

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13930

研究課題名(和文) 時空間分解スピンノイズ分光法の開拓

研究課題名(英文) Development of spin noise spectroscopy with spatial and time resolution

研究代表者

渡邊 一也 (Watanabe, Kazuya)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30300718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では光化学的に重要な過渡種に対する電子遷移共鳴 電子スピンノイズの相関分光を確立することを目的とし、波長可変パルス光源によるスピンノイズ分光システムの構築を行った。砒化ガリウムの伝導帯電子のスピンノイズ信号の観測に成功し、信号強度のレーザー集光径依存性を明らかにした。また、微小共振器中の有機固体についてポラリトン形成による振電バンドの解析を行い、加えてポラリトンによる電子励起状態ダイナミクスの変調を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed to develop spin noise spectroscopy for photochemical intermediates with a sensitivity to correlation with the electronic transition. We have constructed spin noise spectroscopy system with wavelength tunable pulse laser source, and successfully observed spin noise signal of conduction band electrons in GaAs. We further studied electronic excited state dynamics of organic solids embedded in an optical microcavity and found a marked modulation of the photoexcited state dynamics by the polariton formation.

研究分野：物理化学

キーワード：スピンノイズ 時間分解分光

1. 研究開始当初の背景

物理、化学、生物の広い分野において、不対電子を有する分子種は物質変換や物性を支配する重要な役割を果たしている。様々な機能発現の機構を微視的に理解するためには、物質中の不対電子の電子状態を把握することが有用である。このことは古くから認識されており、特に電子スピン共鳴分光法は不対電子に敏感な微視的情報を与えるものとして、広く利用されてきた。

水分解光触媒や有機薄膜太陽電池などの光機能性材料においては、光誘起電荷やラジカル反応中間体、励起三重項状態など、常磁性過渡種が機能発現の重要な役割を果たす。我々はこれまでに、可視 - 赤外域の超高速時間分解過渡吸収測定や、表面敏感非線形分光測定 (J. Chem. Phys. 137, 024704 (2012)) を用いて過渡種の分光観測を試み、水分解光触媒における電荷ダイナミクスの解明 (J. Phys. Chem. C 118, 10972(2014))、電荷トラップサイトにおける振電相互作用の解明 (J. Phys. Chem. C 117, 9881(2013))、有機半導体における超高速励起子分裂過程 (Ultrafast Phenomena XIX, 162, 218 (2015)) や正孔電子スペクトル観測による電荷移動積分の評価 (Phys. Rev. B 91, 195306(2015)) などの成果を挙げてきた。しかし、一般に凝縮系でのこれら過渡種の電子スペクトルは構造に乏しく、電子スペクトルのみから電荷トラップサイトの構造、波動関数の空間広がり等の微視的情報を直接得ることは難しい。従って、他の自由度との相関を検出する工夫が必要である。

一方、近年可視域のレーザー光を用いて電子スピン共鳴 (ESR) と同等の情報を得ることができる「スピンノイズ分光法」が注目されている (例えば、J. Hübner et al. Phys. Stat. Solidi B, 251, 1824 (2014))。これは、可視域のレーザー光をプローブとして、ファラデー効果を介してスピン揺らぎを検出するもので、常磁性種の微視的情報を可視域光学測定で得ることができる。しかし、ESR 法には、十分な感度を得るため多くの場合低温条件での測定が必要、マイクロ波を用いるため空間分解能に限界がある、スペクトルが複雑に重畳した場合の分離の問題等の弱点があり、これらを克服する新しい計測法が開拓されれば、機能発現機構の理解の飛躍的な進展が期待される。

これに対しスピンノイズ分光法は、熱平衡状態でのスピン揺らぎにより誘起されるファラデー効果 (円偏光複屈折性・二色性) を可視域のレーザーの偏光揺らぎを介して検出し、そのノイズ信号のフーリエ変換により ESR と同等の情報を得るものである。ノイズスペクトルのピーク周波数から g 値が、その微細構造から常磁性種の構造や電子状態、またその線形からスピン緩和過程に関する知見が得られる。ESR と比較して、熱平衡状態での揺らぎを検出するため、ゼーマン分

裂した状態間の占有数差が大きい必要がない。(高感度化のための試料冷却を必ずしも必要としない) 可視域レーザー光をプローブとするため、原理的にはサブマイクロメートルの空間分解が達成可能。レーザー波長を掃引して過渡種の電子遷移共鳴とスピンノイズ信号の相関を観測することで、電子遷移でラベルしたスピンノイズ分光 (Zapasskii et al. Phys. Rev. Lett. 110, 176601 (2013)) が可能になり、複雑に重畳したスペクトルの分離が期待できる。また、ノイズ検出の特性上、対象とする試料サイズが小さくなるほど相対信号強度は大きくなるという逆説的な特徴を有するため (例えば Phys. Rev. B 79, 035208 (2009))、微少領域の顕微分光に適している。

スピンノイズ分光法は 10 年以上前に原理検証が報告されてから、主に無機半導体量子ドット等の電荷のスピン動力学研究に用いられてきた。しかし、半導体光触媒や有機固体中の過渡種等、化学的な興味の対象に対する適用例は皆無であり、また、空間分解測定と組み合わせた報告は原理検証実験の報告があるのみである (M. Römer et al. Appl. Phys. Lett. 94, 112105 (2009))。

また、スピンノイズ分光の測定対象を幅広い物質に広げるためには、対象とする物質の電子遷移の共鳴条件に近い光子エネルギーの光源を用いた測定を行う必要がある。そのためには波長可変光源を用いる必要があるが、これまでのスピンノイズ分光の報告例は狭い範囲でのみ波長可変な連続光レーザー光源を用いたものがほとんどであった。

2. 研究の目的

以上の背景を受けて、本研究では光化学的に重要な過渡種に対する電子遷移共鳴電子スピンノイズの相関分光を確立することを目的とする。そのために、ファラデー回転を用いたスピンノイズ分光光学系の構築、特に、波長可変な光源として、ピコ秒パルスレーザーを用いた測定系の構築を行い、また、測定感度増大のための共振器構造を導入する手法の開拓を目指す。

3. 研究の方法

(1) 波長可変パルス光源を用いたファラデー回転によるスピンノイズ分光システムの構築

高真空セルと循環型ヘリウムクライオスタッドを用いて、20 K ~ 室温の範囲で温度可変な測定系を構築した。測定システムの概略図を図 1 に示す。光源として、Nd³⁺:YAG レーザー (繰り返し 88 MHz, パルス幅 約 7 ps) をベースとしたパラメトリック発振器 (EKSPLA 社, PT257) を用い、直線偏光した光を真空セル内に導入した。セル内には、焦点距離 15 mm の石英レンズを保持し、クライオスタッドに接続した cold finger によ

り保持した試料上に集光した。試料の上下には電磁石を配置し、約 20 mT までの磁場が印可できるようにした。試料を透過したレーザー光はコリメート後、偏光ビームスプリッターにより 2 つの直交偏光成分に分けられ、その強度差をバランス検出器 (Thorlabs, PDB110A) により増幅し、スペクトラムアナライザ (Tectronix 社, RSA3303A) に入力した。

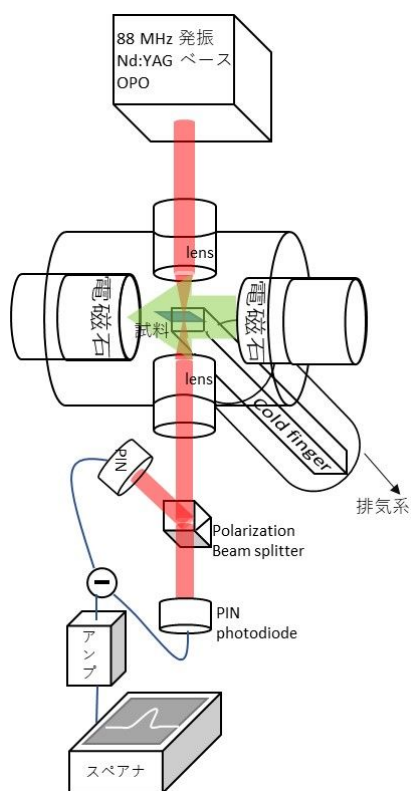


図 1 : 構築した測定光学系の模式図。中央部の矢印は磁場を表す。

また、図 2 には、試料保持部分の拡大写真を示す。試料は写真中央の銅板に挟まれて保持されており、横から突き出た黒い筒はレンズ保持のチューブである。上下の筒は電磁石である。

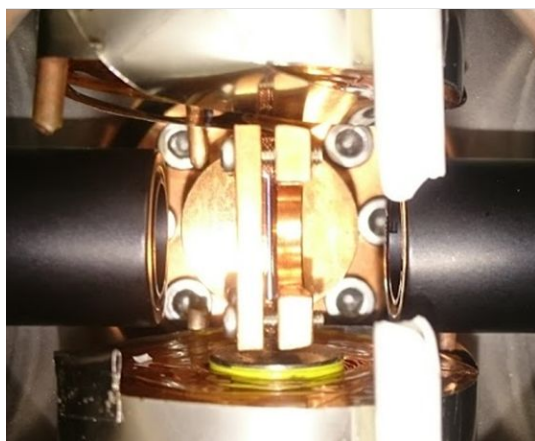


図 2 : 試料保持部分の拡大写真

測定は、磁場の ON, OFF を外部コンピュータにより制御し、磁場と同期したノイズ信号のスペクトルをコンピュータ内で積算した。スペアナとコンピュータの通信は GPIB を介して行い、Labview で制御コードを作成した。

(2) 微小共振器中の有機固体におけるポラリトン形成

高真空蒸着装置を用いて、石英基板上に銀、およびルブレン分子を積層し、銀薄膜で非晶質ルブレン薄膜が挟まれた共振器構造を作成した。作成した微小共振器の光学特性を、定常光反射スペクトル測定、および、ポンププローブ測定により調べた。

4. 研究成果

(1) パルス光源を用いたスピンノイズ分光システムの構築

図 3 に、試料として Si ドープ GaAs を用いた場合の典型的な透過光の偏光揺らぎ信号を示す。Si ドープ濃度は $3.8 \sim 6.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、プローブ光波長は 841 nm、試料温度は 40 K である。

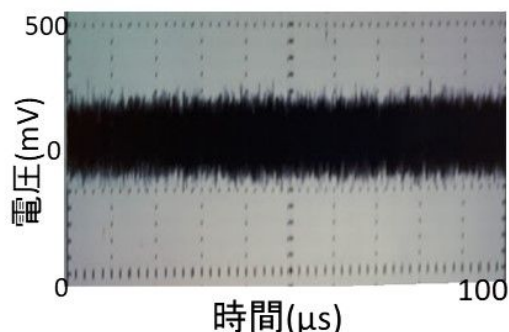


図 3 : GaAs を試料に用いた場合の偏光揺らぎ信号。

次に、このような時間領域信号のスペクトル (スペアナの出力) を図 4 に示す。

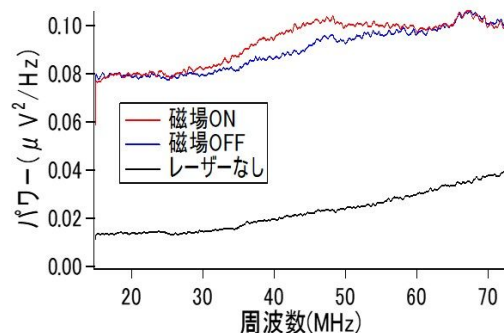


図 4 : 偏光揺らぎ信号のスペクトル。(黒) プローブ光を入射しない場合。(青) プローブ光を入射し、磁場を印可しない場合のスペクトル(赤) 磁場を印可した場合のスペクトル。

印可磁場の有無に応じて、スペクトルが変化していることがわかる。このようにして得られた、磁場あり、磁場なしの信号の差スペクトルを図5に示す。

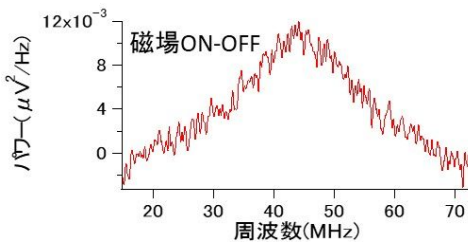


図5：磁場（7.3 mT）印可によるスピンノイズスペクトル。

図5は GaAs 中の伝導電子のスピン揺らぎによるスピンノイズ信号である。図6に印可磁場強度を変化させた場合のスピンノイズ信号を示す。

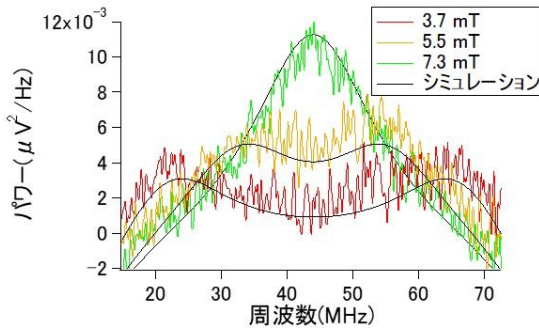


図5：異なる磁場強度におけるスピンノイズ信号。

印可磁場の変化に応じてスペクトルピークが変化し、パルス光源による偏光揺らぎ測定の数値シミュレーションにより、スペクトル形状を再現することができた。この解析により、伝導電子のスピン緩和時間は 13 ± 2 ns と見積もられた。

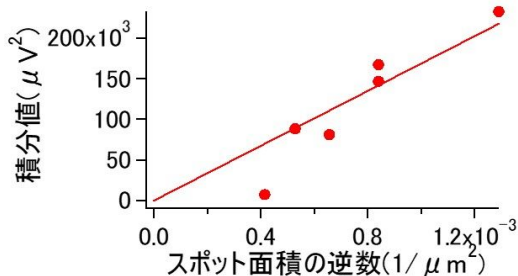


図6：スピンノイズ信号強度のレーザースポット径依存性

次に図6に集光レンズの位置を系統的に変化させて、スピンノイズ信号強度のレーザースポット集光径依存性を調べた結果について示す。信号強度は、ほぼスポット面積の

逆数に比例して増大し、微小領域の測定に適したスピンノイズ分光法の特徴が示された。

さらに、プローブ光の強度依存性を調べたところ、スピンノイズスペクトルに強度依存性は観測されず、尖頭値の高い光源を用いた場合の過渡的な温度上昇は、スピンノイズ測定には影響を及ぼさないことがわかった。これにより、波長可変なパルス光源を用いたスピンノイズ分光測定が可能であることが、原理検証された。

(2) 微小共振器中の有機固体におけるポラリトン形成

まず、共振器中の研究に先立ち非晶質ルブレン薄膜の一重項励起子分裂ダイナミクスについて調べた。400 nm および 530 nm の励起波長において、ともに励起一重項状態からピコ秒スケールで励起三重項状態が生成する挙動が、過渡吸収測定により明らかになった。ルブレン分子は項間交差の時間スケールはマイクロ秒領域であることが知られているため、固体で発現するピコ秒オーダーの三重項生成は singlet fission によるものと考えられる。Singlet fission による三重項生成挙動は、未転換の一重項励起子を残した状態で数 10 ps 後に飽和し、それ以後は fission しないという特異な挙動が観測された。同時に観測された蛍光スペクトルのダイナミックストークスシフトから、この特異な fission 挙動は、励起状態における構造緩和により fission 速度が大きく変調を受けていることによるものと説明された。

図7に銀薄膜による微小共振器の模式図、図8に共振器中の非晶質ルブレン薄膜の吸収スペクトルを示す。共振器のない場合の吸収スペクトルと比較して、ポラリトン形成による吸収スペクトルの変調が観測された。得られた吸収体の構造を解析するため、Holstein model に基づいた振電バンドの解析を行い、ポラリトン形成による吸収スペクトルの変化を数値シミュレーションしたところ、実験結果とのよい一致を見た。これにより、ラビ分裂幅約 140 meV の強結合領域が実現していることがわかった。

続いて、得られた共振器構造に対して、pump-probe 測定を行い、ルブレン薄膜中における一重項励起子分裂速度が共振器中においてどのように変調を受けるかを調べた。その結果、一重項分裂の速度は共振器中において最大2倍程度増大することがわかった。

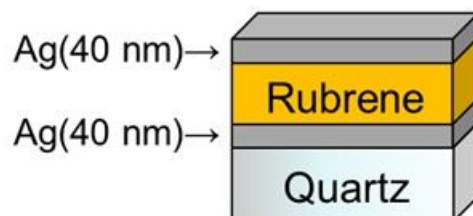


図7 作成した共振器構造の模式図

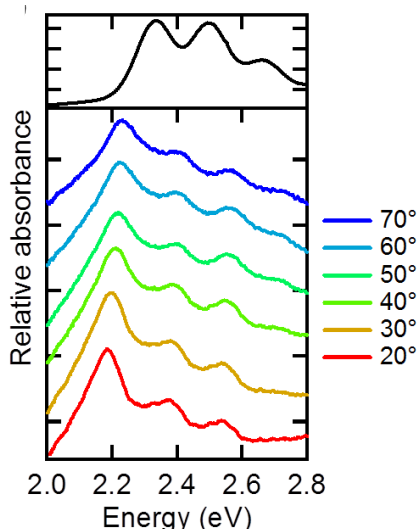


図 8 : 微小共振器中の非晶質ルブレン薄膜の吸収スペクトル。光の入射角は図中に示した。一番上は共振器のない場合に合の吸収スペクトル。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 7 件)

(1) 高橋翔太, 山田一斗, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰,
「非晶質ルブレン薄膜における一重項励起子ダイナミクスの集合構造依存性」
第 10 回分子科学討論会
神戸ファッションマート
平成 28 年 9 月 13 ~ 15 日

(2) 高橋翔太, 山田一斗, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰,
「非晶質ルブレン薄膜における一重項励起子ダイナミクス」
第 97 回日本化学会春季年会
慶応大学
平成 29 年 3 月 16 ~ 19 日

(3) 高橋翔太, 山田一斗, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰,
「非晶質ルブレン薄膜における一重項励起子分裂過程と励起子の空間的広がりとの相関」
日本分光学会年次講演会
平成 29 年 5 月

(4) 高橋翔太, 粕川周平, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰,
「光共振器中の非晶質ルブレン薄膜におけるポラリトン形成」
第 11 回分子科学討論会 2017
平成 29 年 9 月

(5) Shota Takahashi, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto,
“Singlet Fission in Strongly Coupled Optical Microcavity”
NTHU-KAIST-KYOTO Junior Chemists Symposium
平成 30 年

(6) Kazuya Watanabe
“Singlet Fission Dynamics in Crystalline Rubrene”
Asian Conference on Ultrafast Phenomena 2018

(7) Shota Takahashi, Syuhei Kasukawa, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto,
“Polariton formation and dynamics in amorphous rubrene film embedded in optical microcavity”
第 98 回日本化学会春季年会
平成 30 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 一也 (WATANABE, Kazuya)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 30300718