第３章

銅フタロシアニン固体の光エネルギー緩和のダイナミクス

有機分子固体に高強度レーザーを照射したとき、多光子吸収、励起子－励起子消失等の高密度励起に特有の過程が起こる。特に、励起子－励起子消失は光励起エネルギーの高速緩和の経路として重要な役割を果たすことが知られており、この緩和過程により固体が高速に熱せられる考えられる。アブレーションが引き起こされる高強度の励起条件において、この高速光熱変換過程は形態変化と物質飛散の前駆現象として役割を果たすと考えられる。時間分解可視・紫外吸収測定の結果を基に、有機分子固体で励起子－励起子消失が起こることが多数報告されている [1-16]。しかし、この高速光熱変換過程についてはほとんど明らかになっていない。Ichikawa らは、銅フタロシアニン圧縮成形板のピコ秒反射型時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定の結果をもとに、銅フタロシアニン固体を高強度のピコ秒レーザーで励起したときに、励起子－励起子消失による熱発生が励起パルス(25 ps)と同程度の時間で起こるとを明らかにした [14, 15]。しかし、励起子－励起子消失および熱発生にかかる時間が励起パルスと検出パルスの時間幅よりも短いために、これらの過程の詳細について明らかにすることができなかった。

高強度フェムト秒レーザー照射により銅フタロシアニン固体にアブレーションが誘起される条件下においても、励起子－励起子消失による高速光熱変換過程がアブレーションの初期過程として役割を果たしている可能性が高い。銅フタロシアニン固体のフェムト秒レーザーアブレーションの機構を解明する上で、高密度励起条件下における励起状態の動的挙動を明らかにすることは不可欠である。第１節では、銅フタロシアニン圧縮成形板を高強度フェムト秒レーザーで励起したときの光励起エネルギー緩和過程を、反射型時間分解可視・紫外吸収測定により調べた結果について述べる [16]。

本研究における銅フタロシアニン固体のレーザーアブレーションの実験には、薄膜を用いた。しかし、薄膜は深さ方向に励起状態および熱の拡散が制限されるため、励起子－励起子消失過程および熱の拡散が銅フタロシアニン圧縮成形板と異なる可能性がある。第２節では、厚さが 10.9 nm で且つ規則正しい分子配列を持つ銅フタロシアニン超薄膜を用いて、膜厚が制限された時の光励起エネルギー緩和過程について述べる [17]。

レーザーアブレーションの実験は単発照射条件で行うために、均一な広い面積を確

保できる試料を用いる必要がある。本研究では、その条件を満たす銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜を試料としてレーザーアブレーションの実験を行う。銅フタロシアニン微結晶薄膜は晶質固体であるのに対して、サビニルブルー薄膜は非晶質固体である。Ichikawa らによって行われたサビニルブルー圧縮成形板のピコ秒反射型可視・紫外吸収スペクトルの結果より、銅フタロシアニン非結晶固体を高強度ピコ秒レーザーで励起したときに起こる励起子－励起子消失による光熱変換過程は銅フタロシアニン晶質固体と異なることが示されている [18]。第３節と第４節で、銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の光励起エネルギー緩和過程について述べ、アブレーションが誘起される条件下における高速光熱変換過程と分子凝集状態の相関について考察する。さらに、銅フタロシアニン固体の励起状態の生成消滅過程の励起パルスの時間幅依存性を明らかにするために、ピコ秒レーザーの励起光とフェムト秒レーザーの検出光を用いてサビニルブルー薄膜の光エネルギー緩和過程について調べた結果を示す。

３－１　銅フタロシアニン微結晶圧縮成形板

基底状態の吸収係数スペクトルを図３－１に示す。620 nm と 710 nm にピークを持つ吸収が観測された。点線は銅フタロシアニンの１－クロロナフタレン溶液中の基底状態の吸収スペクトルであり、670 nm に鋭いピークを持つ Q 帯と呼ばれる吸収が観測された。この吸収は、π電子の最高被占分子軌道(HOMO)から最低空分子軌道(LUMO)への電子遷移に対応する [19]。結晶状態では Davydov 分裂 [20, 21]により Q 帯のピークが二つに分裂し、またそのピーク比は結晶形により異なることが知られている。圧縮成形板で観測された長波長側のピーク強度が短波長側のそれより大きい Q 帯の形状は、β型結晶の特徴である [20]。

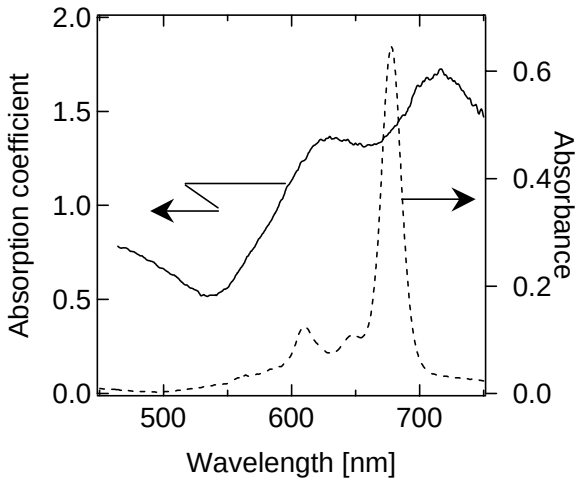


図３－１　銅フタロシアニン圧縮成形板の基底状態の吸収係数スペクトル。破線は1-クロロナフタレン溶液の吸収スペクトル。

反射型時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定により得られた過渡吸収係数差スペクトルを図３－２に示す。励起光はフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)で、励起光強度は 4.5 mJ/cm^2 である。励起直後に観測される 550 nm 付近の過渡吸収係数差スペクトルは、励起後 1 ps 以内の時間で先鋭化し、その後 10 ps の時間で減衰した。また、600 nm から 750 nm にかけて観測される負の吸収係数差スペクトルの強度と形状は、励起直後から数 10 ps にかけて大きく変化した。励起後 500 ps から 6 ns の過渡吸収係数差スペクトルに、有意な変化は観測されなかった。

550 nm の過渡吸収係数差は、電子励起状態の生成による [5, 6, 14]。基底状態分子の減少による負の吸収係数差スペクトルの形状は時間に依存しないので、励起後 1 ps 以内に観測される 550 nm 付近の過渡吸収係数差スペクトルの先鋭化は、光励起により生成した電子励起状態が緩和して異なる状態へ遷移したことを意味する。銅フタロシアニン分子の電子励起状態は、銅原子の d 電子とフタロシアニン環のπ電子の相互作用により、一重項状態は二重項(singlet doublet: ^{2}S)状態になり、三重項状態は二重項(triplet doublet: ^{2}T)状態と四重項(triplet quartet: ^{4}T)状態に分裂すると考えられている [20]。この相互作用により一重項状態と三重項状態の間のスピン禁制が破れ、励起一重項状態から励起三重項状態への遷移が許容となるとされている。その結果、銅フタロシアニンの項間交差の量子収量はほぼ 1 であり無蛍光性である。許容遷移である高い電子励起状態から最低電子励起状態までの緩和はピコ秒以内の時間で起こることが知られており [9, 10]、ここで観測された励起後 1 ps 以内の過渡吸収係数差スペクトルの形状変化は、^{2}S 状態から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態への緩和に対応すると考えられる。また、銅フタロシアニン分子の燐光スペクトルの温度依存性から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態のエネルギー間隔

は 100 cm^{-1} で [20]、室温においては ^4T 状態と ^2T 状態の間で熱的な遷移が可能である。また、^2T 状態から基底状態へは許容遷移であると考えられる。

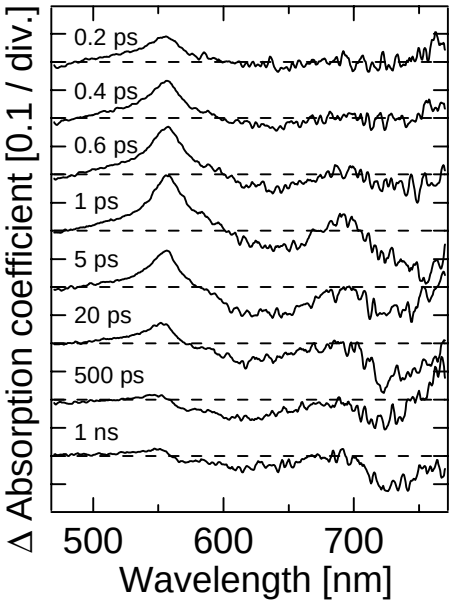


図３－２　銅フタロシアニン圧縮成形板の過渡吸収係数差スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 4.5 mJ/cm^2。

電子励起状態から基底状態へ緩和すると、高エネルギーの振動励起状態が生成し、それが分子固体内の全ての振動状態に分配される。そのため、低エネルギーの振動状態からの電子励起は減少し、高エネルギーの振動状態からの電子励起が増加する。このとき Q 帯の 620 nm と 710 nm のピークが減少して長波長側の裾が増加すると考えられる [23, 24]。このような、電子基底状態の振動励起により生成する吸収帯をホットバンド(Hot band)と言う。定常状態において銅フタロシアニン固体を加熱すると、振動状態が励起されホットバンドが生成する。図３－３に基底状態の吸収係数の温度差スペクトルとして測定したホットバンドを示す。ホットバンドのスペクトル形状は温度差によって変化せず、その変化量は温度にほぼ比例した。このスペクトル形状と励起後 500 ps 以降のスペクトル形状が一致したことから、励起後数 100 ps 以降に観測される過渡吸収係数差スペクトルはホットバンドであると考えられる。Takahashi らはナノ秒拡散反射型可視・紫外吸収スペクトル測定によりフタロシアニン固体の光エネルギー緩和に及ぼす導入ガスの効果について調べた [25]。その結果からも、フタロシアニン固体において電子励起状態が緩和した後にホットバンドが生成することをが示唆されている。以上より、励起後数 10 ps の時間に観測される過渡吸収係数差スペクトルの形状変化は、電子励起状態の緩和にともなうホットバンドの生成過程であると考え

られる。

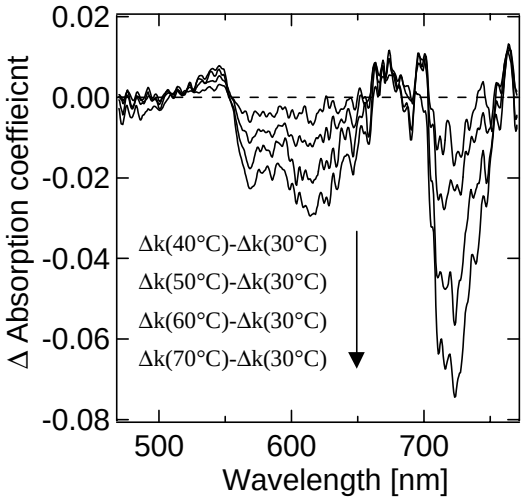


図３－３　銅フタロシアニン圧縮成形板の基底状態の吸収係数の温度差スペクトル。

550 nm の過渡吸収係数差の時間変化を図３－４(a)に示す。励起後数 10 ps に観測される過渡吸収係数差の減衰が、励起光強度 1.5 mJ/cm^2 のときよりも励起光強度 4.5 mJ/cm^2 の方が早かった。基底状態の吸収係数から見積もられる励起光のしみ込み深さは約 100 nm であり、励起光強度 4.5 mJ/cm^2 におけるその領域の電子励起状態の平均密度は 1.8 mol/l になると計算される。β型銅フタロシアニン固体の密度が 2.8 mol/l であるので、この励起条件において固体内の半分以上の分子が電子励起状態になると見積もられる。この様な高密度の電子励起状態が生成した時、電子励起状態間の相互作用である励起子－励起子消失(exciton-exciton annihilation)が起こると考えられる。この過程により、高密度励起条件下における銅フタロシアニン固体の電子励起状態の緩和過程を説明できる。

銅フタロシアニン固体の電子励起状態は Frenkel 型の励起子であり、励起子－励起子消失を２分子反応と近似すると、密度 N の励起子の緩和は、

$$\frac{dN}{dt} = -k_0 N - \Gamma(t) N^2 \qquad (3\text{-}1)$$

で表すことができる。k_0 は１分子反応の速度であり、一般に時間に依存しない定数である。$\Gamma(t)$は、２分子反応の速度であり励起子の空間分布の時間変化に依存する関数である。ここで、励起子が局在して移動が遅く、その緩和が励起子間の双極子－双極子相互作用(Förster 機構 [26])による考えると、２分子反応の速度は、

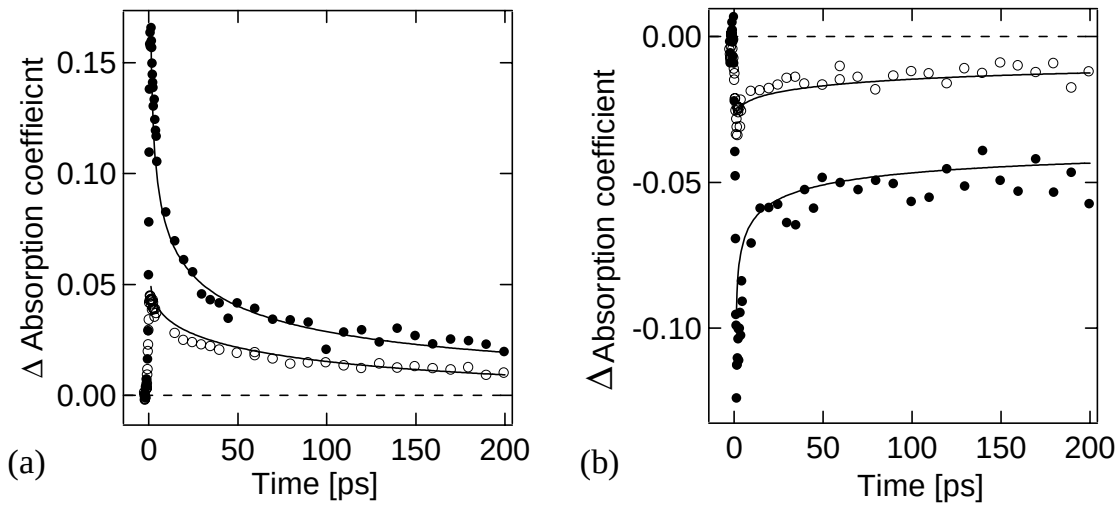


図３－４　銅フタロシアニン圧縮成形板の過渡吸収係数差の 550 nm (a)と 670 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 4.5 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2。実線は(3-7)式により計算した結果。

表３－１　銅フタロシアニン圧縮成形板の電子励起状態の緩和における二次反応の速度。

励起光強度 [mJ/cm^2]	$1/N_0\Gamma_0$ [ps$^{1/2}$]	N_0 [mol/l]	Γ_0 [x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$]
4.5	3.5	1.8	2.7
1.3	14	0.5	2.3

$$\Gamma(t) = \int d^d \mathbf{r} \lambda(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r},t)$$
$$\frac{dg(\mathbf{r},t)}{dt} = -2\lambda(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r},t) \qquad (3\text{ - }2)$$

で表すことができる。d は系の次元、$g(\mathbf{r},t)$は距離 **r** の励起子密度を示す。$\lambda(\mathbf{r})$は距離 **r** にある２分子の反応速度を示す関数であり、

$$\lambda(r) = k_{OP}(R_A / r)^6 \qquad (3\text{ - }3)$$

に従う。k_{OP}は励起状態の緩和に対する定数(excitation decay rate)であり、R_Aは励起子－励起子消失の Förster 半径である。$\lambda(\mathbf{r})$が３次元的に等方である場合、２分子反応に対

する反応速度は、

$$\Gamma(t) \propto t^{-1/2}$$

になる。

一方、反応の起こる時間内で励起子が十分に移動(拡散)できる場合、*Γ(t)*を励起子－励起子消失の反応半径 R_D 内における励起子の流量の平均値として、

$$\Gamma(t) = \pi(2R_D)^{d-1}\frac{\partial}{\partial r}g(\mathbf{r},t)\Big|_{r=R_D} \propto \begin{cases} t^{-1/2} & (d=1) \\ \text{constant} & (d \geq 2) \end{cases} \qquad (3\text{ - }4)$$

と近似できる。

以上より、

励起子の３次元的な拡散により励起子－励起子消失が起こる場合、$\Gamma(t) = \text{constant}$ となり(3-1)は、

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-k_0 t)}{1+(N_0\Gamma_0/k_0)(1-\exp(-k_0 t))} \qquad (3\text{ - }5)$$

となる。また３次元的な双極子－双極子相互作用もしくは１次元的な拡散により励起子－励起子消失が起こる場合、$\Gamma(t) \propto t^{-1/2}$ となり(3-1)は、

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-k_0 t)}{1+\{2N_0\Gamma_0/k_0^{-1/2}erf[(k_0 t)^{1/2}]\}} \qquad (3\text{ - }6)$$

となる。ここで、N_0 は励起状態(励起子)の初期密度、$erf(x) = \int_0^x du \exp(-u^2)$ である。

(3-5)と(3-6)式により 550 nm の 2 ps から 200 ps の過渡吸収係数を最小二乗フィッティングした結果、(3-6)式を用いた方が実験結果を良く再現した。つまり、銅フタロシアニン圧縮成形板の励起状態の緩和過程は、３次元的な双極子－双極子相互作用もしくは１次元的な拡散による励起子－励起子消失として近似するのが妥当であると考えられる。銅フタロシアニン分子はカラム状に積層した結晶構造(図２－１６(a))を持っており、銅フタロシアニン結晶において、励起状態が拡散する場合そのカラム中を一次元的に拡散すると考えられる。Förster 機構を考えた場合、銅フタロシアニン分子が積層している方向の分子間距離とカラム間の分子間距離は約２倍異なる(図２－１６(a))ので、 (3-3)より**λ(r)**が方向により約６０倍異なると考えられる。つまり、銅フタロシ

アニン晶質固体において３次元的に当方な双極子－双極子相互作用は起こらないと考えられる。ゆえに、銅フタロシアニンの励起子－励起子消失は、励起子の一次元的に拡散によると考えられる。ここで、銅フタロシアニン分子の電子励起状態が緩和した後、直ちに熱に変換されるとすると、励起状態の吸収とホットバンドが重なる波長領域の過渡吸収係数差の時間変化は、

$$\Delta k^{obs.}(t) = \Delta k_0{}^{T} N(t)/N_0 + \Delta k_0^{hot}(1 - N(t)/N_0) \qquad (3\text{-}7)$$

となると考えられる。$\Delta k_0{}^{T}$は励起子の初期生成量に対応する吸収係数差で、$\Delta k_0{}^{hot}$は生成した電子励起状態が全て緩和したときのホットバンドの吸収係数差である。550 nm と 625 nm の過渡吸収係数差の時間変化を(3-7)を用いてフィッティングした結果を図３－４に示す。また、表３－１にフィッティングにより求まったパラメーターとそれから見積もられるΓ_0を示す。ここで、励起光強度から見積もられる励起光のしみ込み深さ内に存在する電子励起状態の平均密度を初期密度 N_0 として用いた。励起光強度 4.5 mJ/cm^2 と 1.3 mJ/cm^2 についてほぼ同じΓ_0の値で、実験結果が再現できた。これまでに、類似の分子構造と分子配列を持つ無金属フタロシアニン、バナジルオキソフタロシアニン、鉛フタロシアニンの真空蒸着膜について同様の結果が報告されており、それぞれのΓ_0として 1.0 x10^{-16} [5, 6] cm^{3}s$^{-1/2}$、1.6 x10^{-15} [9] (4 x10^{-15} [10]) cm^{3}s$^{-1/2}$、2.8 x10^{-15} [9] cm^{3}s$^{-1/2}$ が報告されている。本実験で得られた銅フタロシアニン圧縮成形板のΓ_0 の値は約 2.5 x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$ であり他のフタロシアニンにおけるΓ_0と同じオーダーであった。

可視・紫外域のホットバンドは、温度上昇による分子固体内の全ての振動状態の変化の総和に対応する。つまり、電子励起状態が緩和した後の過渡吸収係数スペクトルとホットバンドがほぼ一致したことは、励起後数 10 ps の時間で電子励起状態の緩和により発生した余剰エネルギーが分子固体内の全ての振動状態へ再分配されることを示す。

３－２　銅フタロシアニン超薄膜

基底状態の吸収スペクトルを図３－５に示す。銅フタロシアニン超薄膜の Q 帯の２つのピーク位置は 620 nm と 700 nm であり、溶液中における Q 帯のピークである 670 nm を中心とする分裂であった。この分裂は銅フタロシアニン圧縮成形板と同様に、Davydov 分裂によると考えられる。また、銅フタロシアニン超薄膜において、長波長側の吸収のピーク強度が短波長側のそれより小さかった。これは、α型銅フタロシアニン結晶の特徴である [22]。銅フタロシアニン超薄膜は KCl 結晶基板の(100)面上に、円盤状の分子である銅フタロシアニンを積み重ねた構造(図２－１６(c))をとることが確認されており、この構造はα型銅フタロシアニン結晶の分子配列(図２－１６(b))と類似する。その為、吸収スペクトルの形状がα型銅フタロシアニン結晶に近くなったと考えられる。

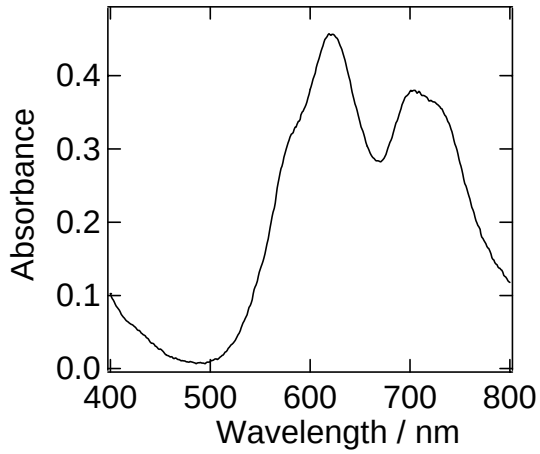


図３－５　銅フタロシアニン超薄膜の基底状態の吸収スペクトル。

透過型可視・紫外吸収スペクトル測定により得られた過渡吸収スペクトルを図３－６に示す。励起光はフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)で、励起光強度は 2.2 mJ/cm^2 である。励起直後の 520 nm に電子励起状態による過渡吸収が観測された。励起後 1 ps 以内の 520 nm の過渡吸収スペクトルの先鋭化は、光吸収で生成した ^{2}S 状態から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態への緩和に対応すると考えられる。その後、数 10 ps に過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。また、励起後 200 ps 以降の過渡吸収スペクトルの形状変化はα型銅フタロシアニンの温度差スペクトルとほぼ一致する。以上の結果は、銅フタロシアニン薄膜においても励起子－励起子消失により励起後数 10 ps に高速の光熱変換が起きることを表している。

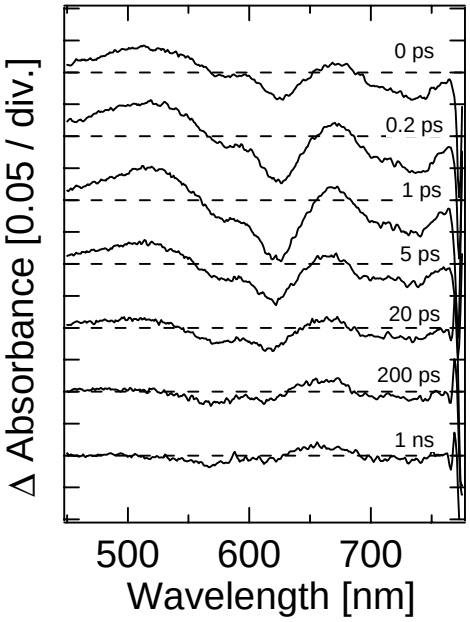


図３－６　銅フタロシアニン超薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。励起光強度は 2.2 mJ/cm^2。

図３－７に 520 nm と 660 nm の過渡吸収の時間変化を示す。電子励起状態の緩和が励起光強度の増加とともに早くなった。これは、銅フタロシアニン超薄膜においても高密度励起条件下で、励起子－励起子消失が効率的に起こることを示唆する。銅フタロシアニン超薄膜の分子配列は銅フタロシアニン圧縮成形板と同様にカラム状であることから、その励起子－励起子消失は銅フタロシアニン圧縮成形板と同様に一次元的な励起子の拡散として近似できると考えられる。銅フタロシアニン超薄膜では、励起状態の生成消滅過程を過渡吸収スペクトルとして評価したので、(3-7)式と同様の(3-8)式を用いて解析を行った。

$$\Delta Abs.^{obs.}(t) = \Delta Abs._0{}^{T} N(t)/N_0 + \Delta Abs._0^{hot}(1 - N(t)/N_0) \qquad (3\text{-}8)$$

(3-8)式において、$\Delta Abs._0{}^{T}$ は励起子の初期生成量に対応する吸光度で、$\Delta Abs._0^{hot}$ は電子励起状態が全て緩和したときのホットバンドの吸光度である。550 nm と 625 nm の過渡吸収の時間変化をフィッティングした結果を図３－７の実線として示す。表３－２にフィッティングにより求まったパラメーターとそれから見積もられるΓ_0を示す。膜厚内の電子励起状態の平均密度を励起光強度から見積もり初期密度 N_0 とした。ここで求まったΓ_0 は銅フタロシアニン圧縮成形板より求まったΓ_0と一致する値であると言え

る。銅フタロシアニン圧縮成形板を形成する銅フタロシアニン微結晶の大きさは 50 nm 程度で、銅フタロシアニン超薄膜の膜厚は 10.9 nm であるので、励起状態が拡散できる長さが銅フタロシアニン圧縮成形板の方が 5 倍以上長い。しかし、両者の励起状態の緩和過程は同じ振る舞いを示したことから、銅フタロシアニン固体において、励起子ー励起子消失が 10 nm よりも短距離で有効に起こると考えられる。この長さは励起光のしみ込み深さよりも十分に小さい。

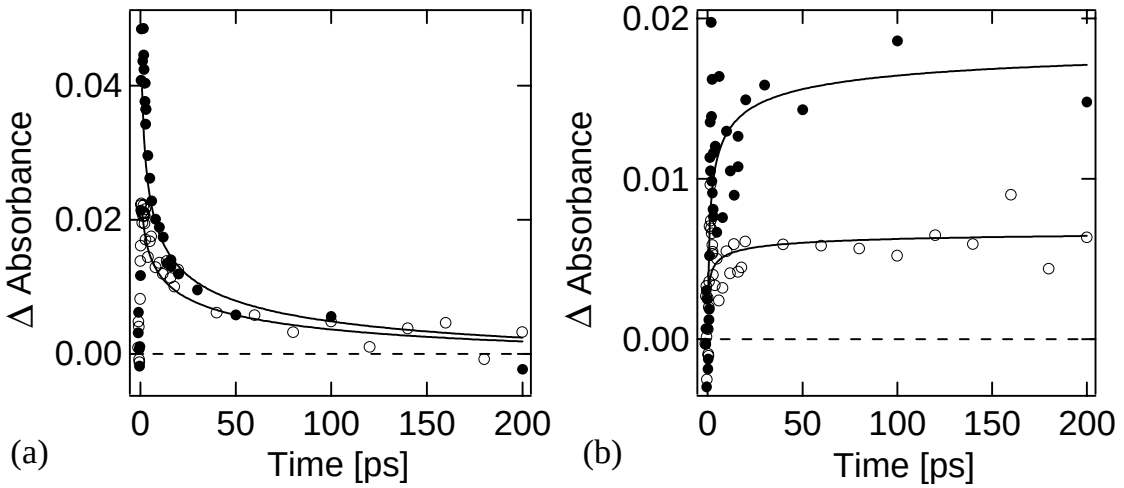


図３－７　銅フタロシアニン超薄膜の過渡吸収の 520 nm (a)と 660 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 2.2 mJ/cm^2 と 0.9 mJ/cm^2。実線は(3-8)式により計算した結果。

表３－２　銅フタロシアニン超薄膜の電子励起状態の緩和における二次反応の速度。

励起光強度 [mJ/cm^2]	$1/N_0\Gamma_0$ [ps$^{1/2}$]	N_0 [mol/l]	Γ_0 [x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$]
2.2	2.5	2.3	2.9
0.9	8.0	1.0	2.1

３－３　銅フタロシアニン微結晶薄膜

基底状態の可視・紫外吸収スペクトルを図３－８に示す。膜厚は 80 nm である。銅フタロシアニン超薄膜と同様に 620 nm と 700 nm に２つのピークを持つ Q 帯が観測された。またその強度比は、銅フタロシアニン超薄膜と同様にα型銅フタロシアニン微結晶の特徴を示した。銅フタロシアニンを常温で基板に蒸着するとα型微結晶の集合となることが知られており [28]、試料に用いた真空蒸着膜がα型銅フタロシアニン結晶からなることを示している。

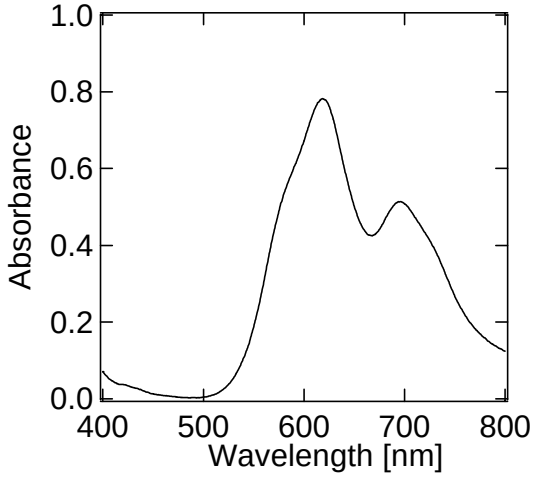


図３－８　銅フタロシアニン微結晶薄膜の基底状態の吸収スペクトル。

銅フタロシアニン微結晶薄膜に単発のフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)を照射したとき、励起光強度 40 mJ/cm^2 以上で膜に損傷が確認されたので、そのアブレーションしきい値(F_{th})を励起光強度 40 mJ/cm^2 と定義する。励起光強度 108 mJ/cm^2 と 9.4 mJ/cm^2 の時の過渡吸収スペクトルを図３－９に示す。膜厚は 80 nm である。励起光強度 108 mJ/cm^2 の時、520 nm 付近の励起直後に電子励起状態の吸収を示す過渡吸収が観測された。励起後 1 ps 以内に観測される 520 nm 付近の過渡吸収スペクトルの先鋭化は、光吸収により生成した ^{2}S 状態から ^{2}T 状態と ^{4}T 状態への緩和に対応すると考えられる。その後、数 10 ps の時間に過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。電子励起状態が緩和した後の過渡吸収スペクトルに顕著な形状変化は観測されなかった。また、励起光強度 9.4 mJ/cm^2 の時も励起直後から同様の過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。

アブレーションが誘起される条件において、電子励起状態が完全に消失する励起後 50 ps の過渡吸収スペクトルの形状が基底状態の吸収の温度差スペクトルの形状(図３

－１０)とほぼ一致した。これは、励起後 50 ps 以内の時間に、振動励起状態の生成にともなうホットバンドが生成することを意味する。励起後 50 ps 以降の過渡吸収スペクトルに、温度差スペクトルの 720 nm 付近に観測される負の吸収帯が観測されなかった。励起光強度 60 mJ/cm^2 以下の時、720 nm 付近に負の吸収帯が観測されたこと及び次章で述べる表面散乱の効果を考えると、励起光強度 108 mJ/cm^2 の時の遅い時間の 720 nm 付近の負の吸収帯の消失は、銅フタロシアニン微結晶の形態変化の影響である可能性が高い。

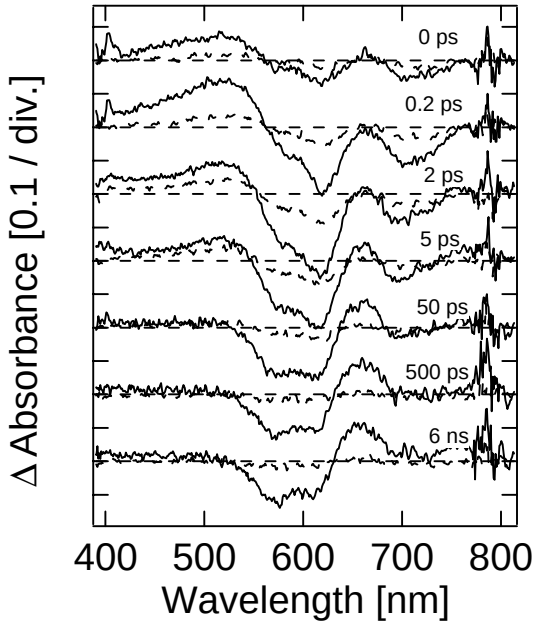


図３－９　銅フタロシアニン微結晶薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。実線と破線の励起光強度はそれぞれ 108 mJ/cm^2 と 9.2 mJ/cm^2。

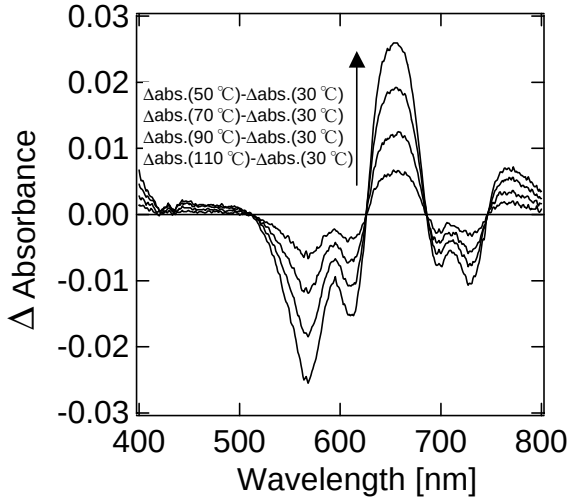


図３－１０　銅フタロシアニン微結晶薄膜の基底状態の吸収の温度差スペクトル。

図３－１１に 520 nm と 660 nm の過渡吸収の時間変化を示す。電子励起状態の緩和を示す 520 nm の過渡吸収の減衰は励起光強度の増加とともに早くなった。アブレーションが誘起される条件下では、励起後 10 ps 以内に電子励起状態が励起子－励起子消失により失活することが分かる。図３－１１に示す実線は、(3-8)式を用いて過渡吸収の時間変化をフィッティングした結果である。表３－３にフィッティングにより求まったパラメーターとそれから見積もられるΓ_0を示す。膜厚内の電子励起状態の平均密度を励起光強度から見積もり初期密度 N_0 とした。ここで、次に述べる吸収飽和の効果を考慮している。フィッティングにより、実験結果を再現することができたが、アブレーションが誘起される条件下におけるΓ_0の値が、アブレーションしきい値以下の銅フタロシアニン圧縮成形板、銅フタロシアニン超薄膜、銅フタロシアニン微結晶薄膜の値より大きくなった。これは、アブレーションが誘起される条件下において１次元的な励起子の拡散では説明できない高速の励起子－励起子消失の過程があることを示唆する。

図３－１２に励起直後における 520 nm の過渡吸光度の励起光強度依存性を示す。これは、光励起により生成する電子励起状態の生成量の励起光強度依存性として解釈できる。励起光強度 5 mJ/cm^2 以内で電子励起状態の生成量は励起光強度に対して線形的に増加するが、それより強い励起光強度では電子基底状態にある分子が光を吸収できなくなる吸収飽和の効果が現れた。

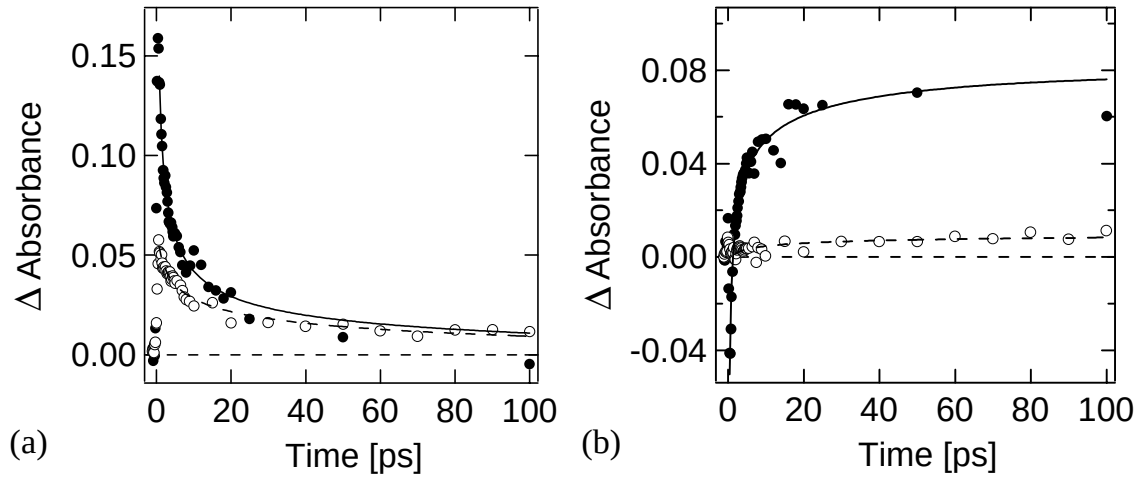


図３－１１　銅フタロシアニン微結晶薄膜の過渡吸収の 520 nm (a)と 660 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 108 mJ/cm^2 と 9.2 mJ/cm^2。実線は(3-8)式により計算した結果。

表３－３　銅フタロシアニン微結晶薄膜の電子励起状態の緩和における二次反応の速度。

励起光強度 [mJ/cm^2]	$1/N_0\Gamma_0$ [ps$^{1/2}$]	N_0 [mol/l]	Γ_0 [x10^{-16} cm^{3}s$^{-1/2}$]
108	0.24	2.8	25
9.2	3.9	1.4	2.7

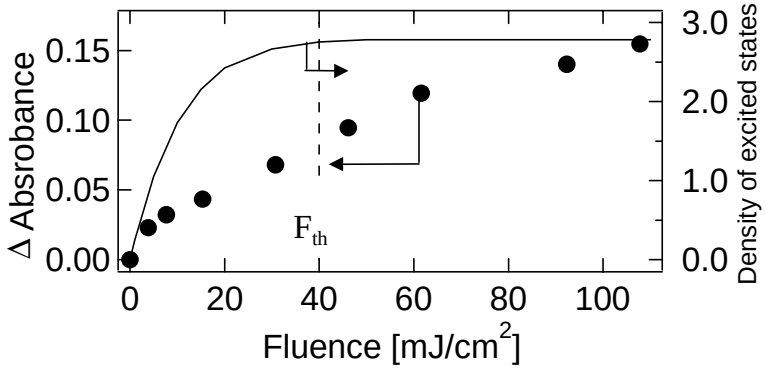


図３－１２　銅フタロシアニン微結晶薄膜の励起後 0.2 ps の 520 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。実線は、計算により求められた一光子吸収による励起状態の密度。

高強度の励起光が入射したときに、一光子吸収で生成する電子励起状態の密度分布を計算した結果を図３－１３に示す。ここで、光励起により生成した電子励起状態が励起パルスの時間幅内で最低電子励起状態に緩和するため誘導放出は無視できると仮定した。表面反射の影響と励起パルスの空間分布は考慮していない。この計算には、第一章の(1-6)式を用いた。この結果から、膜厚である 80 nm の領域において、励起光強度 40 mJ/cm^2 で一光子吸収による電子励起状態の密度が飽和する。図３－１２にこの計算により求めた電子励起状態の生成量を示す。計算結果と実験結果は大きく異なった。表面反射の影響と励起パルスの空間分布を考慮すると励起光強度に対する電子励起状態の生成量は減少するが、この実験結果と計算結果のずれの大きさはそれのみでは説明できない。

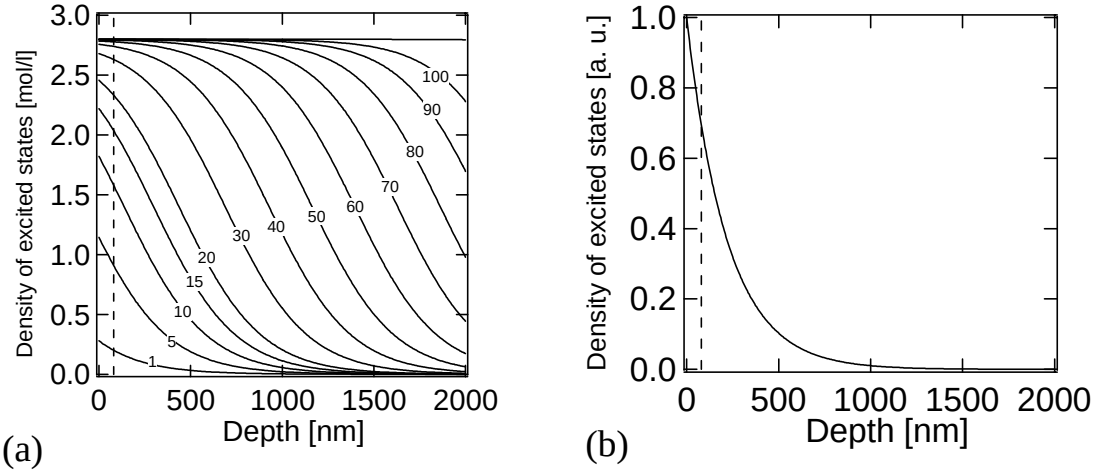


図３－１３　銅フタロシアニン微結晶薄膜における励起光のしみこみ深さの計算。励起波長は 780 nm。モル吸光係数は 7 x 10^3 [mol^{-1}cm^{-1}]。分子密度は 2.8 [mol/l]。破線は時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定に用いた銅フタロシアニン微結晶薄膜の膜厚を示す。(A)励起光強度が高い時。図中の数字は励起光強度 [mJ/cm^2]。(B)励起光強度が十分低い時。

以上の結果から、アブレーションしきい値以上の電子励起状態の生成消滅過程を下記にまとめることができる。

(A) 実験結果における吸収飽和の効果が２準位モデルから予測される結果と異なる。

(B) 一次元的な励起子の拡散では説明できない高速の励起子－励起子消失過程がある。

(A)の原因として、逐次多光子吸収の影響が考えられる。励起波長である 780 nm において、電子基底状態の吸収があるに関わらず励起直後の過渡吸収で負の吸収が観測されなかった。これは、電子励起状態が 780 nm に吸収を持つことを示す。つまり、励起パルスの時間幅内で、逐次多光子吸収とそれによる電子励起状態間の繰り返し吸収

が起こる可能性が考えられる。図３－１２の過渡吸収の励起光強度依存性は、一光子吸収が飽和した後に、電子励起状態の密度が逐次多光子吸収のために緩やかに増加したとして説明できる。さらにこの様な条件では、同時多光子吸収の影響も現れると考えられる。

この考察に基づくと、アブレーションが誘起される条件下では、高密度の電子励起状態の生成により、近距離型の相互作用である電子交換相互作用(Dexter 機構)の影響が現れると考えられる。(B)の原因として、Dexter 機構による励起子－励起子消失により電子励起状態の緩和が加速された可能性が挙げられる。また、励起子の移動速度はアレニウス(Arrhenius)型になり温度上昇とともに早くなる。その結果としても励起子－励起子消失は加速される。また、図３－１１(b)に示すホットバンドに対応する 660 nm の過渡吸収の増加と(3-8)式による計算結果の一致は、アブレーションが誘起される条件で励起子－励起子消失が加速される場合でも、温度上昇が電子励起状態の緩和と同程度の時間(< 10 ps)で起こることを示す。

図３－１４に励起後 500 ps の 660 nm の過渡吸収の励起光強度依存性を示す。励起後 500 ps の 660 nm の過渡吸収はホットバンドによるものである。つまり、固体の上昇温度と関係づけることができ、図３－１０に示した温度差スペクトルからそれを見積ることができる。図３－１４の図の右軸は見積もられた上昇温度であり、励起光強度の増加とともに固体の温度は飽和することなく上昇することが分かる。これは多光子吸収の為であると考えられる。アブレーションしきい値である励起光強度 40 mJ/cm^2 において、銅フタロシアニンの上昇温度は約 120℃であった。

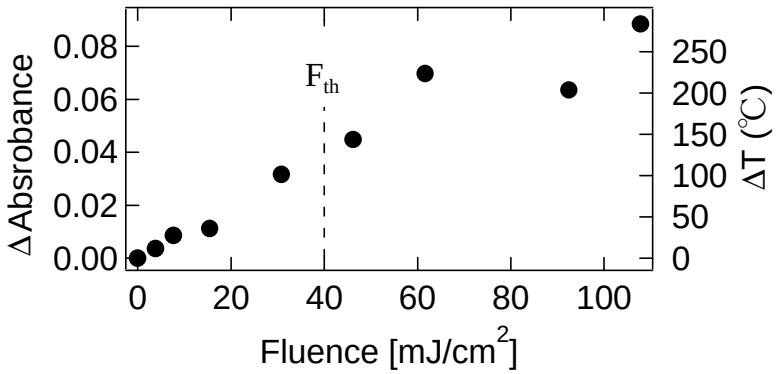


図３－１４　銅フタロシアニン微結晶薄膜の励起後 500 ps における 660 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。

３－４　銅フタロシアニン非晶質固体薄膜

銅フタロシアニン非晶質固体は、銅フタロシアニン晶質固体と異なるランダムな分子配列をとるために、その光エネルギー緩和過程は銅フタロシアニン晶質固体と異なると考えられる。ここでは、アブレーションが誘起される条件におけるサビニルブルー薄膜の光励起エネルギーの緩和過程について考察する。

サビニルブルー薄膜の基底状態の吸収スペクトルを図３－１５に示す。膜厚は300 nmである。620 nm と 680 nm にピークを持つ Q 帯が観測された。銅フタロシアニン晶質固体では長波長側のピークが溶液の Q 帯のピーク位置から大きく変位したが、サビニルブルー薄膜では、その位置が溶液の Q 帯のピークとほぼ一致した。図３－１６にサビニルブルー固体のエックス線回折パターン(Cu Ka: 0.1542 nm)を示す。分子配列の周期性に由来する鋭いピークは現れず、広角領域にアモルファス構造に由来するブロードな極大のみが観測された。これは、サビニルブルー固体が非晶質性であることを示す。

銅フタロシアニン晶質固体の Q 帯の分裂は、Davydov 分裂であることを述べた。しかし、サビニルブルーはアモルファス性であり周期構造を持たないため、Q 帯の分裂は Davydov 分裂ではないと考えられる。

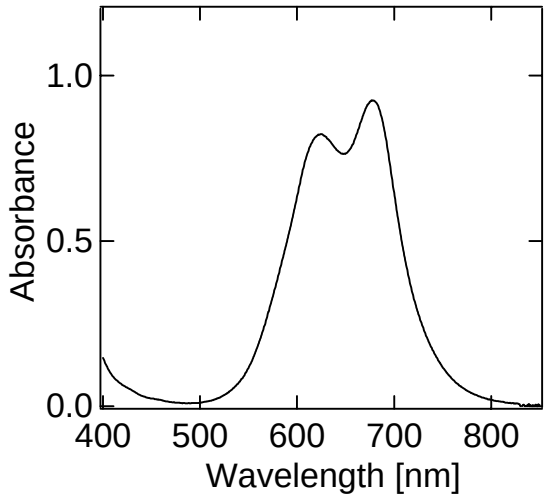


図３－１５　サビニルブルー薄膜の基底状態の吸収スペクトル。

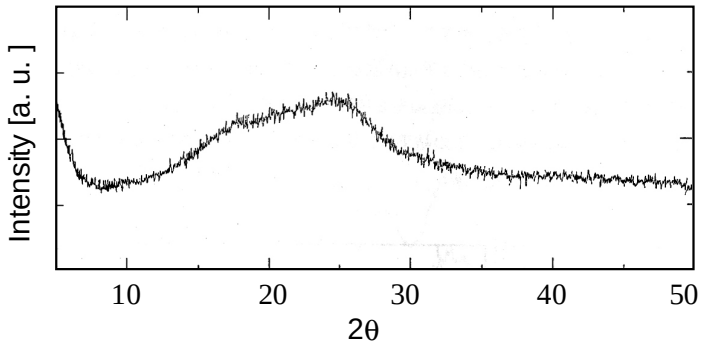


図３－１６　サビニルブルー固体のエックス線回折パターン(Cu Kα, 0.1542 nm)。

図３－１７にサビニルブルーのエタノール溶液の吸収スペクトルを示す。670 nm の吸光度に対する 620 nm の吸光度の相対強度は濃度とともに増加した。また、1 mM 以上の濃度で 620 nm に明確なピークが観測された。２個(複数個)の銅フタロシアニン分子が会合体を形成して電子状態が相互作用した時、Q帯が低エネルギー側に変位することが理論的、実験的に調べられている [29, 30]。つまり、620 nm に観測されるピークは銅フタロシアニンの会合体によると考えられる。溶液においてサビニルブルーの濃度が増加したとき、銅フタロシアニン分子同士が会合体を形成する確率が増す。そのため、620 nm の吸光度の相対比が濃度とともに増加すると考えられる。銅フタロシアニン間の相互作用についての計算結果から、銅フタロシアニン二量体のQ帯のピークは単量体の吸収ピークと比べ 1000 cm^{-1} 高エネルギー側に変位することが示されている [29]。本実験により観測された変位は 1100 cm^{-1} であり、これとほぼ一致する。以上の結果より、サビニルブルー薄膜の２つの Q 帯のピークは、サビニルブルー薄膜内に会合体と単量体が混在するためであると考えられる。

サビニルブルー薄膜の分子密度は 1.3 mol/l で、銅フタロシアニン結晶の分子密度の約半分であることを考慮すると、サビニルブルー分子の芳香環である銅フタロシアニン環は図３－１８に示すように固体内に配置されると考えられる。芳香環の配置に規則性はないが密集した状態であるので、芳香環が直交して単量体として存在する場合と芳香環同士が向かい合い会合体を形成する場合がほぼ等確率であると考えられる。

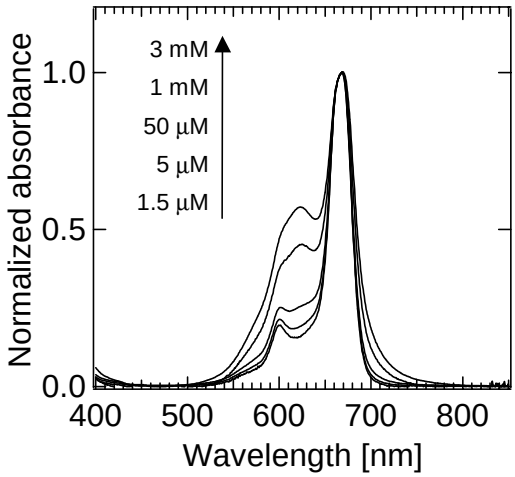


図３－１７　サビニルブルーのエタノール溶液の基底状態の吸収スペクトル。

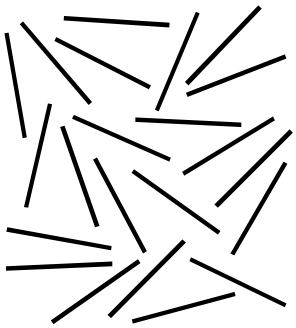


図３－１８　銅フタロシアニン非晶質固体内の銅フタロシアニン分子の配置の模式図。黒線は横から見た銅フタロシアニン分子を表す。

励起光強度 64 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2 の時の過渡吸収スペクトルを図３－１９に示す。励起光はフェムト秒レーザー(150 fs, 780 nm)である。膜厚は 300 nm である。フェムト秒レーザーによるアブレーションしきい値は 35 mJ/cm^2 である。アブレーションしきい値以上と以下の両方の励起直後の 520 nm 付近に、電子励起状態の過渡吸収が観測された。励起後 1 ps 以内に観測される 520 nm 付近の過渡吸収スペクトルの先鋭化は、銅フタロシアニン晶質固体と同様に、光吸収により生成する ^{2}S 状態から ^{4}T 状態と ^{2}T 状態への遷移であると考えられる。その後、数 10 ps の時間に過渡吸収スペクトルの形状変化が観測された。電子励起状態が緩和した後の過渡吸収スペクトルに顕著な形状変化は観測されなかった。

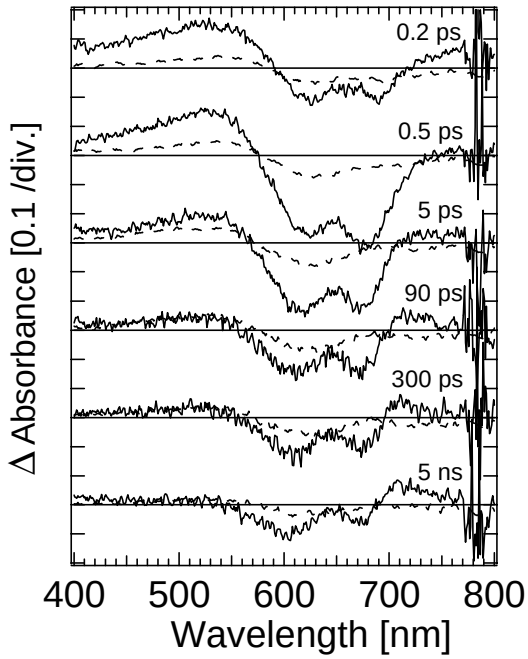


図３－１９　サビニルブルー薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。実線と破線の励起光強度はそれぞれ 64 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2。

図３－９に示す銅フタロシアニン微結晶薄膜の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性とは異なり、サビニルブルー薄膜の励起直後の負の過渡吸収スペクトルの形状は励起光強度にとともに変化した。図３－２０に示すように励起直後の負の過渡吸収スペクトルは、励起光強度が低いとき 620 nm に一つピークを持つブロードな形状である。しかし、励起光強度の増加にともない 680 nm に負の吸収のピークが現れ、その形状は基底状態の吸収スペクトルの形状を反映する。この過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性は、サビニルブルー薄膜内に単量体と会合体の電子励起状態が混在することに起因すると考えられる。図３－１７に示す溶液の吸収スペクトルから分かるように、励起波長 780 nm の吸収は会合体による。つまり、励起光強度の低いときは会合体のみが励起され、会合体の基底状態の吸収スペクトルの形状を反映した負の過渡吸収スペクトルが観測されると考えられる。励起光強度が高くなると会合体に由来する電子励起状態は飽和し、単量体の電子励起状態が生成する。単量体の励起は多光子吸収もしくは会合体からのエネルギー移動により起こると考えられる。

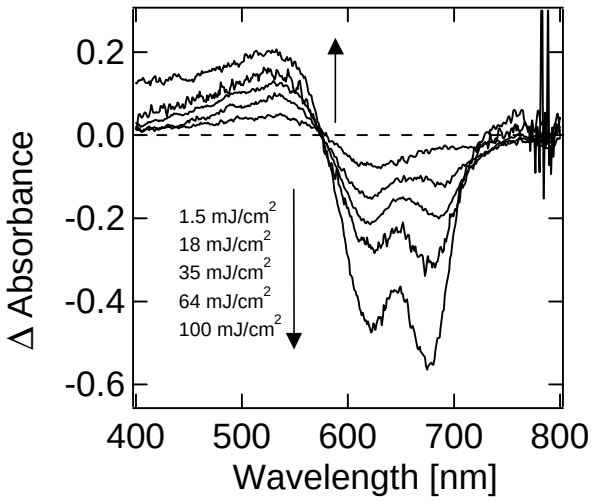


図３－２０　サビニルブルー薄膜の励起後 0.5 ps の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性。

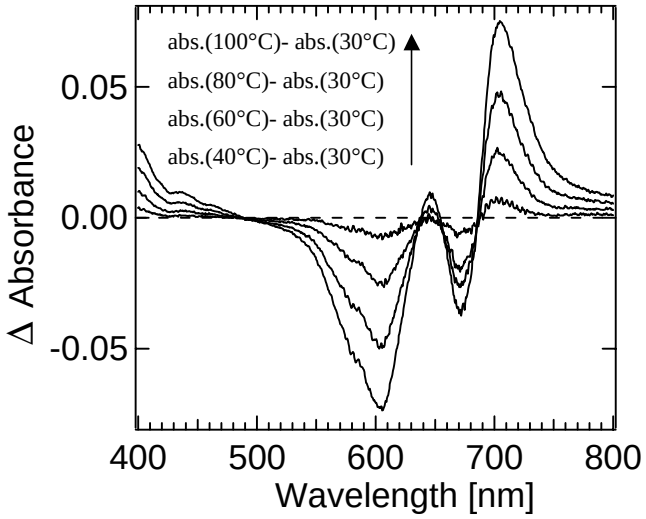


図３－２１　サビニルブルー薄膜の基底状態の吸収の温度差スペクトル。

励起後 300 ps 以降に観測される過渡吸収スペクトルの形状は、図３－２１に示す温度差スペクトルの形状とほぼ一致する。つまり、サビニルブルー薄膜においても電子励起状態の緩和にともないホットバンドが生成すると考えられる。

520 nm の過渡吸収の減衰挙動を図３－２２(a)に示す。励起光強度の低いとき、励起子－励起子消失は観測されなかった。銅フタロシアニン晶質固体ではカラム状の分子配列により高速の励起子移動が可能である。しかしサビニルブルー薄膜はアモルファス構造であるため、銅フタロシアニン晶質固体の様に励起子が移動できないと考えられる。アブレーションしきい値以上の励起光強度で顕著な励起子－励起子消失が観測

された。この励起子－励起子消失は、隣接分子の励起状態間相互作用による Dexter 機構に基づく過程であると考えられる。さらに、励起後数 10 ps の時間に緩やかな励起子－励起子消失が確認された。これは、双極子－双極子相互作用である Förster 機構に基づく過程である可能性が高い。

図３－２２(b)に 710 nm の過渡吸収の時間変化を示す。励起光強度 1.5 mJ/cm^2 の時、710 nm の過渡吸収の時間変化は、520 nm のそれと同じであった。これは、710 nm の過渡吸収に電子励起状態の生成による負の過渡吸収が重なっていることを意味する。励起光強度 64 mJ/cm^2 の時、過渡吸収の立ち上がりが観測された。これはホットバンドの立ち上がりをであり、励起後数 10 ps 以内の時間に温度が上昇することを示す。励起直後に観測される負の方向への 710 nm の過渡吸収の時間変化は電子励起状態の生成消滅の影響である。つまり、この影響を考慮すると励起光強度 64 mJ/cm^2 の時のホットバンドの立ち上がりは、710 nm の過渡吸収の立ち上がりより速いと考えられる。つまり、温度上昇が電子励起状態の緩和と同程度の時間(<10 ps)で起こると考えられる。

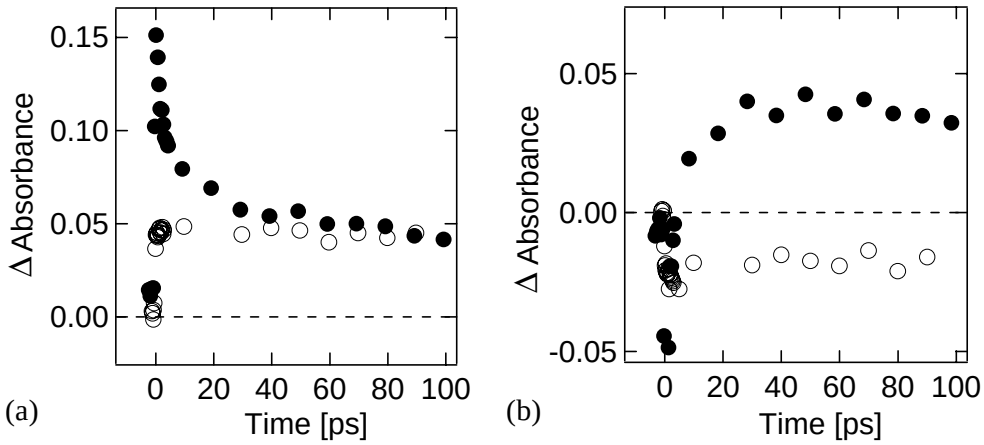


図３－２２　サビニルブルー薄膜の過渡吸収の 520 nm (a)と 710 nm (b)における時間変化。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。黒丸と白丸の励起光強度はそれぞれ 64 mJ/cm^2 と 1.5 mJ/cm^2。

吸収飽和を考慮に入れ一光子吸収で生成する電子励起状態の分布を計算した結果を図３－２３に示す。この計算には、第一章の(1-6)式を用いた。ここで、銅フタロシアニンの 780 nm の吸収係数を 0.7 [μm^{-1}]、銅フタロシアニンの密度を 1.3 [mol/l]とした。実際には、単量体の影響のためにサビニルブルーの電子励起状態の密度分布は図３－２３と異なる。しかし、単量体の電子励起状態への遷移確率は会合体のそれよりも小さいと考えられるので、サビニルブルーの電子励起状態の分布は銅フタロシアニン微結晶薄膜よりも奥方向に均一で、吸収飽和は起こりにくいと言える。

図３－２４に励起後 500 ps における 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性を示す。この図の右軸は温度差スペクトルにより見積もられた上昇温度であり、励起光強度の増加とともに固体の温度は飽和することなく上昇することが分かる。これは多光子吸収のためであると考えられる。アブレーションしきい値における温度上昇は約 30 ℃と見積もられた。これは、銅フタロシアニン微結晶固体のアブレーションしきい値における上昇温度よりも小さい。

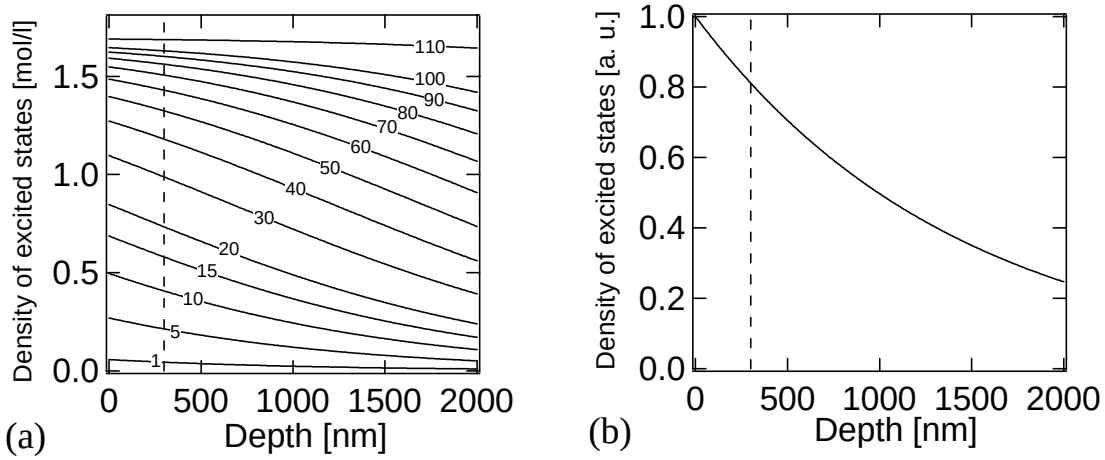


図３－２３　サビニルブルー薄膜における励起光のしみこみ深さの計算。励起波長は 780 nm。モル吸光係数は 2.3 x 10^3 [$mol^{-1}cm^{-1}$]。分子密度は 1.3 [mol/l]。点線は時間分解可視・紫外吸収スペクトル測定に用いたサビニルブルー薄膜の膜厚を示す。(A)励起光強度が高い時。図中の数字は励起光強度 [mJ/cm^2]を示す。(B)励起光強度が十分低い時。

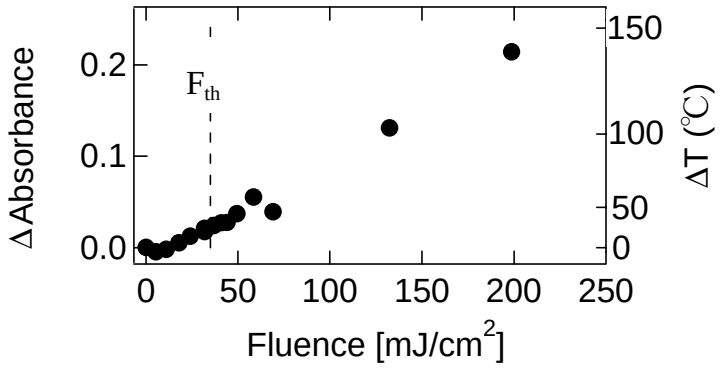


図３－２４　サビニルブルー薄膜の励起後 500 ps の 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 150 fs。

ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下で測定した過渡吸収スペクトルを図３－２５に示す。膜厚は 300 nm である。ピコ秒レーザー(780 nm, 250 ps)によるアブレーションしきい値(80 mJ/cm^2)より高い励起光強度 129 mJ/cm^2 で実験を行った結果である。遅延時間が-100 ps から 100 ps の時間内でピコ秒レーザーが照射されることになる。励起光が照射される時間に観測される 520 nm 付近の過渡吸収は電子励起状態の生成を示す。可視域に観測される負の過渡吸収スペクトルの形状がフェムト秒レーザー励起の励起光強度の低いときの励起直後のそれと一致する。これは、ピコ秒レーザーでは多光子吸収および励起子移動による単量体の励起が有意に起こらず会合体のみが励起されること示唆する。レーザーの照射が終了する遅延時間 100 ps の時間から電子励起状態は減衰し、それと同じ時間で 710 nm 付近の正の吸収帯が立ち上がった。電子励起状態が消失した後の過渡吸収スペクトルの形状が図３－２１に示す温度差スペクトルの形状とほぼ一致することから、遅延時間数 100 ps 以降に観測される過渡吸収スペクトルはホットバンドであると考えられる。

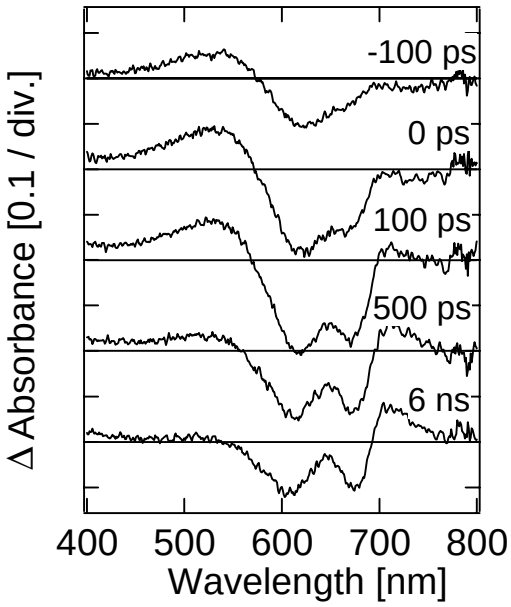
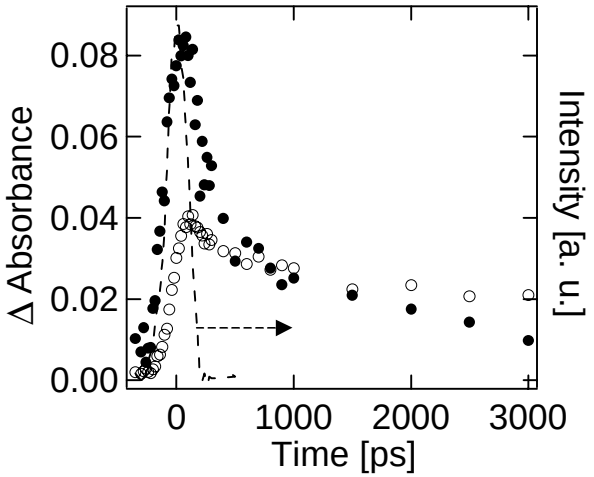


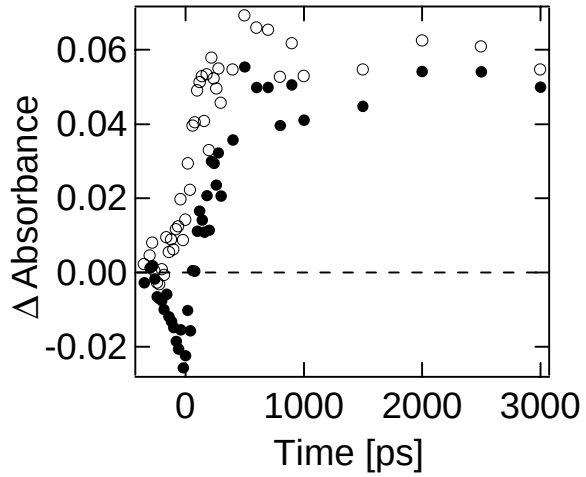
図３－２５　サビニルブルー薄膜の過渡吸収スペクトル。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。励起光強度は 112 mJ/cm^2。

520 nm の過渡吸収の時間変化の励起光強度依存性を図３－２６(a)に示す。アブレーションしきい値以上の励起光強度で、顕著な励起子－励起子消失が観測された。図３－２６(b)に励起光強度 112 mJ/cm^2 の時の 710 nm の過渡吸収の時間変化を示す。過渡吸収の立ち上がりはホットバンドの生成を意味する。励起直後に観測される 710 nm の過渡吸収の減少は、電子励起状態の生成による負の過渡吸収の影響であると考えられ

る。ここで、ピコ秒レーザーで励起された時の過渡吸収スペクトルに対して次の条件が満たされると仮定すると、710 nm の過渡吸収の時間変化からホットバンドの時間変化を、



(a) 520 nm における過渡吸収の時間変化。黒丸と白丸で励起光強度はそれぞれ 112 mJ/cm^2 と 9.7 mJ/cm^2(左軸)。点線はピコ秒レーザーの波形(右軸)。



(b) 710 nm における過渡吸収(●)と過渡吸収から抽出されたホットバンドの時間変化(○)。励起光強度は 112 mJ/cm^2。

図３－２６　サビニルブルー薄膜の吸収の時間変化。 励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。

・ピコ秒レーザーで励起したとき、会合体による電子励起状態のみが生成する。
・遅延時間 -100 ps にホットバンドの影響はなく、その過渡吸収スペクトルは電子励起状態のみに起因する。
・520 nm でホットバンドは無視できる。

$$Abs.^{Hot}(710nm,t) = Abs.^{Obs}(710nm,t) - Abs.^{Obs}(520nm,t)\frac{Abs.^{Obs}(710nm,-100\,ps)}{Abs.^{Obs}(520nm,-100\,ps)} \quad (3\text{-}9)$$

により、抽出できる。$Abs.^{Hot}(\lambda, t)$は遅延時間 t 秒におけるホットバンド、$Abs.^{Obs}(\lambda, t)$は遅延時間 t 秒における過渡吸収スペクトルを表す。図３－２６(b)に(3-9)式により抽出したホットバンドの時間変化を示す。ホットバンドが電子励起状態の減衰と同程度の時間で生成することが分かる。つまり、銅フタロシアニン固体にピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下においてもフェムト秒レーザーアブレーションの場合と同様に励起子ー励起子消失による緩和過程が光熱変換の主過程であると考えられる。

図３－２７にサビニルブルー薄膜の 520 nm の過渡吸収と(3-9)式より求めたホットバンドの時間変化を示す。アブレーションしきい値以上の励起光強度で、電子励起状態の生成消滅量を示す 520 nm の過渡吸収の時間変化は、励起光強度に依存せず同じであった。それに対して、ホットバンドの強度は励起光強度とともに増加した。フェムト秒レーザーによる実験結果より、励起子ー励起子消失に要する時間は数 10 ps 程度である。つまりピコ秒レーザー(250 ps)で励起した時に、そのパルス幅内で繰り返し吸収が起こると考えられる。この繰り返し吸収を考慮すると、図３－２７に示す電子励起状態とホットバンドの時間変化の励起光強度依存性を説明することができる。ここでは、簡単なシミュレーションを用いてそれについて定性的に説明する。

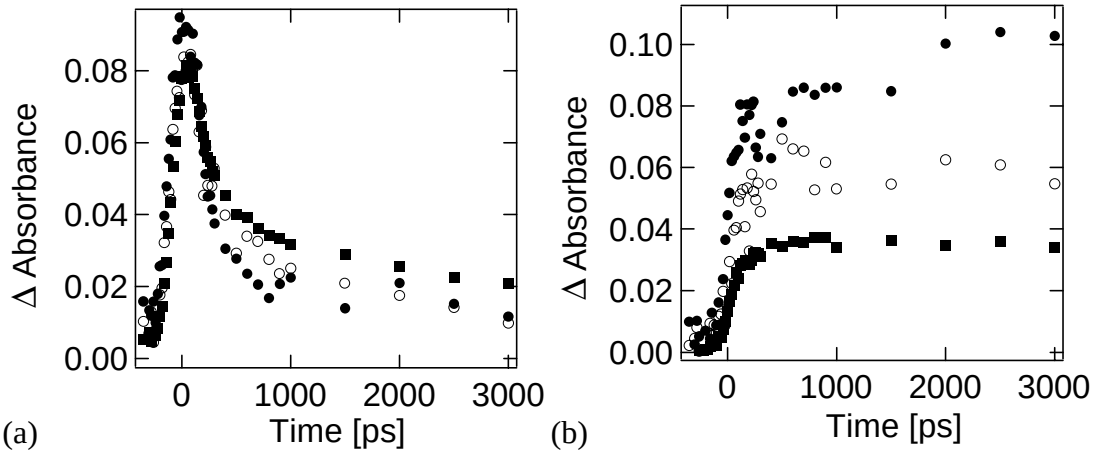


図３－２７　サビニルブルー薄膜の吸過渡収の 520 nm(a)と 710 nm(b)における時間変化の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。黒丸、白丸、黒四角の励起光強度はぞれぞれ 190 mJ/cm^2、112 mJ/cm^2、60 mJ/cm^2。

励起状態の緩和が時定数 k の指数関数に従うと仮定すると、時間 t における励起状態の密度 $n(t)$は、

$$n(t) = N(t) \otimes \exp(-kt)$$
$$N(t) = \frac{N_0 \alpha}{\tau_P \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_P} \right)^2 \right] \tag{3-10}$$

で表すことができる。N_0 は単位面積当たりの入射光子の総量、τ_P は励起パルスの時間幅、αは吸収係数である。⊗はコンボリューション演算を表す。ここでτ_P>>1/k が常に成り立ち、励起光強度(入射光子数)が増加した時に励起子－励起子消失により励起状態の緩和が早くなる (k が増加する)と近似する。図３－２８(a)に示す励起パルスの入射と図３－２８(b)に示す電子励起状態の減衰に対して、図３－２８(c)に示す励起状態の密度の時間変化 $n(t)$が導かれる。この時、$n(t)$が N_0 に依存しないことが分かる。また、ホットバンドの強度は生成した励起状態の総量と関係づけられ、

$$Hotband(t) = h\nu \int_{-\infty}^{t} N(t)dt$$
$$Hotband(\infty) = h\nu\alpha N_0 \tag{3-11}$$

となる。(3-11)式より図３－２８(d)に示すホットバンドの強度が導かれる。図３－２８(c)と(d)の計算結果は、図３－２７に示す電子励起状態の生成消滅過程とホットバンドの生成過程の励起光強度依存性と似た結果であることが分かる。以上より、サビニルブルー薄膜をピコ秒レーザーで励起したとき、繰り返し吸収が効率的に起こると考え

られる。また、繰り返し吸収が効率的に起こる場合、第１章で述べた様に電子励起状態が緩和した直後の固体内の温度分布は図３－２３(b)に示す励起光強度が低いときの電子励起状態の分布に従う。つまり、ピコ秒レーザーを用いたとき、表面のみが急速に温度上昇すると考えられる。

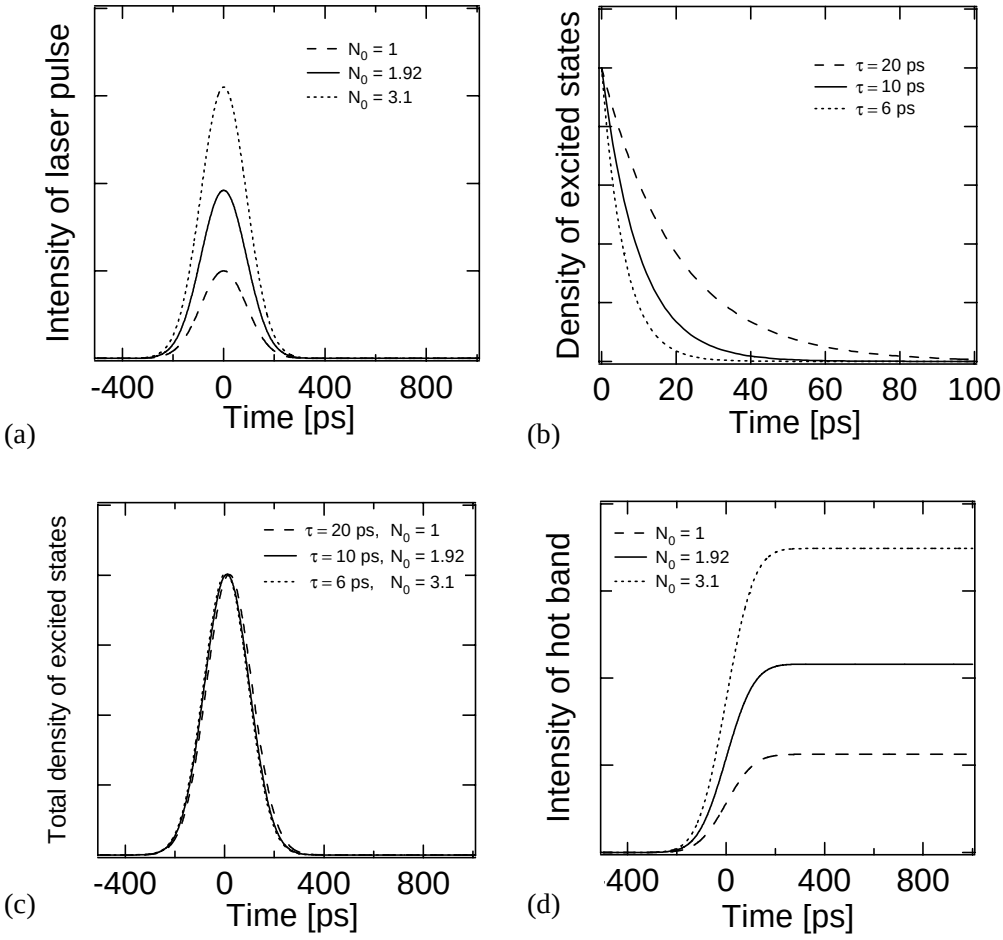


図３－２８　繰り返し吸収のシミュレーション。(a) 入射パルスの時間波形。(b) インパルス入力に対する励起状態の減衰。(c) 繰り返し吸収の時に観測される励起状態の密度の時間変化。(d) ホットバンドの強度。

サビニルブルー薄膜の遅延時間 500 ps の 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性を図３－２９に示す。この図の右軸は温度差スペクトルから見積もられた上昇温度である。フェムト秒レーザーで励起したときと同様に、励起光強度の増加とともに固体内の温度が飽和することなく上昇することが分かる。また、励起光強度 100 mJ/cm^2 以上において、フェムト秒レーザー励起の時よりも効率的な温度上昇が確認された。これ

は、上記に示した様にフェムト秒レーザーとピコ秒レーザーで光の吸収過程が異なることに起因すると考えられる。アブレーションしきい値における温度上昇は約 30 ℃であり、フェムト秒レーザーを用いた時と同程度であった。

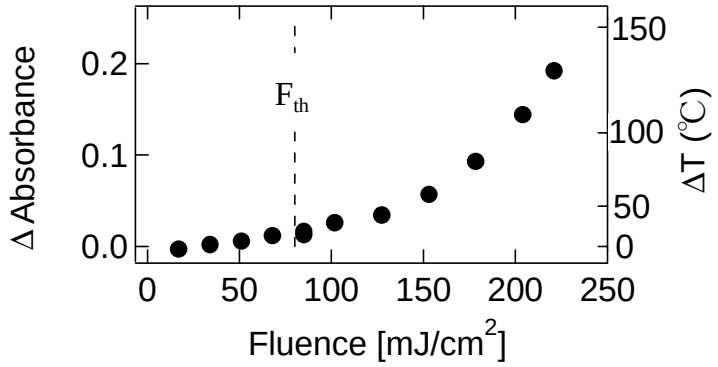


図３－２９　サビニルブルー薄膜の励起後 500 ps の 710 nm の過渡吸収の励起光強度依存性。励起波長は 780 nm。励起パルスの時間幅は 250 ps。

３－５　まとめ

高強度フェムト秒、ピコ秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン固体の励起エネルギー緩和のダイナミクスおよびその機構について述べてきた。以下の項目にまとめる。

１）高強度フェムト秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン晶質固体の励起エネルギー緩和過程

銅フタロシアニン晶質固体に高強度フェムト秒レーザーを照射した時、一次元の拡散による励起子－励起子消失により、光吸収により生成した電子励起状態は励起後数 10 ps の時間で失活し、固体の温度が上昇することが解った。また、アブレーションが誘起される条件下では、

(イ) 励起子の拡散をともなわない隣接分子間の電子状態間相互作用(Dexter 機構)

(ロ) 固体の温度上昇にともなう励起子の移動速度の増加

により励起子－励起子消失が加速されることを示した。その結果として、励起後 10 ps 以内に電子励起状態は失活し、固体の温度が上昇する。また、アブレーションが誘起される条件では吸収飽和と多光子吸収が起こり電子励起状態および電子励起状態が緩和した直後の固体内の温度分布は、ランベルトーベールの法則に従わず図３－１３(a)と同様の傾向示すと考えられた。また、銅フタロシアニン微結晶薄膜のアブレーションしきい値における上昇温度は 120 ℃と見積もられた。銅フタロシアニン結晶の定常状態における昇華温度は 320 ℃以上であり、アブレーションしきい値における上昇温

度よりも遙かに高い。

２）高強度フェムト秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン非晶質固体の励起エネルギー緩和過程

銅フタロシアニン非晶質固体であるサビニルブルー薄膜には、銅フタロシアニンの単量体と会合体が混在することを示した。また、励起光強度が低いときは一光子吸収により会合体のみが励起されることが解った。サビニルブルー薄膜の電子励起状態の緩和は銅フタロシアニン晶質固体より遅く、励起子－励起子消失の効率が悪いことが示された。しかし、アブレーションが誘起される条件下では、単量体が効率的に励起され、(イ)と(ロ)の過程によると考えられる励起子－励起子消失の加速が観測された。その結果として、励起後 10 ps 以内に電子励起状態は失活し、固体の温度が上昇する。アブレーションが誘起される条件では吸収飽和と多光子吸収が起こり電子励起状態が緩和した直後の固体内の温度分布は、図３－２３(a)と同様の傾向示すと考えられた。また、サビニルブルー薄膜のアブレーションしきい値における上昇温度は 30 ℃であった。

３）高強度ピコ秒レーザー励起の時の銅フタロシアニン固体の励起エネルギー緩和過程

１)、２）から分かるように、アブレーションが誘起される条件下において、銅フタロシアニン晶質固体および非晶質固体の励起エネルギー緩和のインパルス応答はピコ秒パルスの時間幅よりも遙かに速い。ゆえに、ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件下における励起エネルギー緩和過程は、銅フタロシアニン晶質固体と非晶質固体で同様の振る舞いであると考えられる。

ピコ秒レーザーアブレーションが誘起される条件では、フェムト秒レーザーアブレーションが誘起される条件の様な高密度の電子励起状態が生成することはなく、また吸収飽和は起こらないと考えられた。しかし、レーザーパルスの時間幅よりも励起子－励起子消失による電子励起状態の緩和の方が速いため、緩和した分子が光を再び吸収する繰り返し吸収が効率的に起こることを示した。つまり、繰り返し吸収の為に、吸収される光エネルギーは飽和することなく励起光強度とともに増加し続けると考えられる。また繰り返し吸収が有意に起こる条件下では、電子励起状態が緩和した直後の銅フタロシアニン微結晶薄膜とサビニルブルー薄膜の温度分布は、それぞれ図３－１３(b)と図３－２３(b)に従うと推測される。ピコ秒レーザーアブレーションのアブレーションしきい値における上昇温度は、フェムト秒レーザーアブレーションのそれと同程度であると見積もられた。

また、銅フタロシアニン固体において電子励起状態の拡散距離は 10 nm 以下であり、

電子励起状態の拡散は電子励起状態の分布に影響を与えないことを実験的に示した。

References

[1] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad, *Phys. Rev. Lett.*, **56,** 1742 (1986).
[2] S. L. Dexheimer, W. A. Vareka, D. Mittleman, A. Zettl, C. V. Shank, *Chem. Phys. Lett.*, **235,** 552 (1995).
[3] A. Bergman, M. Levine, J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.*, **18,** 593 (1967).
[4] A. Inoue, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45,** 1973 (1972).
[5] B. I. Greene, R. R. Millard, *Phys. Rev. Lett.*, **55,** 1331 (1985).
[6] R. R. Millard, B. I. Greene, "In Proceedings of The Fifth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solid," Paris (1985).
[7] M. K. Casstevens, M. Samoc, J. Pfleger, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **92,** 2019 (1990).
[8] Z. Z. Ho, N. Peyghambarian, *Chem. Phys. Lett.*, **148,** 107 (1988).
[9] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, L. Valkunas, V. Sundström, *J. Phys. Chem.*, **100,** 2213 (1996).
[10] A. Terasaki, M. Hosoda, T. Wada, H. Tada, A. Koma, A. Yamada, H. Sasabe, A. F. Garito, T. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10534 (1992).
[11] S. Yuquan, Q. Ling, Z. Jiaxing, Z. Jianfeng, Y. Ping, X. Zongju, Z. Yinghua, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1997 (1996).
[12] T. Asahi, N. Tamai, T. Uchida, N. Shimo, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **234,** 337 (1995).
[13] H. Van Mingroot, L. Viaene, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99,** 17174 (1995).
[14] M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **98,** 12211 (1994).
[15] 市川　結, 大阪大学博士論文 (1994).
[16] Y. Hosokawa, K. Watanabe, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 909 (1999).
[17] Y. Hosokawa, K. Watanabe, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara, Y. Imanishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **314**, 59 (1998).
[18] M. Ichikawa, H. Fukumura, H. Masuhara, A. Koide, H. Hyakutake, *Chem. Phys. Lett.*, **232,** 346 (1995).
[19] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Woll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 171 (1989).
[20] P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff, *J. Chem. Phys.*, **55,** 4131 (1971).
[21] A. S. Davydov: Theory of Mlecular Excitons; Pleum, New York (1971)
[22] E. A. Lucia, F. D. Verderame, *J. Chem. Phys.*, **48,** 2674 (1968).
[23] H. Hippler, J. Troe, H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5351 (1983).
[24] P. Sulzer, K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, **25**, 653 (1952).
[25] 高橋　仁樹, 福村　裕史, 増原　宏, 板谷　明, 光化学討論会予稿集, 15 (1991).
[26] N. Mataga, T. Kubota, Molecular Interactions and Electronic Spectra; Marcel Bekker, New York (1970).
[27] Fukumura, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **221,** 373 (1994).
[28] 高橋　浩, *色材*, **36**, 550 (1961).
[29] Y. Sakakibara, K. Saito, T. Tani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 695 (1998).
[30] M. A. Makarova, A. F. Ojo, K. Karim, M. Hunger, J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3619 (1994).