

モード選択的格子振動励起による有機固体励起状態 ダイナミクスアクションスペクトル分光システムの構築

(京大院・理¹、東大院新領域²)

宮田 潔志¹、田中 駿介¹、杉本 敏樹¹、渡邊 一也¹、植村 隆文²、竹谷 純一²、松本 吉泰¹

Development of a system for action spectra of excited states dynamics in organic solids by mode-selective non-local phonon excitation

(Kyoto Univ.¹, Tokyo Univ.²)

K. Miyata¹, S. Tanaka¹, T. Sugimoto¹, K. Watanabe¹, T. Uemura², J. Takeya², Y. Matsumoto¹

有機固体では分子がもつ振動の自由度（分子内振動、分子間振動）が電子系と強く結合し、電子励起状態ダイナミクスやキャリア伝導などの電子物性を支配する重要な要因となる。最近、分子間振動（格子振動）がもたらす動的な格子の乱れが有機固体中のキャリア伝導に強く影響しているという理論的予測が報告されているが[1]、電子-振動相互作用が電子物性に与える影響を、実験的に直接明らかにする試みはほとんど行われていない。多くの場合、キャリア移動度等の物性値の温度依存性から、振動励起の影響を調べるアプローチがとられるが、個々の振動モードにおける電子系との結合を個別に評価することは難しい。しかし、微視的機構の解明には電子物性に与える分子内あるいは分子間振動の影響を振動モードごとに評価する手法が必要である。そこで本研究では、超短パルスレーザーを用いてモード選択的に格子振動を励起し、**pump-probe** 分光の光学系と組み合わせることで励起状態ダイナミクスにおける振動励起の影響を実測することを目指した光学システムの構築を行った。

超短パルス列を用いれば、パルス間隔を制御することによりモード選択的な格子振動励起が可能である[2]。本研究では、チタンサファイア再生増幅器の出力の第二高調波(400 nm, 150 fs, 1 kHz, 100 mW)を励起源とする非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を構築し、その出力を石英ブロックと Mach-Zehnder 型の干渉計を組み合わせた光学系によりパルス列に変換した。このシステムでは、チャープさせた光を 2 つにわけ時間遅延を設けて重ねることにより、350 ~ 600 fs の範囲で周期(ΔT)を可変なパルス列を生成した[3]。発生したパルス列と単一パルスの相互相関波形の例を図 1 に示す。有機固体の主要な格子振動の周波数に対応する[4]、1 ~ 3 THz の範囲で周波数可変なパルス列光源として機能することが確認できた。さらにこのシステムは、NOPA によって

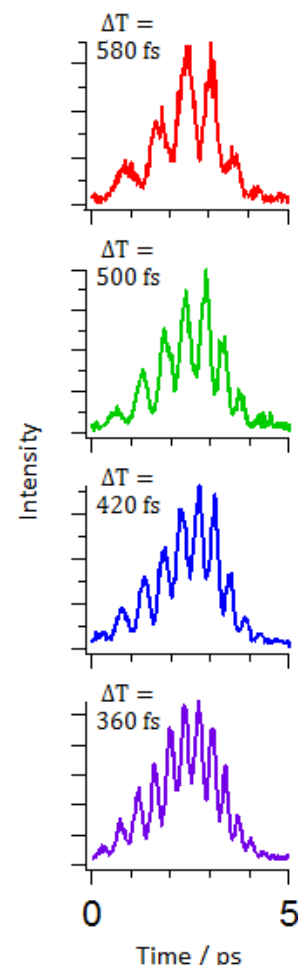


図 1 生成したパルス列と単一パルスの相互相関波形

多くの有機固体が吸収端をもつ 500 ~ 700 nm の範囲で波長可変のパルス列を生成できる。従って、コヒーレント振動励起に最適な励起波長を、対象とする有機固体の電子共鳴吸収端付近で探ることができる。

構築した光学系の全体図を図 2 に示す。広帯域化した光の一部は負分散ミラーとプリズム対を用いて分散補償することで短パルス化し、時間分解能約 30 fs の pump-probe 分光も行えるようにした。そして、単一パルス励起の場合とパルス列励起の場合で電子励起状態ダイナミクスを比較できるようにした。また、図では示していないが、再生増幅器の出力の第二高調波を pump 光として引き起こされる励起状態ダイナミクスが、パルス列励起によりどのように変調を受けるか調べることも可能である。また、試料はヘリウムクライオスタットを装着した高真空セル中に保持し、30 ~ 300 K で温度可変とした。

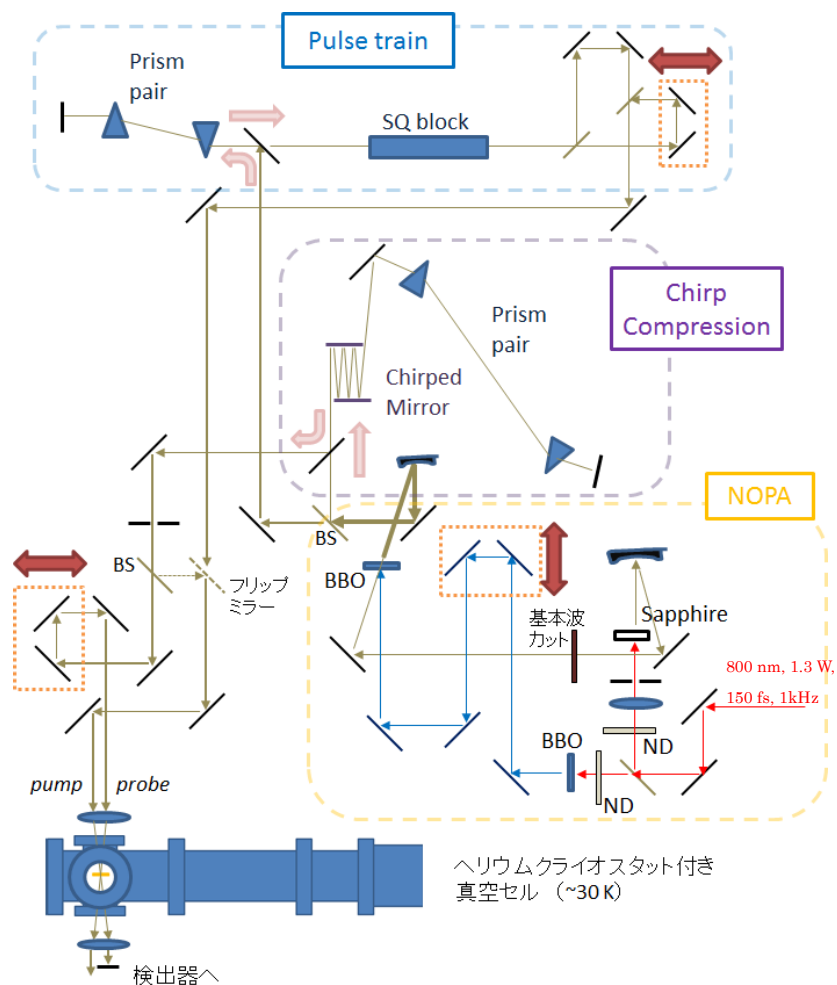


図 2 構築した光学システムの模式図

パルス列励起光の波数を掃引しながら光誘起電荷生成や、励起子 fission 等の電子励起状態ダイナミクスに与える影響を観測し、格子振動領域のアクションスペクトルを得ることができれば、電子励起状態ダイナミクスに影響を与えている格子振動モードを実験的に明らかにできると期待される。当日は、このシステムをルブレソ単結晶に適用した例を報告する。

【参考文献】

- [1] A. Troisi, *Chem. Soc. Rev.*, (2011) 40, 2347.
- [2] A. M. Weiner, *et al.*, *Science*, (1990) 247, 1317.
- [3] E. Gershgoren, *et al.*, *Opt. Lett.* (2003) 28, 361.
- [4] A. Girlando, *et al.*, *Phys. Rev. B* (2010) 82, 35208.