

3P119

光カーゲート法による超臨界流体中での時間分解蛍光観測システムの開発

(京大院理*,京大 IIC***) 長尾智史*, 木村佳文**, 寺嶋正秀*

【序】超臨界流体中での電子励起状態における溶媒和ダイナミクスや振動緩和過程を調べるにあたって、時間分解蛍光観測は非常に有効な手段である。我々はこれまで、ストリークカメラを用いた時間分解蛍光観測により、超臨界二酸化炭素やエタン中における振動緩和過程の研究を行ってきた。しかしながら現在我々の所有するストリークカメラの時間応答は 30ps 程度であり、ピコ秒程度の高速度の応答が期待される超臨界アルコールや超臨界水などへの適用は困難であった。本研究では、この時間領域での超臨界流体中の分子の蛍光スペクトルを観測することを目標に、光カーゲート法による蛍光スペクトル観測システムの開発を進めている。今回、検出器にサブナノ秒のゲート機能をもつ ICCD を用いることにより、数ナノ秒の蛍光寿命をもつ分子の時間分解蛍光スペクトルを、高温高压セルを用いたシステムで測定を試みた結果を報告する。

【実験】今回、光カーゲートの光学系を構築するにあたって永原らの方法を参考にした【文献 1】。実験装置の概略図を図 1 に示す。光カーゲート法では、直交配置した 2 つのポーラライザの間にカー媒体を置き、光学ディレイステージにより遅延された超短パルスゲート光をカー媒体に入射することで、過渡的複屈折が起こされた時間にカー媒体を通過した検出光のみが二番目のポーラライザを通過できるという仕組みを用いている。カー媒体には SCHOTT 社の SF57 という高屈折率かつ高分散のガラスを 1mm 厚に研磨したものをを用いた。実験条件として、10cm 四方程度の高圧セルを用いる必要があるため、蛍光の収束には軸外し放物面鏡 (JANOS 社製 A8037-201, 焦点距離 101.60mm, 直径 50.80mm)

を用いた。励起光としては Ti:Sapphire 再生増幅器 (Clark 社製, CPA2001) の 2 倍波 (388nm, 1kHz) を用い、ゲート光としては基本波 (776nm, FWHM=160fs) を用いた。検出器には PicoStarHR (Lavision 社) を用い、ゲート幅は約 200ps で測定を行った。トリガーを安定させるため、リシンクロナイザーを用いてモードロックパルスによりインテンシファイヤーのゲートをトリガーした。高温高压セルは 50MPa, 400 まで使えるものであり、XYZ ステージ上に固定されている (詳細は 2P193 で発表予定)。蛍光物質としては Coumarin153 (C153) を用いた。これをメタノールおよびシクロヘキサンに溶解し、HPLC ポンプで 1cc/min で高压セル中をフローさせて測定を行った。今回の測定はすべて常温常圧下で行ったものである。

【結果と考察】C153 は 10ns 程度の寿命を持つため、タイムゲート機能を持たない CCD で観測した場合、ポーラライザで消光しきれない蛍光のもれ光が非常に大きくなり、カー媒体としてガラスを用いた場合のカー信号の検出は非常に困難である。今回はゲート機能付き ICCD を用いる

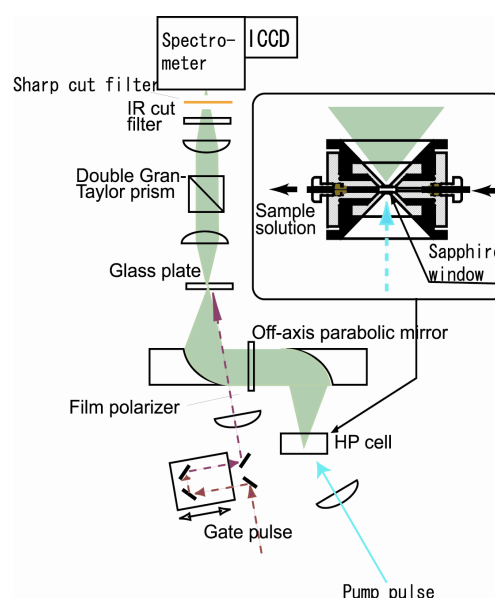


図1. 実験系の略図

ことでこのバックグラウンド蛍光を大幅に減らすことができ、時間分解スペクトルの取得に成功した。カー媒体として二硫化炭素を用いた場合の時間分解能は 2ps 程度であり、SF57 を用いた場合は 0.6ps 程度にまで引き上げることができた。光カーゲート法により得られた時間分解スペクトルの一例を図 2 に示す。図のスペクトルは透過部品による群遅延分散の補正などを行ったものである。ただし、遅延時間原点は、C153 をシクロヘキサン中に溶かしストークスシフトが無視できるとした上で、同じ SF57 をカー媒体として得られる時間分解スペクトルの立ち上がりにより決定した。図 2 に示されるように、時刻 0 付近で短波長側の蛍光が先に立ち上がり、長波長側にシフトしていく様子が観測されている。図 3 に蛍光スペクトルのピーク位置を時間の関数としてプロットしたものを示す。ただし、今回は光学系の波長感度の補正が間に合わなかったため、観測されたそのままの値が載せてある。図 3 に示されるようにストークスシフトはおおむね 2 段階の減衰を示し、減衰の時定数は早い成分が 0.7ps、遅い成分が 7.7ps である。これは文献 2 で報告されている値と比べ、十分対応しているとはいえない。また、ストークスシフトの絶対値も 1400cm^{-1} 程度で小さい。考えられる要因としては、波長感度の校正等の影響も含まれるが、主には、今回の測定で速い時間領域でのダイナミクスが未だ十分な S/N でとらえられていないことが挙げられる。また、群遅延分散を求めるために測定したシクロヘキサン溶媒条件での蛍光スペクトルの S/N が悪く、これもスペクトルの再構築に悪影響を与えている。今後はよりよいカーガラスの選択や高圧セルのディメンジョンの改良、光学系の工夫をすることで S/N を上げるとともに、高温条件下での測定を試みる予定である。

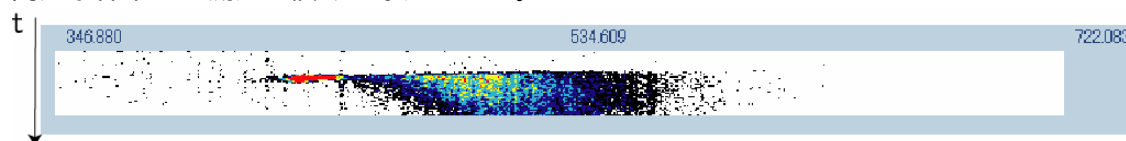


図 2. バックグラウンド補正後の蛍光のイメージ図。(時間スケールは途中で粗くなっている)

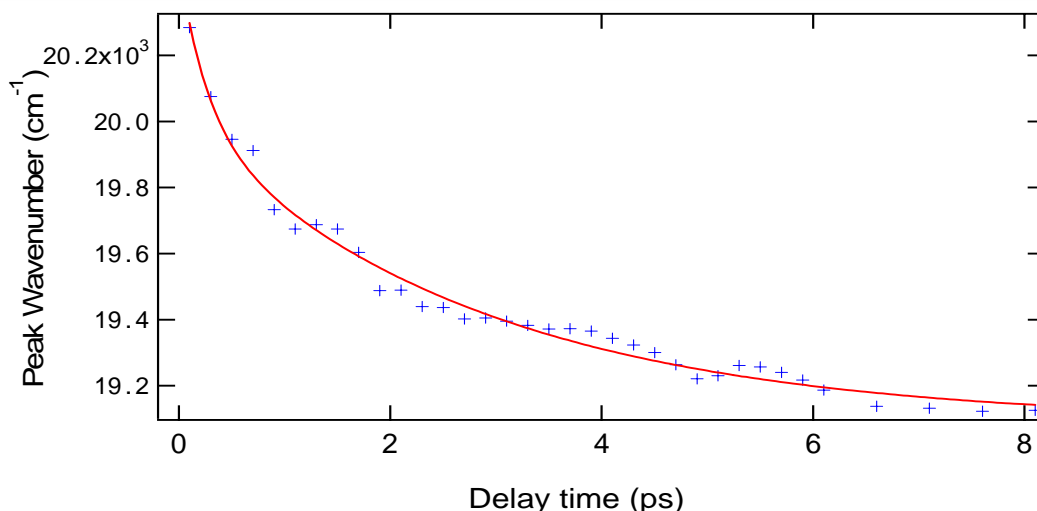


図 3. 蛍光スペクトルのピーク位置の時間変化

【謝辞】本研究は、財団法人倉田記念日立科学技術財団および科学研究費(No.16350010)の支援によって行われました。

【参考文献】

1. 永原哲彦 博士論文(大阪大学) 2002.
2. M.L. Horng, J.A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli, J.Phys.Chem. **99**,17311 (1995).