

2P110 波形整形法によるペリレン結晶の励起効率増大のメカニズムの検討 :結晶と溶液との比較

(東工大・資源研¹、法政大・情報²) ○尾竹 郁也¹、狩野 寛²、和田 昭英¹

【はじめに】我々はこれまでに Ti:Sapphire レーザーの共振器出力を光源としたフェムト秒レーザーパルスの最適化波形整形法を用い、 α -ペリレン結晶が近赤外パルス(800 nm)の2光子吸収で示す2種類の蛍光(Y 発光、E 発光)に関して、Y 発光強度の増大、およびE 発光とY 発光強度比率の制御を報告し、ペリレンの300~400 cm^{-1} の分子内振動が2光子励起発光の強度増大に寄与しているとした[1,2]。結晶を構成するペリレン分子の分子内振動が発光の増大に寄与するのであるならば、試料の状態の差異によらず発光強度の増大が起きるはずである。そこで比較の意味でペリレンのアセトン溶液を試料として溶液からの発光強度の増大を試みたが、共振器出力では溶液からの発光を十分な S/N 比で観測するには弱すぎて、最適化波形整形法を適用して発光の増大を試みる事ができなかった。そこで本研究では、よりパルスエネルギーの高い Ti:Sapphire 再生増幅器出力を光源とした最適化波形整形法を α -ペリレン結晶およびペリレン溶液に適用し、それぞれの試料からの発光の増大を試みると共に、固体と溶液といった異なる状態に対して実験的に最適化されたパルス波形を解析・比較することで、発光の増大に関するメカニズムの検討を行った。

【実験】(サンプル)実験で用いた α -ペリレン結晶は、ゾーンメルティングにより精製し、ブリッジマン法により単結晶化した。約 1 mm 厚に開裂させた単結晶をサファイア板にはさんで保持した。またペリレン溶液は、ペリレン粉末をクロロホルムに溶かし、光路長 1 mm のセルに入れ脱気後封管した。溶液濃度は約 10 mM である。**(測定)**光源には、モードロック Ti:Sapphire レーザー (Mira-Seed, COHERENT)を種光とした Ti:Sapphire 再生増幅システム (Legend-USP, COHERENT)を用いた。再生増幅器の出力パルス(中心波長:800 nm、パルス幅:50 fs、繰り返し:1 kHz、パルスエネルギー:0.8 mJ)の一部をビームスプリッターで取り出し、ビーム径を調節した後に自作の波形整形器[1, 2]へと導入した。波形整形器では、各波長の位相スペクトルにのみ変調を加え振幅スペクトルには変調を加えないので、最適化操作においてパルスエネルギーは変化せずに一定のままである。位相変調を施した波形整形パルスは、試料励起光と参照光を得るために再度ビームスプリッターで分割した。一方のビームをサンプルに集光照射してサンプルからの発光を得た。得られた発光は 800 nm カットフィルターと分光器を通した後、光電子増倍管で検出した。他方のビームは厚さ 0.1 mm の BBO 結晶に集光照射して SH 光を得た。得られた SH 光は 800 nm カットフィルターを通した後フォトディテクターで検出した。検出された信号は Boxcar 積算器で積算しコンピュータに送り、SH 光強度に対する試料からの発光強度の比率を増大させるように液晶空間光変調器を回帰的に最適化した。

【結果・考察】図 1 に、励起パルスとして(a)波形整形パルスと(b)再圧縮パルスをそれぞれ用いて得られたペリレン溶液の発光スペクトルを示す。横軸は波長、縦軸は発光強度で、いずれの発光強度も再圧縮パルスによる発光強度で規格化してある。波形整形パルスで得られる発光は、再圧縮パルスを用いた場合に比べて約 1.4 倍の強度であった。

図 2 に、(a)波形整形パルスと(b)再圧縮パルスによる SH 光スペクトルを示す。横軸は波長、縦軸は SH 光強度であり、再圧縮パルスによる SH 光強度で規格化してある。再圧縮パルスによる SH 光のスペクトルはガウス関数様なのに対して、波形整形パルスによる SH 光のスペクトルはその形状が顕著に変形しているのがわかる。また、SH 光強度も再圧縮パルスに比べて波形整形パルスでは 3 分の 1 程度と弱くなっている。

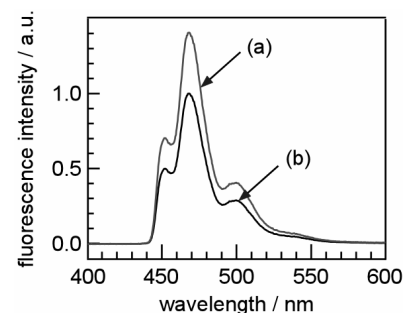


図1. (a)波形整形パルス、(b)フーリエ限界パルスによるペリレン溶液の発光スペクトル。

図 3 には、最適化された位相スペクトルを用いた逆フーリエ変換によって計算された波形整形パルスを示す。横軸は時間、縦軸は電場の 2 乗である(先に述べたように、800 nm パルスによるペリレンの励起過程は 2 光子吸収であるため、分子に作用する実効的な外場が電場の 2 乗になるためである)。図 3 に示された波形をフーリエ変換することで、このパルスが 2 光子励起過程に対して示す実効的な周波数スペクトルが得られる。図 4 には、そのようにして計算された波形整形パルスのパワースペクトルを示す。横軸は波数、縦軸は電場の 2 乗である。SH 光に対応する波数 25000 cm^{-1} 付近のスペクトルの格好は実験から得られた実際の SH 光のスペクトル(図 2(a))とよく一致することから、計算された波形は実際の特徴を良く再現できていると考えられる。

2 光子励起過程を含む多光子励起過程の効率はレーザー強度のべき乗に比例するので、パルスエネルギーが一定の場合にはパルス幅の狭い再圧縮パルスが多光子励起過程に対して有利であると考えられる。しかし最適化された波形整形パルスは、図 3 に示すようにパルス列形状をなしており、全体としてのパルス幅も再圧縮パルス(時間幅約 50 fs)に比べて広がっている。それにもかかわらず、波形整形パルスの与える発光強度は再圧縮パルスを用いた場合よりも高い。序論でも述べたように、 α -ペリレン結晶に関して共振器出力で行った最適化実験においてもパルス列による発光強度の増大が認められており、ダブルパルスを用いた実験や温度依存性の実験など結果から、発光強度の増大にはパルス列による $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の分子内振動モードの励起が関与していることが示唆されている[1, 2]。今回、溶液に対して行った実験結果でも、パルス列形状による発光強度の増大が得られた。また、今回の溶液の場合と同じ条件で α -ペリレン結晶に対して行った最適化実験においても同じ形状のパルス列で発光強度の増大が得られた。以上の結果から、(1)発光強度増大のメカニズムは溶液でも固体でも同じで、(2)分子内のダイナミクスを主としており、(3)分子間のダイナミクスの寄与は低い、と結論できる。

ペリレン分子の電子状態は $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の分子内振動モードと強く相互作用している[3]ことが分かっており、さらに今回の実験でメカニズムは分子内のダイナミクスが主であることが分かった。また、パワースペクトル(図 4)の低波数領域の $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 付近にはピークが認められた。以上のことから、これまで観測された発光強度の増大が $300 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の分子内振動モードの励起が強く関与していることがより深く裏付けられた。

【参考文献】

- [1] R. Mizoguchi, S. S. Kano, A. Wada: Chem. Phys. Lett. **379** (2003) 319
- [2] T. Okada, I. Otake, R. Mizoguchi, K. Onda, S. S. Kano, A. Wada: J. Chem. Phys. **121** (2004) 6386
- [3] H. Sumi: Chem. Phys. **130** (1989) 433

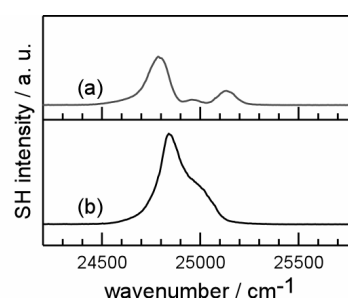


図2. (a)波形整形パルス、(b)フーリエ限界パルスによるBBO結晶からのSH光のスペクトル。

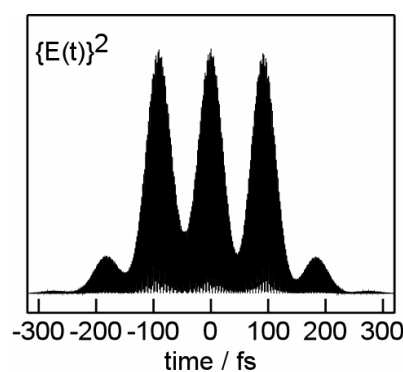


図3. 逆フーリエ変換によって再構成した2光子過程に関する実効的な外場。

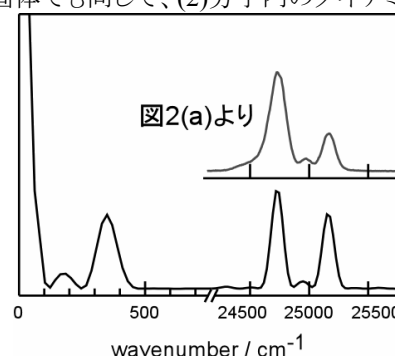


図4. 再構成パルスのパワースペクトル。