

1D18

ペリレン単一ナノ結晶のフェムト秒顕微過渡吸収分光

(愛媛大・院理工) ○石橋千英, 朝日 剛

Femtosecond transient microspectroscopic study on perylene single nanocrystal

(Ehime Univ.) ○Yukihide Ishibashi and Tsuyoshi Asahi

【序】

ナノ粒子の光学特性や光物性は、粒子サイズや形状及び周辺環境に強く依存することが知られている。そのためナノ粒子を一つ一つ個別に計測する必要があり、既に高感度計測が可能な蛍光分光を利用した単一粒子計測が行われている。一方で、観測対象の制約が少ない過渡吸収分光も、貴金属ナノ粒子を対象に単一粒子計測が行われている。我々は、これまでにレーザー発振器のみを光源とした透過型顕微過渡吸収分光測定装置を構築し、マイクロメートルサイズの有機微結晶の励起状態ダイナミクスの解明を行ってきた。今回は、回折限界よりも小さな有機ナノ結晶の励起状態ダイナミクスの測定を可能にするために、後方散乱光を用いた顕微過渡吸収測定装置を構築し、平均粒径 200 nm のペリレンナノ粒子の測定を行った。

【実験】

光源には、フェムト秒チタンサファイヤ発振器 (790 nm、1 W、80 MHz) を用いた。発振器の基本波を二つに分け、一つは BBO 結晶により第二高調波 (395 nm) を発生させ、励起光として用いた。もう一方の基本波は、フォトニッククリスタルファイバーに集光することでフェムト秒白色光を発生させ、観測光として用いた。バンドパスフィルターにより適切な波長に選択した観測光は、励起光と同軸で顕微鏡に導入し、対物レンズ (x60、NA=0.70) によりサンプルに集光した。1 μm 以下の有機微結晶に対して過渡信号の取得を可能にするために、従来の透過光検出ではなくサンプルからの散乱・反射した光をアバランシェフォトダイオードとロックインアンプを組み合わせで検出した (図 1)。サンプルのペリレン単一ナノ結晶は、再沈殿法により作製したペリレンナノ粒子水分散液 (平均粒径: 200 nm、サイズ分布: 100~500 nm) をガラス基盤上に 100 μL 滴下し、スピンコート (2000 rpm、60 s) することにより作製した。

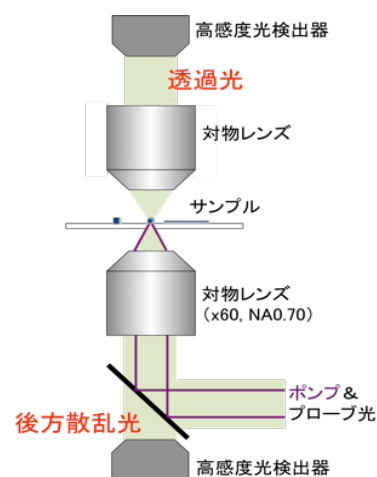


図 1. 測定光学系の概略図

【結果と考察】

ペリレン結晶の励起状態緩和過程を詳細に議論するために、粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のペリレン単一微結晶の観測波長 $630\ \text{nm}$ および $690\ \text{nm}$ における過渡散乱信号の時間変化を測定した(図2)。観測波長 $690\ \text{nm}$ における時間変化は、装置の応答関数で信号が現れ、 $1.7\ \text{ps}$ の時定数で回復し、一定成分を示した。一方、 $630\ \text{nm}$ における信号は、 $1.6\ \text{ps}$ の時定数で単調減衰を示し、励起後 $15\ \text{ps}$ 以降では一定成分を示した。ペリレン微粉末の過渡拡散反射測定の結果を考慮すると、本実験で得られた約 $1.6\ \text{ps}$ の時定数は、ペリレン結晶の free exciton から self-trapped excitation (エキシマー) への緩和に帰属できる。

図3にペリレン単一ナノ結晶の $630\ \text{nm}$ における過渡散乱信号の時間変化を示す。図中に示す画像は、観測したナノ結晶の暗視野像である。過渡散乱信号は、図2の微結晶の $630\ \text{nm}$ における時間変化と同様に、装置の応答関数よりもわずかに遅れて減衰し、励起後 $10\ \text{ps}$ 以降は一定成分を示した。パルス幅を考慮したコンボリューション解析から、この単一ナノ結晶における減衰の時定数は、 $1.6\ \text{ps}$ であった。他のペリレンナノ結晶を1粒子ずつ測定した結果、エキシマー生成時間が粒子ごとに異なる傾向がみられた。図4にエキシマー生成時間と励起後 $20\ \text{ps}$ における過渡信号強度の相関を示す。過渡信号強度が弱い場合、エキシマー生成時間が短くなる傾向がみられた。これは、信号強度が結晶体積に比例すると考えられるので、ナノ結晶のサイズが小さくなるとエキシマー生成が速くなることを示唆している。

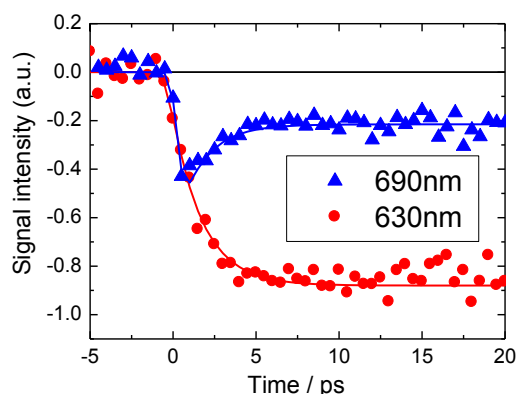


図2. 観測波長 $630\ \text{nm}$ 及び $690\ \text{nm}$ におけるペリレン単一ナノ粒子の過渡吸光度の時間変化. 実線はパルス幅を考慮したコンボリューション解析結果を示す.

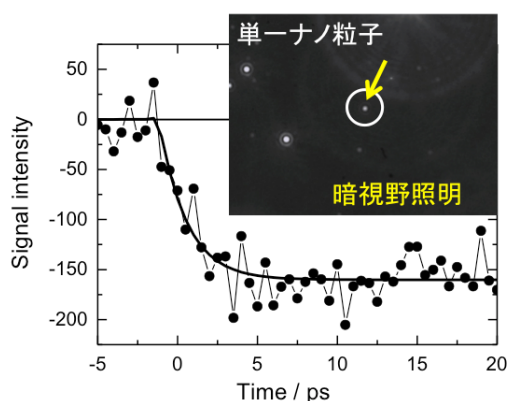


図3. ペリレンの単一ナノ結晶における観測波長 $630\ \text{nm}$ の過渡散乱信号の時間変化. 実線はパルス幅を考慮に入れたコンボリューション解析結果を示す. 図中の画像は測定した単一ナノ結晶の暗視野照明像である.

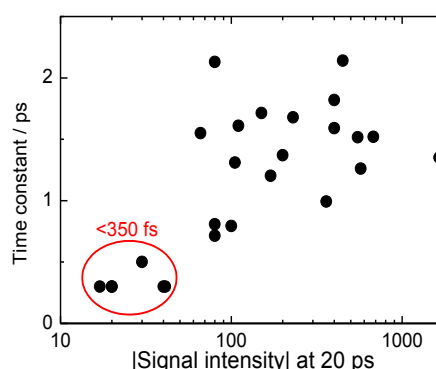


図4. 励起後 $20\ \text{ps}$ での過渡信号強度とエキシマー生成の時定数との相関.