

## 2P109 開口カンチレバーを用いたフェムト秒過渡吸収顕微鏡による有機結晶の励起状態ダイナミクスの測定

(産総研) 古部 昭広, 玉城 喜章<sup>a</sup>, 加藤 隆二

<sup>a</sup> NEDO フェロー

**【序】**我々は、ナノ構造光機能材料における、光誘起超高速反応の実時間顕微観測のため、フェムト秒過渡吸収分光測定を走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)下で実現する装置を開発している[1]。本装置では開口カンチレバーを顕微鏡探針に用いており、開口を通ったフェムト秒レーザー光によりポンプ-プローブ過渡吸収を測定する。通常のSNOMのような先鋭化光ファイバーを用いていないため幅広い分光波長範囲を実現できることが利点である。今回、ペリレン単結晶の過渡吸収を測定し装置の性能を評価した結果を報告する。励起光は紫外光であり、可視光領域の過渡吸収を観測した。

**【実験】**図1に開口カンチレバーを用いたフェムト秒過渡吸収顕微鏡の装置図を示している。レーザー光源は増幅チタンサファイアレーザー [Spectra Physics, Super Spitfire (800 nm, 50 fs fwhm, 1.3 mJ/pulse, 1 kHz)]である。開口カンチレバー式SNOMは市販品(WITec, -SNOM)であり、顕微鏡上部からフェムト秒レーザーを落射させ対物レンズ(8×)によってカンチレバー先端付近のチップ先端部の開口(直径100 nm~1 μm)に集光する。近接場光および伝搬光が、カンチレバー下側の開口出口から試料に照射される。チップはコンタクトモードAFMの原理をもちいて試料に緩く接した状態に保たれる。試料はピエゾXYZスキャナーで走査される(100×100×20 μm<sup>3</sup>)。透過プローブ光を下側の対物レンズ(20×又は60×)でコレリメートした後光ファイバー入りに集光し、アバランシェフォトダイオードに導きポジション毎の透過光強度を検出する。光チョッパーにより励起光に500 Hzの変調を与えており、励起光ON/OFF時のプローブ光強度から過渡吸収強度を得る。プローブ光の一部を顕微鏡に入る前にモニターし、パルス毎の強度ふらつきを補正している。今回の実験では、試料として既にバルク結晶の過渡吸収が調べられているペリレン結晶を選んだ[2]。紫外光励起によりエキシマー型の励起子が数ピコ秒の時間で形成することが知られている。過渡吸収の励起光は第2高調波(400 nm)、プローブ光は白色光を干渉フィルターで分光して用いた。

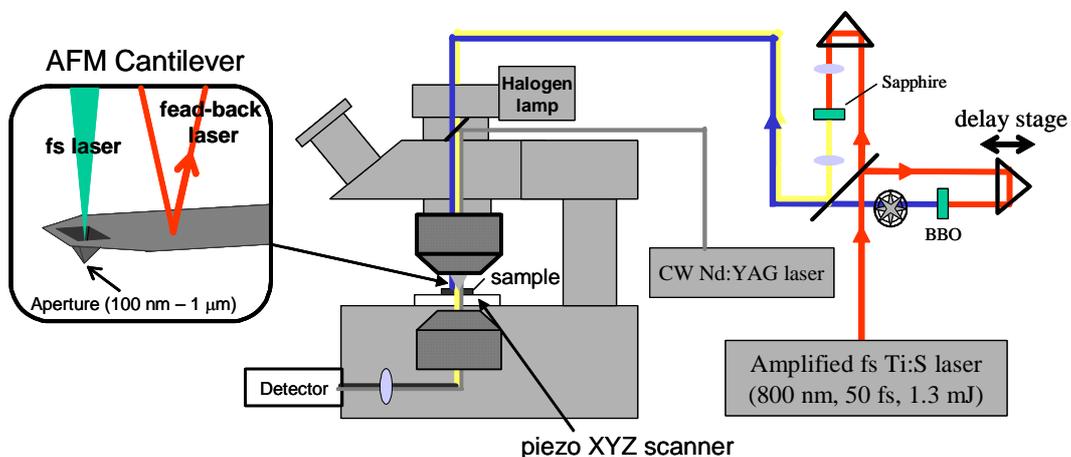


図1 開口カンチレバープローブを用いたフェムト秒過渡吸収顕微鏡装置

【結果と考察】図 2a にカラー CCD カメラで撮影したペリレン結晶と開口カンチレバープローブを示す。結晶の ab 面に沿ってへき開した面が表面となっており，結晶の厚さは約 50  $\mu\text{m}$  であった。開口径約 1  $\mu\text{m}$  のプローブを結晶表面に接触させ過渡吸収の時間変化を測定した結果が図 2b である。プローブ波長は 700 nm とした。この波長はモノマー的な励起子の吸収ピークであり，波長 600 nm にピークを持つエキシマー的な励起子の吸収バンドの裾でもある。過渡吸収の立ち上がりから装置の時間分解能を約 250 fs と評価した。観測された過渡吸収の減衰は，モノマーからエキシマー型励起子への変化に対応すると考えられる。その時定数は 1.0 ps であり，バルク結晶の近赤外フェムト秒分光で求めた値 (2.0 ps) より小さい。理由については現在検討中である。図 2c はピエゾスキャナーで試料を  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  の範囲 (25  $\times$  25 ピクセル) でスキャンし得た AFM 画像であり，数 10 nm の凹凸があることがわかる。図 2d は同時に測定した過渡吸収画像である。プローブ波長は 700 nm でありプローブ光の遅延時間は 12 ps である。画像の手前部分では励起光を照射しておらず (Pump OFF と表示) 過渡吸収信号は無い。励起光を照射すると過渡吸収信号が得られる。測定誤差 ( $\pm 1.0 \times 10^{-3}$ ) を考慮すると一様な過渡吸収信号が観測されていることがわかる。さらに空間分解能と精度を上げた実験を加え，結晶表面形状とエキシマー形成ダイナミクスとの関係を議論する予定である。

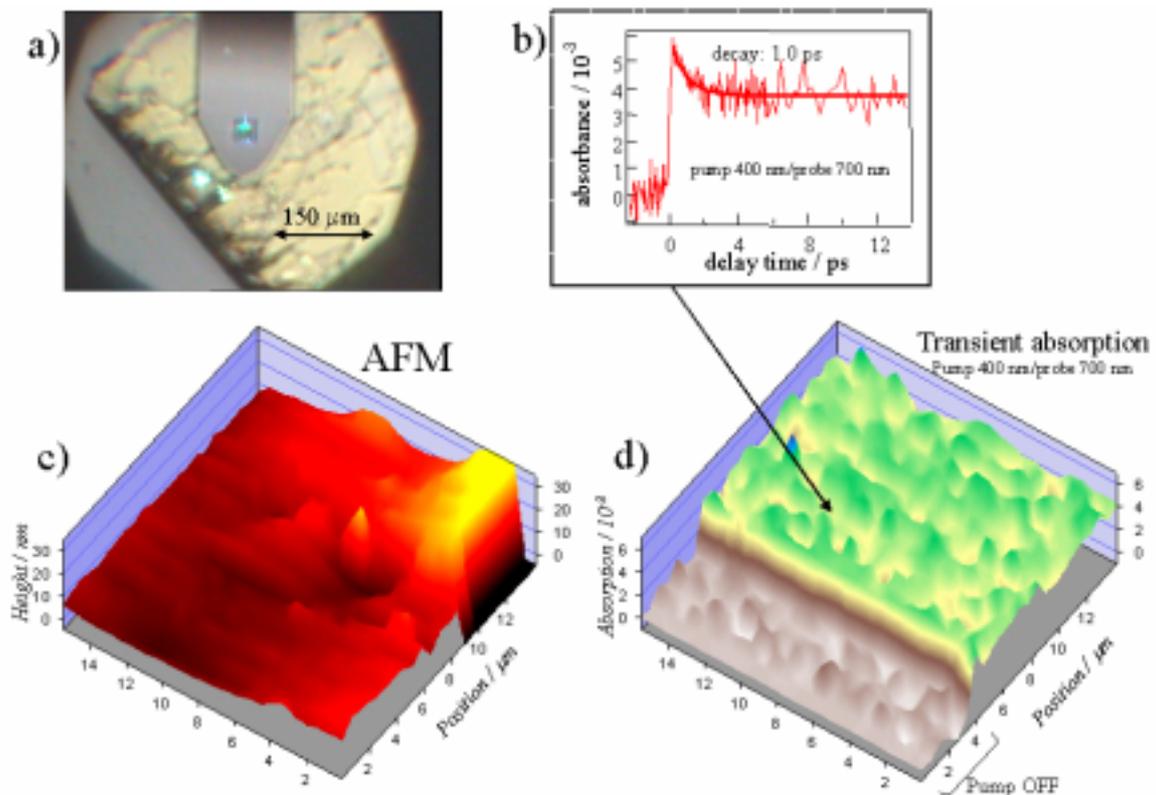


図 2 a) ペリレン単結晶と開口カンチレバープローブ(開口径約 1  $\mu\text{m}$ )の CCD 画像。b)プローブを結晶表面に接触させ測定した過渡吸収の時間変化。c)ピエゾスキャナーを走査し得た AFM 画像。d)AFM 画像と同時に得た過渡吸収画像。

## 文献

1. A. Furube, Y. Tamaki, and R. Katoh, J. Korean Phys. Soc. 2005 in press.
2. 古部ら，日本化学会 2005 年春季年会，3G2-30。