

コヒーレント二次元電子分光による CdTe/CdSe コアシェル ナノ結晶における励起子カップリングの解析

(Univ. of Toronto¹, Case Western Reserve Univ.²) 小林 洋一¹, Chuang Chi-hung²,
Burda Clemens², Scholes Gregory¹

Excitonic Coupling in CdTe/CdSe Core/Shell Nanocrystals by Coherent Two-Dimensional Electronic Spectroscopy

((Univ. of Toronto¹, Case Western Reserve Univ.²) Yoichi Kobayashi¹, Chuang
Chi-hung², Burda Clemens², Scholes Gregory¹

【序論】新規非線形分光法であるコヒーレント二次元電子分光は、二次元 NMR のように二軸を用いて電子スペクトルをイメージ化し、過渡吸収分光などの一軸の分光手法で得られる情報に加えて、どの状態間でカップリング、エネルギー移動、電子移動などが起こっているかを明確に明らかにできる。近年、光合成タンパク質や共役系ポリマーで量子コヒーレンスを維持したエネルギー移動が二次元電子分光により観測されており [1,2]、電子状態のカップリングやコヒーレンスがエネルギー移動や電子移動に大きく影響を与えることが明らかになっている。コロイド CdTe/CdSe コアシェル半導体ナノ結晶はそれぞれの部位で生成した励起子が解離して電荷分離状態を生成することが知られており、このような複雑系における電荷移動もカップリングやコヒーレンスが重要な役割を果たすことが考えられる。本実験では、コヒーレント二次元電子分光を CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶に適用することにより、CdTe 励起子と CdSe 励起子のカップリング過程を明らかにしたとともに、正孔の電荷移動に基底状態吸収や過渡吸収測定では観測できない CdTe 2S(h)状態が関与している可能性があることを初めて明らかにしたので報告する。

【実験】二次元電子分光では計4つの超高速レーザーを用いる。はじめの2つのパルスを用いて試料を励起し(過渡吸収測定における励起パルス1本分に相当)、遅延時間 T_2 の後(過渡吸収測定の遅延時間に相当)、3つ目の観測パルスにより位相整合条件を満たす方向に三次の非線形シグナルを発生させる(Fig 1a)。発生するシグナルと同軸に4つ目のパルス(Local Oscillator: LO)を照射してヘテロダイン検出することにより、シグナルの吸収、散乱の成分を同時に得ることができる。具体的には、再生増幅器により

増幅されたレーザー(800nm)を用い、①自作の NOPA(非平衡光学パラメトリック増幅器)による波長の変換とブロードバンドパルスの作成、②回折格子、プリズムコンプレッサー

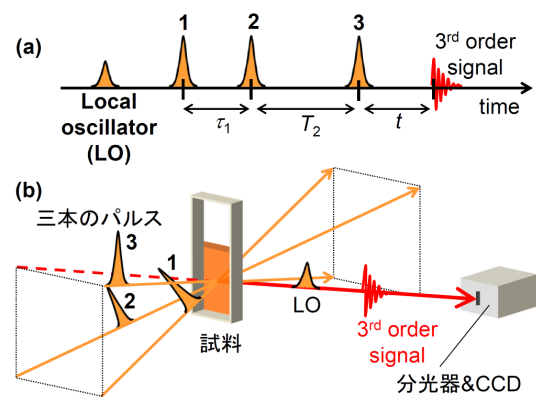


Fig. 1 (a) パルス照射の時系列 (b) 二次元電子分光の概念図

によるパルス時間幅の圧縮(~12 fs)、③回折光学素子によるパルスの4分割、④BOXCAR配置による三次の非線形シグナルの発生(Fig. 1b)の工程を経て調整、測定を行なった。また、コロイドCdTe/CdSe コアシェルナノ結晶は以下の論文に基づいて合成した[3]。

【結果・考察】CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶の基底状態吸収、発光スペクトルを Fig. 2(a)に示す。CdTe, CdSe 1S 励起子状態に対応するピークがそれぞれ観測された(それぞれ 462 THz (649 nm), 523 THz (574 nm))。二つのピークを同時に励起できるブロードバンドパルスを用いて二次元電子分光測定を行なった(Fig. 2a)。

$T_2 = 360$ fs における CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶の二次元電子スペクトルの吸収成分(実部)を Fig. 2(b)に示す。横軸は CCD により直接観測した観測エネルギーであり、どの状態からシグナルが放出されたかを示す。一方、縦軸は二つの励起パルスの遅延時間を変えることにより生成する振動構造(Rabi 振動に対応)をフーリエ変換することにより算出した励起エネルギーであり、どの状態から励起したかを示す。縦軸方向に積分したシグナルは過渡吸収スペクトルに対応し、過渡吸収スペクトルで観測されるブリーチシグナルが二次元スペクトルでも観測されている。対角線上のシグナルは同じ状態からの励起、放出するブリーチシグナルを示す一方、二つのクロスピークは一つの状態のブリーチがもう一方の状態のブリーチを引き起こすことを示しており、CdTe 励起子遷移と CdSe 励起子遷移がカップルしていることを証明している。

上記に加えて、現在我々はクロスピークの T_2 時間変化の解析から、正孔の電荷移動に基底状態吸収や過渡吸収測定では観測できない CdTe 2S(h)状態が関与している可能性を見出しており、二次元電子分光がこれまでの手法では明らかにできない新規な現象を解明する有力な手段となることを示す。

【参考文献】

- [1] Collini, E.; Wong, C. Y.; Wilk, K. E.; Curmi P. M. G.; Brumer, P.; Scholes, G. D. *Nature* **2010**, *463*, 644.
- [2] Collini, E.; Scholes, G. D. *Science* **2009**, *323*, 369.
- [3] Chuang, C.-H.; Lo, S. S.; Scholes, G. D.; Burda, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *1*, 2530.

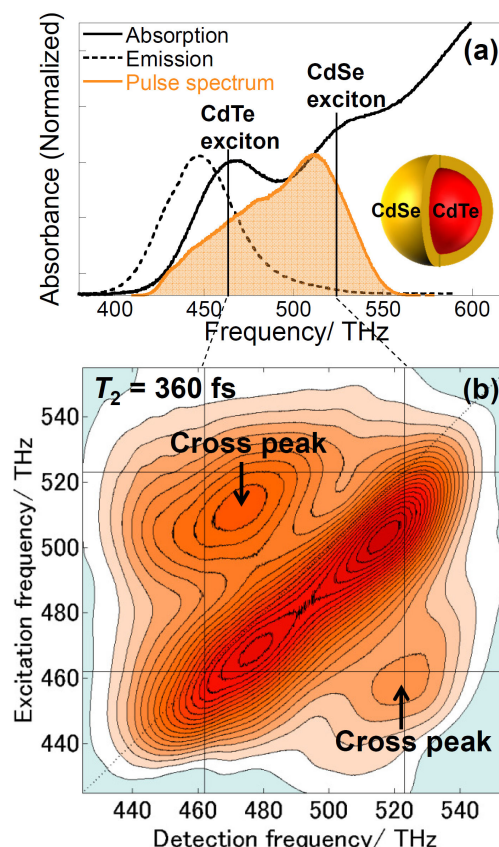


Fig. 2 (a) CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶の吸収、発光スペクトルとレーザーパルススペクトル (b) 二次元電子スペクトルの吸収成分(実部)