

高強度ナノ秒レーザー励起によるペリレンビスイミド ナノ粒子の過渡温度上昇

(愛媛大学) ○鹿間 孝太、石川 貴之、石橋 千英、朝日 剛

Transient temperature elevation of perylenebisimide nanoparticles
induced by intense nanosecond laser excitation

(Ehime Univ.) ○Kohta Shikama, Takayuki Ishikawa, Yukihide Ishibashi,
Tsuyoshi Asahi

【序】水中の有機微結晶に高強度パルスレーザーを照射すると、微結晶の温度が急激に上昇し、微結晶の粉砕やナノ粒子の噴出が起こることが知られている。しかし、レーザーを照射による微結晶の上昇温度やそのレーザー光強度依存性は分かっていない。本研究ではパルスレーザー励起による液中の有機固体の温度上昇とレーザー光強度依存性を調べるためのモデルとしてペリレンビスイミド(PBI)のナノ粒子コロイドを試料とし、測定を行った。ナノ粒子コロイドの蛍光スペクトル温度依存性と高強度パルスレーザー励起の蛍光スペクトルを比較することにより、レーザー励起時のナノ粒子の上昇温度を見積もった。蛍光強度、温度上昇の結果を吸収飽和と S-S 失活を考慮した数値シミュレーションで検討した。

【実験】再沈殿法により作製した PBI コロイド(濃度 2.61×10^{-6} mol/L, 平均粒子径 80 nm)を試料とした。ペリスタポンプを用いて PBI コロイドを一定の流量でフローセル(幅 3 mm, 光路長 2 mm, 高さ 20 mm)に流した。このときの流速は、微結晶に対してレーザーパルスが 1 発だけ照射される条件にした。PBI コロイドを導いたフローセルに Nd³⁺:YAG ナノ秒パルスレーザーの第 3 高調波(励起波長 355 nm、パルス幅 8 ns、繰り返し 10 Hz)を照射し、PBI コロイドからの蛍光をゲート付 ICCD 分光器に導き、時間ゲート幅を 50 ns にして蛍光スペクトルを測定した。この時間ゲート幅は、レーザーパルス 1 発で励起した時の試料からの全蛍光を測定できる幅である。測定装置の概略図を図 1 に示す。

【結果・考察】異なるレーザー光強度における蛍光スペクトルを蛍光ピーク波長の強度で規格化した結果を図 2 に示す。650 nm 付近にピークを持つブロードな蛍光を観測された。レーザー光強度の増加に伴い、蛍光ピーク波長が短波長側へシフトした。一方、コロイド溶液の温度を変え、低強度(0.2 mJ/cm² 以下)のレーザー励起で蛍光を測定した結果、図 3 に示すように、温度の上昇とともに蛍光ピーク波長が短波長へシフトし、蛍光スペ

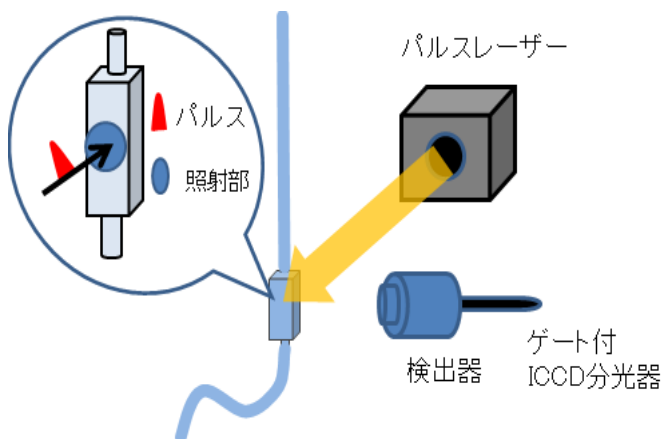


図 1 レーザー光強度依存性の実験装置の概略

クトルのレーザー光強度依存性と同様のスペクトル変化が観測された。このことから、レーザー光強度の増加に伴う蛍光ピーク波長の短波長へは、レーザー励起によってナノ粒子の温度が上昇したためであると考えた。さらに、蛍光ピーク波長の温度依存性から各レーザー光強度における PBI ナノ粒子の上昇温度を見積もった。その結果を図 4 に示す。上昇温度は強度とともに上昇し、レーザー光強度 6 mJ/cm^2 のときナノ粒子の温度が約 40°C 上昇すると見積もられた。また、上昇温度はレーザー光強度には比例せず、飽和傾向が見られる。一方、蛍光強度のレーザー光強度依存性においても、同様の飽和傾向が観測された。これらの励起レーザー光強度に対する飽和傾向の原因として吸収飽和が考えられる。例えば、強度 10 mJ/cm^2 の場合、直径 100 nm の PBI ナノ粒子に照射される励起レーザーの光子数 (56×10^5 個) は、ナノ粒子中の分子数 (5.5×10^5 個) に比べ約 10 倍大きい。このような高強度励起条件では、光吸収によってナノ粒子中の基底状態分子数が励起レーザーパルス幅内で枯渇するために吸収飽和が起り、ナノ粒子に吸収されるレーザー光のエネルギーが強度に比例しないと考えられる。

発表では、吸収飽和と S-S 消失を考慮に入れた励起パルス内での励起状態分子と光吸収の時間変化を数値シミュレーションした結果を合わせて示し、高強度ナノ秒パルス励起による PBI ナノ粒子の蛍光強度および温度上昇について定量的に議論する。

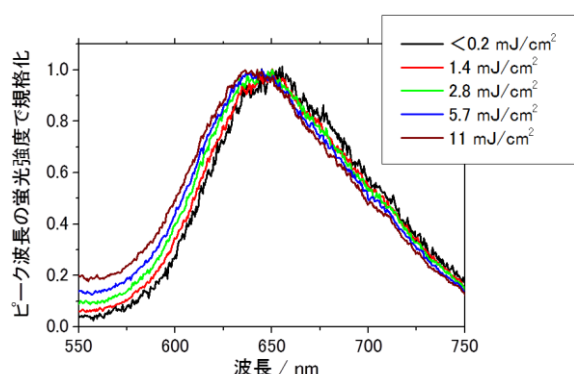


図 2 PBI コロイドの蛍光スペクトルのレーザー光強度をピークで規格化したスペクトル (ピーク波長の強度で規格化)

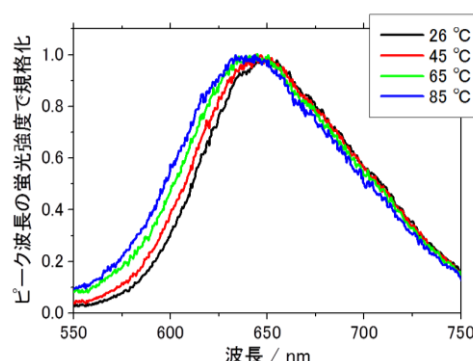


図 3 PBI コロイドの温度を変化させ、低強度のレーザーで励起し、測定した蛍光スペクトル (ピーク波長の強度で規格化)

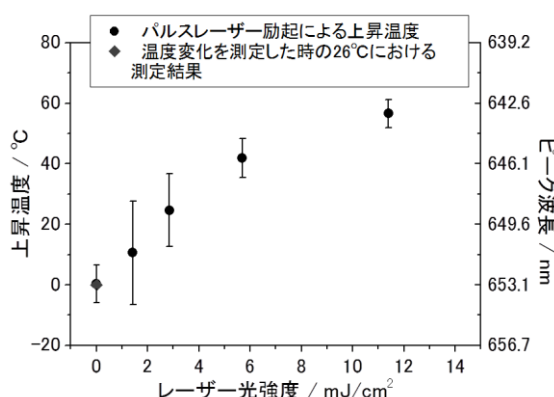


図 4 レーザー光強度上昇による PBI ナノ粒子の上昇温度