

Title	フェムト秒Chromium : forsteriteレーザーを用いた高精度時間分解測定システムと多光子レーザー顕微鏡の製作と応用
Author(s)	松田, 広久
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46781">https://hdl.handle.net/11094/46781</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	まつ だ ひろ ひさ 松 田 広 久
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 20440 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	フェムト秒 Chromium: forsterite レーザーを用いた高精度時間分解測定システムと多光子レーザー顕微鏡の製作と応用
論文審査委員	(主査) 教授 宮坂 博  (副査) 教授 伊藤 正 教授 中戸 義禮 教授 増原 宏

#### 論 文 内 容 の 要 旨

凝縮系の化学反応は数十から数百フェムト秒で進行する分子振動や媒体のゆらぎと密接に関連している。これらのゆらぎと反応過程の関係を直接的に明らかにするためには、数十フェムト秒以内の時間分解能を有する装置が必要となる。フェムト秒パルス光源としては Ti : Sapphire レーザーが広く利用されているが、20-30 fs 以内のパルス発振を長時間安定に保つことが可能な波長は基本波 (750-850 nm 付近) およびその第二高調波に限定される場合も多く、極限的な超高速分光計測が応用可能な系は限られていた。また、昨今では微少領域や不均一空間の分子ダイナミクスを測定するために光学顕微鏡とパルスレーザーを組み合わせた装置の重要性も増大している。これらの測定においても、Ti : Sapphire レーザーは広く用いられているが、対物レンズによる群速度分散からその分解能は 100 fs 程度であり極限的な超高速分光測定への応用はなされていなかった。

本研究では、近赤外領域 (1.26  $\mu\text{m}$  付近) に発振波長を持つフェムト秒 Cr : Forsterite レーザーに着目し、まず第 2 高調波 (630 nm 付近) を用いて Ti : Sapphire レーザーの利用不可能な波長域での時間分解レーザー分光システムを、光学系および制御系から設計、製作した。この装置を種々の光化学反応系のダイナミクス測定に応用し、試料位置でのパルス幅として 25 fs、10 時間以上安定に動作可能、また最小検出感度は吸光度 (OD) として  $10^{-8}$  の特性を持つ高時間分解能かつ高精度の測定システムであることを検証するとともに、溶液粘性の時間依存性に対する詳細な測定を行い、従来の慣性応答と拡散応答の中間領域の挙動を明らかにした。

近赤外領域は屈折率の波長依存性が小さく、超短時間パルス幅を保持できることが期待できる。そこで Cr : Forsterite レーザーの基本波をレーザー顕微鏡へと応用し、光学系や制御系を設計、構築することにより、100 倍の対物レンズの使用時においても試料位置で 35 fs のパルス時間幅を持つフェムト秒レーザー顕微鏡を作成した。この装置を、アントラセン、ピレン等の有機結晶の多光子蛍光観測に応用し、時間干渉型観測光学系を組み込むことにより同時 4 光子吸収過程を実証するとともに、その 4 光子吸収断面積を  $4.0 \times 10^{-115} \text{ cm}^2 \text{ s}^3 \text{ photons}^{-3}$  と決定した。また 2、3 光子顕微鏡と比較しその空間分解能が向上できることを示し、蛍光イメージング、微細加工への応用を行った。これらの研究結果は、微小領域での今後の高時間分解能を持った研究の展開に大きく寄与しうるものと考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

時間分解分光計測装置は、光化学ダイナミクスの直接的測定のために広く応用されており、昨今では均一系のみならず不均一系また微小領域におけるダイナミクスの研究にも応用されている。特に数 10 フェムト秒以下のパルスレーザー光は、分子振動のコヒーレンス観測といった究極的な測定を可能とするが、非線形効果を排除するために弱い励起光条件で微弱な信号を多数回積算する必要が生じる。そのためレーザーを含むシステムには長期 (10 時間以上) の高度安定性が要求される。また顕微鏡下の測定では対物レンズによる群速度分散のため、均一系のような数 10 フェムト秒程度の時間分解能を保つことは実質的には不可能であった。本論文は、屈折率の波長依存性が小さい近赤外部に基本発振波長を有し長期安定性に優れた Chromium : forsterite (Cr : F) レーザーに着目し、上記のような制限を克服する新たな過渡吸収測定システムおよび近赤外フェムト秒レーザー顕微鏡を製作し、溶液や結晶などにおける分子系のダイナミクス測定へと応用したものであり、6 章からなっている。

第 1 章では、超高速レーザー分光、顕微分光の背景や現状、本研究の意義を述べた。

第 2 章では、Cr : F レーザーの第 2 高調波を用いた高精度時間分解システムの製作および評価、その応用について述べている。この装置を種々の光化学反応系のダイナミクス測定に応用し、試料位置でのパルス幅として 25 fs、10 時間以上安定に動作可能、また最小検出感度は吸光度差 ( $\Delta OD$ ) として  $10^{-8}$  の特性を持つ高時間分解能かつ高精度の測定システムであることを検証している。

第 3 章では、Cr : F レーザーの基本波を用いたフェムト秒近赤外レーザー顕微鏡の開発について述べ、最適化によって 100 倍の対物レンズを通過した後のパルス幅が 35 fs と、世界最高水準の高時間分解能を持つ装置であることを示している。

第 4 章では開発されたレーザー顕微鏡を有機結晶の高次多光子蛍光の観測に応用した結果を述べている。多光子蛍光スペクトル、蛍光強度の励起光強度依存性、干渉型時間分解多光子蛍光の測定により同時 3 光子または 4 光子励起を実証すると共に、アントラセン結晶の同時 4 光子吸収断面積を  $4.0 \times 10^{-115} \text{ cm}^8 \text{ s}^3 \text{ photons}^{-3}$  と決定している。顕微鏡下で有機物からの同時 4 光子蛍光が観測された例は本研究が初めてであり、非常に小さい吸収断面積を有する現象を観測可能な極めて感度の高い装置であることを示している。

第 5 章では、顕微鏡に走査ステージを取り付け、単一光子が検出可能な測定系とすることによって極めて S/N 比良く高次多光子イメージングを通し、集光スポットの大きさや高次多光子過程による空間分解能の向上について述べている。

第 6 章では本研究で得られた結果を総括し、今後の課題などに関しても言及した。

以上のように本研究は、新たに高感度時間分解測定システムと近赤外レーザー顕微鏡の開発を行い、それぞれを分子系に対して適応し新規な結果を得ている。これらの結果は、光化学研究領域の発展にも大きく寄与するものであり、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。