

時間分解蛍光分光法は励起状態分子のダイナミクスを感度良く観測できる分光手法の一つとして幅広い分野で用いられている。この手法により蛍光強度の時間変化やある時刻における蛍光スペクトルを知ることができるため、蛍光状態の寿命のみならず、その励起エネルギーや振動子強度などの詳細な情報も得ることができる。こうした特徴は、蛍光強度を時間および波長の関数として得る情報量の多さによるところが大きい。

これまで時間と波長の関数として二次元蛍光データを直接観測するには、分光器で波長分散した蛍光信号をストリークカメラで時間分解して取得する方法が用いられてきた。しかしこの方法では時間分解能が数ピコ秒程度にとどまるため、フェムト秒時間領域での二次元蛍光データの直接観測は困難とされてきた。実際、フェムト秒蛍光分光で用いられるアップコンバージョン法やカーゲート法で得られるのは特定の波長や時刻における蛍光データである。このため、フェムト秒領域では時間や波長を掃引して得た複数のデータをもとに二次元蛍光データを再構築する必要があった。

今回われわれは、遅延時間の違いを位置の違いに変換して和周波光を発生させる方式により時間・波長二次元蛍光データを直接得ることのできる新しい分光手法を開発したので報告する。図1に示すように、この手法では蛍光とフェムト秒ゲートパルスを平行光のまま非線形結晶に導入し、有限角度で交差させる。このとき蛍光とゲート光が時間的に重なるタイミングが結晶内の位置によって異なるため、各点で発生した和周波光強度は異なる時刻における蛍光強度を反映したものとなる。したがって、和周波光の強度パターンをイメージ検出器で観測することにより、遅延時間を掃引することなく蛍光の時間分解測定が可能となる。

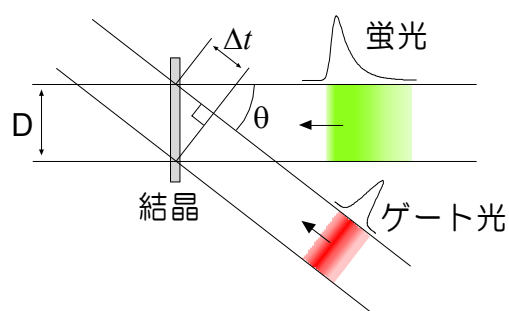


図1. 遅延時間の違いを位置の違いに置き換える光学系
コリメートされた蛍光とゲート光を非線形結晶に導き有限角度で交差させると、結晶内の位置によって異なる遅延時間の蛍光成分がゲート光と重なりをもつ。

実験はチタンサファイアレーザーの出力光 ($\lambda=820\text{ nm}$ 、 $\tau=70\text{ fs}$ 、 900 mW) を用いておこなった。第二高調波で試料溶液 ($50\text{ }\mu\text{m}$ 厚ジェット) を光励起し、発生した蛍光を楕円面鏡と非軸放物面鏡を用いて平行光とした。一方、残りの基本波はレンズ対を用いて光束径を広げたのちゲート光として用いた。直径約 10 mm にコリメートした蛍光とゲート光を 6.3° の角度で交差するように BBO 結晶中に導いた。今回、これら二つの光を円筒形レンズを用いて直線状に集光することにより、集光密度を上げつつ時間→空間の変換を可能とした。このとき、両ビームが大きな集光角度で結晶に入射するため位相整合角度に関する条件が緩和され、幅広い波長範囲の蛍光成分が同時に和周波混合されるという利点のあることもわかった。結

晶位置における和周波光の強度パターンを分光器の入射スリット上に結像し、それを分光ののち液体窒素冷却 CCD カメラで検出した。

β -carotene のデカン溶液から得られた二次元蛍光データ (CCD イメージ; 1100 x 330 ピクセル) を図 2 に示す。横軸は和周波光の波長を表しており、蛍光波長に換算すると 485 nm から 575 nm の領域に対応する。一方、縦軸は遅延時間を表しており、上向きが正の時間方向である。時間軸の較正は、蛍光とゲート光の間のタイミングを変えた場合に二次元蛍光イメージが全体的にシフトすることを利用して行うことができ、いまの実験配置の場合 5.86 fs/pixel であった。これは一つのイメージデータ全体で約 2 ピコ秒の時間領域を観ていることを意味する。図をみると、光励起された 1B_u 状態の蛍光が時間原点で立ち上がり、その後速い減衰をみせる様子がよくわかる。しかし、観測されたこの時間挙動はゲート光の空間強度分布を反映した一様でない和周波変換効率の影響を受けているため、時間軸方向の信号強度について較正が必要である。われわれは、蛍光寿命の長い参照試料 (色素分子) の二次元蛍光データをもとに較正曲線を求め強度補正を行った。図 3 に、波長方向に積分して得られる強度補正後の時間挙動を示す。これは β -carotene の波長 540 nm 付近での蛍光の時間変化に相当する。得られた蛍光減衰データは時定数 0.19 ps の単一指数関数でよく再現することができ、さらにこの時定数は他の分光法を用いて測定された 1B_u 状態の寿命 (0.19 - 0.25 ps) と一致することがわかった。したがって、この手法によりフェムト秒蛍光ダイナミクスを時間・波長の二次元データとして直接、定量的に観測することができるようになったと考えている。

講演では、時間、強度軸の較正、時間分解能、観測可能な時間領域、波長領域など、装置性能に関する詳細を中心に議論する。

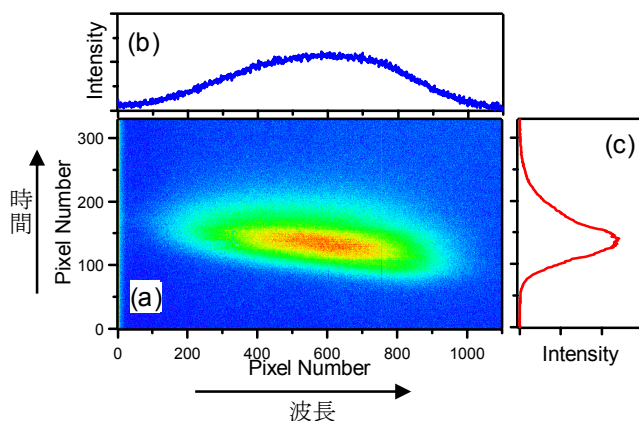


図 2. β -carotene (デカン溶液、1.25 mM) の二次元フェムト秒蛍光データ。(a) CCD で観測した二次元蛍光イメージ。横軸は和周波光の波長、縦軸は遅延時間に対応する。(b) 時間軸方向に積分して得られた蛍光スペクトル。(c) 波長方向に積分して得られた蛍光の時間挙動。

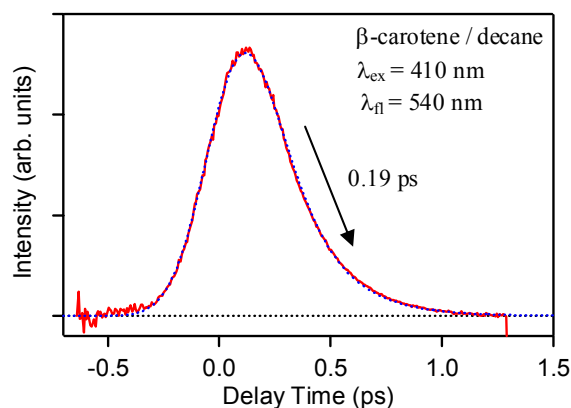


図 3. β -carotene の波長 540 nm 付近での蛍光ダイナミクス。(—) 二次元蛍光データから得られた強度補正後の蛍光の時間挙動。(.....) 時間分解能を考慮して計算した、時定数 0.19 ps の単一指数関数減衰曲線。