

【助成 40-08】

紫外光励起-可視光検出-遷移状態分光装置開発

研究者 神奈川大学 化学生命学部 教授 岩倉 いずみ

〔研究の概要〕

人の目で“みる”ことが困難な高速現象は、高速ストロボ光を用いて連続写真を撮影することで可視化できる。分子振動周期より閃光時間が短い、5フェムト秒(fs)パルス光をストロボ光として用いると、分子振動を振動実時間で計測でき、反応に伴う結合解離・生成過程を可視化できる(遷移状態分光法)。有機光反応の多くは、紫外光照射により誘起され、光励起状態において生成する反応中間体は、可視域の過渡吸収を示す。そこで、本研究ではより広範囲な化学反応への応用を目指し、励起光と検出光の波長が異なる「紫外励起-可視検出遷移状態分光装置」を新たに構築した。現在、現在、構築した遷移状態分光装置を用いる遷移状態分光により、アゾ化合物の異性化反応、及びケージド化合物の光脱保護反応の機構を解析中である。

〔研究経過および成果〕

これまでの研究において、Ti:サファイア光源から発振される800-nm光を用い、紫外5-fs光発生装置(図1上部:塗潰し部)を構築し、紫外5-fs光励起-紫外5-fs光検出により化学反応遷移過程を可視化してきた。しかし、電子励起状態における反応中間体の過渡吸収は、可視領域に現れことが多い。そこで、本研究では、より長波長側まで検出光帯域を拡大することを目的に、非共直線光パラメトリック増幅(NOPA)技術を用いて、可視10-fs光を発生させ(図1下部)、既存の遷移状態分光装置に、検出光として導入した。

光源からの発振直後にビームスプリッタ(Bs₁)を用いて2分した一方を、ビームスプリッタ(Bs₂)を用いてさらに2分した。一方は、サファイア板(Sa)に集光し、3次の非線型光学効果である自己位相変調により周波数帯域を広げ、525~725 nmに広がる白色光に変換した。さらに、チャーピ鏡対(Cm_{1,2})を用いて群速度分散を補償し、NOPA-種光

とした。他方は、2次の非線形結晶(B₁)に入射し、発生させた第2高調波(400-nm光)を NOPA-励起光とした。この様に発生させた NOPA-種光と NOPA-励起光とを非共直線角で NOPA 結晶(B₂)に集光し、広いスペクトル領域で位相整合条件を満たし、 NOPA-種光のエネルギーを広帯域に二段増幅した。增幅白色光のスペクトルを図2に示す。增幅白色光のパルス幅を第2高調波発生(SHG)-周波数分解光ゲート法(FROG)を用いて測定した結果、約30 fsであった。

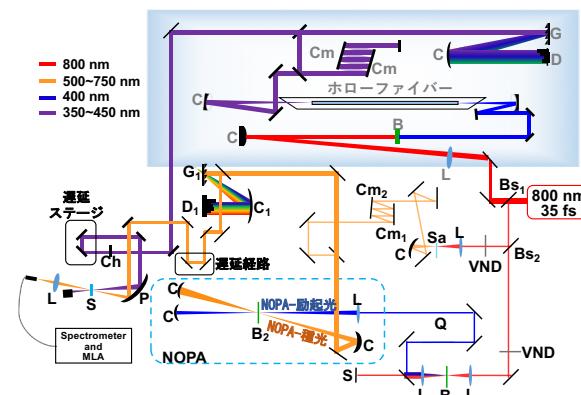


図1. レーザー装置の概略図

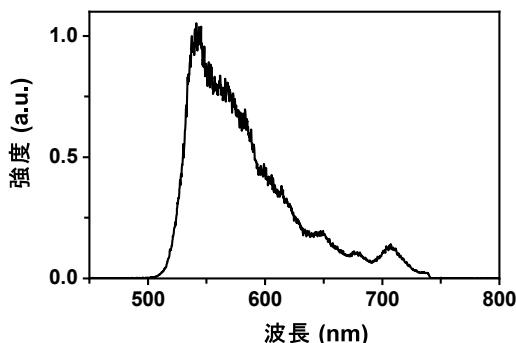


図 2. 増幅白色光

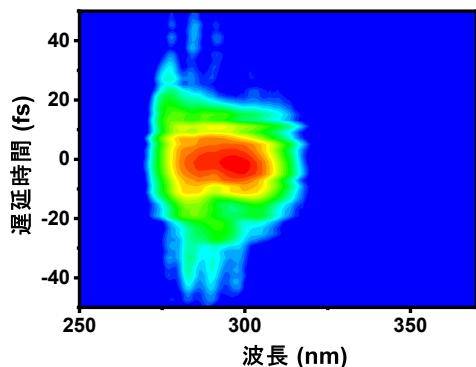


図 3. 波数分解光ゲート法による測定結果

さらに、回折格子と可変形鏡を組合せたパルス幅圧縮系を構築した。波長 500 nm に対して最適化された回折格子 (G_1 : 300 本/mm) を用い、增幅光を回折させ、左右方向に波長分散させた扇状とし、これを凹面鏡 (C_1 : 曲率半径が 400 mm の球面銀鏡) で受けて収束させ、水平線状焦点を形成させた。線状焦点の各点には特定波長成分のみが集中するよう(外観が定盤と水平な方向に虹色となるよう)、調整した。この線状焦点に可変形鏡 (D_1) を配置し、小さく上方向の煽りをつけて、折り返した。折り返された白色光を再び往路と同一の凹面鏡 (C_1) で受け、往路と同一の回折格子 (G_1) の往路照射位置の上に集光し、再回折させることで、全波長成分を重ね合わせ、同一方向に進行する分散補償-白色光を再構築した。

增幅白色光の和周波を発生させ、和周波の強度が最大になるよう、二つのビームの空間的・時間的重なりを微調整しながら、可変形鏡 (D_1) と回折格子 (G_1) を調整した。この時、試料の透過によるパルス幅の広がりを補償するために、測定試料の半分の厚さの溶液セルを挿入した状態で調整し、パルス幅を約 10 fs まで圧縮した。周波数分解光ゲート法による測定結果を図 3 に示す。

遷移状態分光測定の検出光として用いるために、既存の紫外光を用いるポンプ・プローブ(遷移状態分光)測定系まで導いた。フリップミラーを用いて、既存の紫外検出光と、新たに発生させた可視検出光とを選択可能にした。高速フォトダイオードによる光強度時間波形計測を用いて、增幅白色光と紫外光の到来タイミング差を測定した結果、增幅白色光が先行していた。そこで、光路長差修正を目的に、遅延経路を構築し、到来タイミング差を解消させた。

現在、構築した遷移状態分光装置を用いる分光により、アゾ化合物の異性化反応、及びケージド化合物の光脱保護反応に伴う「分子振動の実時間変化」を解析中である。

[学会発表]

- 岩倉いずみ, 橋本征奈, 岡村幸太郎, 紫外および可視超短パルス分光による異性化機構解析, 日本化学会第 103 春季年会, P3-2am-09.
- 岩倉いずみ, 橋本征奈, 力石紀子, 山本翔太, 山口和夫, ケージド化合物からの放出速度と放出生理活性物質との関係, 2023 年光化学討論会, 2P59.