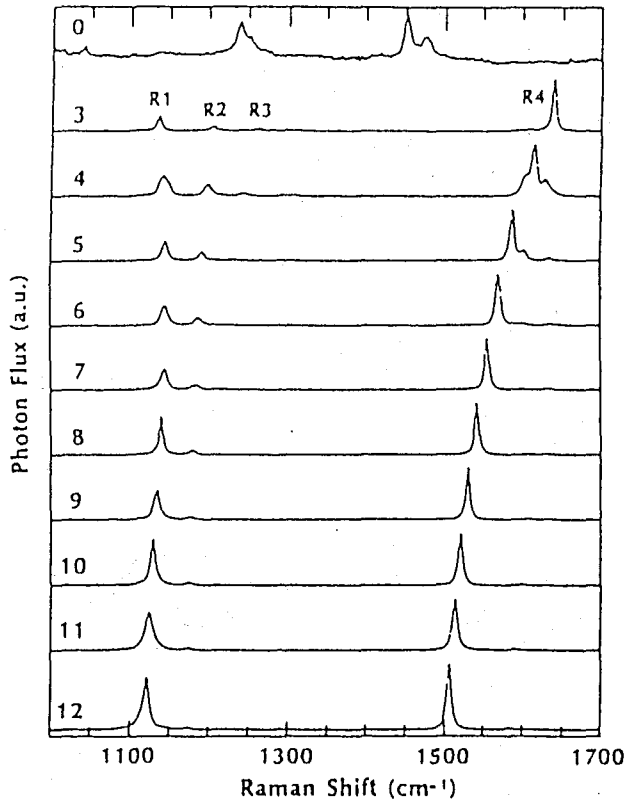


図2-17 末端を *t*-butyl 基でキャップした polyene の Raman スペクトル [92]。左の数字は二重結合数。

[89, 90] Raman shift も小さい事から (図 2-17) [91, 92]、励起波長によって励起される分子鎖の選択が生じていると考えたのである。従って、観測されている $trans-(CH)_x$ の吸収スペクトルは分子鎖そのものの性質ではなく、共役長分布を反映していると考えられ、観測される形状が固有であるとする前述の説明とは一線を画す。

実は、試料調整の際の熱処理条件によって、吸収スペクトルの形状が変化する事が報告されており (図 2-18) [28, 29]、この変化は観測されるスペクトル形状が固有

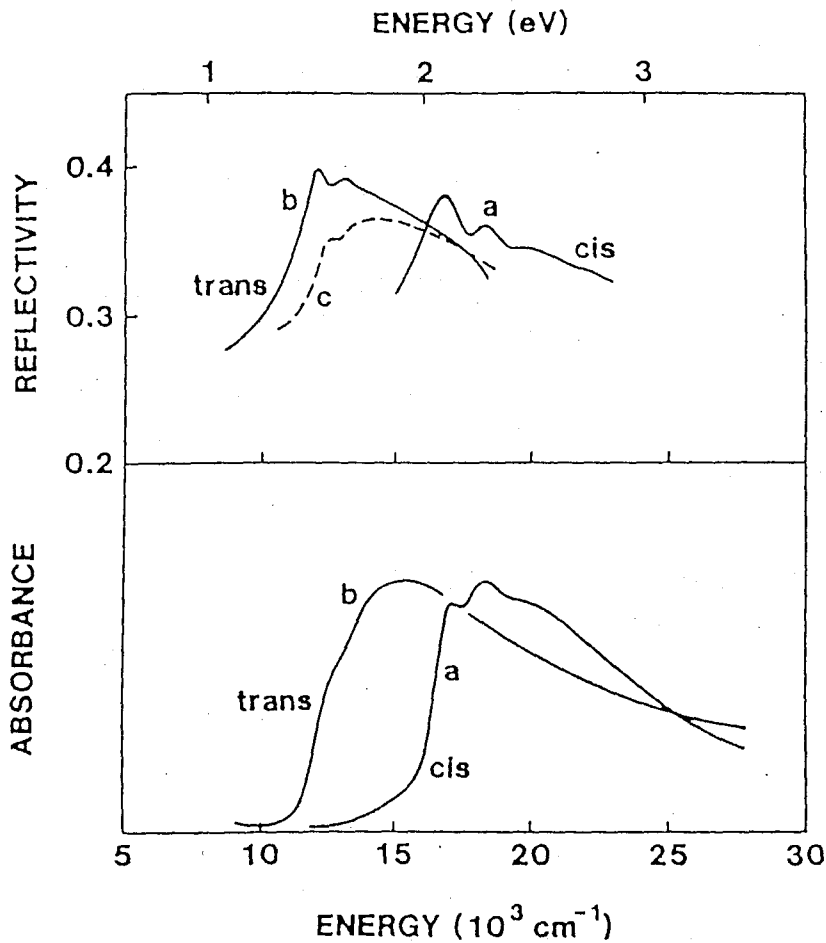


図 2-18 (上) (b) 170 °C 30 min, (c) 170 °C 3 h で熱処理した厚膜の反射スペクトル。
 (下) (b) 110 °C 24 h で熱処理した薄膜の吸収スペクトル [28]。過剰な熱処理によりスペクトルが幅広になり、振動構造が消えていく。

であると考えては説明できない。しかし、吸収スペクトル形状の熱処理条件依存性は、現在までほとんど議論されていない。共役長分布は存在しても、あくまで幅広な吸収スペクトルが $trans-(CH)_x$ 固有のものと考えられている。

本研究では第 3 章において、熱処理の試料に与える効果を考察し、第 4 章において吸収スペクトルの解釈を行う。

まとめ

1) $trans-(CH)_x$ は吸収端を約 1.4 eV に持つ半導体であり、その吸収スペクトルは約

1.8~2.0 eV に極大を持つ幅広で単一のピークである、と考えられている。

- 2) SSH/TLM モデルで予測されるような soliton が存在する。
- 3) 一般的には電子間 Coulomb 相互作用の効果は小さいと考えられているが、一方では吸収端での励起子の存在を示唆する報告も存在する。
- 4) 幅広なスペクトルは一次元系の単純な理論的予測とは一致しないが、様々な説明が与えられている。

$(\text{CH})_x$ は現在共役系高分子として知られる一群の物質の、いわば草分け的存在であり、この分野の牽引車でもあった。その $(\text{CH})_x$ の研究が盛んになってから現在まで、ほぼ四半世紀が経っているにもかかわらず、基本的な吸収スペクトルでさえ統一的な解釈は行われていない。

3 試料の作製と評価

3-1 緒言

1958年、Natta *et al.* による Ziegler-Natta 触媒を用いた acetylene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ の重合が報告され [93]、得られた黒色粉末が $\text{trans}-(\text{CH})_x$ である事が赤外分光により判明した [94]。しかしこの粉末は不溶不融であり、圧縮によりペレットにする以外は成型できず、物性測定は1974年、Ito *et al.* によって薄膜状試料の合成法 (Shirakawa 法) が報告されるまでは、なかなか進展しなかった [38]。その後、Pennsylvania 大学のグループにより、直流電気伝導率 (以下、導電率と略) がドーピングにより飛躍的に増大する事が報告され [95]、以来、合成化学系の研究者の興味は、いかに高導電率の試料を作製するかという問題に集中した [96]。この高導電率試料としての $(\text{CH})_x$ 研究は、一次元電子-格子系のモデルとしての $(\text{CH})_x$ 研究とともに、導電性高分子という一学問分野を開拓、牽引してきた。

Shirakawa 方等で用いられる $\text{Al}(\text{Et})_3\text{-Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ 触媒による acetylene の重合は三重結合が *cis* 開裂する事によって進行するため、成長する分子鎖は本来 *cis-transoid* 型である [94]。しかし、*cis-transoid* 型 (*cis-segment*) は *trans-transoid* 型 (*trans-segment*) に比べて熱的に不安定であるため、一部 *cis-trans* 異性化を起こし、重合直後 (*as-grown*) の段階では *cis-trans* 混在試料薄膜が得られる。高導電率試料を得るためには *cis-rich* な試料にドーピングした方が良い事が報告されており [97]、低温 (-78°C 程度) で重合する事によってほぼ *cis* 100% の薄膜を得る事が $(\text{CH})_x$ 合成の基本となった。

通常この *cis-rich* 試料膜を $120\sim 180^\circ\text{C}$ 程度で加熱処理して $\text{trans}-(\text{CH})_x$ 試料を得る [27]。赤外分光や Raman 分光によって加熱処理後の試料が *trans-transoid* 型である事が明らかになっているが [94]、不溶不融のため簡単に分子量分布等を測定するわけにもいかず、高分子試料としての基本的性質にあまり注意が払われてこなかった。そのため、合成の基本であるドーピング後高導電率の試料が良い試料であるという考えが、現在でも受け入れられている。つまり共役が十分発達しているからドーピング後に高導電率を示すのであって、そのような試料こそ十分長い共役鎖の性質を反映していると考え

えられている。

単結晶試料であるなら欠陥密度の大小と荷電担体の移動度を結び付けて考える事ができるが、*trans*-(CH)_x 試料は単結晶ではなく「結晶」中の移動度は巨視的な物理量である導電率と単純には対応しない。*trans*-(CH)_x は非常に大きな異方性を持った高分子であり、また fibril という高次構造を持つため [39]、導電率は主に分子鎖間や fibril 間のホッピング、ドーパント - 分子鎖相互作用等の特性によって決定されていると考えられる [96]。実際、ドーピングして 10⁴ S·cm⁻¹ 以上を示す高導電率試料は、一般的に嵩密度が結晶の理論値に迫るほど高く fibril も太い (as-grown の段階で fibril 構造を示さないものもある)。また microfibril と呼ばれる直径数 nm の fibril 間を架橋するような構造が発達している事が報告されている [96]。これらの報告は巨視的な導電率に fibril 間ホッピングの寄与が大きい事を示していると考えられる。ドーピングして高導電率試料となる事と、欠陥等によって分子鎖の共役の発達が妨げられていない事とは単純には対応しない。

本研究の目的は一次元電子 - 格子系のモデルとしてよく取り上げられる *trans*-(CH)_x の低励起状態を解明する事である。そのために最低限要求される条件は、共役長が十分長く、その分布幅が狭い事と、不純物等、欠陥が少ない事である。ここで言う欠陥は共役に影響を与えるような微視的な欠陥の事である。本来は、これに単結晶である事を加えたいところだが、高分子試料では例外的なものを除けば単結晶の作製は一般的に不可能である。十分に長い一本の分子鎖、その結晶の性質が十分反映されていると考えられる試料が「質の良い」理想の試料である。

重合直後 (as-grown) の *cis-trans* 混在試料の吸収・反射スペクトルには *cis*-segment による明瞭な振動構造が約 2.1 eV から、*trans*-segment からのそれが約 1.5 eV から観測されるが、熱処理後には約 1.8~2.0 eV を頂点にした非常に幅の広い、構造のない単一のピークのみが観測されるようになる [1]。この原因についてはいくつかの考察がされている事を 2-4 節に紹介した。その大部分が、この吸収スペクトルが *trans*-(CH)_x 固有のものであると考えているが [11~17]、Eckhardt [28] と Kubo *et al.* [29] はスペクトル形状が熱処理条件に依存する事、条件によっては as-grown で見られた振動構造が熱処理後も観測できる事を示した。熱処理により試料に新たに導入された

欠陥が共役長分布を広げるために、吸収スペクトルが構造のない単一のピークとして観測されていると彼らは結論している。

熱処理によって導入される欠陥が原因ならば、as-grown の段階で *trans* 100 % の試料が作製できれば、すなわち直接 *trans*-(CH)_x が重合できれば欠陥導入による共役長分布の広がりには防ぐ事ができると考えられる。*trans*-(CH)_x の直接重合の方向としては、完全に新しい合成経路を開発するか、現在報告されている方法に改良を加えるかであるが、幸い alkylaluminum-alkoxytitanium 触媒は、条件によっては *trans* 率の高い as-grown 試料を生成する事が知られているので [27]、本章では、alkylaluminum-alkoxytitanium 触媒による *trans* 100 % 試料の作製条件の検討、実際に得られた試料の評価、及び熱処理の効果を考察する。

3-2 試料作製

以下に、本研究で用いた試料の一般的な重合方法を説明する。触媒用試薬、触媒組成 (Al/Ti 比)、熟成温度、熟成時間、重合時の acetylene 圧、重合温度、重合時間をパラメータとして条件を検討した。

器具の準備と洗浄

使用するガラス器具は、以下の手順で洗浄した。ただし、アルカリ洗浄液はガラスを腐食するため、すり合わせ部分には使用しない。

- 1) 触媒調整用のフラスコは、触媒の残渣を除くため、濃硫酸を満たしておく。
- 2) NaOH 水溶液 (pH 10 以上)、ないし Exitran MA 01 (MERCK) の 20 % 溶液をアルカリ洗浄液として準備する。
- 3) アルカリ洗浄液にて超音波洗浄を 15 分、蒸留水で濯いでもう一度 15 分行う。
- 4) 中性洗剤とブラシ、ないしスポンジを用いて洗浄し、蒸留水で濯ぐ。
- 5) 水蒸気洗浄を行う。この時ガラス壁面に結露しない事を確認する。結露した場合は再び 3) へ。

- 6) 蒸留水で濯ぎ、蒸留水に中性洗剤を数滴たらしたものを洗浄液にして超音波洗浄を 15 分、蒸留水で濯いでもう一度 15 分行う。
- 7) 水蒸気洗浄を行う。この時ガラス壁面に結露しない事を確認する。結露した場合は再び 6) へ。
- 8) 蒸留水で濯ぎ、蒸留水で超音波洗浄を 15 分、蒸留水で濯いでもう一度 15 分行う。
- 9) 最後に蒸留水で濯いで、乾燥器内で乾燥させる。

触媒の調整

今回、調整するのは $\text{Al}(\text{Et})_3\text{-Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ 触媒と $\text{Al}(\text{iso-Bu})_3\text{-Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ 触媒の二種類である。alkylaluminum は市販品（日本アルキルアルミ）をそのまま、 $\text{Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ は市販品（東京化成）を一回減圧蒸留して使用した。溶媒には silicone oil（Toshiba Silicone TSF-451-100）を用いた。alkylaluminum は空气中で容易に発火するので注意が必要である。

Al/Ti 比は、以下の数字を用いて計算し、必要な試薬量を決定した。一度に調整する触媒溶液の総量は数～数十 ml 程度とした。

表 3-1 試薬の分子量と密度

試薬	分子量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\text{Al}(\text{Et})_3$	114.2	0.832
$\text{Al}(\text{iso-Bu})_3$	198.8	0.788
$\text{Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$	340.3	0.998

以下に示す触媒調整の工程は全て大気中に設置した真空ライン、及び Ar ガスラインを用いて行われた。使用する Ar ガスの純度は 99.9995 % の高純度品である。

- 1) フラスコに silicone oil を適量取る。
- 2) 脱水、脱気のため 12 h 以上油回転ポンプで 10^{-1} Pa 程度に真空引きする。
- 3) alkylaluminum の発火を防ぐため、フラスコに Ar ガスを流す（調整終了まで流

し続ける)。

- 4) alkylaluminum を適量とり、silcone oil に一滴ずつ滴下する。
- 5) フラスコを水浴につける。次の反応が発熱反応であり、突沸等の防止のためである。
- 6) $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ を適量とり、一滴ずつ滴下する。この段階で溶液は Al/Ti 比により濃緑色から黒に近い赤褐色を示す。
- 7) 油回転ポンプで 10^{-1} Pa 程度に真空引きする。粘度が高いため突沸に注意する必要がある。
- 8) 加熱を要する場合は Ar ガスを流しながら油浴ないし湯浴を用いて、指示された温度、時間で触媒を熟成する。室温熟成の場合は、そのまま指示された時間油回転ポンプで 10^{-1} Pa 程度に真空引きする。
- 9) Ar ガスを流した場合、油回転ポンプで再度 10^{-1} Pa 程度に真空引きする。

触媒調整後、速やかに $(\text{CH})_x$ 試料合成を行った。

$(\text{CH})_x$ 試料の合成と洗浄

$(\text{CH})_x$ 試料の合成、洗浄及び保管は、高純度 Ar ガス雰囲気下のガス精製装置付きグローブボックス (美和製作所) 中で行った (図 3-1)。全ての作業は室温か、ないし油浴を用いて温度制御を行なった。

- 1) 調整した触媒を平底セパラブルフラスコ、ないしフラスコ内のガラス基板上に展開する。ガラス基板 (Matsumani Micro Slide Glass) は適当な大きさにカットして洗浄しておく。
- 2) 油拡散ポンプにより 10^{-2} Pa 程度まで触媒を真空引きする。
- 3) 真空コック V1, V2 を閉じ、真空ラインをポンプ、フラスコから切り離し、ラインに所定の圧力まで高純度 acetylene ガス (>99.999%, 高圧ガス工業) を導入する。
- 4) 真空コック V1 を開け、フラスコに acetylene を導入したところで、重合開始とする。

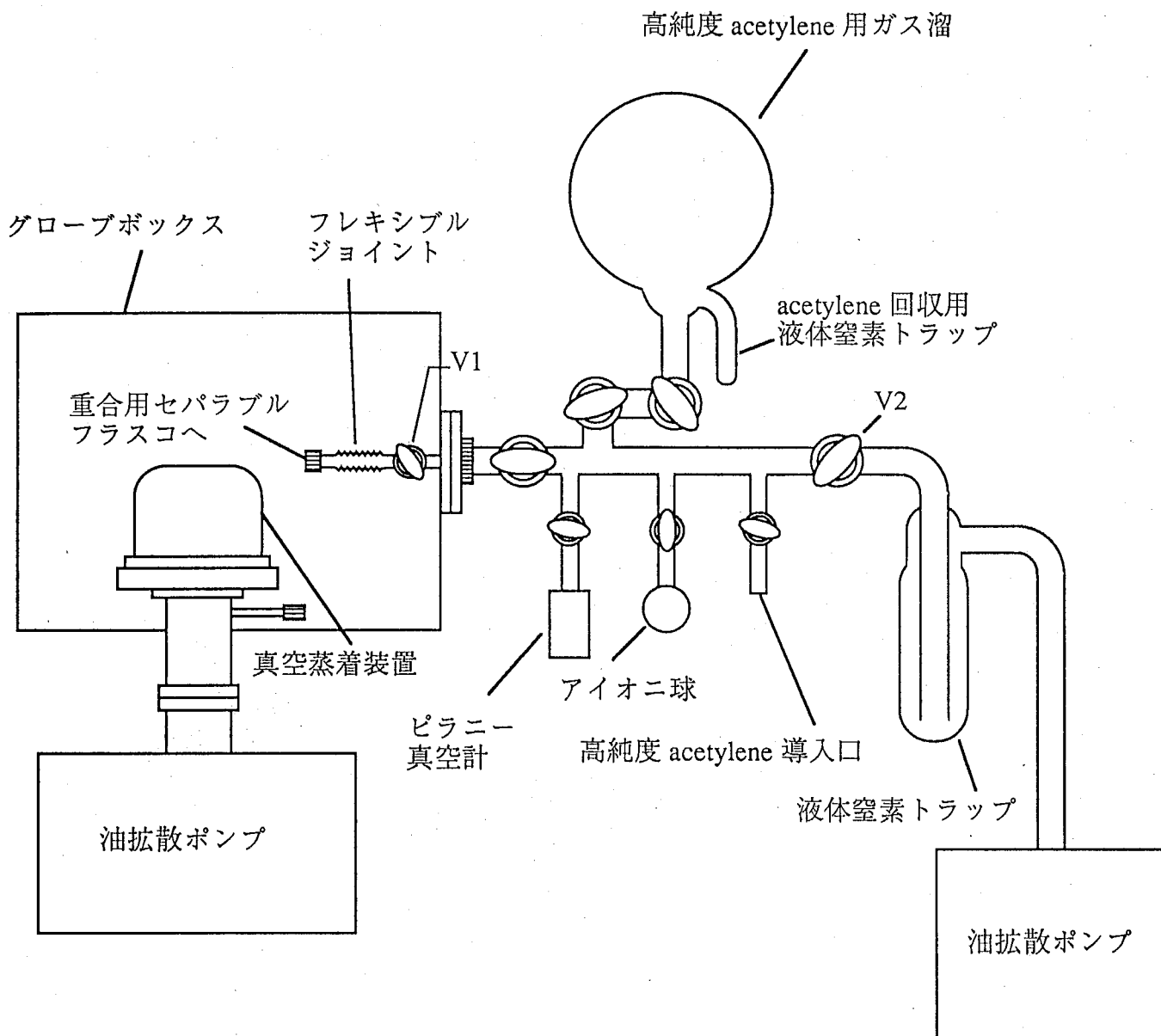


図 3-1 グローブボックスと重合用真空ラインの模式図。

- 5) 所定の時間が経過したところで、液体窒素トラップにより未反応の acetylene を回収し、重合を終了する。
- 6) 油拡散ポンプにより 10^{-2} Pa 程度まで真空引きする。
- 7) 生成した $(CH)_x$ 薄膜を取りだし、toluene (Aldrich 24,451-1) により洗浄する。洗浄は toluene 廃液が完全に無色になってから、さらに数回繰り返す。
- 8) 平底セパラブルフラスコに直接接触媒を展開したフリースタANDING膜の場合は toluene 中に、ガラス基板上に重合した場合はシャーレ中に、グローブボックス中で保管する。

さらに、必要な試料については、従来通り加熱処理による異性化を行った。

- 1) 試料をクライオスタットに装着し、油拡散ポンプで 10^{-4} Pa 程度まで真空引きする。
- 2) 真空引きをしながらヒーターにより約 170°C まで加熱する。
- 3) 1.5 eV における反射光強度が変化しなくなった時点で異性化終了とする。反射測定については 3-3-1 節を参照の事。

3-3 評価

試料の評価には、反射スペクトル、共鳴 Raman スペクトル、不対電子密度を用いた。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により試料膜の生成の様子を考察した。この節では、その目的と測定法について説明をする。

3-3-1 反射スペクトル測定

目的:

反射スペクトルは吸収スペクトルと同じく試料の誘電関数の分散を測定する手法であり、吸収スペクトルと同一の情報が得られる。また、as-grown 試料では *trans*-segment, *cis*-segment は、それぞれ約 $1.5, 2.1\text{ eV}$ から振動構造を示すため (図 3-2) [1]、試料中に *cis*-segment がどの程度存在するかの目安となる。

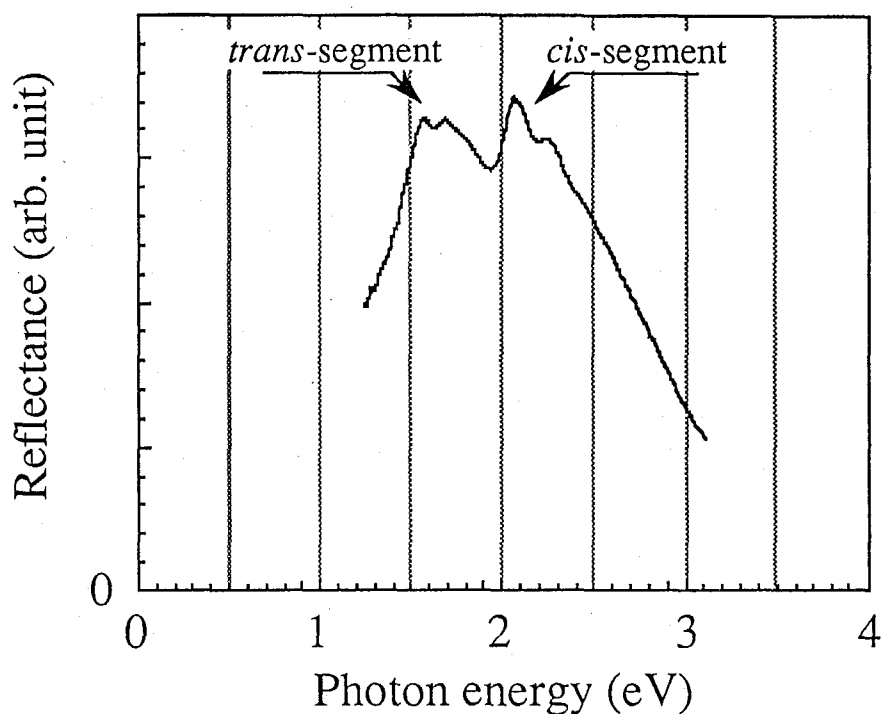


図 3-2 室温重合による as-grown 試料の反射スペクトル。trans-, cis-segment による振動構造が観測できる。

測定法：

試料はグローブボックス中でクライオスタットに装着した。フリースタンディング膜の場合は適当な大きさのガラス基板にはり付けて支持した。測定系を図 3-3 に示す。測定は全て室温である。

ハロゲンランプ（Ushio JC24V-150W）からの白色光を回折格子分光器（Nikon G-250）により単色化し、オプティカルチョッパー（Scitec Instruments Model 300）によりチョッピングした後、二枚の凹面鏡によって試料表面に入射した。回折格子は測定波長域によりブレイズ波長 500, 750, 1000, 2000 nm、刻線数 600, 300 lines·mm⁻¹ から適宜選択した。回折格子分光器を使用したので高次回折光遮断用のローパスのカラーフィルターを適宜使用した。反射光は凹面鏡により検出器に集光した。検出器には光電子増倍管（Hamamatsu R316-02, R1767）、Si フォトダイオード（Hamamatsu S2387-1010R）、PbS（Hamamatsu P4244）、Ge 検出器（Hamamatsu B3033-03）か

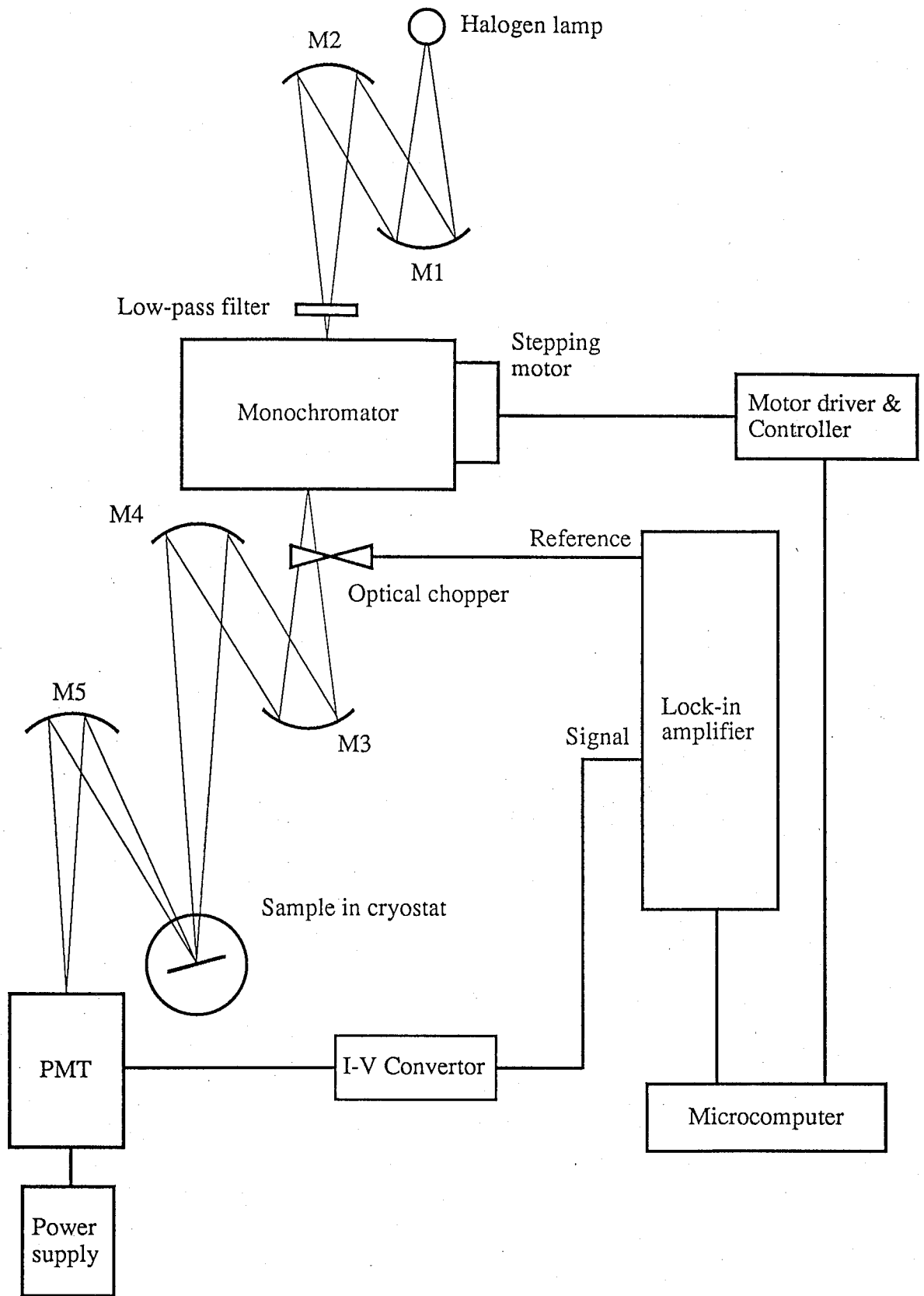


図 3-3 反射スペクトル測定系。M: ミラー

ら適宜選択した。電流出力のものは I-V 変換器 (NFLI-76) ないし適当な抵抗値の炭素抵抗により信号を電圧に変換した。lock-in アンプ (EG&G PARC Model 5210, NF 5610) によりオプティカルチョッパーからのリファレンス信号と同周波数の成分を lock-in 検出し、反射光の信号とした。同様の測定を測定範囲内で反射率がほぼ一定である Al 鏡 (真空蒸着により作製) に対しても行い、この信号で、反射光の信号を割算する事により、光源、分光器、検出系の波長依存性を補償し、試料の反射スペクトルとした。

3-3-2 共鳴 Raman 散乱測定

目的:

$trans-(CH)_x$ の共鳴 Raman スペクトルには C-C 伸縮と C-H 面内変角の混成モードと C=C 伸縮モードが、それぞれ 1100 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 付近に非常に強いピークとして観測される [86]。この二つのモードは励起波長を短くすると幅広になり、Raman shift も大きくなる事、また、それぞれのピークの高波数側に副ピークが観測される事が報告されている (p.31 図 2-16) [87, 88]。この共鳴 Raman スペクトルの励起波長依存性には、現在二種類の解釈がなされている。

一つは 2-4 節で紹介した共役長分布を反映しているとするもので、共役長が長いほど小さい Raman shift を示すというモデルである (conjugation length, CL, model) [85]。この場合、主ピークと副ピークは、それぞれ長い分子鎖、短い分子鎖に対応し、励起波長を短くすると短い分子鎖が共鳴できるようになるため副ピークが出現すると考えるのである。この場合、共役長分布は二つのピークを持つ bimodal であると考えられる。

もう一つは無次元電子-格子相互作用定数 λ が試料内で分布しており、共鳴 Raman スペクトルの励起波長依存性はその分布を反映しているとするものである (amplitude mode, AM, model) [98]。 λ とはバンドギャップ 2Δ と

$$2\Delta(\lambda) = W \exp\left(-\frac{1}{2\lambda}\right) \quad (3-1)$$

によって関係付けられるパラメータである [6]。AM モデルでは λ が小さく、つまりバンドギャップ 2Δ が小さくなるとともに Raman shift は小さくなる。主ピークを λ 分布のピーク、副ピークを共鳴条件 $\hbar\omega_L = 2\Delta(\lambda)$ によるピークと考える事により実験を説明している。ここで、 $\hbar\omega_L$ は励起光エネルギーである。

二つのモデルの決定的な違いは副ピークの起源である。しかし、どちらのモデルでも吸収端が低エネルギー側にある領域ほど小さい Raman shift を示し、主ピークの Raman shift はその分布の平均を反映していると考えている。AM モデルも CL モデルと同様 λ の分布の起源を欠陥や不均一性と考えているので [98]、どちらのモデルを考えても主ピークの Raman shift が小さい事と、欠陥や不均一性が少なく共役長が長い事とは相関があると考えられる。実際、 sp^3 欠陥導入（水素化）によって共役を短くした segmented *trans*-(CH)_x は欠陥導入前に比べ主ピークの Raman shift が高波数側に移動する事が報告されている [99]。従って、作製条件の異なる試料間で Raman shift を比較する事によって、「質の良さ」の議論が可能となる。

測定法：

試料は反射スペクトルで用いたものと同じものを使用した。グローブボックス中で密閉式の試料ホルダーに装着した。励起用光源には Ar⁺ レーザー（Coherent INNOVA 70）の 2.41 eV（514.5 nm）線と Ar⁺ レーザー（Spectra Physics Model 165）励起の cw Ti:Sapphire レーザー（Spectra Physics Model 3900）を 1.59 eV（782 nm）で発振させて使用した。測定は全て室温で、後方散乱配置を用いて行われた。

2.41 eV 励起の共鳴 Raman スペクトルは市販の Raman スペクトル測定装置（Jasco NR-1800 Laser Raman Spectrometer）により行った。分解能は約 3 cm⁻¹ であった。

cw Ti:Sapphire レーザー励起の場合に使用した光学系を図 3-4 に示す。cw Ti:Sapphire レーザーからの出力光には発振線の他に励起用 Ar⁺ レーザーのリーク光や Ti:Sapphire ロッドの蛍光が含まれるためプリズム式分光器（CARL ZEISS M4QIII）により除いて、試料表面に集光した。試料からの散乱光は二連回折格子分光器（Nikon P-250W）の入射スリット上に集光し、冷却した光電子増倍管（Hamamatsu R3236+C2761）とフォトンカウンティングシステム（Hamamatsu C3866+M3949）により検

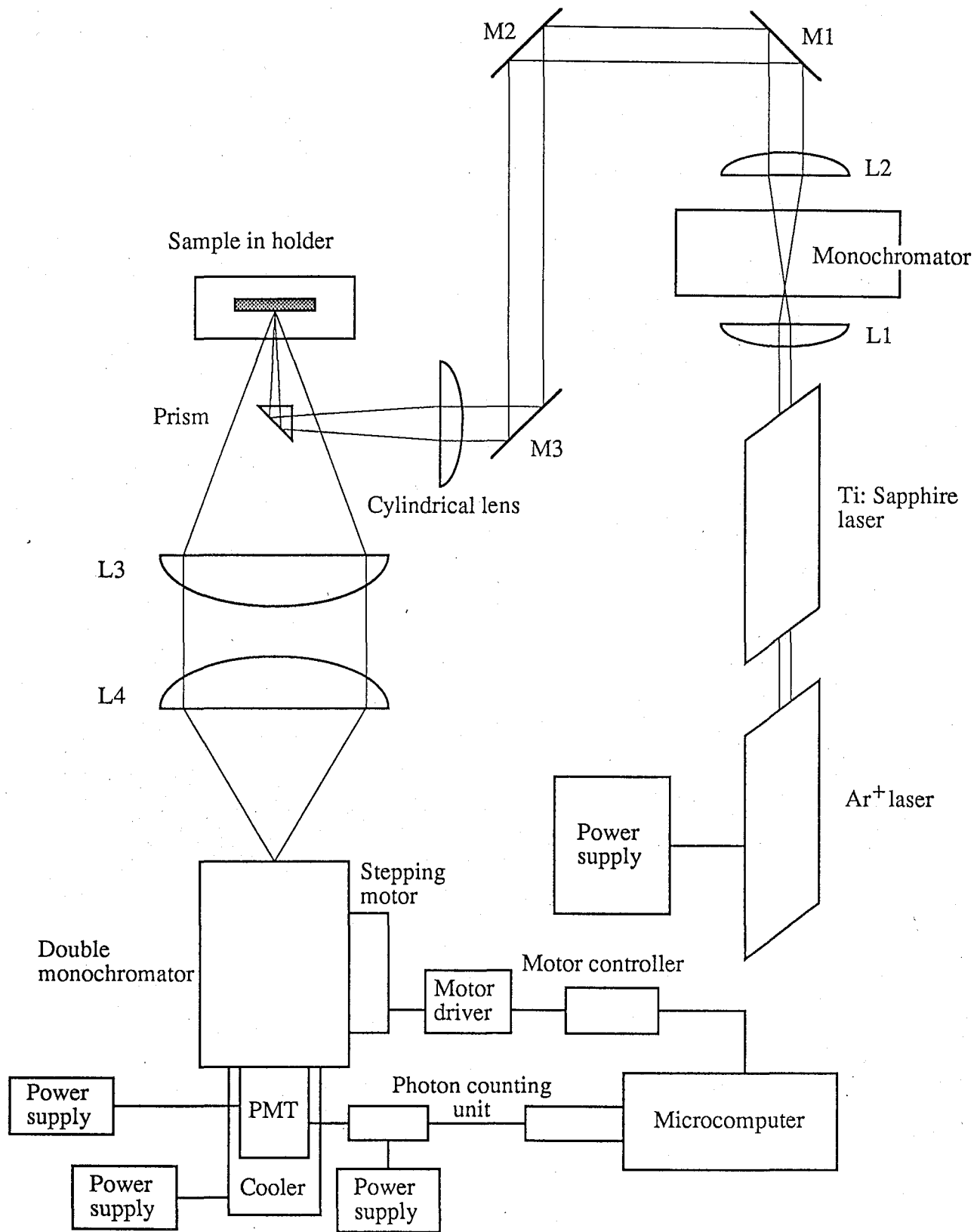


図 3-4 共鳴 Raman 散乱測定系。L: レンズ、M: ミラー

出した。分解能は約 3 cm^{-1} であった。

測定範囲が狭い（一つのピークに対し約 5 nm ）ため、分光器や検出系の感度分散の補償は行っていない。ただし、波長間隔一定で測定された信号を Raman shift を横軸に作図するため、波長の二乗に比例する係数をかけて補正した。

3-3-3 電子常磁性共鳴測定

目的：

trans-(CH)_x は g 因子 ~ 2.0023 付近に不対電子（neutral soliton）による単一の Lorentz 型の電子常磁性共鳴（EPR）吸収を示す [45~47]。as-grown の *cis*-rich 試料ではこの吸収はほとんど観測されないが、熱処理によって *trans*-(CH)_x に異性化させると $10^{19} \sim 10^{20} \text{ spins} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の spin 濃度に対応する強度で観測できるようになる [30]。

cis-trans 異性化には分子鎖の回転が伴うため二重結合が一旦切れる必要があり、その際不対電子が偶数個発生する。異性化が完全にスムーズに進行すれば、発生した不対電子は最終的に対消滅するが、欠陥等により奇数個の不対電子が閉じ込められると対消滅が完全に起こらなくなり、EPR に観測されるようになると考えられる。このため、as-grown 試料の不対電子密度は試料の *trans* 率のだいたいの目安となる。また、熱処理前後の不対電子密度を比較する事により、熱処理の試料に与える効果を議論する事が可能である。

測定法：

EPR 測定には、市販の測定装置（JEOL JES-FE 2 XG ESR Spectrometer）を使用した。試料はグローブボックス中で、ストップコックを付けた EPR チューブに必要量移した後、真空引きして密閉したものを使用した。測定条件は以下の通り

マイクロ波周波数 : 9.45 GHz

マイクロ波出力 : 1 mW

磁場走査範囲 : $3350 \pm 100 \text{ Gauss}$

変調 : $100 \text{ kHz}, 0.4 \text{ Gauss}$

測定温度 : 室温

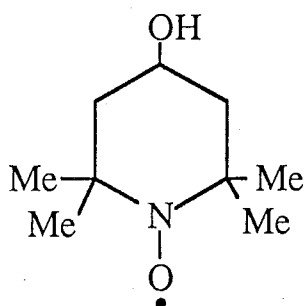


図 3-5 TEMPOL の構造式。

g 因子および不対電子密度は Mn^{2+} マーカーとの比較によって決定した。吸収強度は測定されたスペクトルを Lorentzian でフィッティングする事により求めた。 Mn^{2+} マーカーの不対電子密度は標準試料 (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl, TEMPOL 図 3-5, の benzene 溶液) によって校正した。試料の重量は EPR 測定後、電子天秤 (A&D ER-60A) によって測定した。

3-3-4 形態観察

目的:

Shirakawa 法 [39] や Naarmann-Theophilou 法 [100] で作製された $(CH)_x$ 試料は fibril と呼ばれる繊維状の構造がランダムに絡み合って膜を形成している。不溶不融の $(CH)_x$ 試料において、膜がどのような構造を取っているかは、試料の成長機構に直結する。そこで本研究では、試料表面および断面の観察から試料膜がどのように成長したかを考察した。

測定法:

試料はカーボンテープにより真鍮製試料台に固定した後、チャージアップを防ぐため金を蒸着した。断面観察用試料は、液体窒素中で試料を破断する事で得た。観察には SEM (JOEL JSM T-220) を使用した。加速電圧は 15 kV、倍率は 15000~20000 倍で使用した。

3-4 結果と考察

3-4-1 *trans*-polyacetylene の直接重合

本節では alkylaluminum-alkoxytitanium 触媒を用い *trans*-(CH)_x 試料を直接重合するための重合条件を考察する。Al(Et)₃-Ti(O-*n*-Bu)₄ 触媒において重合温度を上げる事により *trans* 率が上昇する事が報告されているが [3]、得られた試料は脆く、取り扱いが難しいため、本研究で使用するには不相当と見なし、他の方法を検討した [39]。

Al(*iso*-Bu)₃-Ti(O-*n*-Bu)₄ 触媒を用いると *trans* 率の高い試料が得られるとの報告があるので [101]、まずこの触媒を用いて *trans* 率増加の条件を検討した。

図 3-6 は Al(*iso*-Bu)₃-Ti(O-*n*-Bu)₄ 触媒によって重合した試料膜の断面の SEM 写真である。重合条件は、

Al(<i>iso</i> -Bu) ₃ -Ti(O- <i>n</i> -Bu) ₄ ,	Al / Ti=2.0,	[Ti]=0.7 mol·l ⁻¹ ,	80 °C 2 h 熟成,
acetylene 圧 3.4×10 ⁴ Pa (260 Torr),	室温 30 min 重合,	free-standing 膜	

gas side に比較的嵩密度の高い部分があり、そこから catalyst side へ向かって嵩密度が減少している事が分かる。ここで、gas side と catalyst side は、それぞれ重合時に acetylene gas に接していた面と触媒に接していた面として定義した。

catalyst side の方が嵩密度が小さいという事は、gas side より catalyst side の方が acetylene の供給が少ないという事を示していると考えられる。Aldissi *et al.* は acetylene-d₂, D-C≡C-D を用いて重合、未反応の acetylene-d₂ を回収した後、通常の acetylene を用いてさらに重合を進めたところ、gas side では (CH)_x+ (CD)_x, catalyst side では (CH)_x のみという構成になっている事を明らかにし、触媒表面から内部へ試料膜が成長していると結論した [102]。また、重合の初期段階では acetylene の消費速度が大きく、その後消費速度は小さくなってゆく事を観測し、重合の初期に触媒表面に成長した試料膜が acetylene の触媒内部への溶解を阻害していると結論した [102]。acetylene の供給が少ないので、catalyst side では gas side より重合速度が小さいと考えられる。

図 3-7 は図 3-6 と同一の as-grown 試料膜の gas side と catalyst side の 2.41 eV (

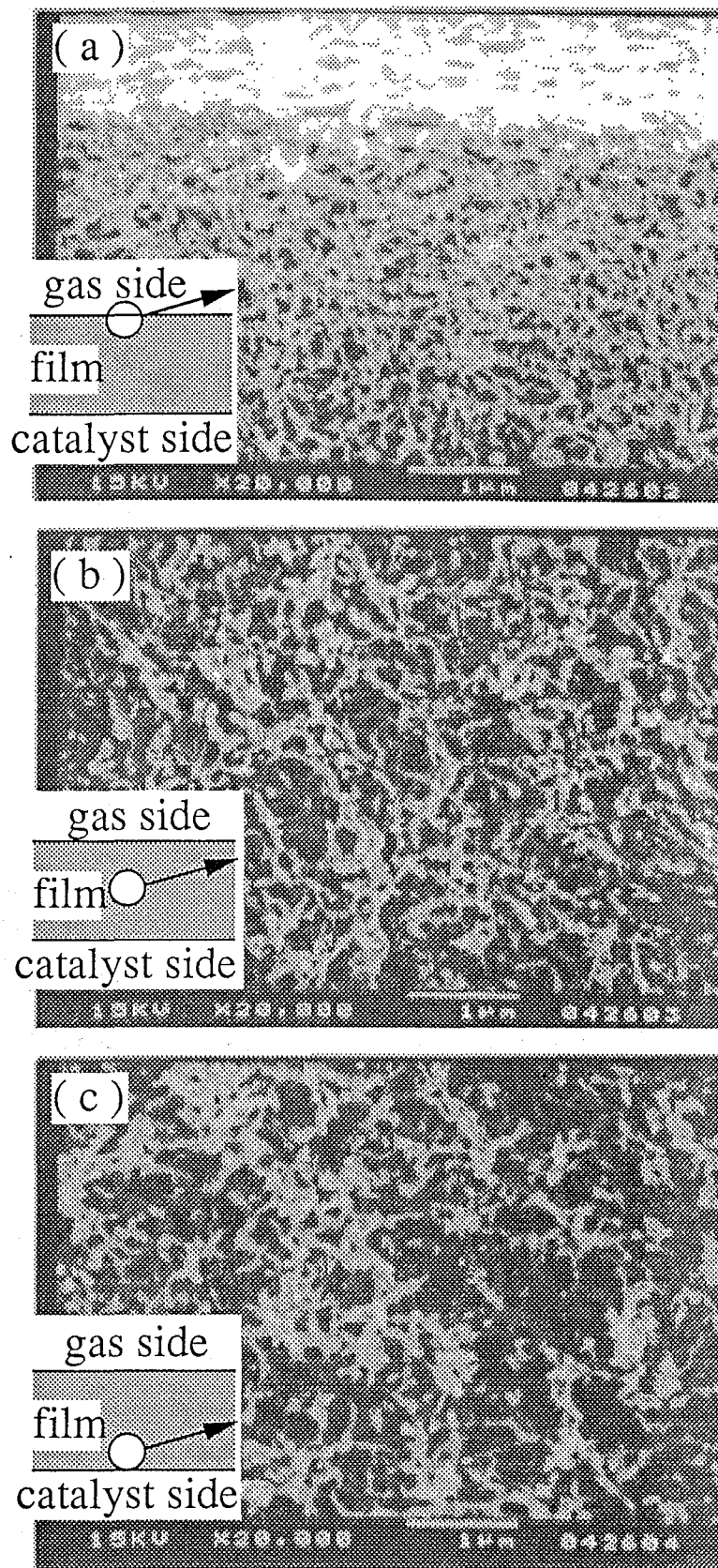


図 3-6 試料膜断面の SEM 写真。倍率：20000 倍

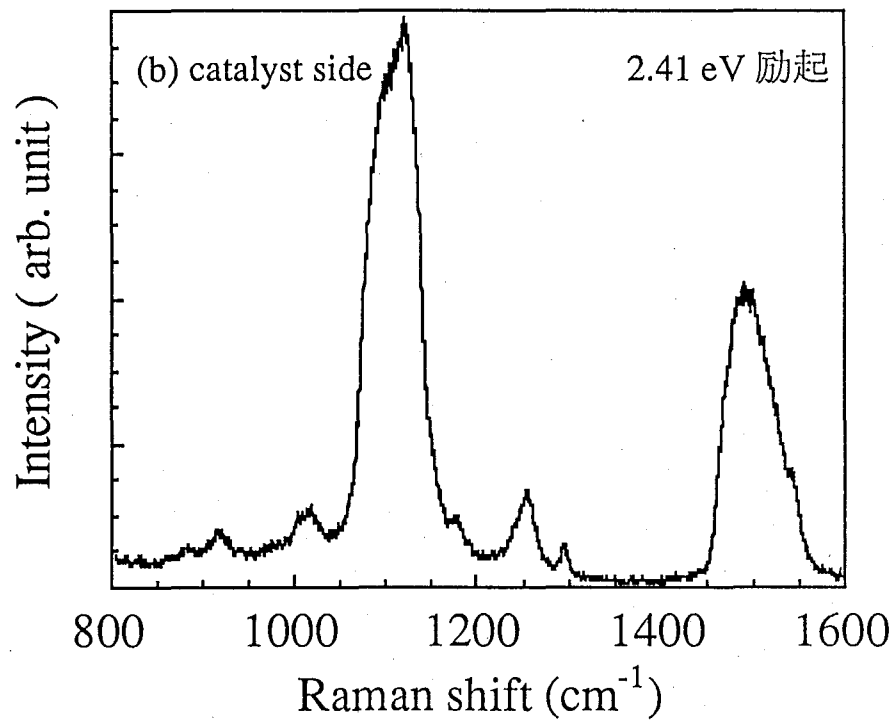
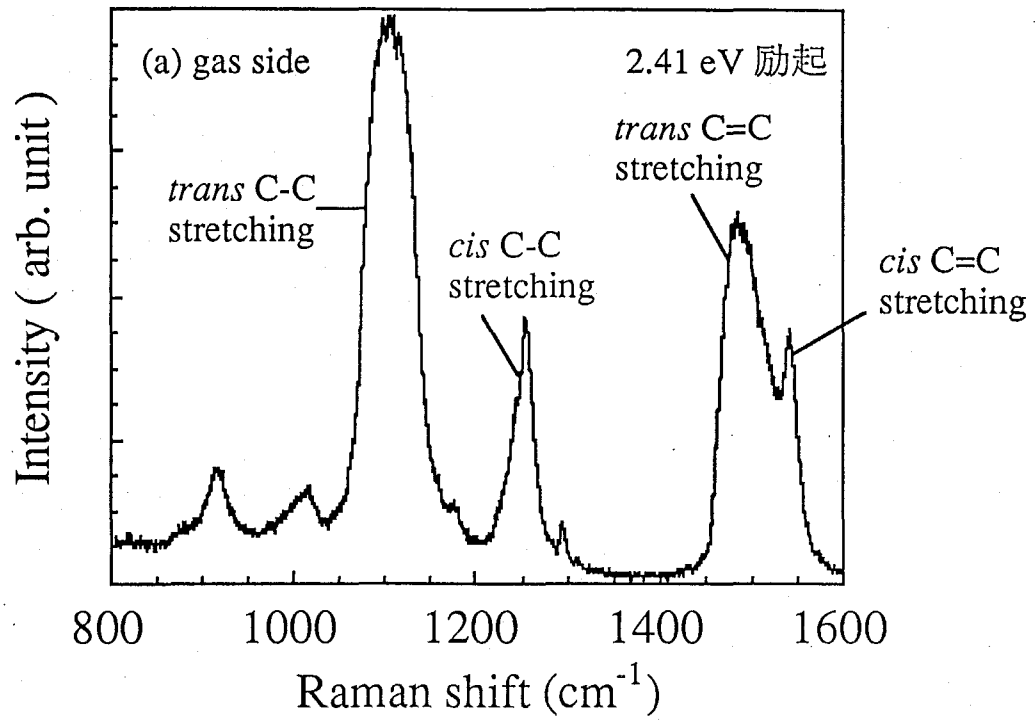


図 3-7 試料膜両面の共鳴 Raman スペクトル。(a) gas side, (b) catalyst side

514.5 nm) 励起共鳴 Raman スペクトルである。それぞれ、約 1100, 1500 cm^{-1} の *trans*-segment の振動モードと約 1250 cm^{-1} の *cis*-segment の振動モードが観測できる。*trans*-segment の副ピーク (p.31 図 2-16) はピークとしては確認できなかった。後方散乱配置を用いているため、散乱光は試料表面から生じていると見なす事ができる。従って、catalyst side では *trans* 率が gas side より大きい事が分かる。

cis-segment の構造が観測できるので acetylene の重合は $\text{Al}(\text{iso-Bu})_3\text{-Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ 触媒でも $\text{Al}(\text{Et})_3\text{-Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$ 触媒と同じく *cis* 開裂で進行している、ないしそのような重合活性種が含まれると考えられる。そこで、catalyst side では *trans* 率が gas side より大きい事を説明するため、次のような試料膜の成長機構を提案する。

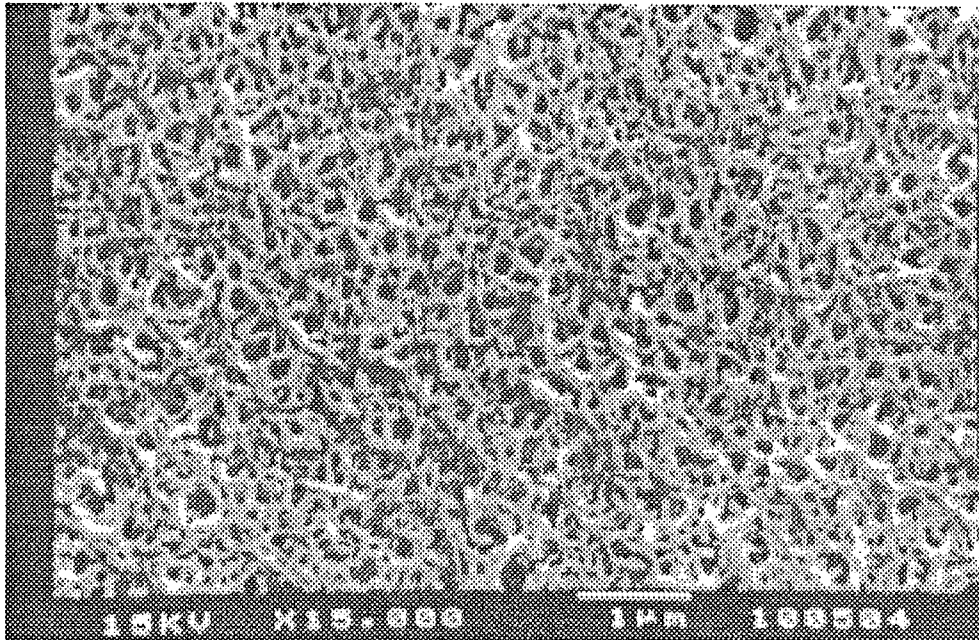
- 1) 重合速度の大きい場合、室温でもある程度の *cis*-segment が結晶化して準安定状態になる。
- 2) 重合速度の小さい場合、室温では結晶化前に *cis-trans* 異性化を起こし *trans*-segment として結晶化する割合が増えてくる。

そこで、意図的に重合速度を小さくするため、同一触媒を用いて acetylene 圧のみを小さくした。重合条件は、

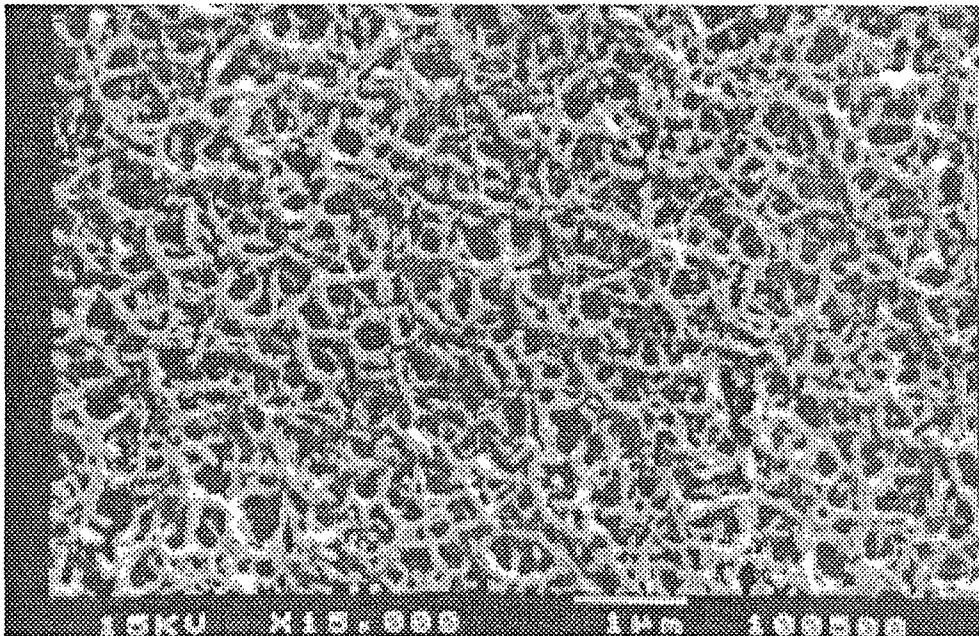
$\text{Al}(\text{iso-Bu})_3\text{-Ti}(\text{O-}n\text{-Bu})_4$, $\text{Al} / \text{Ti} = 2.0$, $[\text{Ti}] = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 40 °C 30 min 熟成,
室温 5 min 重合, ガラス基板使用
acetylene 圧 試料 A: $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ (130 Torr) 試料 B: $8.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ (62 Torr)

図 3-8 は試料 A, B の gas side の SEM 写真である。acetylene 圧が小さい試料 B の方が嵩密度も小さく、試料断面の嵩密度変化 (p.49 図 3-6) が acetylene 供給量の差である事を支持している。

図 3-9 は試料 A, B の gas side の反射スペクトルである。約 2.1 eV に *cis*-segment からの構造が、約 1.5 eV に *trans*-segment から構造が明瞭に観測できる。予想通り acetylene の供給を押さえて重合速度を小さくした試料 B の方が *trans* 率が高い事が分かる。これらの結果は前述の試料膜成長機構を支持している。



(a) 試料 A: acetylene 圧 1.7×10^4 Pa



(b) 試料 B: acetylene 圧 8.2×10^3 Pa

図 3-8 (a) 試料 A と (b) 試料 B の表面の SEM 写真。倍率 : 15000 倍

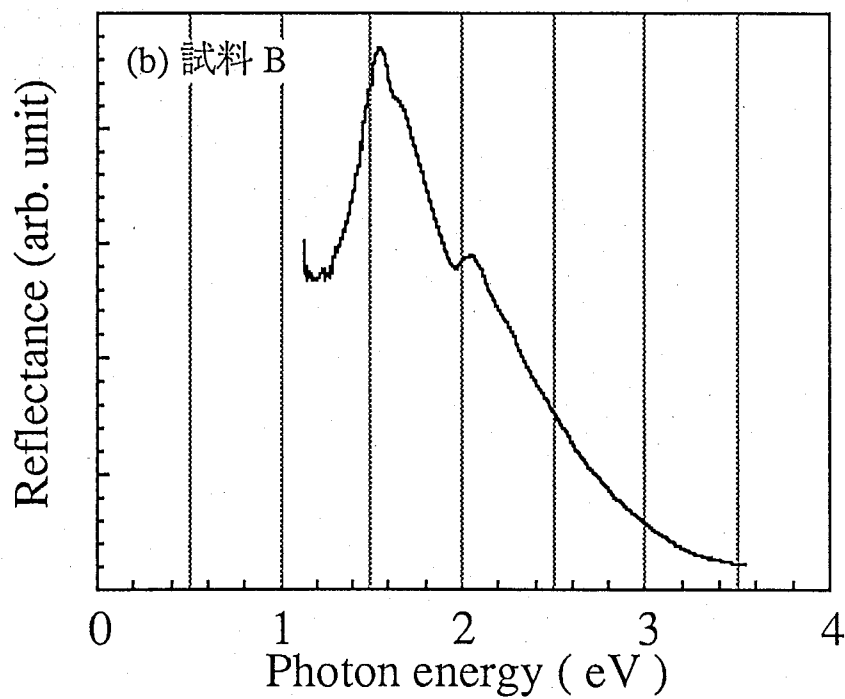
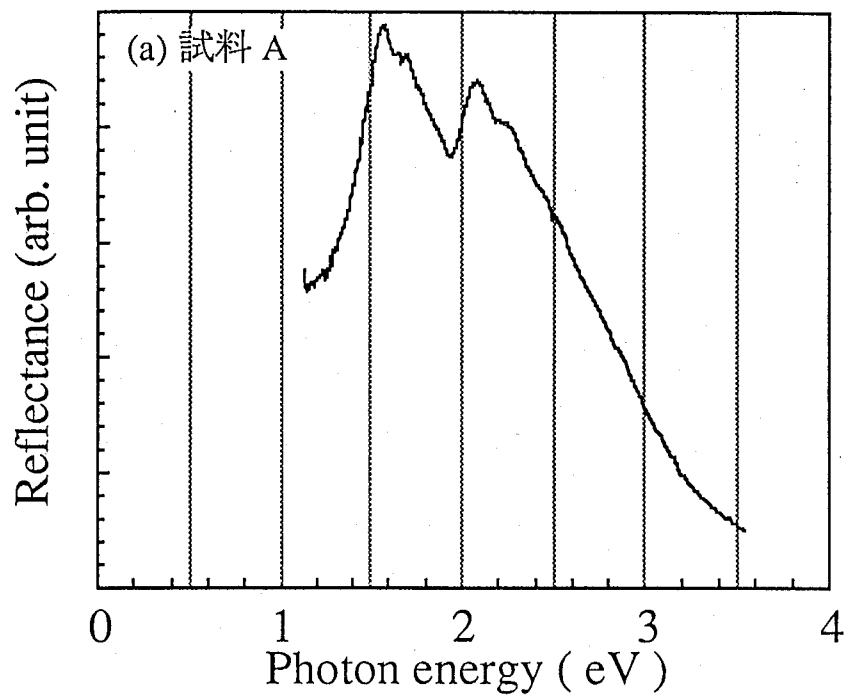


図 3-9 acetylene 圧のみ異なる試料の gas side の反射スペクトル
 (a) 試料 A: 1.7×10^4 Pa
 (b) 試料 B: 8.2×10^3 Pa

as-grown 試料の熱処理には通常 120 °C 以上の温度が用いられている。cis-rich (CH)_x 試料の示差走査熱量測定 (DSC) にも cis-trans 異性化のピークは 120 ~ 140 °C に観測される [103]。前述の成長機構によると、cis-trans 異性化が結晶化前に起こるので、室温という条件でも異性化が進行するものと考えられる。

触媒試薬、Al/Ti 比、熟成温度、熟成時間、重合時の acetylene 圧、重合時間といったパラメータのうち、すでに効果の判明した acetylene 圧と、重合速度には無関係の重合時間を考慮から外すと、使用する触媒系、及び熟成条件が残る。

触媒系については、Al(iso-Bu)₃-Ti(O-n-Bu)₄ 系触媒は trans 率の高い試料を生成するという報告がある [101]。また、alkylaluminum の alkyl 部が短いほど、重合速度が増加する事が報告されており [104]、少なくとも先程の試料膜成長機構と矛盾はしない。そこで本研究では、基本的には Al(iso-Bu)₃-Ti(O-n-Bu)₄ 系触媒を使用し、その熟成条件を検討した。

alkylaluminum-alkoxytitanium 触媒による acetylene の重合は Ti-Al 錯体上で起こっていると考えられている [27]。この Ti-Al 錯体には様々な構造がある事が知られており、例えば、三価の Ti³⁺ を含んだ錯体には数種類ある事が EPR 測定により判明している [105]。また、Ti にはさらに価数の小さい状態も知られており、実際の触媒は非常に複雑な組成になっていると考えられる。触媒の熟成は希望の構造を持つ錯体の均一的な生成を目的に行われるわけだが、熟成条件は当然 Al/Ti 比にも依存するため、各パラメータの単独の効果を評価するのは非常に難しい。そこで、過去の報告から各パラメータの効果を以下のように推測した。

まず、熟成時間については報告により数分から数日とずいぶん開きがある [1, 27, 39, 100]。Al(Et)₃-Ti(O-n-Bu)₄ 触媒では 40 min も熟成していると Ti³⁺ の EPR 信号に変化が観測されなくなる事が報告されている [105]。短すぎると熟成が十分でないまま触媒を使用する可能性があるので、本研究では 2 h 以上は熟成する事にした。ただし、2 h が十分であるかの根拠はなく単なる目安である。

次に熟成温度について考察する。Naarmann and Theophilou は触媒を 120 °C という高温で熟成する事によって、従来の室温熟成による試料（Shirakawa 法）に比べ嵩密度が高く、室温重合でも 80 % の *cis* 率を示す試料が得られる事を報告している [100]。熟成温度を高くすると Ti^{3+} の EPR 信号が単純になる [105]、つまり熱的に不安定な構造の錯体が安定な構造を取るようになり均一化が進行する。嵩密度の高い試料ができる事は、高温で熟成してより均一系に近づけた触媒の重合速度が大きい（活性点濃度が高い、あるいは分子鎖の成長速度が大きい）事を示しているものと考えられる。重合速度が大きければ、それだけ成長した分子鎖も結晶化もしやすく、室温重合でも *cis* 率の高い試料が得られていると考えられる。従って、熟成温度は下げる方向が *trans* 率を上げるには望ましいと推測できる。

図 3-10 は熟成温度を変化させた場合の反射スペクトルである。重合条件は、

$Al(iso-Bu)_3-Ti(O-n-Bu)_4$,	Al / Ti = 2.0, [Ti] = 0.7 mol·l ⁻¹ ,	指定温度 2 h 熟成,
acetylene 圧 1.2×10^4 Pa (90 Torr),	室温 5 min 重合,	ガラス基板使用

明らかに 130 °C 熟成より、低温の室温熟成の方が *trans* 率が高く、前述の方向性が間違っていない事を示している。さらに熟成温度を下げる事も考えられるが、加熱・冷却が必要ないとなれば重合をより簡便に行う事ができるため、熟成温度は室温とし、Al / Ti 比を 1 ~ 4 の範囲で検討した。

Al / Ti = 1 の $Al(iso-Bu)_3-Ti(O-n-Bu)_4$ 触媒では膜状試料が得られなかった。これは活性点濃度が小さすぎて十分な fibril の絡み合いが得られなかったものと考えられる。 $Al(Et)_3-Ti(O-n-Bu)_4$ 触媒では Al / Ti = 1 でも膜状試料が得られる事が報告されており [106]、前述の alkylaluminum の alkyl 部が短いほど重合速度が増加する事 [104] と矛盾しない。

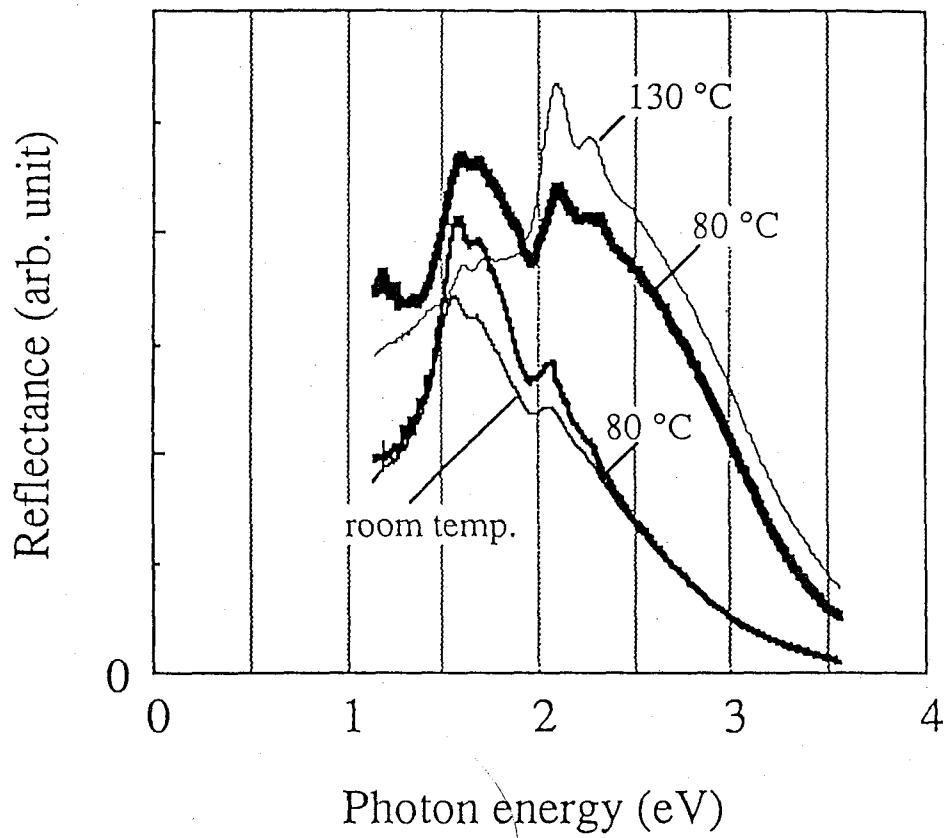


図 3-10 反射スペクトルの触媒熟成温度依存性。130 °C ではほとんど *cis* だが、室温では逆にほとんど *trans* である。

図 3-11 は Al/Ti=4 で重合した反射スペクトルである。重合条件は、

Al(*iso*-Bu)₃-Ti(O-*n*-Bu)₄, Al/Ti=4.0, [Ti]=0.6 mol·l⁻¹, 室温 3 h 熟成,
acetylene 圧 4.1×10³ Pa (31 Torr), 室温 5 min 重合, ガラス基板使用

約 2.1 eV の cis-segment からの構造はほとんど観測できず、as-grown ではほぼ 100 % の *trans*-(CH)_x が得られた。この様な試料を、以降「DS-*trans*-(CH)_x」と表記する。Al/Ti 以外のパラメータは全て重合速度を小さくする方に変更した結果、as-grown で *trans* 率を上げる事に成功してきたので、Al/Ti=4.0 という条件もこの方向に添ったものであると考えられる。

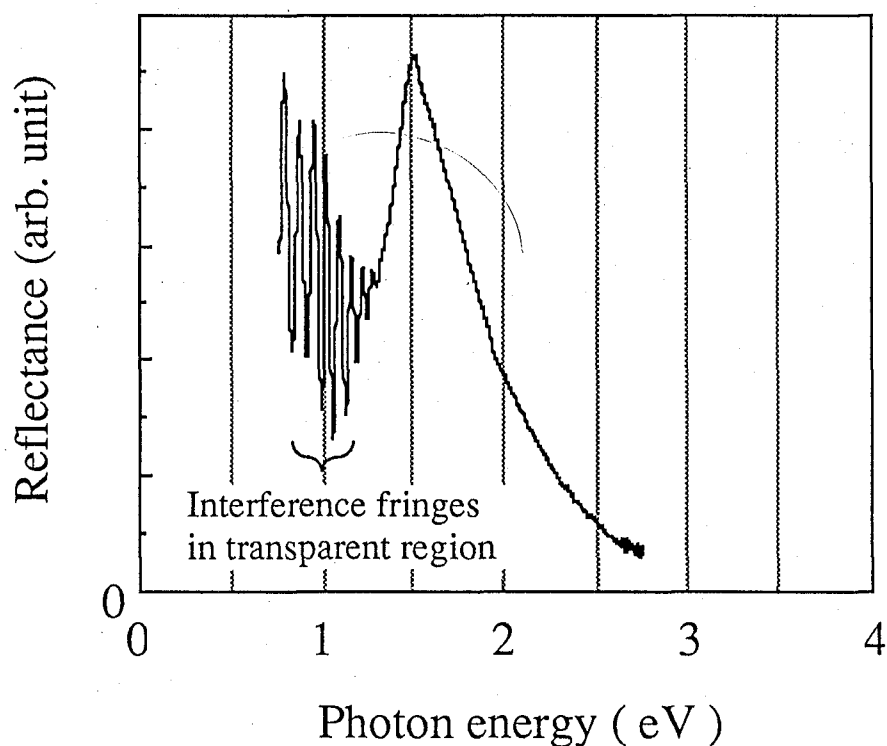


図 3-11 Al(*iso*-Bu)₃-Ti(O-*n*-Bu)₄, Al/Ti=4.0 での as-grown 試料の反射スペクトル。

3-4-2 熱処理の効果

図 3-12 は *cis-trans* 混在の as-grown 試料を熱処理して *trans*-(CH)_x にしたものの反射スペクトルである。図 3-11 と比べると、DS-*trans*-(CH)_x 試料は熱処理 *trans*-(CH)_x 試料とは、かなり異なる反射スペクトルを示している事が分かる。これは、図 3-12 のような幅広なスペクトルの原因を *trans*-(CH)_x すなわち十分長い *trans*-segment の結晶固有のものであるとした理論の根底を覆すものである。

図 3-13 は図 3-9 (p.53) の試料 B の共鳴 Raman スペクトル、図 3-14 は図 3-12 の熱処理試料の共鳴 Raman スペクトルである。図 3-13 の試料 B の方が励起波長によらず Raman shift が小さく、従って 3-3-2 節で述べたように、欠陥が少なく、平均共役長が長い事を示している。反射スペクトルも図 3-9 の試料 B の方が低エネルギー側にシフトし、幅も狭い。これらの結果は Eckhardt [29] や Kubo *et al.* [29] の吸収・反射スペクトルが共役長分布に依存するというモデルを支持している。

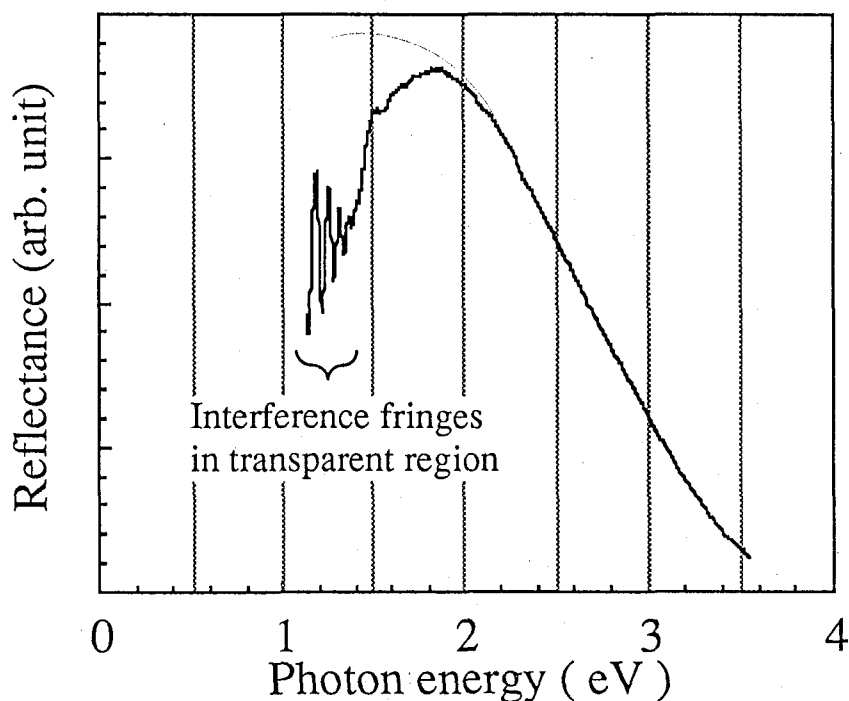


図 3-12 *cis-trans* 混在の as-grown 試料を熱処理して *trans*-(CH)_x にしたものの反射スペクトル。

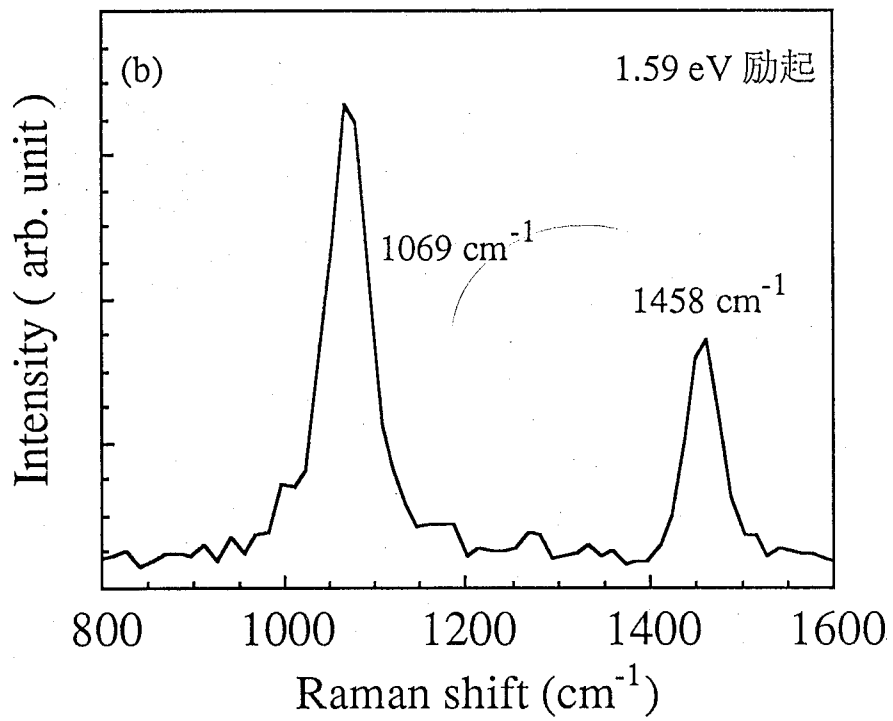
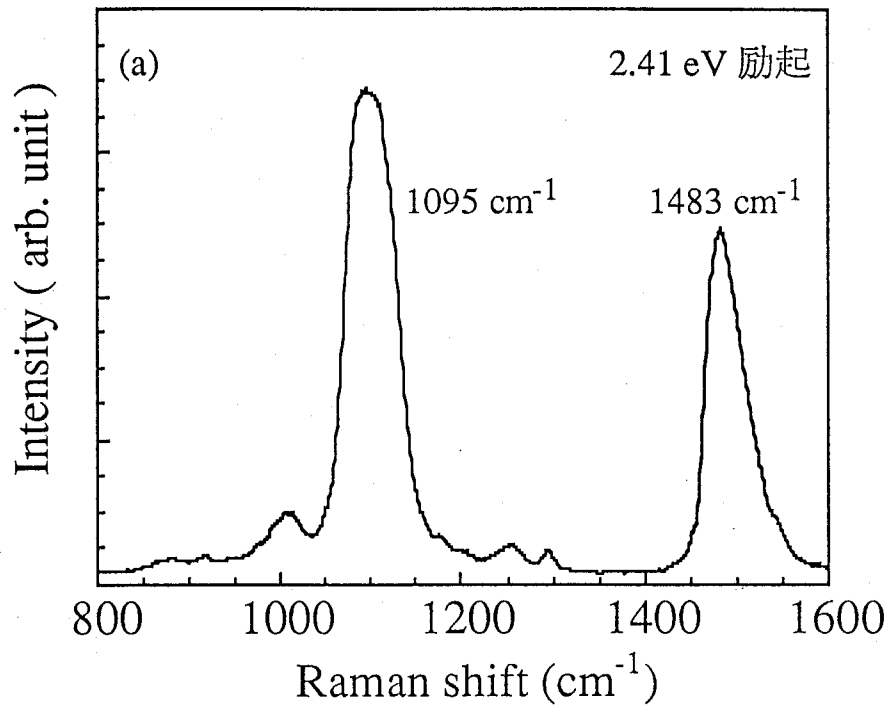


図 3-13 試料 B の共鳴 Raman スペクトル。(a) 2.41 eV 励起、(b) 1.59 eV 励起。

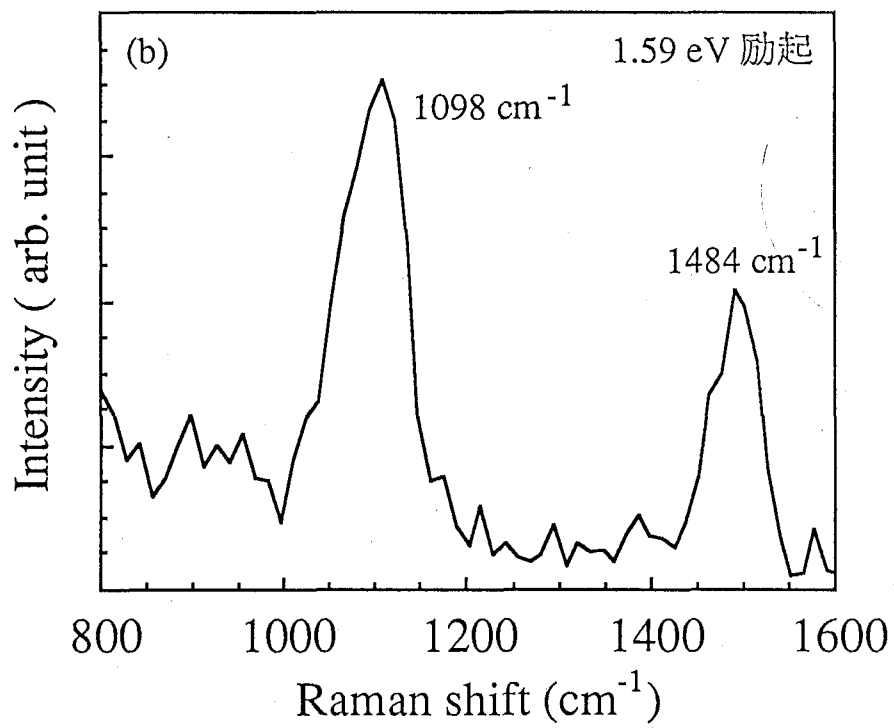
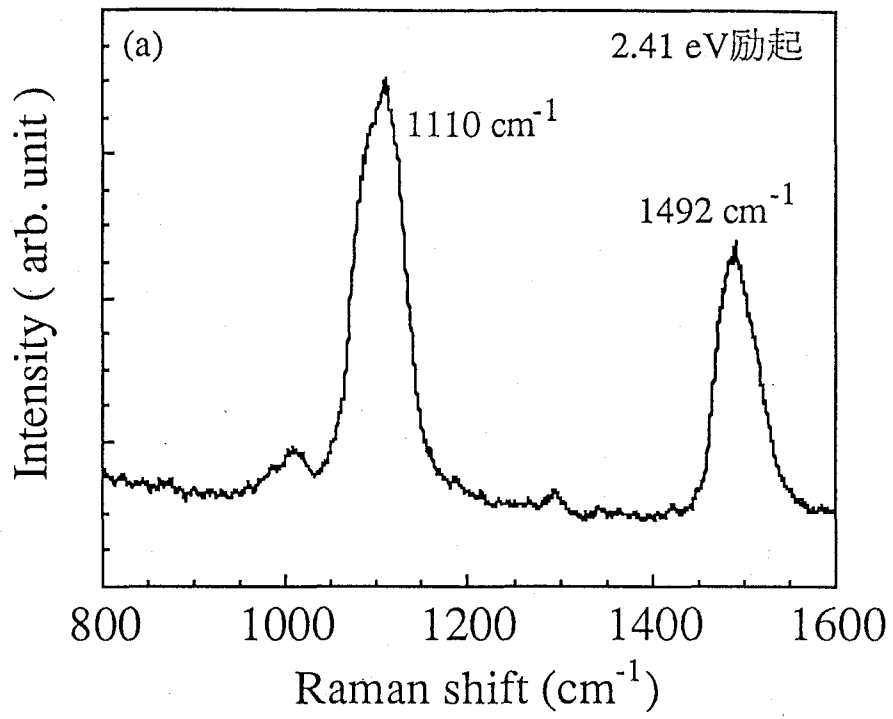


図 3-14 熱処理試料の共鳴 Raman スペクトル。(a) 2.41 eV 励起、(b) 1.59 eV 励起。

表 3-2 は as-grown 時と熱処理後の不対電子密度を測定した結果である。

表 3-2 as-grown 時と熱処理後の不対電子密度 (spins·g⁻¹)

試料 No.	as-grown	熱処理後
1	5.9×10^{18}	6.5×10^{18}
2	4.3×10^{18}	7.5×10^{18}
3	3.1×10^{18}	9.3×10^{18}
4	1.3×10^{18}	3.7×10^{19}

図 3-15 は表 3-2 中の試料 No. 2 と 3 の as-grown 時と熱処理後の反射スペクトルである。熱処理による反射スペクトル形状の変化も、as-grown での *trans* 率の高い試料 No. 2 の方が小さい。

3-3-3 節で述べたように as-grown で *trans*-rich な試料ほど不対電子密度も大きい。そして、熱処理をすると逆に as-grown で *trans*-rich な試料ほど不対電子密度が小さい事が分かる。異性化が欠陥や歪みを伴わずに進行したとすると、異性化に伴って発生した不対電子 (neutral soliton) は必ず (neutral anti-soliton と) 対消滅を起こすので、熱処理による不対電子密度の増加の大きい試料ほど、熱処理により試料中に多量の欠陥や歪み等が生成している事を示している。実際、Mizoguchi *et al.* により neutral soliton が非晶領域に比較的集中する事が報告されている [107]。

以上の実験結果をまとめると、

- 1) as-grown で *trans* 率の高い試料は熱処理試料に比べて小さい Raman shift を示す。
- 2) 反射スペクトルは約 1.5 eV に鋭いピークを示すようになる。
- 3) as-grown で *trans* 率の高い試料ほど、熱処理後の不対電子密度は小さい。
- 4) as-grown で *trans* 率の高い試料ほど、熱処理後の反射スペクトル形状の変化は小さい (*trans* 率が低いと従来の幅広なスペクトルを示す)。

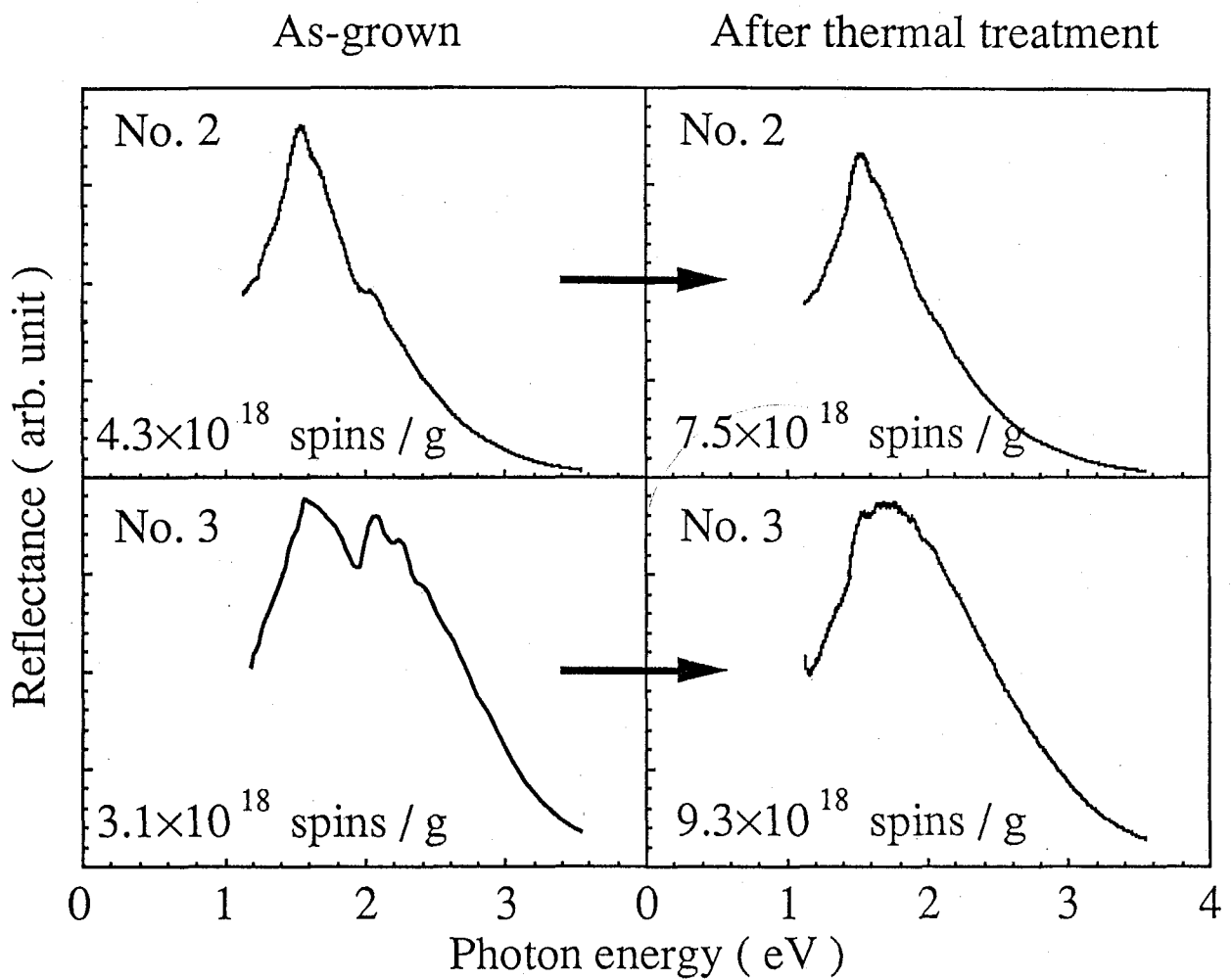


図 3-15 熱処理による反射スペクトルの変化。試料 No. は表 3-2 のものに対応。

(CH)_x はガラス転移を示さず [101] 非常に剛直であるので、試料膜中ですでに結晶化してしまった *cis*-segment の異性化には多量の歪みや欠陥生成が伴う。上述の実験結果は、熱処理により欠陥や歪み等が導入され、共役長分布を不均一に広げたためであると考えられる。

熱処理条件を検討する事によって共役長は伸びるという報告もあるが [29]、*as-grown* 試料の *trans* 率、結晶化度、高次構造等は重合条件によって異なり、それら全てに最適な条件を決定する事は現実的ではない。(CH)_x は非常に剛直であるので加熱による分子鎖の再配列、再結晶化も期待できず、熱処理を最適化したとしてもある程度は必然的に欠陥が導入されてしまうと考えられる。従って、DS-*trans*-(CH)_x は熱処理による余分な欠陥の生成がないため、従来試料より一次元電子 - 格子系のモデル化合物としての「質の良い」試料であると結論できる。

3-5 結論

本章で得られた結論を以下にまとめる。

- 1) DS-*trans*-(CH)_x を得るには、分子鎖の成長速度を小さくするか、重合活性種の濃度を下げて、*cis*-segment が結晶化して準安定状態になる前に異性化するようにすればよい。
- 2) 1) から決定された重合条件は

Al(*iso*-Bu)₃-Ti(O-*n*-Bu)₄, Al / Ti=4.0, [Ti]=0.6 mol·l⁻¹, 室温 3 h 熟成,
acetylene 圧 4.1×10³ Pa (31 Torr), 室温 5 min 重合, ガラス基板使用

- 3) 従来の熱処理は試料中に多量の歪みや欠陥生成が伴う。
- 4) 熱処理を必要としない DS-*trans*-(CH)_x は、従来試料より一次元電子 - 格子系のモデル化合物としての「質の良い」試料であると言える。

従来の幅広で構造のない反射・吸収スペクトルは *trans*-(CH)_x 固有ではない事が判明し、熱処理による欠陥導入を押さえた結果、DS-*trans*-(CH)_x は吸収端直上の約 1.5 eV に鋭いピークを示すようになった。従って、従来のスペクトル形状に論拠をおく考察は全て再考する必要性が生じた。それどころか吸収スペクトルの解釈自体、再考する必要がある。次章では DS-*trans*-(CH)_x の吸収スペクトルの解釈を行う。

4 一光子許容状態

4-1 緒言

系の励起状態を議論する第一歩は、その吸収スペクトルを解釈する事である。従来の熱処理 $trans-(CH)_x$ 試料は約 1.8~2.0 eV に極大を持つ非常に幅広で構造のない吸収・反射スペクトルを示し (p.20 図 2-11, p.58 図 3-12) [1]、このスペクトル形状を説明するためいろいろな提案がされてきた (2-4 節) [11~17]。そのほとんどが幅広のピークを $trans-(CH)_x$ 固有と考えていたが、第 3 章においてこの幅広なスペクトルは熱処理によって導入された欠陥が原因である事が判明した。

DS- $trans-(CH)_x$ は図 3-11 (p.57) のように吸収端に square-root singularity または一次元励起子に期待される鋭いピークを示す事が明らかになったので、この吸収がバンド間吸収であるのか、励起子吸収であるのかを、改めて明確にする必要がある。

2-4 節に詳しく述べたが、この問題に関する実験結果を以下に簡単にまとめる。

$trans-(CH)_x$ の場合バンド間励起によって生成した電子 - 正孔対は自由な charged soliton へ緩和するため [4~6] 光電流が観測できると期待できる。また、この charged soliton は励起電子 - 正孔対を経由せず、直接光励起できると考えられている [14~17]。この場合、基礎吸収端以下で光電流励起スペクトルが立ち上がると予測される。実験的には、光電流励起スペクトルは吸収端より低エネルギー側の約 1.1 eV から立ち上がる事が報告されている [53, 54]。また、光励起による発光が観測されない事 [54]、荷電担体励起によって spin 数が変化しない事 [52] 等も charged soliton 励起の結果であり、従って、吸収はバンド間遷移によるものであると考えられてきた。

一般的に光電流は試料中の欠陥等に敏感である。励起状態が励起子のように中性であっても、欠陥等により解離して光電流に寄与するからである。実際、 $trans-(CH)_x$ においても試料の取り扱いを改善すれば吸収端励起では光電流が生じない、すなわち吸収端近傍では励起子が励起されているという報告もある [24]。他にも吸収端に励起子が存在するという報告はいくつかなされているが [22~26, 73]、吸収スペクトルの形状が、一次元励起子が存在するとされる PDA や PS とはかけ離れており、なんらかの理由で三次元系 (p.13 図 2-5) のように励起子吸収が基礎吸収端にスムーズにつな

がっていると考えられていた。

励起子準位の様な離散準位と連続帯では試料に電場を印加した時の応答が異なるので、電場変調法によって区別する事ができる [108]。電場変調法とは試料に電場を印加した時の光学定数の変化を測定する手法である。従来の熱処理 *trans*-(CH)_x 試料の電場変調スペクトルでは、振動構造が吸収端に観測できるが [109, 110]、その起源については従来の幅広なスペクトルに基づいた解釈があるだけである [110]。しかし、幅広なスペクトルが固有のものではない事が判明したので、電場変調スペクトルの起源も再考する必要がある。

そこで本章では、DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトルに現われる約 1.5 eV に極大を持つ鋭いピークの起源を反射スペクトル、電場変調反射スペクトルと光電流励起スペクトルにより検討した。

trans-(CH)_x における光電流の研究は soliton の存在が認識されて以来 charged soliton の動的挙動を研究する手段として用いられ、励起光エネルギーは charged soliton を確実に効率良く生成するようにと吸収極大 ~1.9 eV より高エネルギー側の 2 eV 以上が用いられる事がほとんどであった [55, 111~114]。そのため、吸収端近傍での光電流の研究は初期の研究を除けばほとんど報告されていないが、光電流特性の励起波長依存性として AlI(CH)_x 整流接合を利用して試料に高電場を印加した場合、吸収端近傍とその高エネルギー側では光電流の印加電場強度依存性が異なる事が報告されている [26]。これは荷電担体の生成機構が異なるため、つまり吸収端では励起子が高電場により解離して光電流に寄与しているためと説明されている。

そこで本章では荷電担体生成機構の励起波長依存性について、光電流の温度依存性と印加電場強度依存性を用いて考察する。

4-2 実験

反射スペクトル測定は第3章と同様である。以下に、電場変調反射スペクトルと

光電流の概説をする。

4-2-1 電場変調反射スペクトル測定

目的：

電場変調法 (electro-modulation, EM) とは、電場を試料に印加した時の誘電関数、つまり光学定数の変化を測定する手法であり、吸収スペクトルの変化を測定する電場変調吸収法と、反射スペクトルの変化を測定する電場変調反射法が用いられる [108]。本研究では試料が比較的厚いため、電場変調反射法により測定を行った。

吸収が励起子準位の様な離散準位からのものである場合を考えてみよう。通常の印加電場強度 $F \sim$ 数百 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ では、そのエネルギーは電子のエネルギーに比べて十分小さいので、摂動的な取り扱いが可能である。

電場の印加によって系の波動関数の再直交化が生じるが、それは準位のミキシングによって表す事ができる。準位のミキシングによって、その準位のエネルギーが若干シフトするので、電場を印加すると吸収・反射スペクトルがシフトする事になる。これを Stark 効果と呼ぶ (図 4-1)。反転中心のある系では電場の一次の効果は生じないので、このエネルギーシフト δE は F の二乗に比例する事になる (二次の Stark 効果)。測定は変化分を検出するので、スペクトル形状は一階微分に、信号強度は F^2 に比例した信号が観測される。

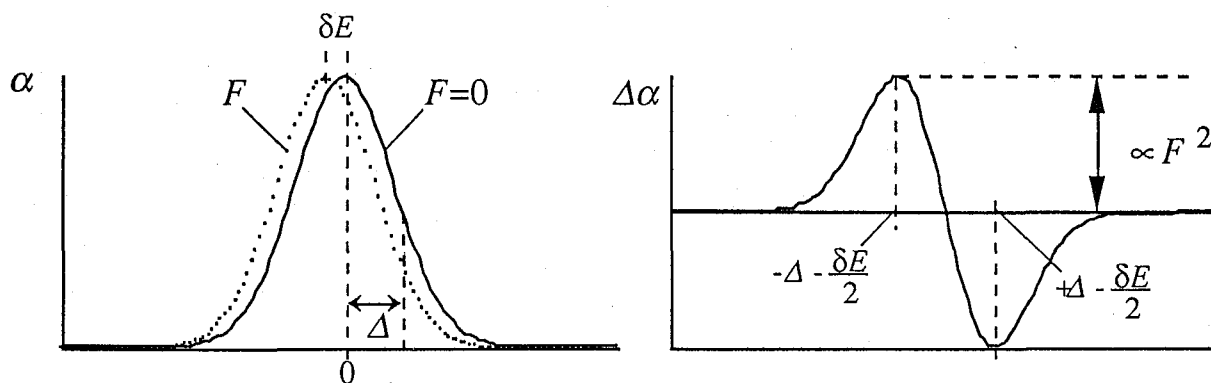


図 4-1 Stark 効果の模式図。 Δ は元スペクトル (左) の変曲点位置。 $\Delta \gg \delta E$ なので、スペクトル形状 (右) は F には依存しない。

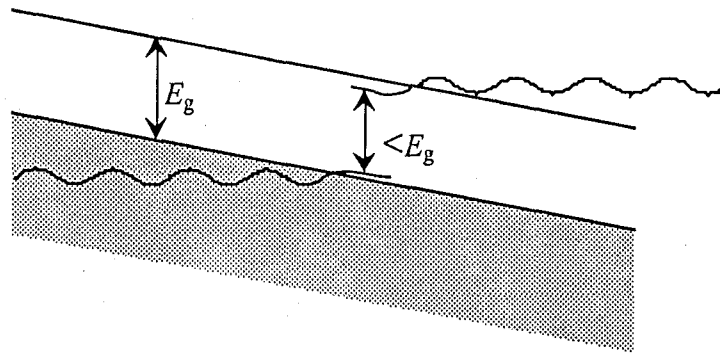


図4-2 Franz-Keldysh 効果の模式図。バンドが傾く事によりバンド端の波動関数がギャップ内にしみだし、その裾から裾へ光励起によって tunneling を起こす。必要な光エネルギーはバンドギャップ E_g 以下である。

共役系高分子では、PDA 単結晶においてこのような信号が観測されている [18, 20]。しかし、spin-cast 法で製膜した PDA 等の共役系高分子薄膜では信号強度は F^2 に比例するが、形状が二階微分に近いスペクトルが観測されている [115, 116]。二階微分になる理由も提案はされているが [115] 現在まだ理解されているとは言いがたい。しかし、PDA 単結晶では一階微分に一致するので、何らかの morphologic な効果と考えられる。

次は吸収がバンド間遷移によるもの、すなわち連続帯へのものであった場合を考える。Stark 効果によりバンド間で状態の組み替えを起こすには非常に大きな電場が必要のため、バンド間遷移においてはその効果は非常に小さい。一方、電場印加によりバンドが傾斜するため、バンド内に波動関数がしみ出し、バンドギャップ以下のエネルギーの入射光によって伝導帯へ tunneling が生じる (図 4-2)。この効果は Franz-Keldysh (FK) 効果と呼ばれている [108]。また、励起電子 - 正孔対の包絡関数が変調され FK 振動と呼ばれる振動構造が観測されるようになる。FK 振動の振幅は F の $1/3$ 乗に、その周期は F の $2/3$ 乗に比例する。

さらに F が小さくなると FK 効果自体も非常に小さくなる。その領域では強度は F^2 に、スペクトル形状は三階微分に比例する変調信号が観測されるようになる。これ

は low-field-limit (broadened) FK 効果と呼ばれる [117]。

このように、励起子準位の様な離散準位と連続帯では電場に対する応答が異なるので、EM 法により区別が可能である。

測定法：

光学系は反射スペクトル測定 (p.42 図 3-3) と同じものを用いた。試料には金電極をギャップ ~0.6 mm 程度で、グローブボックス中に組み込まれた真空蒸着器 (ULVAC VPC-260) により真空蒸着した。それをクライオスタット中に装着し、銅線と金ペースト (徳力化学研究所 No. 8560) により外部から電場が印加できるようにした。クライオスタットの試料室中を液体窒素で満たして試料を冷却した。クライオスタットの断熱用真空層は、液体窒素の蒸発を最小限に押さえるため、測定終了まで油拡散ポンプにより真空引きをした。

変調用電場は以下の通りで、ファンクションシンセサイザー (NF 1920A)、ハイスピードパワーアンプ (NF 4005)、50×昇圧トランス (TOKYO RIKOSHA) を用いて試料に印加した。

形状 : sin 波

振幅 : 53 ~ 83 kV_{pp}·cm⁻¹

周波数 : 878 Hz

反射光の検出器には、Si フォトダイオード (Hamamatsu S2387-1010R) と Ge 検出器 (Hamamatsu B3033-02) を用いた。印加交流電場を $F \exp(i\omega t)$ とおけば、信号はその二乗 $F^2 \exp(2i\omega t)$ に比例するので、変調周波数の倍の周波数成分を lock-in 検出し、別途測定した反射スペクトルの信号で規格化をして EM スペクトルとした。

4-2-2 光電流測定

目的：

光励起によって生成した荷電担体によって生じる電流を光電流と呼ぶ [118]。通常、光励起された正・負の荷電担体は空間的に分離せず再結合してしまうので、外部から電場を印加して電流として取り出す (しかし pn 接合のように内部電場が一方方向

に発生している場合には外部電場を印加しなくても光電流を取り出す事ができる)。照射により試料から電子を叩き出す外部光電効果に対して内部光電効果とも呼ばれる。

光電流測定は、光による荷電担体励起を観察する実験手段である。ある励起波長で光電流が観測できなければ（測定限界や時間スケール等の実験条件の範囲内で）荷電励起種、例えば自由励起電子や、*trans*-(CH)_x の場合では自由な charged soliton は生成しなかったと結論できる。従って、光電流はその励起波長依存性から、光励起された励起種が荷電しているのか、中性であるのかを考察する上での手掛かりを与えてくれる。しかし、試料中を流れる電流を観測するため、荷電担体の移動度という情報が重畳されるので、その解析は一般的に複雑である。例えばアモルファス半導体では、ある閾値より長い励起波長では荷電担体の移動度が0になり光電流が観測されなくなるという現象が知られている（この閾値は移動度端と呼ばれる） [119]。

逆に光電流が観測された場合は荷電励起種が生成したと考えられるが、それが直接生成である必要はない。中性励起種が生成しても、欠陥との衝突や内部電場による解離等の二次的なプロセスによって解離してしまえば、光電流として観測されるからである。これが、光電流は欠陥に敏感であるといわれる所以である。荷電担体の生成過程が異なれば、光電流の印加電場強度 F 依存性や温度 T 依存性も異なってくる。従って、光電流の F 依存性や T 依存性は荷電担体の生成機構に対する情報を含んでいる。

本章では光電流の F 依存性や T 依存性の励起波長依存性を測定し、*trans*-(CH)_x の荷電担体、すなわち charged soliton の光励起機構を考察する。

測定法：

電極には金を用い、前節の EM 測定の場合と同様に真空蒸着した。電極間ギャップは、光電流励起スペクトル測定には 1 mm、 F , T 依存性測定には 75 μm である。20 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ までの dc 電場を、ファンクションシンセサイザー（NF 1920A）、パワーアンプ（NF 4005, KEPCO BOP1000M）を用いて試料に印加した。 T 依存性測定には温

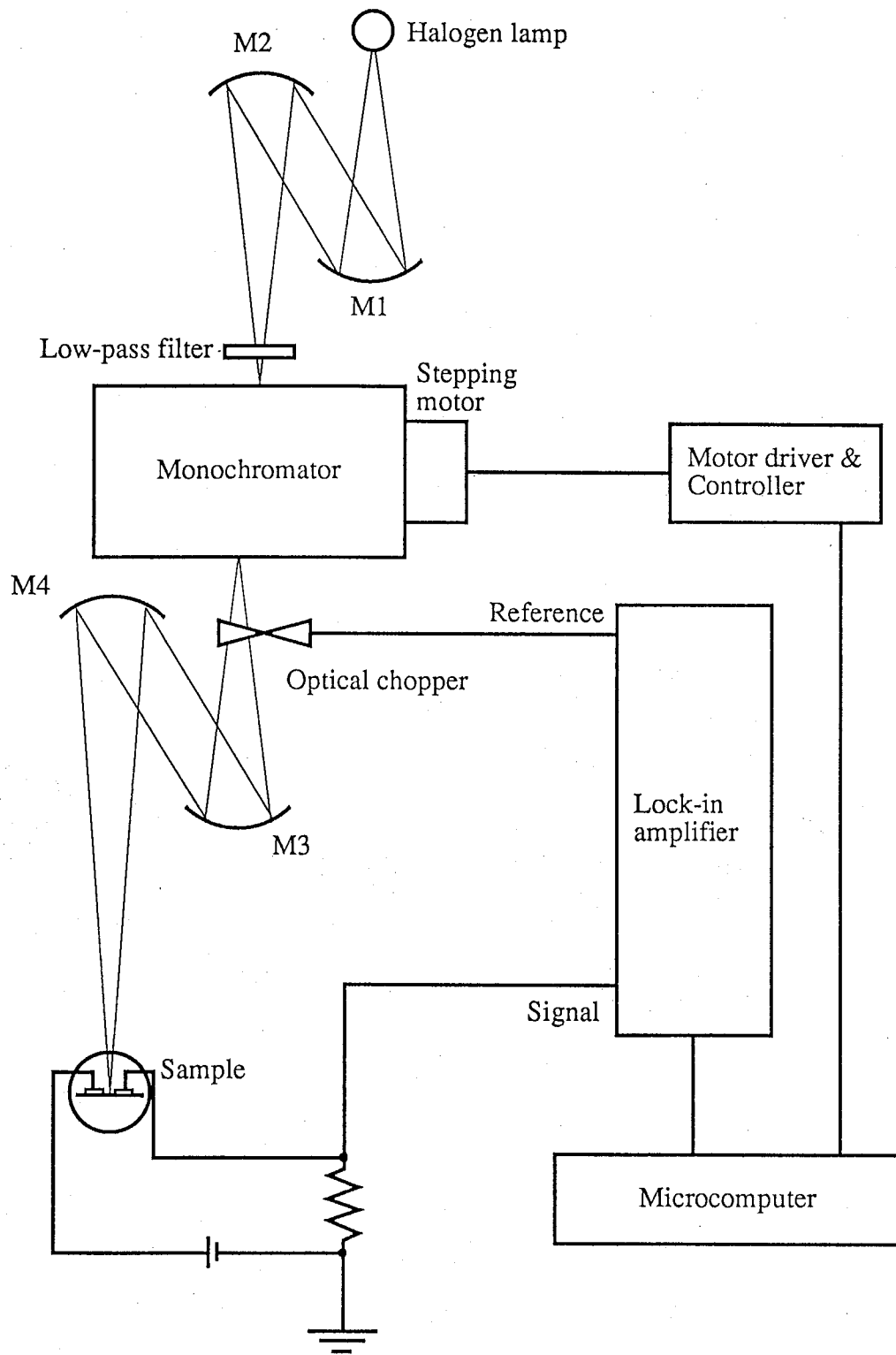


図 4-3 光電流測定系。M: ミラー

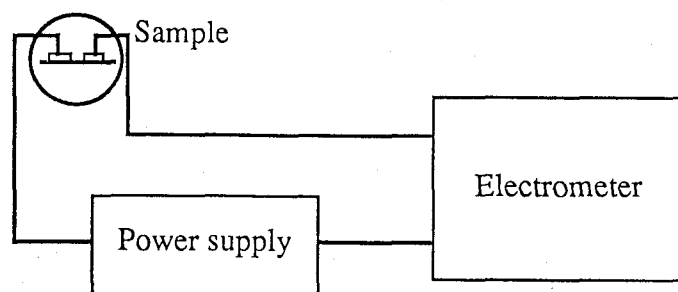


図 4-4 暗電流測定系。

度制御装置（Oxford 1104CF）を使用し、230～320 K に制御した。

光学系を図 4-3 に示す。出力光電流は試料に直列に接続した炭素抵抗により I - V 変換し、チョッピング周波数と同周波数の成分を lock-in 検出した。入射光量は熱電束（NIKHOM LP-101S）を用いて測定し、試料の光電流を入射光量で規格化して各励起波長での光電流信号 I_{ph} とした。

暗電流 I_{dark} は同一の試料を用い、直接エレクトロメータ（KETHLEY electrometer 617）により測定した（図 4-4）。

4-3 結果と考察

4-3-1 吸収・反射スペクトルの解釈

図 4-5 に DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトルとその二階微分スペクトルを示す。*cis-trans* 混在試料と同様に間隔 0.12~0.13 eV の振動構造が観測できる。この吸収端の振動構造はどの試料でも、従来の熱処理試料でさえ観測できるもので、phonon sideband であると考えられる [25, 28, 29]。

phonon sideband 中一番強度の大きい遷移が垂直遷移（Frank-Condon 遷移）であると考えられる [120]。図 4-5 は 0-0 遷移、つまり基底状態、励起状態ともに phonon が励起されない遷移の強度が一番大きい事、つまり励起状態の格子系が基底状態のそれに比べて大きくは変化していない事を示している。

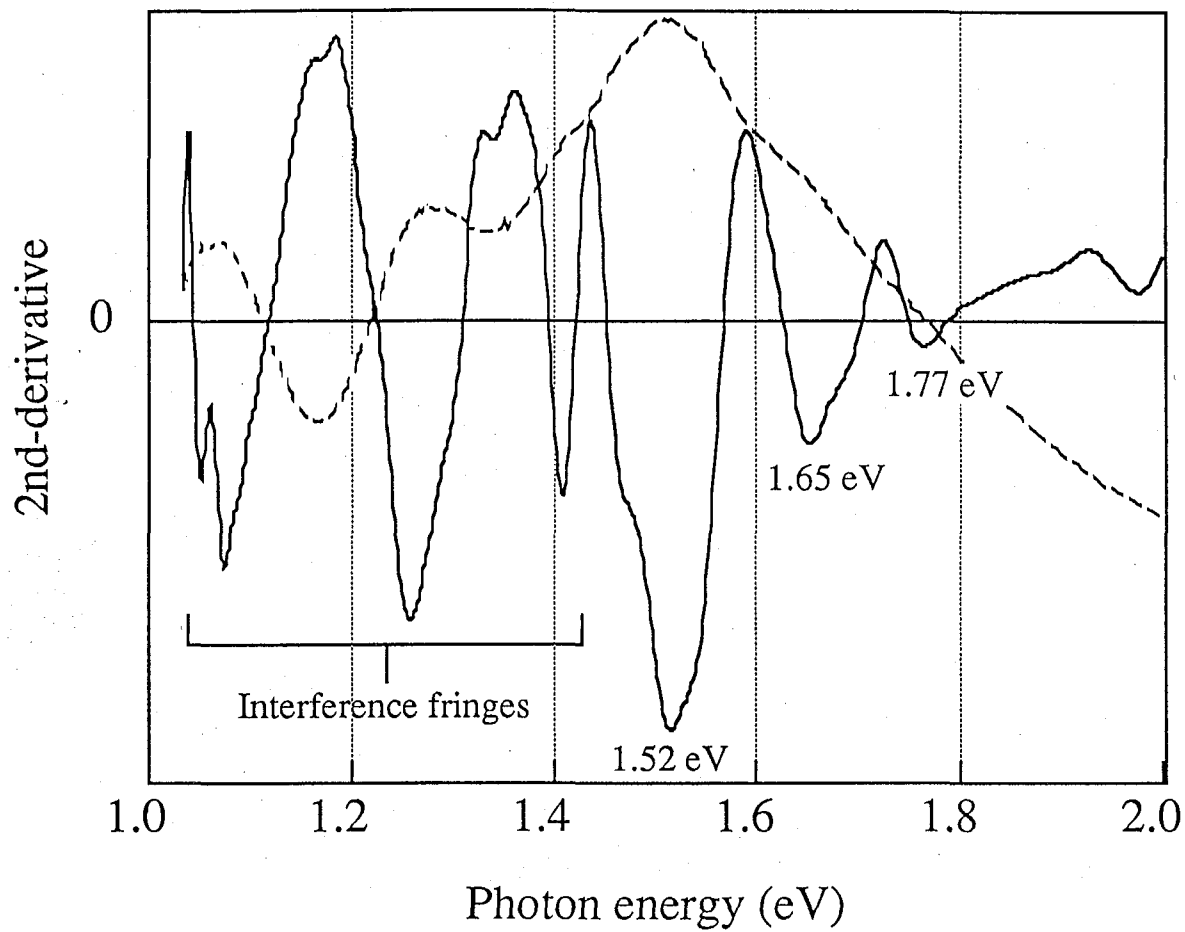


図 4-5 DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトル (破線) とその二階微分 (実線)

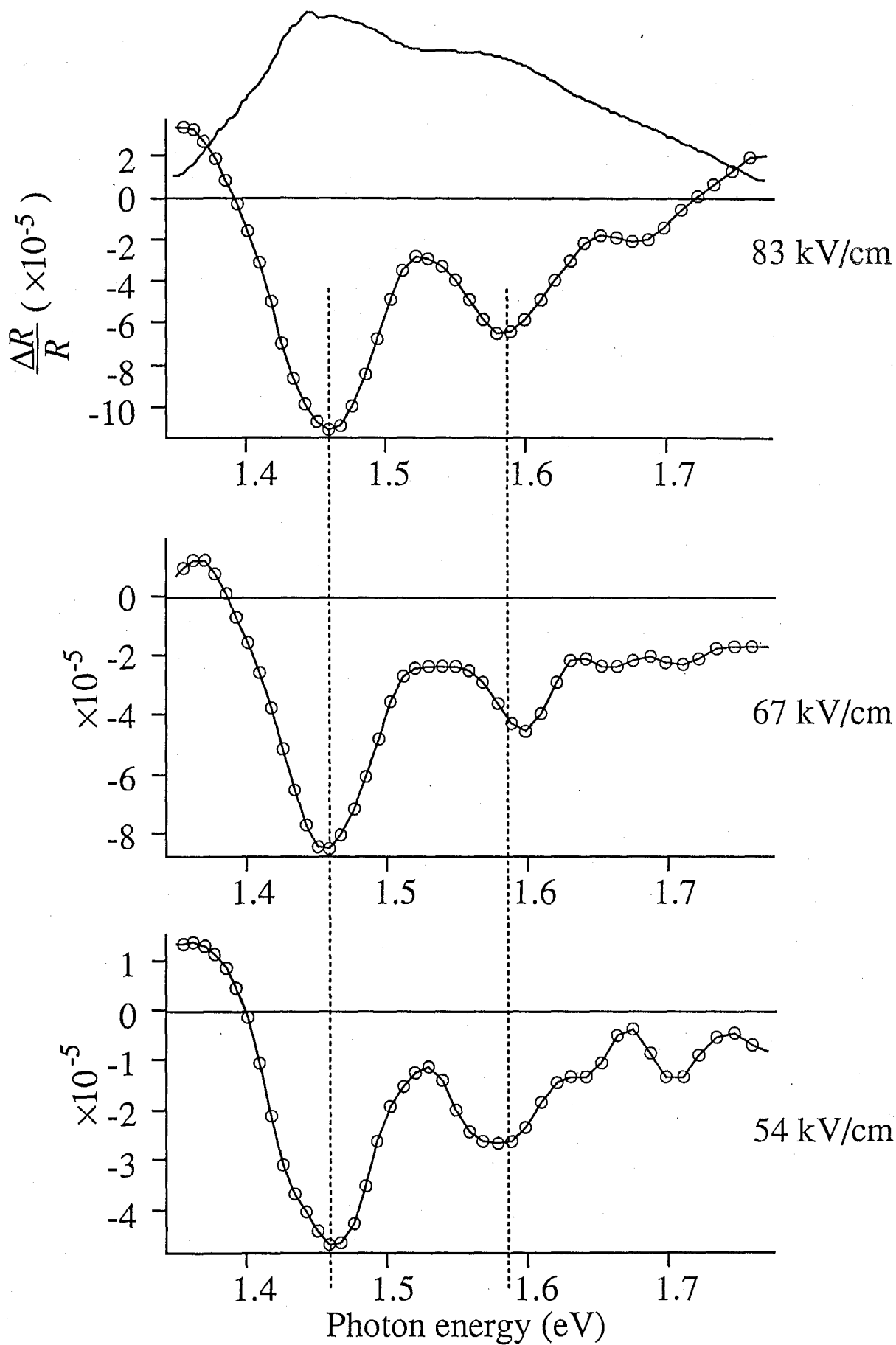


図 4-6 種々の印加電場強度における電場変調反射スペクトル

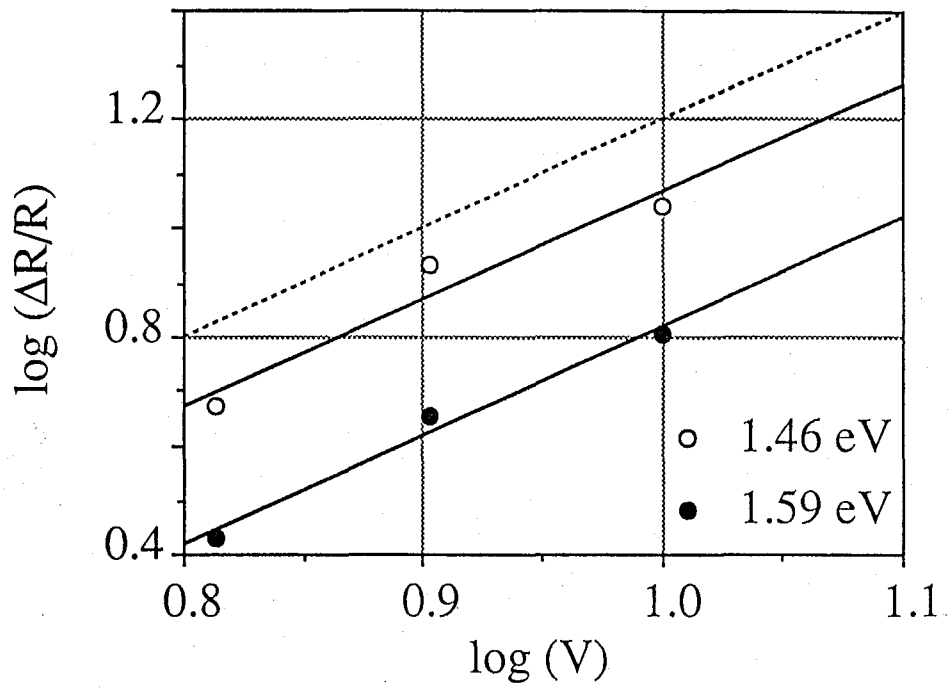


図 4-7 電場変調信号の印加電場強度依存性。点線は傾き 2 の直線。

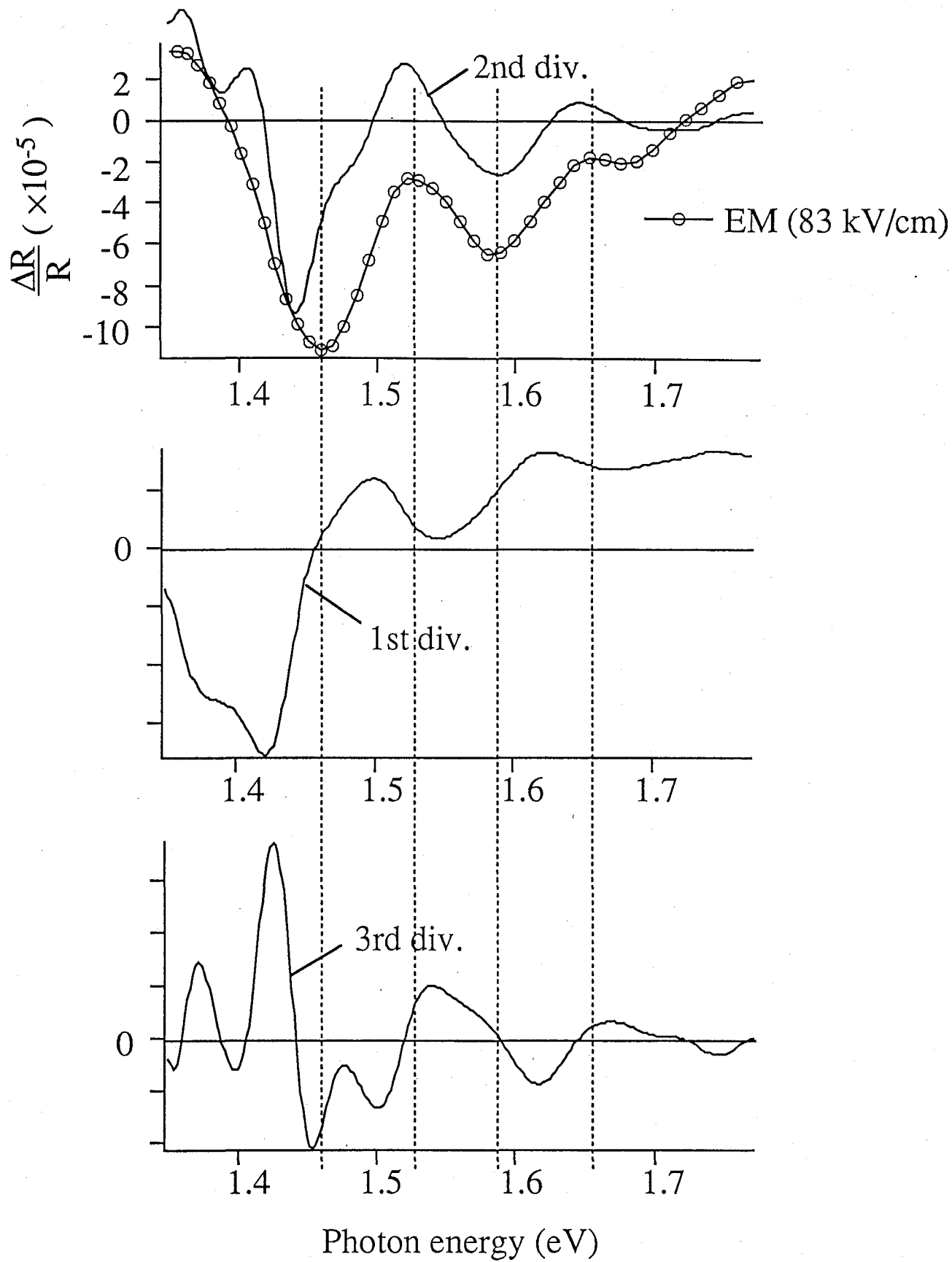


図 4-8 電場変調スペクトルと微分スペクトルの対応

図 4-6 には DS-*trans*-(CH)_x の EM スペクトル、図 4-7 には信号強度の F 依存性、図 4-8 には EM スペクトルと微分スペクトルとの対応を示す。スペクトル形状は F に依存せず二階微分にほぼ比例し、信号強度は F^2 に比例する事が分かる。従って、EM スペクトルの振動構造は FK 振動 [108] や low-field-limit FK 効果 [117] によるものではなく、PDA spin-cast 膜で見られるような Stark 効果 [115] である、つまり、DS-*trans*-(CH)_x の吸収端のピークは一次元励起子によるものであると考えられる。

系が非常に大きく、励起状態が系全体に広がっている場合、励起による電荷分布の変化（と、それに伴う格子変形）は小さく、通常そのような状態への遷移には phonon sideband は観測されない [7]。図 4-5, 6 には phonon sideband が明瞭に観測されており、その励起状態が比較的局在化している事、つまりバンド間遷移ではなく励起子準位への遷移である事を示している。

この吸収端に現われる振動構造は過去の報告と非常に良く似ているが（図 4-9） [109, 110]、その起源については Phillips *et al.* による考察があるのみである [110]。彼らは EM スペクトルの振動構造の起源を欠陥近傍の局在準位と結論している。一次元

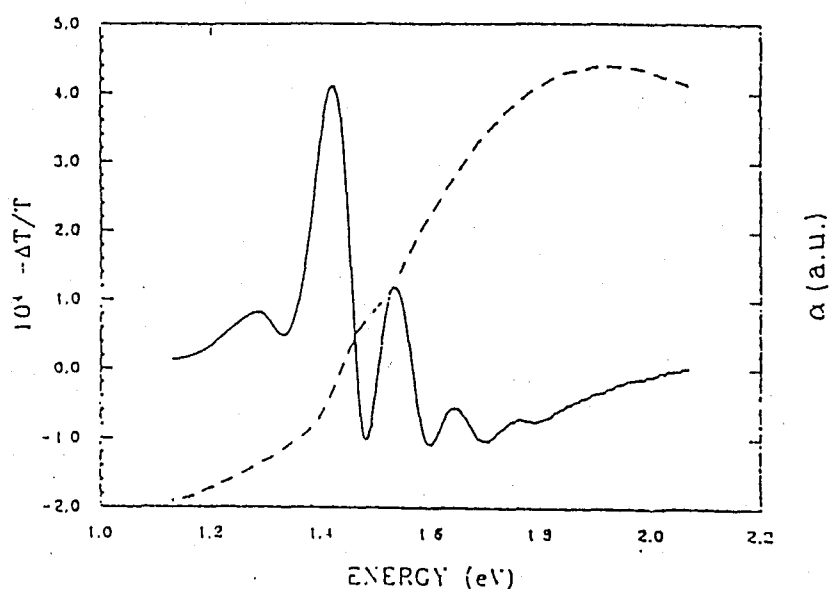


図 4-9 熱処理 *trans*-(CH)_x 薄膜の電場変調吸収スペクトル [110]。

系は欠陥近傍で状態が局在化しやすいので、バンド端以下に欠陥由来の裾が発生する。実際、振動構造は吸収極大 ~ 1.9 eV 以下に観測されているので、この欠陥近傍の局在準位への吸収に伴う phonon sideband が観測されているのである、という説明である。しかし、反射・吸収スペクトル形状は試料依存性を持ち、DS-*trans*-(CH)_x では、反射スペクトルのピークから振動構造が始まっている (p.53 図 3-9, p.57. 図 3-11)。従って、この説明は当てはまらない。

バンド端への吸収に phonon sideband が伴えば、バンド端の状態密度が鋭いピークを持つので、その sideband がバンド端の状態密度を反映してピークとして観測できると考えられる [12]。しかし、通常バンド端では励起状態は系全体に広がっており phonon sideband は期待できない。一般に励起状態の格子緩和による利得が大きいと phonon sideband が強く観測される事が知られているが [120]、このようにして生じる phonon sideband では垂直遷移は 0-0 遷移には対応せず、やはり実験と反するので (図 4-5, 6)、吸収がバンド間遷移であると考えると DS-*trans*-(CH)_x の実験結果を説明できない。

従って、DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトルに観測される鋭いピークは、一次元バンドの square-root singularity によるものではなく、一次元励起子によるものであると結論できる。

図 4-10 は DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトルと光電流励起スペクトルである (図 4-5 と同一試料)。反射スペクトルのピークに当たる 1.5 eV 近傍ではほとんど光電流は生じないが、励起光エネルギーが大きくなるにつれ、急速に流れるようになる事が分かる。図 4-11 は別の DS-*trans*-(CH)_x の光電流励起スペクトルである。全体的な傾向は図 4-10 と変わらないが、約 1.35 eV に小さなピークが観測でき、1.5 eV 近傍でも光電流が観測されている。このように吸収端近傍の光電流は試料依存性が強い。この約 1.35 eV のピークは外因性のものであるという報告がある [24]。

バンドギャップより高エネルギー側では荷電担体の生成効率是一定であると考えられるので、もし、吸収がバンド間遷移であるのなら、光電流励起スペクトルは吸収の極大で、同じように極大を示す (吸収光子数で規格化した場合に一定になる) はず

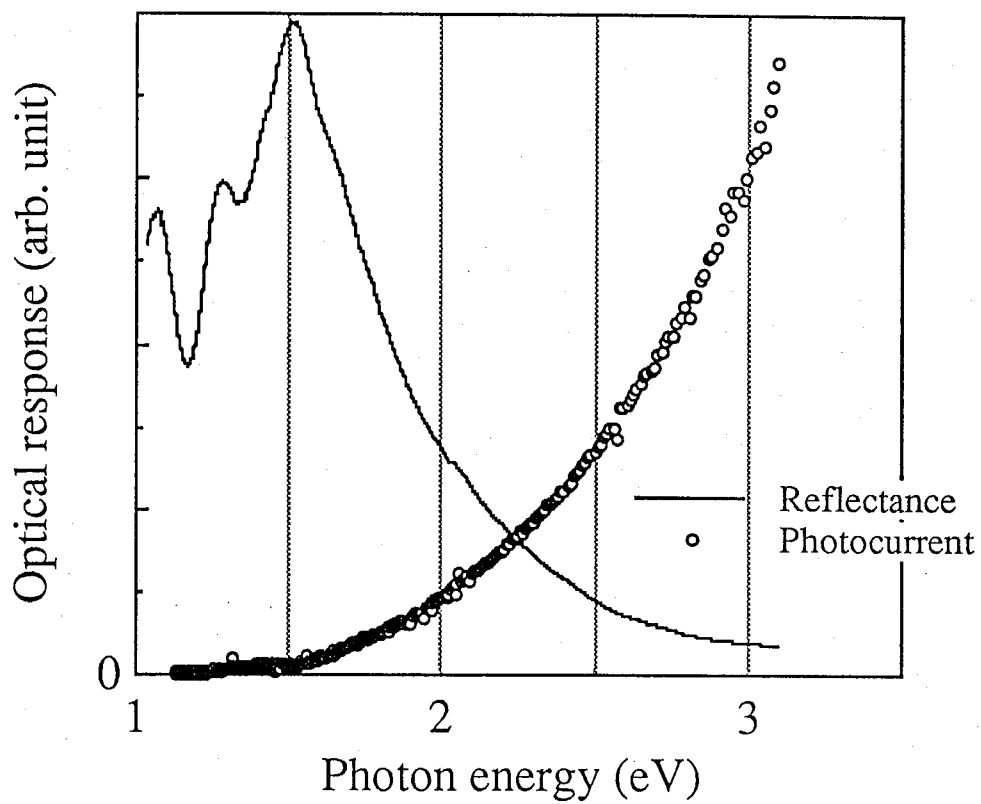


図 4-10 DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトルと光電流励起スペクトル。

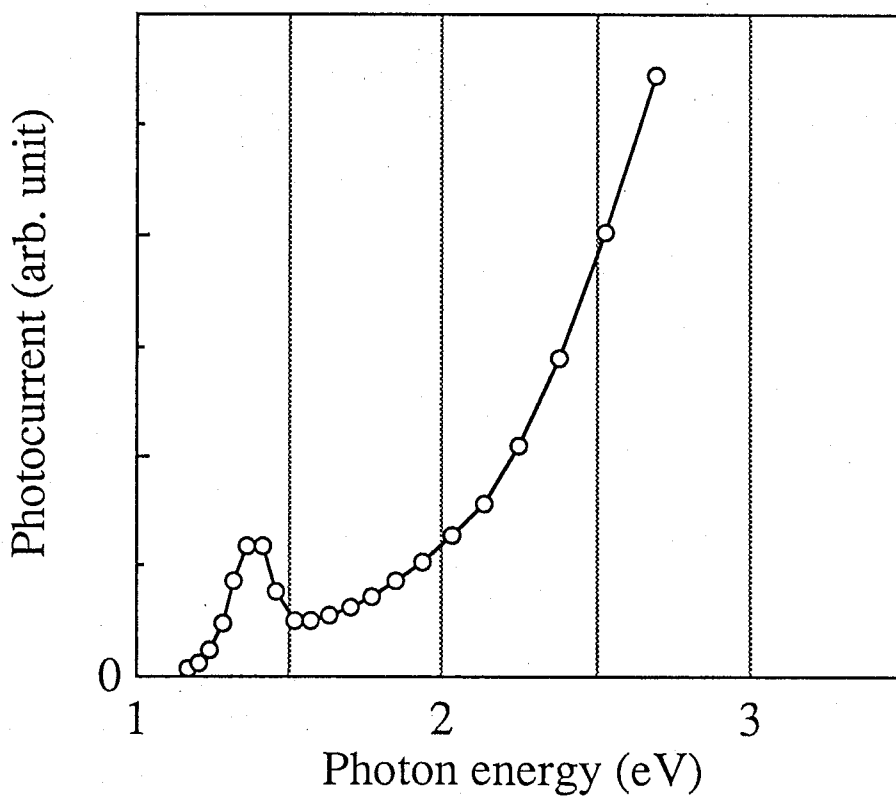


図 4-11 別の DS-*trans*-(CH)_x の光電流励起スペクトル。

であるが、そのような傾向は示さない。図 4-10 での 3.0 eV と 1.5 eV での光電流の比は約 540 であり、表面における反射による入射光の損失だけでは説明できない。

バンド端励起で光電流が観測できない可能性として、光励起された正負荷電担体対が中性の励起状態に緩和している、つまり荷電担体としての寿命が短いので、cw の光電流測定では観測できない可能性が考えられる。*trans*-(CH)_x の場合、バンド間遷移によって生じた charged soliton 対が二次的なプロセスで中性な励起状態に緩和しているという報告がある [55]。しかし、この説明では何故吸収端では光電流が小さく、高エネルギー側で大きくなるのかが説明できない。soliton の運動エネルギーには上限があり、それはバンド端での励起電子 - 正孔対と charged soliton 対のエネルギー差より小さいため [4]、励起された charged soliton は励起エネルギー依存性を持たないと考えられるからである。実際、異なる励起光エネルギーによる soliton の緩和に差は見られない [4, 56, 57]。

反射スペクトルの約 1.5 eV のピークが励起子であるとする、ピーク近傍で光電流は小さく、その高エネルギー側から立ち上がる事、吸収端近傍の光電流の試料依存性が強い事の双方ともに説明ができる。

以上のように、電場変調スペクトル、光電流励起スペクトル、双方とも約 1.5 eV のピークは一次元励起子によるものである事を示している。*trans*-(CH)_x は PDA や PS と同様に [18~ 21] 低励起状態として一次元励起子系を形成しているのである。従来の熱処理試料の幅広なスペクトル形状は、この励起子によるピークの位置が共役長に依存し、それらが重畳する事で形成されていたと考えられる。

しかし、過去に報告されている *trans*-(CH)_x の EM スペクトルの振動構造 (p.77 図 4-9) は DS-*trans*-(CH)_x のもの (p.74 図 4-6) と非常に良く似ており [109, 110]、一見上述の説明と矛盾している。EM 等の非線形光学効果を記述する非線形感受率は、一般に共役長が長くなると冪乗で大きくなる事が知られている [121~ 123]。また、共役長が長くなるにつれて吸収端位置の変化は小さくなっていき、無限に長い系で一定値に収束する [75]、つまり長くなればなるほどスペクトルの位置に差がでなくなってくる。従って、EM 等の非線形光学スペクトルは長い分子鎖のスペクトルを非常に強

調して観測する事になる。これが、DS-*trans*-(CH)_x と従来の熱処理 *trans*-(CH)_x とで、吸収などの線形スペクトルでは大きな差があっても、非線形スペクトルではあまり差がない理由と考えられる。

反射スペクトルのピークがPDA やPS のような一次元励起子であるとする、その高エネルギー側にバンド端が存在するはずである。約 0.5 eV に観測される charged soliton による光誘起吸収の強度 [56, 57, 124]、時間分解測定による charged soliton の生成・緩和プロファイル [56, 57] は、2 eV 励起の場合と高エネルギー側で励起した場合で大きな違いはなく、2 eV 以上では同一の機構、すなわちバンド間励起から charged soliton が生成していると考えられる。バンド端の特異性が反射・吸収スペクトルに観測されないのは、Coulomb 相互作用をしている一次元電子系の性質を反映してバンド間吸収の振動子強度自体が非常に小さくなっているためと考えられる [9, 10]。

バンド端が存在すれば FK 振動が EM スペクトルに観測できると期待できる [108,

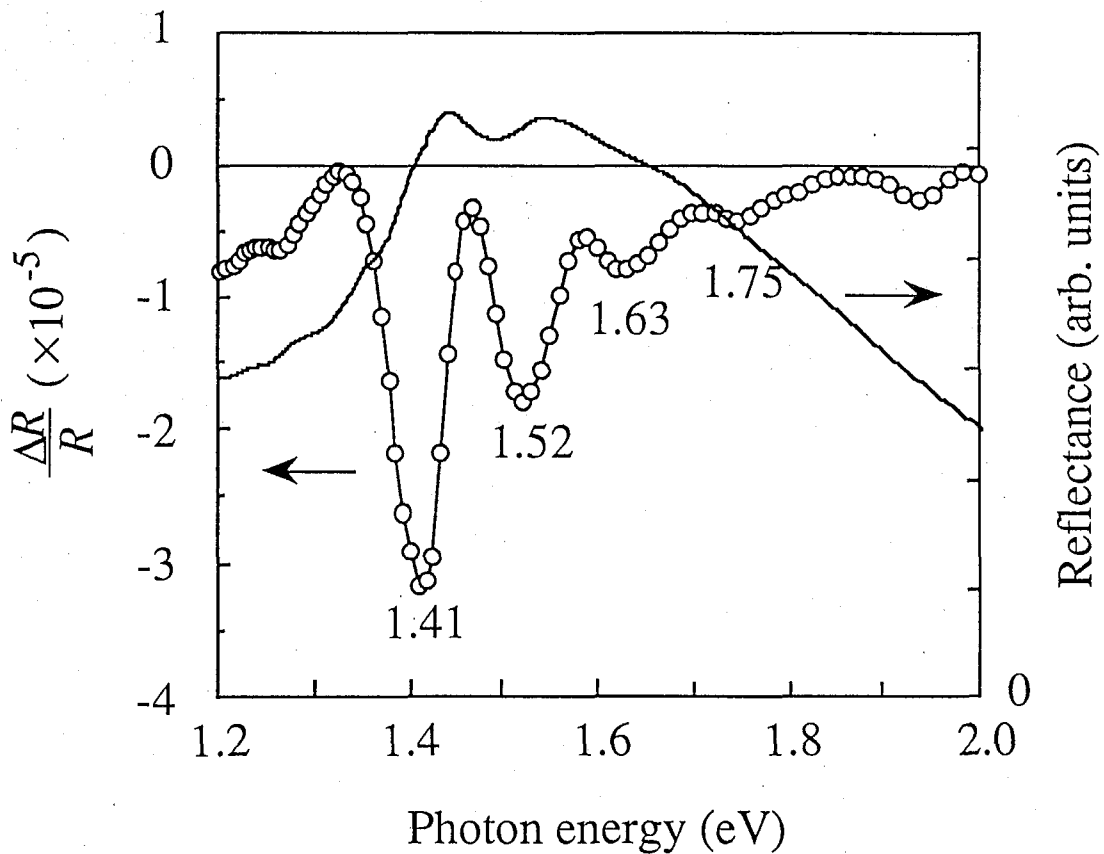


図 4-12 高エネルギー側を 2 eV まで広げて測定した電場変調反射スペクトル。

117]。図 4-12 は高エネルギー側を 2 eV まで広げて測定した EM スペクトルである。ここには励起子の phonon sideband による振動構造以外は観測されていない。FK 効果はバンド端での状態密度の不連続性が弱められていると、その強度を非常に減じるので、この事が FK 振動が観測されない原因の一つになっていると考えられる。

PDA では光電流励起スペクトルは吸収ピークの約 0.5 eV 高エネルギー側から立ち上がるので [125, 126]、その立ち上がりはバンド端であると言われている。しかし、DS-*trans*-(CH)_x の光電流励起スペクトルは PDA のようにピークから明確に分離して立ち上がっておらず、ピークのすぐ高エネルギー側から立ち上がっている。次節はこの問題、つまり荷電担体の生成機構についての考察を試みる。

4-3-2 荷電担体の生成機構の励起光エネルギー依存性

吸収端近傍の光電流に試料依存性があるという事 (図 4-10, 11) は、光励起により生成した励起子が何らかの外因的な理由で解離して、光電流に寄与している事を示している。Kubo *et al.* は、試料に高電場を印加した場合、吸収端近傍の光電流が高エネルギー側に比べて増強される事を示し、励起子の解離が電場により促進された結果であると結論している [26]。すなわち、この過程による荷電担体の生成効率印加電場強度 F に依存すると考えている。

trans-(CH)_x の場合、荷電担体は charged soliton の他に polaron と呼ばれる状態が考えられる [4]。polaron とは charged soliton と neutral soliton の束縛状態であり、二本の分子鎖に正負の電荷を別々に励起した際に生じる荷電励起種である。しかし、そのような励起の振動子強度は非常に小さく [11, 73]、未配向試料では無視できる事が知られている [127]。また、polaron の寿命は短く、約 50 ps 程度で charged soliton へ緩和してしまう [57]。一方、charged soliton の寿命は ms のオーダー以上であり [111]、従って、cw 測定で観測される荷電励起種は charged soliton のみと考えて問題はない。

図 4-13 は図 4-11 の光電流 I_{ph} の F 依存性である。確かに、 F に非線形に依存している。観測される I_{ph} は、

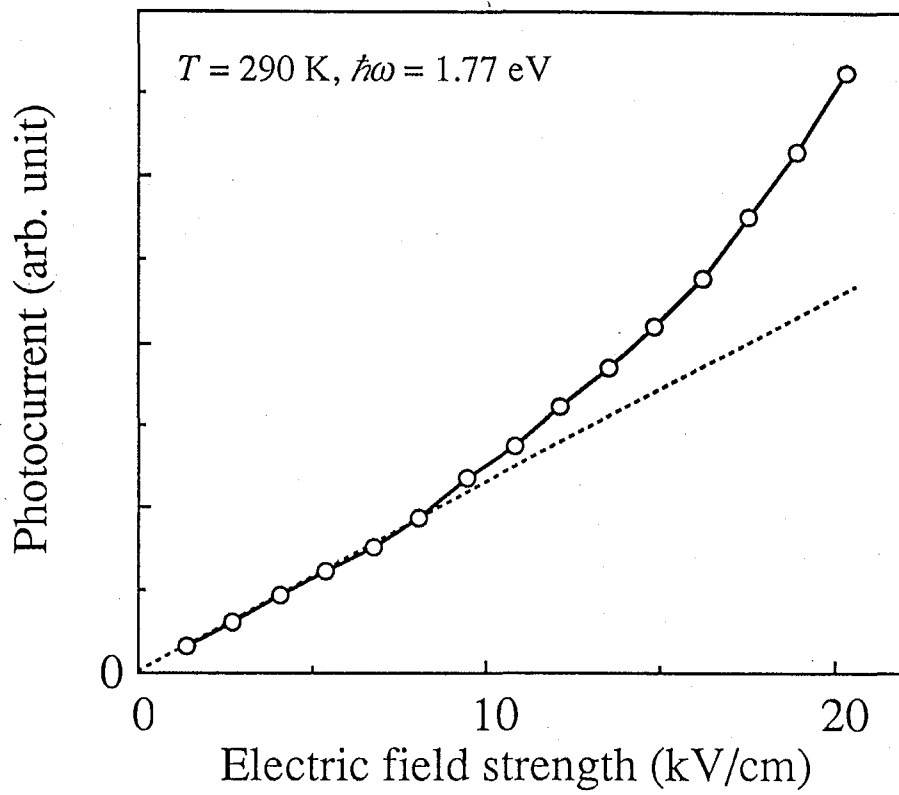


図 4-13 光電流の印加電場強度依存性。

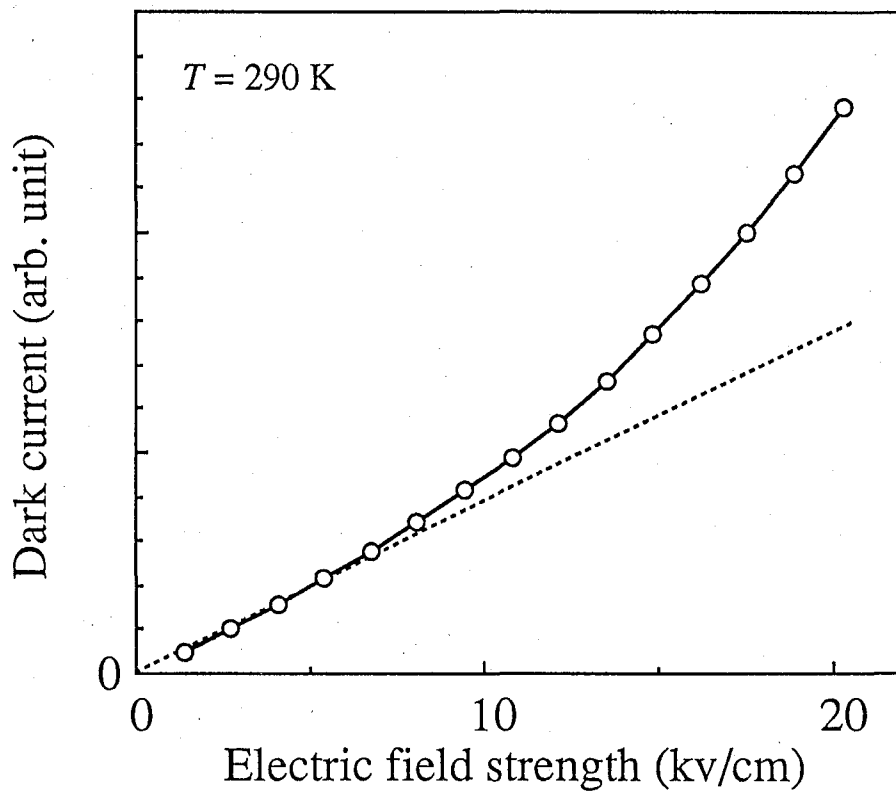


図 4-14 暗電流の印加電場強度依存性。

$$I_{\text{ph}} \propto P \eta \tau \mu F \quad (4-1)$$

ここで、 P は吸収光子数、 η は charged soliton の生成効率、 τ は charged soliton の寿命、 μ は移動度である。 I_{ph} の F に対する非線形性は過去にも指摘されているが、その説明のほとんどが I_{ph} の非線形性と η の非線形性を同一視している[111, 112]。 I_{ph} の非線形性は η 由来であるか、 τ, μ 由来であるか区別する必要がある。

一方、暗電流 I_{dark} の温度 T 依存性[128, 129]を説明するため、variable-range hopping[130]やinter-soliton hopping[131]モデルといった荷電担体の運動、すなわち μ のモデルが提案されているが、これらのモデルは F に依存する μ を与える。

図4-14は図4-11の試料の I_{dark} の F 依存性である。やはり、 F に非線形に依存している。 I_{dark} は、

$$I_{\text{dark}} \propto n \mu F \quad (4-2)$$

ここで、 n は(暗所での)荷電担体密度であり、 μ も F に依存している事が分かる。従って、 I_{ph} から η の F, T 依存性を議論する場合には、それ以外の物理量の F, T 依存性を補償する必要がある。

バンド間遷移によって励起された電子-正孔対は charged soliton 対を経て sub-ps 程度で十分離れた独立な charged soliton に緩和する事が計算されている(2-4-3節)[49]。この格子変形ポテンシャルにエネルギー障壁がないためである[15~17]。実験的にも時間分解光電流測定[55, 114]や時間分解光誘起吸収測定[56, 57]によって、charged soliton が光励起後数 ps 以内に生成している事が明らかになっている。

荷電粒子対の解離モデルといえば Onsager モデルが有名であり[132] $\text{trans}-(\text{CH})_x$ の光電流の F, T 依存性の説明にたびたび用いられてきたが[111~113]、このモデルによると η は F はもちろん T にも依存するはずである。Onsager モデルでは荷電粒子対に働く力は Coulomb 相互作用による引力だけと仮定しているが、charged soliton 対の場合 soliton 間の斥力が大きいいため、Onsager モデルの仮定は成立していないと考えられる。実際、励起後 50 ps 程度の早い光電流は T に依存しない事が確認されている

[55, 111, 113]。従って、この過程による charged soliton の生成効率は F や温度 T に依存しないと仮定できる。

バンド端より十分高エネルギー側では、光電流に対する励起子の寄与は非常に小さい。従って、この励起光エネルギー領域での η は F, T に依存せず、光電流の F 依存性は τ, μ 由来のものであると考えられる。そこで、十分高い励起光エネルギー $\hbar\omega_0$ での各 F, T における光電流 $I_{ph}(\hbar\omega_0, F, T)$ によって測定値 $I_{ph}(\hbar\omega, F, T)$ を規格化した比 r を

$$r(\hbar\omega, \hbar\omega_0, F, T) \equiv \frac{I_{ph}(\hbar\omega, F, T)}{I_{ph}(\hbar\omega_0, F, T)} = \frac{P(\hbar\omega) \eta(\hbar\omega, F, T)}{P(\hbar\omega_0) \eta(\hbar\omega_0)} \quad (4-3)$$

と定義する。第二の等号は、荷電担体が一種類であり、 τ, μ が励起光エネルギー $\hbar\omega$ に依存しないために成立する。また、本実験の F の範囲では反射率、光学濃度の変化はどんなに大きく見積っても 10^{-4} 程度であり、吸収光子数 P の F, T 依存性は無視できる。よって、この r の F, T 依存性は η のそれと同一である。

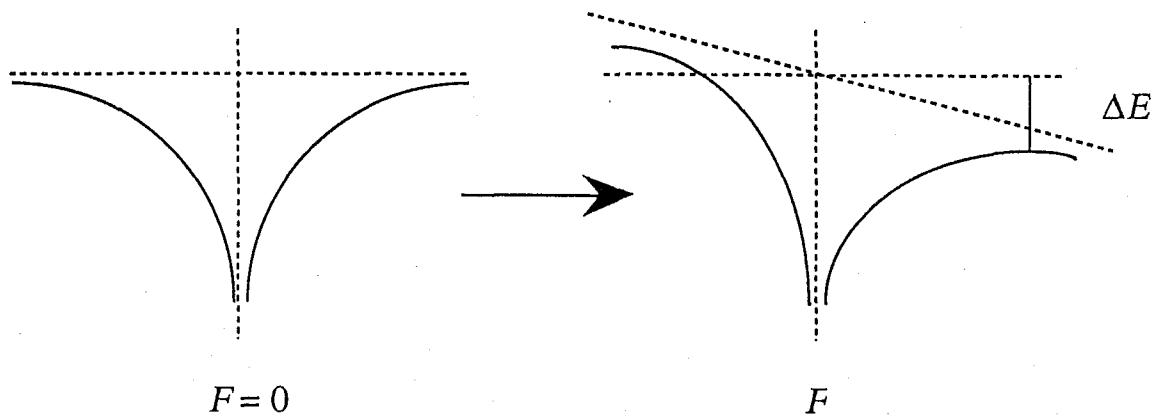
F に依存する励起子の解離モデルとして Poole-Frenkel 型の熱解離を採用した [133]。電子 - 正孔対が Coulomb ポテンシャルによって束縛されている場合を考える。電場印加によってポテンシャル形状が変形するため (図 4-15)、電子 - 正孔対の解離確率 W は

$$W \propto \exp\left(-\frac{E_b - \beta\sqrt{F}}{kT}\right) \propto \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right) \quad (4-4)$$

ここで、 E_b は電子 - 正孔対の束縛エネルギー、 k は Boltzman 定数である。また、 β は

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_0\epsilon}} \quad (4-5)$$

ここで、 e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は試料の比誘電率である。解離した電子 -



電子 - 正孔間
Coulomb ポテンシャル

$$\Delta E = \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi \epsilon_0 \epsilon}} = \beta \sqrt{F}$$

図 4-15 Poole-Frenkel 型の励起子解離モデル。電場 F を印加するとポテンシャル形状が変形し (右) 解離に必要なエネルギーが ΔE だけ下がる。

正孔対はバンド間遷移の場合と同じく charged soliton に緩和すると考えられるので、charged soliton の生成効率 η は W に F に依存しない部分を加えたものである。

$$\eta(\hbar\omega, F, T) = A(\hbar\omega) + B(\hbar\omega, T) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right) \quad (4-6)$$

ここで、 A は F に依存しない過程の、 B は依存する過程の寄与の大きさを表すパラメータである。以上から r は、

$$\begin{aligned} r(\hbar\omega, \hbar\omega_0, F, T) &= \frac{P(\hbar\omega) \eta(\hbar\omega, F, T)}{P(\hbar\omega_0) \eta(\hbar\omega_0)} = \frac{P(\hbar\omega)}{P(\hbar\omega_0)} \frac{A(\hbar\omega) + B(\hbar\omega, T) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right)}{A(\hbar\omega_0)} \\ &= A'(\hbar\omega) + B'(\hbar\omega, T) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (4-7)$$

と表す事ができる。本実験では P と $A(\hbar\omega_0)$ を繰り込んだ A', B' をフィッティングパラメータとして解析を行う。

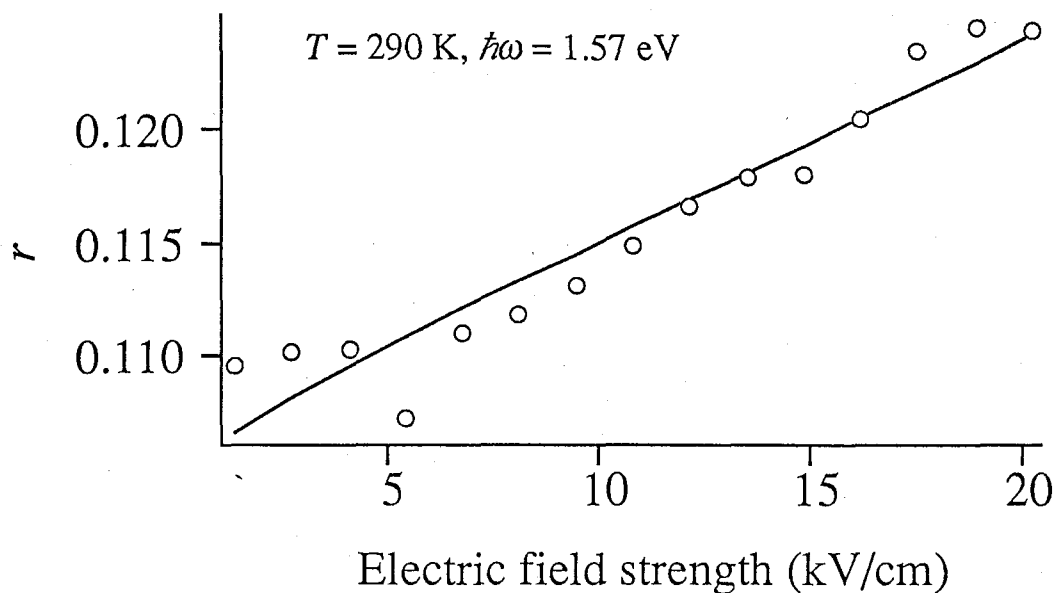


図 4-16 $T=290\text{ K}$, $\hbar\omega=1.57\text{ eV}$ での r (○) の (4-7) 式によるフィッティング (実線)。

フィッティングを行うためには、 $\hbar\omega_0$ と ε をさらに決定する必要がある。今回は $\hbar\omega_0=2.53\text{ eV}$, $\varepsilon=10$ を用いた。

前節の最後に述べたようにバンド端は 2 eV 以下に存在すると考えられる。また、 $\text{trans}-(\text{CH})_x$ は吸収端を励起すると、約 1.2 eV に励起子ないし励起子から緩和した発光準位からのものであると考えられる幅広い発光を示すが [80, 84]、 Ar^+ レーザーによる 2.41 eV 励起ではこの発光はほとんど観測されない事から [54, 84]、 2.41 eV 励起では励起子への緩和はあまり起こっていないと考えられる。以上から、 2.53 eV は励起子の寄与のない十分高エネルギー側であると結論できる。

図 4-16 は $T=290\text{ K}$, $\hbar\omega=1.57\text{ eV}$ での r の (4-7) 式によるフィッティングである。 $\varepsilon=10$ と仮定したが、フィッティングカーブがほぼ直線になっているため、実際の比誘電率が ε^* であるとする、フィッティングによって得られる B' の値が真の値に比べて $\sqrt{\varepsilon/\varepsilon^*}$ 倍程度になるだけである。この変化はほとんど (完全な直線なら全く) ω 依存性を示さない。本実験では B' の ω 依存性を議論するので、 ε は妥当な範囲内で適当に仮定しても問題はなく、以降の解析結果は ε の値には影響はされない。

図 4-17 (a) は $\hbar\omega=2.03\text{ eV}$ での A' , B' の T 依存性である。 A' は T に依存しない、

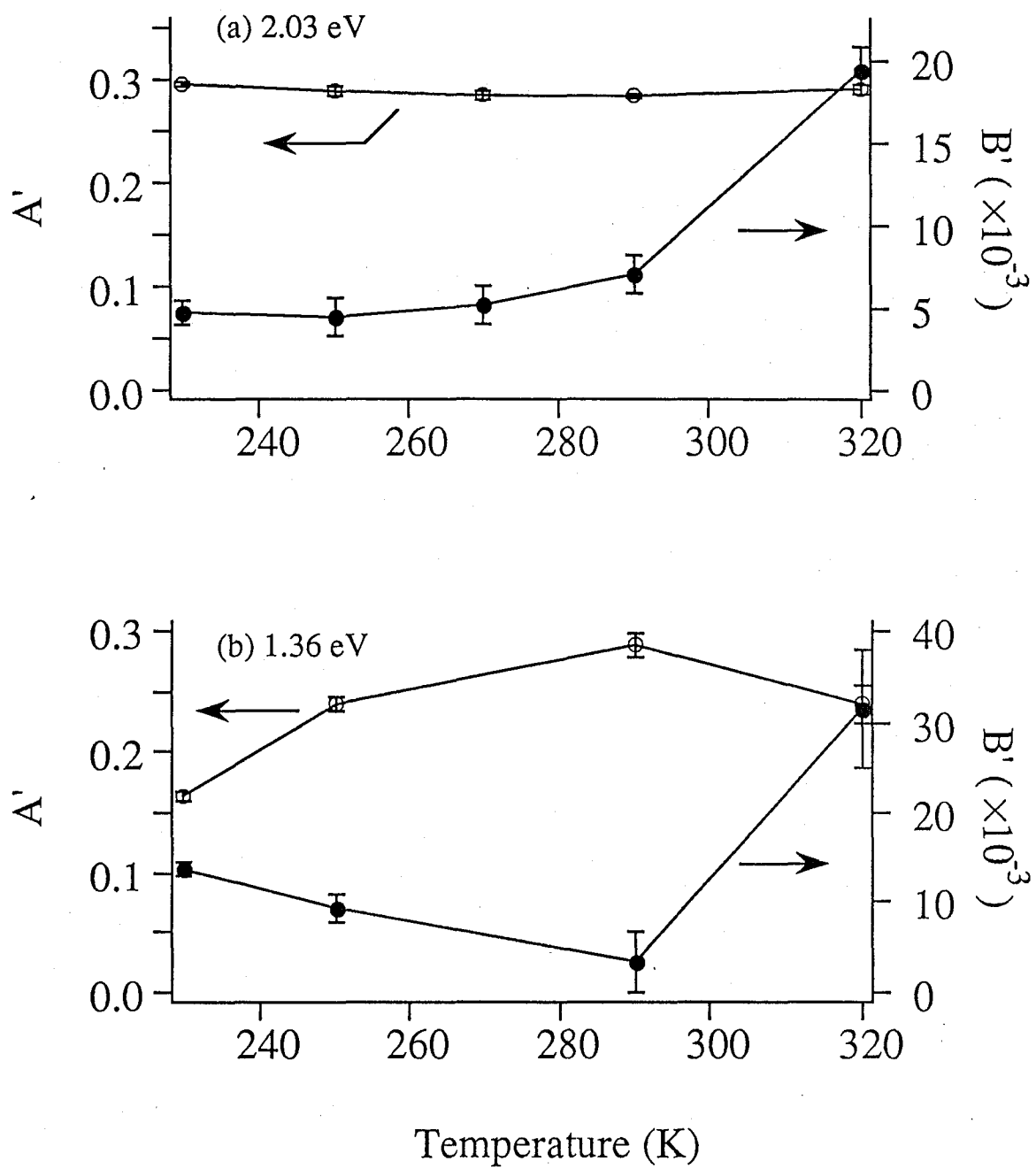


図 4-17 A', B' の温度依存性。(a) 2.03 eV, (b) 1.36 eV

つまり仮定通り A は F にも T にも依存しない事が分かる。一方、図 4-17 (b) は $\hbar\omega=1.36$ eV つまり図 4-11 の小さいピークでの A', B' の T 依存性である。 $\hbar\omega=1.36$ eV では A' の値は大きい、大きく T に依存しており、今回採用した解析の仮定が成立していない事を示している。従って、外因性と言われているこの小さなピークは [24]、単純に電子 - 正孔対の束縛状態が解離して生じているわけでないと考えられる。

図 4-18 は $T=290$ K での A', B' の ω 依存性である。 A つまり A' はエネルギー障壁の無い、従って F, T に依存しない charged soliton の生成に対応していると仮定しているが、励起子が生成している吸収端近傍においても A' は 0 にはなっていない。これは、例えば、不純物や欠陥による内部電場が励起子の解離を促進しているものと考えられる。内部電場が十分大きければ、 F, T には依存しなくなり、また試料依存性が大きい事も説明できる。

A' は ω が高エネルギー側へ向かうと共に大きくなっていく、また B' は吸収端近傍から立ち上がり、 ω が高エネルギー側へ向かうと共に小さくなっていく（吸収端以下では解析の仮定自体が成立していない）。これは、吸収端は励起子であり、その高

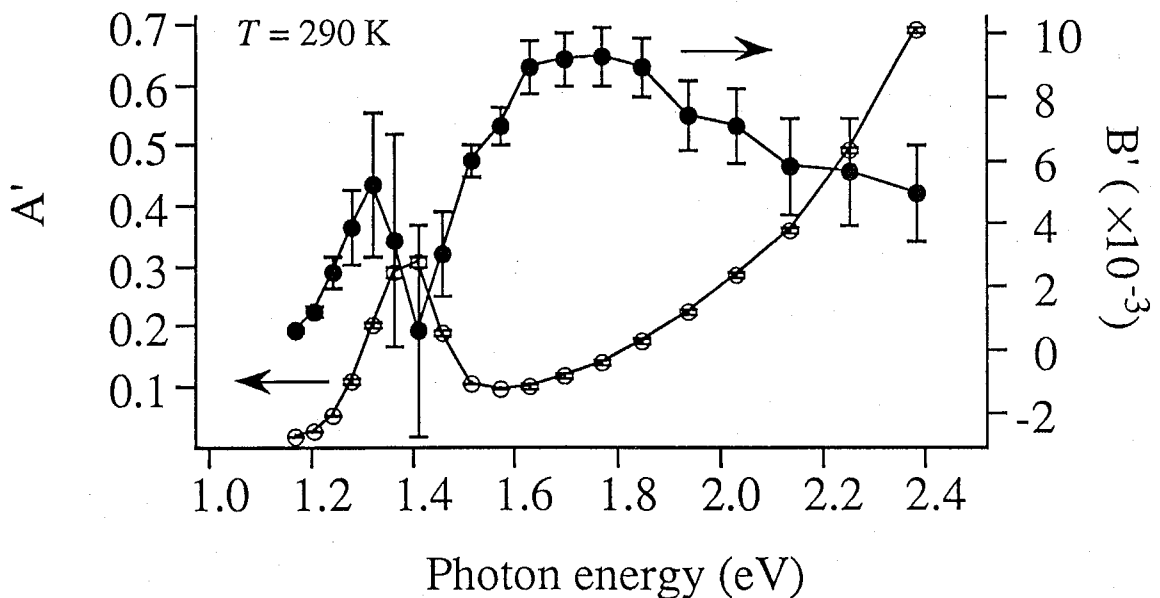


図 4-18 $T=290$ K での A', B' の ω 依存性。

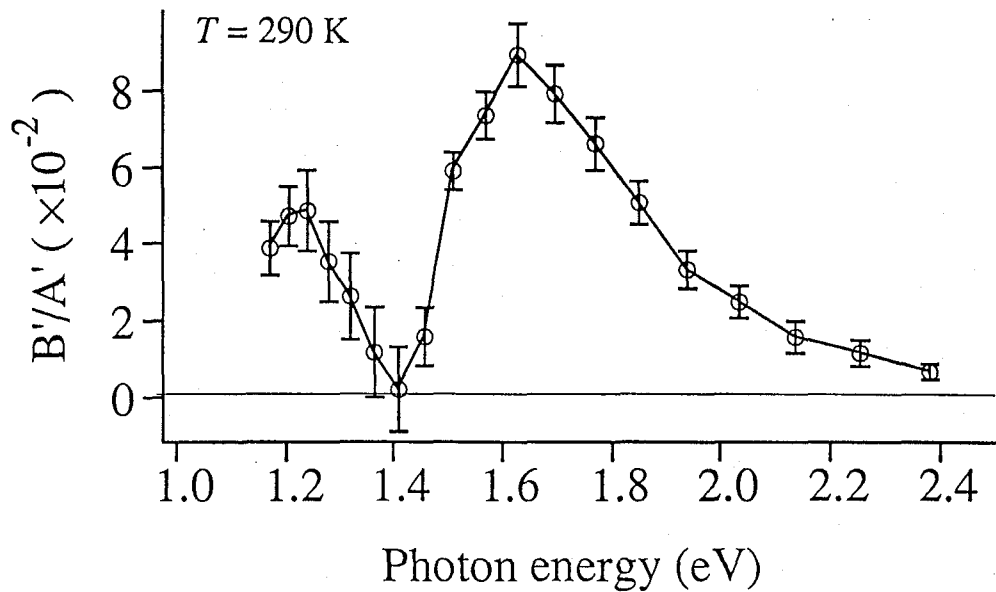


図 4-19 $B'/A' = B/A$ の ω 依存性。

エネルギー側にバンド端が存在するという、前節の結論から予想される結果と一致する。

A' , B' は P の効果を含んでいるので、それを補償するため $B'/A' = B/A$ という量を計算した (図 4-19)。 B/A は吸収端、つまり励起子吸収が始まると立ち上がり、荷電担体の直接生成が始まると A が急に大きくなるため小さくなる。そして、バンド端より十分高エネルギー側で 0 に戻ると予想されるが、図 4-19 はまさしくそのような挙動を示している。従って、 B'/A' の極大、約 1.7 eV からエネルギー障壁の無い荷電担体の生成が始まると考えられる。

B'/A' の極大がバンド端であると結論できないのは、 A の示す荷電担体生成過程がバンド間励起によるものだけではないからである。つまり、前述の内部電場の効果に加えエネルギー障壁の存在しない、ないし非常に小さい過程と考えられる、charged soliton の直接光励起、束縛エネルギーの小さい高次励起子等が寄与している可能性が考えられるからである。従って A の立ち上がりはバンド端と一致しているとは限らないが、少なくとも A の立ち上がりはバンド端より低エネルギー側にあるはずである。

非線形光学スペクトルの一種である光第三次高調波発生 (THG) スペクトルには基本光エネルギーで 0.89 eV に二光子共鳴ピークが観測されており、その倍の 1.78 eV に禁制準位が存在すると考えられる [134] (詳しくは第 5 章参照)。従って、この禁制準位が高次励起子であるかバンド端の禁制準位であるかに関係なく、バンド端は 1.78 eV ないしそれより高エネルギー側にあると結論できる。1.78 eV は B'/A' の極大 約 1.7 eV とは一致しないが、約 1.7 eV より高エネルギー側にバンド端が存在するという先程の結論と矛盾しない。

4-4 結論

以下に、本章で得られた結論をまとめる。

- 1) 電場変調スペクトル、光電流励起スペクトル、光電流の印加電場強度依存性は全て、DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトルに観測される、約 1.5 eV のピークが一次元励起子によるものである事を示している。
- 2) 従来の幅広な吸収・反射スペクトル形状は、一次元励起子によるピークが共役長分布を反映して重畳した結果である。
- 3) バンド端は系の一次元性を反映して吸収・反射スペクトルには観測されない。
- 4) 励起子が解離して荷電担体、すなわち charged soliton が生じているため、吸収端近傍では試料依存性の強い光電流が観測される。
- 5) エネルギー障壁の無い、ないし小さい charged soliton の生成は、バンド端 (約 1.8~2 eV) より低エネルギー側の約 1.7 eV から始まる。
- 6) 光電流励起スペクトルの約 1.35 eV に現われる外因性と言われている小さなピークは、単純に電子-正孔対の束縛状態が解離して生じているわけでない。

trans-(CH)_x の吸収が一次元励起子によるものであるという事は、*trans*-(CH)_x の吸収スペクトルは全体がバンド間遷移、ないしバンド間遷移と soliton 対の直接生成によるものであるという理論の、また、このような仮定に基づいた解釈の全てを覆す事にな

る（ただし、この結果がすぐにバンド間遷移や soliton の存在そのものを否定するわけではない）。このような結果になった原因は、結局従来 *trans*-(CH)_x の吸収スペクトルの形状を固有のものと思い込んでしまった事にある。

5 高次励起子と一光子禁制状態

5-1 緒言

第4章において、DS-*trans*-(CH)_xの反射スペクトルに現われる吸収端のピークは大きな振動子強度を持つ最低許容 (B_u 対称) 一次元励起子によるものだという結論に達した。*trans*-(CH)_xにおいても励起子が存在するという事は、低励起状態に電子間 Coulomb 相互作用が重要な影響を及ぼしている事を示している。

trans-(CH)_xを短くすると低分子の *all-trans*-polyene になるわけだが、polyene では Coulomb 相互作用の影響で一光子禁制の $2A_g$ 状態が許容の $1B_u$ 状態より低エネルギー側に存在する事が知られており [65~67]、また実験的にもその $2A_g$ 状態からの非常に弱い発光が観測されている [66]。従来の熱処理 *trans*-(CH)_xでも吸収端を励起すると約 1.2 eV を中心に弱い発光が観測されており [80~84]、この発光している状態が polyene の $2A_g$ 状態に対応するものであると考えられている [83, 84]。しかし、polyene での状況がそのまま *trans*-(CH)_x に当てはめる事ができるかどうかという問題に対しては、決定的な答えはまだ得られていない。

polyene の場合、Coulomb 相互作用を配置間相互作用として二電子励起まで取り込んで初めて、 $2A_g$ 状態が $1B_u$ 状態より低エネルギー側に来るを示す事ができるが [65~67]、この計算法をそのまま *trans*-(CH)_x に流用すると、考慮すべき配置数が極端に大きくなるため計算が不可能となってしまう。しかし最近、非常に長い polyene 系の二電子励起を含んだ計算が、乱雑位相近似を用いた簡単なモデルにおいてなされている [76]。その結果、*trans*-(CH)_x においても $2A_g$ 励起子は $1B_u$ 励起子より低エネルギー側に存在する可能性が予想されているが、発光との対応は確認されていない。

trans-(CH)_x においても励起子が確認されたので、PDA や PS のようにさらに高次の励起子が存在する可能性も考慮する必要がある [18~21]。高次励起子、特に一光子禁制な励起子は吸収や反射といった線形光学効果にはほとんど姿を表さないが、非線形光学効果において中間状態として重要な役割を果たす等、光・電子物性に大きな影響を与える。共役系高分子においても二光子吸収 (two-photon absorption, TPA) [70, 135] や電場変調 (EM) [18, 20, 21]、光第三次高調波発生 (third-harmonic generation,

THG) [19, 70, 71, 136]、電場誘起光第二次高調波発生 (electric-field-induced second-harmonic generation, EFISHG) [72] といった様々な非線形分光により高次励起子が詳しく調べられている。

そこで、本章では EM, THG と光第二次高調波発生 (second-harmonic generation, SHG) を用いて $2A_g$ 励起子を含めた高次励起子の位置 (励起エネルギー) と、励起状態間の遷移双極子行列要素の関係を考察する。また、発光測定を行い、従来から考えられている $2A_g$ 励起子との関係を再考する。

EM や THG は励起状態の位置決定に一般的に使用される実験方法である。一方、SHG はこの目的にはほとんど利用されていない。電気双極子 (electric-dipole, ED) 近似による SHG は三階のテンソルで記述されるので、反転中心が系に存在すると観測されないためである。しかし最近、ED より高次の電気四重極子 (electric-quadrupole, EQ) や磁気双極子 (magnetic-dipole, MD) を考慮すると、反転中心の存在する系でも SHG が観測できる事が、反転中心を持つ C_{60} [137] や phthalocyanine 蒸着膜 [138]、PDA [139] 等で報告されている。ED 演算子が反転に対して奇 (ungerade) であるのに対し、EQ, MD 演算子は偶 (gerade) であるため、パリティ選択則が逆転するためである。従って、励起波長を走査して分光を行えば、THG 等と同様に禁制状態を共鳴構造として観測できるのである。

5-2 実験

5-2-1 光高調波発生測定

試料に入射する基本光強度 (光子数密度) が大きい時には、非線形光学効果と呼ばれる多数の光子が関与した現象が生じる。その中で、基本光の周波数を ω (光エネルギーを $\hbar\omega$) とした場合、 ω の基本光光子 n 個 (n は整数) を $n\omega$ の出力光光子 1 個に変換する過程を n 次の光高調波発生と呼ぶ。例えば、SHG では 2ω 、THG では 3ω の出力光が生じる。

多光子過程を考察する前に、半古典的な電子と光の相互作用による電子遷移を考える [140]。相互作用 Hamiltonian は

$$H' \sim \sum_j (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_j) \exp(\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (5-1)$$

ここで、 \mathbf{e} , \mathbf{k} は光の偏光ベクトルと波数ベクトル、 \mathbf{p}_j , \mathbf{r}_j は電子の運動量と位置の演算子であり、和は系の全電子について取る。光の位相については省略してある。複号は光子の消滅と生成に対応する。この \exp の項を展開し、第一項のみを考慮するのが ED 近似である。状態 a , b 間の遷移 ED 行列要素 μ_{ab} は、

$$\mu_{ab} \propto \sum_j \langle b | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_j | a \rangle \propto \mathbf{e} \cdot \sum_j \langle b | \mathbf{r}_j | a \rangle \quad (5-2)$$

\mathbf{r}_j は ungerade であり基底状態は A_g 対称なので、 B_u 励起状態が許容であり、 A_g 励起状態が禁制である。

通常、可視光の範囲では (5-1) 式の \exp 中の $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j$ は非常に小さく、高次の項はほとんど影響を与えないが、ED 遷移が禁制になるとこれらの項の効果が観測できるようになる。展開の第二項までを考慮した相互作用 Hamiltonian は、(5-1) 式と同様光の位相の部分を省略すると [141]、

$$H' \sim -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} + i \mathbf{k} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{M} \quad (5-3)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_j e \mathbf{r}_j, \quad \mathbf{Q} = \frac{e}{2} \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{r}_j, \quad \mathbf{M} = \frac{e}{2m} \sum_j \mathbf{L}_j \quad (5-4)$$

ここで、 $\boldsymbol{\mu}$, \mathbf{Q} , \mathbf{M} は ED, EQ, MD 演算子、 \mathbf{E} , \mathbf{B} は光の電場ベクトルと磁場ベクトル、 \mathbf{L}_j は電子の軌道角運動量である。(5-3) 式第一項が ED 遷移、第二項が EQ 遷移、第三項が MD 遷移に対応する。 \mathbf{Q} , \mathbf{M} は gerade なのでパリティ選択則が $\boldsymbol{\mu}$ と異なり、ED 禁制でも EQ, MD 許容になる可能性がある。

基本光が試料に入射すると、試料内に分極 $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$ が発生する。ここで、 χ は分

極率で、比誘電率 ϵ と $\epsilon = 1 + \chi$ で結ばれる。しかし、 E が大きい時には、 E に線形な分極のみではなく非線形な分極が生じる [142]。つまり、

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}:EE + \chi^{(3)}:EEE + \dots \quad (5-5)$$

このようにして、非線形分極率 $\chi^{(n)}$ が定義される。試料の非線形分極率は、個々の分子の非線形分極率を、その配向方向について平均したものであり、テンソル量である。

例えば、二次の非線形分極 $P^{(2)} = \chi^{(2)}:EE$ は基本光の電場の二乗に比例するため、基本光の周波数を ω とすると 2ω で振動し、 2ω の光を放射する。これが (ED 近似での) SHG である。放射光 (出力光) 強度は分極の大きさの二乗に比例するので、 $\chi^{(2)}$ の大きさの二乗に比例する。

ED 近似での SHG は図 5-1 (a) で表される過程であり、対応する二次の分子非線形分極率 β_{ijk} は [143]、

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) \propto \sum_{m, n} \langle 0 | \mu_i | n \rangle \langle n | \mu_j | m \rangle \langle m | \mu_k | 0 \rangle \\ \times \left[\frac{1}{(\omega_{n0} - 2\omega)(\omega_{m0} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n0} + \omega)(\omega_{m0} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n0} + \omega)(\omega_{m0} + 2\omega)} \right] \end{aligned} \quad (5-6)$$

ここで、 i, j, k は分子に固定した直交座標、 μ_i は μ の i 方向成分、 $\omega_{nm} = \omega_n - \omega_m$ は状態 $|n\rangle, |m\rangle$ 間のエネルギー差を周波数で表したものであり、 $|0\rangle$ は基底状態である。和は系の全状態について取る。damping constant は省略してある。(5-6) 式の遷移 ED 行列要素の積は反転中心が存在すると 0 になり、SHG は観測されないと考えられてきた。

しかし、遷移行列要素のどれかを μ ではなく Q または M に置き換えると、(5-6) 式は有限となり、反転中心の存在する系でも SHG は観測できる事が報告されている [137~139]。この過程は $\omega = \omega_{m0}$, $2\omega = \omega_{n0}$ で共鳴を起こすので、基本光エネルギーを走査する事で一種の分光として利用できる。

THG も同様に、三次の非線形分極率 χ_{ijk} によって記述される。この過程を図 5-1 (b) に示す。

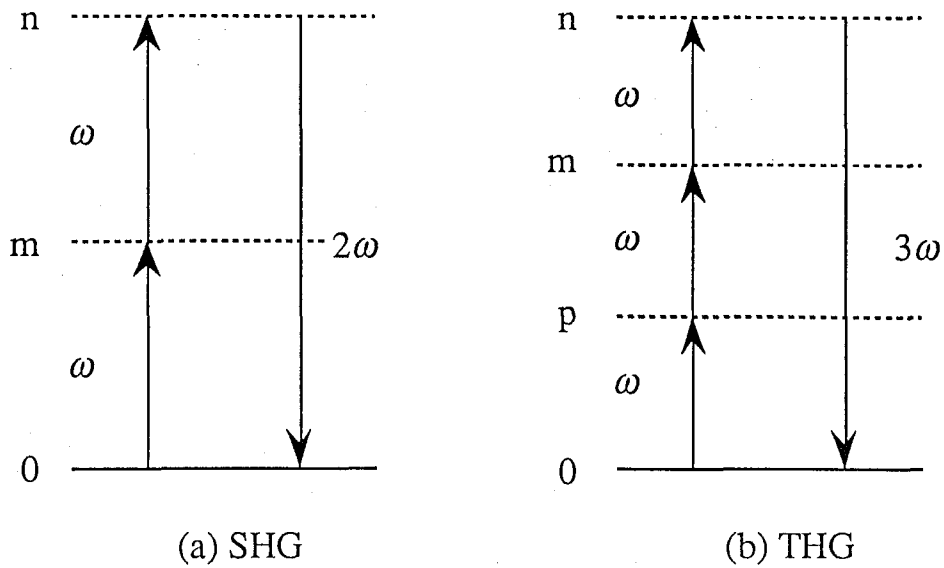


図 5-1 (a) SHG, (b) THG に対応する過程の模式図。実線は基底状態、破線は中間状態で、基底状態と中間状態のエネルギー差が基本光エネルギーに等しい時に共鳴が生じる。

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijkl}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \propto & \sum_{m, n, p} \langle 0 | \mu_i | n \rangle \langle n | \mu_j | m \rangle \langle m | \mu_k | p \rangle \langle p | \mu_l | 0 \rangle \\
 & \times \left[\frac{1}{(\omega_{n0} - 3\omega)(\omega_{m0} - 2\omega)(\omega_{p0} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n0} + \omega)(\omega_{m0} - 2\omega)(\omega_{p0} - \omega)} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{(\omega_{n0} + \omega)(\omega_{m0} + 2\omega)(\omega_{p0} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n0} + \omega)(\omega_{m0} + 2\omega)(\omega_{p0} + 3\omega)} \right]
 \end{aligned}
 \tag{5-7}$$

(5-7) 式は反転中心が存在しても有限であり、ED 遷移のみ考慮すれば十分である。

測定法：

試料は未配向で数 μm 厚の DS-*trans*-(CH)_x 膜をガラス基板で挟み、エポキシ系接着剤により封印して使用した。

光学系を図 5-2 に示す。基本光の光源には Q-switched Nd:YAG レーザー (BMI 501D.NS 710) の第三高調波 (3.50 eV) によって、光パラメトリック発振器 (BMI OP 901-355) を 0.77 ~ 1.24 eV で発振させて使用した。p 偏光 (電場ベクトルが入射

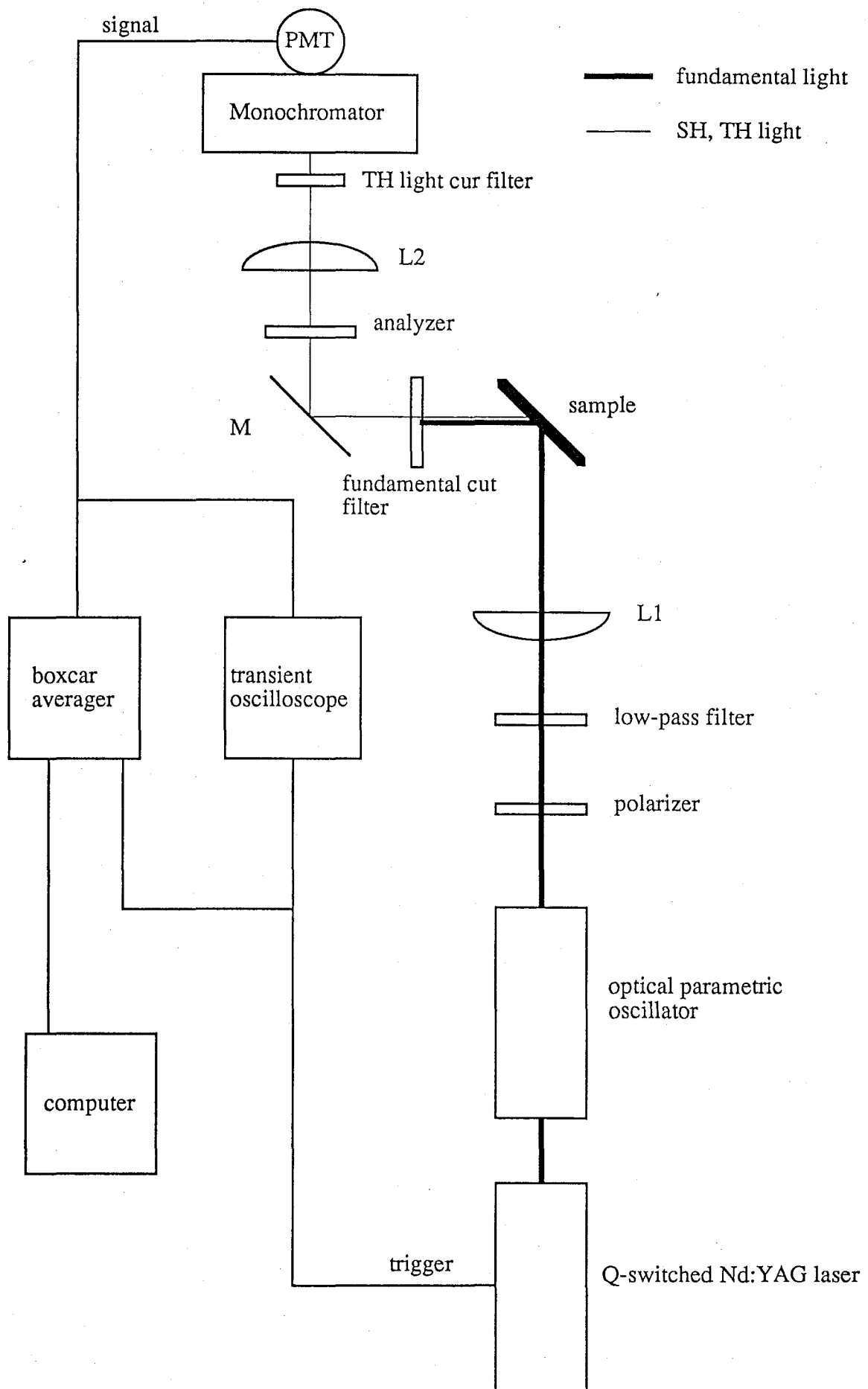


図 5-2 光高調波発生測定系。L: レンズ、M: ミラー

面に平行な直線偏光)の基本光を試料に集光し、発生した高調波(出力光)の反射光成分を回折格子分光器(RITSU OYO KOGAKU MC-10N)によって分光し、光電子増倍管(Hamamatsu R955)からの信号をBOXCAR積分器によって積算した。SHG測定の場合、試料からの第三次高調波の強度が大きく分光器だけでは遮蔽できないため、分光器の前にローパスのカラーフィルターを設置した。検出系の波長分散および偏光依存性は、標準光源(USHIO JPD-100-500CS)によって補正した。基本光強度はジュールメータ(GENTEC ED-200)によって測定した。

5-2-2 発光測定

目的:

従来の熱処理 $trans-(CH)_x$ において、吸収端を励起すると約 1.2 eV を中心に幅 0.2 eV 程度の弱い発光が観測され(図 5-3) [80~84]、これが $2A_g$ 状態からのものであるとの報告がある [83, 84]。そこで、DS- $trans-(CH)_x$ においても、この発光を測定し、非線形光学分光からの結果と比較し、 $2A_g$ 状態との関係を考察する。

測定法:

励起用光源には Ar^+ レーザー (Coherent INNOVA 90) 励起の Ti:Sapphire レーザー (Spectra Physics Model 3900) を 1.53 eV で発振させて使用した。光学系を図 5-4 に示す。基本的には 3-2-2 節 Raman 測定と同様である。図 5-4 は後方散乱配置であるが、前方散乱での測定も行った。検出にはオプティカルチョッパーと光電子増倍管 (Hamamatsu R5509-41+C6077)、lock-in アンプ (NF 5610) を用いた。測定は室温である。

分光器の分光効率、検出器の感度の波長分散の補正は標準光源 (USHIO JPD-100-500CS) を用いて行った。

永久磁石 (数千 Gauss) により磁場依存性の測定も行った。

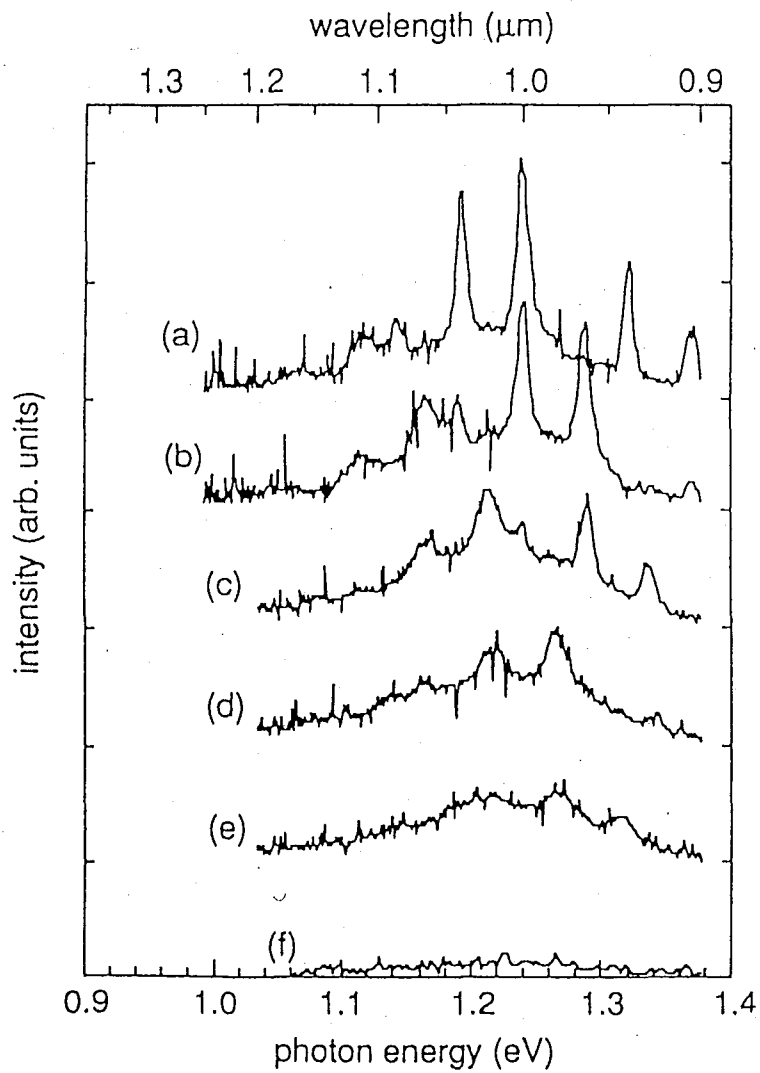


図 5-3 熱処理 $trans-(CH)_x$ の発光スペクトル。励起光エネルギーは上から (a) 1.50 eV, (b) 1.55 eV, (c) 1.60 eV, (d) 1.65 eV, (e) 1.71 eV, (f) 2.41 eV。ピークは重畳している Raman 線である。

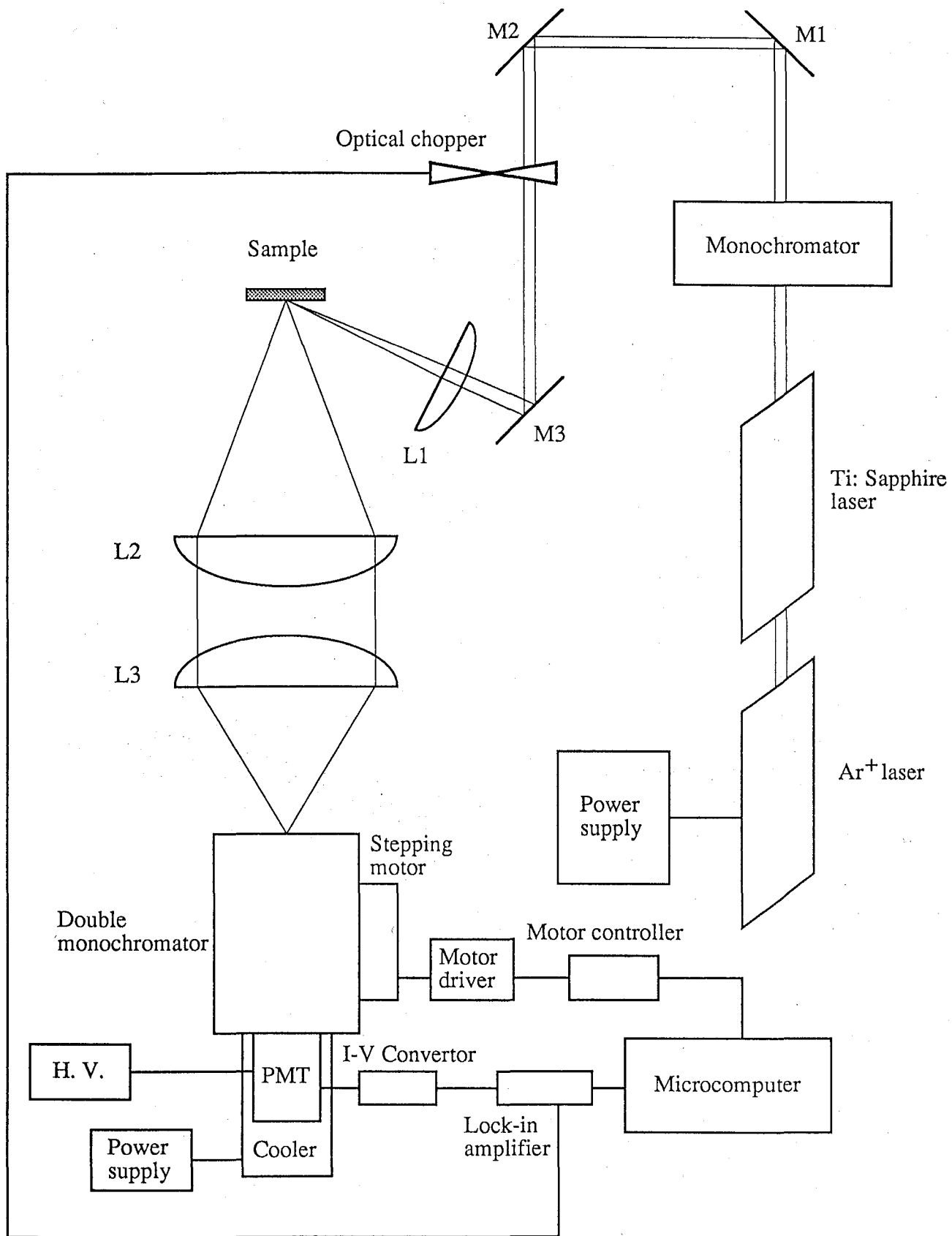


図 5-4 発光測定系。L: レンズ、M: ミラー

5-3 結果と考察

5-3-1 一光子禁制状態

図 4-12 (p.81) は DS-*trans*-(CH)_x の反射スペクトル (実線) と EM スペクトル (○) である。1.3~2.0 eV の範囲では 1B_u 励起子による振動構造しか観測されていない。これは従来の報告 (p.77 図 4-9) と同じである [109, 110]。

Stark 効果は印加電場による状態のミキシングによるものであるが、電子と電場 F との相互作用は、

$$\sum_j e r_j \cdot F \quad (5-8)$$

ここで、 r_j は電子の位置演算子であり、和は系の全電子について取る。(5-8) 式は、ED 相互作用であり、A_g - B_u 状態間でのみ有限の値を持つ。つまり電場印加によって本来禁制であった A_g 状態に B_u 状態がわずかに混じるのである。これは電場を印加する事により系の反転対称が破られる事に対応する。従って、禁制 A_g 状態は EM スペクトルに誘起吸収として観測できる [18, 20, 21]。実際、PS では許容の 1B_{1u} 励起子の高エネルギー側に 2A_g と 2B_{1u} 励起子による大きな振動構造が観測されている (図 5-5) [21]。PDA でも同様な振動構造が許容励起子の高エネルギー側に観測されている [18, 20]。

trans-(CH)_x の場合、THG スペクトルにおいて基本光エネルギーで 0.89 eV に二光子共鳴が観測されており (図 5-6) [134]、1.78 eV に禁制 A_g 状態があると考えられているので (この禁制状態は mA_g 状態と呼ばれている [79])、EM スペクトルにも 1.78 eV に誘起吸収が期待できる。しかし、そのような吸収は観測できていない。この問題については 5-3-2 節で考察する。

図 5-7 は反射スペクトル (実線) と p 偏光励起による p 偏光の SHG スペクトル (○) である。横軸は基本光エネルギー $\hbar\omega$ である。図 5-8 はその基本光強度依存性である。確かに SHG に期待されるように基本光強度の二乗に依存している事が分かる。

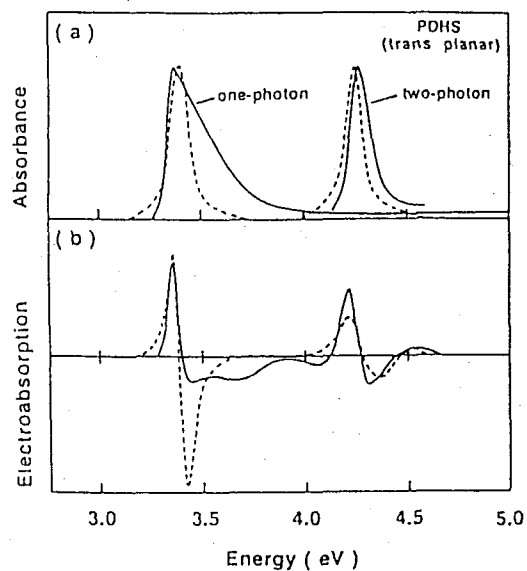


図 5-5 polydihexylsilane (PDHS) の (a) 吸収スペクトルと二光子吸収スペクトル、(b) 電場変調吸収スペクトル。点線は 4 準位系による計算 [21]。

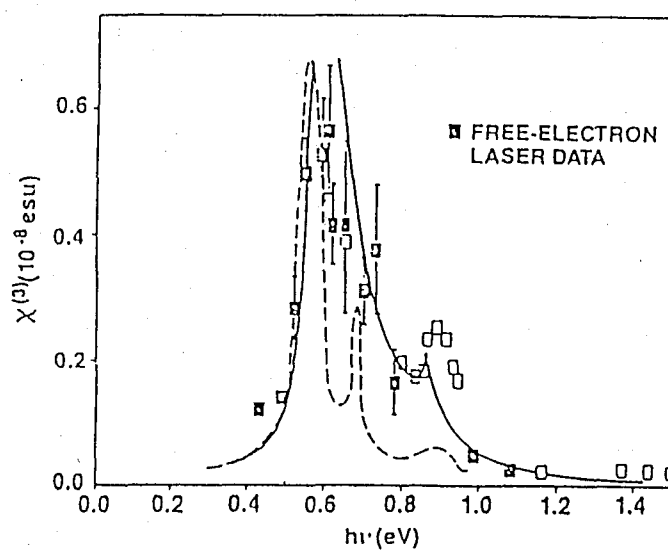


図 5-6 $trans-(CH)_x$ の THG スペクトル。約 0.89 eV のピークは、約 1.78 eV に存在する mA_g 状態への二光子共鳴による。

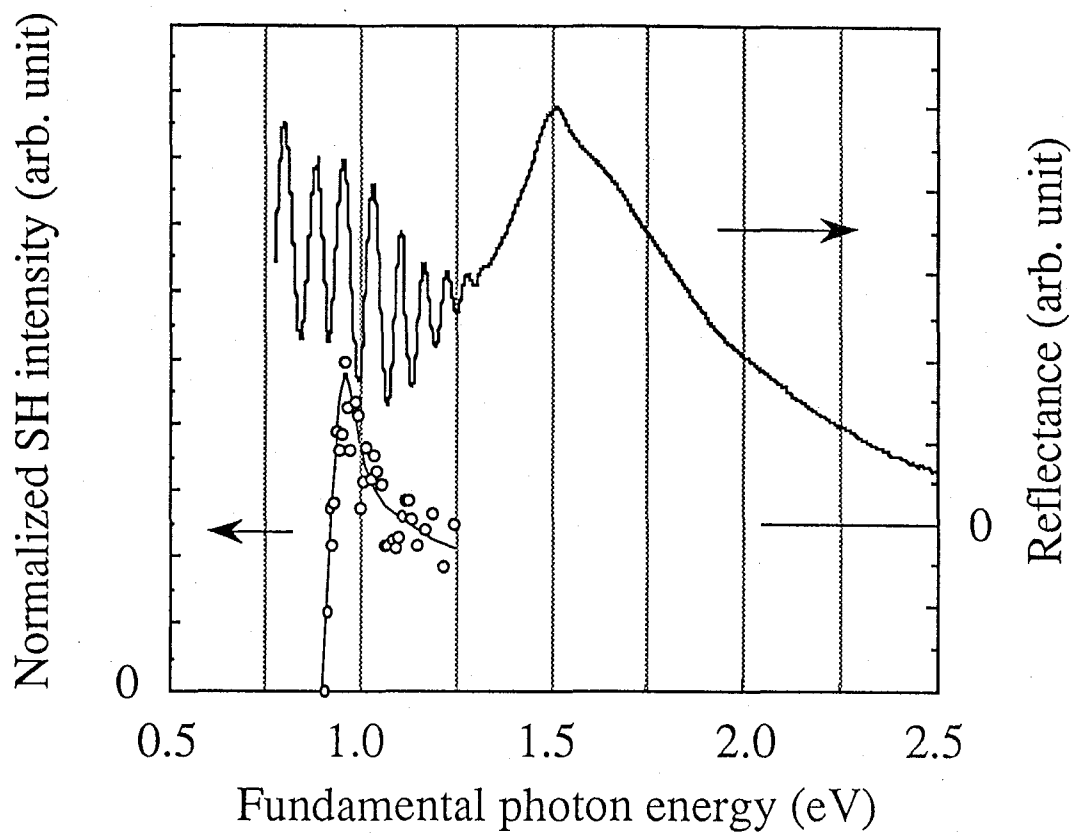


図5-7 反射スペクトル（実線）とp偏光励起によるp偏光のSHGスペクトル（○）。

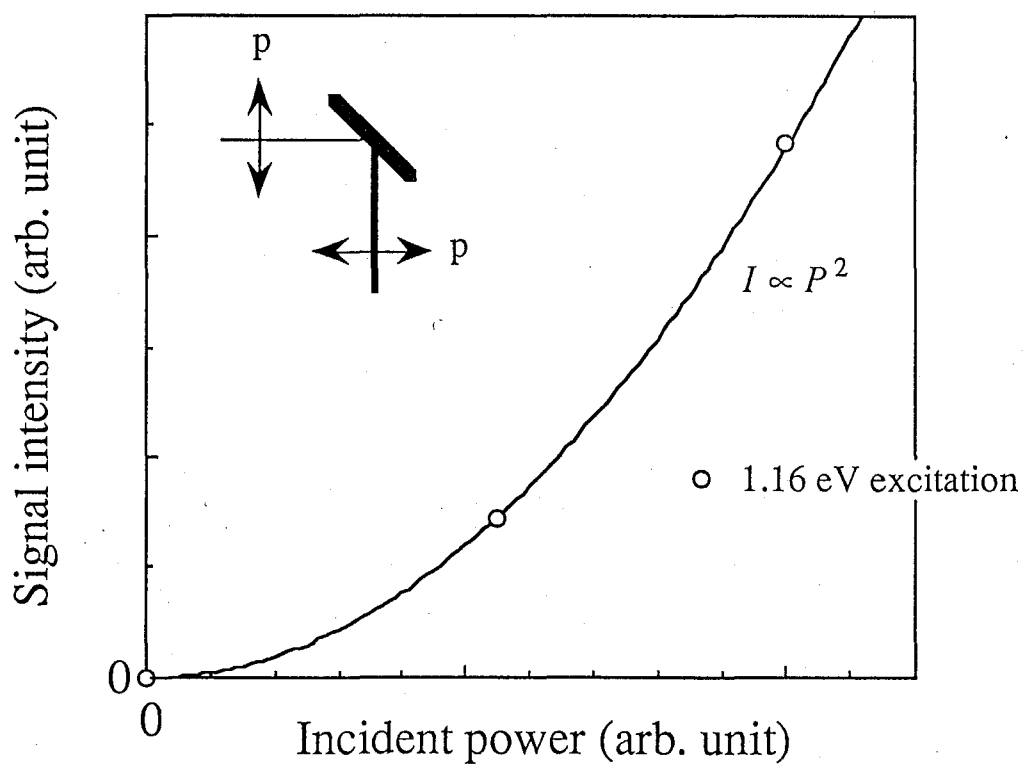


図5-8 SHG信号の基本光強度依存性。実線は基本光強度 P の二乗を表す。

図 5-9 は SHG スペクトル (○) と THG スペクトル (●) である。横軸は基本光エネルギー $\hbar\omega$ である。図 5-10 は THG 信号の基本光強度依存性であり、基本光強度の三乗に依存している。試料膜が数 μm と厚いため、SHG, THG スペクトルの両方に干渉縞が明瞭に観測されている。SHG スペクトルは $\hbar\omega \sim 0.96 \text{ eV}$ にピークにしたバンドを形成している。THG スペクトルには薄膜試料と同じく、 $\hbar\omega \sim 0.89 \text{ eV}$ に小さいピークがあり、そこから低エネルギー側に行くに従って非常に大きくなっていくのが分かる [134]。

4-3-1 節でも述べたが、DS-*trans*-(CH)_x と従来の熱処理 *trans*-(CH)_x の非線形光学スペクトルにあまり差がでていないのは、非線形光学スペクトルは長い分子鎖を非常に強調して観測しているからである。

透明域では反射スペクトルに干渉縞が現われるため、EM ではこの干渉縞による信号と禁制状態の誘起吸収と区別が付きにくい。従って、透明域での EM での議論は断念した。

SHG スペクトルに干渉縞が現われている事から、SH 光は表面のみではなくバルク全体から発生していることが分かる。従って、この SHG は表面の不連続性から発生する表面 SHG ではないと結論できる。

ガラス基板との界面の法線方向に反転対称を破るような場が発生していて、通常の ED 近似の SHG が発生している可能性 (EFISHG と同じ機構) も考えられる。しかし、通常そのような寄与は小さく、また本実験ではサンドウィッチセルを用いているため、そのような場も対称に発生し、バルクの対称性を破る事はない。従って、今回観測された *trans*-(CH)_x の SHG は高次の SHG であると考えられる。

高次の SHG は大きく二つに分類できる (図 5-11) [138, 141]。 (a) EQ coupling または MD coupling (EQC または MDC) 機構と呼ばれるもので、 ω の基本光光子が EQ, MD 遷移をする場合と、 (b) EQ または MD 機構と呼ばれるもので、 2ω の出力光光子が EQ, MD 遷移をする場合である。

SHG スペクトルの強度最大は $\hbar\omega \sim 0.96 \text{ eV}$ に観測されているが、干渉縞を取り除いた時の実際の共鳴ピークの位置は明確には判断できない。0.9 eV 程度からの立ち上

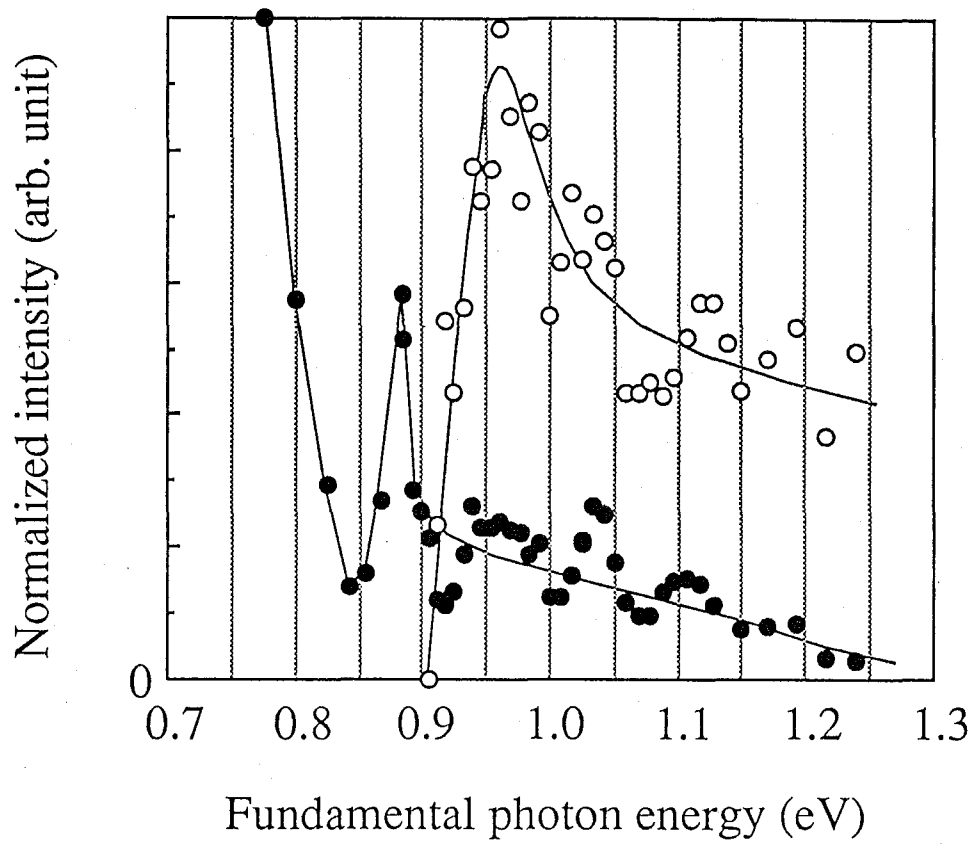


図 5-9 SHG スペクトル (○) と THG スペクトル (●)。

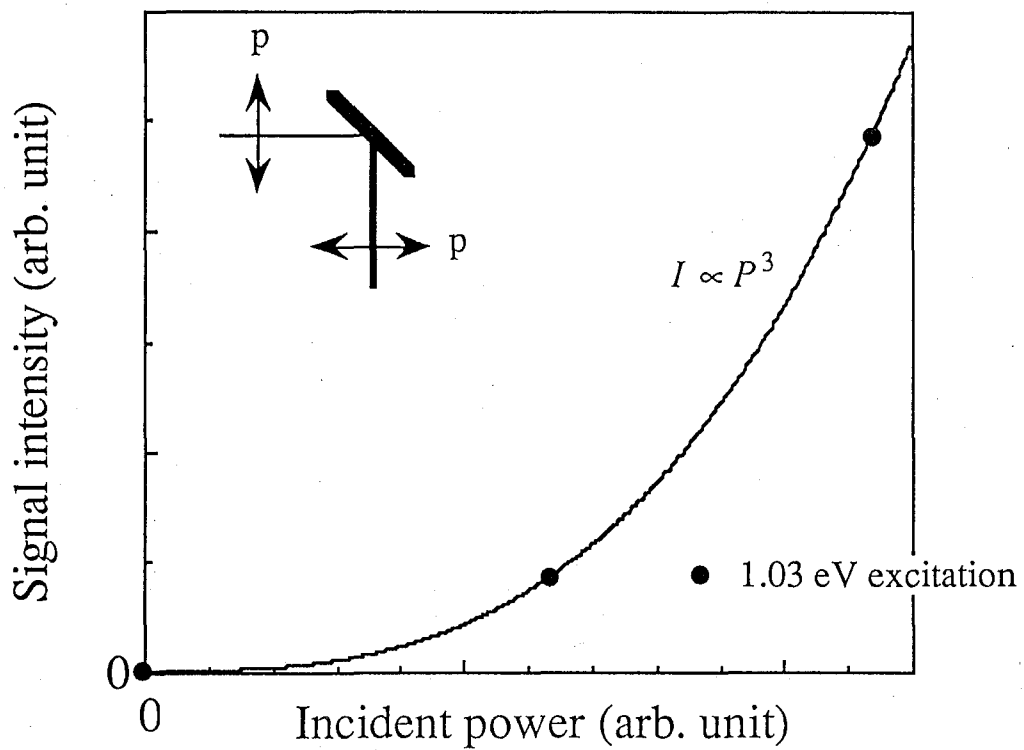


図 5-10 THG 信号の基本光強度依存性。実線は基本光強度 P の三乗を表す。

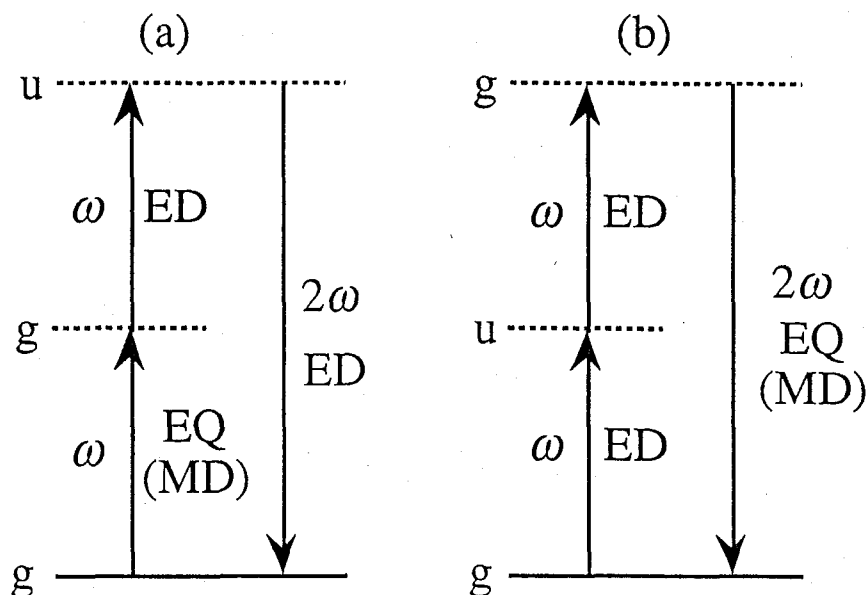


図 5-11 高次 SHG 過程の模式図。(a) EQC (MDC) 機構、(b) EQ (MD) 機構。

がりは観測できているので、大雑把には強度最大 $\hbar\omega \sim 0.96 \text{ eV}$ の前後であると考えられる。

もし、 $\hbar\omega \sim 0.96 \text{ eV}$ の SHG スペクトルのピークが EQ (MD) 機構によるものであったとすると、共鳴している禁制 A_g 状態は $0.96 \times 2 \sim 1.9 \text{ eV}$ に存在する事になる。すると、THG スペクトルにもやはり $1.9/2 \sim 0.96 \text{ eV}$ 付近、SHG と同じ位置に二光子共鳴が観測できるはずであるが、図 5-10 にも過去の THG の報告 (図 5-6) [134] にもそのような構造は観測されていない。

また、詳しくは 5-3-2 節で説明するが、一次元系では遷移 ED はその一次元方向にしか存在しないため、MD 遷移は生じない。従って、この SHG の起源は EQC 機構であり、 $1B_u$ 励起子の低エネルギー側に存在する A_g 状態に共鳴していると結論できる。

最近、Halvorson and Heeger により *trans*-(CH)_x の TPA スペクトルが測定されている [144]。彼らの測定によると、低エネルギー側の測定限界である $\hbar\omega \sim 0.55 \text{ eV}$ に向かって二光子吸収確率は非常に大きくなっていく (図 5-12)。この事は禁制 A_g 状態が $0.55 \times 2 = 1.1 \text{ eV}$ 以下に存在する事を示しており、先程の結論を支持している。

Halvorson and Heeger は、観測された TPA を neutral soliton 対の直接光生成である

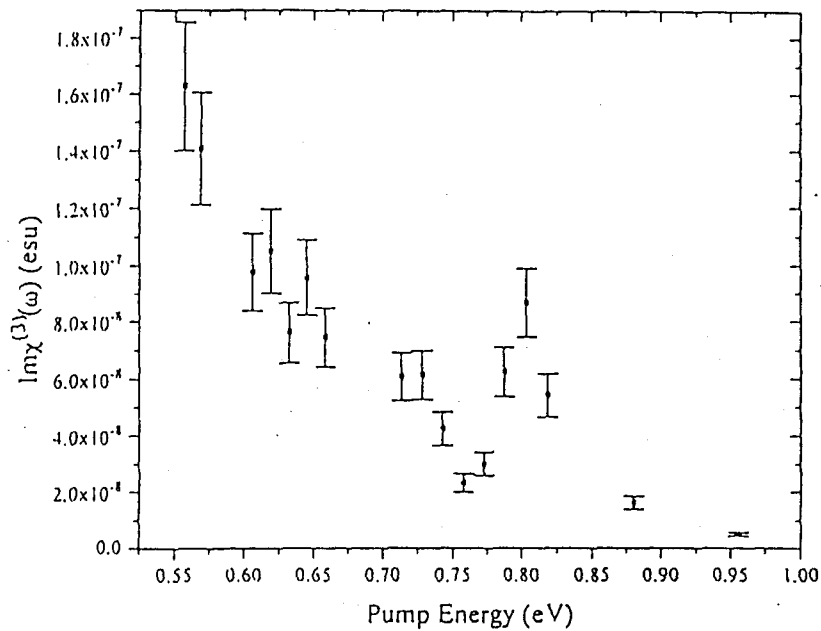


図 5-12 二光子吸収スペクトル [144]。

と結論している [144]。非線形光学効果に対する soliton 対の寄与は、*trans*-(CH)_xの方が *cis*-(CH)_x より非常に大きな THG が観測される事に対する説明のために導入された考えである [17, 145]。この考えによると、自由な二個の soliton のエネルギー $4\Delta/\pi \sim 1.1$ eV から二光子吸収は立ち上がるはずである (図 5-13)。

しかし、禁制 A_g 状態は約 0.96 eV 前後に存在する事が今回の SHG 測定から明らかになった。少なくとも SHG スペクトル自身は約 0.9 eV から立ち上がっており、1.1 eV より低エネルギー側である。仮に SHG スペクトルの強度最大である約 0.96 eV を自由な二個の soliton のエネルギー $4\Delta/\pi$ と考えると、バンドギャップ $2\Delta \sim 1.5$ eV となるが、そこは 1B_g 励起子であり、バンドギャップはもっと高エネルギー側に存在しているので矛盾する。THG スペクトルから mA_g 状態が 1.78 eV に存在する事が明らかになっているので [134]、mA_g 状態が励起子であろうが、バンド端の連続状態であろうが、少なくともバンド端は 1.78 eV より高エネルギー側に存在するはずである。

また、もし格子変形を伴った neutral soliton 対が中間状態として非線形光学効果に大きな寄与をするのならば、当然 charged soliton 対も同様の寄与をするはずである。

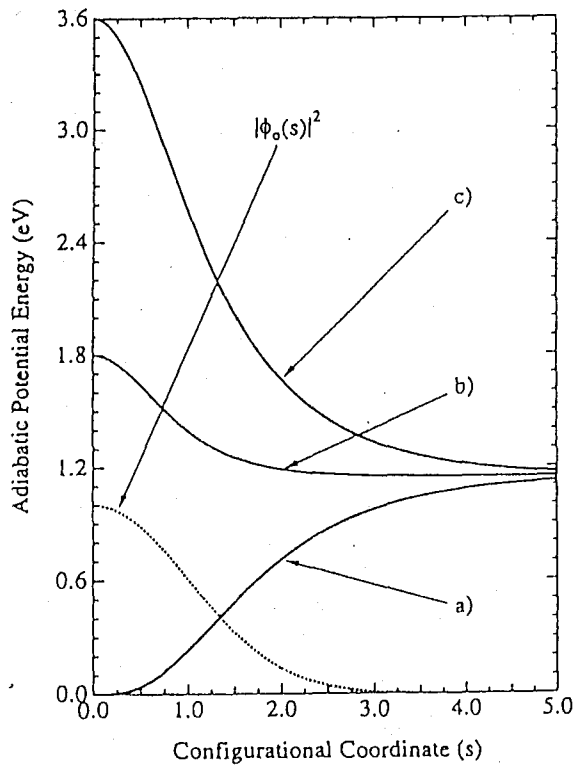


図 5-13 soliton 対の断熱ポテンシャル。横軸は soliton 間距離。(a) 基底状態、(b) charged soliton、(c) neutral soliton。励起された soliton 対は十分離れた状態が一番安定である [17]。

そのため、THG スペクトルには charged soliton 対への一光子共鳴による構造が約 1.1 eV 近傍、少なくとも SHG バンド内に観測されると期待できる。しかし、実測の THG スペクトルにはそのよう構造は見られない (図 5-6 [134], 図 5-9)。従って、観測された禁制状態を格子変形を伴った neutral soliton 対へのものとする上述の説明には疑問が残る。

詳しくは 5-3-2 節で考察するが、 $1B_u$ 励起子と SHG スペクトルに観測された禁制 A_g 状態との間の振動子強度は、 mA_g 励起状態との間のそれより大きい事が結論できる。 $1B_u$ 励起子は一次元最低許容励起子の特徴である基底状態との大きな振動子強度を示しており、比較的 (空間的に) 局在化している。遷移 ED 行列要素は両状態の波動関数の広がりと同程度な場合非常に大きくなるので、この禁制 A_g 状態も $1B_u$ 励起子と同程度局在化していると考えられる。従って、この A_g 状態は、電子間 Coulomb 相互作用によって $1B_u$ 励起子より低エネルギー側に来た $2A_g$ 励起子であると考えられる。

もともと、この soliton 対の直接光生成は吸収スペクトルや光電流励起スペクトルの形状を説明するために導入された理論である [15~17]。しかし、従来報告されてい

た吸収スペクトルや光電流励起スペクトルの形状は $trans-(CH)_x$ 固有のものではない事が第3章において明らかになっている。soliton 対の直接光生成モデルは、その効果を過大評価しているものと思われる (soliton 対の直接光生成の積分吸収強度が吸収スペクトル全体の 25% にも及ぶという計算が報告されている [17] p.30 図 2-15)。

図 5-14 は DS- $trans-(CH)_x$ の発光スペクトル (後方散乱配置) である。熱処理 $trans-(CH)_x$ と同様、約 1.1 eV から高エネルギー側に向かって幅の広い発光帯が確認できる (図 5-3) [84]。発光帯に重畳している Raman 線は図 3-12 (p.60) に見られている C-C, C=C 二つのモードの倍音や結合音である。倍音や結合音は発光帯に重畳していないと強度が小さい事から、発光帯による Raman 散乱強度の増強が生じている事が分かる。従って、この発光帯は欠陥や不純物ではなく $trans$ -segment から生じているものである。

この発光が $2A_g$ 励起子によるものではないかという報告がある [83, 84]。 $2A_g$ 励起子による SHG バンドは約 0.9 eV まで伸びているので、 $2A_g$ 励起子からだすると anti-Stokes 発光である。

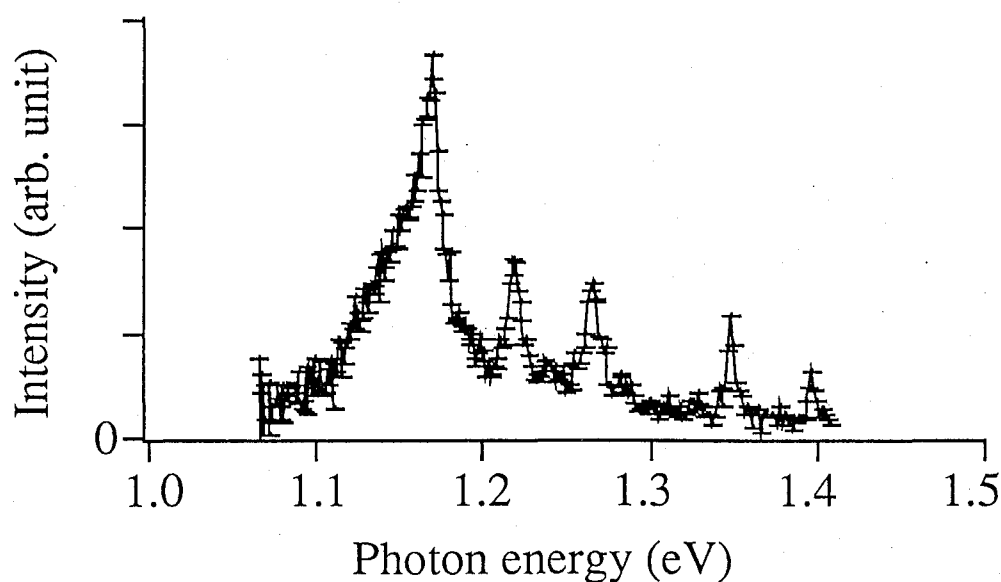


図 5-14 DS- $trans-(CH)_x$ の発光スペクトル (後方散乱配置)。

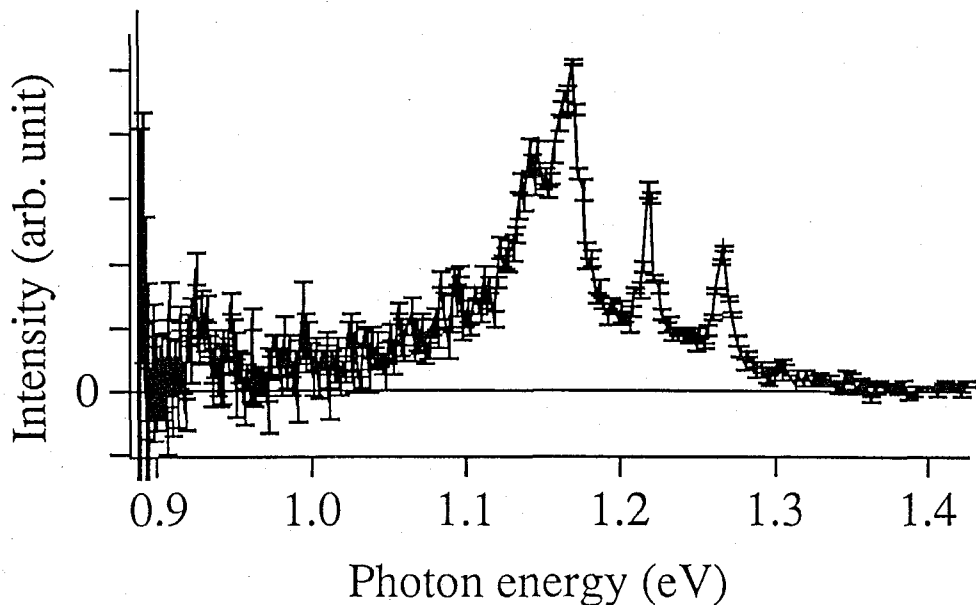


図 5-15 前方散乱配置での発光スペクトル。

図 5-15 は前方散乱配置での発光スペクトルである。後方散乱でも同様である。約 0.93 eV に新しいピークが観測されている。約 1.2 eV を中心とした高エネルギー側の発光帯では Raman 線の増強が図 5-14 と同様観測されているが、1.15 eV 以下ではこの増強が観測されていないことから、新しいピークは高エネルギー側の発光帯の裾ではなく、別の起源を持っていると結論できる。

低分子 polyene では $2A_g$ 準位からの弱い発光が観測されている事から推測すると [66]、この約 0.93 eV の新しいピークが SHG スペクトルに観測された $2A_g$ 励起子からの発光であり、従って、過去に観測されていた高エネルギー側の発光帯は $2A_g$ 励起子からのものではないと考えられる。

高エネルギー側の発光帯は吸収端を励起すると発光強度が増大する事が報告されているので (図 5-3) [80, 84]、 $1B_u$ 励起子から発光可能な状態へ緩和していると考えられる。すると発光の起源としては、

- 1) $1B_u$ 励起子が格子緩和を起こし、そこから発光している。

2) $1B_u$ 励起子が項間交差により triplet 状態に緩和し、そこから発光している (燐光)。

電子 spin を含んだ相互作用項としては Zeeman 項、spin-spin 相互作用 (零磁場分裂) 項、超微細相互作用項、spin - 軌道相互作用項が上げられる [146]。磁場に依存するのは Zeeman 項だけである。Zeeman 項は磁場強度が 1000 Gauss で約 0.1 cm^{-1} 、spin-spin 相互作用項、超微細相互作用項は一般的な有機物でそれぞれ約 0.1 cm^{-1} , 0.001 cm^{-1} 程度なので、今回用いた磁場強度 ~ 数千 Gauss では Zeeman 項がこの三つの項の中では支配的な項の一つであり、項間交差速度は磁場に依存すると考えられる。

一方、項間交差にみられる重原子効果は spin - 軌道相互作用項が原因だが、これも磁場に依存しないので、spin- 軌道相互作用項が Zeeman 項より非常に大きい場合は磁場依存性は期待できない。

図 5-16 は磁場を印加した場合と、しない場合の発光スペクトルであり、全く差はみられなかった。従って、 $1B_u$ 励起子から triplet 状態への項間交差は生じていない

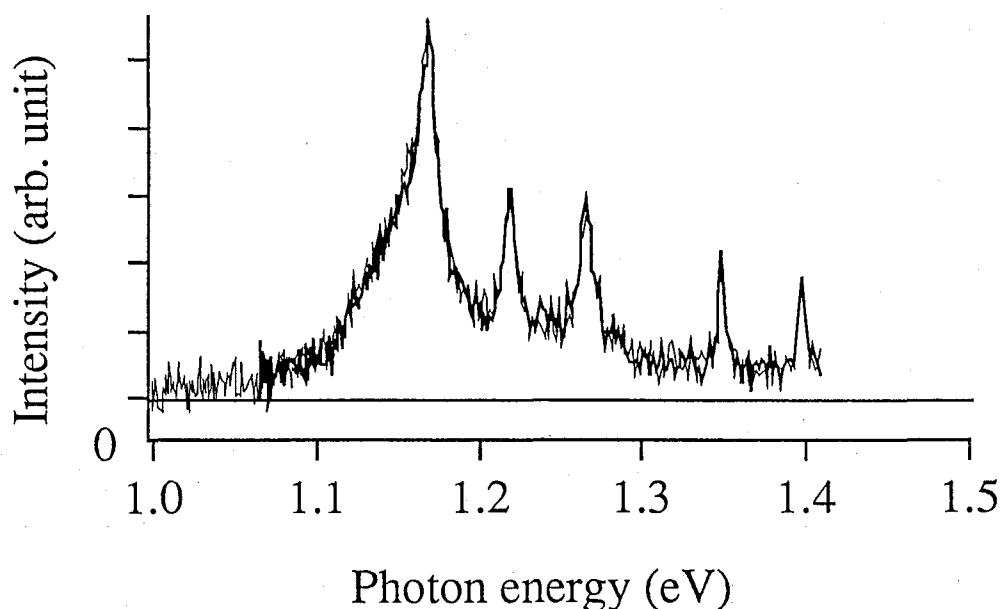


図 5-16 発光強度の磁場依存性。太線は磁場を印加しない時、細線は磁場を印加した時のスペクトルである。この図に限って、検出系の感度補正はしていない。

か、生じているとするなら spin - 軌道相互作用項が支配的であると考えられる。

しかし、縮合環化合物（anthracene, tetracene 等）では triplet 状態が関係する発光過程の磁場強度依存性が数十～数千 Gauss の範囲で報告されている [146]。trans-(CH)_x も同じ C, H のみからなる π 共役系なので、g 因子、spin - 軌道相互作用項の大きさに大差はないと考えられる。従って、trans-(CH)_x の項間交差において spin - 軌道相互作用項が支配的になる特別な理由はあまりないように思われる。この結果と考察だけで 1B_u 励起子から triplet 状態への緩和はないと結論する事はやや乱暴だが、現時点では triplet 状態への緩和の可能性は小さいと思われる。

この発光は温度を下げると強度が小さくなる事が報告されている [84]。通常は温度を下げると無輻射緩和が抑制されて発光強度は増大するはずである。従って、1B_u 励起子から発光可能な状態への緩和にエネルギー障壁が存在していると考えられる。これは 1B_u 励起子にカップルしている phonon sideband が 0-0 に最大強度を持つ、つまり格子系が基底状態のそれと大差なく、変形ポテンシャルの底になっている事と矛盾しない。しかし、この発光している状態の同定には、時間分解測定等の実験が必要であると考えられる。

5-3-2 trans-polyacetylene における非線形光学過程の微視的機構

高次の SHG は EQ, MD 遷移を含む。EQ 演算子 Q、MD 演算子 M は具体的には [141]、

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= \frac{e}{2} \left(x_i x_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} r^2 \right) \\ M_{ij} &= \frac{e}{2m} (x_i p_j - p_i x_j) \end{aligned} \quad (5-9)$$

ここで、 x_i は電子位置 \mathbf{r} の i 成分（座標）、 p_i は電子の運動量の i 成分、 δ は Kronecker's δ である。電子についての和は省略してある。M の対角成分 M_{ii} による異なる状態間の遷移行列要素は 0 である。他の遷移 MD 行列要素は、

$$\langle n|M_{ij}|m\rangle = \frac{e}{2m} \langle n|x_i p_j - p_i x_j|m\rangle = \frac{e}{2m} \sum_1 [\langle n|x_i|1\rangle\langle 1|p_j|m\rangle - \langle n|p_i|1\rangle\langle 1|x_j|m\rangle] = 0 \quad (5-10)$$

ここで、和は全状態について取る。三番目の等号は、一次元系では遷移 ED が一次元方向（以後、単に x と表記する）にしか存在しないために成立する。従って、一次元系では MD 遷移は生じない。

同様に EQ 遷移では、 Q_{xx} のみが独立で、それ以外による遷移 EQ 行列要素は 0 になる。 Q_{xx} による遷移 EQ 行列要素は

$$\langle n|Q_{xx}|m\rangle = \frac{e}{2} \left[\langle n|x x|m\rangle - \frac{1}{3} \langle n|x^2|m\rangle \right] = \frac{e}{3} \sum_1 \langle n|x|1\rangle\langle 1|x|m\rangle \propto \sum_1 \mu_{n1}\mu_{1m} \quad (5-11)$$

ここで、 μ_{nm} は状態 n, m 間の遷移 ED 行列要素である。従って、 Q_{xx} による遷移 EQ 行列要素は μ の積の和で表す事ができる。

共役系高分子の非線形光学過程を記述するモデルとして、essential-state モデルを採用する [147]。非線形光学過程は、(5-6, 7) 式に示すように、基底状態から一光子で様々な中間状態に（仮想）遷移して、また基底状態に戻ってくる過程として記述できる [143]。essential-state モデルとは、中間状態として系の全状態を取る代わりに、いくつかの決定的な寄与をする状態（essential state）のみを考慮するモデルである。PDHS では TPA, THG, EFISHG といった非線形光学過程が essential-state モデルにより計算され、実験と非常に良い一致を見せており [70~72]、この非常に単純化したモデルでも十分な議論が可能である事を示している。

今回、*trans*-(CH)_x における essential state として、次の五つの状態を考慮した。

- 0) 1A_g 基底状態
- 1) 1B_u 励起子 (約 1.5 eV)
- 2) 2A_g 励起子 (約 0.96 eV 前後)
- 3) nB_u 励起状態 (1B_u 励起子より高エネルギー側、バンド端より低エネルギー側)
- 4) mA_g 励起状態 (約 1.78 eV)

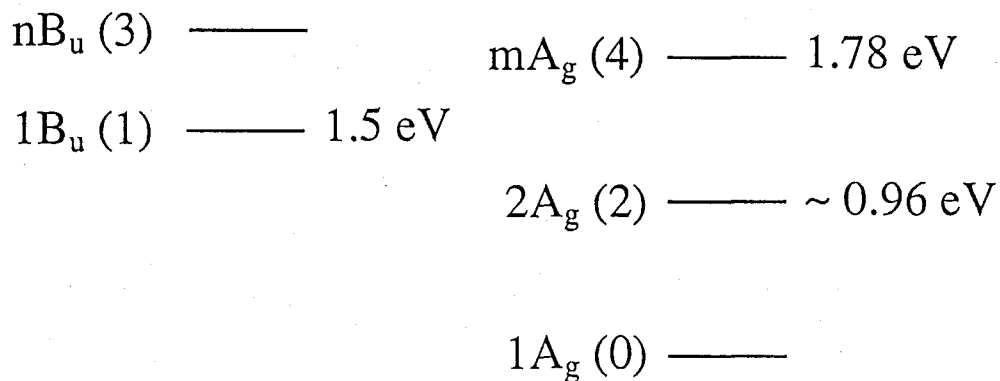


図 5-17 本実験で採用した $trans-(CH)_x$ の essential state。

ここで、左の番号 (0~4) は各 essential state を表すものとする (図 5-17)。例えば、 μ_{01} は基底状態 (0) と $1B_u$ 励起子 (1) との間の遷移 ED 行列要素である。

nB_u 励起状態以外は、これまでの測定でその存在が明らかになっており、その位置を括弧内に記した。高次の許容励起子やバンド端の許容状態は、系の一次元性のため吸収スペクトルには現われないが、他の励起状態と大きな μ を持っている可能性がある。実際、先程の PDHS の例では最低許容 $1B_u$ 励起子の他に $2B_u$ 励起子が考慮されており、EM スペクトルには $2A_g - 2B_u$ 励起子準位のミキシングによる振動構造が 4.3 eV に観測されている [70~72]。 $trans-(CH)_x$ においても、他の励起 A_g 状態と大きな μ を持っている B_u 状態が存在する可能性があるため、 nB_u 励起状態と表記し、essential state とした。

一次元電子系で電子間 Coulomb 相互作用が非常に弱い場合には nB_u 状態は $1B_u$ 励起子とともに、バンド端の許容状態とほとんど縮退している。しかし、実際の $trans-(CH)_x$ では $2A_g$ 励起子が $1B_u$ 励起子の低エネルギー側に観測されており、Coulomb 相互作用の影響は大きいと考えられる [76]。従って、 nB_u 状態と $1B_u$ 励起子の縮退は解けて、 nB_u 状態は $1B_u$ 励起子の高エネルギー側に存在すると結論できる。また、第 4 章で述べたとおり、バンド端は 2.0 eV 以下に存在するので、 nB_u 状態も 2.0 eV 以下に存在するはずである。

本章で確認された実験事実は、以下のとおりである。

- a) mA_g 励起状態は EM スペクトルでは観測されていない。
- b) mA_g 励起状態は SHG スペクトルでは観測されていない。
- c) nB_u 励起状態は EM スペクトルでは観測されていない。

一次元系では遷移 ED は一次元方向 (x 方向) にしか向いていないので、分子非線形分極率テンソルは一成分 γ_{xxxx} のみが独立である (以降、添字 xxxx は省略する)。

EM の場合、印加電場との相互作用は ED 相互作用なので ((5-8) 式)、印加電場を周波数 0 の光子と見なした非線形光学過程として記述できる [143]。対応する分子非線形分極率 γ は $\gamma^{EM}(\omega) \equiv \gamma(-\omega, 0, 0, \omega)$ であり、その支配的な項は

$$\sum_{i,j,k} \frac{\mu_{0i}\mu_{ij}\mu_{jk}\mu_{k0}}{(\omega_i - \omega - i\Gamma_i)(\omega_j - \omega - i\Gamma_j)(\omega_k - \omega - i\Gamma_k)} \quad (5-12)$$

に比例する。ここで、 ω_i, Γ_i は essential state i のエネルギー (周波数) と damping constant である。和は全 essential state について取る。EM は試料による光エネルギーの散逸を測定しているので、信号強度は分極率の虚数部に比例する。 $\omega = \omega_4$ (mA_g 状態への共鳴) の場合、

$$\begin{aligned} \text{Im } \gamma^{EM}(\omega_4) \propto & \frac{(\omega_{14}^2 - \Gamma_1^2) \mu_{01}\mu_{14}\mu_{41}\mu_{10}}{\Gamma_4(\omega_{14}^2 + \Gamma_1^2)^2} + \frac{(\omega_{34}^2 - \Gamma_3^2) \mu_{03}\mu_{34}\mu_{43}\mu_{30}}{\Gamma_4(\omega_{34}^2 + \Gamma_3^2)^2} \\ & + 2 \frac{(\omega_{34}\omega_{14} - \Gamma_1\Gamma_3) \mu_{03}\mu_{34}\mu_{41}\mu_{10}}{\Gamma_4(\omega_{34}^2 + \Gamma_3^2)(\omega_{14}^2 + \Gamma_1^2)} \end{aligned} \quad (5-13)$$

実験事実 a) は (5-13) 式が非常に小さいという事である。自明な解としては、(5-13)

式中の μ の積の絶対値が全て非常に小さい、という解が存在する。つまり $|\mu_{01}\mu_{14}|,$

$$|\mu_{03}\mu_{34}| \ll 1。$$

その他に (5-13) 式 = 0 を解くと、

$$r \equiv \frac{\mu_{03}\mu_{34}}{\mu_{01}\mu_{14}} = - \frac{\omega_{34}^2 + \Gamma_3^2}{\omega_{14}^2 + \Gamma_1^2} \frac{\omega_{14} \pm \Gamma_1}{\omega_{34} \pm \Gamma_3} \quad (5-14)$$

が得られる。

同様に、 mA_g 状態に出力光光子が共鳴する EQ 機構による SHG を考える [138, 141]。対応する非線形分極率 $\gamma^{\text{SHG}}(\omega) \equiv \chi(2\omega, \omega, \omega)$ の支配的な項は、(5-11) 式を使うと、形式的には四階のテンソルとして表す事ができ、

$$\sum_{i, j, k} \frac{\mu_{0i}\mu_{ij}\mu_{jk}\mu_{k0}}{(\omega_j - 2\omega - i\Gamma_j)(\omega_k - \omega - i\Gamma_k)} \quad (5-15)$$

に比例する。SHG 強度は非線形分極の大きさの二乗に比例するので、 $\omega = \frac{\omega_4}{2}$ (mA_g 状態への共鳴) の場合、

$$\begin{aligned} \left| \gamma^{\text{SHG}}\left(\frac{\omega_4}{2}\right) \right|^2 &\propto \frac{|\mu_{01}\mu_{14}\mu_{41}\mu_{10} + \mu_{03}\mu_{34}\mu_{41}\mu_{10}|^2}{\Gamma_4^2(\omega_{1,4/2}^2 + \Gamma_1^2)} + \frac{|\mu_{03}\mu_{34}\mu_{41}\mu_{10} + \mu_{03}\mu_{34}\mu_{43}\mu_{30}|^2}{\Gamma_4^2(\omega_{3,4/2}^2 + \Gamma_3^2)} \\ &\quad + 2 \frac{(\omega_{1,4/2}\omega_{3,4/2} + \Gamma_1\Gamma_3)}{\Gamma_4^2(\omega_{1,4/2}^2 + \Gamma_1^2)(\omega_{3,4/2}^2 + \Gamma_3^2)} \\ &\quad \times (\mu_{01}\mu_{14}\mu_{41}\mu_{10} + \mu_{03}\mu_{34}\mu_{41}\mu_{10})(\mu_{03}\mu_{34}\mu_{41}\mu_{10} + \mu_{03}\mu_{34}\mu_{43}\mu_{30}) \end{aligned} \quad (5-16)$$

ここで、 $\omega_{i,j/2} = \omega_i - \frac{\omega_j}{2}$ である。実験事実 b) は (5-16) 式が非常に小さいという事であり、自明な解は実験事実 a) の場合と同じく (5-16) 式中の μ の積の絶対値が全て非常に小さい、という解である。別の解は (5-14) 式で定義した r を用いると、 r が実数であるという条件から

$$r = -1 \quad (5-17)$$

のみである。

(5-17) 式と (5-14) 式が同時に成立しているとする、(5-14) 式から $\omega_{34} = \omega_{14}$

$\Gamma_1 = \Gamma_3$ 、すなわち $1B_u$ 励起子と nB_u 状態が縮退している事になる。これは $trans-(CH)_x$ において nB_u 状態を導入した際の考察と矛盾するので、(5-17)式と(5-14)式が同時成立する事はない。

従って、実験事実 a, b) は(5-13, 16)式中の μ の積の絶対値が全て非常に小さい、という自明な解が成立している事を示している。存在自体が明確になっていない nB_u 状態に注目すると

$$|\mu_{03}\mu_{34}| \ll 1 \quad (5-18)$$

つまり、基底状態から nB_u 状態を経由して mA_g 状態に励起される過程の寄与は非常に小さいと結論できる。

次に、実験事実 c) について考えてみる。(5-13)式と同様にして、 $\omega = \omega_3$ (nB_u 状態への共鳴) の場合、 $\mu_{03}\mu_{34}$ を含む項を無視すると、

$$\text{Im } \gamma^{EM}(\omega_3) \propto \frac{\Gamma_2 \mu_{03}\mu_{32}\mu_{23}\mu_{30}}{\Gamma_3(\omega_{23}^2 + \Gamma_2^2)} + 2 \frac{[\omega_{13}\omega_{23} - \Gamma_2\Gamma_1] \mu_{01}\mu_{12}\mu_{23}\mu_{30}}{\Gamma_3(\omega_{13}^2 + \Gamma_1^2)(\omega_{23}^2 + \Gamma_2^2)} \quad (5-19)$$

実験事実 c) は(5-19)式 = 0 とおいて、

$$\frac{\mu_{01}\mu_{12}}{\mu_{03}\mu_{32}} = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma_2}{\Gamma_3} \frac{\omega_{13}^2 + \Gamma_1^2}{\omega_{13}\omega_{23} - \Gamma_2\Gamma_1} \quad (5-20)$$

と表される。 $2A_g$ 励起子が最低励起状態であると考えられるので、 $\Gamma_3, \Gamma_1 \gg \Gamma_2$ であり、 $|\omega_{23}| \gg |\omega_{13}| \geq \Gamma_2$ である。また、 $|\omega_{23}| \gg \Gamma_1$ であるから、(5-20)式の絶対値は1より小さい。つまり、

$$|\mu_{01}\mu_{12}| < |\mu_{03}\mu_{32}| \quad (5-21)$$

nB_u 状態は $1B_u$ 励起子や $2A_g$ 励起子より高エネルギー側に存在するので、その広

がりも大きいと考えられる (Wannier-Mott 励起子描像) [35]。従って、 $|\mu_{32}| \leq |\mu_{12}|$ と考えられる。また、一次元性を反映して nB_u 状態の吸収が観測できない事から $|\mu_{03}| \ll |\mu_{01}|$ である。この二つの関係式から

$$|\mu_{01}\mu_{12}| > |\mu_{03}\mu_{32}| \quad (5-22)$$

が得られるが、(5-21) 式と矛盾する。従って、非自明な解 (5-20) 式は $trans-(CH)_x$ においては成立していない。

実験事実 c) を説明するもう一つの解は、(5-19) 式中の μ の積の絶対値が全て非常に小さい、つまり

$$|\mu_{03}\mu_{32}| \ll 1 \quad (5-23)$$

であり、基底状態から nB_u 状態を経由して $2A_g$ 励起子状態に励起される過程の寄与は非常に小さい事を示している。

以上の考察により得られた (5-18, 23) 式は、 $trans-(CH)_x$ にたとえ高次の許容励起子やバンド端の許容状態が存在したとしても、 $2A_g$ 励起子や mA_g 状態との間の μ は小さく、従って非線形光学過程には寄与しない事を示している。これは EM スペクトルにおいて最低許容励起子の高エネルギー側に大きな振動構造を示す PDA や PS (p.103 図 5-5) とは対称的な結論である。

TPA に対応する分子非線形分極率 $\gamma^{TPA}(\omega) \equiv \chi(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$ の支配的な項は [143]、

$$\sum_{i,j,k} \frac{\mu_{0i}\mu_{ij}\mu_{jk}\mu_{k0}}{(\omega_1 - \omega - i\Gamma_i)(\omega_j - 2\omega - i\Gamma_j)(\omega_k - \omega - i\Gamma_k)} \quad (5-24)$$

に比例する。TPA は試料による吸収を測定しているので、信号強度は分極率の虚数部に比例する。 $\omega = \frac{\omega_2}{2}$ ($2A_g$ 状態への共鳴) と $\omega = \frac{\omega_4}{2}$ (mA_g 状態への共鳴) の場合、 nB_u 状態を無視すると、それぞれ

$$\text{Im } \gamma^{\text{TPA}}\left(\frac{\omega_2}{2}\right) \propto \frac{(\omega_{1,2/2}^2 - \Gamma_1^2)}{\Gamma_2(\omega_{1,2/2}^2 + \Gamma_1^2)^2} \mu_{01}\mu_{12}\mu_{21}\mu_{10} \quad (5-25)$$

$$\text{Im } \gamma^{\text{TPA}}\left(\frac{\omega_4}{2}\right) \propto \frac{(\omega_{1,4/2}^2 - \Gamma_1^2)}{\Gamma_4(\omega_{1,4/2}^2 + \Gamma_1^2)^2} \mu_{01}\mu_{14}\mu_{41}\mu_{10} \quad (5-26)$$

Halvorson and Heeger による TPA スペクトルは基本光エネルギー $\hbar\omega \sim 0.8 \text{ eV}$ に小さいピーク、そこから低エネルギー側の測定限界である $\hbar\omega \sim 0.55 \text{ eV}$ に向かって二光子吸収確率は非常に大きくなっていく [144] (p.106 図 5-10)。前者は mA_g 状態への、後者は $2A_g$ 励起子への二光子吸収であると考えられる。

$|\omega_{1,2/2}| \sim 1 \text{ eV} > |\omega_{1,4/2}| \sim 0.6 \text{ eV} \gg \Gamma_1$ 、また $\Gamma_4 > \Gamma_2$ なので、(5-25, 26) 式の ω, Γ を含んだ係数は (5-26) 式の方が若干大きい。従って、上述の TPA スペクトルは、

$$|\mu_{14}| < |\mu_{12}| \quad (5-27)$$

である事、つまり $1B_g$ 励起子と $2A_g$ 励起子の振動子強度が、 $1B_g$ 励起子と mA_g 状態のそれより大きい事を示している。

励起子は (空間的に) 局在した状態であるため、励起子との振動子強度は、その広がりが同程度になるほど大きくなる。従って、(5-27) 式は、 $2A_g$ 励起子が mA_g 状態より空間的に局在した状態である事を示している。これは $2A_g$ 励起子の方が mA_g 状態より低エネルギー側に存在する事と矛盾しない [35]。

この約 0.96 eV 前後に存在する A_g 状態が空間的に局在した状態である、という事が、前節において「SHG スペクトルに観測された約 0.96 eV に存在する A_g 状態」が $2A_g$ 励起子であるとした根拠である (本節の考察において $2A_g$ 励起子状態が「励起子」であるという条件は一切使用していない)。

5-4 結論

本章で得られた結論をまとめると、

- 1) $trans-(CH)_x$ において、EQC 機構による高次の SHG を観測した。
- 2) $1B_u$ 励起子の 1.5 eV より低エネルギー側に $2A_g$ 励起子が存在する。
- 3) $trans-(CH)_x$ の非線形光学過程において、 $1B_u$ 励起子以外の B_u 状態は大きな寄与を示さない。
- 4) $1B_u$ 励起子 - $2A_g$ 励起子間の振動子強度は、 $1B_u$ 励起子 - mA_g 状態間のそれより大きい。
- 5) 約 1.1 eV から立ち上がる赤外の発光は、従来考えられていたような $2A_g$ 励起子からのものではない。
- 6) $2A_g$ 励起子からと思われる発光が約 0.93 eV に観測された。

この過去に観測されている高エネルギー側の発光の起源については、明確な結論は得られなかった。この問題は $1B_u$ 励起子の緩和過程と直接つながり、今後時間分解測定や印加磁場強度依存性等の実験が必要であると考えられる。

6 総括

本研究の目的は、一次元電子-格子系のモデルとしての $trans-(CH)_x$ 試料の改善と、様々な分光学的手法を用いて $trans-(CH)_x$ の低励起状態を解明する事である。この目的に沿って、第2章では一次元電子-格子系と $trans-(CH)_x$ の基礎的な性質、さらに $trans-(CH)_x$ 研究の歴史と問題点を概説した。その問題点とは

- ・ 従来の幅広な吸収スペクトル形状が固有であるかどうかについて、満足のいく議論が行われていない事。

従来のスペクトルが「一次元電子-格子系のモデル」として、 $trans-(CH)_x$ つまり共役の長い *all-trans*-polyene の性質を反映していない可能性が指摘されているにも関わらず、反映しているという事を土台にした議論が広く受け入れられている現状を鑑み、まずこの問題を第3章で考察した。

第3章では $trans-(CH)_x$ 試料膜の直接重合を試み、従来 $trans-(CH)_x$ 試料作製に採用されていた熱処理の効果を考察した。その結果、

- ・ 熱処理により試料中に多量の欠陥や歪みが導入される。
- ・ 直接重合 DS- $trans-(CH)_x$ の反射スペクトルは、従来の幅広なスペクトルとは異なり吸収端約 1.5 eV に鋭いピークのみを示すようになる。

従来の幅広なスペクトルは、熱処理により導入された欠陥等により共役長分布が不均一に広がった結果であり、 $trans-(CH)_x$ 固有のものではない事が判明した。従って、従来のスペクトルが固有であると考えている議論は満足のいくものとはいえない。そのような議論の中には、励起状態が離散準位なのか、連続帯なのかといった本当に基本的な事柄すら入っているのである。

第4章では、まず電場変調スペクトルおよび光電流励起スペクトル測定を行い、吸収・反射スペクトルの解釈を行った。その結果、

- ・ *trans*-(CH)_x の反射スペクトルに現われる約 1.5 eV のピークは一次元最低許容励起子によるものである。
- ・ バンド間遷移は、系の一次元性を反映して明確な構造を示さない。

励起子が存在するという事は、低励起状態に対して電子間 Coulomb 相互作用が決定的な役割を果たしている事を示している。これは従来の SSH モデルに基づく解釈とは対称的な結論である。

また、光電流の電界強度依存性と温度依存性の励起光エネルギー依存性を測定し、

- ・ 吸収端近傍の光電流は励起子が解離して生じている。
- ・ charged soliton に緩和する際、エネルギー障壁がほとんどなくなるのは約 1.7 eV より高エネルギー側である。

吸収端近傍の光電流は試料依存性を示し、従来の SSH モデルに基づく説明では理解できない事は明らかである。charged soliton の生成効率も吸収端と高エネルギー側では、その電界強度及び温度依存性が大きく異なり、吸収が励起子によるものである事を強く支持している。

一次元最低許容励起子が基底状態と大きな振動子強度を持つため、高次励起子等の禁制準位や振動子強度の小さい許容準位は、線形分光では観測できない。そこで、第5章では、電場変調、光第二次、第三次高調波発生といった非線形光学分光測定を行い、それらの準位の位置と、準位間の振動子強度の相対強度について考察を行った。その結果、

- ・ $1B_u$ 励起子の 1.5 eV より低エネルギー側に $2A_g$ 励起子が存在する。
- ・ $trans-(CH)_x$ の非線形光学過程において、 $1B_u$ 励起子以外の B_u 状態は大きな寄与を示さない。
- ・ $1B_u$ 励起子 - $2A_g$ 励起子間の振動子強度は、 $1B_u$ 励起子 - mA_g 状態間のそれより大きい。
- ・ 約 1.1 eV から立ち上がる弱い赤外の発光は、従来考えられていたような $2A_g$ 励起子からのものではない。
- ・ $2A_g$ 励起子からと思われる発光が約 0.93 eV に観測された。

$2A_g$ 励起子は低分子 polyene からの類推により、 $trans-(CH)_x$ でもギャップ内に存在するという主張がなされていた。この現象は電子間 Coulomb 相互作用による効果であり、これが観測されたという事は $trans-(CH)_x$ においても電子間 Coulomb 相互作用が重要であるという事を如実に表している。ただし、従来 $2A_g$ 準位からのとも言われていた赤外発光の起源を明らかにする事はできなかった。

以上、本論文で得られた結果をまとめた。

SSH モデルが $trans-(CH)_x$ における soliton の性質を予測し、それが実験的に確認され、soliton は存在すると広く認識されて以来、SSH モデルに基づいた $trans-(CH)_x$ の低励起状態の解釈も広く受け入れられている。しかし、本研究によって、この解釈の土台である幅広な吸収スペクトルが固有であるという考えは間違いであり、 $trans-(CH)_x$ の低励起状態は PDA や PS と同様に一次元励起子系である事が明らかになったのである。

References

- [1] J. C. W. Chien, *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science*, (Academic Press, Orland, 1984).
- [2] For example, 導電性高分子, ed. 緒方直哉, (講談社サイエンティフィック, Tokyo, 1990).
- [3] For example, D. Baeriswyl, D. K. Campbell and S. Mazumdar, *Conjugated Conducting Polymers*, ed. H. Kiess, (Springer, Berlin, 1992) chap. 2, p. 7.
- [4] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988) 781.
- [5] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42** (1979) 1698.
- [6] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B21** (1980) 2388.
- [7] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Dover, New York, 1971).
- [8] For example, R. S. Knox, *Theory of Excitons*, (Academic Press, New York, 1963).
また、固体物理の一般的な教科書が数多く出版されている。For example, 大学院物性物理1 量子物性, ed. 伊達宗行, (講談社サイエンティフィック, Tokyo, 1996).
- [9] T. Ogawa and T. Takagahara, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 14325.
- [10] S. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58** (1989) 62.
- [11] C. R. Fincher, Jr., M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebles, L. Lauchlan, A. J. Heeger and A. J. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, **B20** (1979) 1589.
- [12] D. Moses, A. Feldblum, E. Ehrenfreund, A. J. Heeger, T.-C. Chung and A. J. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, **B26** (1982) 3361.
- [13] N. C. Banik, *Phys. Rev.*, **B24** (1981) 3564.
- [14] Z.-B. Su and L. Yu, *Phys. Rev.*, **B27** (1983) 5199.
- [15] J. P. Sethna and S. Kivelson, *Phys. Rev.*, **B26** (1982) 3513.
- [16] A. Auerbach and S. Kivelson, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 8171.
- [17] T. W. Hagler and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B49** (1994) 7313.
- [18] Y. Tokura, T. Koda, A. Itsubo, M. Miyabayashi, K. Okuhara and A. Ueda, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 99.
- [19] H. Tachibana, Y. Kawabata, S. Koshihara, T. Arima, Y. Morimoto and Y. Tokura, *Phys.*

- Rev.*, **B44** (1991) 5487.
- [20] G. Weiser, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 14076.
- [21] H. Tachibana, M. Matsumoto, Y. Tokura, Y. Morimoto, A. Yamaguchi, S. Koshihara, R. D. Miller and S. Abe, *Phys. Rev.*, **B47** (1993) 4363.
- [22] J. Tsukamoto, H. Ohigashi, K. Matsumura and A. Takahashi, *Synth. Met.*, **4** (1982) 177.
- [23] M. Ozaki, D. L. Peebles, B. R. Weinberger, C. K. Chiang, S. C. Gau, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979) 83.
- [24] T. Kubo, K. Sasaki, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L2030.
- [25] T. Kubo, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L1562.
- [26] T. Kubo, T. Tsuji, T. Watanabe, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L500.
- [27] Shirakawa 法を中心にした (CH)_x 合成と基本物性の解説として、H. Shirakawa, 合成金属 - ポリアセチレンからグラファイトまで -, eds. H. Shirakawa and T. Yamabe, (化学同人, Kyoto, 1980) p. 15.
- [28] H. Eckhardt, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 2085.
- [29] T. Kubo, T. Watanabe, T. Nishioka, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3372.
- [30] P. Bernier, M. Rolland and M. Disi, *Polymer*, **21** (1980) 7.
- [31] For example, 鹿見島 誠一, 三本木 孝 and 長沢 博, 一次元電気伝導体, 3rd ed., (裳華房, Tokyo, 1986).
- [32] 長岡 洋介, *固体物理*, **16** (1981) 483.
- [33] *Conjugated Polymers*, eds. J. L. Brédas and R. Silbey, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991).
- [34] 福山 秀敏, *固体物理*, **30** (1995) 159.
- [35] S. Abe, J. Yu and W. P. Su, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 8264.
- [36] 長谷川 達夫, 博士論文, (東京大学, 1993).
- [37] R. Loudon, *Am. J. Phys.*, **27** (1959) 649.
- [38] R. J. Elliott, *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1384.
- [39] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12** (1974) 11.

- [40] T. Akaishi, K. Miyasaka, K. Ishikawa, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18** (1980) 745.
- [41] J. C. W. Chien, J. D. Capistran, L. C. Dickinson, F. E. Karasz and M. A. Schen, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **21** (1982) 93.
- [42] soliton に対する簡単な解説として、和田 靖, *固体物理*, **16** (1981) 491.
- [43] 林 秀光, *月刊フィジクス*, **8** (1987) 227.
- [44] W. P. Su and J. R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77** (1980) 5626.
- [45] B. R. Weinberger, E. Ehrenfreund, A. Pron, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 4749.
- [46] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, M. Guglielmi and K. Holczer, *Phys. Rev.*, **B27** (1983) 61.
- [47] K. Mizoguchi, K. Kume and S. Shirakawa, *Solid State Commun.*, **50** (1984) 213; K. Kume, K. Mizoguchi and H. Shirakawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **118** (1985) 469.
- [48] S. Kuroda, H. Bando and H. Shirakawa, *Solid State Commun.*, **52** (1984) 893; S. Kuroda, H. Bando and H. Shirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54** (1985) 3956; S. Kuroda and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **17** (1987) 423.
- [49] H. Käss, P. Höfer, A. Grupp, P. K. Kahol, R. Weizenhöfer, G. Wegner and M. Mehring, *Europhys. Lett.*, **4** (1987) 947; A. Grupp, P. Höfer, H. Käss, M. Mehring, R. Weizenhöfer and G. Wegner, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, eds. H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth, (Springer, Berlin, 1987) p. 156.
- [50] A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Chemica Scripta*, **17** (1981) 115.
- [51] J. Chen and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 1990; J. Chen, T.-C. Chung, F. Moreas and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **53** (1985) 757; F. Moreas, Y. W. Park and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **11** (1986) 271.
- [52] J. D. Flood, E. Ehrenfreund, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, **44** (1982) 1055.
- [53] S. Etemad, T. Mitani, M. Ozaki, T. C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, **40** (1981) 75.
- [54] L. Lauchlan, S. Etemad, T.-C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev.*,

- B24** (1981) 3701.
- [55] M. Sinclair, D. Moses and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **59** (1986) 343.
- [56] Z. V. Vardeny, J. Strait, D. Moses, T.-C. Chung and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 1657.
- [57] L. Rothberg, T. M. Jedju, S. Etemad, and G. L. Baker, *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 7529;
L. Rothberg, T. M. Jedju, S. Etemad and G. L. Baker, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 3229.
- [58] S. Kivelson, H. B. Thacker and W.-K. Wu, *Phys. Rev.*, **B31** (1985) 3785.
- [59] W.-K. Wu and S. Kivelson, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 8546.
- [60] S. Kivelson and D. E. Heim, *Phys. Rev.*, **B26** (1982) 4278.
- [61] Z. Vardeny, J. Orenstein and G. L. Baker, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 2032.
- [62] G. B. Blanchet, C. R. Fincher, T.-C. Chung and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1938.
- [63] H. Fukutome and M. Sasai, *Prog. Theor. Phys.*, **69** (1983) 373.
- [64] S. Kuroda and H. Shirakawa, *Solid State Commun.*, **77** (1991) 937; S. Kuroda and H. Shirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61** (1992) 2930.
- [65] B. Hudson and B. Kohler, *Synth. Met.*, **9** (1984) 241.
- [66] B. S. Hudson, B. E. Kohler and K. Schulten, *Excited States*, **6** (1982) 1.
- [67] P. Tavan and K. Schulten, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 5407; K. Schulten, I. Ohmine and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 4422.
- [68] D. K. Campbell, T. A. DeGrand and S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984) 1717.
- [69] P. Tavan and K. Schulten, *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 4337.
- [70] T. Hasegawa, Y. Iwasa, H. Sunamura, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, M. Matsumoto and S. Abe, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 668.
- [71] S. Abe, M. Schreiber and W.-P. Su, *Chem. Phys. Lett.*, **192** (1992) 425.
- [72] H. Kishida, T. Hasegawa, Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, M. Matsumoto, S. Wada, T. T. Lay and H. Tashiro, *Phys. Rev.*, **B50** (1994) 7786.
- [73] J. Fink and G. Leising, *Phys. Rev.*, **B34** (1986) 5320.
- [74] G. N. Lewis and M. Calvin, *Chem. Rev.*, **25** (1939) 273.
- [75] C. B. Duke, A. Paton, W. R. Salaneck, H. R. Thomas, E. W. Plummer, A. J. Heeger

- and A. G. MacDiarmid, *Chem. Phys. Lett.*, **59** (1978) 146.
- [76] C. Q. Wu, *Commun. Theor. Phys.*, **22** (1994) 257.
- [77] B. Lawrence, W. E. Torruillas, M. Cha, M. L. Sundheimer, G. I. Stegeman, J. Meth, S. Etemad and G. Baker, *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 597.
- [78] J. M. Leng, Z. V. Vardeny, B. A. Hooper, K. D. Straub, J. M. J. Madey and G. L. Baker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **256** (1994) 617.
- [79] D. Guo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **256** (1994) 105; F. Guo, D. Guo and S. Mazumdar, *Phys. Rev.*, **B49** (1994) 10102.
- [80] K. Yoshino, S. Hayashi, T. Sakai, Y. Inuishi, H. Kato and Y. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L653; K. Yoshino, S. Hayashi, Y. Inuishi, K. Hattori and Y. Watanabe, *Solid State Commun.*, **46** (1983) 583.
- [81] E. A. Imhoff, D. B. Fitchen and R. E. Stahlbush, *Solid State Commun.*, **44** (1982) 329.
- [82] P. W. Carter and J. D. Porter, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 14478.
- [83] D. B. Fitchen, *Synth. Met.*, **9** (1984) 341.
- [84] T. Watanabe, T. Kubo, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) L48; T. Watanabe, T. Kubo, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L102.
- [85] G. P. Brivio and E. Mulazzi, *Chem. Phys. Lett.*, **95** (1983) 555; G. P. Brivio and E. Mulazzi, *Phys. Rev.*, **B30** (1984) 876.
- [86] L. S. Lichtmann, A. Sarhangi and D. B. Fitchen, *Solid State Commun.*, **36** (1980) 869.
- [87] H. Kuzmany, *Phys. Status Solidi*, **B97** (1980) 521; F. B. Schügerl and H. Kuzmany, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981) 953.
- [88] L. S. Lichtmann, A. Sarhangi and D. B. Fitchen, *Chemica Scripta*, **17** (1981) 149.
- [89] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim and R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1675.
- [90] R. R. Chance, H. Schaffer, K. Knoll, R. Schrock and R. Silbey, *Synth. Met.*, **49, 50** (1992) 271.
- [91] L. Rimai, M. E. Heyde and D. Gill, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4493.
- [92] H. E. Schaffer, R. R. Chance, R. J. Silbey, K. Knoll and R. R. Schrock, *J. Chem.*

- Phys.*, **94** (1991) 4161.
- [93] G. Natta, G. Mazzanti and P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **25** (1958) 3.
- [94] H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, **2** (1971) 231.
- [95] C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 18.
- [96] For example, J. Tsukamoto, *Advances in Physics*, **41** (1992) 509.
- [97] J. C. W. Chien, J. M. Warakowski, F. E. Karasz, W. L. Chia and C. P. Lillya, *Phys. Rev.*, **B28** (1983) 6937.
- [98] Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman and B. Horovitz, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 2326.
- [99] E. Mulazzi, G. P. Brivio, S. Lefrant, E. Perrin, G. A. Arbuckle and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **28** (1989) D309; G. A. Arbuckle, A. G. MacDiarmid, S. Lefrant, T. Verdon, E. Mulazzi, G. P. Brivio, X. Q. Yang, H. S. Woo and D. B. Tanner, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 4739.
- [100] H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22** (1987) 1.
- [101] T. Okuda, Y. X. Zhang, K. Akagi and H. Shirakawa, *Polym. Prepr. Jpn.*, **41** (1992) 2460.
- [102] M. Aldissi, F. Schué, L. Giral and M. Rolland, *Polymer*, **23** (1982) 236.
- [103] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13** (1975) 1943.
- [104] M. Soga, S. Hotta and N. Sonoda, *Synth. Met.*, **30** (1989) 251.
- [105] K. Akagi, D. Hashimoto, H. Shirakawa and J. Isoya, *Synth. Met.*, **40** (1991) 197.
- [106] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *高分子論文集*, **33** (1976) 339.
- [107] K. Mizoguchi, T. Tsukamoto, K. Kume, K. Akagi and H. Shirakawa, *Abstracts of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, P2.211, (1996) p. 219; K. Mizoguchi, T. Tsukamoto, K. Kume, K. Akagi and H. Shirakawa, *日本物理学会講演概要集 第51回年会*, 3p-C-1, vol. 2 (1996), p. 404.
- [108] 半導体における電場変調法の解説として、浜川 圭弘, *物性*, **7** (1966) 655.
- [109] J. Orenstein, G. L. Baker and Z. Vardeny, *J. Phys. (Paris)*, **44** (1983) C3-407.
- [110] 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** (1989) 9751.
- [111] H. Bleier, S. Roth, Y. Q. Shen, D. Schäfer-Siebert and G. Leising, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 6031.
- [112] R. Tubino, R. Dorsinville, A. Seas, J. Birman and R. R. Alfano, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 8318.
- [113] A. Walser, A. Seas, R. Dorsinville, R. R. Alfano and R. Tubino, *Solid State Commun.*, **67** (1988) 333.
- [114] J. Reichenbach, M. Kaiser, J. Anders, H. Byrne and S. Roth, *Synth. Met.*, **51** (1992) 245.
- [115] A. Horvath, G. Weiser, G. L. Baker and S. Etemad, *Phys. Rev.*, **B51** (1995) 2751.
- [116] Á. Horváth, H. Bässler and G. Weiser, *Phys. Status Solidi*, **B173** (1992) 755.
- [117] D. E. Aspnes, *Surface Science*, **37** (1973) 418; D. E. Aspnes and J. E. Rowe, *Phys. Rev.*, **B5** (1972) 4022; D. E. Aspnes, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972) 913.
- [118] 光電流についての教科書として、R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, (Wiley, New York, 1960).
- [119] アモルファス半導体についての教科書として、アモルファス半導体の基礎, ed. 菊池 誠, (オーム社, Tokyo, 1982).
- [120] 光物性に関する基礎的な事項をまとめた参考書として、光物性ハンドブック, eds. 塩谷 繁雄, 豊沢 豊, 国府田 隆夫 and 柗元 宏, (朝倉書店, Tokyo, 1984).
- [121] A. F. Garito, J. R. Heflin, K. Y. Wong and O. Zamani-Khamiri, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **109** (1988) 91; J. R. Heflin, K. Y. Wong, O. Zamani-Khamiri and A. F. Garito, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 1573.
- [122] G. S. W. Craig, R. E. Cohen, R. R. Schrock, R. J. Silbey, G. Puccetti, I. Ledoux and J. Zyss; *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 860.
- [123] G. P. Agrawal, C. Cojan and C. Flytzanis, *Phys. Rev.*, **B17** (1978) 776.
- [124] P. D. Townsend and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **17** (1987) 361.
- [125] K. C. Yee and R. R. Chance, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16** (1978) 431.
- [126] K. Lochner, H. Bässler, B. Tieke and G. Weiser, *Phys. Status Solidi*, **B88** (1978) 653.
- [127] M. Sinclair, D. Moses, R. H. Friend and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 4296.

- [128] D. Moses, J. Chen, A. Denenstein, M. Kaveh, T.-C. Chung, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid and Y.-W. Park, *Solid State Commun.*, **40** (1981) 1007.
- [129] A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **77** (1981) 1.
- [130] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1968) 1.
- [131] S. Kivelson, *Phys. Rev.*, **B25** (1982) 3798.
- [132] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54** (1938) 554.
- [133] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **54** (1938) 647.
- [134] W.-S. Fann, S. Benson, M. J. Madey, S. Etemad, G. L. Baker and F. Kajzar, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 1492.
- [135] J. R. G. Thorne, Y. Ohsako, J. M. Zeigler and R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.*, **162** (1989) 455; Z. G. Soos and R. G. Kepler, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 11908; Y. Morimoto, Y. Tokura, H. Tachibana, Y. Kawabata and R. D. Miller, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 14746.
- [136] T. Hasegawa, Y. Iwasa, H. Kishida, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana and Y. Kawabata, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 6317.
- [137] B. Koopmans, A. M. Janner, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky and F. van der Wurde, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 3569; S. Qin, W. M. You and Z. B. Su, *Phys. Rev.*, **B48** (1993) 17562; D. Wiek, D. Johannsman, C. Stanners and Y. R. Shen, *Phys. Rev.*, **B51** (1995) 10057.
- [138] T. Yamada, H. Hoshi, T. Manaka, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Phys. Rev.*, **B53** (1996) R13314; T. Yamada, T. Manaka, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Nonlinear Optics*, **15** (1996) 193; H. Hoshi, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Phys. Rev.*, **B52** (1996) 12355.
- [139] T. Manaka, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L832.
- [140] 半古典的な光と電子の相互作用について、H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, (John Wiley, New York, 1944).
- [141] E. Adler, *Phys. Rev.*, **134** (1964) A728.
- [142] 非線形光学を含めた量子光学の教科書として、花村 榮一, 岩波講座 現代の物理

学 8 量子光学, (岩波書店, Tokyo, 1992).

[143] J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, **37** (1965) 1.

[144] C. Halvorson and A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.*, **216** (1993) 488.

[145] C. Halvorson, T. W. Hagler, D. Moses, Y. Cao and A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.*, **200** (1992) 364.

[146] N. E. Geacintov and C. E. Swenberg, *Luminescence Spectroscopy*, ed. M. D. Lumb, (Academic Press, London, 1978) chap. 4, p. 239.

[147] S. N. Dixit, D. Guo and S. Mazumdar, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 6781.

論文リスト

T. Kubo, T. Watanabe, T. Nishioka, H. Takezoe and A. Fukuda, "Blurring and Broadening of Reflection Spectra Due to Structural and Alignment Changes of Conjugated Chains Caused by Isomerization and Stretching in *Trans*-Polyacetylene", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3372.

T. Nishioka, K. Suruga, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, "Direct Synthesis of *Trans* Polyacetylene Films with Conjugated System of Long Average Length and Narrow Distribution", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) L953.

T. Nishioka, K. Suruga, N. Natsume, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, "Optical Studies of Directly Synthesized *Trans*-Polyacetylene Films", *Synth. Met.*, **69** (1995) 65.

K. Suruga, N. Natsume, T. Nishioka, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, "Direct Synthesis of *Trans*-Polyacetylene Films: Dependence on Polymerization Conditions", *Synth. Met.*, **69** (1995) 19.

T. Nishioka, K. Suruga, N. Natsume, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, "Photoexcited States in Directly Synthesized *Trans*-Polyacetylene Films Studied by Photocurrent Measurement", *Synth. Met.*, **80** (1996) 315.

T. Nishioka, T. Yamada, S. Shibahara, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, " $2A_g$ Exciton State below $1B_u$ Exciton State in *Trans*-Polyacetylene Observed by Second-Harmonic-Generation Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), to be published.

S. Shibahara, T. Nishioka, N. Natsume, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, "Photocarrier Generation in Directly-Synthesized *Trans*-Polyacetylene", *J. Chem. Phys.*, to be submitted.

略語表

以下に、本文中の略語、記号の内、頻繁に使用されたものを示す。

○ 物理量

E_b	励起子の束縛エネルギー
E_g	バンドギャップエネルギー
$2E_s = 4\Delta/\pi$	soliton 対の生成エネルギー
F	印加電場強度
I_{ph}	光電流
P	吸収光子数
T	温度
Γ	damping constant
γ	四階の非線形分子分極率テンソル成分
μ	移動度 (第 4 章)
	遷移電気双極子行列要素 (第 5 章)
τ	寿命
ω	角周波数

○ 実験手法

EFISHG	電場誘起光第二次高調波発生 (electric-field-induced second-harmonic generation)
EM	電場変調 (electro-modulation)
EPR	電子常時性共鳴 (electron paramagnetic resonance)
SEM	走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope)
SHG	光第二次高調波発生 (second-harmonic generation)
THG	光第三次高調波発生 (third-harmonic generation)
TPA	二光子吸収 (two-photon absorption)

○ 物質名

DS- <i>trans</i> -(CH) _x	直接重合 <i>trans</i> -polyacetylene
PDA	polydiacetylene, (CR=CR'-C≡C) _n
PDHS	polydihexylsilane, [Si(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂] _n
PS	polysilane, (SiRR') _n

○ その他の名称

ED	電気双極子 (electric-dipole)
EQ	電気四重極子 (electric-quadrupole)
MD	磁気双極子 (magnetic-dipole)
SSH モデル	Su, Schrieffer, Heeger モデル
TLM モデル	Takayama, Lin-Liu, Maki モデル

謝辞

この場をかりて、本研究を行うにあたってお世話になりました、数多くの方々に御礼申し上げます。

本学有機材料工学科、福田 敦夫 教授、竹添 秀男 教授、石川 謙 助教授には、やりがいのある素晴らしい研究テーマと、設備の充実した研究環境を与えていただき大変感謝しています。先生方、ならびに森 健彦 助教授には、研究テーマについての問題のみならず研究者としての姿勢など、非常に数多くの事を教えていただき、誠に有り難うございました。

研究協力科電子顕微鏡室の 大木 六郎 氏、千葉 恒雄 氏には、電子顕微鏡写真撮影の際に御協力していただきました。また、無機材料工学科 山根 研究室には、EPR 測定装置を使用させていただきました。どうも有り難うございました。

研究室において本研究を手伝ってくれた 駿河 和行 君（現 三菱製紙）、夏目 憲光 君（現 東レ）、芝原 靖司 君には非常に感謝しています。それに、山田 俊樹 博士（現 九州大）には、様々な問題について討論をしていただきました。特に非線形光学効果に関しては理論から実験まで面倒を見ていただき、大変感謝しています。

また、研究室の方々には研究環境と同様に、研究室生活という面でもお世話になりました。有り難うございました。

最後になりましたが、本研究は日本学術振興会 特別研究員制度から援助していただきました。

1997年3月

西岡 孝博