

微小光共振器中の非晶質ルブレン薄膜における シングレットフィッションダイナミクス

¹京大院・理, ²分子研, ³JSTさきがけ, ⁴豊田理研
○高橋翔太¹, 渡邊一也¹, 杉本敏樹^{2,3}, 松本吉泰⁴

Singlet fission dynamics in amorphous rubrene thin films embedded in optical microcavities

○Shota Takahashi¹, Kazuya Watanabe¹,
Toshiki Sugimoto^{2,3}, Yoshiyasu Matsumoto⁴
¹Department of Chemistry, Kyoto University, Japan
²Institute of Molecular Science
³JST PRESTO
⁴Toyota Institute of Physical and Chemical Research, Japan

【Abstract】 In this work, we studied the effect of polariton formation on singlet fission dynamics in amorphous rubrene thin films. Organic microcavities composed of amorphous rubrene thin film placed between two 30 nm silver layers were fabricated by vacuum vapor deposition, and their electronic structure and photoinduced dynamics were studied by steady state absorption and time resolved reflectance spectroscopy. The time resolved reflectance spectra show spectral change in picosecond time scale which are attributed to singlet fission. The singlet fission rate depends on the thickness of microcavities because of the change in the singlet state energy by the polariton formation.

【序】 光の波長オーダーの間隔で2枚のミラーを配置した微小光共振器中に有機分子薄膜を配置すると、共振器内部の光子と励起子の相互作用によりポラリトン状態が形成されうる[1]。これにより励起エネルギー移動や光異性化反応の効率が変調を受ける[2,3]ことが知られており、分子-光共振器系の設計による新たな物性変調の可能性が期待される。本研究では、ポラリトン形成が一重項分裂(SF)に与える影響に注目した。SFとは単一の一重項励起子(S_1)が2つの三重項励起子(T_1)に分裂する過程であり、太陽電池の効率を向上させる可能性が注目されている。ポラリトン形成により S_1 のエネルギーや励起エネルギー移動効率が変調されることで、SF速度にも影響が現れると期待される。本研究では、SFを発現することで知られるルブレン[4]を微小光共振器内に配置し、可視域の時間分解計測によりそのSFダイナミクスを調べた。

【実験】 ルブレン-光共振器薄膜は、反射材として銀を用い、高真空下($< 1.0 \times 10^{-4}$ Pa)、室温石英基板への真空蒸着により作製した。2つの銀層の膜厚は30 nmと設定し、ルブレン層の膜厚を変えることで共振器モードのエネルギーの異なる複数の試料を用意した。これらの試料に対し、定常・時間分解反射率計測を行った。時間分解反射率測定は、試料を真空セル中に配置し、Ti: sapphire 再生増幅器をベースとしたパラメトリック増幅器の出力(波長550 nm~570 nm, パルス幅200 fs)を励起光とし、基本波から発生した白色光をプローブ光として室温で行った。励起光は各試料の反射率スペクトルの最低エネルギーピークに共鳴するように設定した。

【結果・考察】 Fig. 1(a)に各試料の定常反射率スペクトルと、振電結合をもつ分子集合体の励起状態計算に励起子-光子間相互作用を取り込んだモデル[5]によるシミュレーションの結果を示す。膜厚の増加とともに共振器モードが低エネルギーシフトすることを反映し、膜厚が大きくなるほど最低ポラリトン状態が安定化し、波動関数に含まれる光子の割合も増大していることが分かる。Fig. 1(b)に 82 nm の膜厚の試料の時間分解反射率スペクトルを示す。ポラリトン状態から T_1 状態への電子状態変化に帰属されるスペクトル変化が観測され、微小光共振器中の非晶質ルブレン薄膜においてピコ秒スケールの SF が起きていることが確認された。異なる膜厚の試料に対しスペクトル分離解析を行うことで抽出した T_1 の生成曲線を Fig. 1(c)に示す。また、これらの曲線から算出した SF 速度を膜厚に対してプロットしたものを Fig. 1(d)に示す。 T_1 生成速度に膜厚依存性が見られ、共振器膜厚の制御によって SF ダイナミクスの変調が可能であることが明らかとなった。

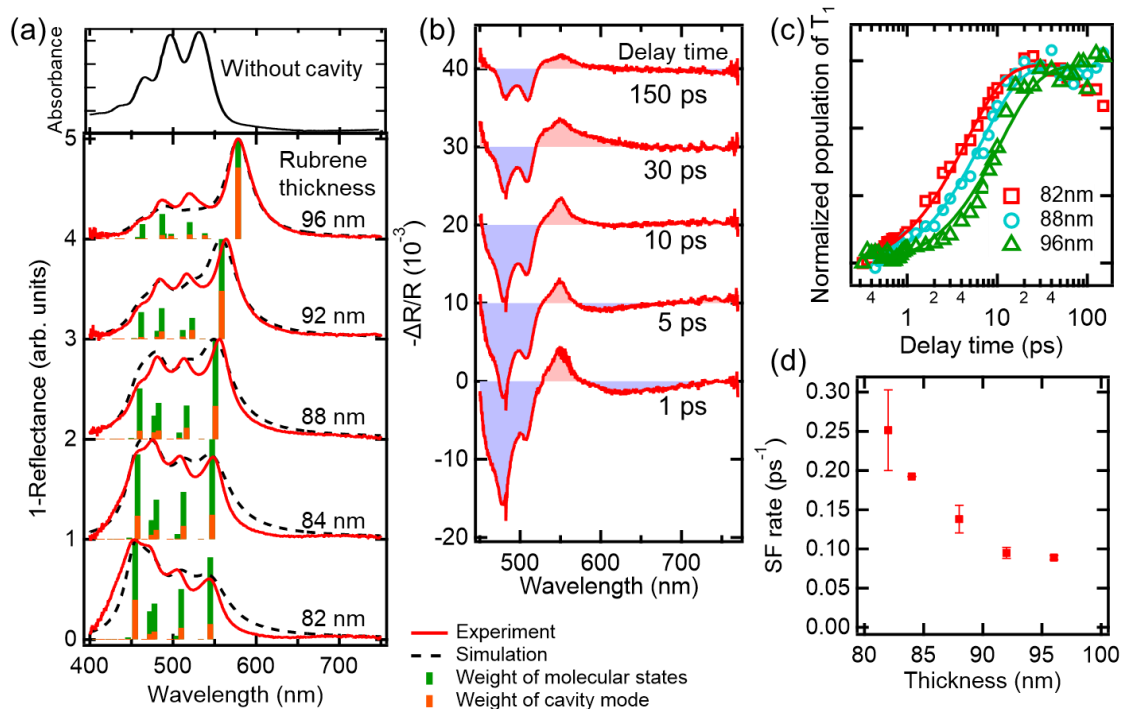


Fig. 1 (a) Steady state absorbance spectra of bare rubrene thin film (upper panel) and rubrene microcavities at different thicknesses (lower panel). Stick spectra show results of simulation based on a theoretical method proposed in [5], and color code indicates fractions of exciton and photon in the polariton state. (b) Time resolved reflectance spectra of 82 nm thick rubrene microcavity. (c) Population evolution of T_1 obtained by spectral decomposition analysis of time resolved reflectance spectra. Solid curves are fitting results with single exponential rise. (d) SF rate as a function of the thicknesses of rubrene microcavities.

【参考文献】

- [1] D. G. Lidzey *et al.* *Nature* **53**, 395 (1998).
- [2] D. M. Coles *et al.* *Nat. Mater.* **712**, 13 (2014).
- [3] J. A. Hutchison *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1592**, 51 (2012).
- [4] K. Miyata *et al.* *Nat. Chem.* (2017).
- [5] F. Herrera and F. C. Spano, *Phys. Rev. A* **95**, 053867 (2017).