

有機燐光試料のコヒーレント制御

鈴木隆行（東京農工大）

有機物発光材料において、燐光機能の発現や効率の決定要因やメカニズムを理解したり、さらにそれらを積極的に制御したりできれば、有機物を用いた機能性光デバイスの作成などの幅広い応用が展開できる。本研究では、燐光過程の動的制御をキーワードに、フェムト秒パルスの制御技術を通して燐光過程にアクセスする事を試みる。

燐光は長寿命の発光過程として短時間発光の蛍光と区別されている。蛍光および燐光過程のエネルギーダイアグラムを図1に示す。燐光過程の物理的なメカニズムは、励起状態の三重項状態が生成されると、基底状態（一重項）との間がスピン禁制遷移であるために、飛躍的に長い発光寿命を持つ、という描像で説明される。しかし、そもそもの三重項の生成過程が励起一重項状態からの禁制遷移を介する必要があるため、一般に効率は高くはない。励起状態間の多重項間の遷移は項間交差と呼ばれており、スピン軌道相互作用の影響によりわずかながら発現する。スピン軌道相互作用を増強する機構には、分子内もしくは分子外の重元素効果や、励起状態における核配置の効果などが知られている。

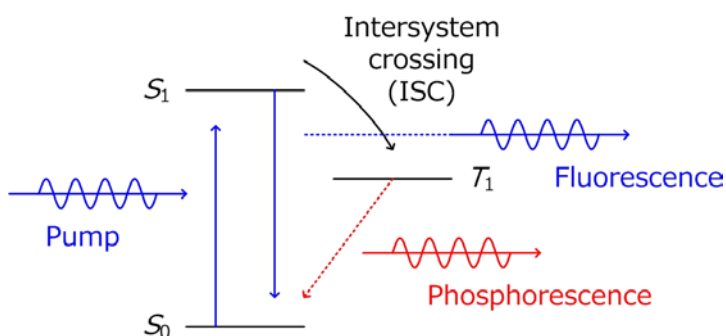


図1 蛍光および燐光過程のエネルギーダイアグラム

従来、燐光過程の研究は主に材料学的なアプローチが取られており、どのような元素をどのように配置すべきであるかというデザインルールの理解が主要なテーマであった。しかし、このようなアプローチでは燐光発現は静的なものに限られてしまう。このため、たとえば項間交差速度の高い試料は同時に燐光寿命も短くなってしまいう問題が発生してしまう。また、所望のタイミングで燐光のスイッチを入れるといった応用は見込めなくなってしまう。一方で、励起状態の核配置でスピン軌道相互作用が変わるため、過渡的な分子構造を最適にデザインできれば、項間交差の効率を動的に制御できる可能性ある。

これまで、分子の構造に動的にアクセスする方法としてコヒーレント制御の実験が広く展開されている。フェムト秒パルスを分子に照射すると、フランクコンドンの励起し、励起ポテンシャルエネルギー曲面上に核波束を生成できる。励起ポテンシャルエネルギー上の核波束の運動は分子の振動運動に対応し、過渡的に分子の形状がゆがむ状況を作り出せる。照射する光パルスの位相を制御すると励起核波束の初期位相を制御でき、これによりその後の核波束の発展を操ることができる。

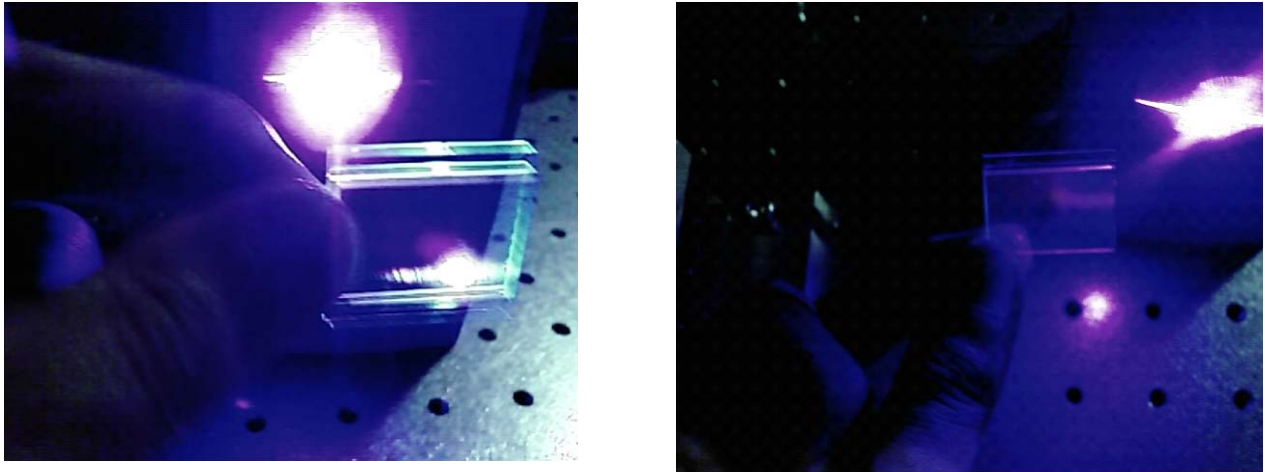


図 2 ステロイドマトリックス中に埋め込んだ有機試料からの燐光の様子。(左)励起光の照射部位をずらした様子。(右)励起光を逸らした直後の様子。

本研究では、コヒーレント制御のアイデアを利用し、分子の励起核波束を操作することにより項間交差の速度、すなわち燐光の収率を制御することを試みる。このためにまず、同一光源から得られるパルスを 2 つに分割し、相対時間差をつけて試料に照射する実験から取り掛かる。この場合、2 つのパルスの時間差を目的の分子振動の周期に一致させればその振動を増強でき、逆に半周期になるようにすれば打ち消すことができる。様々な時間差でパルスを照射し燐光強度を比較すれば、項間交差に有効な分子振動を探すことができる。

現実的な問題として励起三重項状態の密度が増加すると、三重項状態同士の相互作用により短時間に失活してしまう。本研究では燐光の試験分子としてステロイドマトリックスに埋め込まれた有機分子を用いる。ステロイドマトリックス中では分子は緩く拘束され、振動や回転の自由度はあるが重心は束縛されている。このため、3 重項状態になっても互いに接触することはなく、安定的な燐光が期待できる。図 2 はガラスセルに挟んだステロイドマトリックス中の燐光試料に 400 nm 帯の光パルスを照射した結果である。光がガラス基盤からはずれても、光の軌跡が明瞭に残っている様子が分かる。この燐光は 600 nm 帯の波長を持ち、緩和時間はおよそ 1.5 秒である。