

2P113 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(2)

(産総研) 玉城喜章[†], 古部昭広, 加藤隆二

[†]NEDO フェロー

【序】一光子励起過程を用いて分光分析する場合は、物質表面から光のしみこみ深さまでを観測するのに対し、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、物質内部において三次元的に位置選択した一点の分光分析が可能になる。我々は、多光子励起を利用した三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ている。前回の本討論会において、本装置によりペリレン単結晶の2光子励起過渡吸収を測定できることを実証した[1]。本研究では、ポンプ-プローブ法において大きな過渡吸収信号を得るために、プローブ光の発生法を改善し、共焦点光学系の導入をおこなった。改良した装置による測定例として、ペリレン結晶の結果を報告する。

【実験】試料には 型ペリレンの板状単結晶を用いた。結晶の厚さは 0.3 mm であった。

顕微分光システムの概略を図1に示す。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ヤレーザー(800 nm, 160 fs, 1 mJ, 1 kHz, Hurricane, Spectra Physics)を用いた。基本波をポンプ光に、基本波をサファイヤに集光して発生した白色光をプローブ光に用いた。倒立型顕微鏡(TE2000U、ニコン)に同軸にポンプ光とプローブ光を導入し、対物レンズ(4×)で集光

した。試料をピエゾスキャナ(P-562.3CD, Physik Instrumente)に設置し3次元スキャンする。試料を透過したプローブ光を効率よく集めるために、透過光を対物レンズと同型のレンズでコリメートした。試料の励起された部分を透過したプローブ光を直径100 μmのピンホールに集光して通した。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、A/D変換した後、コンピュータより過渡吸収の演算を行う。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。顕微鏡の焦点面でナイフをスキャンし、分光した透過光の強度を測定することで、水平方向の空間分解能を評価した。

【結果と考察】まず、プローブ光の発生法を改善する前の集光サイズを測定した。光強度の空間分布をガウス関数で近似すると、800 nmのポンプ光の半値幅は14 μm、620 nmのプローブ光は96 μmであった。過渡吸収顕微鏡では試料の光励起された部分を測定するので、空

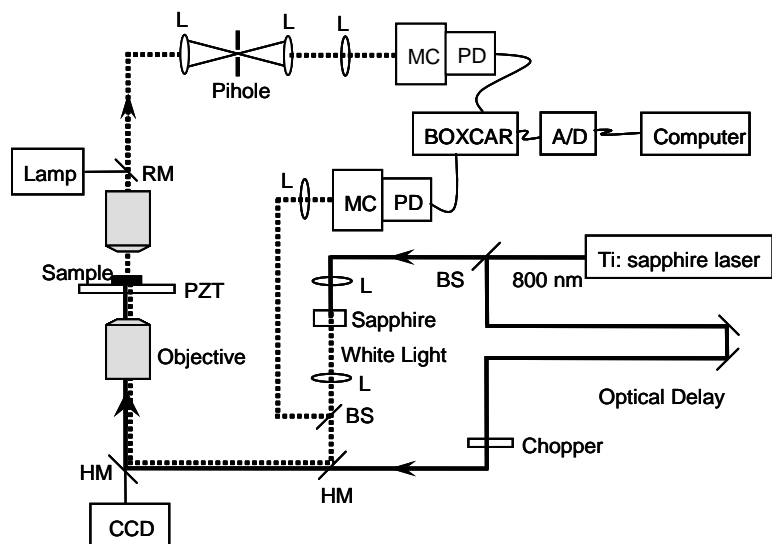


図1 フェムト秒走査型顕微過渡吸収分光装置の概略図。BS, beam splitter; L, lens; HM, half mirror; PZT, piezo scanning stage; RM, removable mirror; MC, monochromator; PD, photodiode。

間分解能はポンプ光のサイズで決まる。光吸収の非線形性を考慮すると、水平方向の分解能は $14\ \mu\text{m}$ 以下である。プローブ光の集光サイズがポンプ光よりも大きいため、大部分のプローブ光が励起された領域を通らず、過渡吸収による透過光の変化量が小さくなる。プローブ光のサイズを小さくするために、ファイヤに集光して得られる白色光をできるだけ点光源に近づけ、プローブ光の集光度を高くすることを試みた。基本波をファイヤ結晶の中で集光し、入射光を安定な白色光が発生する最低の強度にした結果、プローブ光の半値幅は $43\ \mu\text{m}$ になった。これでも、プローブ光のサイズがポンプ光よりも大きい。ポンプ光はプローブ光のスポットの中心に集光されているので、透過したプローブ光をピンホールの位置で結像し、励起スポットと重なる部分を選択的に検出した。これらの改良の結果、同一の励起光強度において約 6 倍の吸光度を達成した。

改良した装置によりペリレン結晶の過渡吸収の測定をおこない、エキシマー生成過程を調べた。ペリレン結晶の

950 nm における過渡吸収を図 2 に示す。遅延時間ゼロで、ポンプ光とプローブ光の二光子吸収によるスパイクが観測された。その後、時定数 2.6 ps で増加する遅い成分が観測された。この結果は、1 光子励起した通常のバルク測定の結果[2]と一致する。検出する吸光度が大きくなった結果、ペリレンエキシマーの遅い生成過程[2]を観測することが可能になった。

深さ方向の空間分解能を検証するために、ペリレン結晶を光軸方向に走査しながら、過渡吸収を測定した。その結果を図 3 に示す。焦点がペリレン結晶付近にあるときに過渡吸収が観測され、試料から離れた場所では観測されていない。過渡吸収が観測されている深さの範囲は約 1 mm であり、実際の結晶の厚み $0.3\ \text{mm}$ より広い。これは励起光の強度分布を反映したものと考えられる。ペリレン結晶の深さ方向過渡吸収プロファイルから、本実験条件での深さ分解能は約 1 mm であるとわかった。

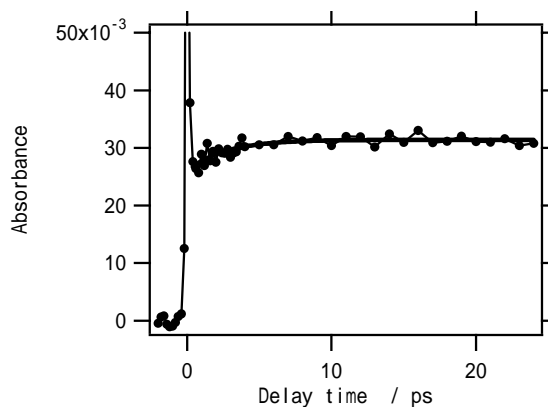


図 2 ペリレン結晶のエキシマー吸収の立ち上がり。ポンプ光の波長は 800 nm、強度は $3\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。プローブ光は 950 nm。

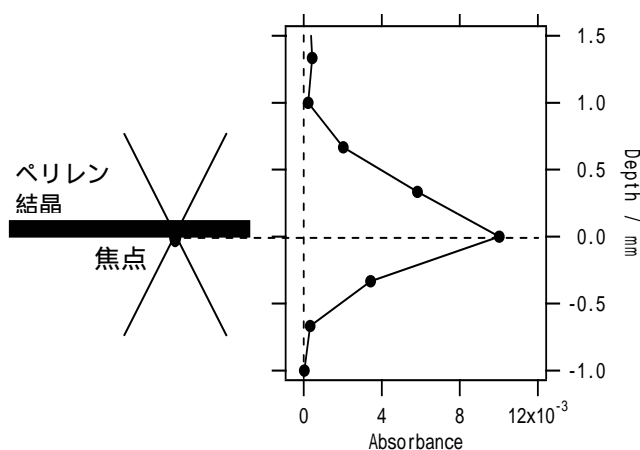


図 3 ペリレン結晶の深さ方向過渡吸収プロファイル。ポンプ光の波長は 800 nm、強度は $3\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。プローブ光は 950 nm。遅延時間は 5 ps。

[1] 玉城喜章 他、分子構造総合討論会 2004、4C07.

[2] 古部昭広 他、日本化学会 2005 年春季年会、3G2-30.