

1P063 紫外・可視・近赤外波長可変ピコ秒時間分解ラマン分光装置の開発

(東大院理) 高田雄太, 勇崎健郎, 岩田耕一, 濱口宏夫

【序】

ピコ秒時間分解ラマン分光法は、凝縮相中での光反応に伴う分子の構造変化を測定する有用な手段の一つである。しかし、これまで広い波長範囲で連続波長可変なパルス光源を用いる事が困難であったため、測定できる分子は限られていた。そこで、二台の光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて時間分解ラマン分光装置の製作を行った。ポンプ・プローブ光共に独立に紫外領域(300 nm~)から赤外領域(~10 μm)まで任意の波長を選択できる。ポンプ光の波長が紫外域まで可変であることにより、これまで効率良く励起することが出来なかった分子を励起することができ、またプローブ光が波長可変であることから、多数の過渡種の共鳴ラマンスペクトルを測定することが可能となる。また、赤外領域まで波長可変である事から、赤外光で光励起する実験も可能になる。

本研究では特に、近赤外領域に感度を持つイメージンテンシファイアを検出に用いて紫外ポンプ、近赤外プローブの実験を行った。その結果、アントラセン分子の過渡ラマンスペクトルを得ることができたので報告する。併せて、分子内電子移動反応を起こす代表的分子である、二つのアントラセン環が結合した 9,9'-bianthryl の過渡ラマンスペクトル測定も試みた。

【装置】

再生増幅器付き Ti:sapphire レーザー(800 nm, 1 kHz, 2.5 W, 3 ps)の出力をハーフミラーで二つに分け、一方はそのまま OPA に、もう一方は BBO 結晶で倍波に変換した後に OPA に導入した。OPA からは、時間幅 1~2 ps, スペクトル幅 8~12 cm^{-1} 程度と、フーリエ変換限界の 1.5

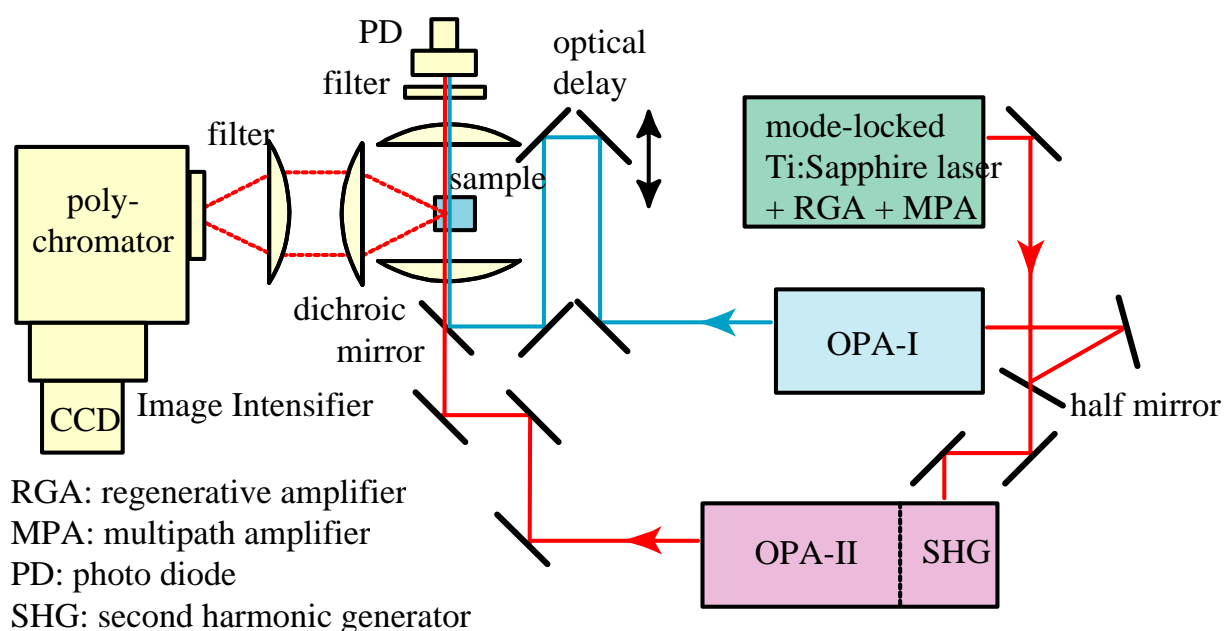


図 1 . 波長可変時間分解ラマン分光装置ブロックダイアグラム

倍程度のパルスを得ることができた。その後、ポンプ光を光学遅延回路に乗せ、ダイクロイックミラーを用いてプローブ光と同軸状に併せた後、両者を試料に集光した。検出には浜松フォトニクス社製近赤外用イメージンシファイア(InGaAsP/InP, 1000 nm ~ 1300 nmの範囲で量子効率 1%)と CCD を用いた。尚、イメージンシファイアを取り除くと、可視および紫外プローブの測定も行うことができる。

【結果】

アントラセンのヘプタン溶液(2 mM)中での過渡ラマンスペクトル(時刻 5 ps)を図 2 に示す。ポンプ光は、OPA(800 nm 励起)のシグナル光(1508 nm, 170 mW, 1 kHz)の四倍波(376 nm, 20 mW, 1 kHz)を、プローブ光には OPA(400 nm 励起)のアイドラー光(1064 nm, 30 mW, 1 kHz)を用いた。分光器の焦点距離は 32 cm, グレーティングの刻線数は 600 本 / mm, Blaze 波長は 1 μm で、スリット幅は 300 μm で測定した。分光器のスリット関数の半値全幅は 6.8 cm^{-1} , レーザーの波数幅を含めた装置全体の波数分解は, 18 cm^{-1} だった。露光時間は 20 分である。結果は、既に報告されている FT-Raman による実験の測定結果 (測定時間 6 時間 30 分)¹と一致した。また、検出にマルチチャンネルディテクターを用いることで、測定時間を大幅に短縮できた。装置の影響を取り除いたアントラセン分子のラマンバンドの波数幅は、18 ~ 20 cm^{-1} 程度となり、振動位相緩和時間がサブピコ秒程度と小さいことが示唆される。一方、9,9'-bianthryl についての同様の実験では、アントラセンの場合のような明瞭なバンドは観測されなかった。9,9'-bianthryl では、振動位相緩和がさらに速く、ラマンバンドが幅広くなっている可能性が考えられる。

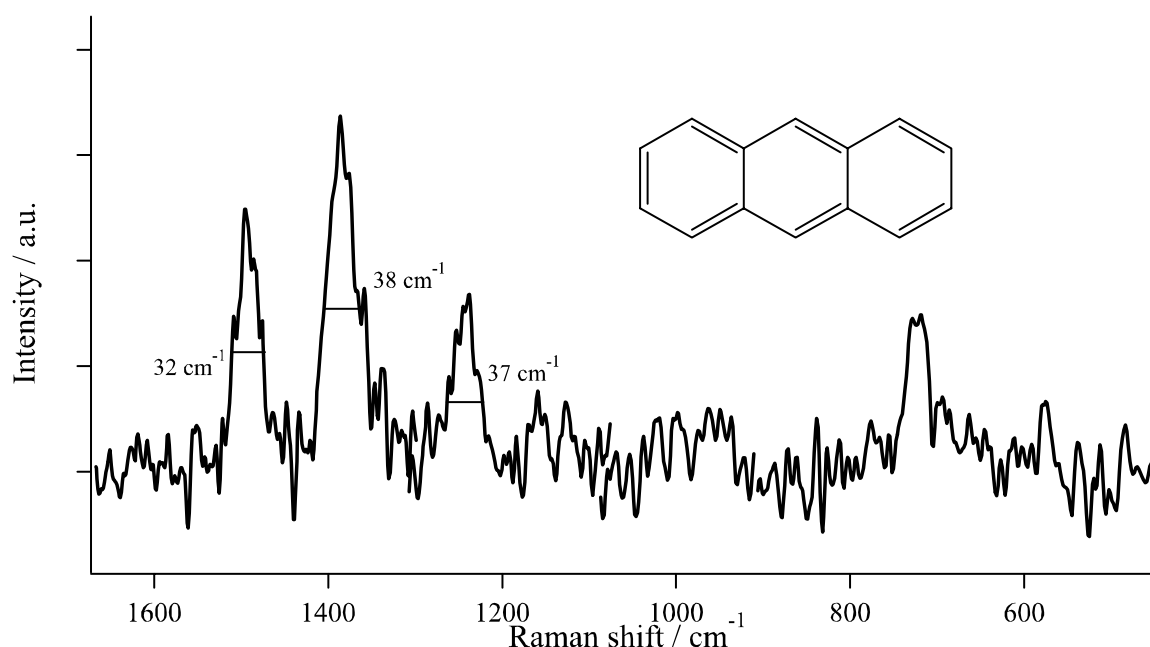


図 2 . アントラセン過渡ラマンスペクトル

【引用文献】

- (1) G.S. Jas, C. Wan, K. Kuczera, and C.K. Johnson, J. Phys. Chem. **100**, 11857 (1996).