

## 時間分解分光装置の開発と製品化



企業レポート

花田 啓明\*, 岡本 基土\*\*, 中川 達央\*\*\*

Development and Productization of Time-Resolved Spectrometer

Key Words : Time-resolved measurement,  
Transient absorption spectroscopy, RIPT

### 1. はじめに

株式会社ユニソクは科学計測機器メーカーとして国内外の研究者に向けて計測装置を開発・販売しています。主な製品は走査型プローブ顕微鏡と分光計測装置です。走査型プローブ顕微鏡は特に超高真空・極低温・強磁場などの極限環境下の測定を強みにしています。一方、筆者らの所属する分光部門では時間分解分光測定、特に過渡吸収分光装置を主力製品としています。



\* Hiroaki HANADA

1975年2月生  
大阪大学大学院理学研究科修士課程修了  
現在、株式会社ユニソク 分光事業部  
係長 修士(理学) 非線形分光学  
TEL : 072-858-6456  
FAX : 072-859-5655  
E-mail : hanada@unisoku.co.jp



\*\* Kido OKAMOTO

1974年8月生  
甲南大学大学院理学研究科修士課程修了  
現在、株式会社ユニソク 分光事業部  
係長 修士(理学) 量子エレクトロニクス  
TEL : 072-858-6456  
FAX : 072-859-5655  
E-mail : kido@unisoku.co.jp



\*\*\* Tatsuo NAKAGAWA

1969年9月生  
大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了  
現在、株式会社ユニソク 取締役 分光事業部 部長 博士(工学) 生物物理学  
TEL : 072-858-6456  
FAX : 072-859-5655  
E-mail : tatsuo@unisoku.co.jp

近年我々は画期的な過渡吸収測定手法 (RIPT 法) を発案し、国の産学連携プログラムの助成を受けて製品化に成功しました。本稿では RIPT 法の概要と製品化の道のりをご紹介します。

### 2. 時間分解分光法

時間分解分光法とは、物質の変化の様子を光学的性質の変化として検出し追跡する測定法です。一般的には、試薬の添加・加熱・光照射などで物質の状態を瞬間的に変え、それによって起こる過程を光吸収や発光の時間変化として測定します。物質に与える刺激や用いる計測法に応じてさまざまな時間分解分光法が考案されています。

ストップフロー法 (急速混合法) はユニソクが設立当初から手掛けている時間分解測定法です。複数の溶液を混合流路で高速混合したのち即座に液流を停止させ、混合によって始まる化学反応を分光計測で観測します。ユニソクではこの他にも、パルス電流で試料を瞬間的に加熱する温度ジャンプ装置などの時間分解測定装置を数多く提供してきました。近年はパルスレーザーで物質を瞬間的に光励起する過渡吸収分光装置が主流となっています。

### 3. 過渡吸収分光法

過渡吸収 (Transient Absorption: TA) 分光法では試料にパルス光 (ポンプ光) を照射して瞬間的に活性種や中間体を作り、その同定や定量、寿命の算出などを行います。活性種や中間体は固有の光吸収を示すので、別の光 (プローブ光) で吸光度を計測することでその生成と消滅を検出できます。TA 分光法は活性種を定量的に検出できる数少ない測定法であり、光化学、光物性物理学、材料科学、環境・エネルギー化学などの分野で基礎・応用を問わず幅広く用いられています。これまでに様々な TA 分光

法が開発されていますが、プローブ光の形態によってパルス法と連続光法の2つに大別できます。

パルス法（ポンプ・プローブ法）は主にフェムト秒・ピコ秒領域の超高速現象の測定に用いられます。一般的なパルス法ではフェムト秒パルスレーザーの光を2つに分けてポンプ光とプローブ光にします。プローブ光の光路には光学遅延ステージを設け、試料への入射タイミング（遅延時間）をずらして繰り返し計測することで吸光度の時間変化を得ます。パルス法の時間分解能はパルス光の時間幅で決まるので、フェムト秒の時間分解能で測定が可能です。測定できる時間領域は光学遅延ステージの直線性やレーザーの指向性などで制限され、実用的には1ナノ秒より速い領域です。

連続光法（フラッシュフォトリス法、閃光光分解法）はプローブ光にキセノンランプなどの連続光源を用い、高速検出器とオシロスコープで吸光度の変化を直接観測する手法です。連続光法の時間分解能は検出器の応答速度や感度、連続光の強度との兼ね合いから数ナノ秒程度になります。測定できる時間領域は10ナノ秒より遅い領域です。

#### 4. 過渡吸収分光法の2つの課題

これら従来のTA分光法には2つの大きな課題がありました。測定困難な時間領域の存在と、発光の混入による信号の歪みです。

先述の通り、パルス法で測定できるのは1ナノ秒より速い領域であり、連続光法では10ナノ秒より遅い領域です。すなわち1ナノ秒から10ナノ秒の領域はどちらの方法でも測定が困難です。我々はこの「すき間」を過渡吸収測定における「ギャップ時間領域」と呼んでいます（図1）。

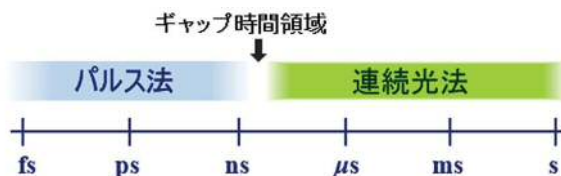


図1 過渡吸収測定におけるギャップ時間領域

ギャップ時間領域では、励起状態の緩和、項間交差、電荷移動、エネルギー移動、エキシマー形成などの多様な現象が起こるため、基礎研究・応用研究を問わず測定手段が強く望まれています。この時間

領域を測定できる既存の方法としてはストリークカメラ法がありますが、適用できる時間・波長が狭い範囲に限られ、検出感度も高くありません。さらに非常に高価という難点があります。別の方法として、2台のパルスレーザーをポンプ光とプローブ光に用いて遅延時間を電的に制御する方法が提案されていますが、この方法は測定波長が限定されるなど汎用性・拡張性が低く、さらに高価なレーザーが2台必要になります。

発光の混入による信号の歪みの問題とは、発光信号がTA信号と重なって正しい測定ができなくなるというものです。強い蛍光やリン光をもつ物質ではこの問題が顕著になります。

#### 5. RIPT法

これらの課題を解決するため、我々は最新の光源と計測器を活用した新しいTA分光手法を考案しました。Randomly Interleaved Pulse-Train法（RIPT法、リプト法）と名付けたこの方法は、ポンプ光と非同期な高繰り返しのパルス光（パルストレイン）をプローブ光に用います（図2）。

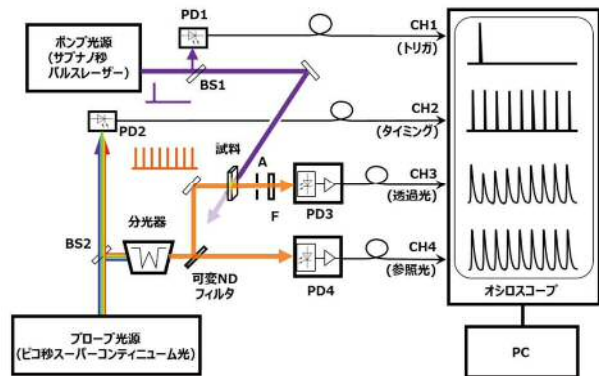


図2 RIPT法の装置構成

吸光度はパルス法と同様にプローブ光パルスの透過率から算出しますが、パルストレインを用いることで吸光度の変化をパルスの周期でサンプリングします。ただしこの周期はTA測定に対して粗すぎるので、プローブ光の入射タイミング（遅延時間）をずらして計測を繰り返すことでその隙間を埋めて時間波形を再構成します（図3）。これは電子計測のインターリーブ（Interleave）と類似の技法ですが、RIPT法では光源同士をあえて同期させないことで遅延時間をランダムに変動させます。変動する遅延

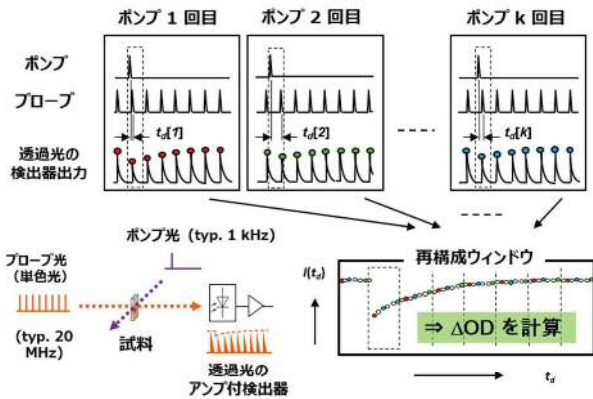


図3 時間波形の再構成

時間は最新のオシロスコープを使用して10ピコ秒以下の精度で毎回計測します。

RIPT法の時間分解能は遅延時間の計測精度とパルス光の時間幅で決まるので、ピコ秒スーパーコンティニューム光源（SC光源）とサブナノ秒ポンプレーザーを用いれば、サブナノ秒の時間分解でギャップ時間領域を測定することが可能になります（図4）。

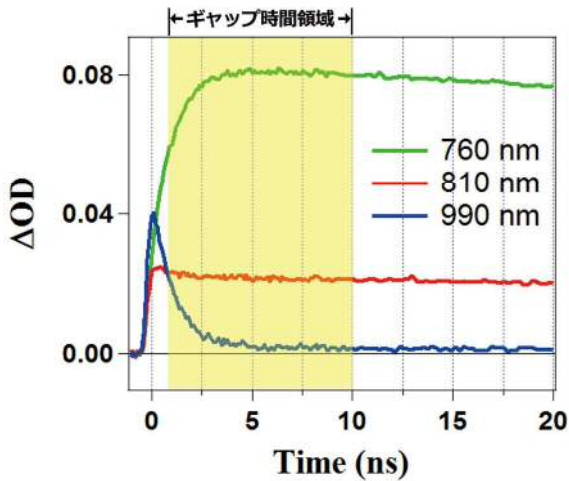


図4 ギャップ時間領域のTA測定（フラールン）

さらにRIPT法ではプローブ光がパルストレインであることを巧妙に利用して発光の影響を除去できます。プローブ光パルスが照射されていない瞬間に着目すると、ここに現れる信号は発光由来であると判断できるので、透過光と同じ手続きで発光の時間波形を再構成することができます。この発光信号を透過光信号から差し引くことで、強い発光を示す試料でも正しいTA信号を得られます（図5）。

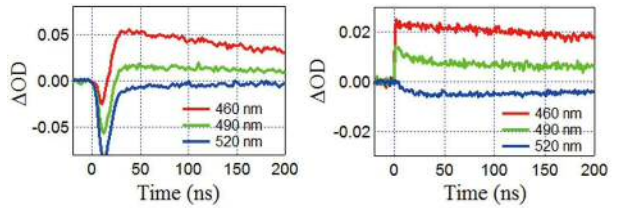


図5 発光除去の例（ポルフィリン）  
連続光法（左）では発光（負の信号）に隠される励起直後のTA信号もRIPT法（右）で明確に観測できる。

## 6. RIPT法の開発

RIPT法の実現のカギになったのは高繰り返しピコ秒SC光源と最新の高分解能・高性能デジタルオシロスコープでした。SC光源は社内の別のグループが導入し、その後使われなくなっていたものです。RIPT法の基本アイデアはこのSC光源の利用を考える中で生まれました。実際には原理を実証する段階で様々な問題に直面し、着想から実証、そして特許出願<sup>1)</sup>までには3年の月日を要しました。しかしその甲斐あって国の産学連携プログラムの一つに採択していただき、大幅に開発を進めることができました。RIPT法の論文は、Nature PhotonicsとScienceでハイライトされました<sup>2)</sup>。応用物理誌にも日本語の解説記事<sup>3)</sup>が掲載されています。

## 7. RIPT法の製品化

従来のTA測定装置は分光器やミラーを多数並べて構成されていました。これを、光学機器の操作に不慣れたユーザーにも簡単にご使用いただけるように自動化してワンボックスにまとめた製品が『picoTAS』です（図6）。そのスタイリッシュさとコンパクトさはこれまでの装置の常識を覆すものになっています。

RIPT法は新しい原理の測定法のため積極的な周

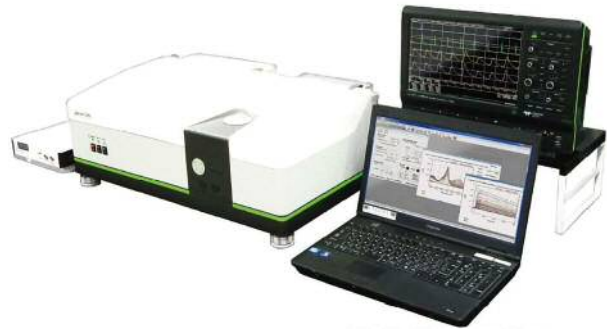


図6 過渡吸収測定装置『picoTAS』

知活動が必要です。学会発表や展示会出展、カタログ配布に加えて、多くの研究者に実際に使用していただくといった普及活動も行っています。

## 8. おわりに

従来のTA分光法にはギャップ時間領域の存在と発光に弱いという2つの弱点がありました。過渡吸収分光装置の専門メーカーである我々は、ポンプ光とプローブ光パルストレインを同期させずに遅延時間を計測するという逆転の発想で、これらを解決したRIPT法を開発しました。さらに(国研)科学技術振興機構(JST)の研究開発事業(先端計測分析技術・機器開発プログラム)により、性能を大きく向上させたpicoTASという製品を生み出すことができました。picoTASによって、これまで適用の難しかった対象でも簡便に確実な過渡吸収測定が

可能になると期待されます。今後は赤外・マイクロ波・X線などへも適用してゆくことを構想しています。時間分解分光装置の計測器メーカーとして、研究者の求める分光計測機器で科学研究を後押しできるよう、企業努力を続けてゆきます。

## 参考文献

- 1) 特許第 5865946 号, 米国特許第 9709497 号  
「過渡吸収測定方法及び装置」中川達央, 岡本基土, 花田啓明.
- 2) T. Nakagawa, K. Okamoto, H. Hanada, and R. Katoh, *Opt. Lett.*, **41**, 1498 (2016). Highlighted by G. Donati, *Nat. Photon.*, **10**, 285 (2016); Y. Yeston, *Science*, **352**, 669 (2016).
- 3) 中川達央, 加藤隆二, 「RIPT法によるサブナノ秒過渡吸収測定システムの開発」, *応用物理* **86**, 775 (2017).

