

フェムト秒時間分解蛍光顕微分光：

有機微結晶中での励起エネルギー移動

(理研) ○藤野竜也、田原太平

微小領域に対して分光を行う顕微分光は、生体、高分子、半導体などの様々な分野において極めて重要な研究手段である。特に時間分解顕微分光法は、不均一な環境に存在する分子の励起状態ダイナミクスをリアルタイムで観測することができる非常に優れた分光手段である。我々はこれまでに、サブミクロンの空間分解能と、フェムト秒の時間分解能を同時に併せ持つ蛍光顕微鏡を開発した¹。今回はこの手法を各種の有機分子微結晶に適用し、微結晶中での励起エネルギー移動を観測したので報告する。

Nd:YVO₄ レーザー(Coherent, Verdi V-5, CW 5.1 W) により励起された Ti:sapphire レーザー(Coherent, Mira-900F, 800 nm, 75 fs, 78 MHz, 700 mW) の二倍波を試料の励起用光源として用いた。励起光はビーム径を調整し、分散補償用プリズム対を通過した後、倒立型顕微鏡(Nikon, TE2000-U) へ導いた。励起光を 100 × (N.A. 1.3, oil immersion) または 40 × (N.A. 0.75, dry) の対物レンズによって試料上に集光させ、試料からの蛍光は再び同じ対物レンズによって集めた。試料からの蛍光は顕微鏡の外に取り出された後、Ti:sapphire レーザーの基本波とともに非線形光学結晶中(BBO, Type-I, 1 mm) に集光させ、両者の和周波光を発生させることにより時間分解測定した。測定中の試料イメージは顕微鏡光路内に配置された CCD 検出器により観測した。

図 1 に α -ペリレンの微結晶($\sim 20 \times 20 \mu\text{m}$) から得られたフェムト秒時間分解蛍光を示す。得られた信号は三種類の指数関数による時間変化を示し、その時定数はフィッティングにより $\tau_1 = 2.2 \text{ ps}$ 、 $\tau_2 = 38.7 \text{ ps}$ 、 $\tau_3 > 1 \text{ ns}$ と決定された(結晶の中央を励起した場合)。時間分解蛍光の波長依存性を定常蛍光スペクトルとともに考察することにより、それぞれの成分は自由励起子、Y 状態、E 状態からの発光であると帰属された。また顕微鏡の持つ高い空間分解能を利用し、蛍光ダイナミクスの位置依存性を測定した。微結晶の一端を励起した場合に得ら

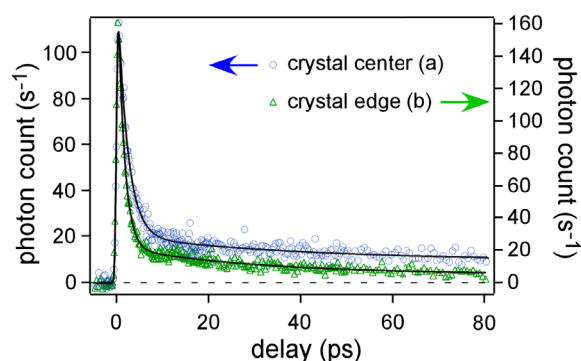


図 1. α -perylene 微結晶から得られたフェムト秒時間分解蛍光(520 nm)。結晶の中央を励起した場合(a)と端を励起した場合(b)。

れた蛍光の時間減衰を図 1 (b)に示す。信号は結晶の中央を励起した場合と同様に三種類の指数関数による時間変化を示したが、自由励起子、Y 状態の寿命の著しい減少が観測された ($\tau_1 = 1.4 \text{ ps}$ 、 $\tau_2 = 29.8 \text{ ps}$)。これは結晶中央と端における格子欠損濃度の違いが励起子の寿命に変化をもたらしていると考えている。微結晶の位置の違いによる自由励起子の寿命の変化を二次元等高線プロットとして表したものが図 2 である。結晶の中

中央では図1で示したように2.2～2.4 ps程度の寿命を持った自由励起子からの発光が主に観測されるが、結晶の端、または一部中央では著しく異なった寿命が観測されることがわかる。このようにフェムト秒の時間分解能を利用したダイナミクス・イメージング”を行うことにより、単なる顕微鏡像からは得られない、新しいタイプの物質のイメージを得ることができる。

次に有機微結晶内での励起エネルギー移動を調べるために、アントラセンとテトラセンの混合微結晶を取り上げた。図3にアントラセンとテトラセンの混合微結晶を励起した際に得られた定常蛍光スペクトルを示す

(混合モル比 1 : 0.01)。得られたスペクトルは、～500, 530, 570, 620 nm に極大を持ち、これは溶液中のテトラセンの蛍光スペクトルとの比較から、アントラセン結晶中に存在するモノマーのテトラセンからの発光であると帰属した。テトラセンの単結晶を励起した場合には、図3に示すような弱い蛍光しか観測されないのに対し、混合結晶中ではテトラセンからの非常に強い蛍光が観測される。これは混合結晶中においてアントラセンからテトラセンへの効率的な励起エネルギー移動が行われていることを示している。また図4に500 nmで観測した蛍光の時間変化を示す。得られた時間変化は6.9 psの時定数を持った指数関数的な立ち上がり、と、時定数約400 psの減衰を示した。また蛍光の時間変化をアントラセン単結晶からの発光が観測される波長470 nmで観測すると、 τ_1 と同じ時定数をもった非常に弱い蛍光の減衰が観測されることから、 τ_1 はアントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動の時間を表していると考えられる。講演ではアントラセンとテトラセンの混合比を変化させることによる τ_1 の変化をもとに、エネルギー移動のメカニズムについても考察する。

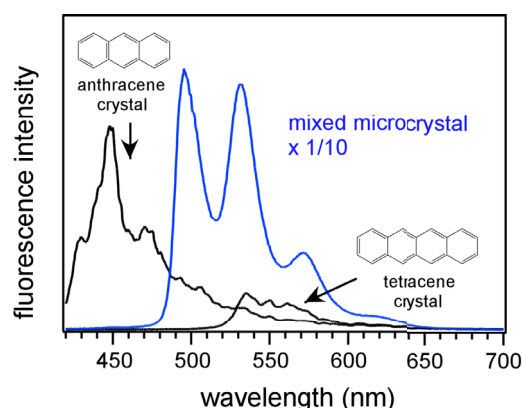


図3. anthracene - tetracene 混合微結晶の定常蛍光スペクトル。

参考文献

[1] T. Fujino and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5120, 2003.

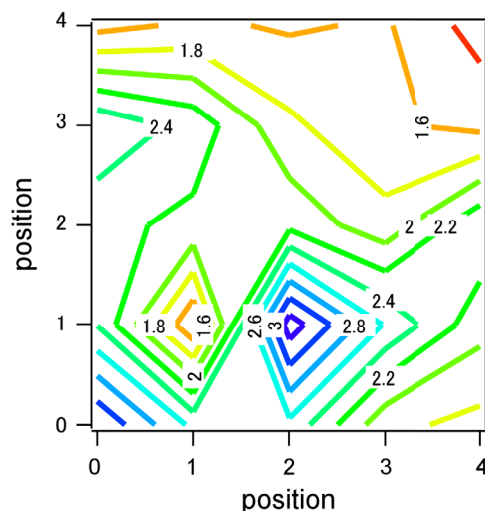


図2. α -perylene 微結晶($\sim 20 \times 20 \mu\text{m}$)における自由励起子の寿命による結晶の二次元等高線プロット。図中の単位はps。

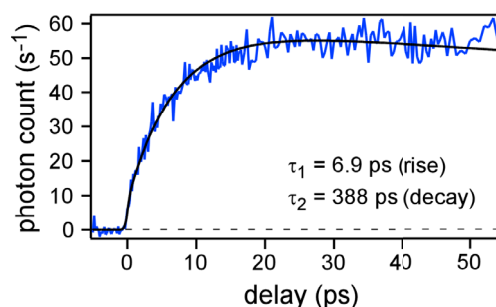


図4. anthracene - tetracene 混合微結晶から得られた時間分解蛍光(500 nm)