

## 有機量子細線のレーザー励起を用いる光非線形性の増強

Enhancement of nonlinear optical properties by laser excitation of organic quantum wire

研究代表者 静岡大学 電子工学研究所 助手 坂口 浩司  
Research Associate, Research Institute of Electronics,  
Shizuoka University, Hiroshi Sakaguchi

Third order nonlinear optical property of photoinduced excitonic states in a conjugated polymer, which could provide the novel one-dimensional electronic confined system like a “quantum wire”, was investigated by femtosecond degenerate four-wave mixing measurement. Third order nonlinear susceptibility of poly(3-dodecylthiophene) with optical pumping at 400 nm could be enhanced by three orders of magnitude than that without pumping. This phenomenon might be ascribed to the gain of optical nonlinearity on going from the ground state to the excitonic states which could be produced by optical pumping.

### 1. 研究目的

有機分子は、電子が分子内に強く束縛された電子状態を取るが、 $\pi$ 電子を連結させた共役電子系を構成したり、分子の双極子の配向を制御することによって電子状態・分極にナノスケールの空間的広がりを持たせ、新しい光機能を持つ“有機量子構造”を構築することができる。こうした有機量子構造体である共役系高分子やドナー・アクセプター型の共役系分子は、無機物に比べ大きな二次、三次非線形光学効果を示すことが示されているが実用にならぬ性能指数には遠く及ばないのが現状である。そこでより大きな光非線形性を実現するためには、これまでにない新しい手法・現象の開拓が不可欠である。我々は、有機量子構造の光励起により励起状態を生成させ、電子的及び光学的性質が大きく変化することを利用して非線形光学効果を超高速に制御・増強する手法“励起状態非線形光学”を提案し、既に金属錯体交互累積膜のレーザー光励起により二次非線形光学効果を制御す

る手法を実現した。ところで、三次非線形光学効果は、光双安定性による光論理演算の基本原則としての応用が期待されているが、これまでに報告されている三次非線形光学材料の性能指数は、二次非線形光学材料のそれに比べ著しく小さい。“励起状態非線形光学”を用いて有機材料の三次非線形光学効果の性能指数を増大できれば、大きな波及効果が期待される。ここでは、電子が高分子主鎖に閉じ込められた一次元的電子構造を取り基底状態で大きな三次非線形光学効果を示す共役系高分子を用い、レーザー励起により性能指数を更に増強させることを目的として、ポリ 3-アルキルチオフェンのフェムト秒パルス光励起による三次光非線形性への効果を検討した。

### 2. 研究経過

研究期間の前半は、試料である共役系高分子ポリ 3-アルキルチオフェンの合成を行った。後半は、フェムト秒チタンサファイアレーザー増幅システムを用い、共役系

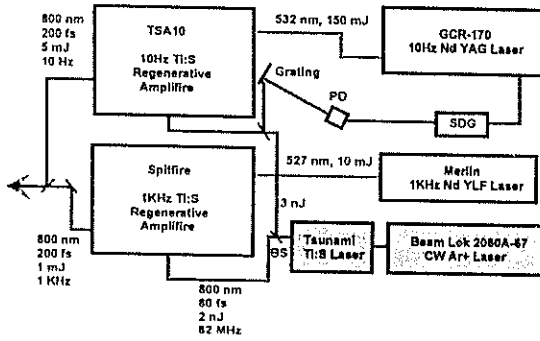


図1. フェムト秒 Ti:S 増幅システムの構成図。

高分子の励起子状態での三次非線形光学効果の性能指数や時間応答を観測するのに必要な非線形ポンプ・プローブ分光系の構築を行った。更にこの分光システムを利用して、共役系高分子の光励起による三次非線形光学効果の増強を観測した。

### 3. 研究成果

#### 3-1. フェムト秒時間分解三次非線形分光法と光励起効果の測定法

ポリ 3-ドデシルチオフェン (C12PT) は、塩化鉄(III)を用い化学重合法により合成した。試料としては、C12PT のクロロホルム溶液 (6 mg/cc) を送液ポンプにより循環させた 0.5mm 厚のガラスセルを用いた。三次非線形光学効果の測定は、2 ビーム直交偏光配置の縮退四光波混合 (DFWM) により行った。図2に測定のプロック図を示す。フェムト秒 Ti:S レーザー増幅システム (図1) から得られる基本波 (200 fs、800 nm、40 μJ) を DFWM のプローブ光として用いた。ビームスプリッターで二つに分けたプローブ光 (波数ベクトル  $k_1$ 、 $k_2$ ) を試料に約 5 度の角度で交差させ、 $2k_1 - k_2$  の方向に回折される DFWM 光を光電子増倍管で検出した。二つのプロ

ーブ光の遅延時間は、0.5 μm 精度の移動ステージにより制御した。三次非線形光学効果に及ぼす光励起効果の測定は、基本波 (800 nm) を BBO 結晶に通して発生させた二倍波 (400 nm、~15 μJ) をポンプ光として使い、試料を励起した。ポンプ光と二つのプローブ光の遅延時間は、2 μm 精度の移動ステージを用いて制御した。

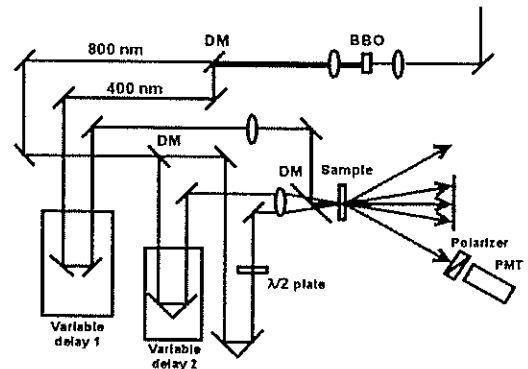


図2. 縮退四光波混合を用いる三次非線形光学効果に及ぼす光励起効果測定のプロック図。

#### 3-2. フェムト秒光パルス励起による三次光非線形性増強のメカニズム

図3に二つのプローブ光 (800 nm) の遅延時間変化により測定した DFWM 強度の時間応答に対する光励起効果を示す。光励起により試料からの DFWM 強度は、非励起時に比べ 1000 倍増強した。また、光励起により増強した DFWM の時間応答は、入射パルス時間幅 (200 fs) と同じであり超高速応答を示すことから、電子遷移起源の光非線形性の増強が示唆される。光励起により増強された DFWM 強度は、試料中の C12PT の濃度の二乗に比例して増加した。また、光励起下での DFWM 強度は、400 nm の励起光強度の増加と共に増強し、

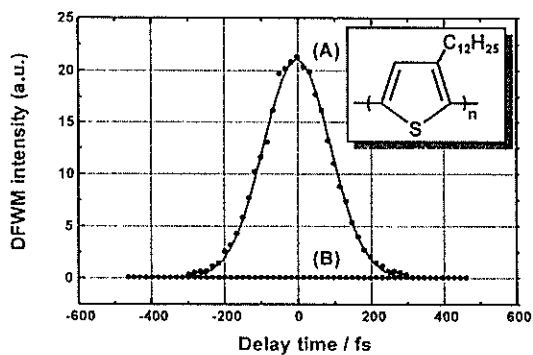


図3. フェムト光パルス励起による四光波混合強度の増強。(A) 光励起後 133fs、(B) 非励起。横軸の遅延時間は、二つのプローブ光 (800nm) の時間差を示す。

1.5  $\mu\text{J}$  の励起光強度で飽和することが分かった。また、非励起時におけるDFWM強度のC12PT濃度依存性は見られないことから、非励起時のDFWM強度は、溶媒のクロロホルムから発生しているシグナルが支配していることが分かった。更に鉄(III)イオンのドーブにより生成するC12PTのポラロン状態では、DFWM強度が非励起時と変わらないことから、光励起による三次非線形光学効果の増強は、高分子主鎖上に生成する励起子により発現することが示唆された。参照物質であるCS<sub>2</sub>からのDFWM強度の比較から、励起子状態での非線形分子感受率( $\gamma$ )は、 $5 \times 10^{-28}$ esu. と大きな値を示した。これは、Garitoらが報告しているジフェニルヘキサトリエンの励起状態の感受率( $1.2 \times 10^{-32}$ esu.)を遥かに凌駕するものであり、有機量子構造である共役系高分子の励起子状態が大きな三次非線形性を有することを初めて明らかにした。

図4に、ポンプ光(400nm)と二つのプローブ光(800nm)の遅延時間を変えて測定し

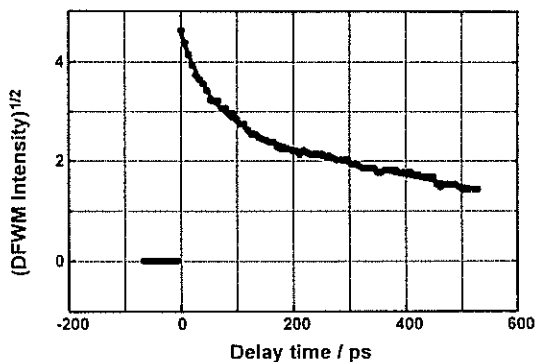


図4. 光励起により増強されたDFWM強度の時間変化。横軸の遅延時間は、ポンプ光(400nm)と二つのプローブ光(800nm)の時間差を示す。

たDFWM強度の時間変化を示す。600 psの時間領域では、57.68psで減衰する速い成分(32.6%)と1251ps(57.68%)で減衰する遅い成分の二つの成分で、減衰曲線をフィットできた。これは、光励起後生成したC12PTの励起子の緩和を示しているものと考えられる。東北大の渡辺らは、ポリアルキルチオフェンの希薄溶液系での時間分解蛍光測定を行い、蛍光寿命に波長依存性があること、及び500nm付近での蛍光寿命は数十psと数百psの二つの成分が存在することを明らかにしており、ポリマー鎖内での幾つかの励起子状態間のエネルギー移動で説明している。図4で得られたDFWM強度の減衰は、蛍光寿命の結果と類似しており、励起子の緩和によるものであることが裏付けられた。

共役系高分子の光励起により生成する励起子状態で大きな三次非線形光学効果が発現する原因としては、(1)共鳴効果(励起子の吸収帯がプローブ光の波長にマッチする。)、(2)励起子吸収の大きな振動子強度、などが

考えられる。(2)については、共役系高分子におけるエネルギー準位の理論計算より、最低励起状態(1Bu)から第二励起状態(2Ag)への電子遷移が大きな振動子強度を持つことが予測されている。本研究で得られた励起状態での大きな三次非線形光学効果は、この遷移が関与している可能性が考えられる。

#### 4. 今後の課題と発展

本研究により、共役系高分子のフェムト秒光パルス励起により生成した励起子状態における三次非線形光学効果の性質が明らかにされ、励起子状態において大きな三次非線形感受率と超高速応答が見出された。しかしながら、励起子状態での非線形光学効果の光励起増強の詳細なメカニズムについては、未だ不明な点も多々ある。今後、励起子状態における $\chi^{(3)}$ の波長分散依存性やz-scan法、光ヘテロダインカー効果による $\chi^{(3)}$ の起源(電子分極項、核振動項の分離)の検討により、詳細なメカニズムの解明が進むものと考えられる。

また、本研究で得られた成果を光デバイスへと応用するためには、高分子固体系での研究が必要である。ポリアルキルチオフェンは、溶液系と固体系で異なる電子状態を取ることが報告されており、こうした観点からも溶液系と固体系との比較は、非常に興味深い。

ところで、共役系高分子のコンフォーメーションは、多様な構造を取りその吸収スペクトルは、不均一幅で支配されている。本研究で得られた共役系高分子の非線形光学効果の光励起増強現象も、多様なコンフ

ォーメーションを取る高分子の数平均の光物性を表しているにすぎない。非線形光学効果の光励起増強現象におけるコンフォーメーション依存性、共役長依存性(量子サイズ効果)は、今後の検討課題として残っている。もし、極限時空間分光技術により、一個の共役系高分子鎖の光物性やダイナミクスを測定することが可能になるならば、ナノメートル領域における光物性という新しい研究領域への展開が期待される。今後は、こうした提案を実現するための新しい局所領域分光技術の開発も重要になるものと考えられる。

#### 5. 発表論文リスト

1. "Laser Excitation Effect on the Third Order Optical Nonlinearity of a Conjugated Polymer", H. Sakaguchi and T. Nagamura, *Nonlinear Optics, vol.15, pp.73-76 (1996)*.
2. "Enhancement of Third Order Optical Nonlinearity from a Conjugated Polymer in Solution by Femtosecond Optical Pumping", H. Sakaguchi and T. Nagamura, *Quantum Electronics and Laser Science Conference, OSA Technical Digest Series(Optical Society of America, Washington D.C.) vol.10, pp.117-118 (1996)*.
3. "Enhancement of Degenerate Four Wave Mixing from a Conjugated Polymer by Femtosecond Optical Pumping", H. Sakaguchi and T. Nagamura, *Ultrafast Phenomena, Spriger Series in Chemical Physics, vol.62, 209-210 (1996)*.

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご協力、ご議論を頂いた静岡大学電子工学研究所 長村利彦 教授に感謝します。