

1P086 多変量パルス列を用いた励起状態制御: α -ペリレン結晶の励起過程の検討

(東工大・資源研*, 法政大・情報**, 神戸大・分子フォト***)

○尾竹 郁也*, 松岡 学*, 三宅川 弘明*, 狩野 覚**, 和田 昭英*,***

【序】

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、E 発光とY 発光強度比率の制御[1]、Y 発光強度の増大[2]、またペリレン溶液の発光強度の増大[3]を報告し、結晶・溶液のどちらの場合もペリレン分子の $300\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の分子内振動モードが2光子励起発光の強度増大に関与していることを示唆してきたが、そのメカニズムやダイナミクスの詳細に関しては明らかにされていない。波形最適化で得られた励起メカニズムを検討するためには、得られた複雑な波形をモデル化した多変量パルス列を用いた実験が有効であると考え、昨年の本討論会で多変量パルス列発生システムについて報告した[4]。さらに詳細にメカニズムを検討するためには、多変量パルス列などの整形パルスと励起パルスとを組み合わせた2波長型の実験が有効であると考えられる。なぜなら、最適化によって得られた波形整形パルスは励起過程そのものに関する要素(励起要素)と励起効率の増大に関する要素(制御要素)の両方を含んでおり、その中から励起要素と制御要素とを明瞭に区別することが非常に難しいためであると考えられる。

そこで本研究では、励起要素と制御要素とを分離することを目的として、励起パルス(近赤外シングルパルスまたは紫外シングルパルス)と制御パルス(整形パルス)とを併用した2波長型の波形整形実験を行った。この手法では、励起要素と制御要素との分離に加えて、励起パルスと制御パルスとの時間的な前後関係から制御パルスの作用している状態に関する情報も得られることが期待される。今回は、この手法の有効性の検証も兼ねて、 α -ペリレン結晶の発光増大に関するメカニズムの検討を試みた。

【実験】

(サンプル) 試料の 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) 図1に本研究で用いた2波長型最適化波形整形実験システムの概略を示す。モードロック Ti:Sapphire レーザー (Mira-Seed, COHERENT) を光源として、その共振器からの出力パルス(800 nm, 0.5 W, 40 fs, 76 MHz)を自作の波形整形器[1, 2, 3, 4]へと導入した。本研究では、波形整形の際に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ていないので、最適化操作においてパルスエネルギーは変化せず一定のままである。励起パルス(近赤外シングルパルス)は、波形整形器の入射回折格子の零次回折光として得られるパルスを用い、光学遅延回路を通して制御パルス(波形整形パルス)との時間差の調整を行った。2つのパルスは非同軸で試料上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。検出された信号は Lock-In 増幅器で位相敏感検波を行ってからコンピュータに送り、

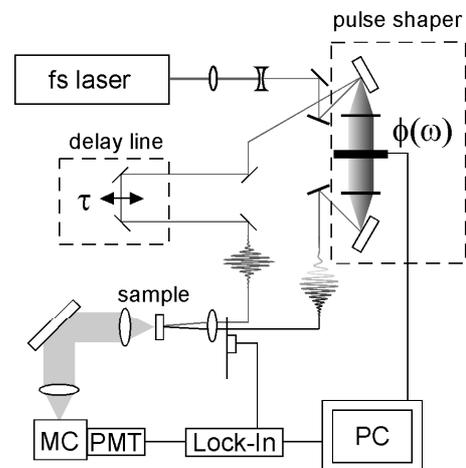


図1. 2波長型波形整形実験システムの概略

試料からの発光強度を増大させるように波形の最適化を行った。本実験では、励起パルスと制御パルスの両方をメカニカルチョッパーでそれぞれ 673 Hz と 481 Hz で強度変調を加え、その和周波数(1154 Hz)で位相敏感検波を行うことにより励起パルスと制御パルスとの両方が関与した信号のみを抽出し、最適化のフィードバック信号としてモニターを行った。

【結果と考察】

共振器出力を用いて α -ペリレン結晶を試料に対して様々な遅延時間で 2 波長型最適化を行ったところ、信号強度を約 1.4 倍に増大させるパルス波形が得られた。図 2 に得られた最適化波形を示す。図 2(a)~(c)は近赤外励起パルスに対する制御場留守の遅延時間を (a)+300 fs、(b)-300 fs、(c)+400 fs に設定して最適化波形整形を行って得られたパルス形であり、横軸は時間、縦軸はパルスの電場強度である。これらのパルス波形は、レーザースペクトルと位相スペクトルからフーリエ変換によって再構成して得られた波形であるが、整形パルスの実測の SH スペクトルと計算から得られる SH スペクトルとがよく一致しているので、計算で得られた波形は実際のパルス波形の特徴を良く再現できていると考えられる。制御パルスの最適化により、励起パルスに起因する信号の増大が認められたことから、この 2 波長型の最適化波形整形が励起パルスと制御パルスの両方が関与する過程の抽出・最適化に有効であると考えられる。

最適化波形整形によって得られたパルスはいずれもパルス列の形状を呈し、(a)および (b)では 300 fs 付近に、(c)では 400 fs 付近に大きなピークを有し、それぞれパルス間隔と遅延時間が一致していることが分かる。さらに、 α -ペリレン結晶の代わりに BBO 結晶からの SH 光強度を信号に用いた場合でも同様の結果が得られた。以上の結果と励起過程が 2 光子励起過程であることから、制御側の近赤外パルスをパルス列にすることで励起側の近赤外パルスとの時間的な重なりを大きくし 2 つのパルスが同時に関与することで得られる発光強度を増大させる方向に波形の最適化が進行したものと考えられる。この結果は、最適化を行う際の条件として発光強度の単なる増大を用いたために、単純で探索しやすい波形に落ち着いたと考えられる。この手法の有効性をより高めるためには、実験条件や最適化条件の設定を改良する必要があることを意味している。また、励起パルスとして SH 光(400 nm)を用いた実験や制御パルスとして多変量パルス列を用いた実験、そしてペリレン溶液を試料として用いた実験では、共振器出力の基本波とその SH 光のパルス強度が弱く、最適化に必要な十分な S/N 比で信号が得られなかった。そのため、光源としてより高出力のパルスを用いる必要があり、現在は再生増幅器を光源とした実験を進めている。

【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] I. Otake, S. S. Kano, A. Wada: J. Chem. Phys. **123** (2006) 001547
- [4] 三宅川弘明、尾竹郁也、松岡学、狩野覚、和田昭英: 分子構造総合討論会 2005 3P-113

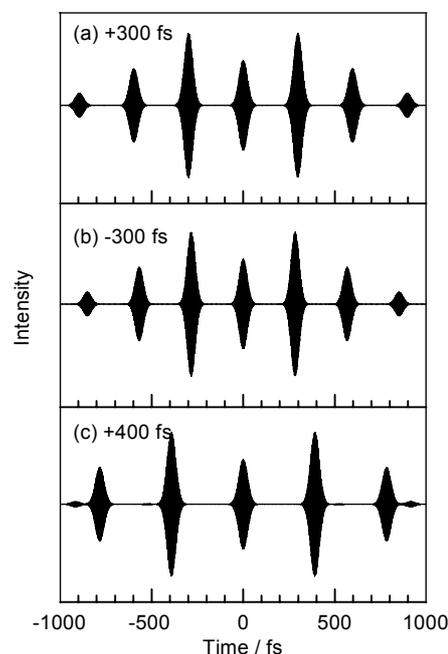


図 2. 2 波長型最適化波形整形の結果。励起パルスに対する制御パルスの遅延時間:(a) +300 fs、(b)-300 fs、(c)+400 fs。