

β-カロテンホモログにおける THG メーカーフリンジ測定

藤原正澄、山内健聖、橋本秀樹

大阪市立大学大学院理学研究科

THG Maker Fringes in β -carotene homologues

M. Fujiwara, K. Yamauchi, and H. Hashimoto

Department of Physics, Osaka City University

Abstract

Maker fringes of the third harmonic generation were measured in polystyrene thin films in which β -carotene (which has 11 π -conjugated double bonds) and its homologue (which has the 9 bonds) were doped. The fringes will give informations on the dopants' optical nonlinearity. Our result concerning the optical nonlinearity of β -carotene was consistent with the previously reported results. On the other hand, the optical nonlinearity of the homologue were not readily understood. The modulus and phase of the third order nonlinear optical susceptibility did not get enhanced and rotated very much in the resonance frequency region, while those of the linear optical susceptibility do so. This clearly shows that anomaly of the optical nonlinearity exists in which the number of π -conjugated double bonds of the all-trans carotenoids takes 9.

1 序論

カロテノイド色素はその構造中に長い π 共役鎖を有し、超高速かつ大きな光応答性を有している。そのため、視覚機能や光合成など、光と関連する生命活動に関わっている事が知られている。また、光スイッチングや非線形光学材料としての光デバイスとしての応用も期待されている。そのため、カロテノイド色素の光機能を理解する事は極めて重要であるといえる。

カロテノイド色素の光機能を最もよく特徴付けるのはその共役鎖であり、共役鎖長と光機能との関係は活発に調べられてきた。このような中で、我々は、代表的なカロテノイド色素である all-trans- β -

carotene (β -カロテン) のホモログ体を調製し、電場変調吸収分光 (EA) 測定によってその非線形光学特性を調べてきた。その結果、基底状態と励起状態での静的双極子モーメントの差がホモログ体では、対称性から基本的にゼロとなるのにもかかわらず、 $n=9$ の共役差長を有するホモログ体 (C36-カロテン [図 1]) では存在する事を明らかにした。さらに、これは A_g^- 対称性を有する高次の一光子禁制準位 (おそらく $3^1A_g^-$) が一光子許容準位 $1^1B_u^-$ のごく近傍に位置する事によって生じるものである事を提唱した [1]。

我々は上述の非線形光学特性と共役鎖長との関係をより深く理解するために、第三次高調波発生 (THG) に関する非線形感受率を定量的に決定する事を今回、目

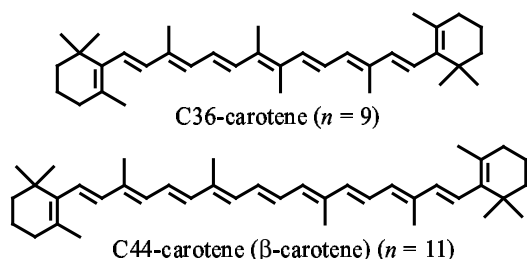


図 1: β -カロテンと C36-カロテンの化学構造。

的とした。THG は EA に関わる感受率と同じ三次の非線形光学過程に属し、EA の 2 光子に対して 4 光子が関係するために、エネルギー準位に関して EA とは相補的な情報を与える。特に、一光子許容準位と縮退した禁制準位の存在を明確に知る事ができると期待される [2]。

本研究では、THG Maker fringe 測定装置を構築し、 β -カロテンのメーカーフリンジを測定して、それを先行研究と比較する事で装置の性能評価を行った。また、C36-カロテンの Maker fringe を共鳴波長と非共鳴波長の二波長において測定する事で、C36-カロテンの非線形光学特性が特異なものである事を示した。

2 実験

2.1 測定試料の準備

β -カロテンは和光純薬から購入したものを精製せずにそのまま使用した。C36-カロテンは参考文献にしたがって合成したものを使用した [1]。それぞれの吸収スペクトルには、 π - π^* 遷移のやや高エネルギー側に現れる *cis* ピークが観測されなかったことから、本研究の議論においては *trans* 体のみを対象とする事が可能である。

上述のようにして得られたカロテノイドをポリスチレン (Fw: 29,000) と共にトルエンに溶解し、その溶液を高速回転

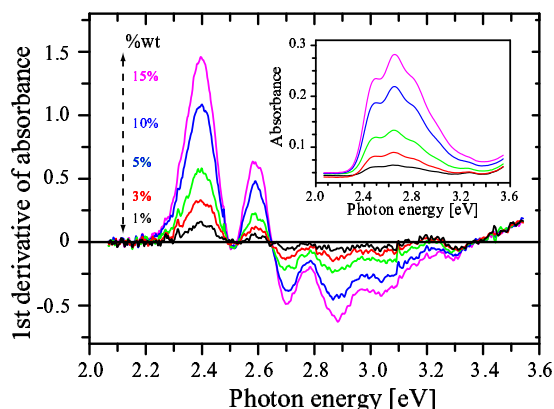


図 2: β -カロテンをドーピングしたポリスチレン薄膜の吸収スペクトルの濃度依存性。

(~ 2000 rpm) する石英基板 (~ 1 mm) 上に垂らすことで、スピニングを行った。カロテノイドはポリスチレンに対して 10–20 %wt の割合で混合した。これは比較的高濃度な値であるが、 β -カロテンに関する先行実験と同様の条件で行う必要があったためである [3]。このような高濃度の場合、カロテノイド試料がポリスチレン薄膜中で集合体を形成し、それに伴って吸収スペクトル形状の変化等を示すことがある。そこで β -カロテンのポリスチレンに対する混合比依存性を測定した。その結果、図 2 に示したように、混合比 15 %wt でも集合体を形成しない事が確認された。C36-カロテンに関しても同様の事実を確認した。

2.2 メーカーフリンジ測定

実験の模式図を図 3 に示した。実験には Q スイッチ Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, Spectra-Pro:230-10) をポンプ光源とする光パラメトリック発振装置 (Spectra-Physics, MOPO-PO) を使用した。ND フィルターを通す事で適度にパワーを調節した後、グランレーザープリズム (Sigma Koki, GLP0-10-15AN) を用いて消光比 105×10^{-5} の直線偏光をつく

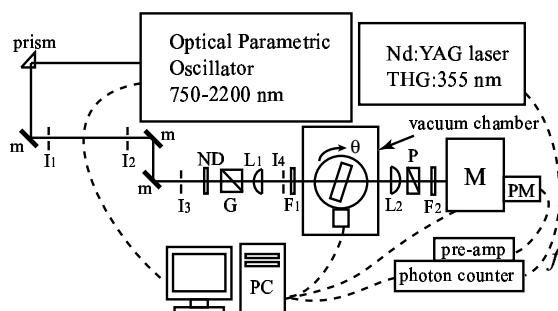


図 3: メーカーフリンジ実験配置の模式図。
m: Al-mirror; I₁–I₄: iris; L₁, L₂: lens; F₁, F₂: color-glass filter; P: polarizing film; G: Glan-laser prism; M: monochromator; PM: photo-multiplier

り、焦点距離 300 mm のレンズによって緩やかに集光した。サンプルに入射するレーザー光は、ビーム径が 50-100 μm 、パワーが 60-400 $\mu\text{J/pulse}$ 、繰り返し周波数が 10 Hz であった。サンプル周辺での空気による THG への影響を取り除くために、サンプルは真空中に保持した。発生した三倍波は適当なガラスフィルターと分光器 (Nikon, G-250) によって基本波から分離し、フォトンカウンティングヘッド (Hamamatsu, H7421-50) に入射した。それらの信号をフォトンカウンター (Stanford, SR400) によって光子計数測定を行った。

測定前と測定後に測定試料の吸収スペクトルを測定し、吸収強度やスペクトル形状に変化がない事を確認した。この事はレーザー照射による試料の分解がなかった事を保証するものである。

van Beek らによって提唱された理論式をデータに対してフィッティングさせることで $\chi^{(3)}$ の振幅と位相を決定した [4, 5]。フィッティングの際には複数のパラメータを他の実験結果をもとに外挿した。それらはポリスチレンフィルムの屈折率、石英基板の屈折率、薄膜の膜厚と石英基板の厚さである。ポリスチレンフィルムの屈折率は文献 [6] より Sellmeier 方程式を

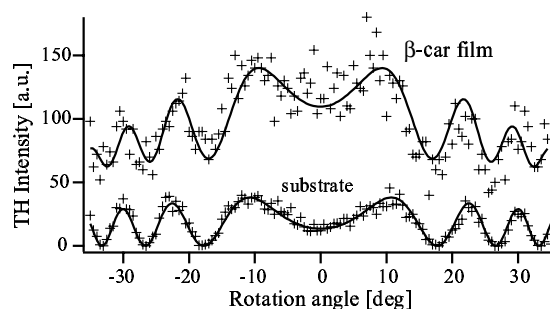


図 4: 石英基板のみの場合に観測されたフリンジと β -カロテン薄膜をコートした場合に観測されたフリンジ。

求め、それより計算した。薄膜の膜厚は触針式表面粗さ測定器により決定し、基板の厚さは Maker fringe 測定を基板のみに対して行うことで決定した。

THG 測定波長はそれぞれのカロテノイドの $1^1B_u^-$ への遷移の中で最低振動励起状態への 0-0 遷移とそこから 700 cm^{-1} 低エネルギーの波長で行った。これは、共鳴領域と非共鳴領域での非線形感受率の挙動を知るためである。

3 結果と考察

図 4 には石英基板のみの場合に観測されたフリンジと β -カロテン薄膜をコートした場合に観測されたフリンジを示した。基本波の波長は 1530nm であった。薄膜をコートした場合は、THG の強度が増大しており、フリンジの谷の位置も変化している。これは、薄膜の $\chi^{(3)}$ の振幅と位相が寄与した結果である。カーブフィッティングによる解析の結果、 β -カロテンに関して我々が得た結果は先行の実験結果とも一致した。これは我々の測定、および解析方法の信頼性を確証させるものである。C36-カロテンに関して、測定結果をカーブフィッティングにより解析した。 β -カロテンと C36-カロテンを同等の基準で評価するためには、薄膜の $\chi^{(3)}$ よ

	β -car	C36-car
off-resonance	1680nm	1560nm
$ \gamma / \times 10^{-34}$ esu	30.8 ± 1.1	5.8 ± 0.3
ϕ / rad	0.44	1.36
resonance	1503nm	1380nm
$ \gamma / \times 10^{-34}$ esu	49.8 ± 5.5	8.2 ± 1.3
ϕ / rad	1.96	1.59

表 1: β -カロテンと C36-カロテン分子の三次非線形感受率の振幅と位相の実験値。

りも、一分子あたりの二次超分極率 γ を求めるほうが都合が良い。表 1 に β カロテンと C36 カロテンの二次超分極率 γ の振幅と位相を示した。

表 1 から明らかな事として、C36-カロテンでは共鳴領域と非共鳴領域において非線形感受率の振幅・位相とがほとんど変化しない事があげられる。これは“正常な”変化を示す β -カロテンとは対照的である。現在、この原因は明らかではないが、Yanagi らによると、 1^1B_u 状態のごく近傍に 1^1A_g 状態が近接している事によって、C36-カロテンでは特異な光学非線形性が現れる事が主張されている [1]。本研究も共役鎖長の異なる一連の β -カロテンホモログ体では、C36-カロテンにおいて、非線形光学特性に特異性が現れる事を指示している。今後、THG Maker fringe 測定をスペクトルでの測定や一連の β -カロテンホモログ体を対象にして行う事で、この部分に関してさらなる知見が得られると期待される。

4 結論

THG Maker fringe 測定装置・データ解析方法を構築し、その装置の性能評価を行った。その結果、このシステムが先行研究との結果とも合致する結果を与えることが分かった。次に、このシステムを

用いて β -カロテンと C36-カロテンをそれぞれドーブしたポリスチレンフィルム薄膜における THG Maker fringe を測定した。その結果、C36-カロテンでは三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の振幅・位相共に、共鳴領域と非共鳴領域とでほとんど変化しない事が明らかになった。この非線形性の特異性は、電場変調吸収分光でもすでに報告されており、本研究における結果もこの事を示す新たな実験結果である。

参考文献

- [1] K. Yanagi, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, Phys. Rev. B, **71**, 195118 (2005).
- [2] H. Kishida, M. Ono, K. Miura, H. Okamoto, M. Izumi, T. Manako, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Tohyama, K. Tsutsui, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett., **87**, 177401 (2001).
- [3] S. Aramaki, W. Torruellas, R. Zanoni, and G. I. Stegeman, Opt. Commun., **85**, 527 (1991).
- [4] J. B. van Beek, F. Kajzar, and A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **95**, 6400 (1991).
- [5] J. B. van Beek, F. Kajzar, and A. C. Albrecht, Chem. Phys., **161**, 299 (1992).
- [6] I. D. Nikolov and C. D. Ivanov, Appl. Opt., **39**, 2067 (2000).