

4C11 ナノ秒時間分解過渡吸収画像・スペクトル計測装置を用いた 励起状態計測

加藤隆二、玉城喜章*、村井美紀、渡邊禎之、古部昭広

(*NEDOフェロー)

【序】励起状態の挙動を計測する上で、過渡吸収分光法は非常に優れた手法であり、励起状態、反応中間体、そして反応生成物の生成・消滅過程を追跡することができる。顕微鏡下での過渡吸収画像・スペクトルの計測は、微小な結晶や、空間的に不均一な試料における励起状態計測を可能にする。これは複雑な現実系の物理化学研究を行う上で必要な計測技術であると考え、測定手法の開発を進めている。

顕微鏡下での過渡吸収画像・スペクトル測定では、励起種の空間分布計測、微小試料における計測、励起種の拡散速度の計測、が可能になり、これらを利用した特徴的な計測を行うことができる。ここでは特に と の特徴について結果を示す。現在、 についても検討を行っている。また、現実の化学反応デバイスへの適用例として、色素増感太陽電池における電子注入効率の空間分布について最近報告した[1]。

【装置】図1に構築した、ナノ秒時間分解過渡吸収画像・スペクトル計測装置を示す。基本的には昨年度本討論会で報告した装置と同じである。

プローブ光源にはパルス幅約 $2\mu\text{s}$ 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 YAG レーザー (パルス幅 10 ns) を用いた。試料を通ってきたプローブ光を対物レンズで集め、結像レンズで分光器入口に結像している。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、グレーティングを鏡に変え、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

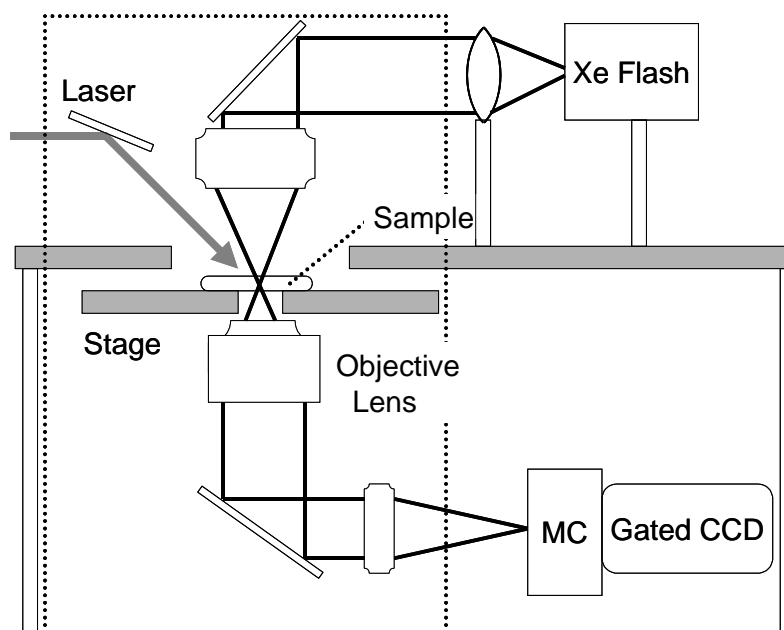


図1 過渡吸収顕微鏡

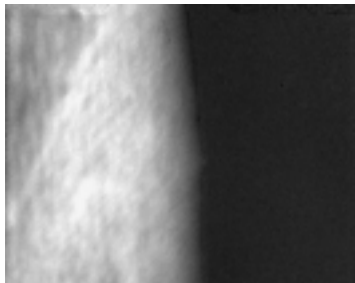
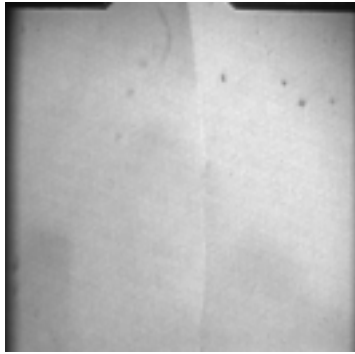
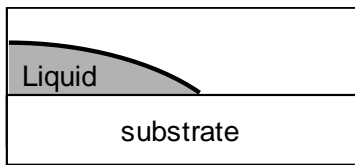


図2 液滴端での過渡吸収イメージ

【測定例】図2は空間的に不均一な系における測定例である。ガラス基板の上にp-アミノジフェニルジスルフィドの溶液を滴下し、その液滴の端を観察している(断面の模式図を示してある)。図2上の画像は600 nmで観察した通常の顕微鏡観察像であり、透明な試料のため、ほとんどコントラストが得られていない。一方、図2下の画像は355 nm励起による過渡吸収信号の画像であり、p-アミノフェニルチイルラジカルの発生による過渡吸収信号により、その空間分布が計測されている。これは、画像にコントラストを与える手法ともいえる。

図3にはペリレン結晶における測定例を示す。ペリレン結晶は結晶構造に2種類あり、ダイマーユニットからなる構造と、モノマーユニットからなる構造がある。それぞれの構造における励起状態ダイナミクスの違いは主に蛍光分光法によって研究されてきた。過渡吸収測定が重要であると指摘はあったが、大きな結晶を作ることが困難であり、過渡吸収測定が難しい対象であった。本装置を用いて2 mm角程度の結晶について可視から近赤外まで過渡吸収スペクトルの測定が可能になった。得られたスペクトルは結晶構造によって大きく異なっており、特に近赤外領域に期待されるエキシマー生成に由来する吸収帯[2]の有無が異なっている。これらの結果からエキシマーの安定性などについての議論が可能になる。

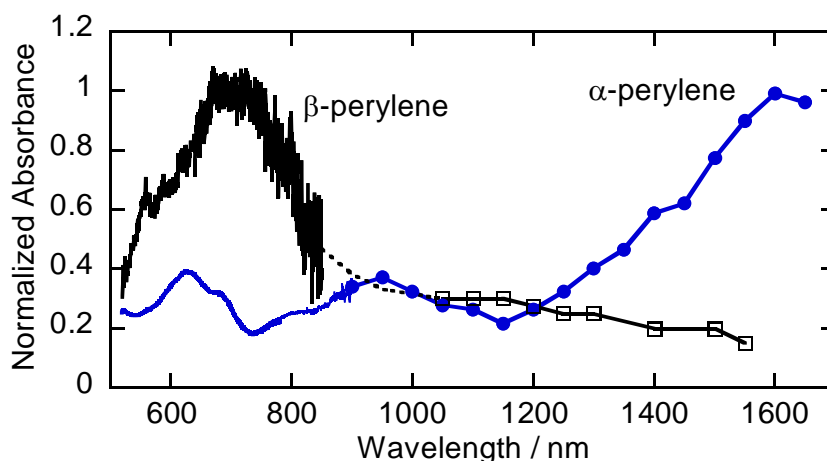


図3 ペリレン結晶の過渡吸収スペクトル

[1] R. Katoh et al., J. Photochem. Photobiol. A in press.

[2] R. Katoh et al., J. Photochem. Photobiol. A 145 (2001) 23-34