

(研究題目)

擬一次元共役高分子励起状態の主鎖構造緩和
Geometrical Relaxation of Excitations in One-dimensional Conjugated Polymers

(研究者)

吉澤雅幸 東北大理学部物理学科 助教授
Masayuki Yoshizawa Department of Physics, Faculty of Science,
Tohoku University (Associate Professor)

英文サマリー

Geometrical relaxation in polydiacetylene has been investigated by a femtosecond Raman gain spectroscopy. A new Raman peak observed at 1200 cm^{-1} indicates the butatriene-like structure of main chain due to self-trapped excitons after the geometrical relaxation from the acetylene-like structure. A new Raman spectroscopy system with high sensitivity is under construction.

研究目的

ポリジアセチレン等の擬一次元共役高分子は、電子格子相互作用により主鎖の構造緩和を伴う局在励起状態を作ることが理論的に予測されていた。これまでに行なわれたフェムト秒吸収分光においても、自己束縛励起子生成によると考えられる時定数150フェムト秒の吸収変化が観測されていた。しかし、従来のラマン分光法の時間分解能は数ピコ秒程度であり、共役高分子の観測には不十分であった。本研究では、フェムト秒の時間分解能をもつラマン分光装置を開発し、自己束縛励起子生成による主鎖構造緩和を明らかにすることを目的とした。

研究経過および成果

本研究では、まず研究者が東京大学において開発したフェムト秒吸収分光装置を改良して時間分解ラマン増幅分光を可能とした。光源は増幅した衝突パルスモード同期色素レーザーの出力(630nm, 100fs, 200 μ J)であり、これを三つに分けラマン増幅分光を行なった。第一のパルスはこのまま第一の励起光とし、第二のパルスから自己位相変調と色素増幅装置により第二の励起光(700nm, 300fs, 10 μ J)を得た。第三のパルスからはプローブ光として用いる白色光パルスを得た。ラマン信号の測定は、第一の励起光により励起状態を生成し、第二の励起光とプローブ光によりラマン増幅過程を観測した。この方法では、ラマン信号以外に光誘起吸収や褪色による信号も観測されるが、これらは時間依存性やスペクトル形状により分離することができる。この装置の時間分解能は約300フェムト秒であった。試料としてはKCl基板状にエピタキシャル的に蒸着したポリジアセチレン(PDA-3BCMU)を用いた。この試料については、光励起後150フェムト秒で自

由励起子から自己束縛励起子が生成され、1.5ピコ秒の寿命で基底状態へと緩和することが我々の研究で既に明らかにされている。

第一の励起光が入射される以前の遅延時間-0.5ピコ秒では、基底状態のC=CおよびC≡C伸縮振動によるラマン増幅信号(1450、2060 cm^{-1})が観測された。遅延時間0.0psでは1200-1400 cm^{-1} に幅広いラマン信号が現われ、0.2ps以上の遅延時間では1200 cm^{-1} にラマン信号のピークが観測された。これと同時に、基底状態によるラマン信号強度が減少する様子が観測された。これらの信号の時間依存性は、これまでに報告した自己束縛励起子の生成・消滅過程で説明でき、自己束縛励起子による主鎖構造緩和に起因する信号と結論できる。

ポリジアセチレンでは、基底状態であるアセチレン型(=CR-C≡C-CR=)_nの主鎖構造(Rは側鎖)が、自己束縛励起子生成によりブタトリエン型(-CR=C=C-CR-)_nに変化すると予測されている。1200 cm^{-1} に新たに観測されたラマン信号は、アセチレン型の炭素間の二重結合(C=C)がブタトリエン型では一重結合(C-C)となることで説明できる。また、遅延時間0.0ピコ秒の幅広いラマン信号は、自由励起子から自己束縛励起子への緩和の過渡的過程で説明できる。

ラマン増幅過程による測定法は、ポンプ・プローブ法の測定装置をそのまま利用できる利点はあるが、光誘起吸収や褪色等の他の効果による信号が同時にプローブ光強度変化として現われてしまう。また、現在の装置は光源の繰り返し10Hzと遅いため高感度の測定が行ないにくいという欠点があった。このため、モード同期チタンサファイアレーザーを光源とする時間分解ラマン分光装置の開発を東北大において行なっている。このレーザーからは、波長800nm、繰り返し80MHz、出力300mW、パルス幅100fsの光パルスが得られる。さらに、非線形光学結晶を用いて第二高調波(400nm、30mW)を得て励起光とし、基本波をラマン散乱の検索光とする。この装置では、光源の繰り返しが高く安定性も優れているため高感度でラマン信号検出を行なうことが可能となる。また、光源のスペクトル幅とパルス幅を制御することで、試料によって時間分解能とスペクトル分解能を最適化することが可能となる。

現在は測定系の開発とその特性を評価している。これまでに可変遅延光学路の製作と調整、ロックイン法による測定制御プログラムの開発等を行ない、その性能確認をピコ秒の色素レーザーを用いて行なった。今後、光源となるフェムト秒チタンサファイアレーザーと組み合わせて、共役高分子ばかりでなく他の試料についても励起状態による構造緩和の研究を行なっていく予定である。

発表論文リスト

- ・ M. Yoshizawa, Y. Hattori, and T. Kobayashi, "Femtosecond Time-Resolved Resonance Raman Gain Spectroscopy in Polydiacetylene", Phys. Rev. B49(18), pp.13259-13262 (1994).