

J 会合体におけるハイトラー実験

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

松田 康平

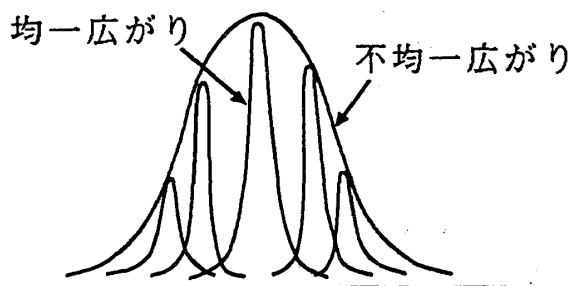
目次

第 1 章 序論	388
1.1 サイト選択分光	388
1.2 ハイトラー効果	388
第 2 章 理論	389
2.1 密度行列	389
2.2 光と相互作用する 2 準位系の摂動論	390
2.3 3 次の密度行列	391
2.4 ダイアグラム法	393
2.5 緩和時間	395
2.6 3 次の非線形分極率と非線形感受率	396
2.7 誘導レイリー散乱	397
2.8 自発レイリー散乱	401
2.9 ラマン散乱	405
第 3 章 実験	407
3.1 実験配置	407
3.2 偏光を使った測定	407
3.3 試料	409
3.3.1 J 会合体	409
3.3.2 試料	410
3.3.3 J 会合体における吸収スペクトル	412
3.3.4 J 会合体における Urbach Rule	415
第 4 章 実験結果と考察	417
4.1 共鳴蛍光	417
4.2 ホールバーニング分光	419
4.3 ラマン散乱	422
第 5 章 まとめ	424

第1章 序論

1.1 サイト選択分光

固体中の電子遷移は様々な理由からスペクトル広がりを持つ。このスペクトル広がりには均一広がりと不均一広がりという2つの範疇に分けて考えることができる。均一広がりには励起準位の寿命（縦緩和時間）の逆数で決まる寿命広がりと遷移双極子相互間の位相の緩和する時間（横緩和時間）の逆数で決まる広がりがある。したがって均一広がりを観測することによりその物質に特有な緩和現象を調べることができ、そこから物質とまわりの系との相互作用に関する情報を得ることができる。また遷移にかかわる準位それぞれに対する周りの環境の不均一性が共鳴エネルギーを少しずつ変える。光スペクトルはこのそれぞれ異なる共鳴エネルギーを持つ準位の遷移のすべてを見ることになるので、広がりを持つようになる。この広がりを不均一広がりという。特に非晶質系においてこの不均一広がりには非常に広がるので、その光吸収スペクトルはこの不均一広がりによって支配され、個々の分子（サイト）の遷移である均一広がりを取り出して観測することはできない。そのため、不均一広がりの中から均一広がりを観測するには特別な観測方法を必要とする。



レーザーのようなスペクトル幅の狭い光を吸収スペクトルの不均一広がり範囲内に合わせて入射すると、そのレーザーの周波数と共鳴する分子（サイト）のみが励起される。このような状態からの物質の示す応答を調べることで、不均一広がり内のある特定のサイトのみを選択的に調べることができる。このような分光法をサイト選択分光といい、ホールバーニング分光法やフォトンエコー分光法などがその代表的なものである。特に、このように不均一広がり範囲内にレーザー光を合わせて入射すると、レーザーと共鳴する特定のサイトの励起状態だけからの蛍光が観測できる。一般に、エキシトン=フォノン相互作用により均一広がりには高温で広く、低温でせまくなる。したがって、高温ではレーザーと共鳴するサイトだけでなく、その周囲のサイトも均一幅が広いことから励起されるので、共鳴蛍光スペクトルはある程度の広がりをもつ。しかし、温度が下がるにつれフォノンの寄与が少なくなり共鳴蛍光スペクトルの幅は狭くなっていく。この現象をFluorescence Line Narrowing (FLN) という。そしてこのことを用いた蛍光分光法もFLNという。これはホールバーニングやフォトンエコーなどの他のサイト選択分光法と比較し、一次の光を観測するので非常に強度の弱い励起光で行うことができ、しかも信号が大きく感度がよいという利点がある。

1.2 ハイトラ実験

スペクトル幅に対する純位相緩和の寄与がその物質の共鳴蛍光スペクトルにどのような影響を及ぼすかという問題に対して、これまで多くの理論的研究がなされてきた。特に、W.Heitlerによって純位相緩和の寄与が小さいとき、つまり蛍光寿命 T_1 が純位相緩和時間 T_2^* と比較し非常に小さいとき (T_1 limited case)、自然幅よりずっと幅の狭い単色光で励起された2準位系からの共鳴蛍光スペクトル

は、入射光と同じスペクトル形をしているということが言われており、これはハイトラー実験と呼ばれている[1]。この効果はFLNのような自然光学過程において観測されるが、ホールバーニングやポンプ=プローブ実験のような誘導光学過程においては、 T_1 limited case においても、有限の幅を持ったスペクトルが観測される。それゆえ、ハイトラー実験の研究を行うことにより自然光学過程と誘導光学過程の差異を明らかにすることができる。

ハイトラー実験は最初にH.M.GibbsによってMg気体において[2]、F.Y.WuらによってNa気体において観測されている[3]。またJ.HegartyらのグループによってGaAs/AlGaAsのマルチ量子井戸構造におけるエキシトン系に対して、入射レーザー光と同じ形の共鳴蛍光スペクトルがエキシトンの吸収スペクトルの範囲にわたって観測されている[4]。

しかし、色素系においては通常、純位相緩和の寄与が大きいいためハイトラー実験を行うことは非常に困難であり、今までそのような観測例はない。そこで色素系においてハイトラー実験を試みた。ここで試料にJ会合体を選んだ理由は、J会合体が、会合体内の分子の協同効果により非常に大きな遷移双極子を持つため蛍光寿命が非常に短くその結果純位相緩和の寄与が小さくなりハイトラー実験が行えるようになると考えたためである。

この論文では色素のJ会合体においてFLNとホールバーニング実験を行い、FLNにおいてハイトラーの効果が見れる一方、ホールバーニング実験においては有限の幅を持つスペクトルが見れることを示す。またこの系が5K程度の低温において T_1 limited case になっていることの証拠としてラマン散乱とルミネッセンスの相対強度の測定も行っている。更に、自然光学過程と誘導光学過程において現れるスペクトルの差異を理論面からも検証する。

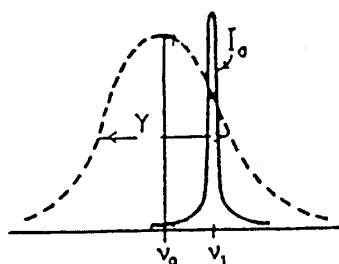


FIG. 8. Resonance fluorescence through excitation with a line $I_0(\nu)$ which is sharp compared with the natural breadth γ . The re-emitted line has the same shape $I_0(\nu)$.

図 1-1 : 純位相緩和の寄与がないとき単色光により励起された2準位系から放出される共鳴蛍光スペクトル (文献[1]より抜粋)

第2章 理論

2.1 密度行列

量子力学系の集団の振る舞いを考える場合は密度行列を用いると便利である。その集団の中で状態 $|\Psi_m\rangle$ を発見する確率を P_m とすると、密度行列は

$$\rho = \sum_m P_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|$$

となる。ここで和は可能な量子状態すべてにわたってとる。この密度行列 ρ の対角要素は系がそれぞれの基本状態に見いだされる確率を表し、非対角要素はその成分の重ね合わされた状態に特有のコヒーレンスを表す。系の観測可能な物理量はすべてこの密度行列を用いて計算できる。演算子 A の期待値は

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$$

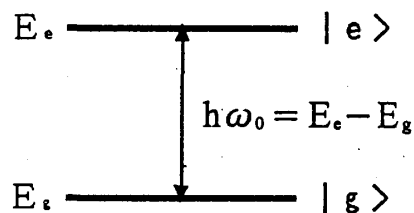
である。ここで行列に対する演算子 Tr はかっこ内の量のトレース（対角和）を意味する。密度行列に対する運動方程式は Liouville の式と呼ばれ、Schrodinger 方程式を変形して次のように表される。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho = [H, \rho]$$

ここで H は系のハミルトニアンである。

2.2 光と相互作用する 2 準位系の摂動論

ここで我々は PIC-Br の J 会合体を基底状態と one-exciton 状態の 2 準位系として考える。この 2 準位系のハミルトニアンを H_0 とする。基底状態のエネルギーを E_g 、励起状態のエネルギーを E_e とすると、このハミルトニアンは



$$H_0 = E_e |e\rangle \langle e| + E_g |g\rangle \langle g| \quad (2.1)$$

と表せる。またこの系と光との相互作用のハミルトニアンを H_{int} とすると、これは遷移双極子 μ を使って

$$H_{int} = -\mu E(t) |e\rangle \langle g| - \mu^* E(t) |g\rangle \langle e| \quad (2.2)$$

と表せる。ここで μ は c 数であるとする。これらの系のハミルトニアンを使って、始め

$$\rho(t_0) = |g\rangle \langle g| \quad (2.3)$$

の状態にある密度行列の時間変化を追いかける。この系の密度行列に対する Liouville 運動方程式は

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H_0 + H_{int}(t), \rho(t)] \quad (2.4)$$

である。ここで密度行列を相互作用表示

$$\rho_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\rho(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right) \quad (2.5a)$$

$$H_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)H_{int}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right) \quad (2.5b)$$

で書き直す。すると上のLiouville運動方程式は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho_I}{dt} &= [H_I(t), \rho_I(t)] \\ \frac{d}{dt}\rho_I(t) &= -\frac{i}{\hbar} [H_I(t), \rho_I(t)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。この式を t_0 から t まで積分して

$$\rho_I(t) = \rho_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 [H_I(t_1), \rho_I(t_1)]$$

という式を得る。これにiterationの手法を用いると

$$\begin{aligned} \rho_I(t) &= \rho_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 [H_I(t_1), \rho_I(t_0)] \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 [H_I(t_1), [H_I(t_2), \rho_I(t_0)]] \\ &\quad \dots\dots\dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \\ &\quad \times [H_I(t_1), [H_I(t_2), \dots [H_I(t_n), \rho_I(t_0)] \dots]] \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。この式において H_I が n 次で現れる項を n 次の摂動項という。

2.3 3 次の摂動項

我々は共鳴蛍光におけるレイリー散乱とラマン散乱の過程を取り扱う。これらの信号は電場の3次に依存して現れるので3次の摂動項について考える。(2.7)式において3次の摂動項は

$$\rho_I^{(3)}(t) = \left[-\frac{i}{\hbar} \right]^3 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 [H_I(t_1), [H_I(t_2), [H_I(t_3), \rho_I(t_0)]]] \quad (2.8)$$

である。この式の積分中の3重の交換子を展開すると

$$\begin{aligned} & [H_I(t_1), [H_I(t_2), [H_I(t_3), \rho_I(t_0)]]] \\ &= H_I(t_1)H_I(t_2)H_I(t_3)\rho_I(t_0) - H_I(t_1)H_I(t_2)\rho_I(t_0)H_I(t_3) \\ &\quad - H_I(t_1)H_I(t_3)\rho_I(t_0)H_I(t_2) - H_I(t_2)H_I(t_3)\rho_I(t_0)H_I(t_1) \\ &\quad + H_I(t_1)\rho_I(t_0)H_I(t_3)H_I(t_2) + H_I(t_2)\rho_I(t_0)H_I(t_3)H_I(t_1) \\ &\quad + H_I(t_3)\rho_I(t_0)H_I(t_2)H_I(t_1) - \rho_I(t_0)H_I(t_3)H_I(t_2)H_I(t_1) \end{aligned} \quad (2.9)$$

の8つの項が現れる。これから3次の摂動項を

$$\rho_I^{(3)}(t) = \left[-\frac{i}{\hbar} \right]^3 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \sum_{N=1}^8 \phi_N(t, t_1, t_2, t_3) \quad (2.10)$$

と表す。ここで次の関係を使って ϕ_N をそれぞれ計算してゆく。

$$\begin{aligned} H_I(t)|g\rangle &= \{-\mu E(t) \exp[-i\omega_0 t]\}|e\rangle \\ H_I(t)|e\rangle &= \{-\mu E(t) \exp[-i\omega_0 t]\}|g\rangle \\ \langle g|H_I(t) &= \langle e|\{-\mu E(t) \exp[-i\omega_0 t]\} \\ \langle e|H_I(t) &= \langle g|\{-\mu E(t) \exp[-i\omega_0 t]\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \rho_I(t_0) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0 t\right)|g\rangle\langle g| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0 t\right) \\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_s t\right)|g\rangle\langle g| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_s t\right) \\ &= |g\rangle\langle g| \end{aligned} \quad (2.12)$$

更に入射電場 $E(t)$ として

$$E(t) = \sum_j \{E_j \exp(-i\omega_j t) + E_j^* \exp(i\omega_j t)\} \quad (2.13)$$

を与える。これを上の式(2.11)の電場部分に代入して、回転波近似により共鳴項のみを取り出すと

$$\begin{aligned}
 H_I(t) |g\rangle &= \{-\mu \sum_j E_j \exp[-i(\omega_j - \omega_0)t]\} |e\rangle \\
 H_I(t) |e\rangle &= \{-\mu \sum_j E_j^* \exp[i(\omega_j - \omega_0)t]\} |g\rangle \\
 \langle g | H_I(t) &= \langle e | \{-\mu \sum_j E_j^* \exp[i(\omega_j - \omega_0)t]\} \\
 \langle e | H_I(t) &= \langle g | \{-\mu \sum_j E_j \exp[-i(\omega_j - \omega_0)t]\}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

となる。

実際の計算の例として式(2.9)の中の6番目の項 ϕ_6 を考える。

$$\begin{aligned}
 \Phi_6 &= H_I(t_2) \rho_I(t_0) H_I(t_3) H_I(t_1) \\
 &= H_I(t_2) |g\rangle \langle g | H_I(t_3) H_I(t_1)
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

この式の計算をケットとブラに作用する部分に分けて考える。まず、ケットの部分は式(2.14)を使って

$$H_I(t_2) |g\rangle = \{-\mu \sum_{j2} E_{j2} \exp[-i(\omega_{j2} - \omega_0)t_2]\} |e\rangle$$

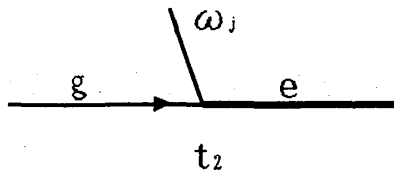
となる。これは相互作用のハミルトニアン H_I により状態 $|g\rangle$ が時刻 t_2 に状態 $|e\rangle$ に変化したと考えられる。次にブラの部分は

$$\begin{aligned}
 \langle g | H_I(t_3) H_I(t_1) &= \langle e | \{-\mu \sum_{j3} E_{j3}^* \exp[i(\omega_{j3} - \omega_0)t]\} H_I(t_1) \\
 &= \langle g | \{-\mu \sum_{j3} E_{j3}^* \exp[i(\omega_{j3} - \omega_0)t]\} \{-\mu \sum_{j1} E_{j1} \exp[-i(\omega_{j1} - \omega_0)t]\}
 \end{aligned}$$

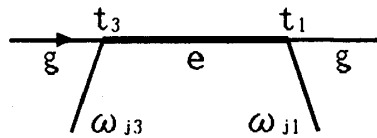
となる。これは相互作用のハミルトニアン H_I により状態 $\langle g |$ が時刻 t_3 に状態 $\langle e |$ になり、この後、時刻 t_1 に状態 $\langle g |$ に戻ったと考えられる。これらの状態の変化をもっと直感的に表すためにダイアグラム法を使う。

2.4 ダイアグラム法

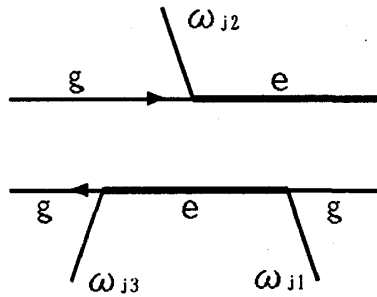
引き続き ϕ_6 を例として取り扱う。ケットの部分の変化を



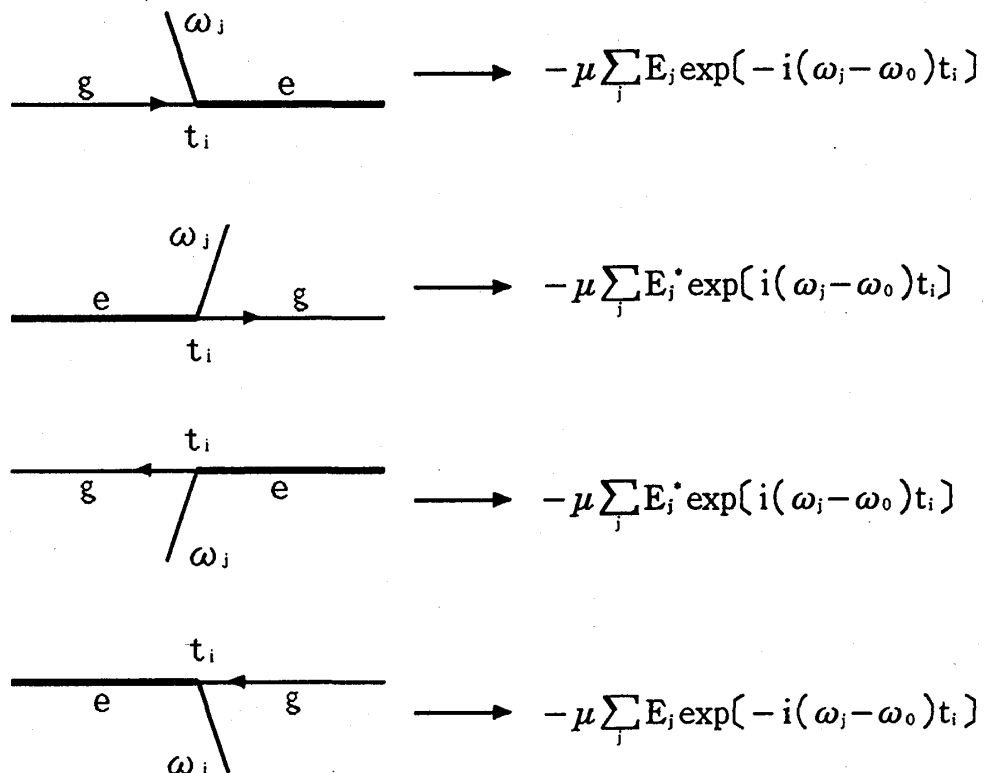
と表す。そしてブラの部分の変化を



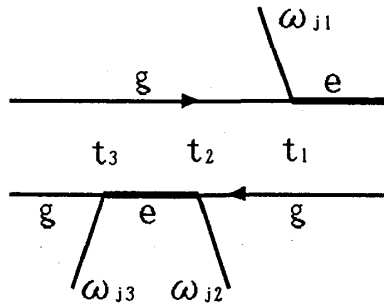
と表す。ここで最後に ω_j の光を放出するという過程は省略されている。この二つの直線を合わせてケットの部分の変化を上の上の直線で、ブラの部分の変化を下の直線で表すようにすると密度行列の変化は次のように書ける。



更にこのダイアグラムを使えば、先にダイアグラムを考えてから、それに対応する式を当てはめて計算を行うこともできる。ダイアグラムの直線上の時刻 t_i における点 (vertex) に対して次のように式を当てはめてゆく。



そしてダイアグラムに出てくるすべてのvertexの寄与を掛け合わせてやればよい。例えば次のようなダイアグラムに対しては



$$\{-\mu \sum_{j1} E_{j1} \exp[-i(\omega_{j1} - \omega_0)t_1]\} |e\rangle \langle g|$$

$$\times \{-\mu \sum_{j3} E_{j3}^* \exp[i(\omega_{j3} - \omega_0)t_3]\} \{-\mu \sum_{j2} E_{j2} \exp[-i(\omega_{j2} - \omega_0)t_2]\}$$

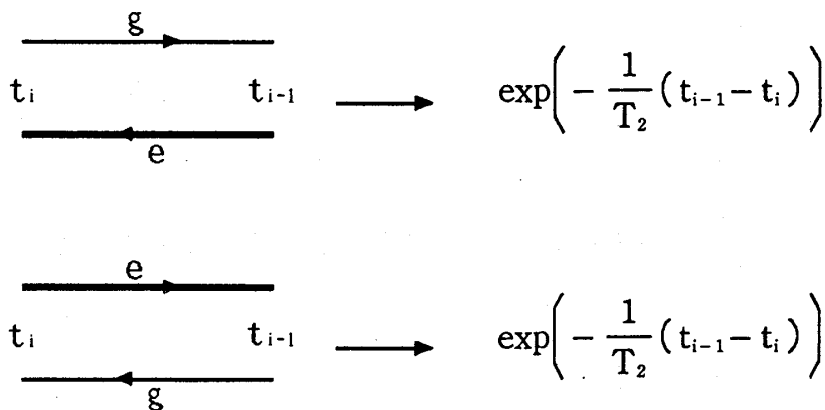
このように式を当てはめればよい。そして下の直線上のvertexの個数が奇数なら-1を掛ける。これで式が完成する。更にこれらの式に現象論的緩和項の寄与を付け加える。

2.5 緩和時間

自然放出、衝突、更に分子においては回転や振動などによってもたらされる緩和の効果を緩和定数によって現象論的に取り入れる。状態 $|e\rangle$ から状態 $|g\rangle$ への遷移を引き起こす過程（例えば自然放出）は励起状態の寿命 T_1 によって表すことができる。更に密度行列の非対角要素も平衡状態に向かって緩和する。その過程は位相緩和時間 T_2 によって表される。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (2.16)$$

ここで T_2^* は純位相緩和時間と呼ばれ、各状態の分布は変えることなく、各状態間の位相関係だけを乱してゆくような緩和の過程を表す。この T_1, T_2 を使って緩和の過程を式に取り入れてゆく。ここでダイアグラムをみて



$$\begin{array}{c} \xrightarrow{e} \\ t_i \qquad t_{i-1} \\ \xleftarrow{e} \end{array} \longrightarrow \exp\left(-\frac{1}{T_1}(t_{i-1}-t_i)\right)$$

と式を対応させたものを掛け合わせて緩和を取り入れる。ただし基底状態は安定 ($T_1 \rightarrow \infty$) であるとして、ここでの緩和は考えない。これらから先の ϕ_6 の式に緩和を取り入れると次のようになる。

$$\begin{aligned} \phi_6 = & -\mu^3 \sum_{j_1} \sum_{j_2} \sum_{j_3} E_{j_1} E_{j_2} E_{j_3}^* \exp\left[-i(\omega_{j_1}-\omega_0)t_1 - i(\omega_{j_2}-\omega_0)t_2 - i(\omega_{j_3}-\omega_0)t_3 \right. \\ & \left. - \frac{1}{T_2}(t_3-t_2) - \frac{1}{T_1}(t_2-t_1) - \frac{1}{T_2}(t-t_1)\right] |e\rangle\langle g| \end{aligned} \quad (2.17)$$

これで密度行列の計算の準備が整った。

2.6 3 次の非線形分極率と非線形感受率

3 次の非線形分極率は密度行列の 3 次の摂動項を用いて双極子演算子の期待値から計算され

$$P^{(3)} = N \text{Tr}(\mu \rho) = N \mu (\rho_{eg}^{(3)} + \rho_{ge}^{(3)}) \quad (2.18)$$

となる。ここで N は単位体積あたりの分子の個数である。

対象とする系に不均一広がりがある場合は、スペクトル線の幅にこの共鳴線の分布を反映させなくてはならない。そのためにはまず密度行列を共鳴周波数の関数として書き下し、その後これに不均一広がり分布の重みをかけて平均化する必要がある。ここでは均一幅よりずっと広い不均一広がりを仮定し、均一幅の範囲でこれが一定であるとする。そうすると 3 次の非線形分極率は

$$P^{(3)} = N \mu \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_0 (\rho_{eg}^{(3)} + \rho_{ge}^{(3)}) \quad (2.19)$$

となる。この 3 次の非線形分極率から 3 次の非線形感受率は

$$P^{(3)} = \chi^{(3)} E_\alpha E_\beta E_\gamma$$

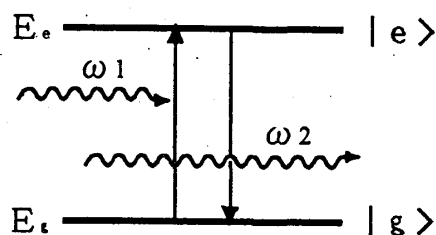
観測されるスペクトルはこの 3 次の非線形感受率の虚数部分で表せる。

$$I(\omega) = \text{Im} \chi^{(3)} \quad (2.20)$$

これ以降、3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を χ で表す。

2.7 誘導レイリー散乱

ここで周波数 ω_1, ω_2 の入射光に対し、 ω_2 の成分の放出光の増加や減少を観測する。したがって入射電場の式(2.13)における添え字は $j=1, 2$ となり、3次の非線形感受率の $\exp(-i\omega_2 t)$ に比例する成分を計算する。これからまず3次の摂動項のうち電場の成分が $E_1 E_1^* E_2$ となる項を考える。 ϕ_6 においては



$$\begin{aligned} \phi_6 = & -\exp[-i(\omega_1 - \omega_0)t_1 - i(\omega_2 - \omega_0)t_2 + i(\omega_1 - \omega_0)t_3 \\ & - \frac{1}{T_2}(t_2 - t_3) - \frac{1}{T_1}(t_1 - t_2) - \frac{1}{T_2}(t - t_1)] \\ & - \exp[-i(\omega_2 - \omega_0)t_1 - i(\omega_1 - \omega_0)t_2 + i(\omega_1 - \omega_0)t_3 \\ & - \frac{1}{T_2}(t_2 - t_3) - \frac{1}{T_1}(t_1 - t_2) - \frac{1}{T_2}(t - t_1)] \quad (2.21) \end{aligned}$$

の2つの項だけ考えればよい。

ここまでの操作を式(2.9)の8つのすべての3次の摂動項について行えば、結局8つの項が残る。ここで ρ_1 の相互作用表示を元の表示 ρ に戻し、さらに

$$t_2 - t_3 = x_1, \quad t_1 - t_2 = x_2, \quad t - t_1 = x_3$$

と変数を変換し、初期時間を無限過去 $t_0 = -\infty$ にとると、 $\exp(-i\omega_2 t)$ と定数係数を省略して

$$\chi^{(3)} = -i \int_0^\infty dx_1 \int_0^\infty dx_2 \int_0^\infty dx_3 \sum_{N=1}^8 \Phi_N(x_1, x_2, x_3) \quad (2.22)$$

となる。この8つの項をそれぞれ書き下すと次のようになる。

$$\Phi_1 = \exp \left[i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

$$\Phi_2 = \exp \left[i(\omega_2 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_1)x_2 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

$$\Phi_3 = \exp \left[-i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_1)x_2 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

$$\Phi_4 = \exp \left[-i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

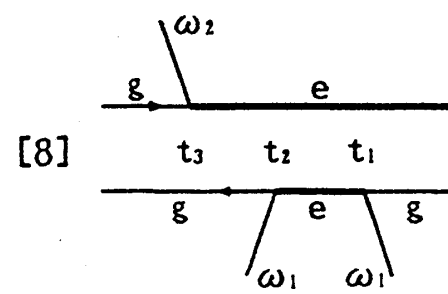
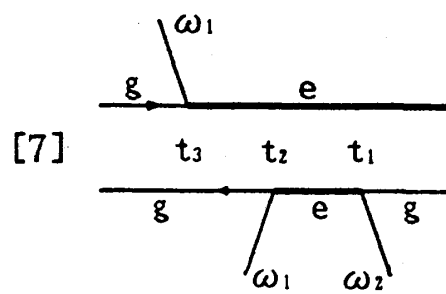
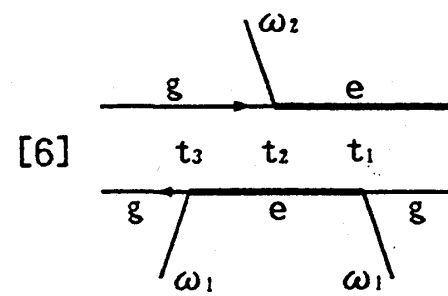
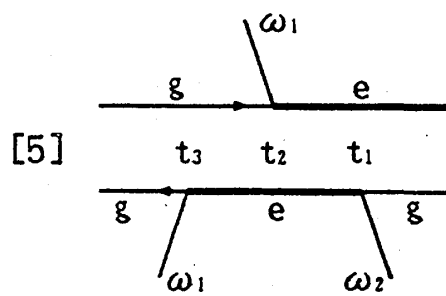
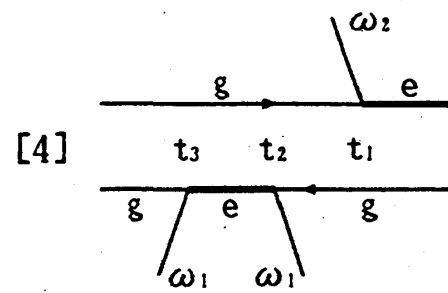
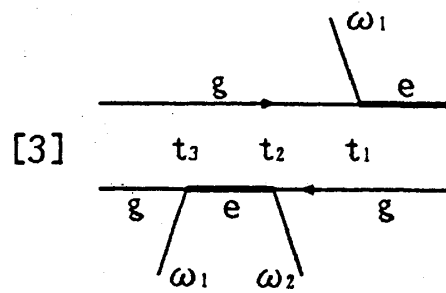
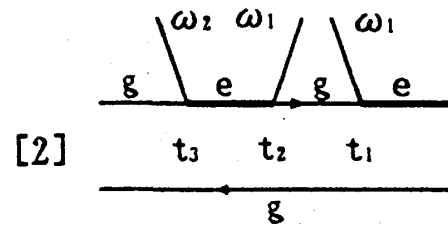
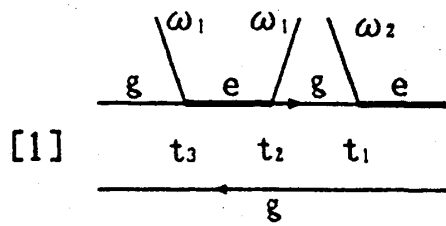
$$\Phi_5 = \exp \left[-i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_1}x_2 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

$$\Phi_6 = \exp \left[-i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_1)x_2 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_1}x_2 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

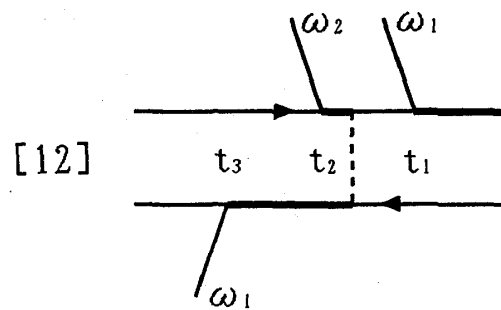
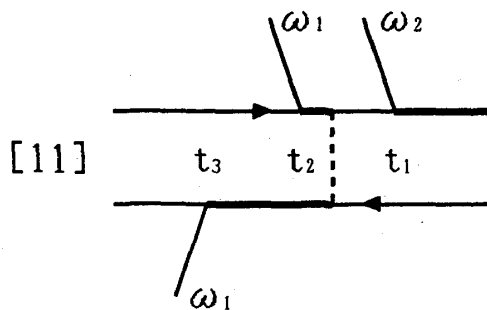
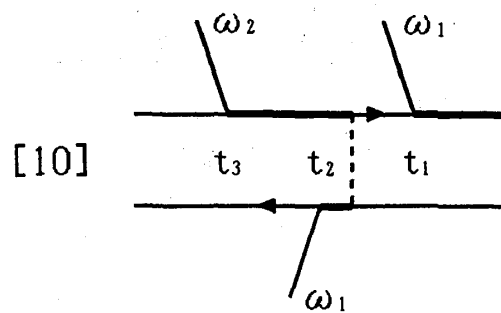
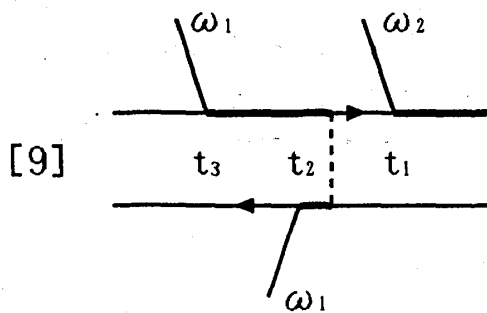
$$\Phi_7 = \exp \left[i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_1}x_2 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

$$\Phi_8 = \exp \left[i(\omega_2 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_1)x_2 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_1}x_2 - \frac{1}{T_2}x_3 \right]$$

これらをダイアグラムで書き表すと次のようになる。



ここで $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ は t_1 と t_2 の間(x_2)で基底状態のプロパゲーターを含むので、この x_2 で積分すると緩和の効果がないため発散してしまう。しかし、すでに萱沼によって議論されているように、誘導光学過程では励起状態から基底状態への自然放出の寄与を考えなくてはならない[5]。この寄与を考えに入れたダイアグラムは励起状態の自然放出による基底状態の再規格化を表す。この項は次のように4つあり、これを $\Phi_9 \sim \Phi_{12}$ で表す。



例として[9]のダイアグラムで表される Φ_9 を取り上げる。これを式で表すと

$$\chi_9 = \frac{1}{T_1} \int_0^\infty dx_1 \int_0^\infty dx_2 \int_0^{x_2} d\tau \int_0^\infty dx_3 \exp \left(i(\omega_1 - \omega_0)x_1 + i(\omega_2 - \omega_0)x_3 - \frac{1}{T_2}x_1 - \frac{1}{T_2}x_3 - \frac{1}{T_1}\tau \right) \quad (2.23)$$

となり、積分を行うと次のようになる。

$$\chi_9 = \chi_7 - \chi_1$$

このようにして[9]~[12]のダイアグラムの寄与は

$$\chi_9 = \chi_7 - \chi_1, \quad \chi_{10} = \chi_8 - \chi_2 \quad (2.24)$$

$$\chi_{11} = \chi_5 - \chi_4, \quad \chi_{12} = \chi_6 - \chi_3$$

と分解できる。したがって $\Phi_1 \sim \Phi_8$ にこれら $\Phi_9 \sim \Phi_{12}$ の寄与を加えると

$$\Phi = 2(\Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8) \quad (2.25)$$

となる。 χ は定数係数を省略すると

$$\chi = 2i \int_0^\infty dx_1 \int_0^\infty dx_2 \int_0^\infty dx_3 (\Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8) \quad (2.26)$$

となる。この積分を実行すると次のようになる。実験では周波数 ω_1 の光を入射して永続的ホールを開けた後、 ω_2 の光で掃引してホールを観測するので Φ_5, Φ_7 の項のみ考えればよい。

$$\begin{aligned} \chi_5 &= 2iT_1 \frac{1}{\omega_1 - \omega_0 - iT_2^{-1}} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \\ \chi_7 &= -2iT_1 \frac{1}{\omega_1 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \\ \chi &= \chi_5 + \chi_7 = -4 \frac{T_1}{T_2} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \end{aligned} \quad (2.27)$$

不均一広がりを考慮すると

$$\chi_{in} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi d\omega_0 = 4\pi T_1 \frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - 2iT_2^{-1}} \quad (2.28)$$

観測されるスペクトルは3次の非線形感受率の虚数部分によって表せられる。

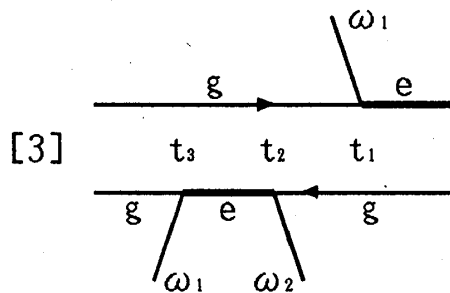
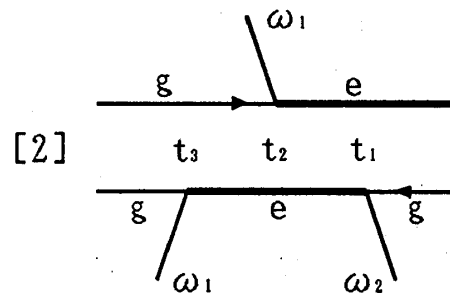
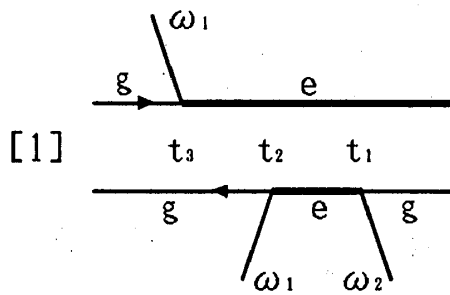
$$I(\omega_1, \omega_2) = \text{Im} \chi = \frac{T_1}{T_2} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_2)^2 + 4T_2^{-2}} \quad (2.29)$$

ここで定数係数は省略してある。

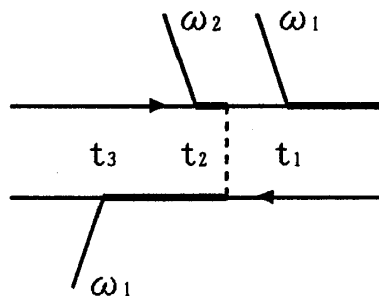
式(2.29)からわかるように誘導光学過程であるホールバーニングのスペクトルは位相緩和時間の逆数 $2T_2^{-1}$ の有限の幅をもっている。 T_2^{-1} の幅はこの物質の自然幅を表す。

2.8 自発レイリー散乱

ここでは自然放出という物理的理由により ω_1 の周波数の入射光に対して、 ω_2 の周波数の放出光を観測する。したがって周波数 ω_1 の光が入射し、その後 ω_2 の光が放出されるという過程を表す次の3つのダイアグラムのみ現れる。



ただし今度は基底状態の再規格化を考えてはならない。そうすると自然放出の効果を2重にとりいれてしまう。[3]を打ち消す



という項はない。

[1],[2]のダイアグラムの表す非線形感受率は誘導レイリー散乱のときの計算より

$$\chi_1 + \chi_2 = \frac{2T_1}{T_2} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \quad (2.30)$$

である。[3]のダイアグラムの表す非線形感受率は

$$\begin{aligned}
\chi_3 &= -i \frac{1}{\omega_1 - \omega_0 - iT_2^{-1}} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \int_0^\infty dx_2 \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)x_2] \\
&= -i \frac{1}{\omega_1 - \omega_0 - iT_2^{-1}} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^\infty dx_2 \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)x_2 - \delta x_2] \\
&= - \frac{1}{\omega_1 - \omega_0 - iT_2^{-1}} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - i\delta} \quad (2.31)
\end{aligned}$$

である。これらを合わせてまとめると

$$\begin{aligned}
\chi &= \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 \\
&= \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \frac{2T_1 - T_2}{T_2} + 1 - \frac{\omega_1 - \omega_0 + iT_2^{-1}}{\omega_1 - \omega_2 - i\delta} \right\} \\
&= \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \frac{2T_1}{T_2^*} - \frac{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1} + i\delta}{\omega_1 - \omega_2 - i\delta} \right\} \\
&= \frac{1}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \left\{ \frac{2T_1}{T_2^*} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - i\delta} \right\} \\
&= \frac{1}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \left\{ \frac{2T_1}{T_2^*} \frac{1}{\omega_2 - \omega_0 + iT_2^{-1}} - \pi \delta(\omega_1 - \omega_2) \right\} \quad (2.32)
\end{aligned}$$

となる。更に、不均一広がりを考慮にいて共鳴周波数 ω_0 を $(-\infty, \infty)$ の範囲で積分すると

$$\chi_{in} = i\pi^2 T_2 \delta(\omega_1 - \omega_2) - \pi \frac{2T_1}{T_2^*} \frac{T_2}{\omega_2 - \omega_1 + 2iT_2^{-1}} \quad (2.33)$$

となる。観測されるスペクトルは非線形感受率の虚数部分を取り、定数係数を省略して

$$I(\omega_1, \omega_2) = \pi T_2 \delta(\omega_1 - \omega_2) + \frac{T_1}{T_2^*} \frac{4}{(\omega_1 - \omega_2)^2 + 4T_2^{-2}} \quad (2.34)$$

となる。

式(2.34)でデルタ関数で表される部分はレイリー散乱の成分であり、ローレンツ型の部分はルミネッセンスの成分である。この式を周波数 $\omega_1 - \omega_2$ で $(-\infty, \infty)$ の範囲で積分することによりレイリー散乱とルミネッセンスの強度比は $2T_1/T_2^*$ と

なることがわかる。この式を $2T_1(\omega_1 - \omega_2)$ を横軸にとり、 $2T_1/T_2^*$ の値を変えてプロットしたのが図(2-1)である。この図においてデルタ関数の部分はガウシアンで近似し、装置幅の寄与を考えある程度幅を持たせてプロットしている。この図から明らかなように、 $2T_1/T_2^*$ の値が小さくなるにつれレイリー散乱の強度が増大し、ルミネッセンスの強度と幅は減小してゆくことがわかる。 $2T_1/T_2^*=0.1$ ではルミネッセンスの部分はほとんどみえなくなる。結局、ハイトラー実験というのは純位相緩和の寄与がない、つまり $T_2^*=\infty$ であるためルミネッセンスの成分がなくなりデルタ関数型のレイリー散乱の寄与のみが現れる場合だということがわかる。

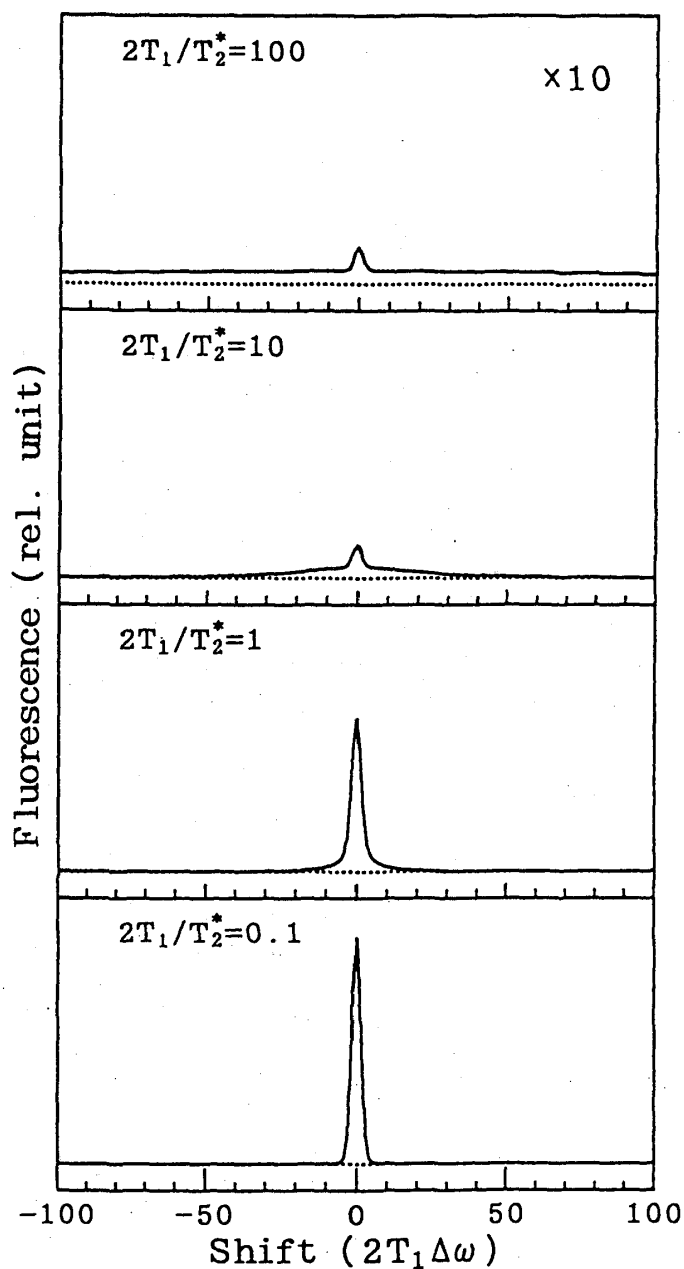
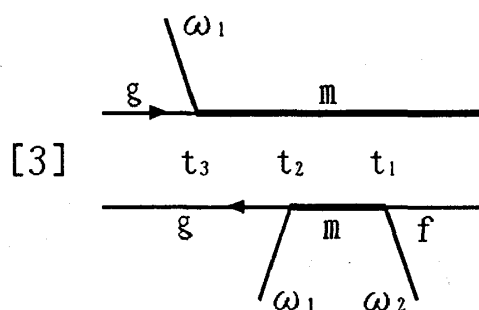
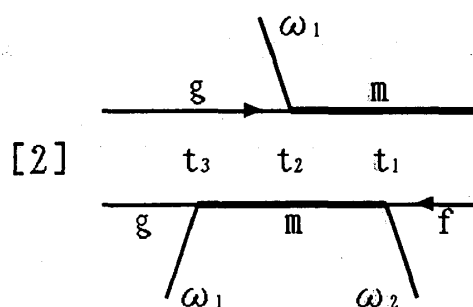
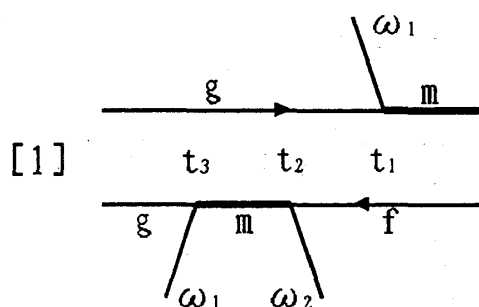
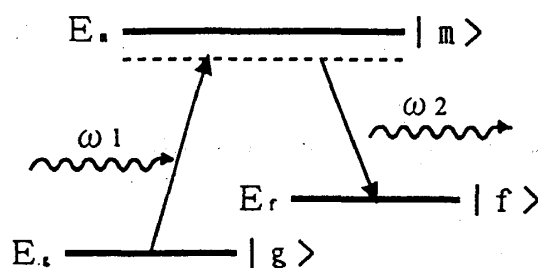


図 2-1 : 自発レイリー散乱スペクトルの示す T_1/T_2^* 依存性

2.9 ラマン散乱

ラマン散乱の場合、初期状態である基底状態と終状態が異なるので、結局 ω_1 の光を吸収した後、 ω_2 の光を放出するという過程のみ考えればよい。したがってラマン散乱においては、自然放出と誘導放出の間にスペクトルの差異は生じない。どちらの場合も次の3つのダイアグラムを考えればよい。



ここで緩和の過程は次のように取り入れる。

$$\frac{1}{T_{mg}} = \frac{1}{2} \frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_{mg}^*}, \quad \frac{1}{T_{fg}} = \frac{1}{2} \frac{1}{T_f} + \frac{1}{T_{fg}^*} \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{T_{mf}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_f} \right) + \frac{1}{T_{mf}^*} \quad (2.35)$$

ここで T_{ab} と T_{ab}^* はそれぞれ状態 $|a\rangle$ と状態 $|b\rangle$ の間の位相緩和時間と純位相緩和時間であり、 T_a は状態 $|a\rangle$ の蛍光寿命である。これらより[1]~[3]のダイアグラムの表す式は

$$\Phi_1 = \exp \left[-i(\omega_1 - \omega_{mg})x_1 - i(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fg})x_2 + i(\omega_2 - \omega_{mf})x_3 \right. \\ \left. - \frac{1}{T_{mg}}x_1 - \frac{1}{T_{fg}}x_2 - \frac{1}{T_{mf}}x_3 \right]$$

$$\Phi_2 = \exp \left[-i(\omega_1 - \omega_{mg})x_1 + i(\omega_2 - \omega_{mf})x_3 - \frac{1}{T_{mg}}x_1 - \frac{1}{T_m}x_2 - \frac{1}{T_{mf}}x_3 \right]$$

$$\Phi_3 = \exp \left[i(\omega_1 - \omega_{mg})x_1 + i(\omega_2 - \omega_{mf})x_3 - \frac{1}{T_{mg}}x_1 - \frac{1}{T_m}x_2 - \frac{1}{T_{mf}}x_3 \right]$$

となる。これを積分して3次の非線形感受率を求めると

$$\chi = \frac{1}{\omega_2 - \omega_{mf} + iT_{mf}^{-1}} \left\{ -\frac{1}{\omega_1 - \omega_{mg} - iT_{mg}^{-1}} \frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fg} - iT_{fg}^{-1}} \right. \\ \left. + \frac{2T_m}{T_{mg}} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_{mg})^2 + T_{mg}^{-2}} \right\} \quad (2.36)$$

となる。不均一広がりを考慮すると

$$\chi_{in} = \frac{\pi T_{mg}}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fg} - iT_{fg}^{-1}} \\ + \frac{2T_m}{T_{mg}} \frac{\pi T_{mg}}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fg} - i(2T_m^{-1} + T_{fg})} \quad (2.37)$$

となる。ここで緩和時間について次の関係をつかった。

$$\frac{1}{T_{mf}} = \frac{1}{T_{mg}} + \frac{1}{T_{fg}} \quad \left[\frac{1}{T_{mf}^*} = \frac{1}{T_{mg}^*} + \frac{1}{T_{fg}^*} \right] \quad (2.38)$$

この関係は基底状態 $|g\rangle$ に幅がないと考えると満たされる。
観測されるラマンスペクトルは虚数部分をとる

$$I(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{T_{fg}} \frac{1}{(\omega_{fg} - \omega_1 + \omega_2)^2 + T_{fg}^{-2}} \\ + \frac{2T_m}{T_{mg}} \frac{2T_{mg}^{-1} + T_{fg}^{-1}}{(\omega_{fg} - \omega_1 + \omega_2)^2 + (2T_{mg}^{-1} + T_{fg}^{-1})^2} \quad (2.39)$$

となる。

これは幅が T_{fg}^{-1} と $2T_{mg}^{-1} + T_{fg}^{-1}$ のローレンツ型のスペクトルが重なったもので

あり、幅の狭い方がラマン散乱、幅の広い方がルミネッセンスの寄与である。そしてこのラマン散乱とルミネッセンスの強度比は $2T_m/T_{mg}^*$ となる。これは自発レイリー散乱のハイトラ実験の場合と同じように $2T_m/T_{mg}^*$ の値が小さくなるにつれ、幅の広い方のスペクトルの強度が減少してゆき、純位相緩和の寄与がない $T_{mg}^* = \infty$ の T_l limited case では幅の狭いラマン散乱のスペクトルのみ現れる。ただし式(2.39)からわかるように、レイリー散乱の場合と異なり、ラマン散乱スペクトルはある程度幅を持っている。

第3章 実験

3.1 実験配置

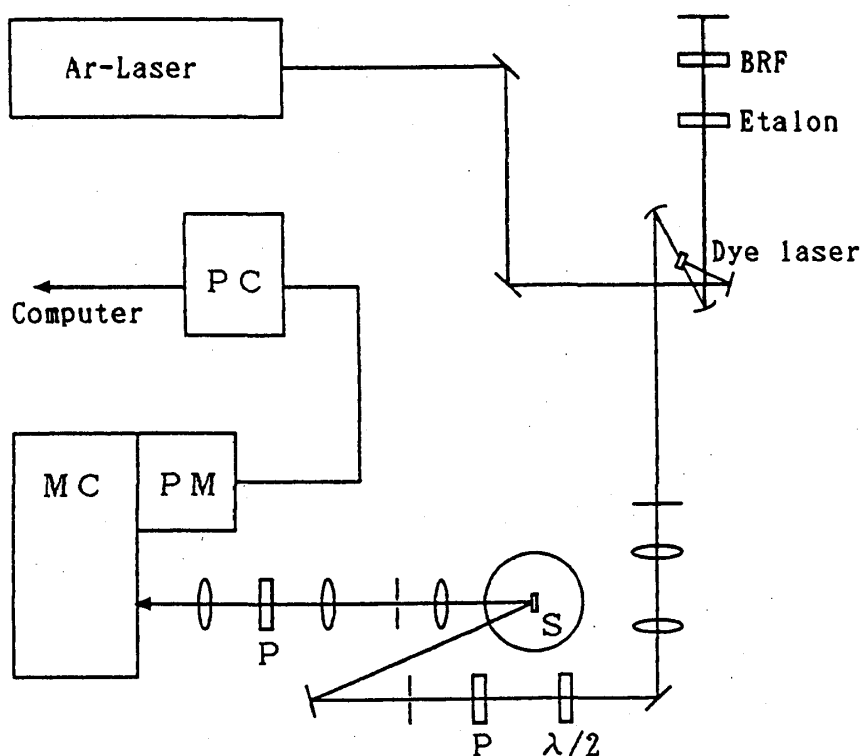
FLNの実験における実験配置を図(3-1)に示す。励起レーザーとしてはArイオンレーザーで励起されたRhodemin6Gの色素レーザーを用いた。ArイオンレーザーはCoherent社のInnova307で、色素レーザーは自家製のものを使用している。色素レーザーのキャビティ内に複屈折フィルターとエタロンを挿入し、波長可変で非常に単色性のよいレーザー光を得た。このレーザー光のスペクトル幅は 0.02cm^{-1} 程度になっている。このレーザー光でクライオスタット内のサンプルを照射するのであるが、クライオスタットのウインドウからの散乱光は非常に大きいのでピンホールを用いてレーザーのスポットを小さくし、さらにレーザーの照射方向とクライオスタットの置き方を工夫して分光器にこれら余計な反射・散乱光が入らないようにした。 $\lambda/2$ 板と偏光フィルターは後に述べる偏光を使った測定のためのものである。使用した分光器はJOVINYON社のSPECTRALINK-RAMANOR U1000である。この分光器は縦偏光に対して感度がよいので、あらかじめ縦偏光のレーザー光を横偏光にしてからサンプルに入射し、蛍光は縦方向の偏光フィルターを通してから分光器に入射するようにしている。また図(3-1)は色素レーザーの共振器の部分だけ横から見た図になっており、実際はプリースター角にしたDye-jetによりレーザー光は縦方向に偏光している。クライオスタットはOxfordのCF1204、温度コントローラーも同社のITC4である。サンプルはこのクライオスタット内でヘリウムガスのフローにより冷却されている。ヘリウムガスの流量は手で調節し、温度コントローラーと合わせて目的の温度で 0.1K 程度の変動内でコントロール可能である。分光器の出口に据え付けられた光電子増倍管はラマン散乱測定用のもので浜松ホトニクス社のR943-02である。この信号をフォトンカウンターSR400でカウントした後コンピューターにとりこむ。これらの測定によるダークカウントは 10cps 以下と極めて小さい。

ホールバーニング分光とラマン散乱の実験も共鳴蛍光の実験と同じ配置で行った。ただし、この場合はレーザー光の偏光を変換するような偏光を使った測定のための操作はおこなっていない。ホールバーニング分光は低温においてレーザー光をクライオスタット内のサンプルに当て永続的ホールをあけた後、タングステンランプの白色光により吸収を取りそのホールを観測した。

3.2 偏光を使った測定

我々はFLNの実験において入射レーザー光と同じ波長に現れるレイリー散乱を観測するので、蛍光と入射レーザー光のサンプル表面からの散乱光を分離し、蛍光のみを観測することが重要となる。これを行うために我々は偏光を使った測定分を行った。一般に非晶質系では分子の配向が一定でないため蛍光は入射光の偏光

を解消して放出されるのに対して、散乱光は入射光の偏光を保ったまま放出される。したがって入射光の偏光に対して垂直な偏光フィルターを通してからサンプルからの放出光を受けることにより、サンプル表面からの散乱光を除去できる。このため我々は $\lambda/2$ 板と偏光フィルターを用いて縦偏光の色素レーザー光を横偏光に変換し、サンプルからの放出光は縦偏光のフィルターを通してから観測した。ここで縦偏光の入射レーザー光をわざわざ横偏光に変換したのは、分光器が縦偏光に対して感度がよいから、縦偏光の放出光を観測するようにするためである。



BRF : Birefringent Filter

$\lambda/2$: $\lambda/2$ Plate

P : Polarizer S : Sample in Cryostat

MC : Monochromator PM : Photomultiplier

PC : Photon Counter

図 3-1 : FLN実験における実験配置図

3.3 試料

3.3.1 J 会合体

ある種のシアニン系色素の水溶液は濃度を非常に大きくするとモノマー分子の吸収帯の低エネルギー側に新しい吸収帯が現れる。この吸収帯は色素分子の会合体の吸収であり、Jelley[6]とScheibe[7]によって発見された。これは発見者であるJelleyの名をとってJ-バンドと呼ばれている。そしてこの会合体をJ会合体と呼ぶ。ScheibeはJ会合体の溶液の流れにおける吸収スペクトルを取り、J-バンドが流れの方向にそって分極していることから、J会合体が1次元構造をしていることを示した[8]。J会合体では、特定の分子の光学的励起は分子間の相互作用により他の分子に飛び移る。すなわち分子の励起は非局在化する。そのため不均一な広がりや平均化され、非常に狭い吸収スペクトルを示すようになる。この分子間の相互作用としては双極子間相互作用などが考えられる。このような色素分子の会合体は写真感光材料として重要な役割を果たしている。またJ会合体を構成する個々の分子の遷移双極子は分子間の相互作用により同じ方向を向き、結局一つの巨大な遷移双極子のような働きをする。そのためJ会合体は非常に大きな光学的非線形性を示し、光機能性材料として注目されている。特に超放射の効果は、光論理回路素材への応用が考えられるため、様々な研究者によって研究されている。

J会合体の最も簡単なモデルとしてN個の独立な2準位分子が直線的かつ完全に規則的に会合している場合を考える。ここでフォノンは無視し、状態は1-エキシトン状態に限定する。そして、隣どうしの分子間にのみ相互作用が働くとする。このような系はフレンケル=エキシトンのハミルトニアンで表される。

$$H = \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle \langle n| + J \sum_{n=1}^N (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|) \quad (3.1)$$

ここで $|n\rangle$ は分子 n ($n=1, \dots, N$) だけが励起し、他の分子は基底状態にある状態を表す。 E_n は n 番目の分子の励起エネルギーであり、 J は分子間相互作用である。これ以後、分子の励起エネルギーは平均の励起エネルギー E で置き換える。このハミルトニアンを解くと、状態 j の固有関数とエネルギーは

$$|\Psi_j\rangle = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{\pi j n}{N+1}\right) |n\rangle \quad (3.2)$$

$$E_j = -2J \cos\left(\frac{\pi j}{N+1}\right) \quad (3.3)$$

となる[9]。

この固有関数から振動子強度は

$$\begin{aligned}
 (\mu_j)^2 &= \left(\frac{2\mu_{\text{mon}}^2}{N+1} \right) \cot^2 \left\{ \frac{\pi j}{2(N+1)} \right\} & j = \text{odd} \\
 &= 0 & j = \text{even}
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

となる。ここで、各分子の振動子強度は一定で μ_{mon} であるとした。これから $j=1$ 状態が全体の振動子強度のほとんど ($N \gg 1$ で 81% まで) を占め、遷移エネルギーは N が大きいとき $E = E - 2J$ となり $J > 0$ のときモノマーの低エネルギー側に J 会合体の吸収帯が現れることがわかる。またエネルギー固有値の式からわかるように $J > 0$ の場合、 $j=1$ の状態はエキシトンバンドの底に位置する。以上のことから基底状態の電子のほとんどは $j=1$ の状態のエキシトンバンドの底の準位に遷移するので、これらの 2 準位系として考えることができる。また、フォノンによる振動準位を入れたフレンケル=エキシトンのハミルトニアン の計算から、 J 会合体中の N 個の分子にわたって電子的励起が非局在しているとき、エキシトン状態から基底状態の振動準位への振動子強度は基底状態への振動子強度の N^{-1} 倍となる。したがって、励起状態からの蛍光のほとんどは基底状態へのものであり、基底状態の振動準位への蛍光はほとんど現れない。

遷移双極子の式から N が大きいとき

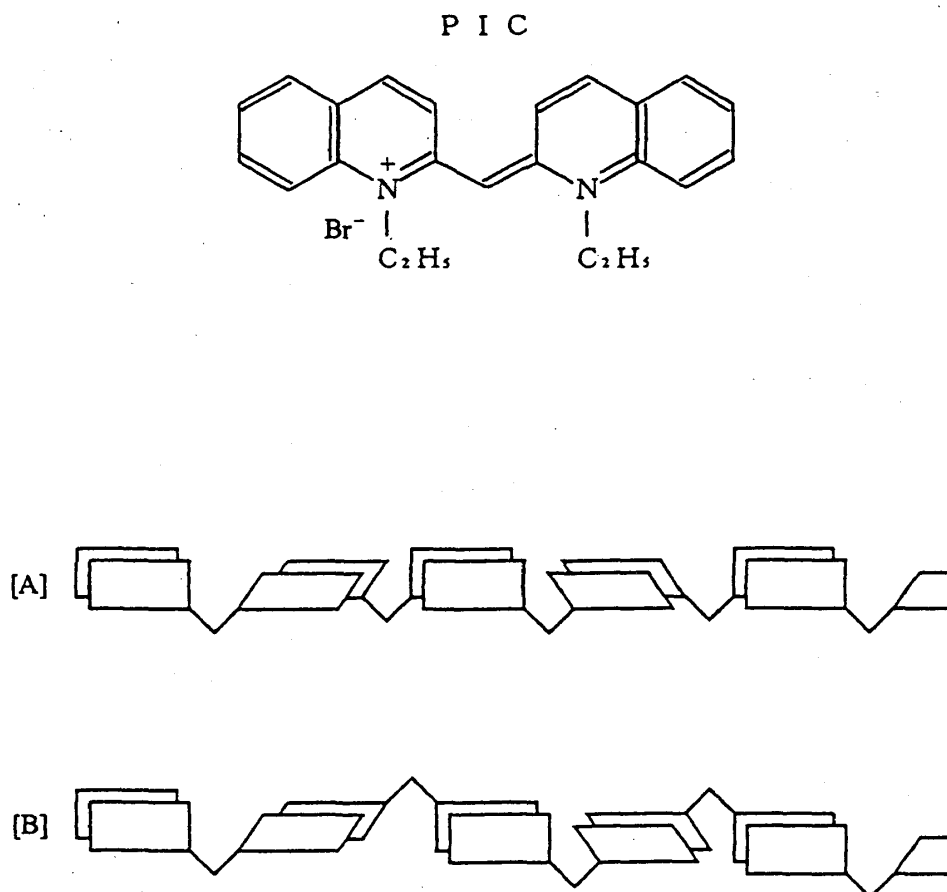
$$\begin{aligned}
 \mu_1 &= \mu_{\text{mon}} \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cot \left\{ \frac{\pi}{2(N+1)} \right\} \\
 &\sim \mu_{\text{mon}} \sqrt{\frac{2}{N+1}} \frac{2(N+1)}{\pi} = \mu_{\text{mon}} \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{N+1} \\
 &\sim \sqrt{N} \mu_{\text{mon}}
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

となり N 個の分子の会合した J 会合体では遷移双極子はモノマーのほぼ $N^{1/2}$ 倍になることがわかる。これが J 会合体が大きな非線形性を示す要因である。蛍光寿命は振動子強度の逆数、つまり $(\mu^2)^{-1}$ に比例するので、 N 個の分子の会合した J 会合体の蛍光寿命はモノマーの N^{-1} 倍となる。これが J 会合体の蛍光寿命が短い理由である。

3.3.2 試料

我々が共鳴蛍光の実験を行うのに使用した J 会合体は pseudo-isocyanine bromide (1,1'-diethyl-2,2'-cyanine bromide) である。これ以降、これを PIC-Br と略記する。この試料は H. Fidler らのグループによって緩和のパラメーターなどについて様々な研究がなされている [10]。PIC-Br の分子の構造式と J 会合体の構造として考えられる 1 つの例を図 (3-2) に示す。PIC-Br の分子の構造は荒っぽく言えば、お互いがある角度をなす二つの平面からなっている。この J 会合体の構造は分子が分子の長さの半分ずつずれて 2 重の列になっていると考えられている。そして分子の結合の仕方としては図のように手前の列の分子と後ろの列の分子が同

じ向きで結合している場合と、反対向きに結合している 2 つの場合があると考えられている。しかし J 会合体の構造としては様々なものが考えられており、どれが実際の会合体の構造かはまだはっきりしていない。この PIC-Br をエチレングリコールと水を 1:1 で混ぜたもの (1:1 EGW) に溶かし $[11]4 \times 10^{-3}$ M の溶液にして使用した。ここで溶媒として (1:1 EGW) を用いたのは、この溶媒が低温において比較的透明に凍るためである。室温において、この溶液中の PIC-Br はモノマーの状態にあるが 200 K 以下の温度では J 会合体とモノマーの平衡状態にある。この溶液を厚さ $60 \mu\text{m}$ のセルに入れ、ヘリウムガスのフロー式のクライオスタット内で冷却し実験を行った。実験で使ったサンプルセルは、2 枚のカバーガラスを適当な厚さの紙をスペーサーにして張り合わせて自作したものである。この溶液は 200 K から 150 K の間で凍り始め、我々が実験を行った 150 K 以下の温度では凍り付いたガラス状態にある。



J 会合体の模式図

図 3-2 : PIC-Br の構造式と J 会合体の構造の模式図

3.3.3 PIC-BrのJ会合体の吸収スペクトル

図(3-3)に室温と5 KにおけるPIC-Brの吸収スペクトルを示す。570nmと576nmのところにJ会合体の吸収ピークが2つ現れる。これからこの2つの吸収帯の短波長側の方をブルーサイト、長波長側の方をレッドサイトと呼ぶ。PIC-BrのJ会合体に2つの吸収ピークがあるのは、ブルーサイトとレッドサイトの相対強度はサンプルの冷却速度に依存して変化するので、PIC-BrのJ会合体には異なる2つの構造があるためだと考えられている。また冷却速度が遅いほどレッドサイトの相対強度が増加する。ここで532nmと495nmに現れる幅の広いピークもJ会合体によるものである。

また図(3-4)からPIC-BrのJ会合体の吸収スペクトルは温度の上昇とともに長波長側へとシフトしてゆくことがわかる。図(3-5)は5Kにおける吸収スペクトルをもとに150Kまでの各温度におけるレッドシフトをプロットしたものである。このレッドシフトは温度の上昇とともに活性化したフォノンによるエキシトン散乱の影響であることが示されている[12]。

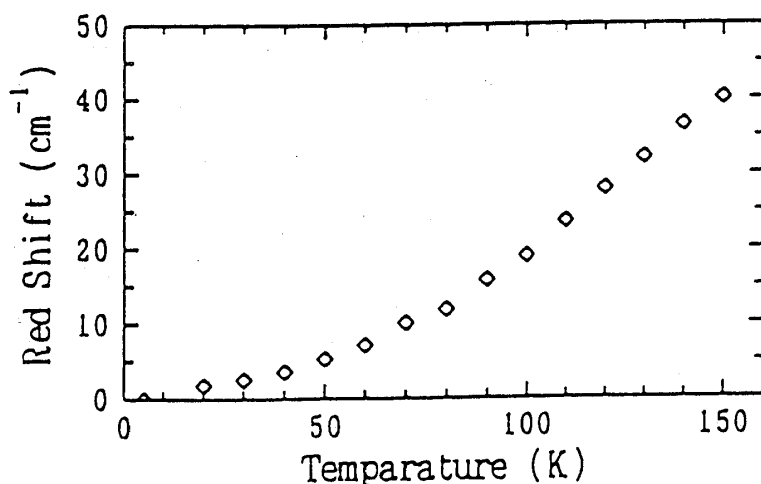


図 3-5 : PIC-BrのJバンドのレッドサイトのピーク波長の温度依存性

図(3-6)にPIC-BrのJバンドにおける5K~150Kまでの吸収スペクトルと非共鳴の蛍光スペクトルを示す。ここで励起光の波長は514.5nmである。この図から5K~150Kにわたって蛍光スペクトルにほとんどストークスシフトがないということがわかる。これから次の2つのことがわかる。ひとつはPIC-BrのJ会合体においてはエキシトンとフォノンの相互作用が非常に弱いということである。これはPIC-BrのJ会合体において純位相緩和時間が比較的長いことを裏付けている。もうひとつは3.3.1章で述べたように、会合体において励起状態から基底状態の振動準位への振動子強度は基底状態へのそれに比べ非常に小さいため、励起状態から基底状態の振動準位への遷移はほとんど起こらないということである。

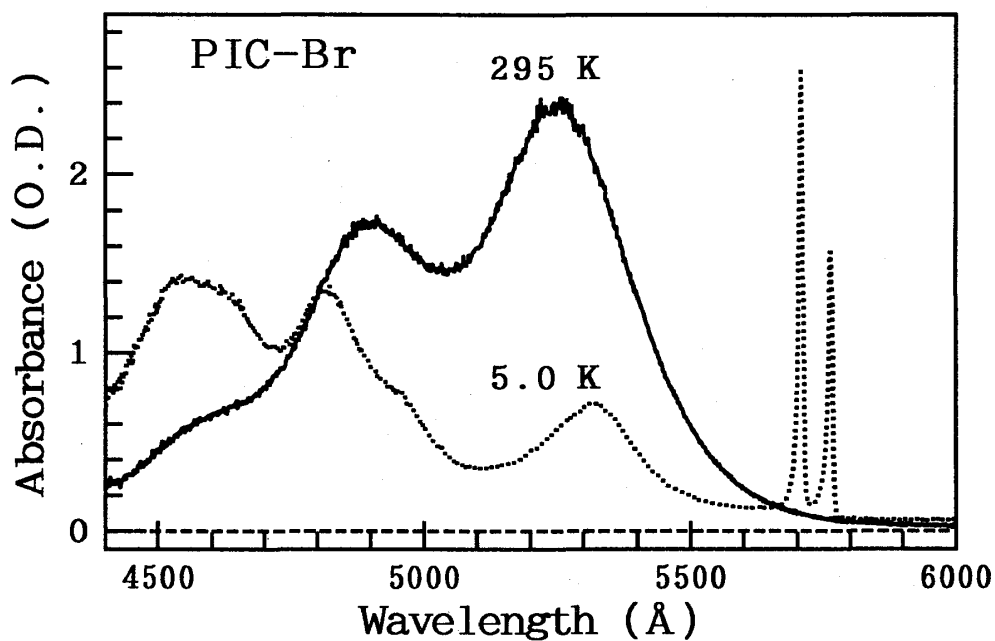


図 3-3 : 5.0Kと295KにおけるPIC-Brの吸収スペクトル

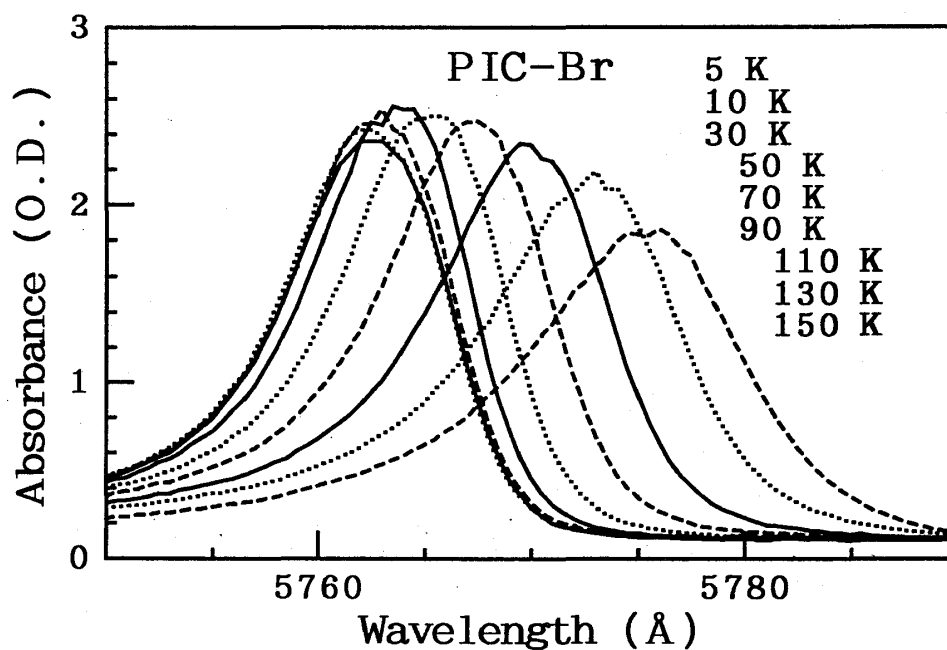


図 3-4 : 5Kから150KにわたるPIC-BrのJバンドのレッドサイトの吸収スペクトル

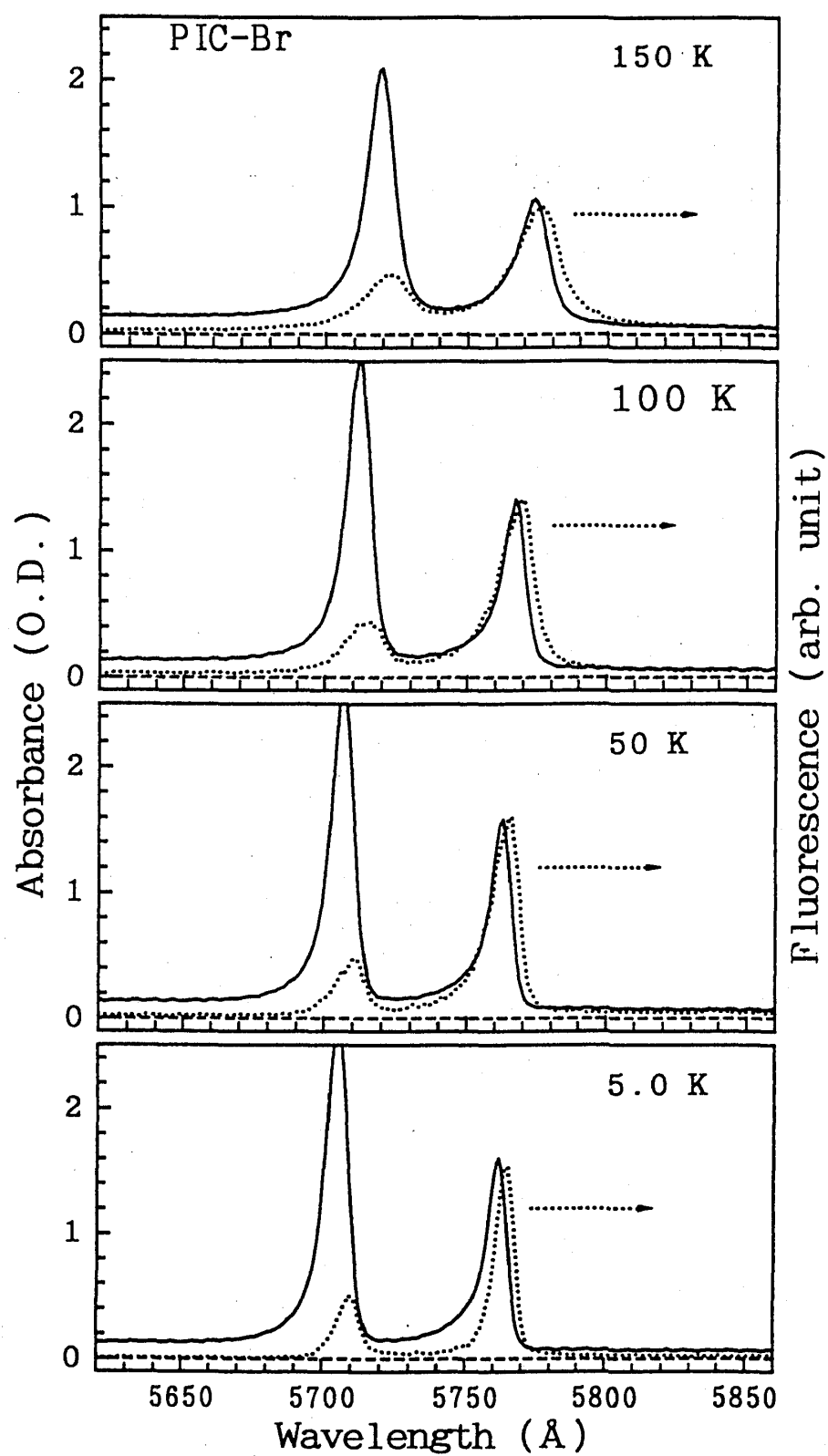


図 3-6 : 5Kから150KにわたるPIC-BrのJバンドの吸収及び蛍光スペクトル

3.3.4 PIC-BrのJ 会合体におけるUrbach rule

我々はPIC-BrのJ 会合体におけるエキシトン=フォノンの結合の強さを調べるために、これにUrbach ruleを適用した。Urbachの式は

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(-\frac{\sigma(E_0 - E)}{kT}\right) \quad (3.6)$$

で表される。ここで κ は吸収係数であり、 κ_0 はそれぞれの温度においてこの式を吸収スペクトルにフィッティングさせたときに収束する点の吸収係数である。 E_0 もこの収束点におけるフォトンエネルギーである。このフィッティングさせた図を図(3-7)に示す。これから求まるそれぞれの温度におけるsteepness parameter σ の変化を図(3-8)に示す。さらにこの σ からフォノンの有効エネルギー $\hbar\omega$ と σ の温度に依存しない成分 σ' が次の式より求まる。

$$\sigma = \sigma' F, \quad F = \left(\frac{2kT}{\hbar\omega}\right) \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (3.7)$$

この式により求まった σ' と $\hbar\omega$ は

$$\sigma' = 11.2, \quad \hbar\omega = 113$$

である。図(3-8)の実線で表された曲線はこの σ' と $\hbar\omega$ の値を使って式(3.7)をプロットしたものである。これらの値からエキシトン=フォノンのカップリング定数 g は

$$g = \frac{S}{\sigma'} \quad (3.8)$$

より求まる。ここで S はsteepness indexである。この S の値は豊沢らにより、2次元系に対しては1.24、3次元系に対しては1.50という値になることが確かめられている[13]。この値を使うと g は0.1程度の値となる。 g が1より小さいとエキシトン=フォノンの結合が小さいとされており、このことからPIC-BrのJ 会合体においてはエキシトン=フォノンの結合が非常に弱いということがわかる。これは、図(3-6)に示されている、吸収と非共鳴蛍光のストークスシフトが小さいという実験結果と一致する。またフォノンの有効エネルギーは 113cm^{-1} だが、図(4-6)のラマン散乱スペクトルでは 170cm^{-1} の所のピークがそれに最も近いピークである。

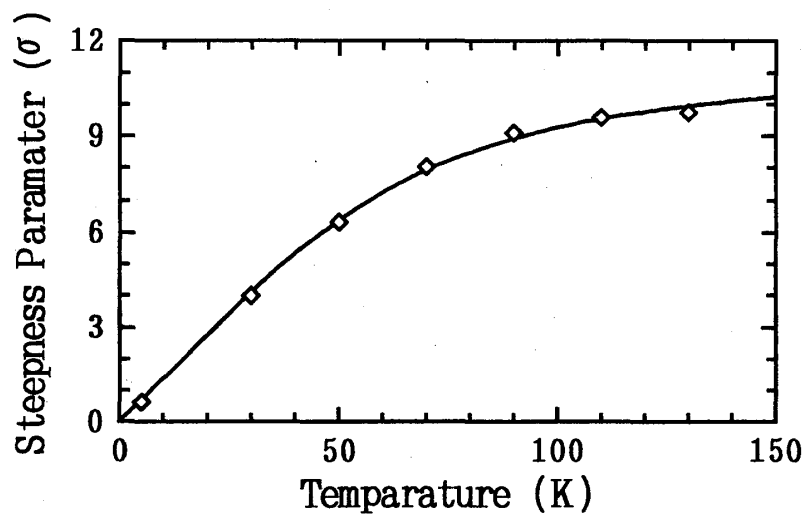


図 3-8 : Steepness Paramater σ の温度依存性。実線で表された曲線は式(3.7)をフィッティングさせたものである

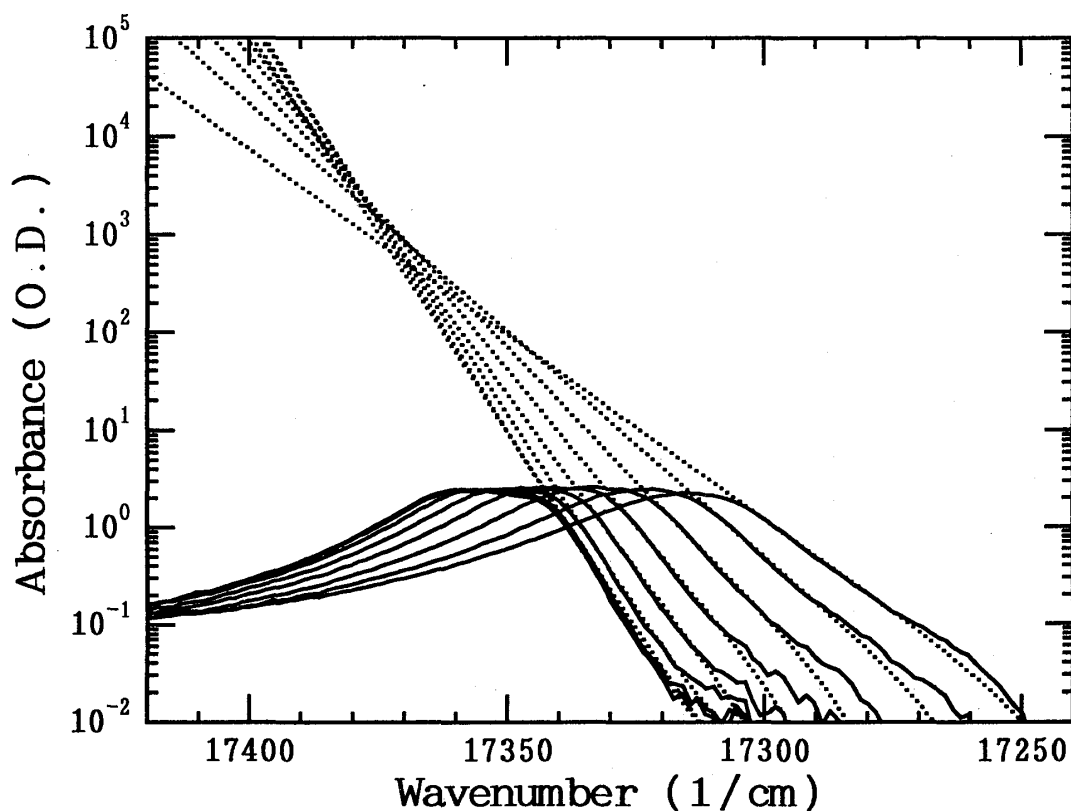


図 3-7 : 5Kから130KにわたるPIC-BrのJバンドのレッドサイトの吸収スペクトルとそれに対するUrbachの式(3.6)のフィッティング

第 4 章 実験結果と考察

4.1 共鳴蛍光実験

PIC-Brの5Kから150KまでのFLNスペクトルを図4-1(a)に示す。PIC-BrのJ会合体の吸収スペクトルは温度が下がるにつれ短波長側へシフトしてゆく。このため我々は共鳴蛍光の実験の際、温度を変えるとともに、励起レーザーの波長も変え、常にJ会合体のレッドサイトの低エネルギー側の $O.D. = 1$ の所を励起するようにした。また常に $O.D. = 1$ の所を励起しているのでFLNスペクトルにおいて再吸収の影響は考えなくてもよい。この実験の際、サンプルに永続的ホールがあかないよう励起レーザーの強度は 100nW ($2\mu\text{W}/\text{cm}^2$) 程度にしてある。この図からわかるように、温度が下がるにつれレーリ-散乱の寄与である励起波長と同じ波長に現れるデルタ関数型の鋭いピークの強度が増し、ルミネッセンスの寄与であるその周りの広い幅をもつローレンツ型のテールの部分はなくなっていく。そして4.5Kにおいてはテールは完全になくなり、自発レーリ-散乱スペクトルのデルタ関数の部分の寄与である励起波長での鋭いピークのみになる。この変化は図(2.1)の $2T_1/T_2^*$ の値を変えた理論式の示すスペクトルの変化と同じ変化を示している。このことは 4.5KにおいてPIC-BrのJ会合体の緩和の状態が $2T_1/T_2^*$ の非常に小さい T_1 リミットケースになっているということを示している。ここでサンプル表面からの散乱による迷光の寄与は、150KにおけるFLNスペクトルのピークのカウントから30カウント以下に抑えられていることがわかる。このときFLNスペクトルのデルタ関数の部分の寄与であるピークの幅は分光器の分解能で決まる。この場合、分光器のスリット幅は $20\mu\text{m}$ で分解能は 0.4cm^{-1} となっている。

4.6KにおいてPIC-BrのJ会合体のレッドサイトにわたってFLNスペクトルを観測した。そのスペクトルを図(4-2)に示す。このFLNスペクトルは再吸収の影響を考えて吸収係数によって補正してある。 $O.D. = A$ のところで観測される蛍光の強度は

$$I_s = \frac{1}{A} \alpha_0 I_0 (1 - 10^{-2A}) \quad (4.1)$$

である。ここで α_0 は量子効率、 I_0 は入射光の強度、 I_s は観測される蛍光スペクトルの強度である。FLNスペクトルの強度は非共鳴の蛍光スペクトルの強度と大体重なっている。どの箇所のFLNスペクトルもデルタ関数型をしていて、ルミネッセンスを表すローレンツ型のテールが現れるような変化のあるものはなかった。このことはレッドサイトの範囲内で T_1, T_2^* の値に大きな変化はないということを示す。吸収のないところで見られるピークはサンプル表面などからの散乱光だと考えられる。

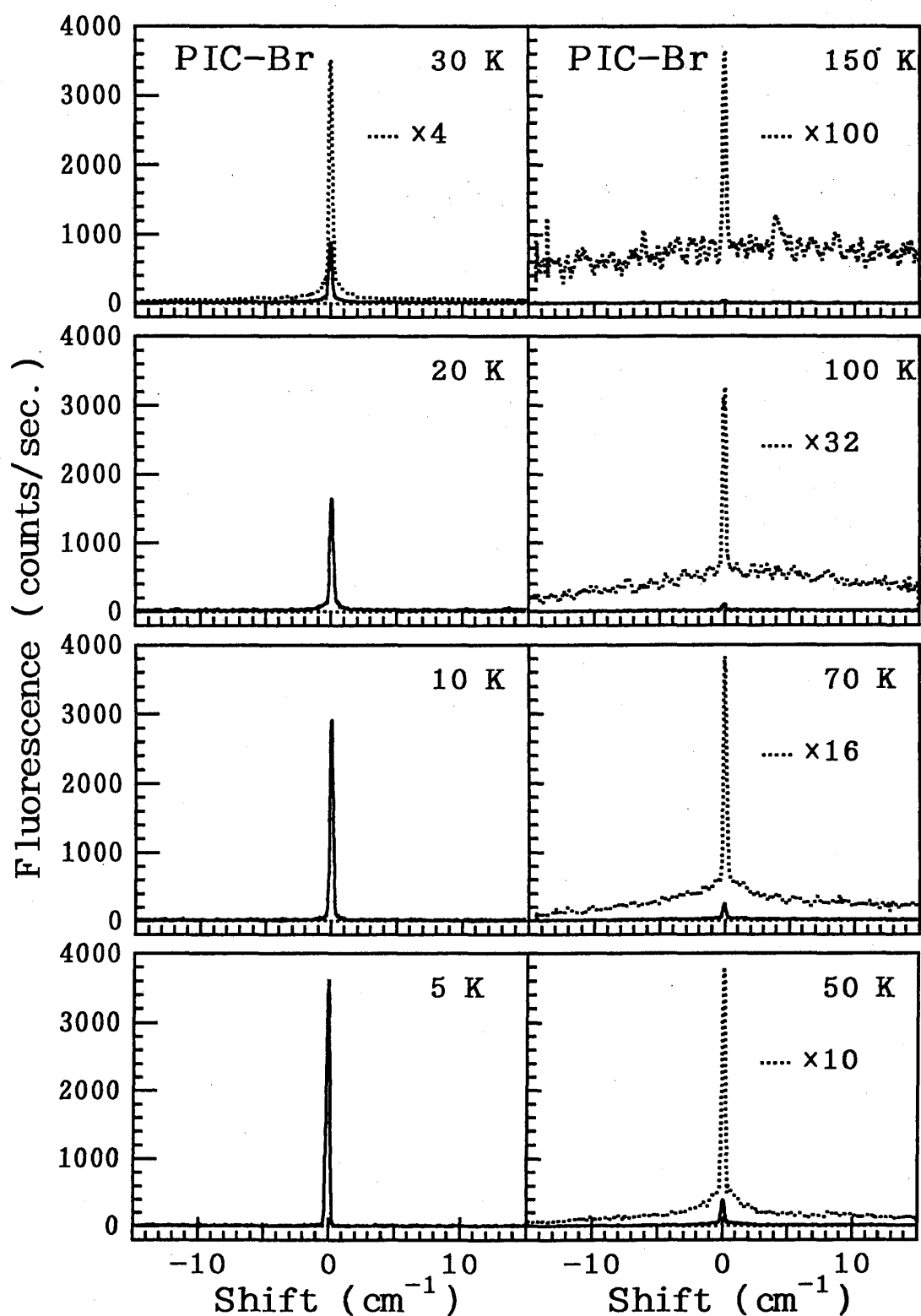


図 4-1(a) : 5Kから150KにわたるPIC-BrのJバンドのレッドサイトのFLNスペクトル

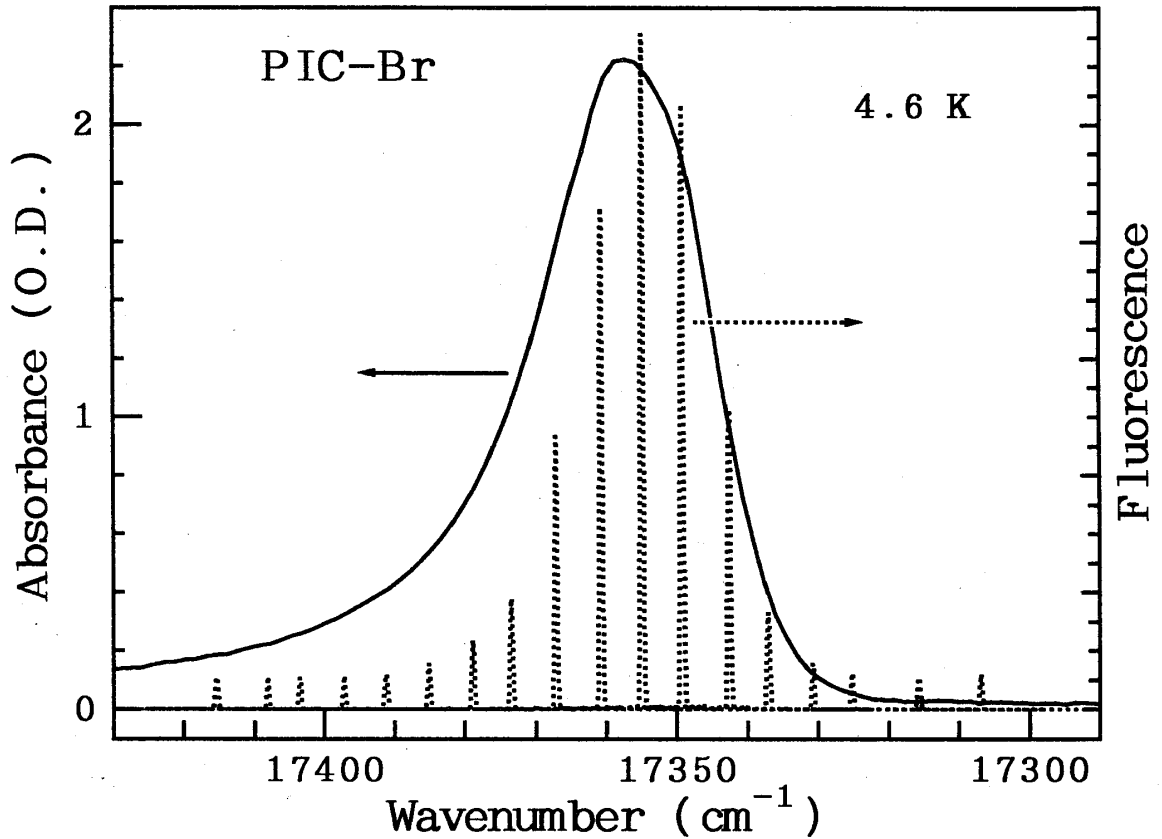


図4-2 : 4.6KにおけるPIC-BrのJバンドのレッドサイトにわたるFLNスペクトルの変化

4.2 ホールバーニング分光

我々は誘導光学過程の観測としてホールバーニング分光を行った。図(4-3)に4.5Kにおけるホールスペクトルと共鳴蛍光スペクトルを示す。このホールバーニング分光におけるポンプ光の強度は $1.7\mu\text{W}$ ($35\mu\text{W}/\text{cm}^2$)であり、照射時間は420 sである。このポンプレーザーで永続的ホールをあけた後、タングステンランプで吸収を取りホールを観測した。ここでホールスペクトルは光の照射量とともに幅が広がるので、ホールが開き始めてすぐのホールを観測した。このときホールのスペクトル幅より高い分解能で測定するために、分光器のスリットは $10\mu\text{m}$ まで狭めている。このとき分光器の分解能は 0.2cm^{-1} 程度となっている。図(4-4)で比較のために載せた共鳴蛍光スペクトルもこの分解能で観測したものである。この図から4.5Kにおいてホールは約 0.6cm^{-1} の幅をもっていることがわかる。このことから4.5KにおいてPIC-BrのJ会合体は有限の自然幅を持つにもかかわらず、その共鳴蛍光スペクトルはそれより幅の狭い鋭いピークを示していることがわかる。

図(4-4)はホールバーニングスペクトルの温度変化である。これは2本のレーザーを使いpump probe分光で観測したものである。これにより過渡的ホールを観測し T_1 の値を求めようと試みた。しかし4.6Kで吸収測定による場合と同じ 0.6cm^{-1} の幅を持ったホールが観測されるだけで T_1 の幅を持つホールは観測されなかった。したがって T_1 を観測するにはパルスレーザーによる実験が必要である。

温度 (K)	ホールの半値幅 (cm^{-1})
4.6	0.64
14.7	0.77
24.5	0.89
34.5	1.25

表 4-1 : PIC-BrのJバンドのレッドサイトにおけるホールスペクトルの半値幅の温度依存性

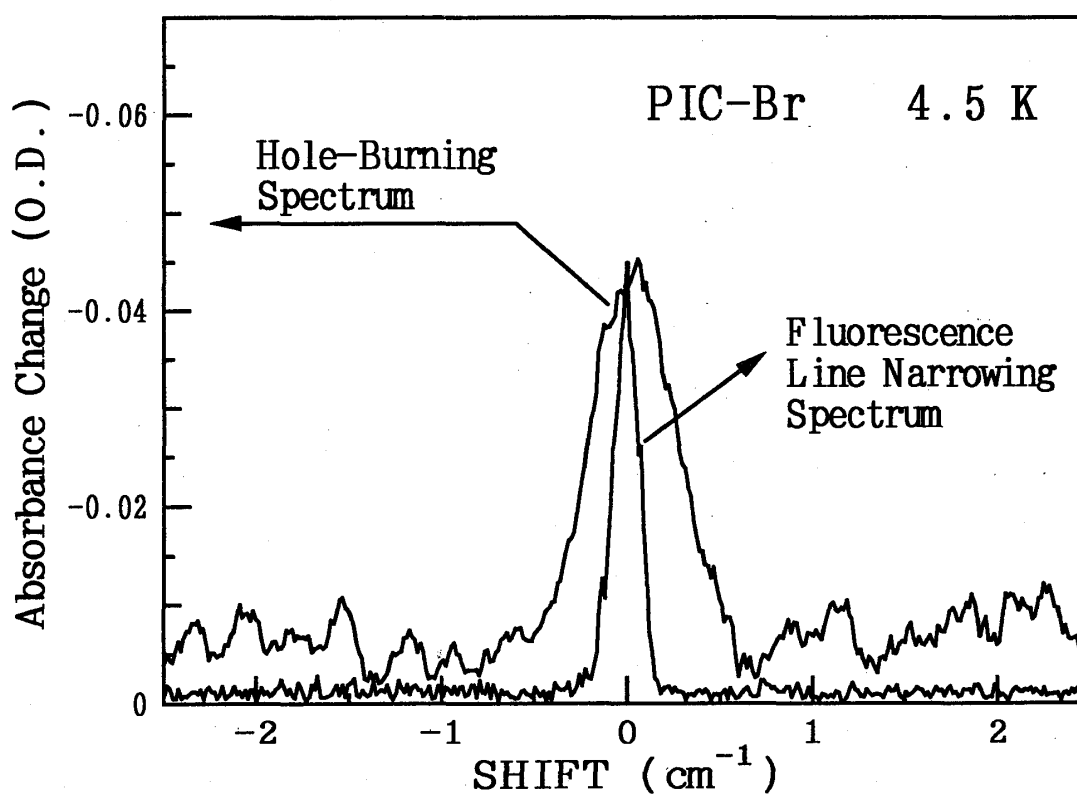


図 4-3 : 4.5KでのPIC-BrのJバンドのレッドサイトにおけるホールスペクトル及びFLNスペクトル

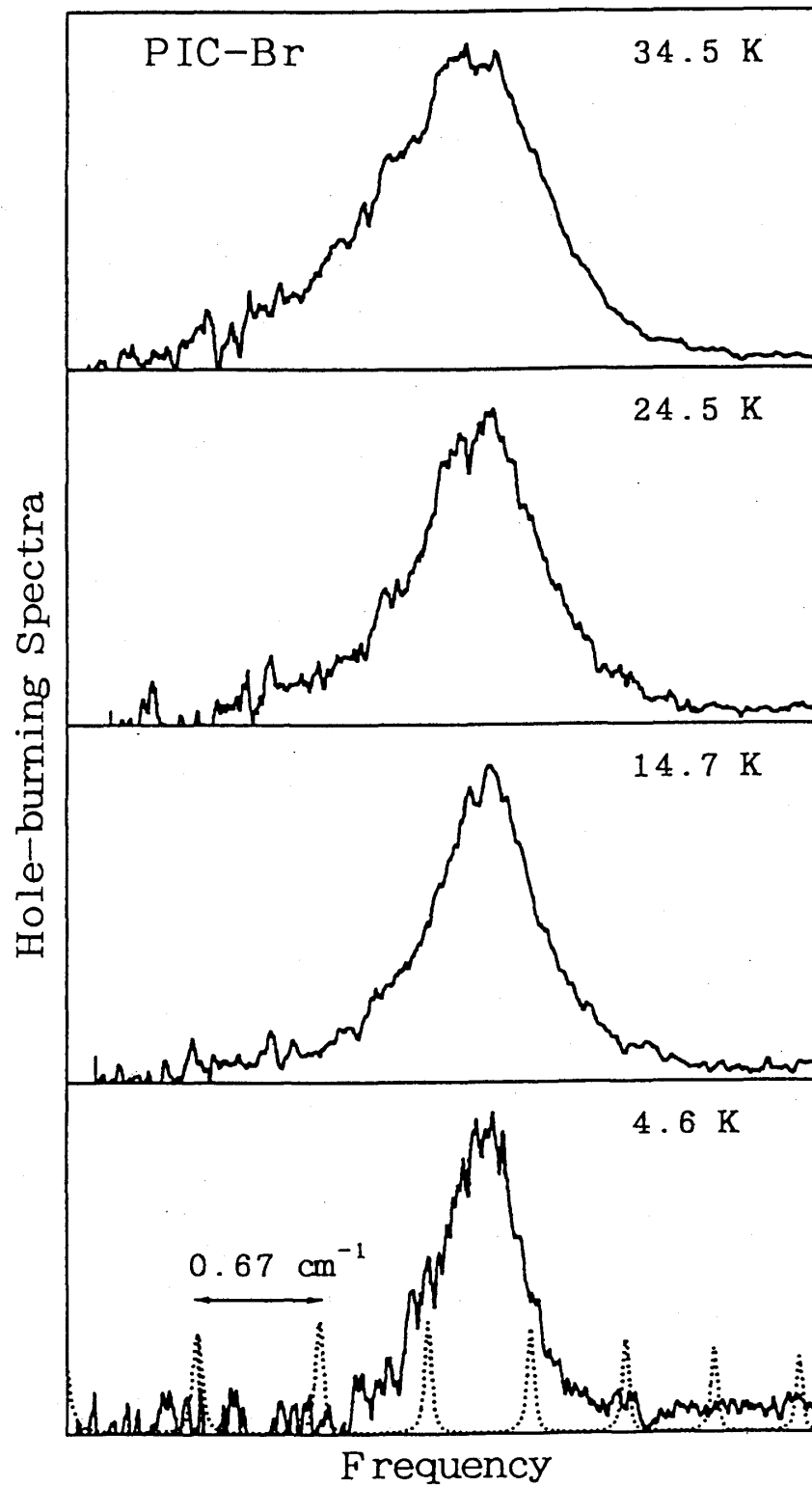


図 4-4 : 4.6Kから34.5KにわたるPIC-BrのJバンドのレッドサイトにおけるホールスペクトル

4.3 ラマン散乱

図(4-5)に4.5Kから90Kまでのラマン散乱スペクトルを示す。更にこの図の中の矢印で示したラマンピークの周りを拡大して4.5Kから90Kまでの温度変化を示したものが図(4-6)である。レーリー散乱スペクトルに比べラマン散乱スペクトルの強度は非常に弱いので、励起レーザーのスペクトル幅はレーリー散乱の時と比べ広くしてある。レーザーの強度は4.5Kのとき $10\mu\text{W}$ ($200\mu\text{W}/\text{cm}^2$)であり、温度を上げるに従い、永続的ホールが空しくなるので、レーザーの強度も上げていった。分光器のスリット幅は $100\mu\text{m}$ であり、この場合分解能は 2cm^{-1} である。これらの図からわかるように温度が下がるにつれ、ルミネッセンスの寄与である広いテールによるもちあがりが消え、ラマンピークの強度が増大している。そして4.5Kにおいてはレーリー散乱の場合と同じように鋭いピークのみが現れる。これからまた4.5KにおいてPIC-BrのJ会合体が $2T_m/T_{mg}^*$ の小さい T_l limited case になっていることがわかる。しかし図(4-6)からわかるように、図(4-7)のラマンピークの周りに他のラマンピークが多くあり、それらのピークのルミネッセンスの成分が重なってしまい、ルミネッセンス成分がローレンツ型になることを確かめることはできなかった。

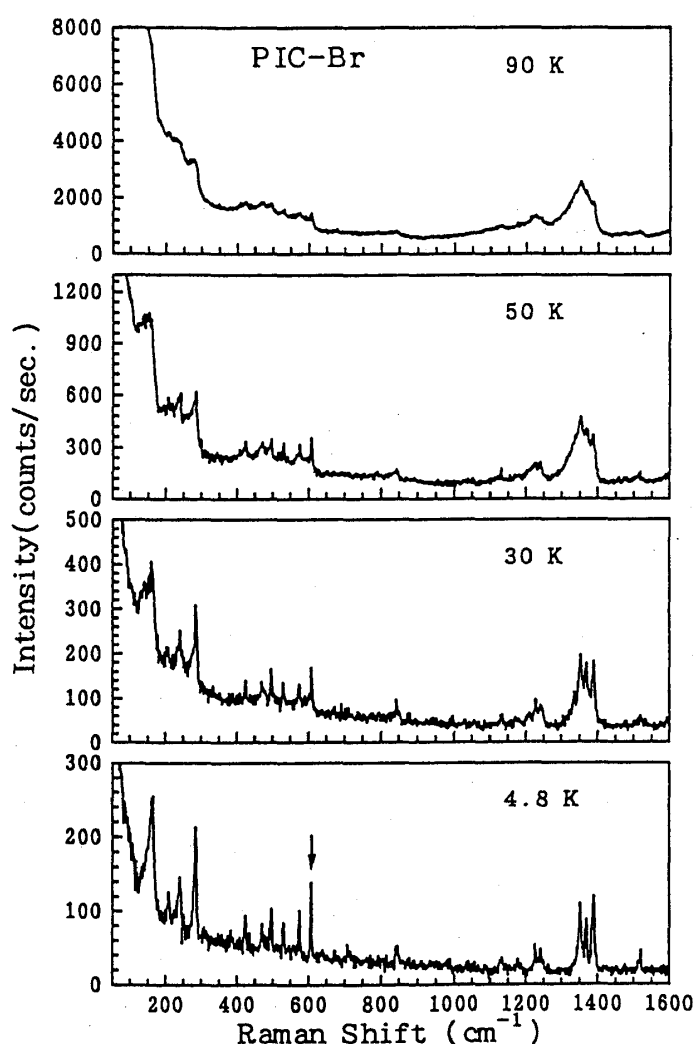


図 4-5 : 4.8Kから90KにわたるPIC-BrのJバンドのレッドサイトにおけるラマンスペクトル

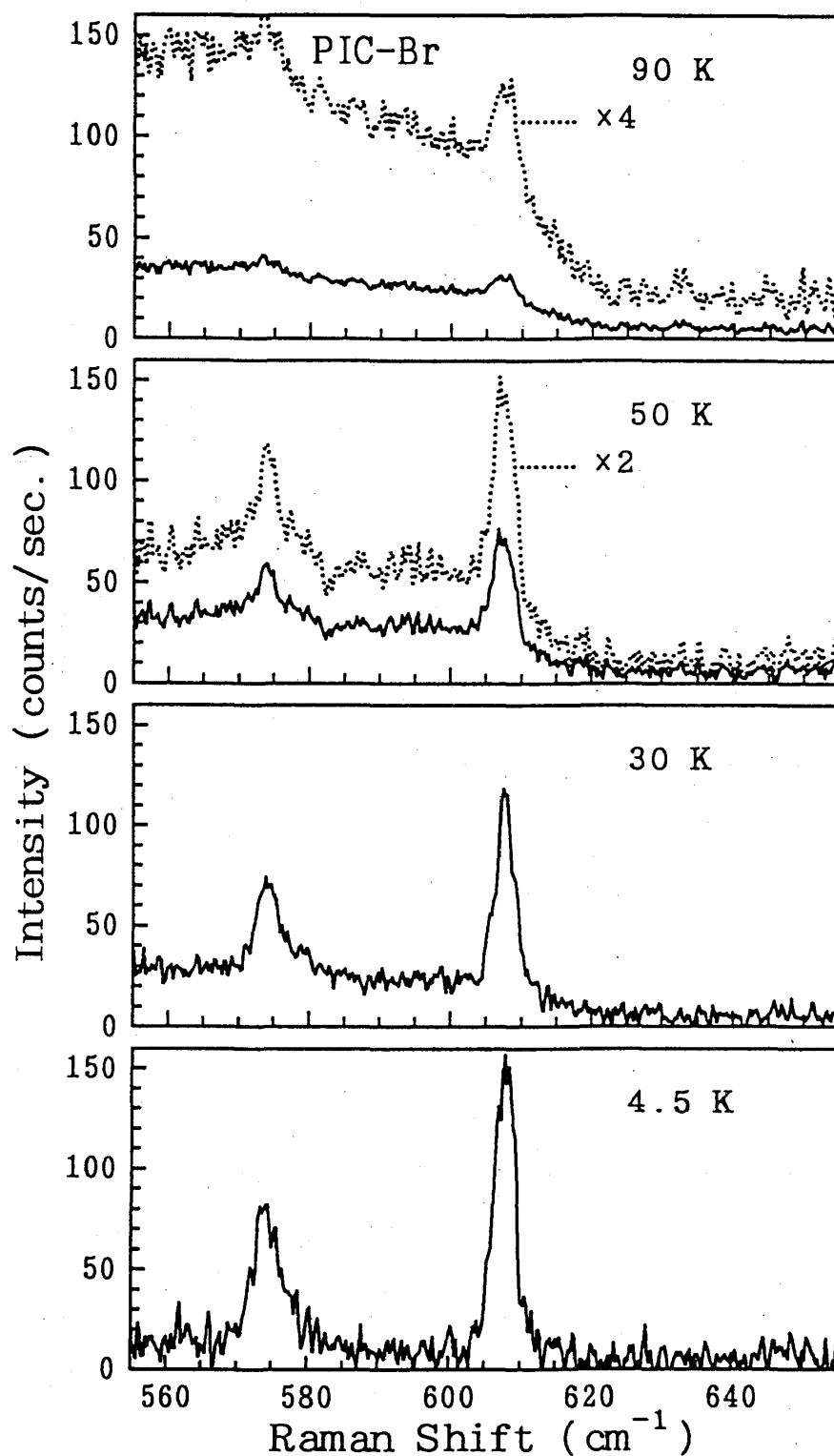


図 4-6 : 図 4-5 において矢印で示されたラマンピークの4.5Kから90Kにわたる温度依存性

第5章 まとめ

FLNのような共鳴蛍光法は非常に感度がよく弱い光でおこなうことができる。したがってこれはサイト選択分光法の強力な手段となる。この共鳴蛍光において現れる自然光学過程と誘導光学過程のスペクトルの差異をダイアグラム法を使い理論的に説明した。純位相緩和の寄与がない場合、自然光学過程の共鳴蛍光スペクトルは緩和のパラメーターに関する情報を持たないデルタ関数型になり、この現象はハイトラー実験と呼ばれている。

ここではPIC-BrのJ会合体においてこのFLN分光を行った。これから、5K程度の低温においてPIC-BrのJ会合体のFLNスペクトルがデルタ関数型のレイリー散乱の寄与のみになることを示した。

更に誘導光学過程の例として4.5Kにおいて永続的ホールバーニング分光を行い、そのスペクトルが有限の自然幅を持つことを示した。またこの温度においてFLNスペクトルが永続的ホールの示す自然幅より狭くなっていることがわかった。このことからPIC-BrのJ会合体においてハイトラー実験を検証した。

また5K程度の低温におけるラマン散乱のスペクトルも幅の広いルミネッセンスの成分はなくなり、ラマン成分のみが現れるようになる。このようにラマン散乱においてもFLNの場合のハイトラー実験と同じ様な効果が現れることを示した。

これらの効果は5K程度の低温において純位相緩和時間 T_2^* が蛍光寿命 T_1 に比べ非常に長い値を持っているということを示している。このようにFLN分光法は物質の緩和の状態を知る非常に簡便な方法であるということがわかる。またハイトラー実験は原子の気体において観測されているが、このPIC-BrのJ会合体の場合ほどははっきりと自然幅より狭いスペクトルは観測されていない。

これからの課題としては、ポンプ=プローブ実験やフォトンエコー分光などにより T_1 と T_2^* の温度変化を直接求めることである。そして、これらから様々な非線形光学現象について調べることである。

また2光子吸収からの共鳴蛍光スペクトルを観測することにより、2光子遷移でのハイトラー実験を行うこともかんがえている。

謝辞

斎官清四郎教授には懇切ていねいにご指導いただき大変感謝いたします。忙しい中夜遅くまで実験にたびたびお付き合いしていただき大変ご迷惑をおかけいたしました。吉沢雅幸助教授には実験や研究一般のことに関し様々なアドバイスをいただき大変感謝いたします。助手の三上充さんには実験と理論の両面にわたり多大なご指導、お手伝いをしていただき大変感謝いたします。また斎官研究室の同輩、後輩のみなさんにも様々な面で快く助力していただき非常に感謝しています。特に4年生の鈴木千瀬さんにはいつも実験にお付き合いしていただき大変感謝しています。

参考文献

- [1] W.Heitler, The Quantum Theory of Radiation(Oxford University Press, 1954), pp.198-204,348-353
- [2] H.M.Gibbs and T.N.C Venkatesen, Opt.Comm. 17(1976)87
- [3] F.Y.Wu, R.E.Grove, and S.Ezekiel, Phys.Rev.Lett. 35(1975)1426

- [4] J.Hegarty, M.D.Sturge, C.Weisbuch, A.C.Gossard, and W.Wiegmann, Phys.Rev.Lett. 49(1982)930
- [5] Y.Kayanuma, Phys.Rev. B43(1991)6326
- [6] E.E.Jelley, Nature 10(1937)631
- [7] G.Scheibe, Angew.Chem. 50(1937)212
- [8] G.Scheibe, in Optische Anregungen Organischer Systeme, ed.W.Forst (Verlag Chemie, Weinheim, 1966), pp.109ff
- [9] R.M.Hochstrasser and J.D.Whiteman, J.Chem.Phys. 56(1972)5945
- [10] H.Fidder, J.Terpstra, and D.A.Wiersma, J.Chem.Phys. 94(1991)6895
- [11] W.Cooper, Chem.Phys.Lett. 7(1970)73
- [12] Y.Toyozawa, Prog.Theoret.Phys. 20(1958)53
- [13] M.Schreiber and Y.Toyozawa, J.Phys.Soc.Jpn. 51(1982)1544