

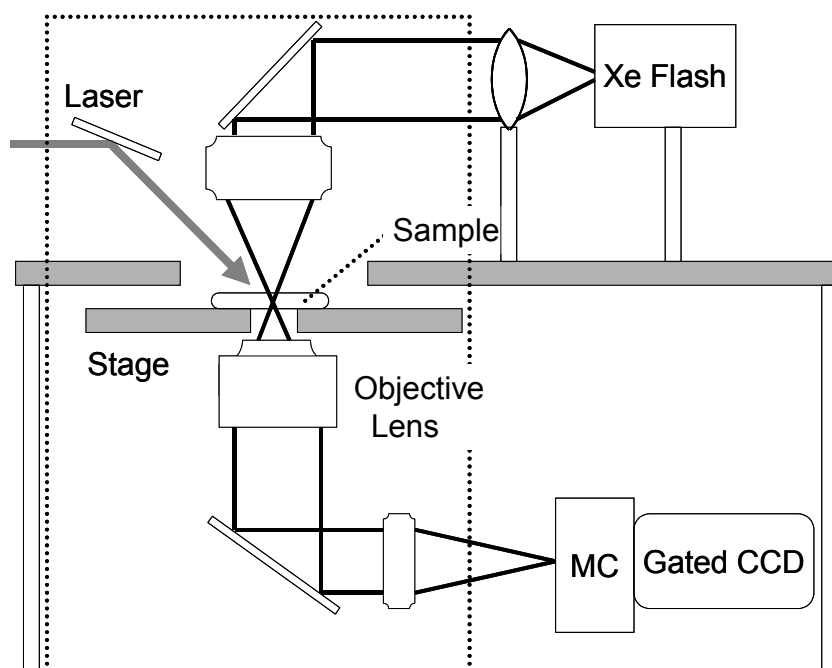
過渡吸収顕微鏡の開発：高感度化の試み

加藤隆二¹、古部昭広¹、吉原利忠¹、玉城喜章^{1,2}、○村井美紀¹、
村田重夫¹、立矢正典¹ (¹産総研、²NEDO)

[序]

不均一系での光化学反応についての研究のためには、空間分解能を有する分光法が重要であり、例えば蛍光顕微鏡などが広く用いられている。不均一系での電子移動反応を追跡する場合、反応が効率よく起こると蛍光はほぼ完全に消光されるため、電子移動反応の様子を空間的に観測することはできない。そのため、生成物（カチオン、アニオン、電子等）を吸収分光で測定することが必要になる。また、微小領域の励起ダイナミクスや、小さな結晶での測定の場合などにも顕微過渡吸収分光は有力な研究手段となる。そこで、昨年より、過渡吸収による画像を計測する、過渡吸収顕微鏡を試作している。しかしながら、測定感度があまり高くなかったため測定対象が限られていた。そこで今回、高感度化を目指して、光学系をすべて作りかえ、さらに干渉光学系の導入などの工夫を行った。

図1に今回新たに作製した過渡吸収顕微鏡の構成図を示す。プローブ光源にはパルス幅約 2 μ s 秒の強力 Xe フラッシュランプを用いた。図中の点線で囲んだ部分は市販の倒立型顕微鏡を改造して用いている。励起光源としては YAG レーザー（パルス幅 10 ns）を用いた。試料をのせるステージにかぶさるように台座を作り、フラッシュランプや光学系をのせてある。試料上で空間的に均一な光強度を得るため、ケーラー照明光学系を用いて集光した。試料を通ってきた光を対物レンズ(x4,x10,x20,x40)で集め、結像レンズで分光器入口に結像した。分光器入口はスペクトル



測定用のスリットとイメージ結像用のアパーチャーとを選択できる構造になっており、スペクトル測定とイメージ測定を同じ光学系を用いて行うことができる。イメージを測定する場合には、グレーティングを0次にセットすることで、像をCCDカメラ上に結像することができる。このCCDカメラにはMCPによる電気ゲートがついており、5 nsの時間分解能でイメージを

図1 吸収顕微鏡原理図

測定することができる。また分光器の前に適当なフィルターを置くことで、分光した画像を得ることもできる。スペクトル測定を行う場合にはスリットを通して分光する。この場合、イメージ測定で見ている像の中心付近の過渡吸収スペクトルを空間選択的に見ていることになる。新しく作成した過渡吸収顕微鏡は、10ns のゲートでの過渡吸収画像の測定に十分な明るさが得られた。そのため以前の装置では測定が難しかった寿命の短い S-S 吸収に起因する過渡吸収画像の測定が可能になった。

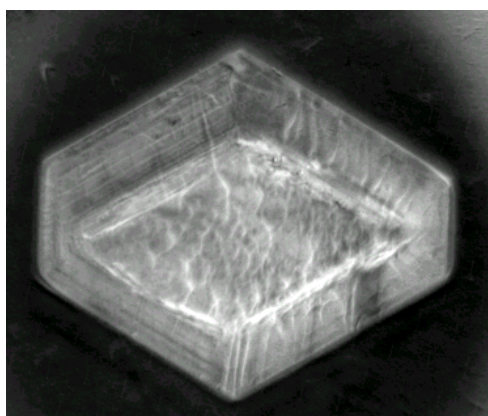


図2 β ペリレン結晶の過渡吸収画像

ペリレン結晶は励起状態でエキシマーを形成する二量体構造を有する α タイプの結晶構造の他に、単量体構造を有する β 構造が知られている。励起子ダイナミクスを研究する上で重要な系であるが、大きな結晶を得ることが難しく、過渡吸収分光での研究はほとんど行われていない。

図2に β ペリレン結晶の過渡吸収顕微鏡像を示す。結晶の幅は大体 1.5mm である。過渡吸収の信号が得られている部分が明るくなっており、結晶がない背景部分は暗くなっていることが特徴である。この画像は励起後 100-200ns の過渡吸収を画像化したもので、後述のように T-T 吸収を観測していると考えることができる。

図3に β ペリレン結晶の中心部分の過渡吸収スペクトルを示す。二量体構造を持つ α 型とは全く異なったスペクトルを示している。特に、強い T-T 吸収が観測されること、また S-S 吸収のピークが 670nm 付近にあり、溶液中のモノマー分子の励起状態のスペクトルに似ていることが特徴である。つまり、 β ペリレンの励起状態はひとつの分子に局在しているといえる。

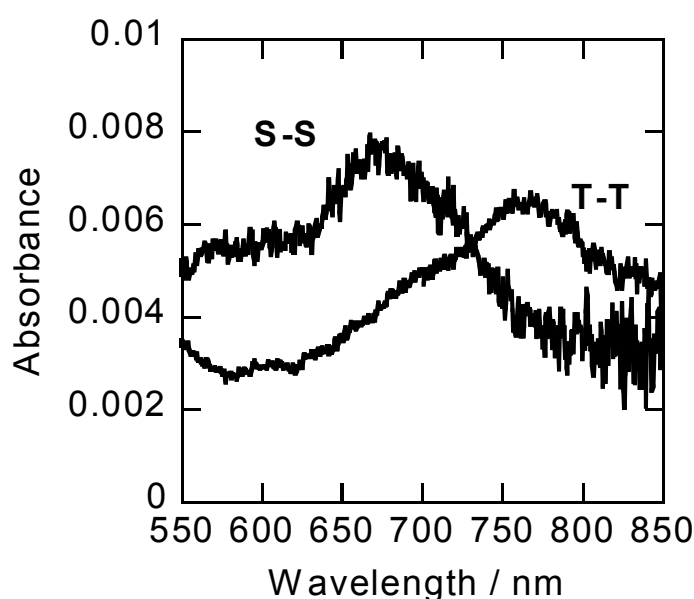


図3 β ペリレン結晶の過渡吸収スペクトル

この他、半導体ナノ微粒子膜に吸着した色素からの電子注入過程について検討している。電子注入で生成する色素の酸化体の吸光度を過渡吸収顕微鏡で測定し、電子注入効率の空間不均一性の評価を行っている。

また、多種多様な系に応用するためにはさらなる高感度化が必要であり、そのために干渉光学系などを組み込んだ顕微鏡を作成し、検討している。詳細については当日報告する。