

3B09

ピコ秒 UV 光源と超短パルス NOPA の同期による電子励起状態分子の実時間振動分光
(電通大¹, ICORP², 台湾交通大³, 阪大⁴)

○小林 孝嘉^{1,2,3,4}, 寺本 高啓^{1,2}, Du Juan^{1,2}, Liu Jun^{1,2}

【序】

これまで我々の研究グループでは可視・近赤外域の超短パルス光源として NOPA(Non-collinear optical parametric amplifier)を開発し、その後この方式で世界最短パルスの記録を塗り替え続けてきた[1,2]。それと同時に広帯域超高感度マルチチャンネルロックインアンプを開発して超高速分光で世界のトップを切ってきた。この装置を用いた振動実時間分光法は、時間分解ラマンや赤外分光法に比して、①振動位相情報を得ることが可能②振動周期と同程度の速さで変化する振動を追跡可能。③従って反応過程において、遷移状態を含む反応経路上の分子構造の変化に伴う分子振動周波数の連続的変化を測定可能という特徴を持つ。実際バクテリオロドプシンの光異性化、オキシヘモグロビンの光解離に伴う分子構造変化を連続的に実時間測定し、また多くの新現象の発見を行った[3,4]。

本研究ではその発展としてさまざまな電子励起状態にある分子の実時間振動分光を行うことを目指している。この目標を達成するため本研究では電子遷移用紫外ピコ秒ポンプ光および振電励起用可視超短パルスポンプ光、電子緩和・振動動力学プローブ用可視パルス光による電子・振電ダブルポンプ・プローブの実験系の構築を行った。測定対象としては定常吸収スペクトルで可視領域に吸収がなく紫外領域に吸収があり、3重項-3重項吸収スペクトルにおいて可視領域に吸収がある Chrysenes 分子を選んだ。

【実験】

実験配置の概略を図 1 に示す。光源としては、分子振動を励振せずに電子遷移を起こすためのピコ秒パルスレーザーと電子・振電ポンプ・プローブ用の超短パルスレーザー (NOPA) (520-760nm, 7fs, 1kHz) を用意した。これらは Phase-Lock-Loop 回路で同期しており、Timing jitter は<700fs で、相対遅延時間は 1ms まで 13.6ns ステップで変えることができる。

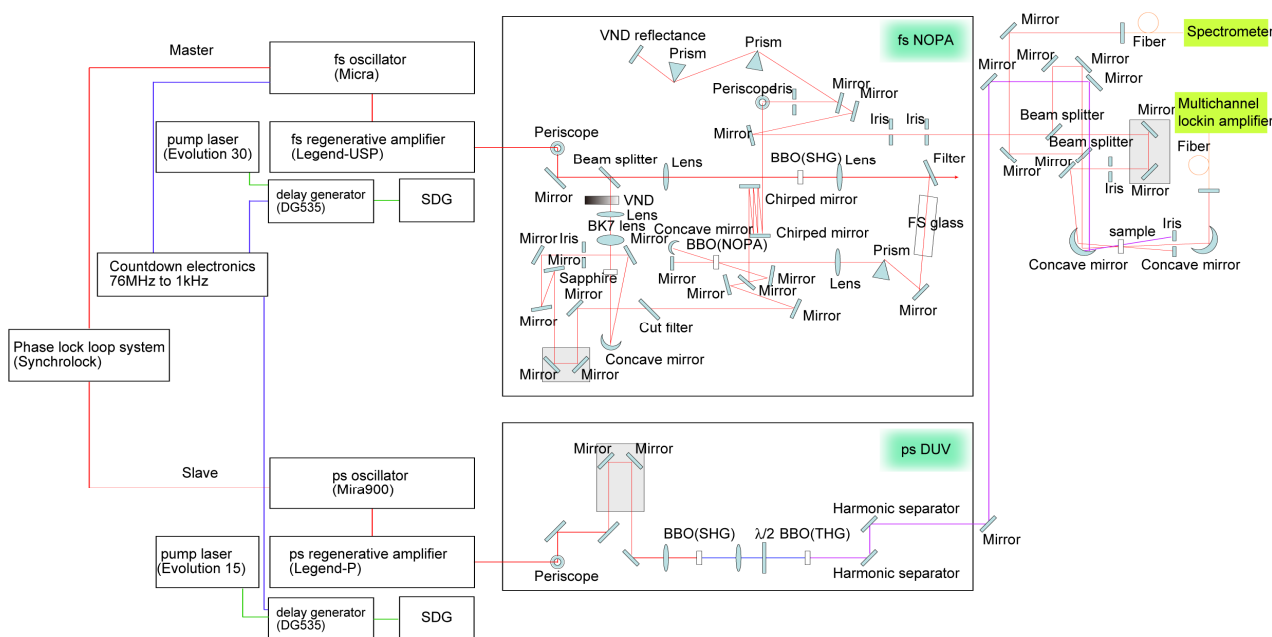


図 1. 実験配置概略図

信号検出には独自に開発した 128 チャンネルロックインアンプによるタンデムダブルロックイン検波法を行った。ダブルロックイン検波の概念を図 2 に示す。電子励起用ピコ秒レーザーおよび振電励起用 NOPA パルスのそれぞれに対し、異なる周波数の光チョッパーで変調をかける (図 2(a))。第一段目のロックインアンプで検波される信号は NOPA パルスのみに由来する成分に加え、ピコ秒パルスに由来する成分も含まれる。その出力に対し、ピコ秒パルスの変調周波数でロックイン検波を行うことにより、NOPA パルスとピコ秒パルスの両方のみ由来する信号成分を抽出することが可能となる。

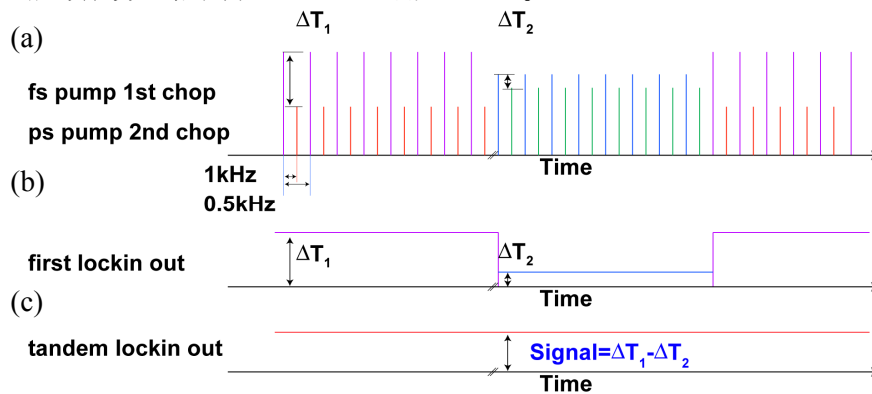


図 2. タンデムダブルロックイン検波法の概念図
 (a) ロックインに入力されるパルス列
 (b) 第一段目のロックインの出力
 (c) タンデムダブルロックインの出力

【結果および考察】

図 3 に Chrysenes 分子の定常状態吸収スペクトル(黒線)、深紫外波長領域ピコ秒レーザー(紫線)、可視領域 NOPA スペクトル(青線)を示す。ピコ秒レーザー、NOPA パルスをそれぞれポンプ・プローブパルスとして用い、遅延時間 100ns において T_1 - T_n 遷移に由来する吸光度変化スペクトル ($\Delta A(\omega, t)$) の観測に成功した (図 3: 赤線)。この状態に NOPA 励起レーザーを導入して最低 3 重項励起状態にある Chrysenes 分子の超高速実時間分光を行った (図 4)。

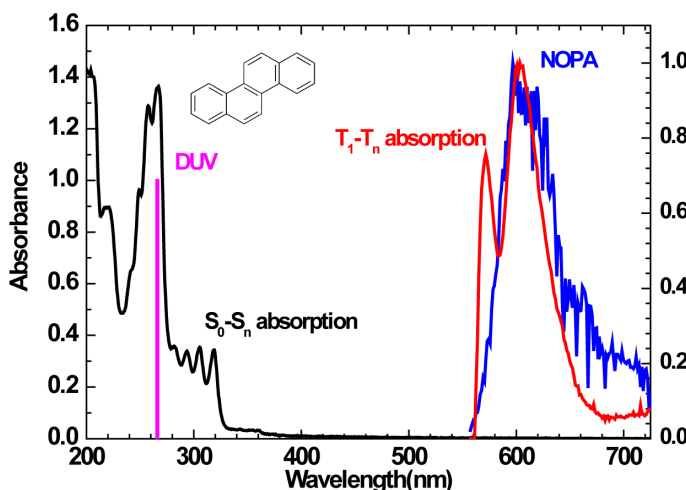


図 3. Chrysenes 分子の定常吸収スペクトル(黒線)、ピコ秒レーザースペクトル(紫線)、NOPA スペクトル(青線)、 T_1 - T_n 吸収スペクトル(赤線)。内挿図は Chrysenes 分子の分子構造式

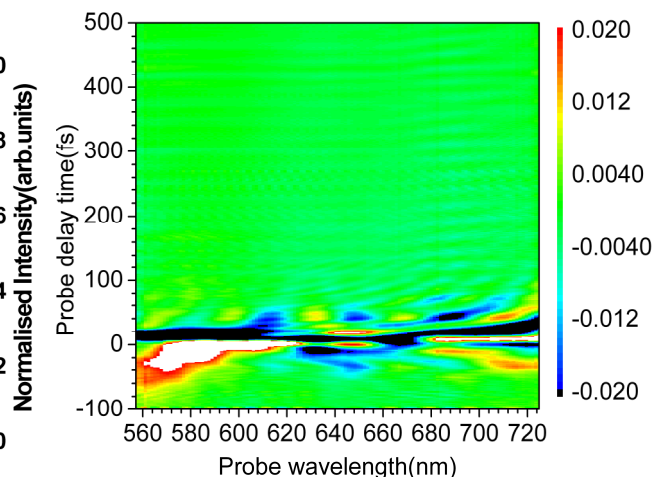


図 4. 最低 3 重項励起状態 Chrysenes 分子の吸光度変化 ($\Delta A(\omega, t)$) 実時間追跡スペクトル

[1] A. Shirakawa, I. Sakane, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **23**, 1292 (1998).
 [2] A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **27**, 306 (2002)
 [3] T. Kobayashi, T. Saito and H. Ohtanii, *Nature* **414**, 531 (2001)
 [4] T. Saito and T. Kobayashi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9436 (2002)