

3P031

溶媒和電子観測のためのフェムト秒時間分解 可視近赤外分光計の製作

(学習院大・理) ○沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一

Construction of a femtosecond vis-NIR time-resolved spectrometer for observation of solvated electrons

(Gakushuin Univ.) ○S. Okino, T. Takaya, K. Iwata

【序】

溶媒分子を光イオン化すると、飛び出した電子は溶媒和され、溶媒和電子となる。電子の溶媒和ダイナミクスはきわめて興味深い問題のひとつである。電子の溶媒和はフェムト秒～ピコ秒のオーダーで進行するため、その観測には超高速分光法が有用である^[1]。溶媒和電子の吸収帯は可視～近赤外の範囲に広くわたることが報告されている。溶媒和の過程で、電子の吸収帯は近赤外領域から可視域へと大きくシフトする。時間分解分光計測によって電子の溶媒和過程を詳細に観測するには、可視～近赤外の広い領域にわたって十分な強度をもつ白色プローブが必要不可欠である。そこで、溶媒中にて電子を発生させて時間変化を追跡するための、フェムト秒時間分解可視近赤外分光光度計の製作を行った。

【実験】

フェムト秒時間分解可視近赤外分光光度計の製作を行った。ポンププローブ法を用いて、図1のように光学系を組んだ。増幅されたTi:Sapphireレーザー出力をOPAによって波長変換して、シグナル光とレーザー基本波の和周波(波長 500 nm)を発生させ、その第二高調波パルス(波長 250 nm)をポンプ光に用いた。ポンプ光発生の際の高調波発生で変換されなかった波長 500 nm のパルス光を取り出し、厚さ 5 mm の sapphire 板または厚さ 3 mm の YAG ((111)面)の板に集光して白色光を発生させた。白色光発生に 500 nm の光を用いて、550 から 1000 nm の範囲で

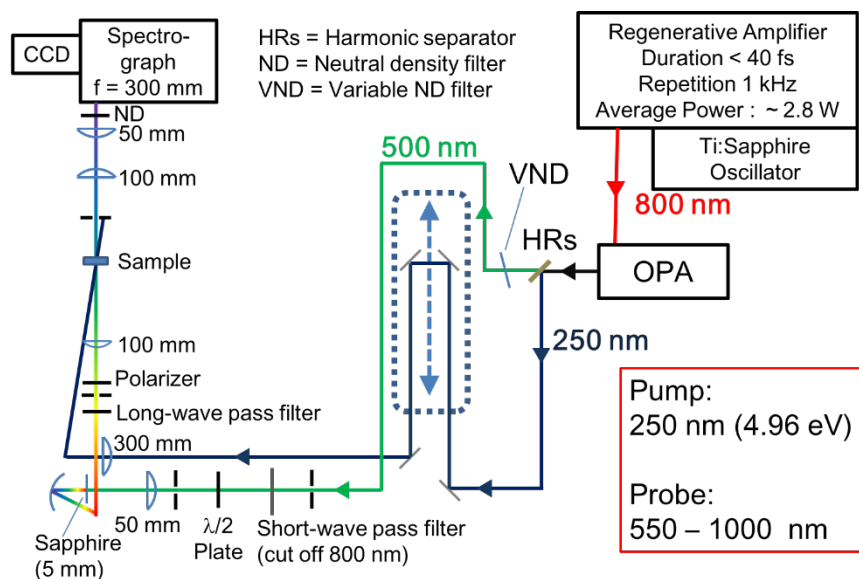


図1. 製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計のブロック図

十分な信号強度を与えるプローブ光の発生を試みた。試料を透過したプローブ光を分光器に導入し、CCD 検出器でマルチチャンネル検出した。

【評価】

通過させる光学フィルターの種類を変えて、プローブ光のスペクトルを検出した(図 2)。540 nm 以下の光を吸収するロングパスフィルターを用いた場合(図 2. 青線)、690 nm 付近を極大とする白色光スペクトルが観測された。波長が長くなると急激に白色光の強度が減少するため、波長 800 nm より長波長側では十分な信号強度が得られなかった。波長 700 - 1000 nm にかけて光をなだらかに吸収するロングパスフィルターを用いた場合(図 2. 赤線)、640 - 1000 nm にわたって十分な信号強度が得られた。

さらなる白色光の広帯域化を目指して、白色光発生に用いる媒質を Sapphire から YAG ((111) 面) に変えた。YAG を用いた場合(図 2. 緑線)、600 - 1040 nm の範囲で信号強度が得られた。900 nm より長波長側では、波長幅の狭いピークが複数観測された。これらは自己位相変調とは異なる原理で発生しており、パルス幅が伸長している可能性がある。以上より、厚さ 5 mm の sapphire 板によって発生させた白色光を、RM-90 フィルターに透過させてプローブ光に用いることが最適だと判断した。

吸光度変化のベースラインを算出し、測定可能な波長範囲および吸光度変化の大きさを評価した。約 2 分間の積算を行い、図 3 のようなベースラインを得た。640 - 1000 nm の範囲で、吸光度変化の揺らぎは 10^{-3} 以下となった。この分光計で、約 1 mOD 程度の過渡吸収まで検出可能と期待される。

Reference:

[1] A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin, A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1559.

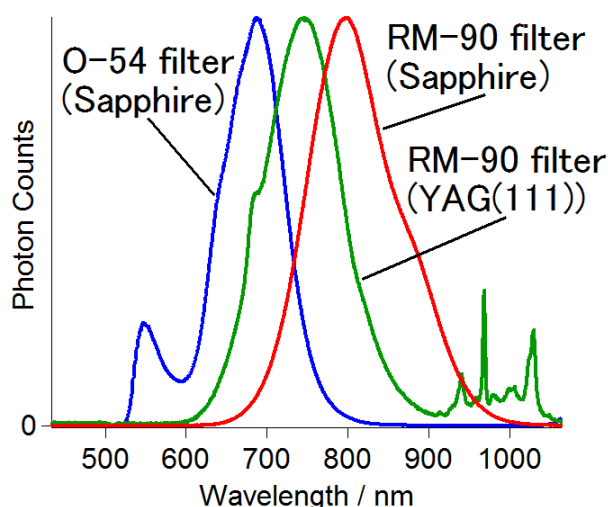


図 2. ロングパスフィルターを透過した白色光のスペクトル

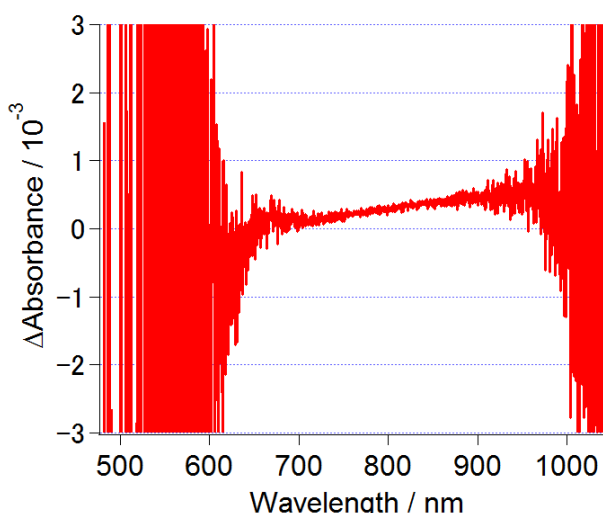


図 3. RM-90 フィルターを透過した白色光を用いて得た吸光度変化のベースライン。アセトニトリルを入れた光路長 3 mm の石英セルを試料位置に置いて測定をした。