

1P025

シアニン色素(DTTCI)の励起状態・光異性化のダイナミクス

(神戸大・分子フォト) 古田康一, ○和田昭英

【序論】 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は励起に使ったフェムト秒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]。

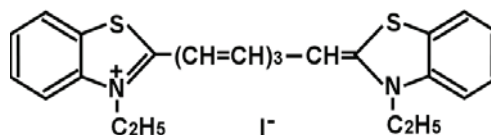


Fig. 1. DTTCI

3,3'-diethyl-thiatricarbocyanine iodide (DTTCI) は Fig.1 に示すような共役鎖を持つ分子であり、770nm 付近に吸収極大を持つ。この分子を電子励起すると、共役鎖の部分でシス-トランス転移を起こして異性体を生じることが知られている[2]。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[3]。本研究では、フーリエ限界のシングルパルス同士、またはシングルパルス(励起パルス)と様々な位相構造を持たせたフェムト秒整形パルス(制御パルス)との時間差の関数として発光強度変化やプローブ光の透過光強度変化をモニターすることで得られる2パルス相関(Two pulse correlation, 2PC)を用いて、励起後の分子の挙動について検討した。

【実験】 Fig.2 に本研究で用いた実験配置を示す。光源には Nd:YbO₄ レーザー (Coherent, Verdi-6) 励起のフェムト秒レーザー (Coherent, Mira Seed, 中心波長 782 nm, 繰返し周波数 76 MHz, 時間幅 50 fs) の共振器出力を用いた。光源から得られたフェムト秒パルスは、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次回折光は、再びプリズム対を通して群遅延分散を補償してからビームスプリッターで2つに分けて励起シングルパルスとプローブパルスとし、1次回折光は波形整形パルス(制御パルス)のための種光とした。励起パルス, 制御パルス, プローブパルスはそれぞれ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。なお、励起パルスとプローブパルスに関しては、その光路中にそれぞれ $\lambda/2$ 波長板を置き、偏光の選択を行った。また、プローブパルスには励起パルスより約

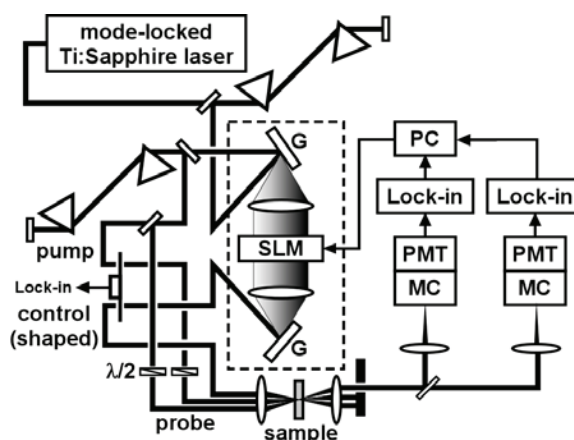


Fig. 2. 実験配置. G:回折格子, MC:分光器, PMT:光電子増倍管, SLM:液晶空間光変調器

13ns の時間遅延を加えた。試料からの発光および透過プローブ光は、フィルターと分光器を通した後に光電子増倍管で検出し、ロックインアンプにより位相敏感検波を行った。試料には、DTTCI (Exciton) の 0.1 mM メタノール溶液を間隙約 0.3 mm のノズルから噴出させることで液膜状ジェットにしたものを用いた。

【結果】 Fig. 3(a)に、励起用のシングルパルスと未整形の制御パルス(シングルパルス)を用いた場合のプローブ光の透過光強度変化スペクトルを示す。励起-制御パルス間の遅延時間はそれぞれ 0.02ps (実線) と 20ps (破線) であり、偏光条件は3つのパルスとも平行 (全て横偏光) である。短波長側に観測される吸収の減少 (透過光の増加) は基底状態の減少によるブリーチングである。長波長側に観測される透過光強度の減少は、DTTCI はメタノール溶液の場合には3重項状態が生じない[3]ことから、光異性化により生じた過渡吸収であると考えられる。図より、ブリーチングはパルス間の遅延時間に大きく影響を受けないのに対して、過渡吸収強度が大きく変化していることがわかる。

Fig.3(b)には波長 792nm において励起パルスと未整形制御パルスの時間差の関数として透過光強度変化をモニターして得られる2パルス相関である。偏光条件は、実線が3つのパルス全てが平行 (横偏光) の場合で、破線が励起パルスのみが縦偏光の場合である。プローブパルスの偏光条件は2パルス相関に影響を与えなかったことから、観測された2パルス相関は、励起による熱的効果ではないことがわかる。過渡スペクトルにおいて、過渡吸収のみが増加し、ブリーチングはほとんど影響を受けていない (基底状態の減少量は変化しない) ことから、励起パルスの時間差は、基底状態から励起状態への励起効率には変化を与えず、励起後の緩和経路に影響を与えているものと考えられる。今後は、励起強度依存性や白色光を用いた幅広いプローブを行って、波形最適化を併用してより詳細を検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] P. Nuernberger, *et al.*, *Phys Chem Chem Phys.*, **9**, 2470 (2007).
- [2] J. P. Fouassier, D. J. Lougnot, and J. Faure, *Opt. Commun.*, **18**, 263 (1976).
- [3] K. Misawa and T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7546 (2000).

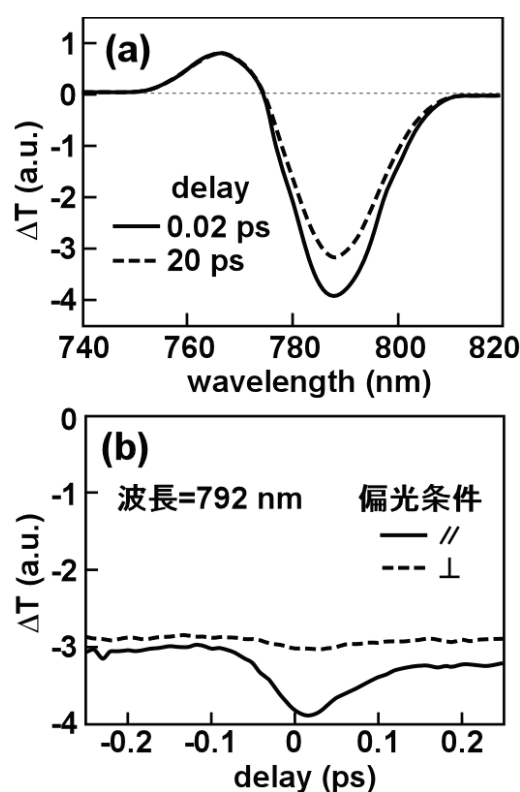


Fig. 3(a). シングルパルス同士で時間差をつけた場合 (実線:0.02ps, 破線:20ps) の 13ns 後におけるプローブ光透過光強度変化。(b) 2パルス相関強度の励起パルスの偏光依存性。励起パルス間の偏光は平行 (実線, 2つとも横偏光), 直交 (破線)。プローブ光の偏光は横偏光。