

自由電子レーザーを用いたシアニン色素の 赤外多光子励起時間分解発光分光

(東大院・理 東理大・総研*) ○佐藤 伸・島田賢一・濱口宏夫
・色川勝己*・能丸圭司*・黒田晴雄*

【序】東京理科大学総合研究所で開発された赤外自由電子レーザー(FEL-SUT)は、5~16 μm の中赤外領域のレーザー光を波長可変に出力できるだけでなく、高出力($\sim 10\text{ mJ}$)、短パルス($\sim 2\text{ ps}$)という卓上の市販レーザーにはない特徴を併せ持つ。この特徴によりこれまで実現が困難であった振動選択した赤外多光子励起が可能となった。本研究では紫外・可視時間分解分光装置を製作し、赤外自由電子レーザーを照射により多光子励起された溶液中のメロシアニン色素分子の発光の観測に成功したので報告する。

【実験】FEL-SUTのパルスの時間構造を図1に示す。マイクロパルス、マクロパルスの時間幅はそれぞれ2 ps, 2 μs 、マクロパルスの繰り返し周波数は3 Hzで使用した。本実験ではマイクロパルスの束である1つのマクロパルスを1レーザーパルスとして用いているので、装置の時間分解能はマクロパルスの時間幅で決まり2 μs である。実験装置の模式図を図2に示す。FEL光は凹面鏡対を用いてビーム径を約1 cmに縮小し、加えてレーザー光と同軸に発生している高次高調波を長波長カットフィルターによって除去している。メロシアニン色素(5-[2-(3-ethyl-2-benzothiazolylidene)-ethylidene]-3-ethyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, 日本感光色素:NK-1247, 図3)のクロロホルム溶液(濃度 $5 \times 10^{-6}\text{ mol/dm}^3$)を厚さ約200 μm の液膜状に噴出し、そこにレーザー光を集光、照射した。試料からの発光を分散型分光器へと導入してICCD検出器でスペクトルを測定した。デジタル遅延回路を用い、レーザーとICCDゲートパルス間の時間遅延を変化させることで時間分解分光を行った。

【結果と考察】図4にNK-1247及び溶媒であるクロロホルムの赤外吸収スペクトルを示す。NK-1247の 1519 cm^{-1} に観測された振動はモル吸光係数 ϵ が約8000と非常に吸収強度が強く、また溶媒のクロロホルムはこの領域に強い吸収が存在しない。したがってこの吸収バンドのレーザー励起により試料分子の赤外多光子吸収が非常に効率よく起こると予想し、FELの波長をこのバンドと一致さ

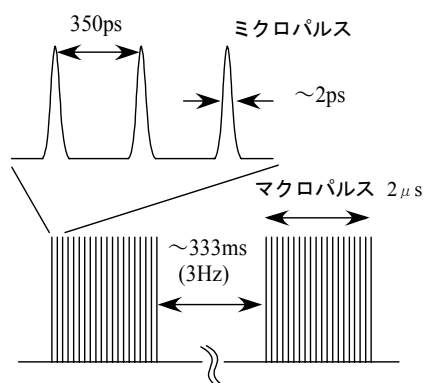


図1 FEL-SUTパルスの時間構造

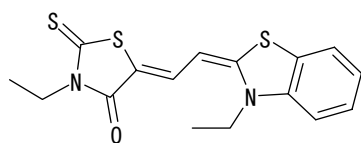


図3 メロシアニン色素NK-1247

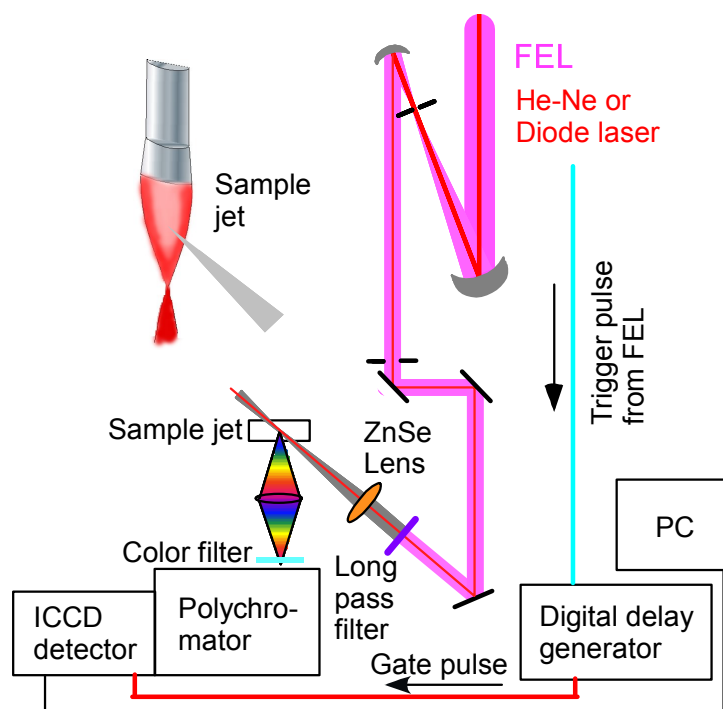


図2 実験装置図

せ、発光の観測を行った。なお、この波長領域での FEL のスペクトル幅は約 10 cm^{-1} であり、溶液中の分子の 1 つの振動バンドのみを励起するのに十分狭い幅であるといえる。図 5 に観測した NK-1247 の発光スペクトルを示す。中段、下段の紫外レーザー (400 nm, 266 nm) 励起の発光スペクトルは、溶液の定常蛍光スペクトルに非常によく似ているのに対して、上段の FEL 多光子励起による発光は、ピークが大きく長波長側にシフトした幅広いスペクトルになっている。FEL 励起発光強度の入射レーザー光強度依存性 (図 6) が 4 次程度の値を示したことから、試料分子が多光子吸収を起こしていることは確認できた。しかし、最低励起一重項状態への遷移には入射した赤外光 12 光子分のエネルギーが必要である。どのようなメカニズムによって 4 次の依存を示したのか、またどのような励起状態が赤外多光子吸収によって生成し、なぜこのようなブロードな発光を与えるのか結論するには更なる実験を要する。

図 7 に発光強度の時間変化を示す。FEL 励起発光は FEL 光に対して時間的に遅れて立ち上がり、FEL 照射が終わった後もまだ続いているのが分かる。したがって、励起状態は FEL のひとつのマイクロパルスの多光子吸収によって生成しているのではなく、段階的に分子もしくは溶液全体にエネルギーが蓄積された結果生成しているのではないかと考えている。発表では、以上の結果に加えて、発光の励起 FEL 波長依存性や、紫外光励起による時間分解スペクトルについても議論する。

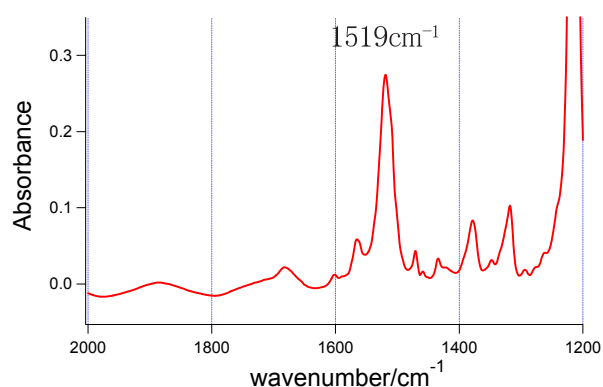


図 4 NK-1247 の赤外吸収スペクトル

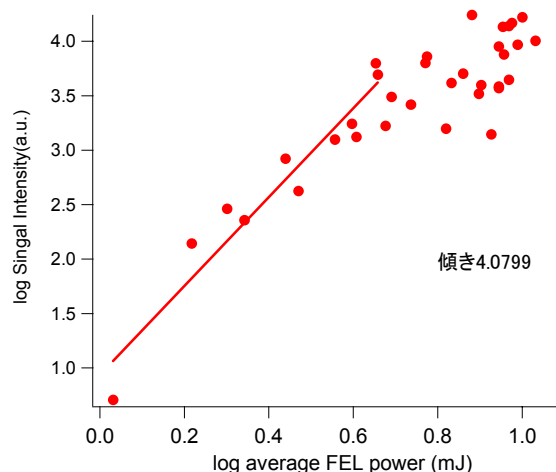


図 6 赤外多光子励起発光の励起光強度依存性

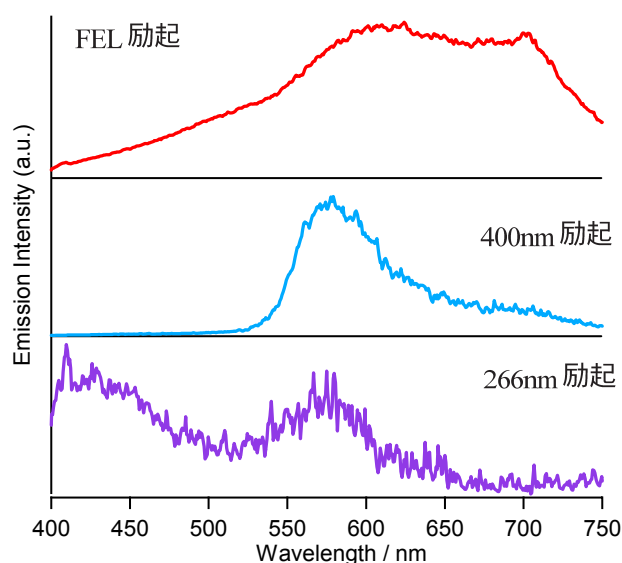


図 5 NK-1247 の発光スペクトル

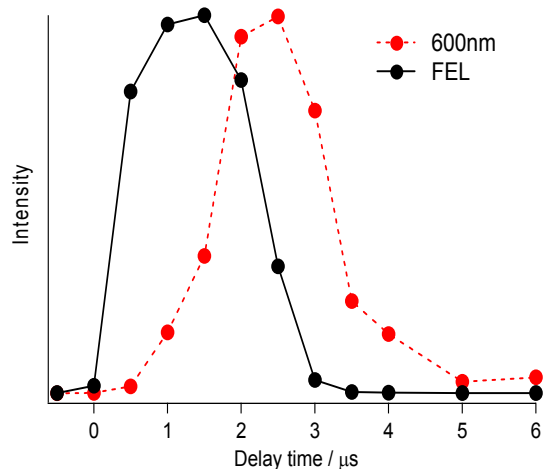


図 7 発光強度の時間変化