

有機固体を対象とする蛍光検出 2次元電子分光システムの構築

(京大院・理¹, 東大新領域²)

○高橋翔太¹、田中駿介¹、渡邊一也¹、杉本敏樹¹、植村隆文²、竹谷純一²、松本吉泰¹

Development of fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy system for organic solids

(Kyoto University¹, The University of Tokyo²)

○S. Takahashi¹, S. Tanaka¹, K. Watanabe¹, T. Sugimoto¹,

T. Uemura², J. Takeya², Y. Matsumoto¹

【序】有機分子集合体は作製方法により単結晶、多結晶、アモルファスといった異なる構造をとり、粒界の存在や並進対称性の有無によりその電子励起状態ダイナミクスも大きく影響を受けると予想され、その構造とダイナミクスの相関の解明は有機デバイスの設計指針を与える上で重要である。このためには、よく規定された構造を持つ単結晶や構造制御された薄膜に対する、2次元電子分光法(2D-ES)等の高次非線形分光の適用が有効と考えられる。2D-ESでは光吸収スペクトルにおける不均一幅と均一幅を分離しつつ、電子状態間結合やエネルギー移動ダイナミクスの詳細を解明することが可能であるが、広く用いられている非同軸四波混合による2D-ES[1]は、次の理由から適用が難しい。すなわち、比較的大きな単結晶試料では基底状態の吸収が強く透過型測定が困難であり、小さな結晶では光散乱等が障害になる。一方構造規定された超薄膜試料については、吸収強度が小さく信号強度が十分でないという問題がある。これらを解決する方法の一つとして、蛍光検出2次元電子分光法が考えられる[2]。これは3つの同軸レーザーパルスで誘起させたコヒーレンスを、第4のパルスでポピュレーションに変換して蛍光強度を測定し、フォトンエコー(PE)およびアンチエコー信号をパルス間の遅延時間の関数として得る分光法であり[3]、Rb気体[2, 3]や溶液中の色素分子[4]について適用例が報告されている。蛍光検出であることから、散乱の大きな試料や吸収強度の小さい試料にも適用可能性が広がる。本研究では、波長可変な可視域のフェムト秒パルスを、液晶空間光変調器で遅延時間と相対位相制御の可能な同軸4パルスに変換する蛍光検出2D-ESシステムを構築し、ルブレ単結晶に適用した。

【実験】図1に蛍光検出2D-ESシステムの模式図を示す。光源には、Ti:Sapphire再生増幅器(800 nm, 1 kHz, 150 fs)をベースにした自作の非同軸パラメトリック増幅器(波

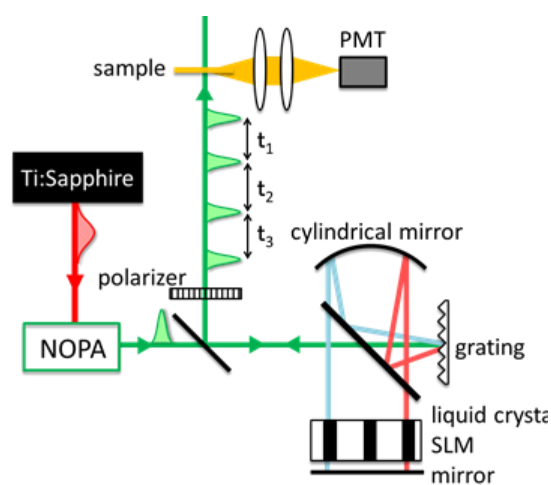


図1 蛍光検出2次元電子分光システムの模式図。

長幅 30 nm, 波長可変範囲 500 ~ 700 nm, パルス幅 < 60 fs, 3.7 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)を用いた。レーザーパルスを回折格子 (600 line / mm) で分散させ、シリンダリカルミラー ($f = 40\text{ cm}$) で液晶空間光変調器 (LC-SLM : Jenoptic, SLM-S320d) に集光する反射型の 4f 光学系を構築した。各波長成分に独立な位相変調と振幅変調を与え、遅延時間を最大 1 ps まで制御可能な同軸 4 パルスを発生させた。これを試料に入射し、励起光の散乱をフィルターで除去した後、Rotating frame を用いて t_1 と t_3 の関数として蛍光強度を測定した。検出には光電子増倍管を用いた。試料には気相成長法で作製したルブレン単結晶を用い、室温大気中で測定を行った。本手法では、目的の信号とは別の過程を経て放出される蛍光の影響を除く必要があるため、8-step phase-cycling を採用し、パルス間の相対位相を一定の規則で変調した信号の線形和を取ることで目的の信号を抽出した[4, 5]。

【結果・考察】 図 2 (a)に用いた光源のスペクトルとルブレン単結晶の吸収スペクトル[6]を、

(b)に $t_2 = 100\text{ fs}$ の条件で t_1, t_3 を掃引して得た蛍光検出による PE 信号の時間領域 2 次元プロットをそれぞれ示す。(a)の吸収帯は、ルブレン単結晶の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の吸収帯に対応する。(b)には、ルブレンの遷移エネルギーに対応する振動数で非対角方向に振動しつつ、対角方向に伸びる PE 信号が観測された。ルブレン単結晶に対する非同軸四波混合による PE の先行研究では[7]、強い試料散乱により 2D-ES の測定は困難であり、また PE の減衰時間は 50 fs 以下と報告されている。今回の蛍光検出法では 2 次元情報が取得でき、また PE の減衰については 150 fs 以上の純位相緩和時間が検出された。この波長領域には励起直後から singlet fission により生成する励起三重項状態の吸収が重畳するため、過渡吸収や pump-probe タイプの 2D-ES ではこのような情報を得ることが難しく、蛍光検出 2D-ES の有用性が示された。

【参考文献】

- [1] J. M. Anna, Y. Song, R. Dinshaw, and G. D. Scholes, *Pure Appl. Chem.* **85**, 1307 (2013)
- [2] P. Tian, D. Keusters, Y. Suzuki, and W. S. Warren, *Science* **300**, 1553 (2003)
- [3] P. F. Tekavec, G. A. Lott, and A. H. Marcus, *J. Chem. Phys.* **127**, 214307 (2007)
- [4] A. K. De, D. Monahan, J. M. Dawlaty, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **140**, 194201 (2014)
- [5] H. S. Tan, *J. Chem. Phys.* **129**, 124501 (2008)
- [6] P. Irkhin, A. Ryasnyanskiy, M. Koehler, and I. Biaggio, *Phys. Rev. B* **86**, 085143 (2012)
- [7] B. A. West, J. M. Womick, L. E. McNeil, K. J. Tan, and A. M. Moran, *J. Phys. Chem. C* **114**, 10580 (2010)

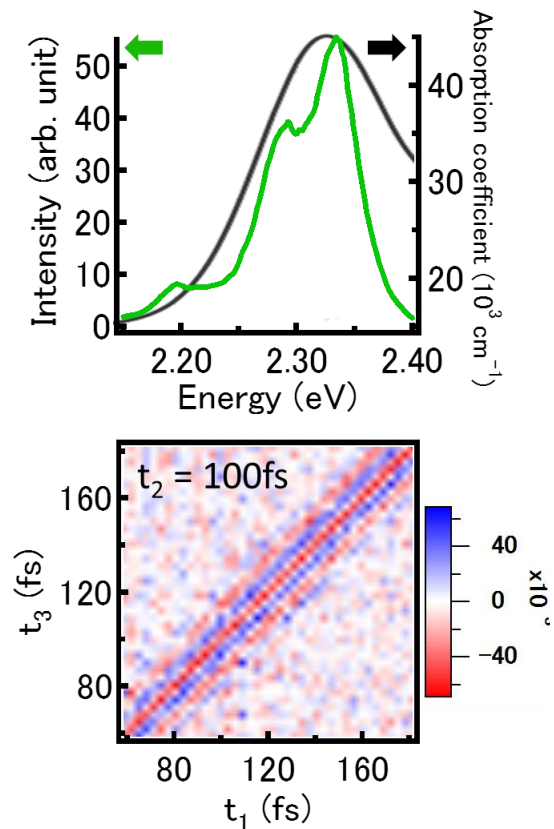


図 2 (a) 用いた光源のスペクトル (緑) とルブレン単結晶の吸収係数 (黒). (b) $t_2 = 100\text{ fs}$ の条件で t_1, t_3 の関数として得た PE 信号。