非断熱励起による近赤外励起可視発光と応用

藤 原 弘 康

浜松ホトニクス株式会社 中央研究所 ☎ 434-8601 静岡県浜松市浜北区平口 5000

(2009 年 8 月 3 日受理)

Visible Light Emission Via Infrared Excitation Based on
the Nonadiabatic Transition and Applications

Hiroyasu FUJIWARA

Hamamatsu Photonics K.K. Central Research Laboratory
5000 Hirakuchi, Hamakita-ku, Hamamatsu, Shizuoka 434-8601

(Received August 3, 2009)

We observed visible light emission in the wavelength range ($\lambda = 600\text{--}690\text{ nm}$) from aggregated 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran (DCM) dye molecule microcrystals pumped by infrared light ($\lambda = 805\text{ nm}$). This visible light emission occurs through the nonadiabatic transition processes induced by the optical near field at the microcrystal surface. From an observation of the dependence of the emitted light intensity on the excitation intensity, we found that the visible light emission is originated both from the nonadiabatic one-step and two-steps transition processes. The frequency up-conversion efficiency for our DCM microcrystals was experimentally estimated to be higher than that of the second harmonic generation from a potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal.

KEYWORDS : optical near field, nonadiabatic transition, up-conversion

1. は じ め に

分子や微結晶の分極が作る近接場光は、ドレスト光子すなわち電子系励起状態と電磁場と周囲の格子振動との連成波として記述されるように、その急峻な電場勾配により周辺分子の格子振動を誘起する。この振動単位は同一の周波数をもった伝播光では励起不可能である。この近接場光によるフォノン励起を利用すれば、入射光周波数よりも大きなエネルギーを持った周辺分子の電子系励起状態への遷移が可能になる（非断熱遷移過程）¹⁾。非断熱遷移過程からのエネルギー緩和先として光子の放出すなわち発光としてそのエネルギーを外部に放出する場合もある。その結果、近赤外光入射により発生した近接場光非断熱遷移により、入射光よりも高い周波数である可視帯域の光子放出を示す可能性がある。これは非断熱遷移過程を利用した発光現象が周波数上方変換機構とし

て機能することを意味する。周波数上方変換、特に近赤外-赤外領域から可視領域への上方変換機構の実現は、赤外光検出に対し冷却機構が不要な可視光検出器が使用可能になるなど、光計測分野などで大きなメリットがある。SHG 変換に代表される既存の周波数上方変換機構は、高いピーク強度を持つパルス光に使用を限定されるなど制約が多く、新規周波数上方変換機構の実現が望まれる。そこで我々はこの現象の検証と機構解明のため各種実験を行っている。本稿では、色素微結晶群を用いた非断熱遷移発光現象に対する最近の実験結果を紹介する²⁾。

2. 非断熱遷移発光過程

色素微結晶群を用いた近接場光非断熱遷移による発光原理について述べる。Fig. 1 は色素微結晶群を用いた近接場光非断熱遷移発光の概要図である。色素の吸収端波長よりも波長の長い近赤外光が色素微結晶群に入射すると、色素微結晶表面、特に尖った突起部で近接場光が顕

Fig. 1. A schematic explanation of the generation of the optical near field and the visible light emission from edges of dye grains.

著に発生する。発生した近接場光は色素微結晶粒表面でコヒーレントフォノンを励振してこれと結合した状態 (exciton-phonon-polariton (EPP)) を作る。この状態は、近接場光が物質励起の衣をまとった光子 (dressed photon) と見なすことができる。したがって近接場光が発生している領域に存在する周辺色素微結晶内の色素分子は、EPP が持つフォノンによって高いエネルギー状態の振動準位に励起される。この高いエネルギー状態の振動準位は励起中間状態として機能するので、色素分子は複数の光子により、より高いエネルギー状態の振動準位に多段階的に励起され、最終的に電子系励起状態に励起される。その後、電子系遷移による発光として、可視光が放出される。

配位座標モデルを用いた近接場光非断熱遷移発光の概要を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は近接場光と結合したフォノンモードにおける色素分子の配位座標での電子系のポテンシャルカーブである。 $|E_{\alpha}; el\rangle$ と $|E_{\beta}; vib\rangle$ は色素分子の電子状態と分子振動状態を示す。 E_{α} は電子状態の固有エネルギーを表し、添え字 α は基底状態 ($\alpha = g$) と励起状態 ($\alpha = ex$) を示す。 E_{β} は分子振動状態の固有エネルギーを表し、添え字 β は各振動固有状態を示す ($\beta = i, a, b, c, em$)。ここでは 2 段階の過程で電子系励起状態に遷移する様子について説明する。

1) 1 番目のステップ：励起光入射により色素微結晶表面で近接場光が発生する。周辺色素微結晶中の色素分子は非断熱遷移過程により基底状態 $|E_g; el\rangle \otimes |E_i; vib\rangle$ から、高いエネルギー状態の振動状態 $|E_g; el\rangle \otimes |E_a; vib\rangle$ に励起される (Fig. 2 内の波矢印。非断熱遷移一段階過程)。励起された振動状態は熱平衡状態に安定しようとするため、低いエネルギーの振動状態へ緩和 (クーリング) する。

2) 2 番目のステップ：熱平衡状態に至るまでの振動状態は励起中間状態として機能するため、熱平衡状態に至るまでの振動状態 (励起中間状態) のエネルギーの大

Fig. 2. A schematic explanation of the origin of the visible light emission by a two-step process based on the nonadiabatic transition induced by the optical near field.

きさが、電子系励起状態の固有エネルギー (例えば $h\nu = 1.88\text{ eV}$ DCM 色素微結晶発光波長) と励起光の光子エネルギー (例えば $h\nu = 1.54\text{ eV}$) との差 0.34 eV 以上になっていれば、以下に述べる二つの遷移ルートから電子系励起状態への遷移が可能になる。一つ目のルート (遷移①) は伝播光の断熱励起による、 $|E_g; el\rangle \otimes |E_a; vib\rangle$ から $|E_{ex}; el\rangle \otimes |E_c; vib\rangle$ への励起である (Fig. 2 内の太矢印①で記述)。もう一つの遷移ルート (遷移②) は $|E_g; el\rangle \otimes |E_a; vib\rangle$ から非断熱遷移によって、さらに高いエネルギー状態の振動状態 $|E_g; el\rangle \otimes |E_b; vib\rangle$ に遷移するルートである (Fig. 2 内の波矢印。非断熱遷移二段階過程)。この二つの遷移ルートにより生成される励起状態 $|E_{ex}; el\rangle \otimes |E_c; vib\rangle$ もしくは $|E_g; el\rangle \otimes |E_b; vib\rangle$ から発光始状態 $|E_{ex}; el\rangle \otimes |E_{em}; vib\rangle$ に緩和する。

以上の 2 段階のステップによる励起の後、発光始状態 $|E_{ex}; el\rangle \otimes |E_{em}; vib\rangle$ から基底状態 $|E_g; el\rangle \otimes |E_i; vib\rangle$ に発光緩和する。

Fig. 3. Scanning electron microscope images of samples 1 (a) and 2 (b) using DCM molecules.

3. 実験試料

実験試料として寸法・形状の異なる2種類のDCM (4-dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran) 色素微結晶群を用意した。大面積化が容易であることと、量子効率が高いことが選定理由である。この色素微結晶群の吸収端波長は約660 nmであり、従来の断熱励起すなわち吸収端波長よりも短波長光で励起した場合、波長650 nmの蛍光を発する材料である³⁾。サンプル1はDCM色素粉末をエタノール溶液中に破碎・分散させた後、石英セル中に入れ、エタノールを蒸発させDCM色素微結晶群とした(サンプル厚約100 μm)。走査型電子顕微鏡像をFig. 3 (a)に示す。微結晶群の形状は、一辺が数十nm~数μmの粒形状をしている。サンプル2はアセトンに溶かしたDCM色素溶液を水に入れることで再結晶化し、石英セル中に入れ、アセトンと水を蒸発させることでDCM色素微結晶群とした⁴⁾。走査型電子顕微鏡像をFig. 3 (b)に示す。サンプル2のDCM色素微結晶群の形状はおおよそ直径200 nm、長さ5 μmのロッド状をしている。サンプル1の粒状微結晶の単位体積当たりの個数はサンプル2のロッド状微結晶の個数よりも多く、隣接する微結晶と密集しあっている。これらのDCM色素微結晶群に近赤外光(中心波長 $\lambda = 753\text{--}805\text{ nm}$)を照射し、色素微結晶群からの可視発光スペクトルなどを測定した。

4. 実験結果1: DCM色素微結晶群からの近赤外励起可視発光スペクトル

サンプル1の近赤外光励起可視発光スペクトルをFig. 4 (a)に示す。可視発光スペクトルの波長領域は600–690 nmである。ただし散乱光などの迷光の影響を受け

Fig. 4. (a) The spectra of light intensity emitted from sample 1. The open circles A and solid curve B correspond to the spectra of light emitted using infrared light of wavelength $\lambda_{\text{ex}} = 753$ and 805 nm , respectively for excitations. The broken curve C shows the fluorescence spectra emitted using visible light of $\lambda_{\text{ex}} = 532\text{ nm}$ for excitation. (b) The open circles and squares indicate the time evolution of emitted light measured by the infrared ($\lambda_{\text{ex}} = 805\text{ nm}$) and visible ($\lambda_{\text{ex}} = 403\text{ nm}$) excitation. The solid curves A and B show the fitted results.

ているため690 nmよりも長波長側は表示していない。近赤外励起光源はCW動作のチタンサファイアレーザーを用い、中心波長は $\lambda_{\text{ex}} = 753\text{ nm}$, 805 nm の2種類とした。規格した両者の発光スペクトル形状はほぼ一致しており、観測した発光スペクトルが、励起光の散乱光などではなく、色素固有の発光を観測していることがわかった。参考のため吸収端波長よりも短波長光($\lambda_{\text{ex}} = 532\text{ nm}$)で励起した場合に得られるDCM色素微結晶群の蛍光スペクトルもFig. 4 (a)中に実線として示す。蛍光スペクトルと比較して近赤外励起可視発光スペクトルの立ち上がり位置はおおよそ8 nm長波長側にシフトしており、蛍光スペクトル形状と一致していない。この理由として、近赤外光の吸収係数が小さくサンプル内部で可視発光が起こり、外部に出る途上で可視光の一部が色素微結晶群に再吸収されるため等を考えているが、詳細は検討中である。

発光起源を探るため、近赤外励起可視発光寿命を時間相関計数法にて測定した。励起光源はモードロックチタ

ンサファイアレーザー（中心波長 $\lambda = 805$ nm）を使用した。結果を Fig. 4 (b) に示す。近赤外励起可視発光強度の減衰時定数は、吸収端波長よりも短波長光（励起波長 $\lambda = 403$ nm）で励起した場合に得られる蛍光減衰時定数とほぼ一致している。したがって観測している可視発光が、DCM 色素蛍光と起源を同じとする電子系励起状態からの発光であることを示している。

なお発光スペクトル測定では、光検出器としてダークカウントの低い光電子増倍管（浜松ホトニクス製 H7421-40）を用いているが、励起光の第 2 高調波（ $\lambda_{SH} = 403$ nm）は検出されていないことを確認している。したがって、色素分子の非線形分極による 2 次高調波は発生せず、色素励起に寄与していない。

5. 実験結果 2：色素微結晶群寸法・形状の違いによる可視発光強度変化

近接場光は発生する物質表面の寸法、形状によって発生効率が大きく変化し、非断熱遷移確率も変化する。今回観測している色素微結晶群からの近赤外励起可視発光が近接場光由来であることを確認するため、色素微結晶群の寸法・形状の違いが近赤外励起可視発光強度に及ぼす影響を、近赤外光励起可視発光顕微観察によって調べた。Fig. 5 (a) はサンプル 1 の明視野像である。測定系の空間分解能の都合上、明確にはなっていないが結晶粒のおおよその分布と形状がわかる。Fig. 5 (b) は近赤外光励起によって得られたサンプル 1 の可視発光顕微画像

Fig. 5. (a) The optical morphology of sample 1. (b) The emitted light ($\lambda = 650$ nm) distribution of sample 1 using an infrared light source ($\lambda_{ex} = 805$ nm) for excitation. (c) The optical morphology of sample 2. (d) The emitted light ($\lambda = 650$ nm) distribution of sample 2 using an infrared light source ($\lambda_{ex} = 805$ nm) for excitation.

である（観察領域は Fig. 5 (a) と同一）。近赤外光は表示領域全体に渡って均一に照射されているが、可視発光している領域は、輝点として分布しているのみである。Fig. 5 (c) はサンプル 2 の明視野像である。DCM 微結晶の形状がロッド状になっているのがわかる。Fig. 5 (d) はサンプル 2 の近赤外励起可視発光顕微画像である（観察領域は Fig. 5 (c) と同一）。可視発光している領域は非常にわずかであり、サンプル 1 よりも少ない。図示していないが、吸収端波長よりも短波長光で励起した場合の蛍光画像は、両サンプルとも観測領域全体で均一に明るくなっており、微結晶群の寸法、形状に依存せず、発光効率は同程度であることを確認している。したがって Fig. 3 (a) (b) で示した、走査型電子顕微鏡による色素微結晶群画像と比較すると、Fig. 5 (b) (d) の可視発光輝点は DCM 色素微結晶群の一部表面や突起部の位置と対応していると推測できる。

近接場光は、励起光入射により色素微結晶表面、特に尖った突起部で顕著に発生する。したがってサンプル 1 のような結晶粒形状が小さく、単位体積あたりの突起数が多い色素微結晶群のほうが、近接場光の発生効率が高く、非断熱励起発光効率が高いと期待される。実際、Fig. 5 (b) (d) の結果はこのことを支持し、DCM 色素微結晶群からの近赤外光励起可視発光が近接場光非断熱遷移を起源としていることを強く示唆している。

6. 実験結果 3：励起光強度依存性

励起過程の詳細を調べるために、サンプル 1 の可視発光強度に対する励起光強度依存性を測定した。結果を Fig. 6 に示す。2 次多項式による最小 2 乗フィッティングの結果は Fig. 6 中の実線で示す。また破線直線は各次数の励起光強度に対する依存性を示す。励起光強度依存

Fig. 6. Dependence of the emitted light intensities I at $\lambda = 690$ nm on the excitation intensity E of the infrared light ($\lambda_{ex} = 805$ nm). The solid curve shows a fitting least-square by the quadratic function $I = aE + bE^2$.

性は弱励起時には励起光強度の1次変化が支配的であり、強励起時には2次依存性を持つことがわかった。フィッティングで求めた1次と2次係数比 b/a の値はおおよそ 10^{-19} である。

この励起光強度依存性の振る舞いは、近接場光非断熱遷移過程の機構によって説明可能である。Fig. 2 中の2番目のステップにおける遷移①は断熱遷移であり、非断熱遷移に比べ 10^6 程度遷移確率が高い²⁾。この遷移ルートによって発生する可視発光確率は非断熱遷移確率で律速され、結果として発光強度は入射光強度の1次依存性 ($I \propto E$) となる (一段階の非断熱遷移が励起に寄与している)ので、この励起過程を非断熱遷移一段階過程と呼ぶ)。一方2番目のステップの遷移②は非断熱遷移であるため、その発生確率は、1番目のステップの非断熱遷移確率と等しい。この遷移を介した励起に伴う色素発光強度は入射光の2次依存性 ($I \propto E^2$) の起源となる (二段階の非断熱遷移が励起に寄与している)ので、この励起過程を非断熱遷移二段階過程と呼ぶ)。

近接場光非断熱遷移過程の理論モデルによると、非断熱遷移一段階過程と非断熱遷移二段階過程の係数比 b/a は

$$\frac{b}{a} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{I}{|\gamma_m|^2 E} \left(\frac{v_p^2}{u_p^2} \right) \left(\frac{\mu^{el}}{\mu^{nuc}} \right)^2 \quad (1)$$

によって表現できる²⁾。ここで $\mu^{nuc} = 1 \text{ Debye}$, $\mu^{el} = 10^{-3} \text{ Debye}$ (電子, 格子振動の双極子モーメント), $\gamma_m = 10^{-1} \text{ eV}$ (電子状態, 格子振動状態準位の線幅), $v_p/u_p = 0.1$ (入射光子からEPPへの変換効率)をパラメータとして使用し, Fig. 6 中の矢印で示す実験値を I , E として使用すると, (1) 式の理論値はおおよそ 10^{-19} となる。この理論値は, 先に求めた実験値を元にフィッティングした値とほぼ等しいことから, 励起光強度依存性に対し近接場光非断熱遷移過程の理論モデルが適用できると考えられる。

以上の実験結果から色素微結晶群近赤外光励起可視発光は, 非断熱遷移に基づいており, また近赤外光 ($\lambda = 805 \text{ nm}$) により DCM 色素微結晶群を励起した場合には, 非断熱遷移一段階過程と非断熱遷移二段階過程によって可視発光が起こっていると結論できる。

7. 近赤外可視変換効率の検討

DCM 色素微結晶群による近赤外光 ($\lambda = 805 \text{ nm}$) から可視光 ($\lambda = 600\text{--}690 \text{ nm}$) への周波数変換効率を, 観測発光強度から見積もった。結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 中の実線が, 実験値と (1) 式に基づくフィッティングから推測される変換効率である。比較のため, KDP 結晶 (厚さ $100 \mu\text{m}$) による SHG 変換効率⁵ を破線で示

Fig. 7. Comparison of the frequency up-conversion efficiencies from infrared to visible light between sample 1 and a KDP crystal. The open squares indicate the experimental results, and the solid curve shows the fitted result. The broken line indicates the SHG conversion efficiency calculated for a KDP crystal, which thickness is $100 \mu\text{m}$.

す。全ての領域の励起光強度に対し, KDP 結晶を上回る変換効率を達成している。特に 10 W/cm^2 以下の領域では, 非断熱遷移一段階過程を起源とする1次項が有効になるため, KDP 結晶に比べ300倍程度大きい変換効率を示すことがわかった。色素微結晶群を利用した近接場光非断熱遷移・発光過程が, CW 光などピーク強度が低い光の周波数上方変換に有効であることを示している。

8. ま と め

新規周波数上方変換機構実現を目的として, 近接場光非断熱遷移過程を利用した発光現象の検証実験を行った。実験試料として DCM 色素微結晶群を用いることで, 近赤外光励起可視発光を観測した。色素微結晶群の寸法・形状の違いによる可視発光強度変化の振る舞いや, 励起光強度依存性の結果から, 近接場光非断熱遷移過程に基づいた発光現象と推測できる。励起光強度依存性を調査した結果, 非断熱遷移一段階過程と非断熱遷移二段階過程によって可視発光が起こっていることを見出すことができた。非断熱遷移一段階過程による一次依存性は, 光量をモニターする光検出器には重要な要素である。また可視発光量の見積もりから, 既存の周波数上方変換技術よりも変換効率を大幅に上回ることがわかった。CW 光などピーク強度が低い光でも周波数変換機構が機能することを示している。以上のことから近接場光の特徴を利用した新規周波数上方変換素子は, 伝播光を利用した既存の周波数上方変換技術にはない特徴を有しており, 光計測分野への応用が大いに期待できる。

謝 辞

本研究は NEDO 特別講座「NEDO プロジェクトを核とした人材育成，産学連携等の総合的展開」に基づき実施され，東京大学 大津元一教授，川添忠准教授との共同研究成果である。また光学測定にあたっては浜松ホトニクス 瀧口義浩氏（現 光産業創成大学院大学教授）をはじめ多くの方からのアドバイスを頂いた。この場を借りて，心から御礼申し上げます。

文 献

1) M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, T. Yatsui and M.

- Naruse : “Principle of Nanophotonics” (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008) p. 19
- 2) T. Kawazoe, H. Fujiwara, K. Kobayashi and M. Ohtsu : IEEE.J. Selected Topics in Quantum Electron. **15**, 1380 (2009).
- 3) U. Brackmann : “Lambdachrome Laser Dyes” (LAMBDA PHYSIK, Göttingen, Germany, 2000).
- 4) F.M. Lee, C.E. Stoops and L.E. Lahti : J. Cryst. Growth **32**, 363 (1976).
- 5) A. Yariv : “Optical Electronics in Modern Communications” (Oxford University Press, Inc. 1997) p. 273.