

タンデムファブリー・ペロー干渉計を用いた フーリエ変換型2次元励起スペクトル観測システム

(神戸大*, 畿央大**) 安西宇宙*, 冬木正紀**, 和田昭英*

Fourier Transform Two Dimensional Excitation Spectrometer by using Tandem Fabry-Pérot Interferometer

(Kobe Univ.*, Kio Univ.***) Hiroshi Anzai*, Masanori Fuyuki**, ○Akihide Wada*

序論】 光化学的な反応では、1光子励起だけでなく、1光子励起された準位や励起後に緩和した準位からのさらなる励起や脱励起といった多光子や多段階の過程を経た反応経路も存在する[1]。したがって、光化学反応を理解して制御するためには、そのような複雑な光反応経路のネットワークの全体像に関する知見が必要である。光反応ネットワークの全体像を俯瞰するためには、1光子励起だけでなくネットワークに関与する様々な励起波長を検出する必要がある。我々はそのための一つの方法として、白色光を励起光として、それを掃引型のファブリー・ペロー干渉計に通して波長ごとに異なる周波数で強度変調をかけることで波長ごとに異なるマーキングを施した後に試料に照射し、生じたイベントの信号強度の示す強度変動の周波数からそのイベントに関与する励起波長を検出できると考えた。しかし、液相における通常の吸収スペクトルのバンド幅から考えて、励起に変調を掛けるには干渉計のフリンジ間隔を 100THz 以上にする必要がある。その領域のフリンジ間隔を得るためには $0\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ の範囲でミラー間隔(共振器長)を掃引する必要があり、そのようなミラー間隔を持った FPI の作製は非常に困難である。

本研究では、ファブリー・ペロー干渉計を直列につないだタンデムファブリー・ペロー干渉計にすることでこの問題を克服した。干渉計を直列につなぐことで、その透過光強度には2つの干渉計のビート成分を含むようになり、実効的なミラー間隔として $-2\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ に相当する範囲での掃引が可能システムの開発に成功した。発表では作製したシステムの詳細と、そのシステムを発光観測に用いることで得られる2次元発光励起スペクトルにより、励起状態における分子間エネルギー移動を観測した結果について報告する。

システム構成・測定原理】 作製した測定システムの構成を図1に示す。励起用の白色光源(本研究ではXeランプ、朝日分光、MAX-302型[可視領域])からの光をレンズでコリメートした後に、直列に配置した2つのファブリー・ペロー干渉計(FP-1、FP-2)を通過させて、その透過光を試料に集光照射する。ここでFP-1はそのミラー間隔 L_1 は固定してあり、一方FP-2は片方の鏡をピエゾ駆動ステージ

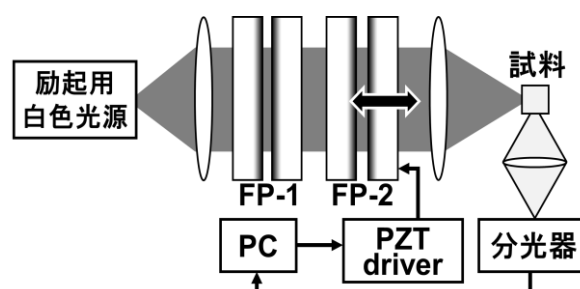


図1. システム構成

(Piezosystem jena 社、NV40/1-CLE)に固定して、最小で 10nm 間隔で移動させることができる。測定では、FP-2のミラー間隔 L_2 をFP-1のミラー間隔 L_1 をまたぐように掃引し、各 L_2 毎に試料からの発光スペクトルを分光器(Ocean Photonics 社、USB-4000)によりモニターすることで2次元インターフェログラムを得ることができる。本研究では、FP-1のミラー間隔 L_1 は $20\ \mu\text{m}$ に固定し、FP-2のミラー間隔 L_2 は $20\ \mu\text{m} \pm 2\ \mu\text{m}$ の領域 ($18\ \mu\text{m} \sim 22\ \mu\text{m}$) を 30nm 間隔で掃引した。そうして得られた2次元インターフェログラムにおいて、各モニター波長毎に、2つの干渉計のミラー間隔の差 $\Delta L (= L_1 - L_2)$ に関してフーリエ変換を行い2次元励起スペクトルを得た。

結果・考察】 原理検証実験として、試料の代わりに散乱板を使って光源の Xe ランプの発光スペクトルを観測した。そこで得られた2次元インターフェログラムを図2に示す。横軸が分光器で観測するモニター波長で、縦軸が ΔL である。また、図3には図2の赤い破線(a)～(d)で示した ΔL における透過スペクトルを示す。図2より、透過光スペクトルは FP-1 で決まるプリング間隔を持ち、FP-2 を掃引することで各プリングの波長が異なる周波数で強度変調をされていることが分かる。また、図3より、 $\Delta L = 0 \mu\text{m}$ の付近[(a), (b)]では、ほぼ可視光全域の広い領域に渡って同時に強度の増減が起きているのが確認された。一方、 ΔL の増加[(c), (d)]にしたがって、変調の位相がずれているのが分かる。以上の結果から、 $\Delta L = 0$ 付近の領域を使うことで、吸収ピークの幅が 100THz 以上の幅広い場合でも変調が可能であると考えられる。図4には図2の2次元インターフェログラムをフーリエ変換して得られる発光スペクトルを示した。横軸がモニター波長で、縦軸は周波数である。光源の発光をそのまま観測しているため、モニター波長の周波数に相当するところに信号があることが分かる。また、信号の上下にサテライトピークが観測されているのは、インターフェログラムの干渉信号を矩形的に切り取っているために現れた信号であり、アポダイゼーションをかけることで除去できるものである。

図5に Coumarin480 (C480) と DCM の混合メタノール溶液に関する2次元励起スペクトルを示す。モニター波長 495nm に観測される信号は 695THz (432nm) の光で励起された C480 の発光であり、モニター波長 613nm、周波数 602THz (498nm) に観測される信号は 498nm 光で励起された DCM の発光である。スペクトル下部の斜めの信号は励起光の迷光の信号である。一方、スペクトル右上の赤破線で囲んだ信号に関しては、C480 の発光領域と DCM の吸収領域が重なっていることから、C480 の発光を吸収して励起された DCM からの発光か、または C480 の励起状態からの直接のエネルギー移動による DCM からの発光によるものと考えられる。以上の結果から、本研究で構築した2次元励起スペクトル測定が単なる1光子過程だけでなくエネルギー移動を含んだ過程の検出に有効であることが示された。今後は、probe 光を使った過渡吸収や、コヒーレント白色光等の複数の励起光を用いた多光子/多段階過程の検出を行っていく予定である。

[1] M.Fuyuki, *et al.*, *RSC Adv.*, **3**, 7313 (2013);
K.Furuta, *et al.*, *Chem. Phys.*, **42**, 418(2013).

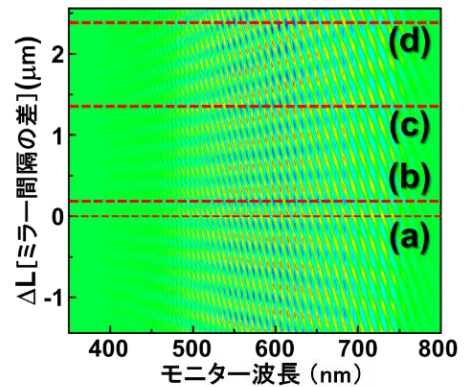


図2. Xe ランプの発光の2次元インターフェログラム。

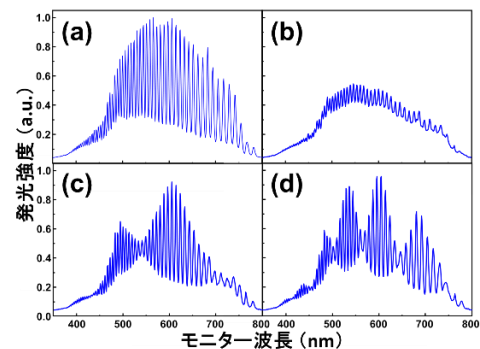


図3. 図2の各ミラー間隔の差 (ΔL) における透過スペクトル。

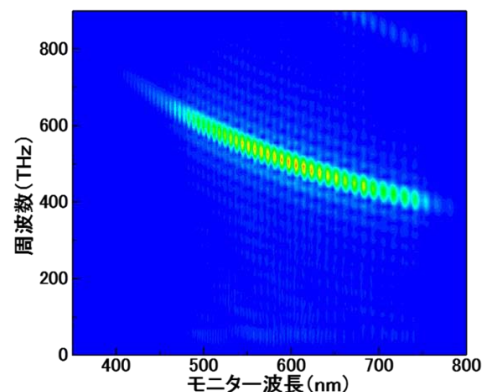


図4. 図2のインターフェログラムから得られる Xe ランプのスペクトル

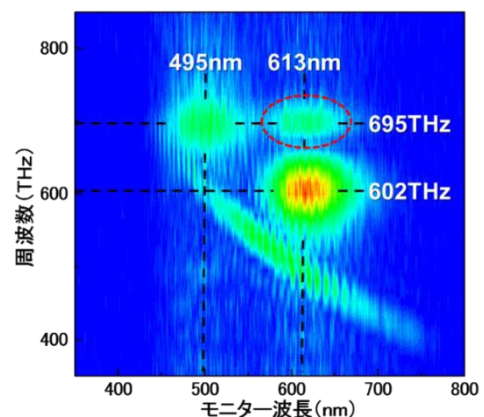


図5. C480 と DCM の混合溶液の2次元励起スペクトル