

ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンと 一重項励起子分裂の超高速ダイナミクス

(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

Ultrafast dynamics of coherent phonons and singlet fission in rubrene single crystal

(Kyoto University¹, The University of Tokyo²)

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

【序】 有機固体における一重項分裂 (Singlet fission : SF) は光励起によって生じた一つの一重項励起子 (S_1) が二つの三重項励起子 (T_1) に分裂する過程であり、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を大きく向上させる可能性があるとして注目を集めている[1]。SF過程は fs ~ ps の非常に早い時間スケールで進むことが知られており、光励起により生成した S_1 がはじめにトリプレット対状態 “ $^1(T_1T_1)$ ” に転換し、これが2つの独立した T_1 に分裂するといったスキームにより説明されてきた ($S_1 \rightarrow ^1(T_1T_1) \rightarrow 2T_1$)。最近、二光子光電子分光 (2PPE) を用いた研究によりテトラセン薄膜、ペンタセン薄膜内では $^1(T_1T_1)$ が光励起の直後 100 fs 以内に生成されている (Direct fission) ことが見出され、 S_1 と $^1(T_1T_1)$ のコヒーレントな重ねあわせ状態が初期に生成するという新たなスキームが提唱されている ($S_1 \leftrightarrow ^1(T_1T_1) \rightarrow ^1(T_1T_1) \rightarrow 2T_1$) [2,3]。テトラセンの誘導体であるルブレンの単結晶でも SF過程が起こることが知られているが、 T_1 のエネルギーはペンタセンとテトラセンの間にあるにも関わらず、ペンタセン、テトラセンと異なりルブレン単結晶内の SF は熱活性過程であり[4]、Direct fission が起きているか定かでない。また、単結晶試料は欠陥が少なく微視的な機構解明に適していると考えられるが、2PPE の適用は難しい。そこで本研究では、ルブレン単結晶を 35 K まで冷却し熱活性 SF を抑えた状態で過渡吸収分光を行い、光励起状態ダイナミクスを観測することでルブレン単結晶中の SF過程の機構解明を目指した。

【実験】 過渡吸収測定は Ti:Sapphire 再生増幅器 (1 kHz、150 fs) の第二高調波を励起光とした自作の非同軸パラメトリック増幅器(NOPA)を用いて行った。励起光にはルブレン単結晶の吸収端に対応する 2.1 ~ 2.4 eV、40 fs の光を用い、プローブ光には基本波を水中に集光することで得た白色光、励起光源とは別に自作した NOPA の出力および再生増幅器出力の基本波を観測波長領域に応じて用い、1.4 ~ 2.5 eV の範囲で過渡吸収信号を観測した。試料はヘリウムクライオスタット付きの高真空セル内に保持し、35 K まで冷却ができるようにした。

【結果と考察】 図 1 (a) に常温で観測された過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に S_1 由来のブロードなピークが 2.0 eV に観測され、この信号の減衰とともに 1.55, 2.5 eV に吸収量の成長が観測された。後者は T_1 の吸収と帰属され[5]、熱活性 SF過程による S_1 の減衰と T_1 の生成に対応すると考えられる。図 1 (b),(c)に過渡吸収量の時間プロファイルの温度依存性を示す。試料温度の冷却に伴い、 S_1 の減衰及び T_1 の生成が明確に抑制され、90 ~ 160 K の範囲での T_1 吸収のライズカーブの温度依存性から、熱活性 SF の活性化エネルギーは 36 meV と見積もられた (図 1(d))。

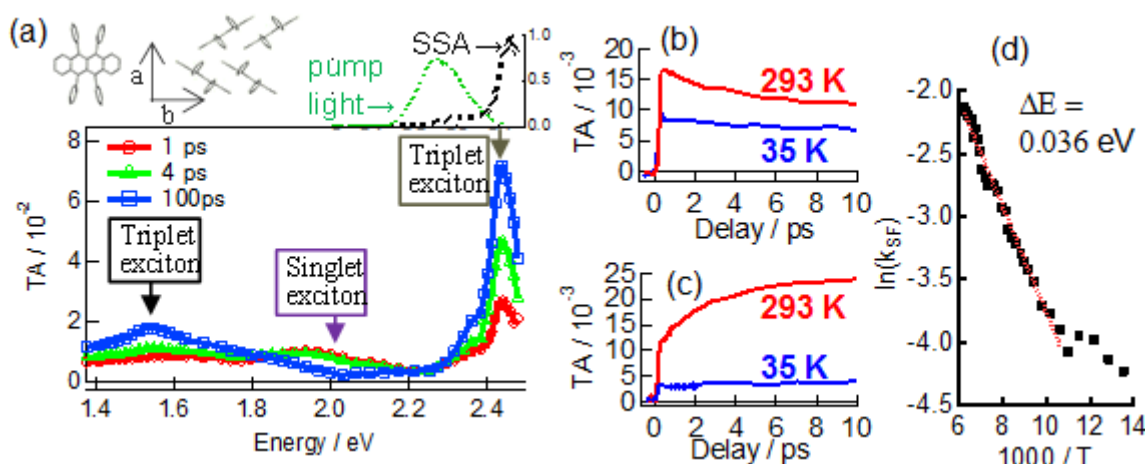


図 1 (a) (上) 励起光のスペクトルと定常吸収スペクトル(SSA)。挿入図はルブレンの分子構造と結晶構造。(下) 常温下における過渡吸収スペクトル。(b) 2.06 eV、(c) 1.56 eV で観測された 293, 35K における過渡吸収の時間プロファイル。(d) 熱活性 SF 速度定数(k_{SF})のアレニウスプロット。

35 K における過渡吸収時間変化には、励起後 10ps までの時間領域に振動波形が観測され、その振動波形のフーリエスペクトルは観測波長に応じて異なるスペクトルを示した (図 2)。2.48 eV における振動は 83 cm^{-1} の成分が最も顕著であり(図 2(b))、振動振幅の観測波長依存性が基底状態の吸収スペクトルの一階微分と一致することから、基底状態のポテンシャルエネルギー面 (PES) でのコヒーレントフォノンと考えられる。2.06 eV では 78 cm^{-1} 、また 1.56 eV の観測波長では 124 cm^{-1} を主成分とする振動波形が観測され(図 2(c) (d))、これらはそれぞれのエネルギー領域で観測される主な過渡種が S_1 および T_1 であるため、それぞれ S_1 および T_1 の PES でのコヒーレントフォノンが観測された可能性が高いと考えている。 T_1 の PES でコヒーレント振動が起きるには、振動の周期よりも十分早く T_1 が生成している必要があり、ルブレン単結晶内で熱活性 SF とは別に、テトラセンやペンタセンと同様の Direct fission が起きている可能性が示唆される。

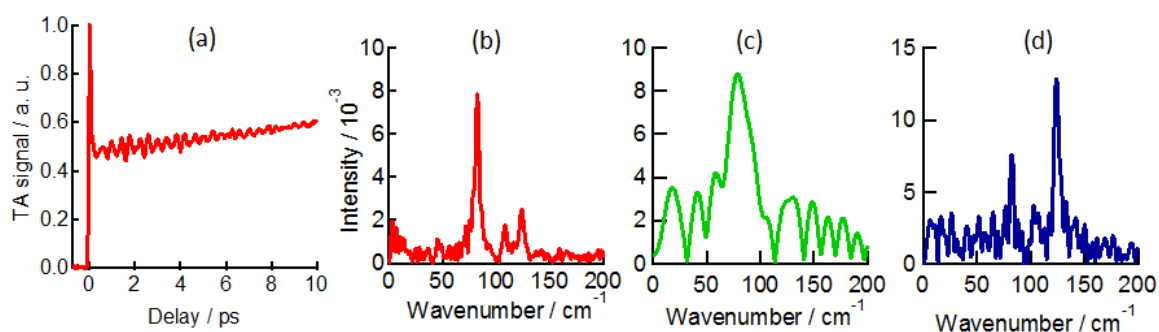


図 2 (a) 2.48 eV プローブで観測されたコヒーレント振動。(b ~ d) 異なるプローブを用いた振動成分のフーリエスペクトル (b) 2.48 eV (c) 2.06 eV (d) 1.56 eV。

【References】

- [1] M. B. Smith and J. Michl, *Chem. Rev* 110, 6891 (2010). [2] W.-L. Chan, M. Ligges, A. Jailaubekov, L. Kaake, L. Miaja-Avila, and X.-Y. Zhu, *Science*, 334, 1541 (2011). [3] W.-L. Chan, M. Ligges, and X.-Y. Zhu, *Nat. Chem.*, 4, 840 (2012). [4] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, C. Soci, M. E. Michel-Beyerle, and G. G. Gurzadyan, *Phys. Rev. B*, 87, 201203(R) (2013). [5] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, M. E. Michel-Beyerle, and G. G. Gurzadyan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 8307 (2012).