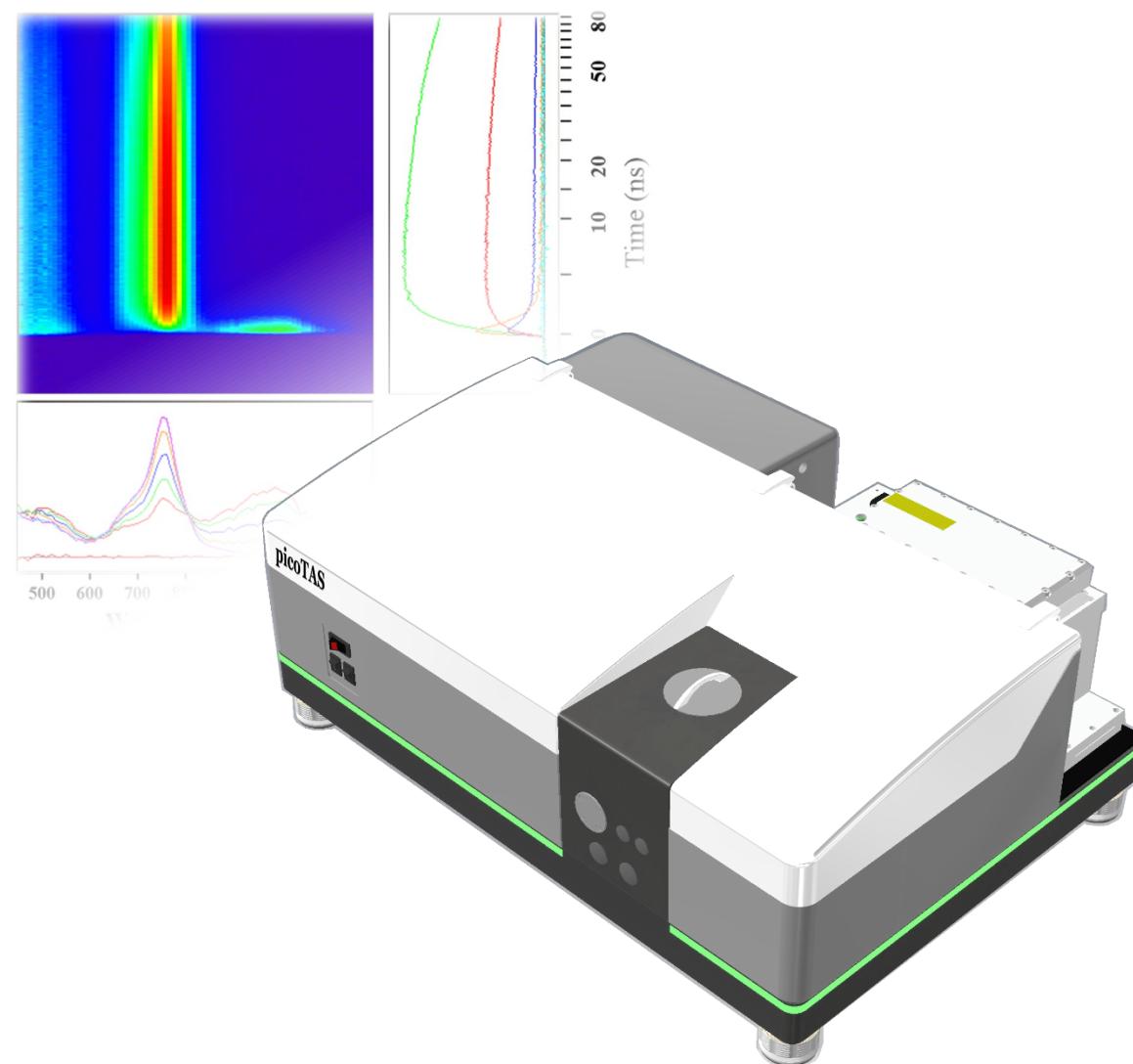


ピコ秒過渡吸収分光 + 蛍光寿命コンバインシステム

picoTAS + TCSPC



picoTAS + TCSPC の特長

- ◆ 自社開発RIPT 法と TCSPC法を1台に融合
- ◆ コンパクト設計、光学ベンチ不要 (-ns モデル)

picoTAS は

- ◆ 100 ピコ秒からミリ秒の過渡吸収測定
- ◆ 可視～近赤外の広い測定波長領域
- ◆ 発光信号を除去し、純粋な過渡吸収を測定

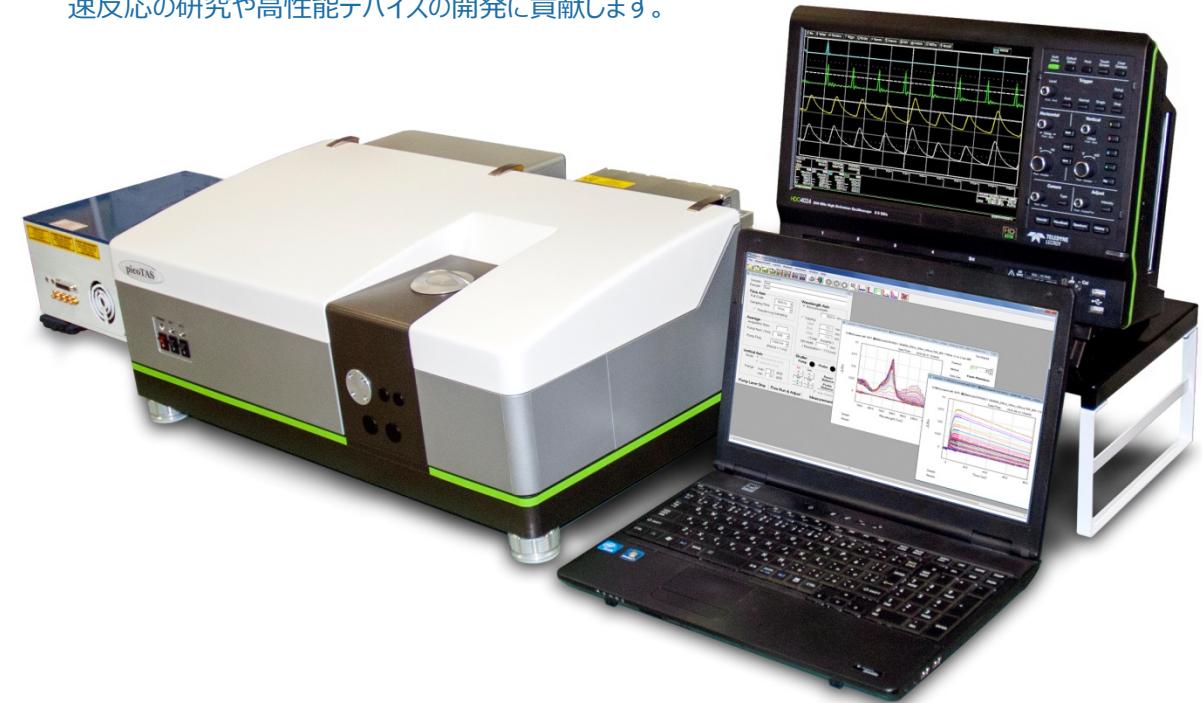
+ TCSPC は

- ◆ 過渡吸収測定モードからの切り替えは簡単
- ◆ 任意の波長で蛍光励起が可能 *

* 繰り返し周期 50 ns (= 1/20 MHz) 固定時

光に関わる多くの現象では、瞬時に生成・消滅する中間体（過渡種）が生成物や反応効率を決める上で重要な役割を果たしています。これらの中間体は一つの反応系でも複数存在し、観測される時間スケールも波長領域も異なります。

picoTAS+TCSPC は、過渡吸収法と蛍光寿命法の2つの手法を用い、時間・波長の両方で広い範囲にわたって中間体の光吸収信号や発光信号を観測でき、さまざまな高速反応の研究や高性能デバイスの開発に貢献します。



過渡吸収分光法とは . . .

- 吸収（吸光度）の変化を高速測定
- 短寿命中間体（過渡種）を検出・識別
- 発光性、非発光性中間体のいずれも検出可能
- 複雑な反応過程を追跡・解析可能

過渡吸収分光法 (Transient Absorption Spectroscopy) は、吸収分光測定を超高速に時間分解して行う方法です。パルス光で対象試料の高速光反応を誘起し、引き続いて起こる過程を吸光度や吸収スペクトルの時間変化として観測します。

同じ時間分解分光法である蛍光寿命測定法で得られる情報は、多くの場合、反応初期の発光性中間体（励起一重項）のものに限られます。過渡吸収分光法であれば**非発光性の中間体・中間状態**（短寿命ラジカル、電子移動状態、など）の情報も得ることができ、**初期過程に続く複雑な反応過程も全て追跡**することができます。

TCSPC 蛍光寿命法とは . . .

- 発光の変化を高速測定
- 発光性励起種を検出・識別
- シングルフォトンカウンティングにより、
高感度かつ精密に寿命を算出

TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting; 時間相関単一光子計数法) 蛍光寿命法とは、パルス光励起により試料から放射される発光 (photoluminescence; 蛍光 (fluorescence) およびりん光 (phosphorescence)) 強度の時間変化を観測する**発光寿命測定法の一つで、極めて高い感度と時間分解能を併せ持った手法**です。

発光性の過渡種しか検出できませんが、微量な試料でも測定でき、また過渡吸収法を組み合わせることで、高速反応の本質により深く迫ることができます。

広範なアプリケーション



- 色素標識 DNA
- フォトクロミック
- 光スイッチング
- 量子ドット
- 人工光合成
- 光触媒
- 有機系太陽電池 など



- 励起一重項
- 三重項
- 電子移動
- 電荷分離
- ラジカル生成・消滅
- エキシマー生成・消滅
- エネルギー移動 など

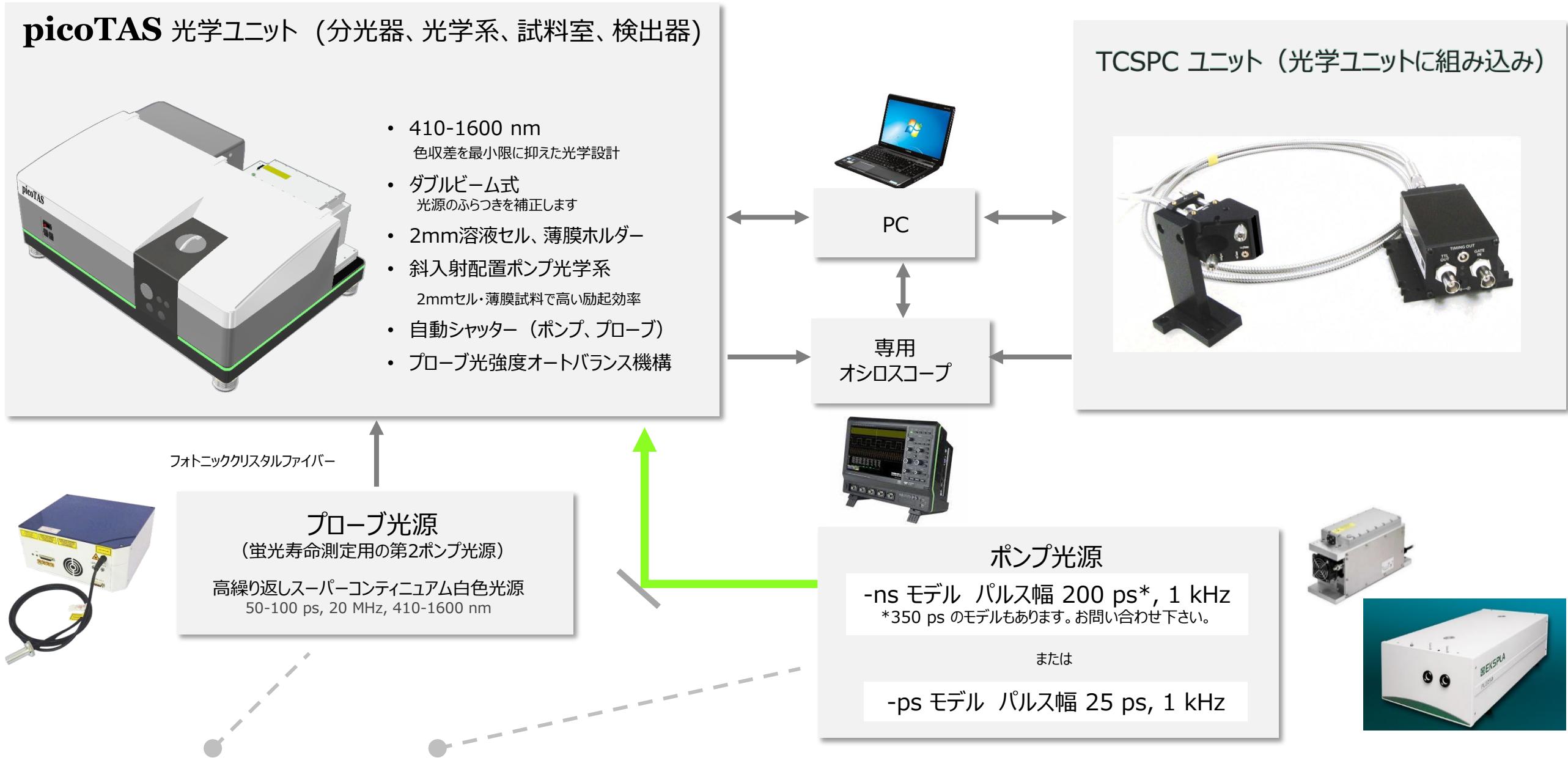


- フラーレン
- ポルフィリン
- 光反応性有機分子
- 各種金属錯体
- 酸化チタン
- 有機EL素子
- ナノカーボン など



- 光化学
- 光物理学
- 光生物学
- ナノサイエンス
- 材料化学
- エネルギー化学
- 環境化学 など

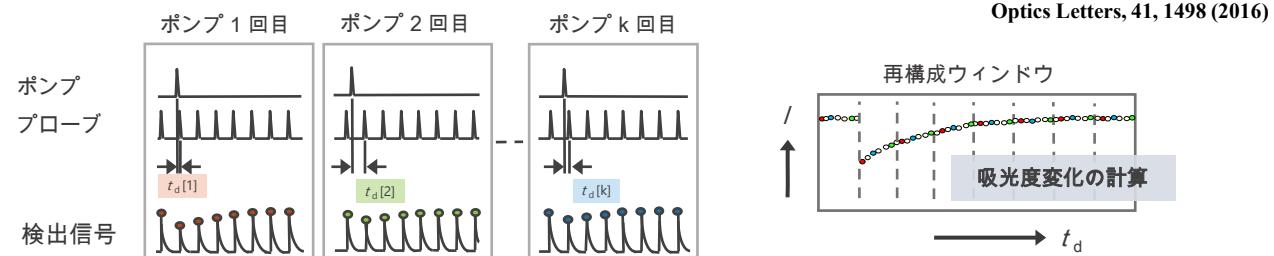
picoTAS + TCSPC システム構成



picoTAS による過渡吸収測定において、プローブ光 (パルス列) とポンプ光 (パルス) は非同期です

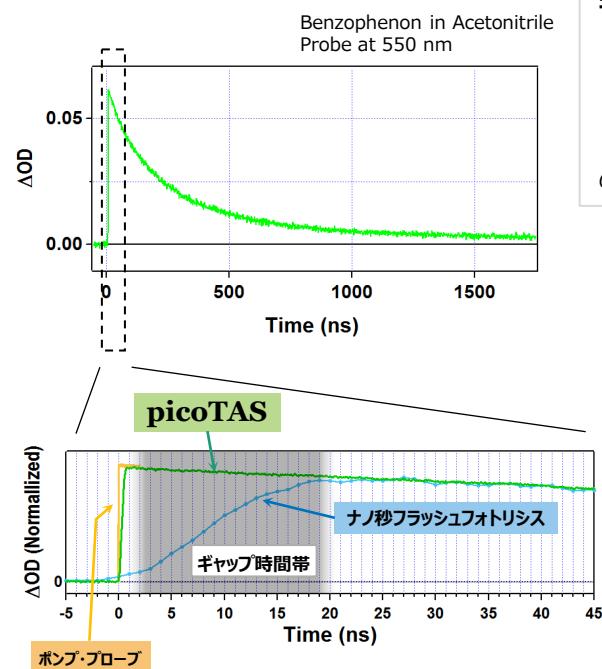
測定原理 RIPT (リプト) 法 (Randomly Interleaved Pulse Train Method)

RIPT (リプト) 法ではポンプ光照射ごとにポンプ光 (< 1 ns, ~1kHz) とプローブ光 (スーパーコンティニウム白色光源, 50~100ps, 20MHz) の信号波形を高速フォトダイオードとオシロスコープで記録します。これらの信号からポンプ光と全てのプローブ光の遅延時間を計算します。またサンプルを透過したプローブ光パルスの1つ1つの光強度をアンプ付検出器 (フォトダイオード etc.) で同じオシロスコープに記録し、その強度を遅延時間に基づいてPC上で並べ替えます。ポンプ光照射を繰り返すと、ポンプ光とプローブ光は非同期なので毎回遅延時間が異なります。したがってポンプ光照射を多数回繰り返すことにより、やがて時間的に連続的なデータが蓄積されます。これを吸光度演算しPC上でプロットすることによって、高い時間分解能と広い測定時間幅が同時に達成された過渡吸収信号となります。

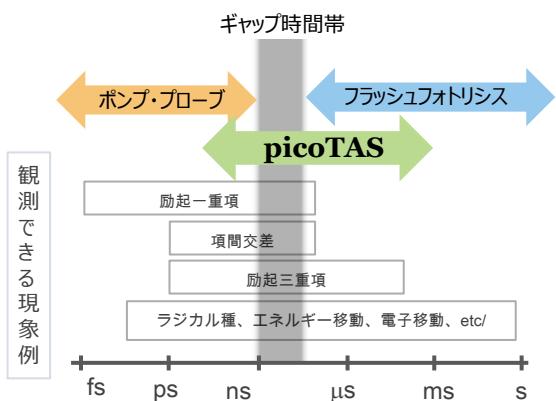


ギャップ時間帯 (1ns~20ns) を完全にカバーしました

1 ナノ秒から 20 ナノ秒の時間領域は、従来の方法では過渡吸収の測定が難しい「ギャップ時間帯」でしたが、**picoTAS** はこれまでほとんど計測できなかったこの時間領域の測定を可能にしました。



ギャップ時間帯には、
「励起一重項状態」 多くの光化学反応の最初の励起状態
「励起三重項状態」 第二の励起状態で、反応生成物を決めるなど応用面において重要な鍵を握る中間状態
「ラジカル種」 反応性の高い中間状態
 のほか、分子内、分子間のさまざまな状態や反応過程が存在します。

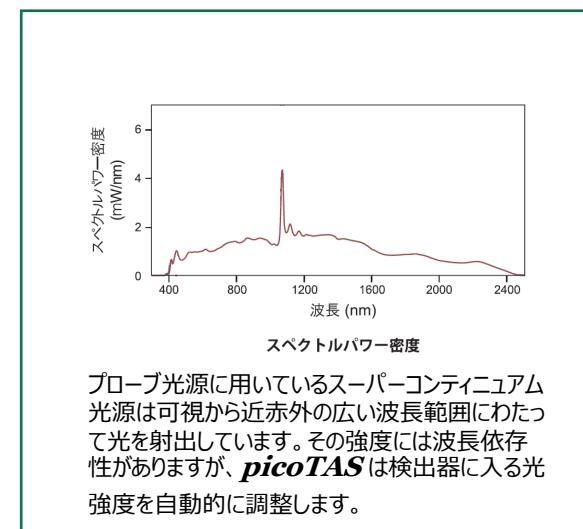
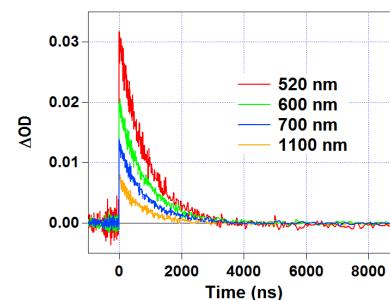


可視～近赤外の広い波長領域を継ぎ目無く測定できます

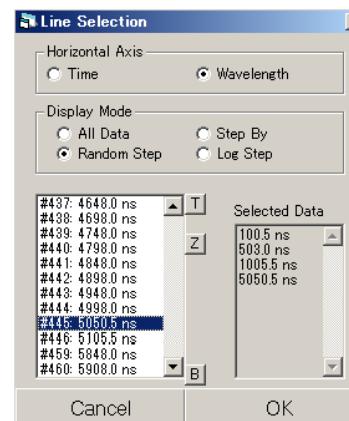
picoTAS なら可視(≥ 410 nm) から近赤外 (≤ 1600 nm) までの広い波長範囲を連続的に測定することができます。**ハードウェアの手動切替部分はありません!**

特に近赤外領域は近年観測の必要性が高まっています。

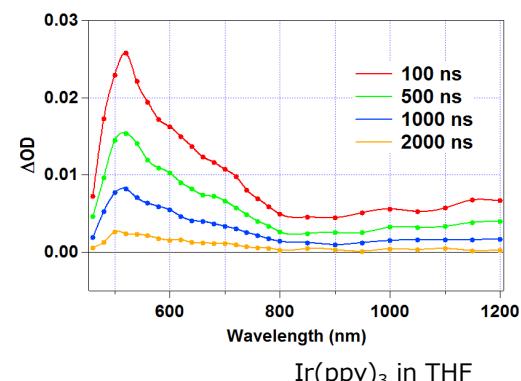
波長ごとの時間分解データ取得



スペクトルを抽出する時間を選択



過渡吸収スペクトルを表示・保存



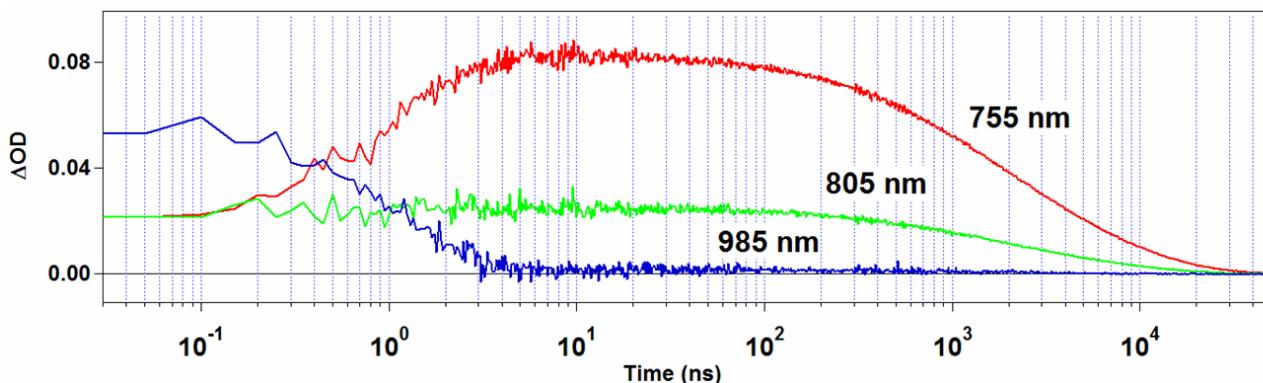
拡張性

赤外領域やX線領域のピコ秒プローブ光源と組み合わせることにより、さらに広い波長領域(エネルギー領域)の測定も可能になります。

100 ピコ秒～ミリ秒の広い時間幅の測定を可能にしました

picoTAS は 100 ピコ秒からミリ秒までの6桁以上にわたる広い時間領域の過渡吸収測定が可能であるため、各種中間体の生成から消滅までの全体を観測できます。

C₆₀ in toluene

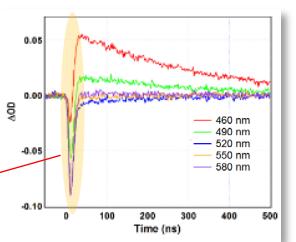


発光信号を除去し、純粋な過渡吸収信号を測定します

picoTAS なら発光性の試料でも純粋な過渡吸収信号を得ることができます。従来の手法では蛍光やりん光に覆い隠されていた励起一重項状態や励起三重項状態の過渡吸収信号も明確に検出することができます。

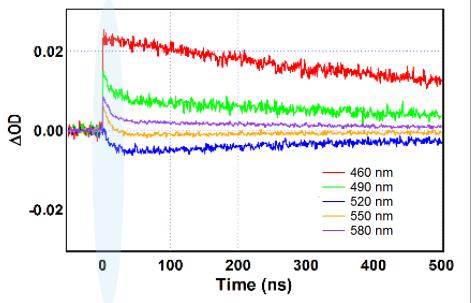
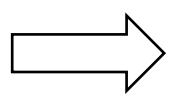
picoTAS によるデータ

従来のナノ秒フラッシュ
フォトリスのデータ

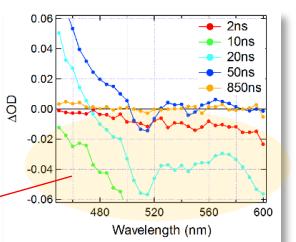


蛍光

蛍光が混入した過渡吸収信号

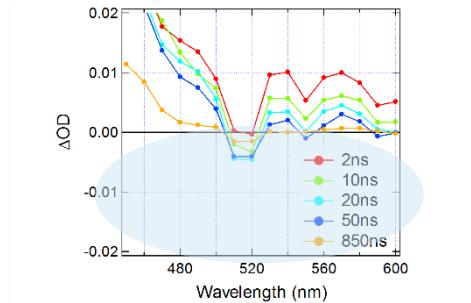
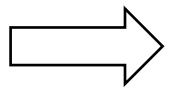


蛍光が除去された真の過渡吸収信号



蛍光

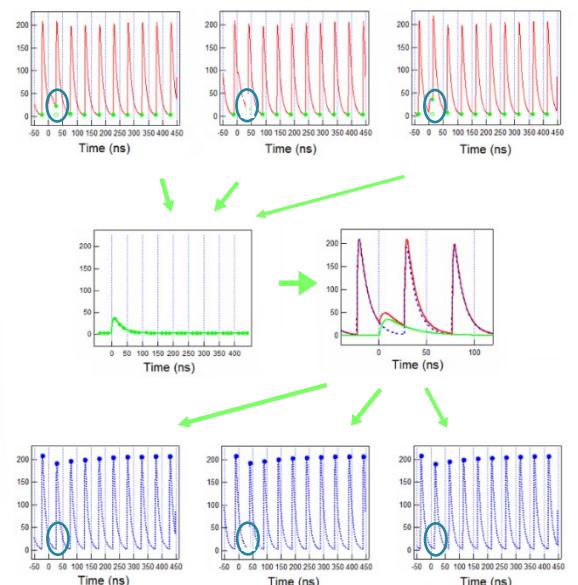
蛍光が混入した過渡吸収スペクトル



蛍光が除去された真の過渡吸収スペクトル

picoTAS における発光信号の除去方法

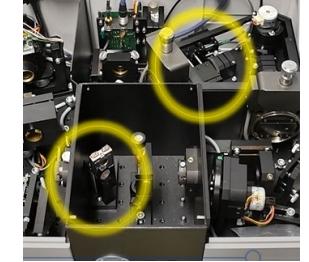
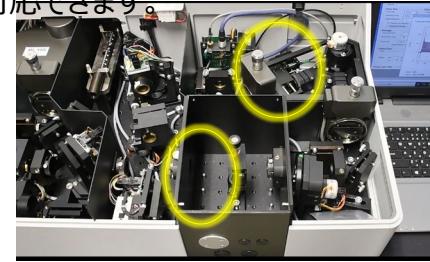
picoTAS の測定方式である RIPT法では、プローブ光が照射されていない瞬間をサンプリングすることで、蛍光・りん光などの発光の信号を計測することができます。こうして得た発光信号をプローブ光の透過光信号から差し引くことで、発光の影響を除去した純粋な過渡吸収信号を得ることができます。



蛍光寿命測定モードへの切り替えは簡単

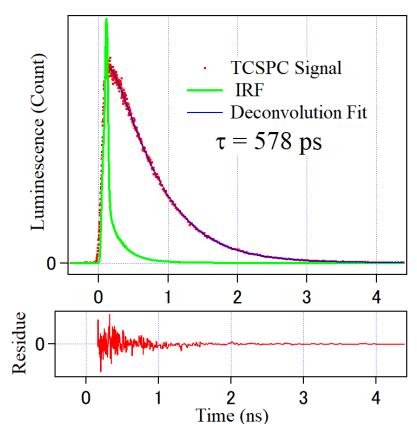
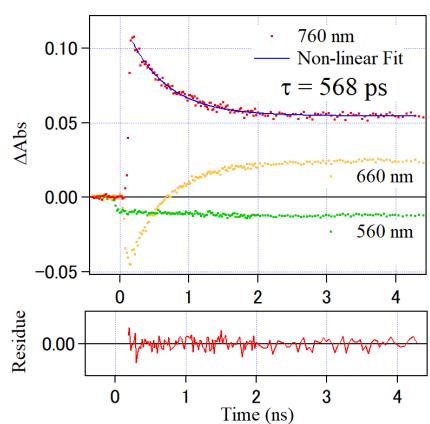
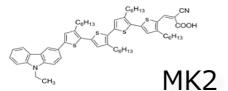
本コンバインシステムは、picoTASの過渡吸収測定で採用されているRIPT法と、TCSPC法が持つ「二つのパルス信号の遅延を正確に測定する」という類似性を利用し、本来の過渡吸収測定機能に加え、単一光子計数検出器とわずかな光学系の追加のみで蛍光寿命測定機能を提供します。過渡吸収測定モードと蛍光寿命測定モードの切り替えは簡単です。

蛍光寿命測定機能の励起光として、過渡吸収測定ではプローブ光として用いていたスーパーコンティニューム光をとって利用することで、410から1600 nmの範囲の任意の波長で試料を励起することが可能です。ただしこの場合、繰り返し周期は50 nsとなるため、寿命の長い蛍光には対応できない場合があります。一方で過渡吸収測定でポンプ光として用いているサブナノ・ピコ秒レーザーを蛍光寿命測定のために用いれば、寿命の長い発光信号にも対応できます。



色素MK2の過渡吸収と蛍光寿命

有機薄膜太陽電池用に開発された色素MK2の過渡吸収信号と蛍光寿命を本コンバインシステムで測定しました。それぞれが励起一重項を異なる側面（光吸収と発光）により観測していますが、その寿命がほぼ一致していることが分かります。



仕様

過渡吸収測定

モデル	picoTAS-ns-W3-TCSPC	picoTAS-ps-TCSPC	
測定方式	RIPT法 (Randomly Interleaved Pulse Train method)		
時間分解能(10%-90% 立ち上がり時間)	200 ps 以下 *1	100 ps 以下	
遅延時間分解能	10 ps, 20 ps, 50 ps, 100 ps, 200 ps, 500 ps, 1 ns, 2ns, 5 ns, 10 ns, 20 ns		
測定フルスケール	100 ns ~ 0.5 ms		
測定波長	410 ~ 1600 nm		
自動制御	シャッター (ポンプ光・プローブ光)、波長、波長バンド幅、波長スキャン、プローブ光強度調整		
対応試料	溶液 (光路長 2 mm)、薄膜		
ポンプ光 (蛍光寿命用の 第1ポンプ光源)	光源	パッシブ Q-SW マイクロチップレーザー	ピコ秒モードロックレーザー
	波長	532 nm and 355 nm	532 nm and 355 nm and/or 266 nm
	パルス幅	200 ps 以下 *2	25 ps 以下
	パルスエネルギー	20 μJ 以上	80 μJ 以上
	繰り返し周波数	1000 Hz	1000 Hz
プローブ光 (蛍光寿命用の 第2ポンプ光源)	光源	高繰り返しピコ秒スーパーコンティニウム光源	
	波長	410 ~ 1600 nm	
	パルス幅	50-100 ps 以下 (波長に依存)	
	繰り返し周波数	20 MHz ± 5%	
信号記録装置	シーケンスモード搭載オシロスコープ、アナログ帯域 200 MHz, 4 ch, 12 bit		
制御用 P C 測定ソフトウェア	OS	Windows 10	
	機能	ハードウェア制御、オシロスコープ設定、過渡吸収スペクトル再構成・表示、カーブフィッティング (非線形最小自乗法)、データ重ね書き、データのテキスト保存	
設置環境	除振台、光学ベンチ不要	除振性能付き光学ベンチ上に設置	

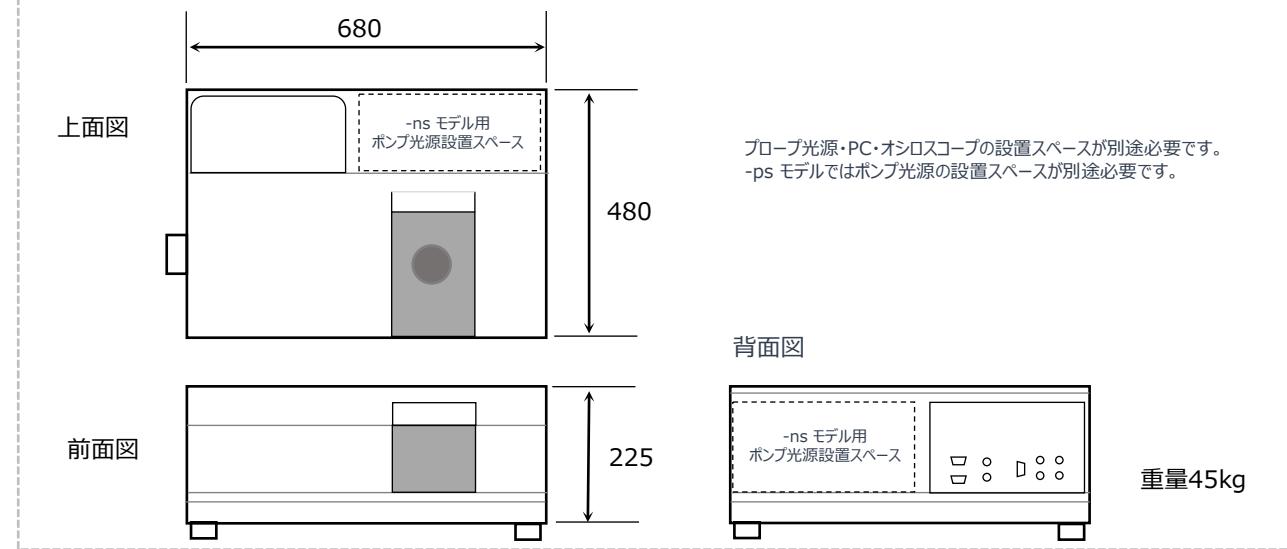
*1 パルス幅 350 ps のポンプ光レーザーを用いた場合は 400 ps 以下 *2 350 ps のモデル(-W1, -W2) もあります。お問い合わせ下さい

蛍光寿命測定 (-ns, -ps 共通)

測定方式	時間相関単一光子計数法 (TCSPC, Time Correlated Single Photon Counting method)	
励起光 (ポンプ光) モード	1 kHz 固定波長 (第 1 ポンプ光源利用)	20 MHz 可変波長 (第 2 ポンプ光源利用)
励起波長	532 and 355 nm	410 - 900 nm
対応寿命範囲	-ns: 0.5 - 500 ns *3 -ps: 0.1 - 500 ns *3	0.1 - 10 ns *3
遅延時間分解能	1ps, 2ps, 5ps, 10 ps, 20 ps, 50 ps, 100 ps, 200 ps, 500 ps, 1ns, 2ns, 5ns, 10ns, 20ns, 50ns, 100ns, 200ns, 500 ns 1μs, 2μs, 5μs, 10 μs	1ps, 2ps, 5ps, 10 ps, 20 ps, 50 ps, 100 ps, 200 ps, 500 ps
測定フルスケール	10ns, 20ns, 50ns, 100ns, 200ns, 500 ns, 1μs, 2μs, 5μs, 10 μs, 20 μs, 50 μs, 100 μs, 200 μs, 500 μs	10, 20, 50 ns
自動制御	シャッター、波長スキャン、波長バンド幅、第 2 ポンプ光源による励起光強度	
対応試料	溶液 (光路長 2 mm)、薄膜	
検出器	素子	シングルフォトンカウンティング専用検出器
	感度範囲	400 - 800 nm
	暗電流	500 cps 以下
光ファイバ	モード	マルチモード
	コア径	100 μm
	端子	FC/APC — FC/PC
測定ソフトウェアの機能	ハードウェア制御、オシロスコープ設定、信号再構成・表示、蛍光波長スキャン機能 (感度補正なし) デコンボリューション機能、データ重ね書き、データのテキスト保存	

*3 デコンボリューション適用時

光学ユニット 外形寸法 (単位 mm)



オプション

-ps モデル用波長可変ポンプ光源

励起波長を変えて実験できます



種別	オプティカル・パラメトリック・ジェネレータ (OPG)
励起用レーザー	ピコ秒モードロックレーザー、1kHz, 1W
射出波長	410-709 nm, 710-2300 nm
パルスエネルギー	50μJ@450nm

CoolSpeK 低温セルホルダ (2mm セル仕様)

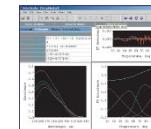
-80℃～室温で過渡吸収測定ができます



温度範囲	-80℃～室温 (高温オプションで 100℃まで)
構造・機能	液体窒素バルブの自動制御、スターラー付
コントローラ	温度制御、結露防止用ヒーター制御
液体窒素タンク	2L (-80℃での持ち時間 2 H)

グローバル解析ソフトウェア

多成分スペクトル解析など多様な解析機能



ソフトウェア名	米国OLIS社製 Global Works
解析機能	特異値分解(SVD)、グローバルフィッティング 寿命計算、反応メカニズムモデルの選定
動作環境	Windows XP/7

特注仕様も承ります

お客様お手持ちのポンプ光源、プローブ光源、特殊形状サンプル、測定目的に合わせ、システムを構築いたします。

ポンプ光源に期待される仕様	繰り返し周期 1 kHz, パルス幅 <500 ps, 出力エネルギー 20 μJ/pulse ※この仕様を満たさないものについてもご相談下さい。
プローブ光源に期待される仕様	① 繰り返し周波数20 MHz のスーパーコンティニウム光源 ② パルスピッカー内蔵のスーパーコンティニウム光源 (20MHz に設定できるもの) ③ 高出力(100nJ/pulse) のピコ秒レーザーダイオード

※ポンプ光源、プローブ光源の仕様により、システム性能が制限されることがあります。

■ ピコ秒ダイオードレーザーによる特定プローブ波長のための計測系

プローブ光源	ピコ秒ダイオードレーザー (単一波長)
波長 (nm)	450, 532, 1000, 1100, 1200, 1300
パルス幅	光源に依存。 200ps@532nm, 50ps@1000nm など

■ 低繰り返しスーパーコンティニウム光源と RIPT 法を活用した、長寿命発光を除去する過渡吸収システムなど。まずはご相談下さい。

本カタログに記載されている内容は、改良のため予告無く変更することがあります。あらかじめご了承下さい。

(製品の仕様、性能はカタログ発行当時のものです)

本カタログに記載されている内容の一部または全部を無断で転載することは禁じられております。

本カタログに記載されているメーカー名、製品名などは各社の商標または登録商標です。

株式会社 ユニソク 

E-mail: info@unisoku.co.jp Web site: <http://www.unisoku.co.jp/>

本社・研究所 〒573-0131 大阪府枚方市春日野 2-4-3 TEL 072(858)6456 FAX 072(859)5655

Catalog No.
UBPTT 2021-01AJ