

## 水中に分散したペリレン微結晶のナノ秒パルスレーザー励起過渡温度上昇

(愛媛大院・理工) ○ 鹿間 孝太, 石川 貴之, 石橋 千英, 朝日 剛

## Transient temperature elevation of perylene microcrystals in water induced by 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、その結果、微結晶の粉碎やナノ粒子の噴出が起これらと考えられている。しかし、レーザー照射による微結晶の上昇温度やそのレーザー強度依存性は分かっていない。本研究では、水中に分散したペリレン微結晶とアントラセン微結晶について、ナノ秒レーザー励起による過渡温度上昇を蛍光スペクトル測定により見積もった。また、微結晶の過渡温度の時間変化を数値シミュレーションし、実験結果との比較と検討した。

【実験】再沈殿法により作製したペリレン微結晶(平均サイズ:400 nm)とアントラセン微結晶(平均サイズ:500 nm)の水懸濁液を試料とした。Nd<sup>3+</sup>: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 5 ns、繰り返し 10 Hz)パルスレーザー光源として用いた。

蛍光スペクトル測定の実験装置の概略図を図1に示す。ペリスタポンプを用いて微結晶水分散液をフローセル(幅 3 mm, 光路長 2 mm, 高さ 20 mm)に流した。流速を調節することにより、微結晶に対してレーザーパルスが1発のみ照射される条件で測定を行った。試料からの蛍光をゲート付 ICCD 分光器に導き、蛍光スペクトルを測定した。

【結果・考察】蛍光スペクトルの形状はレーザー強度に依存して変化した。水分散液の温度を変化させた時の蛍光スペクトル形状との比較した結果、高強度のときの蛍光スペクトルは、高温時の蛍光スペクトルとよく一致した。すなわち、蛍光スペクトルの温度変化と比較することにより、ナノ秒レーザー励起時の有機微結晶の上昇温度を見積もることができると考えた。このようにして見積もった上昇温度のレーザー強度依存性を図2に示す。上昇温度はレーザー強度に比例せず、飽和傾向を示すことが分かった。また、同じレーザー強度では、ペリレン方がアントラセンに比べの上昇温度が高いことが分かった。

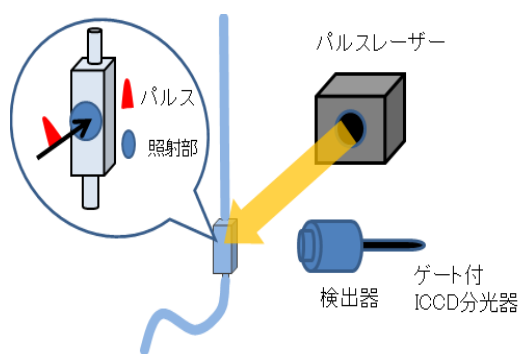


図1 実験装置の概略図

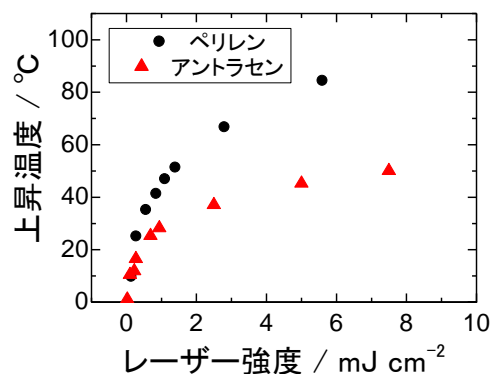


図2 パルスレーザー照射時の上昇温度の見積もり結果

次に、ナノ秒パルスレーザー励起による微結晶の温度上昇の数値シミュレーションについて述べる。微結晶の過渡温度の時間変化が、パルスレーザー励起による加熱と周りの水による冷却の効果によってあらわされると考え、1式を用いて計算した。

$$C \cdot \frac{d\Delta T}{dt} = Q(t) - \frac{1}{\alpha} \cdot C \cdot \Delta T \cdots 1$$

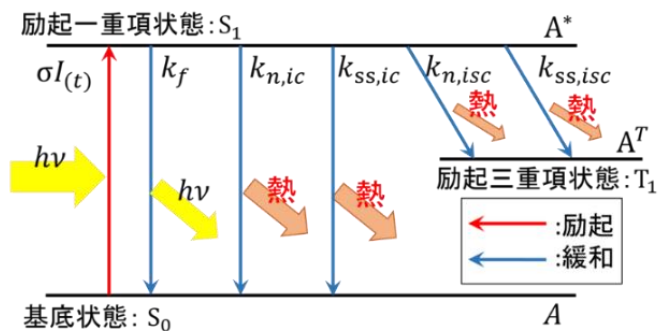


図3 数値シミュレーションで用いたエネルギー図

ここで、 $C$ はモル熱容量 [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]、 $Q(t)$ は吸収された光エネルギーのうち無輻射失活により熱化下エネルギー [ $\text{W cm}^{-3}$ ]、 $\alpha$ は水による冷却の時定数 [ $\text{ns}$ ]である。レーザー励起による加熱の時間変化を計算する際に仮定した分子のエネルギー準位図を図3に示す。分子の電子状態として、基底状態( $S_0$ )、励起一重項状態( $S_1$ )、励起三重項状態( $T_1$ )を考えた。 $S_0$ の分子はレーザー光励起により $S_1$ に遷移し、 $S_1$ からの緩和過程として輻射失活、内部変換、項間交差、 $S_1$ - $S_1$ 失活を考えた。項間交差により生成した $T_1$ は、ここで考えている時間領域(50 ns)内では $S_0$ へ緩和しないと仮定した。

ペリレン微結晶の過渡温度上昇のレーザー強度変化のシミュレーション結果の一例を表1と図4に示す。ここで、蛍光寿命を10 ns、蛍光収量を0.01、 $S_1$ - $S_1$ 失活速度定数を $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $\alpha$ を10 nsとした。また、吸収断面積は $1.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 、モル熱容量は $280 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とした。数値シミュレーションから、実験から求めた上昇温度を半定量的に再現することができた。冷却を無視した場合と比べ、上昇温度の最大値は、 $\alpha$ が10 nsで約半分、 $\alpha$ が5 nsで約1/3に低下することが分かった。また、上昇温度のレーザー強度依存性については、励起三重項状態の生成が重要であることが示唆された。図4には、励起三重項生成収量が0のときと50%のときのシミュレーション結果を示す。三重項生成による基底状態分子の枯渇により吸収飽和が起こり、その結果、上昇温度がレーザー強度に対して飽和傾向を示すと考えられる。

発表では、より詳細なシミュレーション結果を示し、ペリレンとアントラセンを比較、検討した結果を報告する。

表1 上昇温度のシミュレーション結果

	三重項生成なし	三重項生成あり	実験値
1 $\text{mJ cm}^{-2}$	26 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
5 $\text{mJ cm}^{-2}$	130 $^{\circ}\text{C}$	94 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$

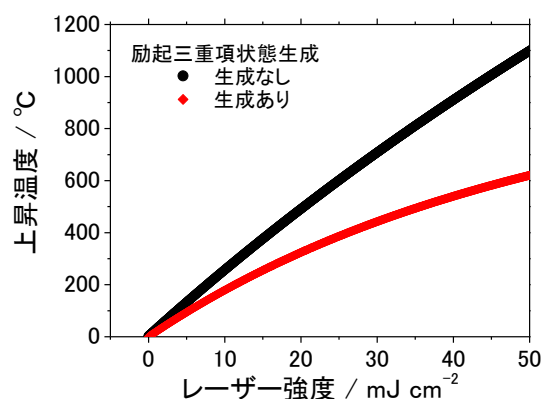


図4 上昇温度のレーザー強度変化のシミュレーション結果