

# フェムト秒発光分光における多重励起相関の開発

増元真史、岡崎 勇樹<sup>A)</sup>、原田 知典、牧野 哲征、高木 芳弘

兵庫県立大学院物質理、姫工大理<sup>A)</sup>

Development of multiple excitation correlation method for femtosecond luminescence spectroscopy

N. Masumoto, Y. Okazaki<sup>A)</sup>, T. Harada, T. Makino, Y. Takagi

*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*

*Department of Material Science, University of Hyogo<sup>A)</sup>*

## Abstract

Ultrafast non-degenerate excitation method has been developed for the measurement of time-resolved luminescence spectroscopy using the technique of optical sampling. Two independent femtosecond lasers were introduced for a pair of excitation pulses. The luminescence intensity exhibited a nonlinear response depending on the difference in the wavelength as well as the time difference between the two pulses resulting from the dynamical energy relaxation in the excited state.

## 1 はじめに

発光の高時間分解測定法として、ストリークカメラの使用、非線形結晶の和周波発生を用いるアップコンバージョン法、光カー効果を用いた光シャッターなどが一般に知られている。しかしながら、光電変換や外部素子を用いることによる分解能の制限、外部素子へ集光させるための手間などの欠点がある。励起相関法とは、試料に二つの光パルスを連射し、励起の時間に対する信号の依存性を見る手法で、比較的容易に高い時間分解能が得られるという利点がある。また、入射に対し非線形な応答を示す現象を選択的に観測できるため、半導体中の励起子分子等の研究に使用されてきた[1]。われわれは今回、以前からポンププロ

ーブ分光に対して用いていたサンプリング技法により、励起相関を測定した。この技法においては二つの独立した光源を使用するため、異なる波長のパルスを用いることで、時間差に依存した相関に加えて励起エネルギー差に依存した相関の情報を得ることができる。

## 2 サンプリング技法の原理と実験配置

図1にサンプリング方式による測定の時系列を示す。独立な2基のパルス光源を用意し、パルス周波数  $f_1$ 、 $f_2$  のパルス列を発生させる。 $f = f_1 - f_2$  を十分小さく取れば、パルス同士の時間差は少しずつずれていくので、最大でパルス周期までの範囲について時間差を掃引することができる。

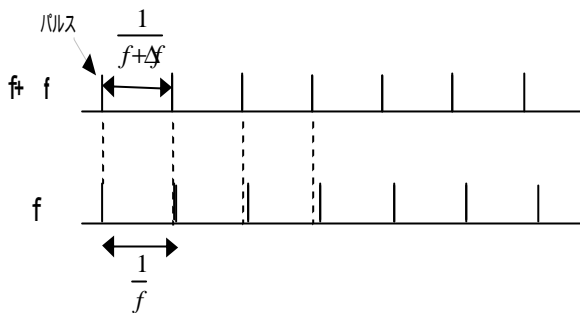


図1 サンプルング法の概要

両系列のパルスが一致した瞬間を時間原点にとり、一方をポンプ光、もう一方をプローブ光とすればポンププローブ測定が、どちらも励起光として用いて発光強度を測定すれば励起相関測定が可能である。パルス周期  $1/f_1$  ごとに  $1/f_2 - 1/f_1$   $f / f_1^2$  だけずれていくから、観測されるプロファイルは  $1/f_1 \div f / f_1^2 = f_1 / f_1^2$  倍に拡大されるので、サブピコ秒の応答もサブマイクロ秒のレンジで観測することができる。

図2に実験配置を示す。2基の自己モード同期レーザーの光線を分岐して非線形結晶上に集光し、和周波発生により得たパルス信号をデジタルオシロスコープの外部トリガーに入力する。一方、光線の主要部は試料に照射される。両分岐アームのパルス対が同時刻に到達するように光路遅延を調節する。このときパルス周波数の差  $f_1 - f_2$  は時間の精度を左右するので測定時間中変動しないよう注意する。両レーザーとも波長は可変であるが、今回は一方は固定し、もう一方を変化させて、波長差に依存してどのようにプロファイルが変化していくか調べた。

なお本実験では試料に有機色素 H DITCI(1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-4,4',

5,5'-dibenzo-2,2'-indotricarbocyanine Indole)のエタノール溶液 ( $\sim 10^{-3} \text{mol/l}$ )を用いた。以前行ったサンプルングによるポンププローブ法でも同じ試料を用いており、そのデータを今回のデータについて考察する際に利用した。

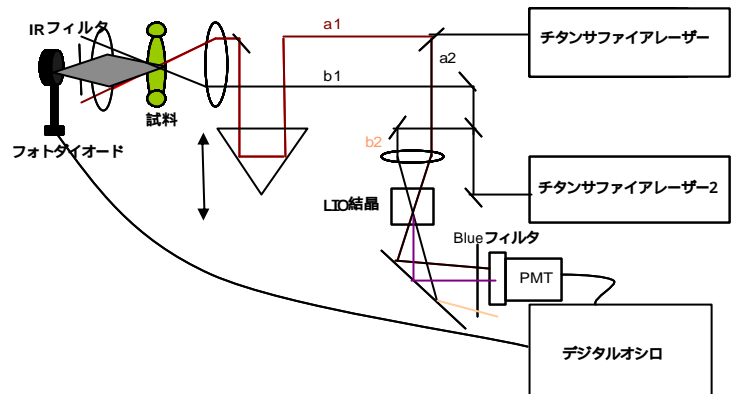


図2 実験系の配置

### 3.測定結果

図3に、発光強度の時間プロファイルを示す。ただしオシロスコープの機能で直流成分はカットしてあるため、強度の時間変化だけが取り出されている。したがってこのプロファイルではパルスの時間差に依存する非線形成分が観測されている。また、縦軸は飽和の強度に対応している。光路差が僅かにずれているので、3-2、3-4、3-6(短時間域)の時間原点はグラフの原点から少しずれているが、光路差をほぼ0にしたときのデータから、3-3~3-6に見られる折れ曲がりの起点が実際の時間原点に対応することがわかっている。

図3-1、3-2は両パルスの波長が等しく、パルスの前後を入れ替えても区別がつかないので時間原点に対して対称になっている。両パルスの波長が異なっている3-3~3-6では、著しい非対称性が見られ、波長の

差が大きいほど非対称性が大きいことがわかる。飽和のピークが時間原点からシフトしていることは、光パルスによる励起エネルギーの差異がパルスの前後関係で対等でないことを示しており、励起状態の中でエネルギー緩和が起きていることを意味している。以前に行った透過光ポンププローブ測定(図4)では、プローブパルスのエネルギーを励起より低くした場合、プロファイルに立ち上がりが発生する。これは励起のポピュレーションが時間とともに低エネルギー側にシフトしていることを示している。発光飽和プロファイルに見られる非対称性もまたこのようなストークスシフトを反映していると考えられるので、その過程をモデル化してシミュレーションを行い、実験データとの比較を行った。

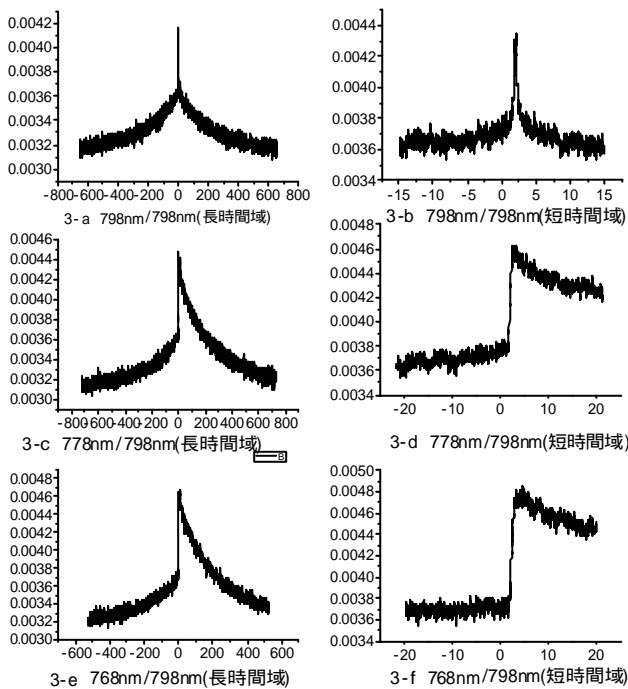


図3 発光飽和プロファイル(横軸の単位はピコ秒)

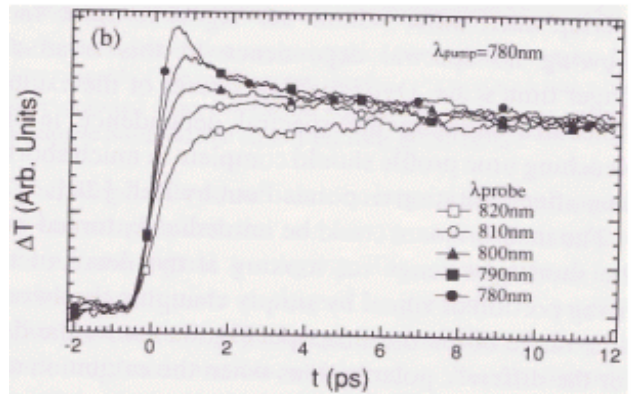


図4 ポンププローブ測定の結果

#### 4 シミュレーションによる考察

分子の励起ポピュレーションの緩和過程は、分子振動によるスペクトル拡散(時定数 0.5 ps)、ストークスシフト(2 ps)、輻射緩和(250 ps)を組み合わせると仮定してシミュレーションを行った。スペクトルの形状としては下に示す log-nor 型を用いた[2]。

この式に含まれる三つのパラメータ a, b, c およびピーク長(半値幅に逆比例するとした)を時間変化させて、前述の各緩和過程を表現した。パラメータの決定はポンププローブのデータや文献に拠った。図5にこ

$$F(n, t) =$$

$$\frac{b(t)}{n - a(t)} \text{Exp}[-0.5c(t)^2 - \text{Log}[\frac{n - a(t)}{b(t)}]^2 / 2c(t)^2]$$

の関数で表されたスペクトルの形状を示す。横軸はその準位のエネルギー(eV)を表す。

発光の飽和が相関の大きさに比例すると仮定して、このモデルに基づいて、二つのパルスによる励起の時間的・エネルギー的相関を計算した。相関は二つの励起を表す関数の積を、時間およびエネルギーについて積分することで得られるが、このシミュレ

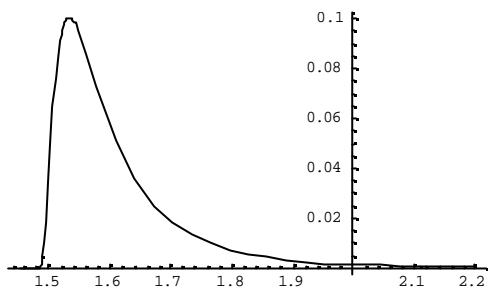


図 5 log-normal 型のスペクトル

ーションでは計算を簡単にするためエネルギーについては固定した値 (7.56eV) を用い、時間差についてのみ積分をとった。この値は長波長側のパルスのエネルギーであるが、スペクトルが拡散する前の入射直後では準位あたりの励起密度が大きいため、重なり積分は大きくなるはずであり、また入射直後に励起ピークどうしが時間的・エネルギー的に一致しうるのは長波長側だけであるから、この順位での重なりが最大の寄与をするはずである。

図 6 に結果を示す。これらの図が実際の測定結果と定性的にはよく一致しており、モデルの正当性を裏付けているといえる。今後は分光測定やポンププローブとの同時測地なども行って励起緩和の情報を得、ある程度定量的に結果を再現することをめざす。

### 5 まとめ

サンプリング技法を用いて、H D I T C I のアルコール溶液における発光に対する励起相関の影響を調べた。ポンププローブ測定から得たデータに基づいてシミュレーションを行い、サンプリング励起相関法のデータをある程度再現することに成功し、緩和モデルの正当性が裏付けられた。

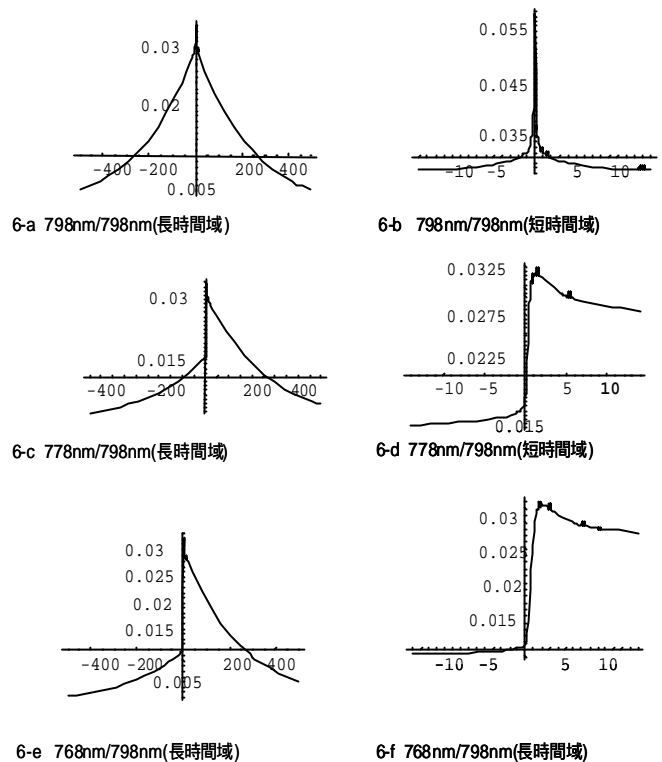


図 6 シミュレーションで得られたプロファイル

### Reference

1. Rosen, et. al., Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 935.
2. Donald B, Siano, David E, Metzler, J. Chem. Phys (1969)
- 3.