

## 波形整形パルスによる DTTCI の励起状態制御

( 神戸大<sup>1)</sup>, 東工大<sup>2)</sup> ) Arnab Halder<sup>1)</sup>, 古田康一<sup>1)</sup>, 尾竹郁也<sup>2)</sup>, ○和田昭英<sup>1)</sup>

**[序]** 分子をフェムト秒パルスで励起した場合、励起された分子の挙動が励起パルスの位相構造や波形によって変化する。このことを利用して、励起フェムト秒パルスの位相構造や波形を変えることで分子の励起状態の制御する研究が進められている[1]。シアニン色素の一種である 3,3'-diethylthiatriccyanine iodide (DTTCI) は、770nm 付近に吸収極大を持つ分子であり、この分子を 795nm のフェムト秒パルスを用いて励起した場合の過渡吸収の時間変化の様子が、励起パルスの線形チャープの度合に著しく依存することが三沢らによって報告されている[2]。本研究では、線形チャープに限らず様々な位相構造を持ったフェムト秒パルスを用いた場合の DTTCI 分子の励起状態の制御の可能性を検討するために、ポンプ光として整形したパルスを用いて、プローブ光の透過光強度変化や発光強度を評価関数に使用して過渡吸収の強弱を制御するポンプ光の波形最適化を行った。

**[実験]** 図 1 に本研究で用いた実験配置を示す。試料としては DTTCI (Exciton) の 0.5 mM メタノール溶液を用い、調整した溶液を厚さ 0.2 mm のフローセルに循環させた。光源には Nd:YbO<sub>4</sub> レーザー (Coherent, Verdi-6) 励起の mode-locked Ti:sapphire laser (Coherent, Mira Seed, 中心波長 795 nm, 繰返し周波数 76 MHz, 時間幅 50 fs) を用いた。Ti:sapphire laser から得られたフェムト秒パルスは、波形整形器 (図 1 破線内) による試料位置での群遅延分散を補償するためにプリズム対を通した後に自作の波形整形器へ導入した。波形整形器の入射回折格子の 0 次回折光をプローブ光とし、1 次回折光を波形整形の種光とした。1 次光は、回折で分散された光をレンズにより空間光変調器 (Spatial Light Modulator, SLM) の液晶画面上に周波数ごとに異なる位置へ集光し、周波数ごとに振幅と位相を調節を加えた。SLM を通過した光は再びレンズで出射回折格子上に集めてパルスを再構築した。波形整形器で整形されたパルスは光学遅延回路を通して、メカニカルチョッパーにより振幅変調を加えた後に試料のプローブ光と同じ位置に集光照射した。プローブ光 (0 次光) は、プリズム対により試料位置での群遅延分散を補償した後、光学遅延回路を通して照射タイミングを調整してから試料に集光照射した。試料を透過したプローブ光を分光器で迷光を除去した後光電子増倍管で検出した。また、試料からの発光強度を同時にモニターして

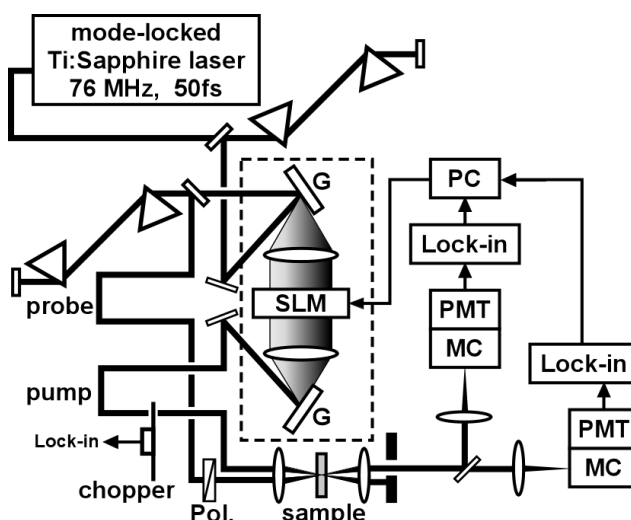


図 1. 実験配置. G: 回折格子, MC: 分光器, PMT: 光電子増倍管, SLM: 液晶空間光変調器

最適化における参照信号 ( $I_{\text{Ref}}$ ) とした。最適化のための評価関数として、ロックインアンプにより抽出したプローブ光の透過光強度変化 ( $\Delta T$ ) と参照信号の比 ( $\Delta T / I_{\text{Ref}}$  または  $I_{\text{Ref}} / \Delta T$ ) を用いて、その値が大きくなるようなパルス波形を最適化により探索した。

**[結果と考察]** 未整形パルス (シングルパルス) をポンプ光として用いた場合、プローブ光の透過光強度変化 ( $\Delta T$ ) は負の値を示した。この結果から、ポンプパルスの照射により吸収の増加があることが分る。  $\Delta T$  のポンプパルスの強度依存性を調べたところ、  $\Delta T$  がポンプパルス強度の 1 次 に比例したことから、  $\Delta T$  は  $S_1$  準位を經由して生じたエネルギー準位からの吸収であることが分る。最適化における評価関数として、遅延時間 -10ps における  $\Delta T / I_{\text{Ref}}$  を用いた場合、すなわち、励起に比べて過渡吸収強度を強くするような波形を探索した場合は、未整形パルスに比べて評価関数の値を変化させるような波形は得られなかった。しかし、  $I_{\text{Ref}} / \Delta T$  を用いた場合、すなわち、励起に比べて過渡吸収強度を弱くするような波形を探索した場合は、評価関数  $I_{\text{Ref}} / \Delta T$  の値が 1.3 (未整形パルスの場合の  $I_{\text{Ref}} / \Delta T$  を 1 とした) となるパルス波形が存在することを見出した。この結果は、未整形パルスに比べて最適化されたパルスでは、励起分子数に比べて過渡吸収を与える分子種を生成する効率を抑えていることを示している。励起 BBO

結晶による SHG を用いた最適化パルスとプローブパルス (シングルパルス) との相互相関波形とそのフーリエ変換で得られるパワースペクトルを図 2 (a), (b) にそれぞれ示す。図より最適化パルスは複雑な波形をしているが、そのフーリエ変換には  $147\text{cm}^{-1}$  と  $46\text{cm}^{-1}$  に特徴的なピークがあり、主に 2 つのパルス列の重ねあわせであることが分る。これらの周波数を持った振動モードが過渡吸収強度の減少に寄与していると考えられる。このうち  $147\text{cm}^{-1}$  のピークは、三沢らの過渡吸収の時間領域測定 [2] でも観測されており、DTTCI の共役鎖のねじれ振動のモードに帰属される。一方、  $46\text{cm}^{-1}$  のピークの起源に関しては、分子間振動あるいは共役鎖の両端に付いているベンゾチアゾール基の大振幅振動などが考えられるが帰属の詳細については現在検討中である。

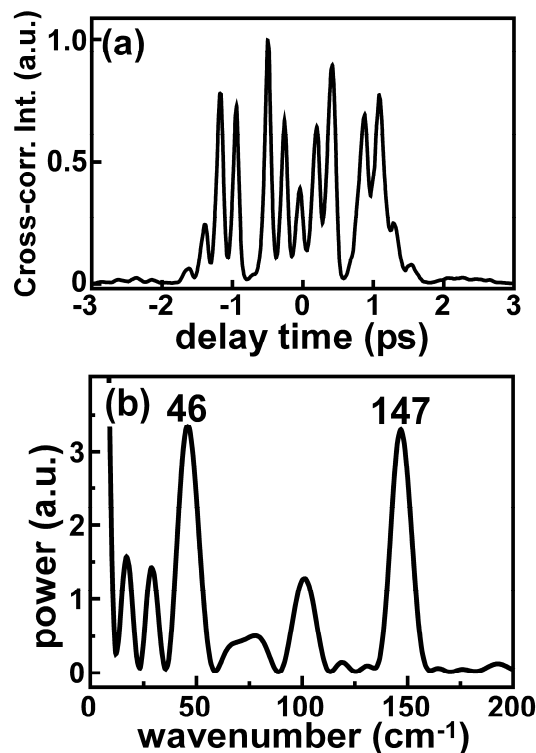


図 2. (a) 最適化パルス波形と (b) そのフーリエ変換

#### 【参考文献】

- [1] P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner and G. Gerber, *Phys Chem Chem Phys*, **9**, 2470 (2007).
- [2] K. Misawa and T. Kobayashi, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 7546 (2000).