

ポンプ・白色プローブ時間分解近接場顕微鏡の ポルフィリン J-会合体への適用

(分子研) ○永原哲彦, 井村考平, 岡本裕巳

【序】これまで水溶性・非水溶性ポルフィリン誘導体の J-会合体薄膜試料に対し、そのメゾスコピック構造と空間的不均一性を透過モード走査型近接場顕微鏡(SNOM)により検討し、以下のことを指摘してきた。(1)非水溶性サンプルのブロードな吸収は透過率スペクトルのサイト依存性のある程度反映している、(2)単色の時間分解透過率相関法と SNOM を組み合わせた実験では数 10 ~ 100 ps 程度の励起状態寿命が観測され、この寿命がサイトに依存している可能性がある。一般に単色の透過率相関法では励起状態からの緩和過程のすべてを観測できる長所があるが、ポンプ光・プローブ光の区別がないため時間原点に対して対称な信号の減衰が観測される。したがってバックグラウンドや長寿命成分の強度を正確に見積もることができず、得られる励起状態寿命に誤差が生じる。

そこでフェムト秒白色光を用いた 2 色のポンプ・プローブ法でプローブ光のみを検出することで測定法を改良し、空間的不均一性と励起状態ダイナミクスとの関係について検討を行った。

【実験】実験装置の概略を図 1 に示す。群遅延分散 (GDD) を補償したモードロック Ti:Sapphire レーザー基本波 (< 100 fs, 780 nm, 80 MHz, <1 mW) をポンプ光とし、フォトニッククリスタルファイバー (Crystal Fibre 社, ゼロ分散波長 770 nm, ~1 m 長) を用いて生成した白色光 (波長 560 nm ~ >1 μm) をプローブ光とし、その両方を SNOM の開口型光ファイバークローブ (開口径 ~100 nm) に導入した。薄膜試料を透過したプローブ光は分光器により分光し検出した。

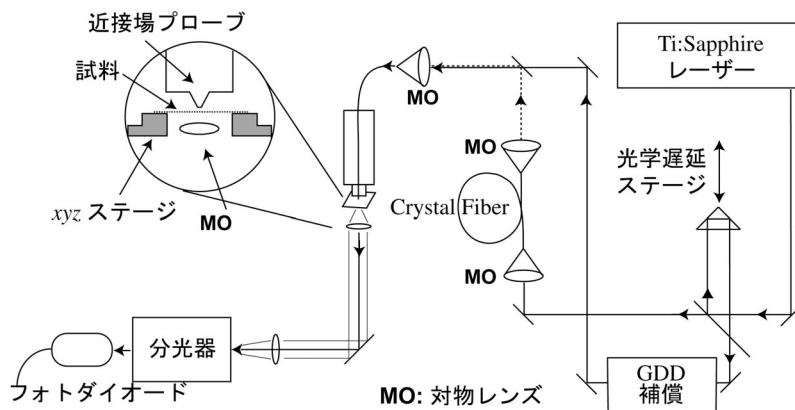


図 1 装置の概略図

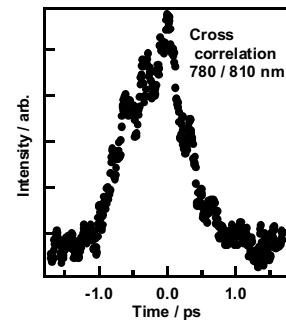
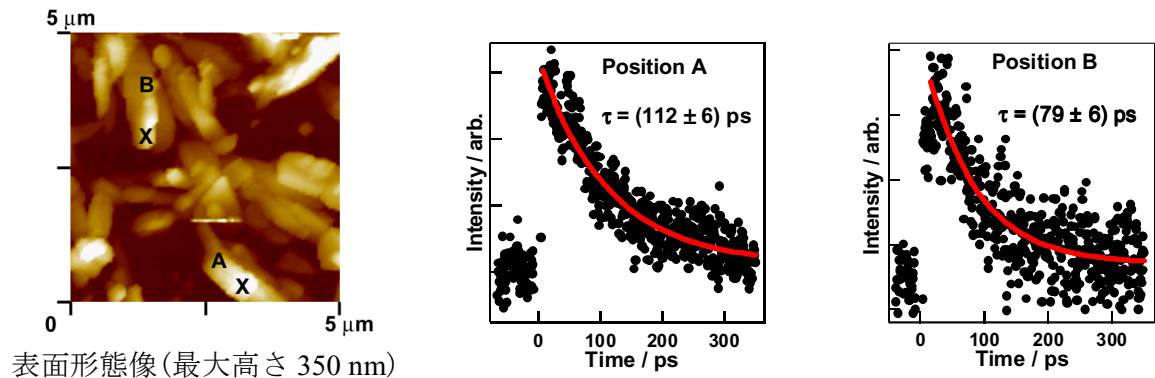


図 2 装置応答関数
ポンプ光 : 780 nm
プローブ光 : 810 nm

2 光子電流測定 (xyz ステージ上に試料の代わりにフォトダイオードを置いて測定) による相関幅で決定した装置の時間分解能は可視光プローブ (570 nm, 10 nm FWHM) で約 5 ps, 近赤外光プローブ (740 ~ 830 nm, 10 nm FWHM) で 1~2 ps である (図 2 参照)。またプローブ光に対する装置全体の群遅延特性は、フォトニッククリスタルファイバーによる群遅延と SNOM プローブに用いる光ファイバーによる群遅延との和で再現できた。

【結果】tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin (TMeOPP) J-会合体薄膜試料における測定結果を図 3 に示す。時間分解測定は表面形態像上の位置 **A, B** においてプローブ波長 810 nm で行った。

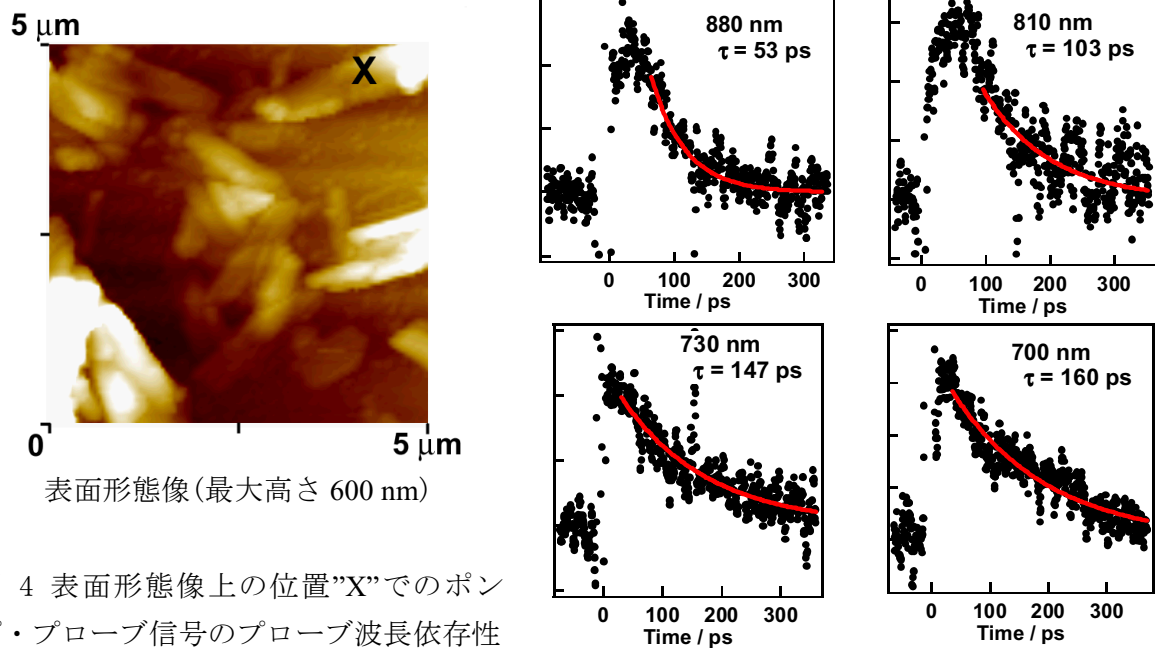
各位置で得られた寿命は異なり、寿命のばらつきが測定誤差ではなくサイト依存性であることが明らかとなった。励起状態寿命のサイト依存性は以前我々が報告している透過率スペクトルの空間的不均一性とも関係している可能性がある。



表面形態像(最大高さ 350 nm)

図3 ポンプ・プローブ信号のサイト依存性 (プローブ波長 810 nm)

次にポンプ・プローブ信号の時間減衰のプローブ波長依存性を測定した。単一指数関数でフィットした寿命と共に結果を図4に示す。短波長側では見かけ上の寿命が長くなっており、何らかの長寿命種が短波長側に存在していることを示唆している。



表面形態像(最大高さ 600 nm)

図4 表面形態像上の位置”X”でのポンプ・プローブ信号のプローブ波長依存性

【結論】 フォトニッククリスタルファイバーを用いて白色光を生成し、2色のポンプ・プローブ法と組み合わせたSNOMの装置を構築した。この装置を用いて、これまで可能性を指摘してきた励起状態寿命のサイト依存性がより明瞭になった。励起状態寿命の不均一性は透過率スペクトルの解析で見出された不均一性とも関係している可能性がある。またプローブ波長を変えた測定から、短波長側に長寿命過渡種が存在している可能性を見出した。

【参考文献】

[1] T. Nagahara, K. Imura and H. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 368 (2003); [2] T. Nagahara, K. Imura and H. Okamoto, *Scanning*, in press; [3] 永原ほか, 分子構造総合討論会 2003, 4Aa04