

Title	超高速シャッターを用いた時間分解蛍光スペクトル測定
Author(s)	兼松, 泰男
Citation	大阪大学低温センターだより. 2000, 110, p. 12-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4069
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

超高速光カーシャッターを用いた 時間分解蛍光スペクトル測定

ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 兼 松 泰 男 (内線7755)

E-mail:kanematu@phys.sci.osaka-u.ac.jp

近年、フェムト秒チタンサファイアレーザーの登場により、超高速レーザーを用いた測定が、広く一般的に行われるようになった。100フェムト秒程度のパルス幅で、尖頭値出力が100kWを超えるレーザー発振器を基に、増幅するなどして、非線形光学効果を容易に利用することが可能であり、先進的な手法がレーザーの専門家の手を離れ、大いに利用される段階に入ったと言って良いのではないだろうか。レーザーの進歩は、測定技術の発展に繋がる。強化されたレーザー性能を正しく評価し、適用法を吟味することにより、過去の技術を、強力な手段として再生することができる。われわれは、光カー効果を利用した時間分解蛍光測定を現代版に焼き直し、品質の高い時間分解スペクトルを測定することに成功したので紹介したい。

従来、超短パルスレーザーを用いた時間分解蛍光測定法の標準として採用されてきたのは、和(差)周波光混合法によるもので、非線形光学結晶を用いて、発光成分の内、特定の周波数成分(ν_1)とゲート光(周波数 ν_2)を混合し、信号光となる $\nu_1 + \nu_2$ 成分を発生させる。すなわち、ゲート光の周波数分だけ周波数を変換して信号光を得る。ゲート光が非線形光学結晶中に存在するときのみ、この変換は生じるため、ゲート光としてパルス光を用いることにより、時間分解発光測定を行うことができる。

しかしながら、スペクトル測定のためには、各周波数、すなわち波長ごとに位相整合条件を満たすよう非線形光学結晶と光線のなす角を調整しなければならない。まず、測定したい波長に合わせて、結晶の角度などを調整し、ゲート光の光路長を変えることで遅延時間を変化させつつ、各時刻において信号を検出し、時間プロファイルを取得する。次に、測定波長を変えて調整し、同様の測定を行い、これを、測定したい波長領域に渡って繰り返す。その後、各波長における時間原点や変換効率に対する補正を行って、間接的に時間分解スペクトルを得るという複雑な作業が必要である。

このような複雑な手法でなくとも、要するにレーザーパルスを用いて超高速のシャッターが構成できれば、そのシャッターを通過した光を分光測定すればよい。分光測定自体に関しては、CCDを用いてスペクトル全体を一挙に取得する方法が確立されているから、これを組み合わせれば、効果的な手法になる。

超高速シャッターを構成する手法の一つとして、光カー効果を用いたカーゲート法がある。光カー効果とは、光電場によって媒質の屈折率が変化する現象のことで、パルスレーザーの出現後すぐに、時間分解測定に利用されてきた。

図1のように偏光軸の直交した2枚の偏光子の間に、カー媒質を挟んで配置し、カー媒質上で、ゲ-

ト光と蛍光を重ねる。ゲート光の偏光方向を蛍光に対して角度を持たせ、ゲート光により誘起されたカー媒質における過渡的な屈折率の異方性を利用して透過する蛍光の偏光状態を変化させる。誘起された偏光の変化に応じて、蛍光は後方の偏光子を通過することができる。蛍光に対するゲート光の相対的カー媒質到着時刻を変化させることにより、各時刻における蛍光スペクトル、すなわち、時間分解スペクトルを取得する。すなわち、ゲートパルスを用いたシャッターを構成するわけである。

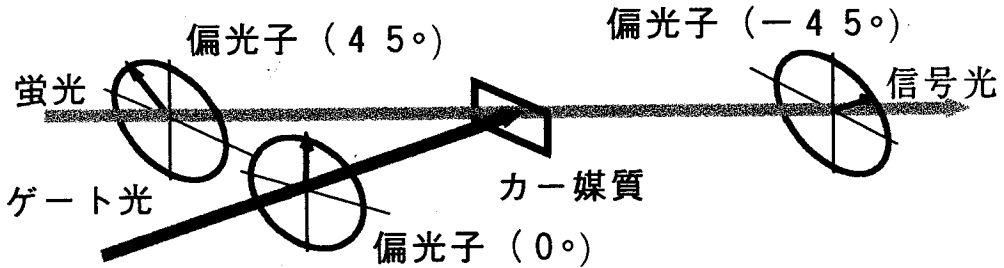


図1 光カー効果による時間ゲート

従来の光カーシャッターを用いた蛍光スペクトル測定において使われていたカー媒質は二硫化炭素などの液体であった。そのカー応答には分子配向による遅い応答が存在する。しかし、以前はレーザー自体のパルス幅がピコ秒台のものが主であり、システム全体の時間分解能の観点からは問題にはならなかった。フェムト秒域のパルスを容易に発生するレーザーの出現により、高い時間分解能の時間分解分光への光カー効果への適用が可能になると、光学ガラスの電子応答に起因するカー効果を利用した実験が行われた。この電子応答は原理的には、光パルスに対して、即時的応答を示す。しかし、さらにこれを蛍光分光へ適用するためには、時間的に切りだされた蛍光が微弱なものとなるため、高効率化を図るとともに、ゲート光により発光することのないカー媒質を見出すことが必要であった。われわれは、高繰り返しパルスレーザーをゲート光として、また、高屈折率の光学ガラスを、効率がよく発光の少ないカー媒体として、採用することにより、その課題を達成した。通常、高い繰り返しの光パルスは1パルスあたりのエネルギーは小さくなるが、超短パルスレーザーを使用すれば、パルスの時間幅が狭く、ピーク値が大きくなることに着目し、高効率のカー媒体を用いることで、従来の測定に比較して一桁以上測定時間を短縮して信号対雑音比の高いデータを取得することができることを実証した。

実験装置

モード同期チタンサファイアレーザー (Mira900; 米国コヒーレント社) をシード光として、再生増幅器 (RegA9000; 米国コヒーレント社) により増幅した光、(パルス幅150フェムト秒、繰り返し200kHz、波長830 nm) を光源として、その一部をゲート光として用い、残りを第2高調波発生結晶 (BBO結晶0.3 mm厚) により415 nmに変換し、これを試料の励起光として用いた。測定装置の概略を図2に示す。

励起光は、焦点距離50mmのレンズにより、試料上に集光した。試料としては、Znテトラフェニルポルフィリンのエタノール溶液、βカロチンのヘキサン溶液、マラカイトグリーンのエタノール溶液等を

ガラスセル中に流して、これを用いた。蛍光は後方から、有効焦点距離75mmの放物面鏡により受けてコリメートし、もうひとつの放物面鏡でカー媒質である特重フリントガラス (SFS1) 上に、試料上の蛍光スポットを結像させ、それをさらに、光ファイバーに入射させるようリレー光学系を配置した。光ファイバーは27.5cmの分光器 (Acton社製) に取り付けられており、分光された光は出射面のCCD (Princeton Instruments LN/CCD-1024/EEV) 上に結像される。まず、偏光軸を直交させた偏光子と検光子をSFS1ガラスの前後に配し、検光子より先には蛍光を通過させないようにしておく。一方、ゲート光は遅延ステージを介し、焦点距離150mmのレンズにより集光してSFS1ガラス上の蛍光スポットに重ねた。ゲート光の偏光は、蛍光に対し45°傾けておいた。ゲートパルスが通過している間はカー媒質であるSFS1ガラスの屈折率に異方性が生じ、通過する蛍光の偏光状態が変化し、これにより検光子を

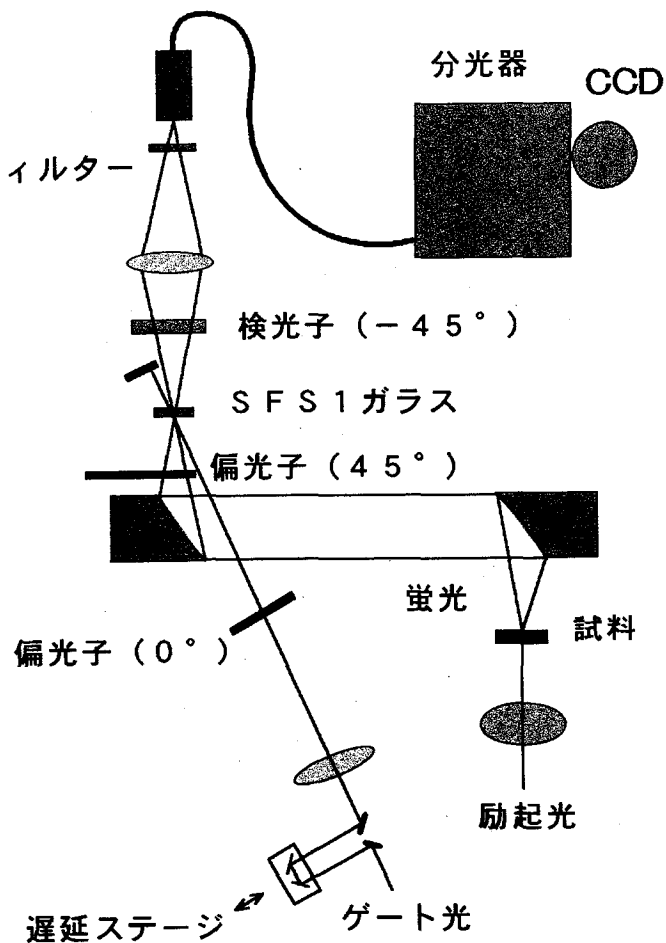


図2 実験配置

通過する偏光成分が生じる。すなわち、ゲートパルスに時間的に一致する蛍光成分が切り出される。遅延ステージを移動させ、ゲート時刻を変化させて、時間分解蛍光スペクトルを取得した。

実験結果

Znテトラフェニルポルフィリンのエタノール溶液に対して得られた結果を図3に示す。遅延ステージを12.5 μm ステップ (83.3fs) で移動させながら、時間分解スペクトルを測定した。バックグラウンドとして、SFS1ガラスのゲート光二光子励起による発光と偏光子検光子対からの漏れ光が存在するが、信号光が現れる前の時間領域で測定を行って、これを同定し、各時刻のデータから差し引いたものを図に示した。それぞれの時刻におけるスペクトルは30秒間のデータ積算を行っている。すべてのスペクトル取得に要した時間は、わずか45分であった。

ZnTPP/EtOH

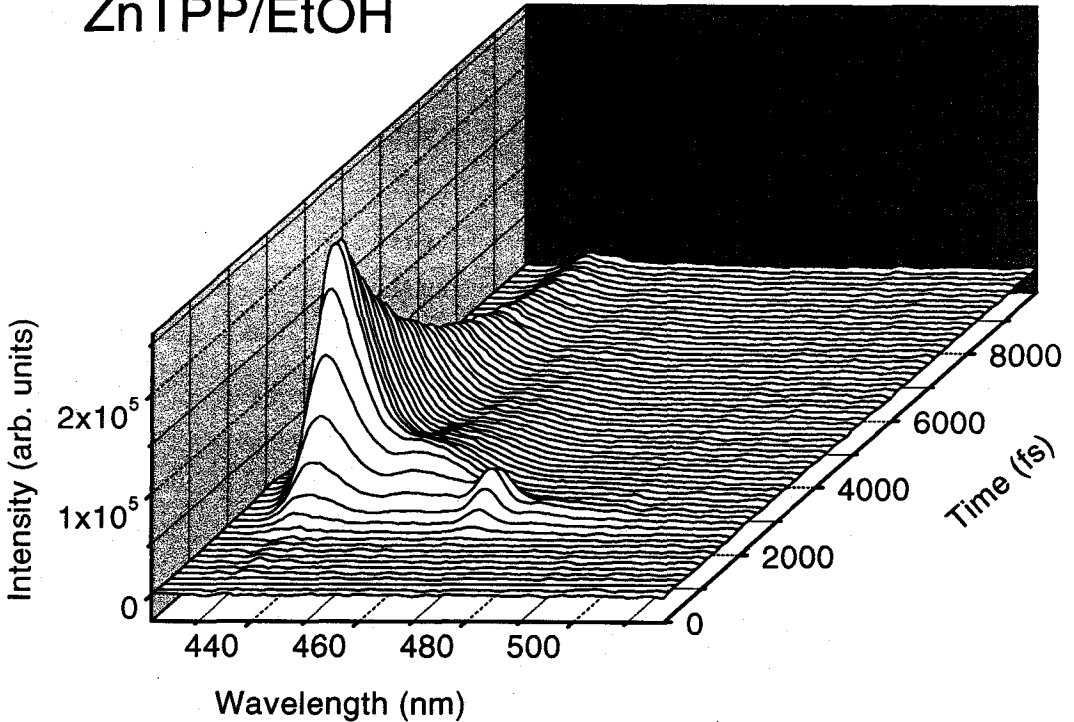


図3 Znテトラフェニルポルフィリン-エタノール溶液の時間分解蛍光スペクトル

440nm近傍に見られるピークはZnテトラフェニルポルフィリンの第2励起状態 (S_2) からの発光で、2 ps程度で減衰しているのが見て取れる。一方、480nm近傍に見られるピークは主に溶媒のエタノールの分子内振動モードに起因すると考えられるラマン散乱で、その時間プロファイルは励起パルスに追従している。時間分解能は約300 fsであった。この研究の目的のひとつとして、蛍光の時間変化を通じてダイナミクスを直接測定することがあげられる。その達成のためには、蛍光スペクトルの波長成分ごとに、試料からカー媒質までの光路差が異なることが問題になる。結像における色収差の問題が除かれても、光路上にある素子固有の屈折率の色分散を反映し、光路差の波長依存性が残り、これが、時間原点が波長に依存する結果をもたらす。そこで、分散を与える光学素子を極力除いたり、薄くしたりした。最後に残ったのが、試料、試料セル、フィルム偏光子とカー媒質である。短波長では光の走行に遅延が生じ、波長差100nmに対し、およそ300fsである。時間分解能と同程度にまで抑制することができた。この短波長での遅れは、いずれの素子材料も短波長になるほど屈折率が高くなることを反映していると考えられる。

図4に、マラカイトグリーンのエタノール溶液に対する実験結果を示す。強度は対数表示で描いた。マラカイトグリーンの蛍光は、第一励起状態からの ($S_1 \rightarrow S_0$) 遷移に相当する成分に関して、粘性に依存して寿命が変化し、低粘度液体中では短寿命蛍光を発することが良く知られている。ここでは、第2励起状態へ光励起した。500nm付近に見られる非常に速い減衰を示す、第2励起状態からの ($S_2 \rightarrow S_0$) 発光と、650nmあたりに見られる遅い減衰を伴う第1励起状態からの成分の両方が観測さ

れている。この手法は、広い波長範囲を同時に観測することが可能であり、ダイナミックスを全体像として捕捉する上で大いに威力を発揮すると考えられる。現在、色素蛋白や半導体材料などへの適用することも試みている。一方、このシステムのキーデバイスはカー媒質であり、この点に関しては、まだまだ、探索の余地がある。さらにまた、光学系の最適化を図るならば、光増幅器を用いる必要のない汎用性の高いシステムが構築できるはずである。それらのことを念頭に、装置の改良を今もお進めている。

Malachite Green/EtOH

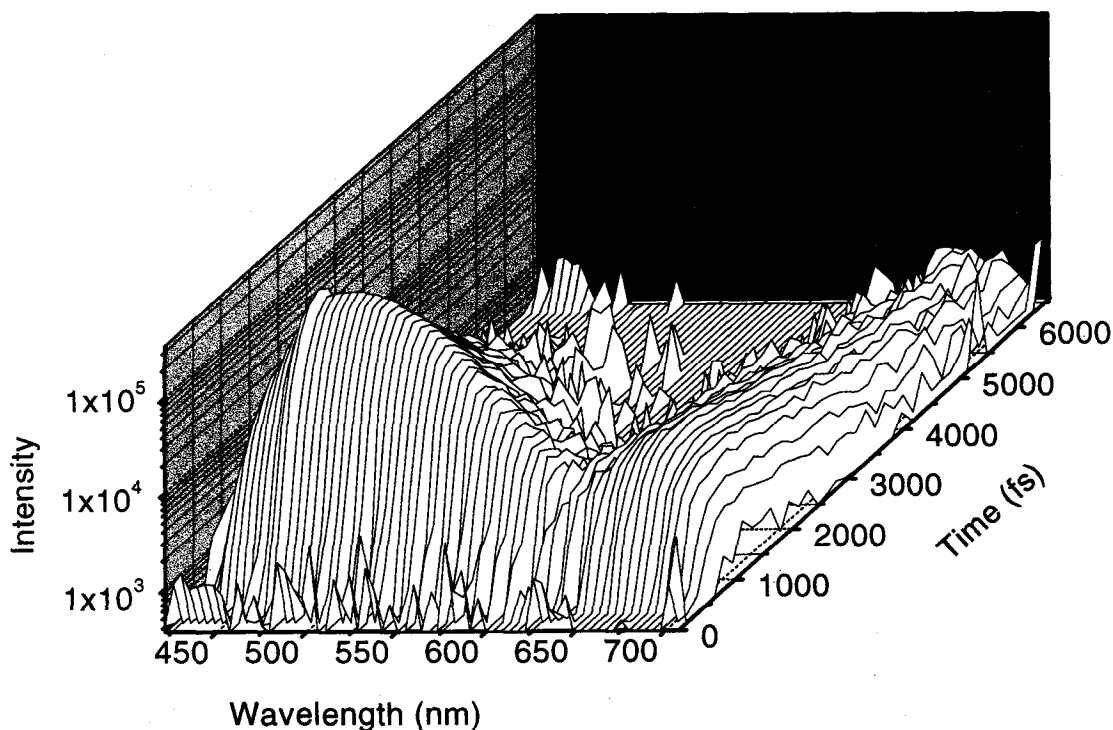


図4 マラカイトグリーン-エタノール溶液の時間分解蛍光スペクトル

参考文献

1. "Femtosecond optical Kerr-gate measurement of fluorescence spectra of dye solutions", Y. Kanematsu, H. Ozawa, I. Tanaka, and S. Kinoshita, to be published in J. Lumin., (2000).
2. "Efficient Optical Kerr Shutter for Femtosecond Time-Resolved Luminescence Spectroscopy", S. Kinoshita, H. Ozawa, Y. Kanematsu, I. Tanaka, N. Sugimoto, and S. Fujiwara, to be published in Rev. Sci. Instrum., (2000).
3. 超短光パルスレーザー； J. Herrmann/B. Wilhelmi 著、小林孝嘉訳、共立出版(1991), p.108.
4. "Ultrafast emission spectroscopy in the ultraviolet by time-gated up conversion M. A. Kahlow, W. Jarzeba, T. P. Dubruil, and P. F. Barbara", Rev. Sci. Instrum., **59** (1988) 1098-1109.