

## ローダミン6Gにおける2光子吸収断面積に関する考察

(JST「さががけ：生命現象と計測分析」、オリンパス(株)\*)

○池滝 慶記, 渡邊 武史\*

**【序】**凝集相においても2波長 Dip 分光法により蛍光抑制効果が誘導できる。ポンプ光より  $S_1$  に励起したのち、別の波長の光(イレース光)で  $S_n$  へアップコンバージョンをさせる。 $S_n$  から内部転換、項間交差、外部の媒質とのエネルギー交換で無輻射過程のパスが開放される。ナノ秒程度のイレース光パルスを与えると、Kasha 則によりピコ秒以内に再び  $S_1$  に緩和する。しかし、イレース光により再度、 $S_n$  に励起されるので、結局  $S_n$  と  $S_1$  の状態間でサイクリックに行き来し、その度に  $S_1$  状態のポピュレーションが減少するため、蛍光が抑制される(フォトサイクリック過程)。例えば、ローダミン 6G の場合、波長 532 nm のポンプ光で励起して、1064 nm のイレース光を同時照射すると蛍光抑制効果が誘導できる。図 1 にローダミン 6G の可視・紫外領域の吸収スペクトルを示す。 $S_1$  の最大吸収ピークが存在するが、更に波長 1  $\mu\text{m}$  より短波長の近赤外光を照射すると、紫外領域に展開する吸収バンドにアップコンバージョンすることが出来る。すなわち、例えば波長 532 nm と近赤外光を同時照射すると、蛍光抑制効果が誘導できることが予想できる。一方、近赤外光の励起により2光子励起過程が可能であることが知られている。従って、近赤外光を単独でローダミン 6G に照射すると、2光子吸収過程と同時に  $S_1 \rightarrow S_n$  吸収が同時に誘導する可能性がある。本研究では、2波長 Dip 分光法により、ローダミン 6G において2光子吸収過程と蛍

**【実験方法】**図 2 に2波長 Dip 分光装置と検証実験法を示す。ポンプ光には CW : Nd : YWO<sub>4</sub> レーザーを用い、イレース光にはナノ秒 Ti サファイアレーザーを用いる。Ti サファイアレーザーは、近赤外領域の 700 nm ~ 900 nm の範囲で波長可変ができる。ポンプ光を電気光学変調器で 7 ns にパルス化し、10 ns のイレース光と同期させ、かつ同軸に光学調整する。ポンプ光とイレース光は、開口数 0.7 の対物レンズにより試料上に集光される。試料は、ローダミン 6G を分散した PMMA をスライドガラスにスピコートしたものである。試料からの蛍光は、対物レンズにより捕集され、分光器を介して、ICCD カメラの受光面に結像される。分光器内の回折格子をミラーに切り替えることで、スペクトルだけでなく蛍光スポットも観測できる。本実験では、イレース光の照射強度と波長を変えたときの蛍光発光状態の変化を調べる。ポンプ光を照射しないで観測する場合には、近赤外のナノ秒パルス励起による2光子励起過程を評価することになる。

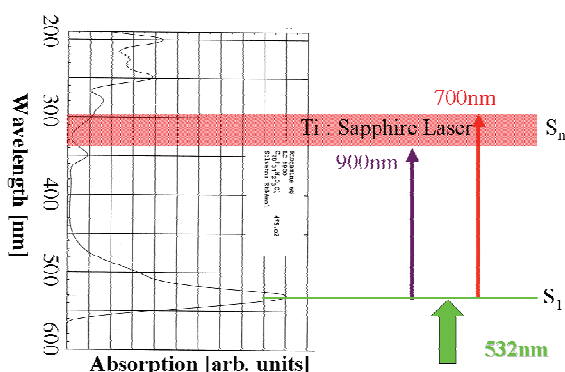


図1 ローダミン6G可視・紫外吸収スペクトル

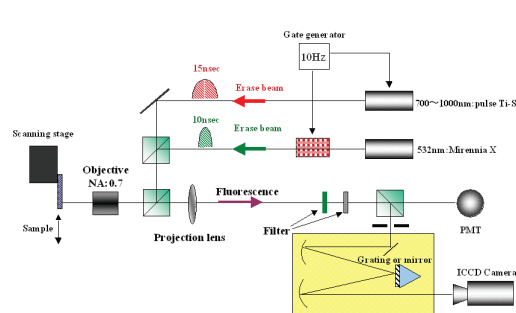


図2 2波長 Dip 分光装置

**【結果と考察】** 図3は、イレース光波長 765 nm における蛍光スペクトルの変化を示す。弱いイレース光を照射すると蛍光強度が低下するが、ある点から蛍光強度が増加に転じる。イレース光強度の増加と共に2光子励起による蛍光が始まり、蛍光抑制効果を相殺している。図4はイレース光波長に対する依存性を示す。イレース光の波長が 832 nm の時は、イレース単独照射時の蛍光強度はポンプ光単独のそれを上回っている。これは、イレース光を照射すると顕著な蛍光抑制効果が発現していると同時に、イレース光単独の励起で蛍光発光も誘導できることが分る。すなわち、2光子吸収過程と蛍光抑制効果の競合状態にあることが分る。図5は、イレース光単独の励起の発光強度から求めた2光子励起断面積を示す。赤いドットは我々の 10 ns パルスレーザーを用いた本実験で得られた結果あり、それ以外のデータはフェムト秒レーザーで決定した断面積である。図5によれば、我々のナノ秒レーザーを用いた値は、フェムト秒のそれと比較すると一桁程度も低い。これは、フェムト秒レーザーで  $S_1$  から  $S_n$  へのアップコンバージョンが起こっても、せいぜい数サイクル以下であり、 $S_n$  からの無輻射過程で緩和するチャンスが少ないと考えられる。それに対して、ナノ秒レーザーを用いた場合には、フォトサイクリックプロセスにより、2光子励起過程とともに強い蛍光抑制効果が誘導するので、実行的断面積が著しく小さくなっていると解釈できる。本発表では、詳細な実験結果とともに解析結果をについて報告する。

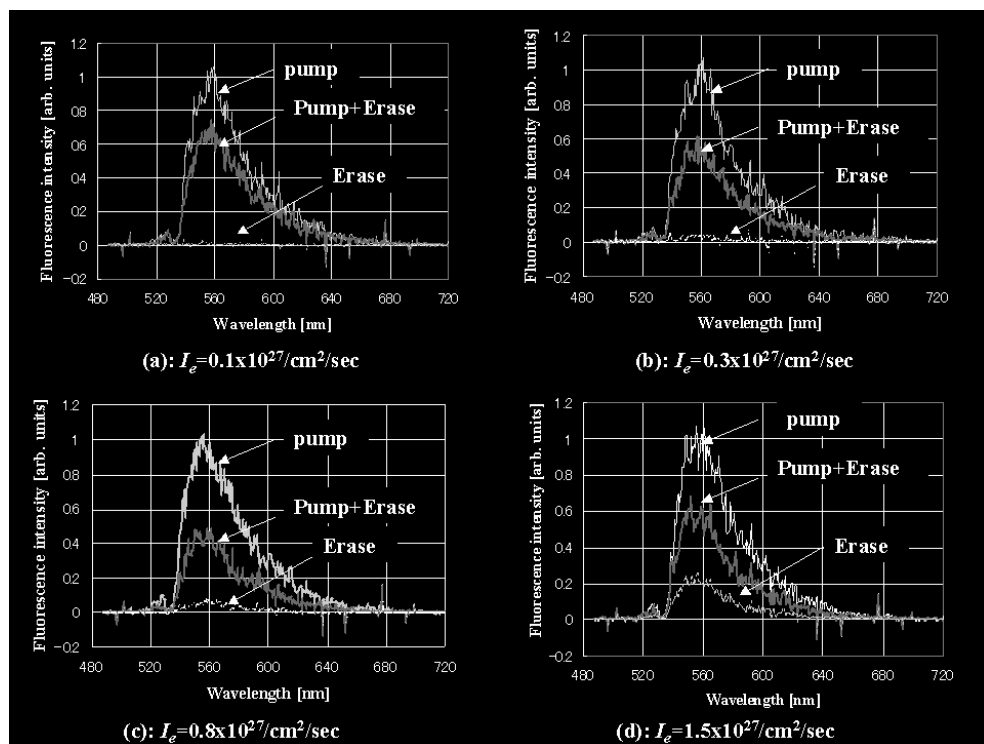


図3 イレース光波長 765 nm における蛍光スペクトルの変化

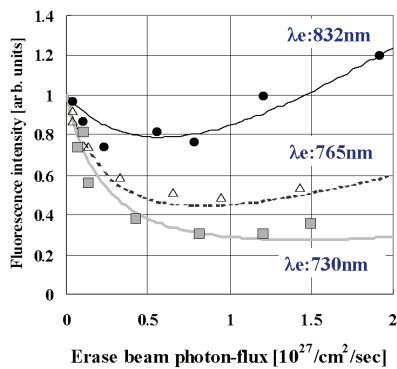


図4 ポンプ・イレース光同時照射時の蛍光強度の変化

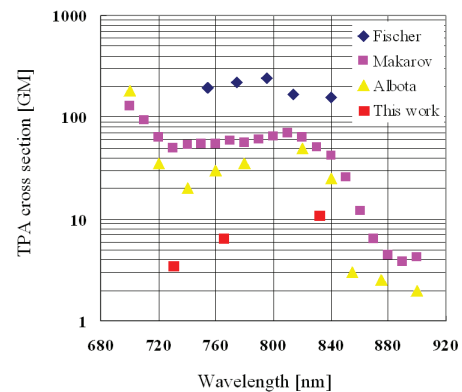


図5 2光子吸収断面積の比較