

液相における J 会合体を用いた強結合系の研究

(奈良先端大・物質) ○辰巳 源太、香月 浩之、柳 久雄

Study on strong coupling system of J-aggregates in liquid phases

(NAIST) OGenta Tatsumi, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi

【序】

本研究では液相におけるキャビティ中の光子と有機分子の電子励起状態（フレンケル励起子）が強結合を形成するような状態の生成とその様々な特性について研究する。本研究における強結合系とは光と分子の電子励起状態との相互作用パラメータ g が分子の緩和パラメータ γ と比較してはるかに大きくなる条件が成り立つ系である。このような系の代表的なものとして、光と原子の相互作用する cavity QED 系が研究対象とされてきたが、その後量子ドットや有機分子と光が結合した系へとその研究対象は広がりつつある。本研究では試料の準備、再充填が容易に行える液体状態にあるサンプルで強結合の実現を目指す。液相での強結合状態については、つい最近赤外光と分子振動状態との強結合状態の観測が報告され、今後その分野は大きく広がると期待される[1]。

本研究で用いるシアニン系分子は液相中で分子同士が横にずれて積み

重なり、J 会合体を形成することが知られている。J 会合体は単量体よりも長波長側に特有の吸収帯を持つ。この性質を利用して、Stokes-shift が約 1 nm と非常に小さいシアニン系色素溶液を調製した。発光波長と吸収波長が重なっている(図 1)ことは、分子からの発光と再吸収過程が起りやすいことを意味し、光と電子励起子の結合状態（ポラリトン）が生成しやすいことを意味している。液相における強結合状態の観測を目指し、 μm 程度の厚さを持ったキャビティ中にシアニン系色素溶液を循環させ、フェムト秒レーザーを用いて励起した場合の角度分解蛍光計測を行い、角度依存のポラリトン分散曲線の観測を目指す。これとは別に、ダブルパルス励起を用いた量子干渉手法を用いて、この J 会合体溶液における電子緩和時間の見積りを行う。

【実験】

液相における強結合系を観測するための光学系および、試料導入部を図 2 に示す。この光学系では、時間幅 150 fs のレーザー光源を用いて、 $-30^\circ \sim +30^\circ$ までの角度分解発光スペクトルが連続的に観測でき、試料導入部では、J 会合体液体試料がビームによるダメージを

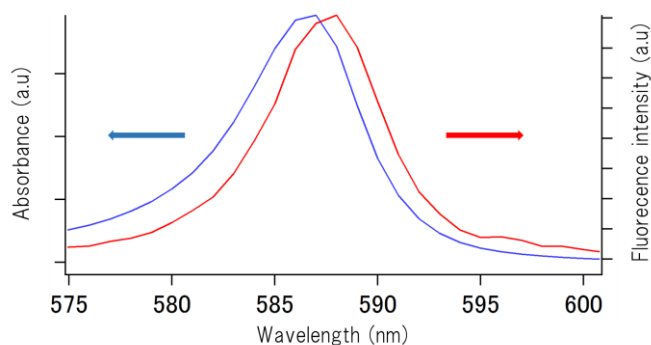


図 1 シアニン系 J 会合体溶液の発光・吸収スペクトル

受けないように、液体を二枚の Ag ミラーから構成されるキャビティ内を循環させる機構になっている。これらを用いて、キャビティ内での液体試料における発光の分散曲線を観測する予定である。次に、同じ液体試料の電子緩和時間を観測するためのダブルパルス干渉計を作製した。この干渉計では、時間幅 150 fs の励起パルス対間の遅延時間 $\Delta \tau$ をピエゾステージを用いてアト秒精度で掃引できる。光学干渉の結果と側面から観測する蛍光スペクトル、さらにレーザー励起波数ベクトルと同軸方向で計測する誘導放出の影響を含んだスペクトル干渉を同時に二つのパルスの遅延時間を掃引しながら測定する。コヒーレントな誘導放出過程と有限の電子緩和時間の影響により、誘導放出の影響を含んだスペクトル干渉だけがテールを引くような形状になると期待される [2]。

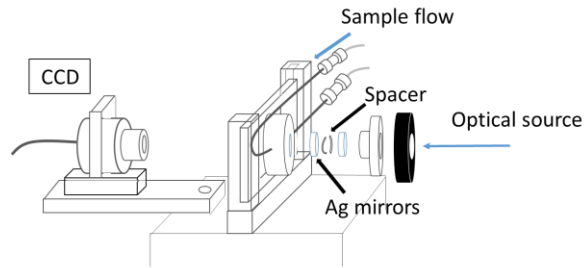


図2 液相における強結合系観測に用いた光学系の模式図

【結果及び考察】

液相における強結合系の観測については観測系を作製した段階に留まっており、これから観測を行う予定である。一方、液体試料の電子緩和時間の測定実験において、蛍光のピーク波長より高エネルギーのパルス(570 nm)で励起した場合のダブルパルスの光学干渉波形と側面から観測した蛍光のスペクトル干渉の結果を図

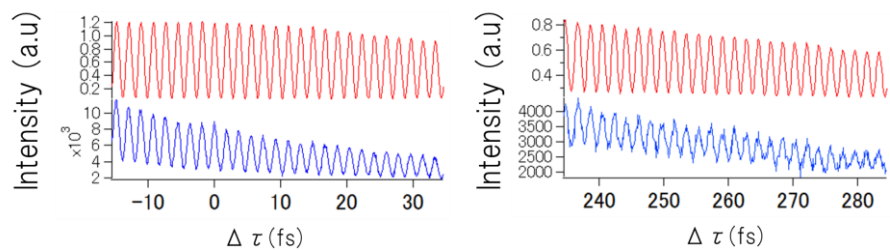


図3 光学干渉(赤線)と蛍光スペクトル干渉(青線)

3に示す。左図中 0 fs が二つのパルスが完全に重なっている原点であり、そこから 200 fs 程度遅延時間をかけた結果が右図である。本来、光学干渉と蛍光強度は同じ時間依存性を示すはずであるが [2]、図3では蛍光スペクトル干渉の減衰が大きいことから、光照射によるサンプルへのダメージによる経時劣化が影響していると予想される。今後、フローセルを導入して光励起によるダメージの影響を軽減した状態で測定する必要がある。誘導放出の影響を測定するには、図1より励起波長を 586 nm 周辺に設定する必要がある、その結果については当日報告する。

【参考文献】

- [1] J. George et al., J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1027 (2015).
- [2] A. Konar et al., J. Spectrosc. Dyn. **4**, 26 (2014).