

ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-2. レーザー分光分析
小項目	1-2-3. 時間分解蛍光分析

概要（200字以内）	
<p>ピコ秒からフェムト秒の時間分解能を持つ時間分解蛍光分析法は、蛍光寿命の情報だけでなく、分子が置かれた様々な物理化学的情報を与えてくれる非常に有用な分光手法である。従ってこの手法が汎用化・小型化・市販化といった方向性によって一般に広く浸透すれば自然科学の解明・進歩に今後おおきく貢献できると考えられる。</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">超高速時間分解蛍光分光法</div> ピコ秒～フェムト秒領域 蛍光寿命だけでなく、物理化学的情報 ↓ 汎用化・小型化・市販化の実現

現状と最前線	
<p>1940年代末から1950年代に英国のノーリッシュとポーターが閃光光分解法（フラッシュホトリシス）の手法を開発し、これによって光反応中間体のラジカルや三重項励起状態が初めて観測されるようになった。またカナダのヘルツベルグやラムゼーは同様の装置を開発し、<math>\text{NH}_2</math> や <math>\text{HCO}</math> などのラジカルについての膨大な研究を発表した。この閃光分光法により、数十マイクロ秒の寿命を持つ反応中間体やラジカル種の <math>T_n \leftarrow T_1</math> 吸収や <math>T_1</math> の寿命が測定されたが、最低励起一重項状態や反応中間体の寿命を測定するためには、ナノ秒からピコ秒の光パルスが必要であった。しかしながら1960年代からのパルスレーザーの急激な発展により、反応中間体の分光測定がリアルタイムで可能になり、今日では固体ベースの非常に安定したフェムト秒レーザー（チタンサファイアレーザー）が開発され、化学反応だけでなく、数十フェムト秒という分子内振動までもモニターできるようになった。そのように反応の経時変化を追うことができる分光法（時間分解分光法）の中で、ピコ秒からフェムト秒の分解能をもつ時間分解蛍光分析法は、注目する電子励起状態のみの様々な物理化学的情報を取り出すことが出来る非常にすぐれた手法であるといえる。例えば時間分解吸収法などは注目する電子状態と、さらに上の電子状態の情報も含んでしまうので情報が煩雑化してしまう。時間分解蛍光分析法は用いるレーザーの高い時間分解能により最低電子励起一重項状態の寿命だけでなく、高電子励起状態の寿命まで測定可能である。また分子の回転異方性や溶媒和過程といった情報も取り出すことが出</p>	

来る。このような情報を一つの手法で得られる分析法は、時間分解分析法以外ない。この手法はこれまで主に均一系の理想的な分子への適用がなされてきたが、最近では光学顕微鏡と組み合わせた装置も開発され、より実用的な不均一系での反応ダイナミクス計測に応用されている。また微弱な蛍光を高い時間分解能で測定することが出来るストリークカメラといった装置を活用することにより、光に対して弱い生体試料、とくに蛍光たんぱく質への応用などが行われてきている。

研究所や大学ベースでは、フェムト秒レーザーを基本とした時間分解蛍光分析装置をそれぞれ組み立てて研究を行っているが、レーザー装置自身が大型であり、ハンドリングにはある程度のレーザーの知識が必要となってしまう。また、ピコ秒からフェムト秒といった超高速蛍光分光測定システムの構築には高い分光の知識が必要である。ナノ秒から数十ピコ秒程度の時間分解能であれば、前出のストリークカメラや時間相関単一光子計測法などといったエレクトロニクスをベースにした高感度の検出器を普通に購入することができ、高価ながら比較的容易に時間分解蛍光測定を行うことが可能である。しかしながらピコ秒からフェムト秒といった時間領域の分解能を実現しようとする、装置の組み立てには光学や非線形光学の知識が必ず必要となってしまう。さらには装置の運用・習熟にはかなりの時間を必要とするという様々な難点が存在する。前術のように時間分解蛍光分光法、特にピコ秒からフェムト秒の時間分解能をもつ分光法は、蛍光寿命に限らない様々な物理的情報を引き出すことが可能であるため、今後、光学の知識を持たない一般のユーザーが簡単に利用でき、さらに通常の吸光光度計のように分析ツールとしてのより高い地位を確保するためには、小型化・パッケージ化をいう方向性が不可欠と思われる。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

ピコ秒からフェムト秒の時間領域で時間分解蛍光スペクトルが簡便に測定できる分析装置の開発（現在高出力のレーザーを用いた光カーゲート法のみが利用可能である）

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

吸光光度計に匹敵する市販型装置の開発・販売

#### キーワード

フェムト秒・ピコ秒・時間分解分光法・蛍光分光法

(執筆者： 藤野 竜也 )