

時間分解蛍光分光計測のための廉価なナノ秒パルス光源の製作

里園 浩¹, 錦織広昌²

¹浜松ホトニクス (株), ²信州大学工学部

Development of low-cost nanosecond pulsed light source for time-resolved fluorescence spectrophotometer

H. Satozono¹ & H. Nishikiori²

¹ Hamamatsu Photonics K. K.

² Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード：蛍光，時間分解分光装置，パルス光源

Keywords: Fluorescence, Time-resolved spectroscopy, Pulsed light source

1. はじめに

有機色素は、溶液中、固体表面上や固体内部、あるいは生体細胞内などの物理的・化学的な性質を *in situ* で観測するプローブとしてよく用いられている¹⁻³⁾。有機色素分子の分子構造や電子状態はその周囲の化学的環境を反映しており、紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトル測定による、有機分子の構造や電子状態の推定は、分子の周りの環境を知る上で大きな手掛かりになる。

この有機分子をプローブとして利用する方法の中で、蛍光性の色素を用いる蛍光分光法が感度的に優れている⁴⁻⁶⁾。蛍光を特徴づける計測量として波長、強度および時間特性がある。蛍光波長と強度は、広く普及している蛍光分光光度計を使って計測できるが、時間特性に関しては、蛍光がナノ秒オーダーの現象であり、計測装置にある程度的高速性が求められることから、蛍光分光光度計ほど普及しているとは言いがたい。ナノ秒領域の時間分解測定は、今日ではそれほど難しい技術ではないが、それでも装置一式を新規に購入すれば3桁万円の出費が必要である。本稿では、信州大学の研究室に既存の装置にわずかな改良を加えることで、廉価にナノ秒時間分解測定装置を構築した取組みについて報告する。

2. 時間分解蛍光測定のための装置とナノ秒パルス光源の製作

装置構成を図1に示す。時間分解蛍光測定方法は、時間相関単光子計数法である。本研究室に30年以上前に構築された装置⁷⁾があり、動作を確認したところ、分光器(MC-25, 日本分光)、マルチチャンネルア

ナライザ(E-582, NAIG)、アナログ-デジタルコンバータ(E-551, NAIG)といった主要コンポーネントが動作することを確認した。時間-振幅コンバータ(Model 2043, Canberra)については、変換値に大きな変動が見られたが、ロータリースイッチの接点をクリーニングすることで正常動作した。

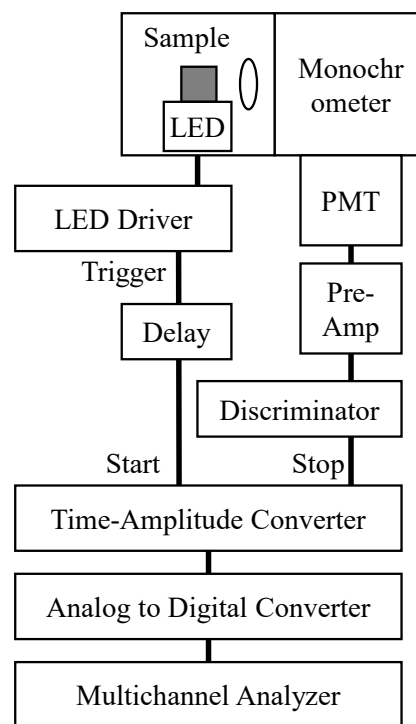


図1 時間相関単光子計数法による時間分解蛍光測定装置のブロック図

光検出器は光電子増倍管(PMT)である。装置に付属していた PMT (R928P, 浜松ホトニクス)は動作可能だったが、730 nm まで感度があり冷却が不要な低

雑音 PMT (R7518P, 浜松ホトニクス)に交換した。PMT の仕様を表 1 に示す。

	R928P	R7518P
分光感度 (nm)	185 – 900	185 – 730
陽極感度 (A/lm)	2560	1560
Dark count (/s)	500	10

表 1 使用した PMT の仕様 (代表値)

元の装置では、窒素放電管が励起光源として使われていたが、励起波長を選べないこと、自励型放電を利用しているため光パルス強度が一定ではないこと、高圧電源が必要であることなど、数々の欠点がある。現在、蛍光時間特性の測定に使われている短パルスレーザーダイオードや LED は高額なため、我々は一般的な LED と標準ロジック IC のみで廉価なナノ秒光源の製作を試みた。回路図を図 2 に示す。

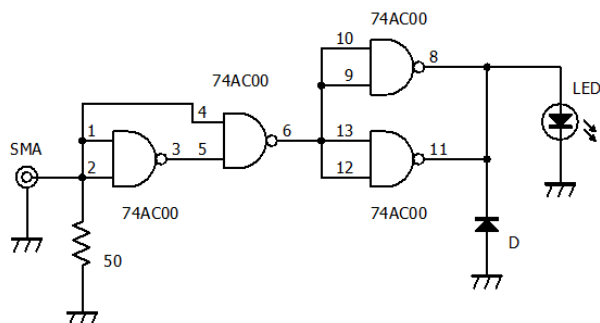


図 2 LED とロジック IC によるナノ秒パルス光源の回路図

LED をナノ秒パルス光源として採用した例はすでに報告⁸⁻¹⁰⁾があるが、LED を駆動するためのナノ秒パルス発生回路に凝った構成のものが多く、アバランシェトランジスタや LC 共振を利用するものなど、部品の手入性や動作の再現性に難がある。本検討では、入手性の良い標準ロジック IC を用い、ロジックの遅延によるグリッジでナノ秒パルスを発生させる方法を採用した。本回路において、ナノ秒パルスの幅はロジックの遅延時間で決まる。ロジック IC の遅延時間は品種やロットによるばらつきがあり、結果として得られるパルス幅もこのばらつきに依存するという欠点があるため、一定の品質を保つ必要がある量産品には採用できない方法である。本検討においては、製作者自身で使うものであり、試行錯誤による調整が許される環境にあることから、簡潔にナノ秒パルスが得られる本方式を採用した。より

短いパルスを得るために、AC シリーズのロジック IC、TC74AC00P (東芝セミコンダクタ)を採用した。データシートによれば、電源電圧 5 V において、1 ロジック当たりの遅延時間は標準で 4.9 ns、最大で 7.0 ns である。また、AC シリーズのロジック IC は出力電流がロジック当たり 24 mA と大きく、LED を直接駆動できる。

LED は一般品の高輝度緑色 LED (E1L51-3GC02, 豊田合成, ピーク波長 525 nm)を用いた。LED からの励起光は、一般的な装置であればレンズを組み合わせた光学系や光ファイバーを通じて試料に照射されるが、本装置では廉価に組上げたことから、試料に LED を可能な限り近づけるアプローチを取り、サンプルホルダに LED を直付けした。光源製作に要した費用は約三千円で、極めて安価にナノ秒パルス光源を実現できた。

3. 製作したナノ秒パルス光源の評価

本装置で測定された励起光源の時間波形を図 3 に示す。得られたパルス波形にアフターパルスや振動などは見られず、時間分解蛍光測定に適した形状であった。非常にシンプルかつ安価な光源ではあるが、得られたパルス波形の半値幅は 9.0 ns と、ナノ秒時間分解計測測定に十分な性能が得られた。

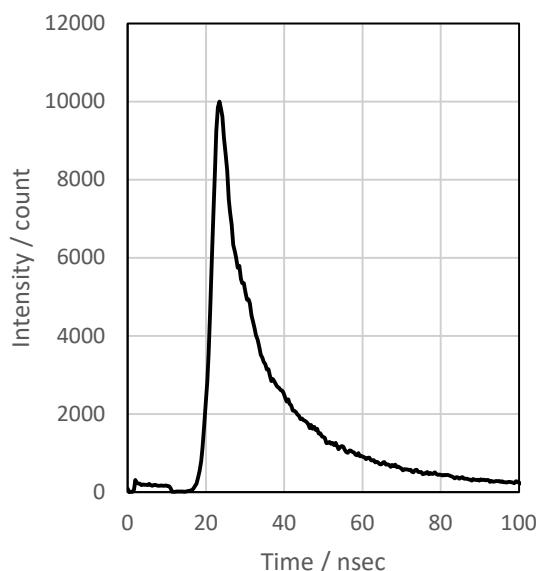


図 3 本装置で得られたナノ秒パルス光源の時間応答特性

4. おわりに

本研究では、一般的な LED を使ったパルス光源を製作し、研究室に保管されていた古い時間分解蛍光

測定装置と組み合わせることで、多額の費用をかけずにナノ秒時間分解蛍光測定を可能にした。技術的には最新鋭とは言い難いが、やみくもに新規装置を導入することなく、創意工夫により既存の装置を再活用することも、環境に配慮した研究活動の一環であると考えている。

今後、本装置を使って、光触媒表面でおこる酸化還元反応を解析するための、有機色素を用いた時間分解蛍光分光測定を計画している。

【参考文献】

- 1) K. Matsui, T. Fujii, H. Nishikiori, Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Springer International Publishing, **2018**, 2933.
- 2) S. Islam, N. Bidin, S. Riaz, S. Naseem, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2018**, 85, 231.
- 3) H. Nishikiori, K. Tagami, S. Matsunaga, K. Teshima, *ACS Omega* **2019**, 4, 5944.
- 4) G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7000.
- 5) L. Du, A. Furube, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8135.
- 6) H. Nishikiori, Y. Kageshima, N. Hooshmand, M. A. El-Sayed, K. Teshima, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 21958.
- 7) 里園浩, 鈴木哲, 都甲直明, 竹原秀樹, 宇野善弘, *日本化学会誌* **1994**, 2, 115.
- 8) T. Araki, T. Uchida, S. Minami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, 15, 2421.
- 9) T. Ataki, H. Misawa, *J. Sci. Instr.* **1995**, 66, 5469.
- 10) 藤澤泰充, 橋本守, 荒木勉, *照明学会誌* **1997**, 81, 656.

(原稿受付 2024.3.8)