

## 位相シフト変調法による交差項選択的2パルス相関法の開発と 光異性化反応への応用

(神戸大・分子フォト\*, 神戸大・研究環\*\*) 古田康一\*, 冬木正紀\*\*, 和田昭英\*

序論] 光化学反応のように光によって誘起されるプロセスでは、照射光強度が上がるにつれて1光子過程の背後に並行して進行する多光子過程を経由したプロセスも無視できなくなってくる。例えば、光異性化反応の場合には、1光子励起で進行する異性化過程に加えて多光子励起によって生じた高励起状態を経由した異性化反応も存在し、経路によって異性化効率が異なる[1,2]。したがって、反応の素過程を理解し制御するには、1光子吸収のような表の顔だけでなく、その裏に隠された多光子吸収も含めた励起・緩和・反応過程全体を俯瞰して眺めることが重要である。

多光子過程を含めたダイナミクス全体を俯瞰するためには、単なるポンプ-プローブ法ではなく、1光子過程の信号に埋もれた多光子過程の信号を選択的に検出できる測定手法が重要になる。そのような手法の一つとして2パルス相関法が挙げられる[3]。この手法では着目している光誘起プロセスによって生じたイベント(過渡吸収, ブリーチング等)の信号強度を、2個のポンプパルスの時間間隔の関数としてモニターする。もしも、モニターしているイベントが1光子過程に並行して多光子過程を経由しても生じている場合には、2個のパルスが時間的に重なるとその信号強度が強くなり、多光子過程の関与がわかる。しかし、この方法はモニターする信号によっては1光子過程の強い信号が重畳して、それに多光子過程の信号が埋もれてしまったり、寿命の長い中間状態を経由していると見かけ上ポンプパルス間隔に依存しなくなってしまう、1光子過程由来の信号と区別が付かなくなったりする欠点がある。こういった2個のパルスの交叉項を選択的に検出する方法としては、CWレーザーの場合では、2本のビームを異なる周波数( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ )で振幅変調を加えて、その和周波数( $\omega_1 + \omega_2$ )で位相敏感検波を行う方法がある[4,5]。しかし、この変調方法は一般のフェムト秒再生増幅器のように繰返し1kHzの光源においては、変調周波数を100Hz以下にする必要があり、通常の測定での500Hzの変調と比較するとS/N比の低下につながってしまうので好ましくない。

本研究では、繰返し1kHzの再生増幅器出力においても検出周波数500Hzの位相敏感検波で交叉項の選択的検出を行う為に、2つのポンプパルスに250Hzで位相を90度ずらした変調を加え、500Hzで位相敏感検波することで交差項のみを抽出する方法(Phase-shifted Parallel Modulation, PPM)を開発した。そして、この手法を用いた2パルス相関法で光異性化反応の観測を行った。

測定原理・方法] 図1に本研究で開発した手法の測定配置図を示し、図2に信号をゲート検出して矩形波にした時の各信号のタイミングダイアグラムを示す。測定は、繰返し周波数1kHzの再生増幅器出力(波長800nm, 繰返し1kHz)を2つに分けた後に、メカニカルチョッパーにより両方とも250Hzで変調することにより、2パルスを1組としたON/OFFを行った。このとき、片方のポンプパルスのON/OFFは、もう片方のポンプパルスのON/OFFに対して1パルス分( $\pi/2$ )だけ位相をずらしてある。このような変調を行うことで、4回に1回の割合でポンプパルスが重なることになる。試料からの信号(発光等)をボックスカーでピーク検出することで、個々のポンプパルスによる信号は周波数250Hzで時比率(duty ratio)が0.5の矩形波になる(図2(a), (b))。ここで2個のポンプパルスの両方が関与する信号がある場合、その信号は2個のパルスが重なった場合にのみ表れる

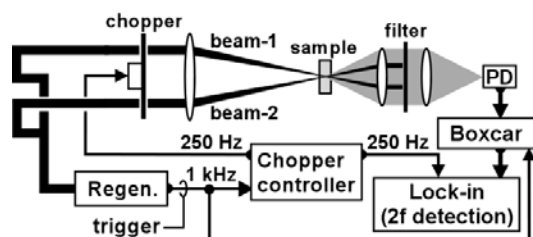


図1. 測定配置

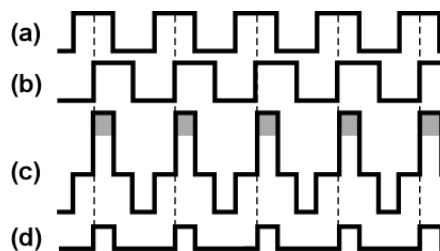


図2. タイミングダイアグラム

(図2(c)の灰色部分)。従って、交叉項信号は周波数 250Hz で時比率が 0.25 の矩形波になる(図2(d))。時比率が 0.5 で周波数 250Hz の矩形波のフーリエ級数(図3(a))には 500Hz の周波数成分は含まれないが、時比率が 0.25 場合(図3(b))は矢印で示したように500Hzの周波数成分が含まれる。したがって、500Hzで位相敏感検波を行うことで交叉項成分のみを抽出することが出来る。

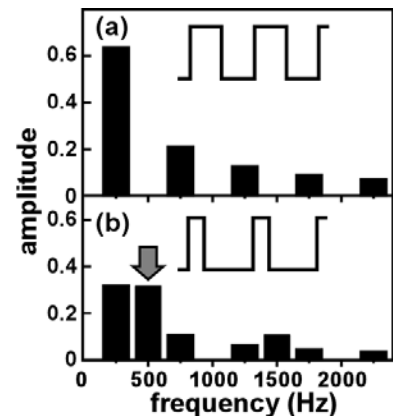


図3. 振幅スペクトル

結果・考察] 図4には、PPM の原理検証を行うためにローダミン6 G の2光子励起発光強度の2パルス相関トレースを示す。図4(a)の白丸と黒丸のプロットは、それぞれ通常の測定方法(2つのポンプパルスと同じ周波数, 同じ位相変調)で得られる結果と PPM で交叉項抽出を行った結果である。白丸には片方のポンプパルスのみでの2光子励起の信号がバックグラウンドとして表れているが、PPM で得られる黒丸ではバックグラウンドが消失して交叉項のみを選択的に検出できていることがわかる。また、図4(b)には図4(a)の黒丸プロットの縦軸原点付近の拡大図を示した。図より、弱いながらも負の信号成分が存在することがわかる。非線形光学結晶(BBO)を使って得られるSH光強度に対して行った同様の検証実験では、このような負の信号は観測されなかった。このことから、ローダミン6G で観測された負の信号成分はローダミン6G 特有の信号であり、数ピコ秒以上の長い寿命を持った中間状態を経由した過程に起因するものと考えられる。以上の結果から、PPM が交叉項の選択的検出に有効であることが確かめられた。

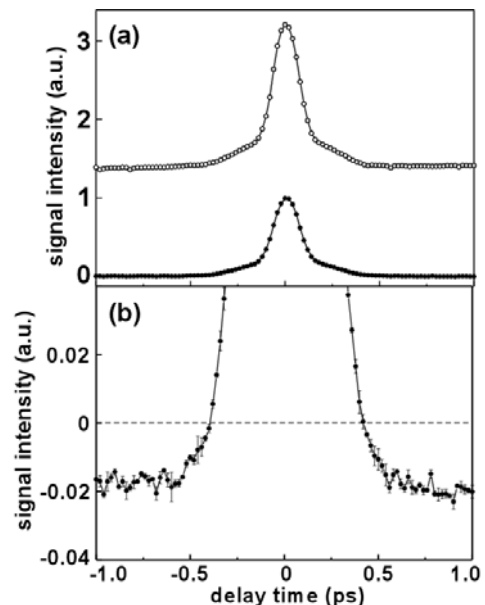


図4. R6G の2光子励起発光強度の2パルス相関トレース

本手法を用いて光異性化反応の2パルス相関の観測を行うには、発光に加えてプローブ光を用いた過渡スペクトルの測定も必要になる。図5に、シアニン色素の一種であり 760nm 付近に吸収ピークを持ち、光異性化を起こすことが知られている DTTCI の過渡ブリーチング(波長 650nm)に対して行った2パルス相関測定の結果を示す。点線はポンプパルスの自己相関波形を表す。プローブ光源にはキセノン電球を用い、キセノン電球の像をポンプ光の当たっている位置に結像させ、透過してきた光をフィルターと分光器を通した後に光電子増倍管で検出した。ポンプに対するプローブの遅延時間はボックスカーのゲート(時間幅 5  $\mu$ s)の遅延時間により 60  $\mu$ s に設定した。図より、相関ピークが時定数 0.5ps の裾を持つことから、過渡ブリーチングを起こすプロセスに、約 0.5ps の寿命を持つ中間状態を経由した多光子多段階過程が含まれていることが分かる。

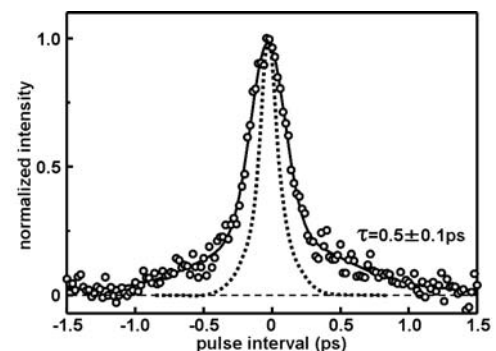


図5. DTTCI の過渡ブリーチング(650nm)の2パルス相関

しかし、プローブ光源にキセノン電球を用いた測定では、異性化に起因する過渡吸収が観測されなかった。これは、プローブの時間分解能(マイクロ秒オーダー)が低すぎるものが原因であると考えられる[1.2]。今後は、プローブを再生増幅器の出力の一部を水フローセルに集光して得られるコヒーレント白色光を使うことでプローブの時間分解能を上げて、プローブ光の遅延時間がナノ秒領域での測定を行っていく予定である。

- 1] M.Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **499**, 121 (2010).
- 2] M.Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 45 (2011).
- 3] J. A. Misewich, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 736 (1994).
- 4] K. Miyazaki, H. Scheingraber, C. R. Vidal, *Phys. Rev. A*, **28**, 2229 (1983).
- 5] S. Sato, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10019 (2003).