

4C07 多光子励起を利用したフェムト秒走査型顕微過渡吸収分光装置の開発

(産総研) 玉城喜章[†], 古部昭広, 加藤隆二

[†]NEDO フェロー

【序】微粒子、薄膜、さらにはその複合体などを含めたナノ構造体を作製する技術が進歩しているなか、その構造、組成を高い空間分解能、感度で分析する技術が求められている。我々は、これまでマイクロ秒からフェムト秒の広い時間領域で分光分析を行ってきており、現在、顕微鏡を用いた時間空間分解分光装置の開発を進めている。

1 光子励起し分光分析する場合は物質表面の水平面方向にのみ位置選択性をもつが、[1]集光された光の焦点近傍でのみ起こる多光子過程を利用すると、深さ方向の位置まで選択した分光分析が可能である。本研究では、多光子励起のためのポンプ光と過渡吸収測定のプロープ光にフェムト秒パルスを用い、3次元空間分解能をもつフェムト秒過渡吸収分光装置の開発を行った。

【装置】過渡吸収測定のための光源は再生増幅フェムト秒チタンサファイアレーザー(800 nm, 160 fs, 1 mJ, 1 kHz, Hurricane, Spectra Physics)であった。基本波をポンプ光に、基本波をサファイアに集光して発生した白色光をプローブ光に用いた。顕微分光システムの概略を図1に示す。倒立型顕微鏡(TE2000U、ニコン)に同軸にポンプ光と

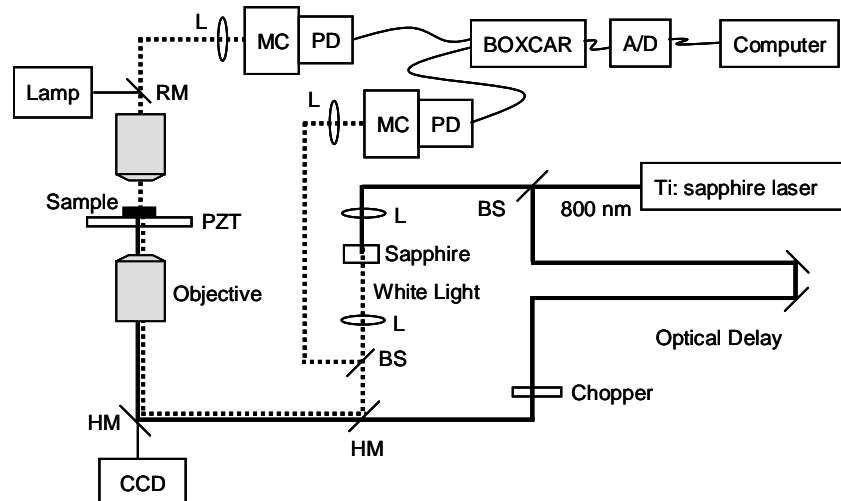


図1 フェムト秒走査型顕微過渡吸収分光装置の概略図。BS, beam splitter; L, lens; HM, half mirror; PZT, piezo scanning stage; RM, removable mirror; MC, monochromator; PD, photodiode.

プローブ光を導入している。試料を透過したプローブ光を効率よく集めるために、コレクターレンズには対物レンズと同型のレンズを用いている。プローブ光の強度は分光器を通してフォトダイオードで検出される。フォトダイオードの出力をボックスカー積分器に入力し過渡吸収の演算を行っている。プローブ光の強度をパルス毎にモニターし、強度揺らぎを補正している。ハロゲンランプの光をコレクターレンズを通して試料を照明し、CCDカメラで試料を観察する。ピエゾスキャナ(P-562.3CD, Physik Instrumente)により試料を3次元スキャンする。

【多光子励起によるペリレン単結晶の過渡吸収測定】ペリレン結晶は結晶構造と分光特性の相関に興味を持たれている。2量体構造の型結晶構造のペリレン単結晶を測定例に選んだ。

結晶は平板形であり、厚さ数百 μm 、面方向の大きさ $1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 程度である。対物レンズにはアクロマートレンズ（4 倍、開口数 0.1、作動距離 30 mm、ニコン）を用いた。対物レンズの焦点面を結晶の内部に合わせた。焦点面でのレーザー光スポットの直径は 30 μm 程度であった。過渡吸収測定における励起光強度はおよそ 5 mJ/cm^2 であった。エキシマー発光の励起光強度依存性から、800 nm パルス光で 1 光子吸収が起こらないことを確かめている。

図 2 に過渡吸収の時間変化を示す。各波長の吸収の立ち上がりを遅延時間ゼロに取った。吸収は長波長ほど速く立ち上がり、速く減衰している。何れの波長でも半減期 0.2 ps 程度の速い減衰過程が観測されている。このことは、本装置を用い過渡吸収の変化を数百フェムト秒の時間分解能で観測できることを示している。

過渡吸収の時間変化から構成したスペクトルを図 3 に示す。0.5 ps におけるスペクトルでは 700 nm 付近にピークを持つ自由励起子の吸収が強く、0.75 ps では 630 nm 付近の自己束縛励起子の吸収が顕著になっている。吸収の速い減衰は励起子消失が原因であると考察している。

ペリレン単結晶の過渡吸収スペクトルが測定できたことで、開発した顕微分光システムは、空間分解能とフェムト秒の時間分解を同時に実現した、過渡吸収スペクトル測定装置であることが実証された。励起光のスポット径と過渡吸収の時間変化から見積もられる、空間分解能はおよそ 30 μm 、時間分解能は数百フェムト秒である。

開口数が大きな反射対物レンズを用いることで、吸収観測波長を可視から近赤外領域まで広げ、空間分解能を向上させることができる。今後、反射対物レンズを用いた光学系において過渡吸収測定の時間分解能および 3 次元空間分解能を評価する。

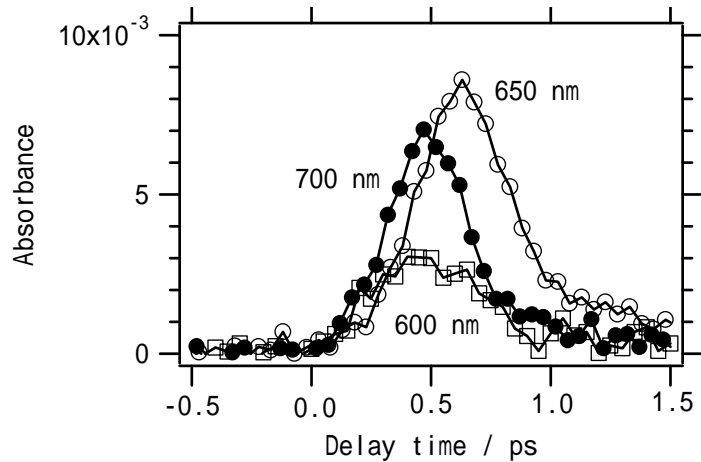


図 2 型ペリレン単結晶の過渡吸収の時間変化

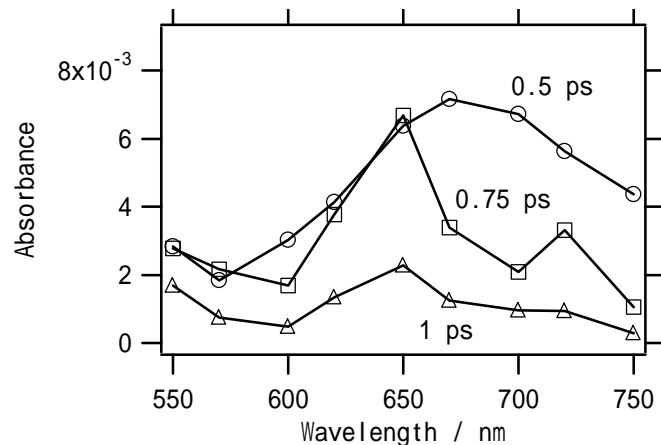


図 3 型ペリレン単結晶の過渡吸収スペクトル。

[1] N. Tamai, T. Asahi, and H. Masuhara, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 2496.