

## 走査型共振増強液滴ラマン分光装置の開発

(学習院大・理) ○長坂 茉莉子, 磯田 俊洋, 竹島 徹, 河野 淳也

【序論】ラマン分光法は、液相中の分子の研究に多く用いられている。しかし、ラマン散乱光の強度は一般的に非常に小さい。一方、微小な液滴に集光したレーザー光を照射すると、液滴表面でラマン散乱光が共振し、その強度が増強する。その際、増強するラマン散乱光の波長 $\lambda$ は、液滴球の大円の円周 $d$ に対して、

$$d = (n \cdot \lambda) / N \quad (n \text{ は整数}) \cdots (1)$$

を満たす。 $N$  は液滴の屈折率である。従って、得られるラマンスペクトルには式(1)を満たす波長の光が離散的に現れ、実際のスペクトルと異なる。本研究では、この離散スペクトルから、本来のスペクトルを得ることを目的とした。そのため、入射光の波長を走査することによりラマンスペクトル上の任意の点で式(1)を満足させ、離散的なスペクトルから本来の連続的なスペクトルを求めた。

【実験手法】図1に実験装置図を示す。装置は、色素レーザー部と分光部から成る。色素レーザー部では、Nd:YAGレーザーの2倍波を0.4 mMのローダミン6G/メタノール溶液の入った色素セルに照射し、発生した蛍光を回折格子に入射した。1次回折光をバックミラーとフロントミラーの間で共振させ、0次光として色素レーザー光を取り出した。フロントミラーを回転ステージにとりつけ、角度を変化させることにより色素レーザーの波長を変化させた。

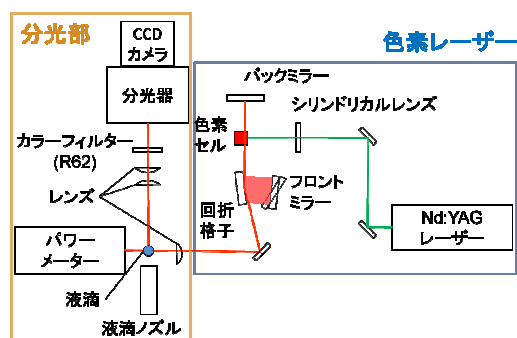


図1. 実験装置概略図

分光部では、レーザーと同期させたピエゾ素子駆動のノズルを用いて液滴を生成し、色素レーザー光を液滴に照射した。液滴内部で発生し、共振により増強したラマン散乱光をレンズで集光し、CCDカメラ分光器でレーザーパルスごとのスペクトルを測定した。試料には水を用い、分光光学系の校正にはNeランプの発光スペクトルを用いた。

【結果】水の液滴に波長590.08 nmの励起光を1パルス照射して測定した、水のOH伸縮振動領域の共振増強ラマンスペクトルを図2に示す。スペクトルは、ほぼ等間隔のピーク列をもつ離散的なものであった。

図3は、液滴に異なる波長の励起光を照射して測定した、同波長領域のラマンスペクトルである。図3(a)は横軸を散乱光の波数で表記した。ラマンスペクトルのピーク波数は、

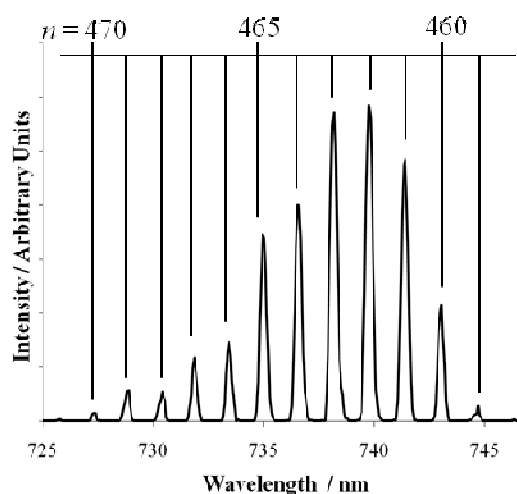


図2. 水の液滴共振増強ラマンスペクトル。共振条件を満たす光のみが液滴表面で増強し、離散的なスペクトルとなる。図中に示す数字は、式(1)における $n$ である。

励起波長によって変化しないことが分かった。図 3 (b)は、図 3 (a)と同じスペクトルを横軸をラマンシフトとして表記したものである。励起波長を変化させることによって離散的なスペクトル線の間を互いに補完するスペクトルが得られている。

【考察】図 2 のラマンスペクトルのピーク波長から、式(1)を用いて液滴の直径を見積もったところ、 $81 \pm 0.1 \mu\text{m}$  という値が得られた。顕微鏡写真から求めた液滴の直径は  $80 \pm 2 \mu\text{m}$  であり、スペクトルから見積もった結果とよい一致を示した。このことから、液滴表面でラマン散乱光の共振増強が起こっていることが確認できる。したがって、図 3 (a)のように、励起波長によらず、ラマン散乱光が液滴の直径によって決まる一定の波長(波数)を持つことが説明できる。

図 3 (b)に示すように、ラマンスペクトルのピーク波数が一定であるため、ラマンシフトで表記したスペクトルは、励起波長の走査によって離散スペクトルを互いに補完することが可能となる。このことを利用し、ラマンスペクトルのピーク間を 40 本のスペクトルによって補完することを試みた。図 4 (c)に個々のスペクトルの一部を示す。図 4 (a)は、励起波長を走査して測定した共振増強ラマンスペクトルを積算したスペクトルである。本実験条件では強い光源を用いているため、ラマン散乱光の誘導放出が起こり、通常得られる自発ラマン散乱と異なるスペクトルをもつ誘導ラマン散乱が観測される。図 4 (b)は、水の自発ラマンスペクトルを用いて計算した誘導ラマンスペクトルである。得られたスペクトルの包絡線は、水の自発ラマンスペクトルを用いて計算したスペクトルとよい一致を示した。

図 4 (a)に示すスペクトルは、完全になめらかなものではなかった。この理由として、励起レーザー光の強度変化によって共振増強ラマンスペクトルの強度が大きく変化することが考えられる。今後、共振増強ラマンスペクトルの強度を励起レーザー光強度によって補正をする予定である。

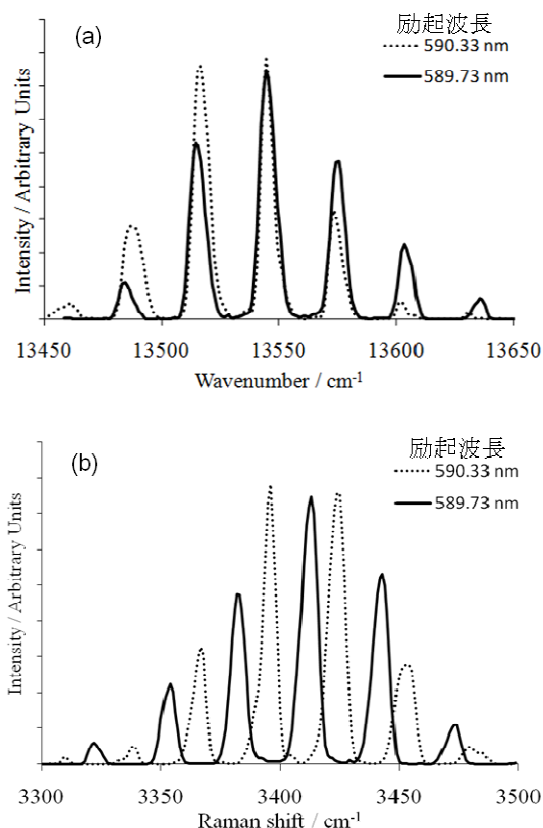


図 3. 励起波長を変化させて観測した水の液滴共振増強ラマンスペクトル。横軸を(a)散乱光の波数、(b)ラマンシフトで表記している。

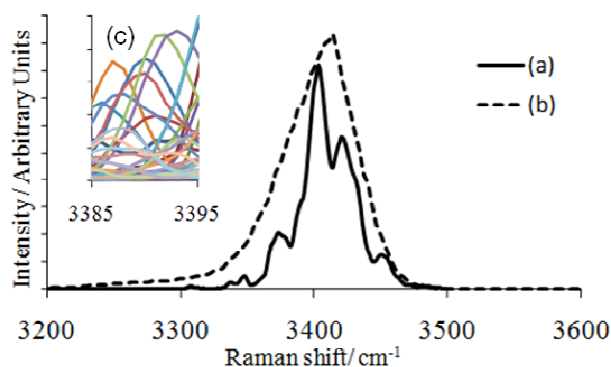


図 4. (a) 590.77 nm～587.46 nm の範囲で励起波長を走査して測定した、40 本の共振増強ラマンスペクトルを積算したスペクトル。(b)水の自発ラマンスペクトルを用いて計算した誘導ラマンスペクトル。(c) 積算に用いた個々のスペクトルの一部。

## 4B12

### プラズモンによる微小開口からの透過光増強

(早稲田大<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>) ○井村考平<sup>1,2</sup>, 上野貢生<sup>2,3</sup>, 三澤弘明<sup>3</sup>, 岡本裕巳<sup>4</sup>

【序】 金属板に作製した開口に光を照射すると、開口を通して光は透過する。透過する光強度は、開口径の減少とともに急激に減少する。開口サイズが光の波長程度以下になると透過光はほとんど観測されず、開口近傍に近接場光が発生する。近接場光を利用する近接場光学顕微鏡の空間分解能は、開口径と同程度である。近接場光学顕微鏡の性能を向上するためには、近接場光強度の改善が不可欠である。

貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモン共鳴は、局所的に光電場を増強し、近傍に存在する光と物質の相互作用を強くする。相互作用はプラズモン共鳴波長において特に強く、これを利用すると従来の近接場光学顕微鏡の空間分解能を改善できる可能性がある。我々は、これまでに、ナノサイズの微小開口近傍に金ナノ構造体を近接させたときに、透過光強度が増強する場合があることを見いだしている<sup>1)</sup>。本研究では、直径 50 - 200 nm の金ナノディスクを用いて、微小開口からの透過光強度の波長特性を系統的に調べ、透過光増強のメカニズムを解明することを目的とした<sup>2)</sup>。

【実験】 金ナノディスクは、電子線リソグラフィ・リフトオフ法によりガラス基板上に作製した。微小開口は、市販品の開口型近接場ファイバースコープを用いた。図 1 に近接場測定の様式図を示す。測定では、光源としてキセノンランプを用い、近接場ファイバースコープに光を導入し、裸のガラス基板上での微小開口からの透過光強度  $I_0$  と開口にディスクを近接させた時の透過光強度  $I$  を分光検出した。

【結果及び考察】 図 2 に、金ナノディスクのファーフールド吸収スペクトルを示す。図から、直径の増大とともに共鳴波長が長波長側にシフトしピーク強度が大きくなる事が分かる。観測されるピーク波長の直径依存性は、金ナノロッドで観測された長軸/短軸比(ア

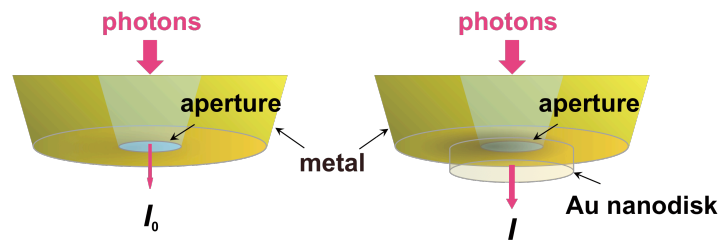


図 1. 近接場測定の様式図。

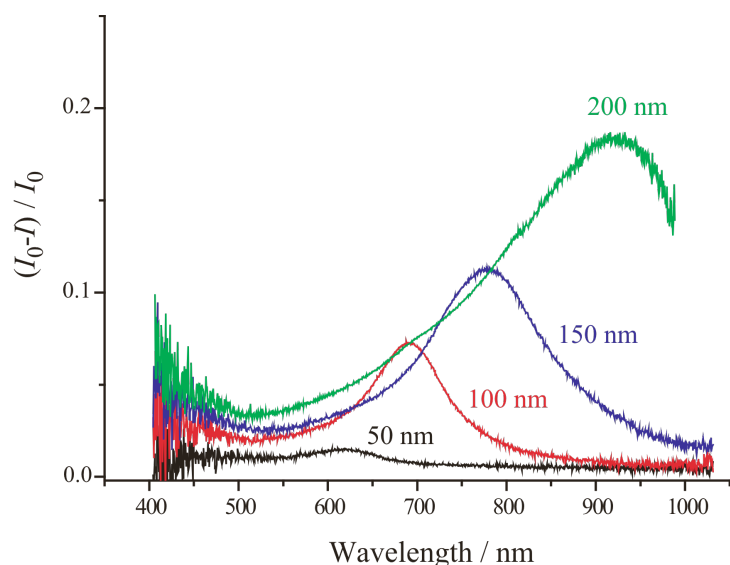


図 2. 金ナノディスク(直径 50-200 nm, 高さ 35 nm)のファーフールド吸収スペクトル。

スペクト)依存性と定性的に一致することから、アスペクト比(直径/高さ)依存性として理解できる。つまり、アスペクト比の増加とともにディスク内部に発生する反電場が小さくなるために、共鳴波長が長波長にシフトすると理解される。以上より、観測されるピークは、プラズモン共鳴に帰属される。一方、直径の増大とともに観測されるピーク強度の増大は、散乱断面積がディスクの体積の二乗に比例し増大するためと理解される。これらの光学特性は、古典電磁気学計算により、良く再現される。

図 3 に金ディスクにおいて観測される近接場透過スペクトルを示す。ここでは、ディスク直径(150 nm)は近接場プローブ開口径(100 nm)よりも大きい。したがって、開口部は、ディスクにより幾何学的に塞がれており(図 1 右の状況)、幾何光学では光は透過しない配置である。図 3 の縦軸  $I/I_0$  は、ディスク中央で計測した透過光強度とガラス基板上で測定した透過光強度の比を示す。図中の破線は、 $I/I_0=1$  を示し、開口からの透過光強度が試料により影響を受けない場合に相当する。透過光が試料により吸収・散乱される場合は、

$I/I_0 < 1$  となる。波長 400-650 nm では、透過率は 1 よりも小さく、ディスクの吸収や散乱により透過光強度が減少すると理解される。一方、長波長側では、透過率が 1 よりも大きくなる。この結果は、開口をディスクで塞ぐことにより、透過光強度がむしろ強くなることを示す。透過率は、波長 840 nm 近傍でピークを示し、その増強度は 2.7 倍に達する。同様の測定を、ディスク直径を変化させて測定した結果、直径 100-200 nm のディスクにおいても透過率の増強が観測された。ピーク波長は、ディスク直径の増大とともに長波長シフトし、その増強度はさらに大きくなる。直径 200 nm のディスクでは、最大で約 5 倍の増強度に達する。ピーク波長と増強度のディスクサイズ依存性は、図 2 において観測されたプラズモン共鳴波長のディスクサイズ依存性と類似している。このことから、光増強過程にプラズモン共鳴が関与していると考えられる。実際、古典電磁気学モデルに基づいたシミュレーションにより、観測される分光特性が良く再現されることが明らかとなった。この結果は、開口近傍に存在する近接場光が、プラズモン共鳴により効率的にディスクに結合し、その後、励起されたプラズモンが高い効率で外部に輻射するために、透過光の増強として観測されたと解釈できる。ディスクに励起されるプラズモンは、光を集光・放出するアンテナとして作用することが明らかとなった。

#### 【参考文献】

- 1) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 500 (2004).
- 2) K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, *Nano Lett.* **11**, 960 (2011).

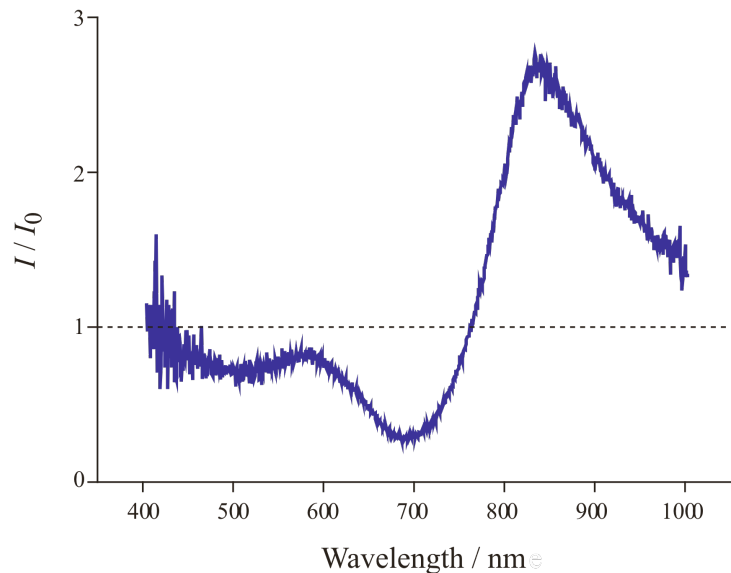


図 3. 単一金ナノディスク(直径 150 nm, 高さ 35 nm)の近接場透過スペクトル。



## 4B13

### 金薄膜上のナノヴォイドにおける光電場の可視化

(早稲田大<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>)井村考平<sup>1,2</sup>, 上野貢生<sup>2,3</sup>, 三澤弘明<sup>3</sup>, ○岡本裕巳<sup>4</sup>

【序】 貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモン共鳴は、光電場をナノメートルの空間に閉じ込め増強する<sup>1)</sup>。増強光電場は、近接して存在する分子のラマン散乱や蛍光を、また光化学反応の効率を増大することから、高感度センサーの開発や新しい化学反応場として注目されている。プラズモン共鳴は、自由電子の集団電子運動であるため、従来の研究では、貴金属ナノ粒子を用いた研究がほとんどである<sup>1)</sup>。我々は、光学の定理(バビネの原理)より、貴金属ナノ構造体の金属部分と空間部分とが反転したヴォイド構造においても光電場の局在・増強が起こりうることに注目した。しかし、これまでにナノヴォイドに立つ電磁波空間モードを可視化した例はなく、ヴォイドにおいて光電場の局在・増強が起こるか明らかではない。本研究では、近接場光学顕微鏡を用いて、ナノワイヤの反転構造に対応する長方形ヴォイドにおいて光電場の空間構造を可視化し電場増強の起源を検証することを目的とする。

【実験】 金ナノヴォイド構造は、電子線リソグラフィ・リフトオフ法によりガラス基板上に作製した。試料の形態は、走査型電子顕微鏡や近接場光学顕微鏡のトポグラフィー測定により明らかにした。試料の光学特性は、近接場光学顕微鏡を用いて観察した。また、光電場の可視化には金からの二光子誘起発光による二光子励起イメージングを用いた。近接場観察では、モードロックチタンサファイアレーザーを光源として近接場プローブ開口部より試料を照射し、試料からの発光を対物レンズで集光後、分光し検出した。二光子誘起発光の励起には、モードロックチタンサファイアレーザーを光源として用いた。入射光の偏光は、半波長板及び四分の一波長板で制御した。

【結果及び考察】 図1に金ワイヤと金ナノヴォイドの模式図を示す。金ワイヤとナノヴォイドの形状は、相補的である。相補的な構造の示す光学特性は、バビネの原理より相互に関連づけられる。それによれば、導体板に作製した開口による散乱場は、開口と相補的な構造をもつ金属板の散乱場と等価である。つまり、この原理に従えば、ナノワイヤにおいて散乱場の局在・増強が起これば、ヴォイドでも同様に散乱場の局在・増強が起こることになる。

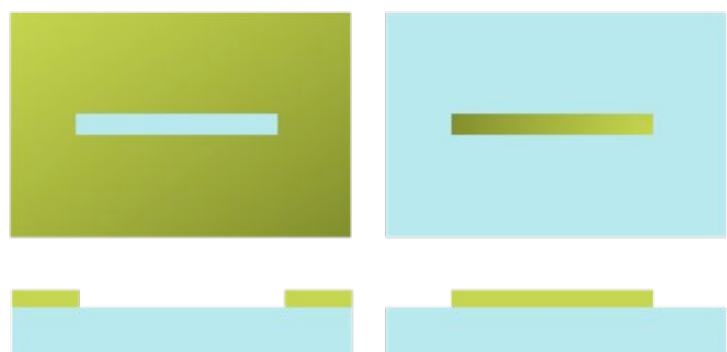


図1. 金ナノヴォイド(左)と金ナノワイヤ(右)の模式図。上:上面図, 下:断面図。

図2に、作製したナノヴォイドの電子顕微鏡写真を示す。図中の明部は金薄膜部分, 暗部は、(ガラス部分がむき出しになった)ヴォイド部分に対応する。図から、高い精度でヴォイド

構造が作製できていることが分かる。この試料の近接場透過分光特性を測定した結果、ヴォイドに起因すると推測される幾つかの共鳴波長があることが明らかとなった。ヴォイドの二光子励起で観測される発光スペクトルには、波長 550, 650 nm 近傍にそれぞれショルダーとピークが観測される。これは金ナノ微粒子において観測されるスペクトルの特徴<sup>2)</sup>と概ね一致することから、観測された発光は、金からの二光子発光に帰属される。

図 3 に金ナノヴォイドの励起波長 810 nm で観測した近接場二光子励起像を示す。図中の破線は、ヴォイドの概形を示す。図から、ヴォイドに隣接する金属膜部分、またヴォイド部分において空間的に局在した信号が観測されることが分かる。金属部において観測された空間パターンは、ナノワイヤ端においてしばしば観測される避雷針効果と類似の起源をもつと推測される。

特筆すべきは、ヴォイド内部において、二光子励起像に局在増強電場の空間構造が可視化されること、また金属が存在しないにも関わらず発光が観測されていることである。これはヴォイド内部において光励起される電磁場モードが空間的なコヒーレンスをもつこと、それによりプラズモン場がヴォイド内部に広がり、その結果、金属部分において二光子発光が誘起されることを示す。即ちヴォイド内部に可視化された空間構造は、プラズモン共鳴と結合した光電場の空間分布を反映していると考えられる。ヴォイド内部において観測された明部間の間隔は、約  $370 \pm 20$  nm である。この距離は、同じ厚みをもつワイヤにおいて観測されるプラズモン波の周期 ( $\lambda/2 = 150$  nm) とは単純に一致はせず、ヴォイド内部に励起されるモードとの関係は検討中である。一方、電磁気学シミュレーションにより、図 3 と類似した空間構造がヴォイド内部の電磁場に誘起されることを確認している。このことは、観測結果と同様、計算においても、ヴォイド内部においてプラズモン共鳴と結合した光電場モードが存在することを示す。現在、その起源を明らかにするために、電磁気学的状態密度計算を進めている。詳細については、発表当日に議論する。

#### 【参考文献】

- 1) H. Okamoto, K. Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199 (2009).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).

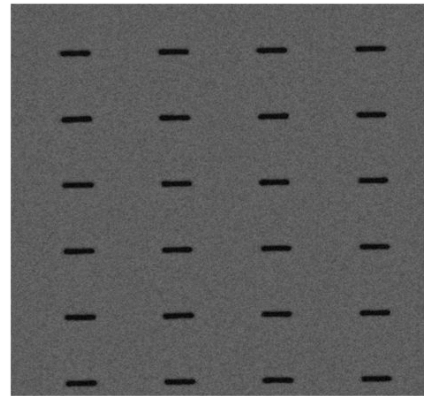


図 2. 金ナノヴォイド ( $450 \text{ nm}^l \times 100 \text{ nm}^w \times 30 \text{ nm}^t$ ) の走査電子顕微鏡像。イメージサイズ: 約  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。

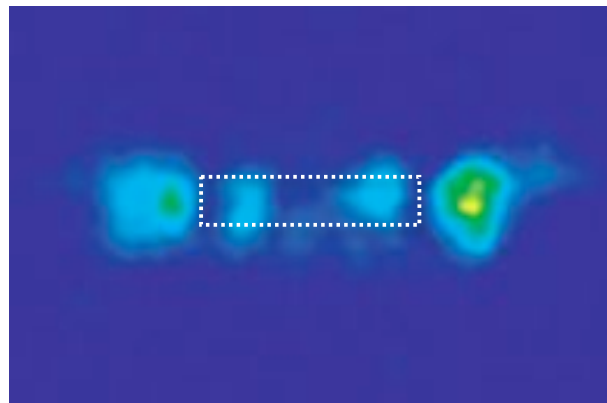


図 3. 単一金ナノヴォイドの近接場二光子励起像。励起波長: 810 nm。破線は、ヴォイドの概形 ( $450 \text{ nm}^l \times 100 \text{ nm}^w \times 30 \text{ nm}^t$ )。

## Plasmon Coupling and Coherent Acoustic Phonon Dynamics of Periodic Gold Pair Nanocuboids by Near-IR Laser Spectroscopy

(関学理工\*, 北大電子研\*\*) ○王莉\*, 西島喜明\*\*, 上野貢生\*\*, 三澤弘明\*\*, 玉井尚登\*

**Introduction** Surface plasmon resonance (SPR) bands of assembled metal nanostructures are shifted by near- and far-field interaction of dipole couplings, as compared with the same sized single. The assembled metal nanoarrays prepared by nano-lithographic methods are helpful to provide the quantitative information between the SPR shift and the configuration [1]. In the present study, we prepared 2D gold nanocuboid arrays with electron beam lithography (EBL) method and examined the effect of plasmon coupling on the coherent acoustic phonon with near-IR transient absorption (TA) spectroscopy. The TA experimental results were discussed on the basis of finite-different time-domain (FDTD) simulation.

**Experiments** Two types of gold pair nanocuboid (size:  $150 \times 150 \times 20 \text{ nm}^3$ ) arrays were prepared by the EBL method. One was designed for near-field coupling effect with the constant separation and seven different nanogaps of 0, 1.8, 3.5, 5.3, 7.1, 8.8 and 10.6 nm. For the first type, two groups were included and named as S400nm and S600nm according to their constant separations. The other was designed for far-field interaction effect with the constant nanogap and seven different separations from 400 nm to 700 nm with 50-nm increasing interval. For the second type, three groups were included and named as G0nm, G5nm and G10nm according to their constant nanogaps. The scheme is shown in the inset of Fig. 1 and  $\pm 45^\circ$  represents the polarization direction of the detection pulses.

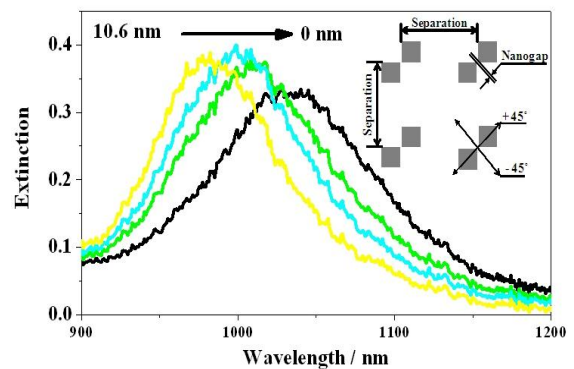


Fig. 1. SPR bands of the gold nanocuboid arrays with various nanogaps from 10.6 nm to 0 nm and the representative scheme of the arrays in the inset.

**Results and discussion** The SPR bands in Fig. 1 show a remarkable red-shift from 975 nm to 1050 nm with the decrease of the nanogap from 10.6 nm to 0 nm. With ultrafast excitation, coherent acoustic phonon vibration combined with thermal relaxation can be detected, which follows after electron-electron scattering and electron-phonon coupling processes. The

coherent acoustic phonon vibration presents a bleaching oscillation around the SPR band. In Fig. 2 the oscillation of bleaching peaks of the gold nanocuboid arrays shows a similar behavior irrespective of the nanogap from 10.6 nm to 0 nm. This kind of oscillation of bleaching peaks for all the arrays were fitted with three-component damped cosine functions and the three periods. Two symmetric breathing modes of coherent acoustic phonon were mainly detected for the gold nanocuboids with the displacements from edge to edge and from tip to tip. The corresponding oscillation periods for the two modes are around 84 and 114 ps which are very similar with the theoretical values 93 and 131 ps ( $T = 2d/c_L$ ,  $d$  is the length and  $c_L$  is the longitudinal sound velocity in the metal nanostructures). The third oscillation period (46 ps) was assigned to the second harmonic of the edge-to-edge breathing modes. Fig. 3 presents the oscillation amplitudes of the bleaching peaks with the variation of the nanogaps and an exponential relationship was observed. A similar relationship between the spectral shift and the structural deformation of the pair was observed by the simulation with FDTD method as shown in the inset, which was assigned to the nanogap sensitivity for the same structural deformation.

The TA experimental results revealed that the oscillation periods of coherent acoustic phonon vibration were not influenced by the different nanogaps and separations, even though SPR bands were shifted due to the near- and far-field dipole couplings. Moreover, the oscillation amplitude of coherent acoustic phonon vibration was exponentially decayed with the increase of nanogap while the damping was not much influenced.

[1]. L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, N. Tamai, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 053116.

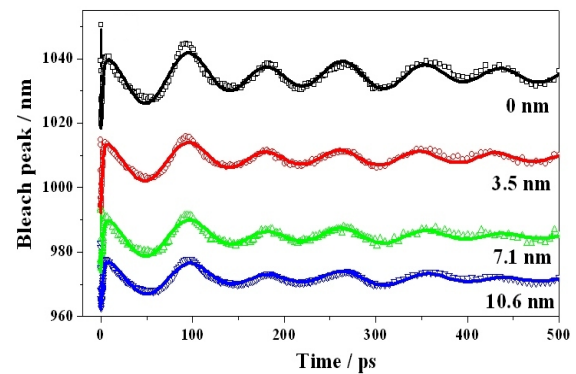


Fig. 2. The oscillation of bleaching peaks for the corresponding arrays with the decrease of the nanogap from 10.6 nm to 0 nm.

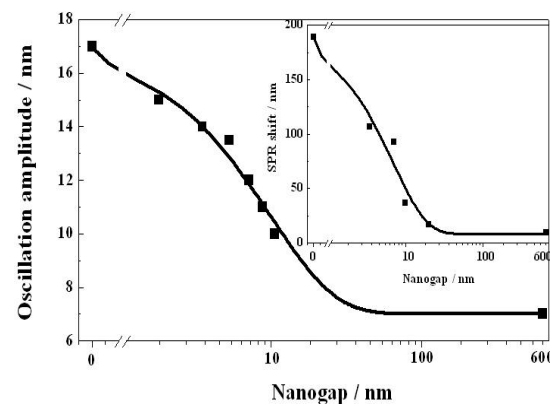


Fig. 3. The oscillation amplitudes of the bleaching peaks for the gold nanocuboid arrays S600nm. The SPR shift corresponding to  $\pm 1$  nm size change on the tips and edge centers by FDTD simulation in the inset.



## 時間分解質量分析法の開発による脱離過程の観測と機構研究

(首都大院理工) 峰岸佑樹, 森本大輔, ○藤野竜也, 松本淳, 伊永隆史, 城丸春夫, 橋本健朗

【序】生体関連物質に代表される難揮発性分子の検出法として、マトリクス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析法がある。MALDI法は有機化学や生物化学分野における物質同定において有用であるだけでなく、生物関連試料を壊さず気相中に生成させて分光等の基礎研究を行う上でも極めて重要な手法である。MALDI法にはイオン化と脱離といった重要なプロセスがあり、イオン化に関しては、(1)マトリクス分子の多光子イオン化が重要とする Ehring らによる光化学イオン化モデル、(2)エレクトロスプレーイオン化法と同様の過程でイオン化が行われるとする Karas らによるクラスターイオン化モデル、(3)マトリクスと試料の混合の過程でプロトンが移動した錯体が形成されるとする Chang らによる偽プロトン移動モデルなどが提案されている<sup>1)</sup>。これらによりイオン化に関する理解が深まったが、一般的な測定では用いられない特別な条件下でのモデルであったり、マスペクトルだけをもとに議論を構築したモデルであることなどから、分子科学的な考察が不十分であることが否めない。一方、脱離過程に関しては特定のモデルは無く、照射レーザーによって蓄えられた熱による膨張や揮発といったイメージが一般に認識されているにとどまっている。今回我々は、脱離過程の実時間計測ならびに脱離プロセスのメカニズムを明らかにするために、フェムト秒の時間分解能を持つ質量分析法を新たに開発した。さらにテトラセン混合アントラセン結晶をMALDI法のモデル分子として利用することにより、テトラセンイオンの脱離過程に関する議論を行った。

【実験】テトラセン混合アントラセン結晶は、ベンゼン混合溶液からの再結晶として得られた。アントラセンとテトラセンのモル比は100:1または50:1のものを使用した。光源としては再生増幅されたTi:sapphireレーザーを用い、ポンプ光として、第二高調波の400nm、プローブ光として第三高調波の266nmを使用した。開発した時間分解型質量分析装置の時間分解能は、アゾベンゼンのS<sub>2</sub>←S<sub>1</sub>吸収を観測することにより、440fsと決定された。またアップコンバージョン顕微鏡<sup>2)</sup>を用いて、混合結晶からの時間分解蛍光を観測した。励起波長は400nmで、検出は470nm(アントラセン蛍光)と500nm(テトラセン蛍光)で行った(図1)。テトラセン混合アントラセン結晶はアントラセンからテトラセン分子へのエネルギー移動が起きる系として広く知られており、図1の結果から、アントラセン分子からテトラセン分子へのエネルギー移動が10ps以内で起きることがわかる。400nmの光励起において、テトラセン蛍光が励起光照射直後では観測されず、時間をおいて立ち上がることから、400nmにおける光励起に際して電子励

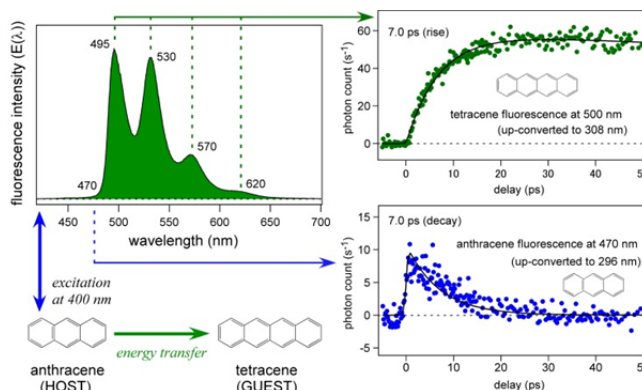


図1. テトラセン混合アントラセン結晶からの定常蛍光及び時間分解蛍光

起されるのはアントラセン分子であり、続いてテトラセン分子が、アントラセンから励起エネルギーを受け取るということが理解できる。この系を質量分子測定に応用した。400nm のポンプ（励起）光によって  $S_1$  状態に励起されたアントラセンは約 10ps 程度の時間を経て、テトラセン分子に励起エネルギーを受け渡し  $S_1$  状態のテトラセン分子を生成させる。その後、266nm プローブ光によって  $S_1$  状態に励起されたテトラセン分子をイオン化させ、TOF リフレクトロン型質量分析装置によって観測した。

【結果と考察】図 2 に時間分解質量スペクトルを示した。テトラセンイオンのピーク面積を時間とともにプロットすることで、テトラセンイオンが約 95ps の時定数で立ち上がることが分かった。時間分解蛍光の結果からポンプ光照射後 10ps 程度の後であれば、テトラセンはプローブ光により直ちにイオン化されることがわかる。従って、マススペクトル上でのテトラセンイオンの遅い立ち上がりはテトラセンイオンの脱離ダイナミクスを示していると考えた。つまりテトラセンはアントラセン結晶中でイオン化され十分時間が経った後、結晶から脱離することが分かった。脱離ダイナミクスにお

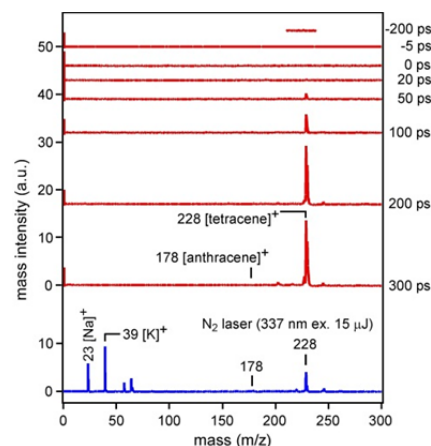


図 2. 時間分解質量スペクトル

けるポンプ光及びプローブ光の強度依存性から過去の文献を参考に 3)、以下の脱離ダイナミクスが理解された。(1)再生増幅されたポンプ光によりアントラセンの励起子が多数生成する。(2)テトラセンへ励起エネルギーを渡さないアントラセンは、励起子の対消滅により  $S_0$  及び  $S_n$  状態のアントラセンを生成する。(3)  $S_n$  状態の速い励起寿命により、ほぼ等エネルギー的に電子基底状態の高振動励起状態へ遷移する。(4)電子基底状態に作られた振動余剰エネルギーが脱離に関する振動モードを励起するまでの時間が約 95ps である。表面における OH 伸縮振動の振動緩和の研究では、低い振動モードに緩和するまでの時間が約 100ps であることが報告されており 4)、本研究で観測された時定数とほぼ一致する。さらに各種ポンプ光強度で遅延時間 100ps の時に観測されたテトラセンイオンのピーク幅を比較すると、ポンプ光強度が強いほど、ピーク幅が広がっていることが分かった。マススペクトルにおけるピーク幅は TOF の時間であり、脱離種の運動エネルギーのばらつきを反映している。つまり高強度のポンプ光で励起した場合には、テトラセンイオンの運動エネルギーが幅を持っていることを示している。脱離過程に系の温度上昇が必須である場合には、ポンプ光強度が脱離を起こすための強度以上に十分であれば、マススペクトルのピーク幅はほぼ一定と考えられる。本測定のように、ポンプ光強度が大きくなるにつれてピーク幅が観測されたということは、脱離に系の温度上昇は必ずしも必要でなく、脱離に関するモードの振動励起が重要であるということを示している。

【参考文献】 1) Ehring, H.; Karas, M.; Hillenkamp, F. *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 427., Karas, M.; Glückmann, M.; Schafer, J. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1., Chang, W. C.; Huang, L. C. L.; Wang, Y.-S.; Peng, W.-P.; Chang, H. C.; Hsu, N. Y.; Yang, W. B.; Chen, C. H. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *582*, 1. 2) Fujino, T.; Tahara, T. *Appl. Phys. B* **2004**, *79*, 145. 3) Hosokawa, Y.; Yashiro, M.; Asahi, T.; Masuhara, H.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *142*, 197 4) Heilweil, E. J.; Casassa M.P.; Cavanagh R.R.; Stephenson J.C. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5216.

## マトリックス中に生成した励起原子集団による放射過程の研究(2)

(近畿大院総合理工<sup>1</sup>・岡山大院自然<sup>2</sup>・岡山大極限量子研<sup>3</sup>)○若林知成<sup>1</sup>、富岡万貴子<sup>1</sup>、山口琢也<sup>2</sup>、中野逸夫<sup>2</sup>、吉村太彦<sup>2</sup>、笹尾 登<sup>3</sup>

【序】同一のエネルギー準位をもつ原子集団において励起状態にある多数の原子からの放射がコヒーレントに時間発展する場合、放射レートの時間プロファイルに尖頭的な強度増加の特徴が現われることが知られている[1]。超放射と呼ばれるこの現象は、液体ヘリウム温度に冷却した KCl 結晶中に含まれる  $O_2^-$  の電子遷移など[2]、電気双極子遷移に基づく 1 光子過程について確認されている。本研究では、原子過程を利用したニュートリノペア放出の検出に関連して[3]、原子の準安定状態からの 2 光子超放射についてその原理的検証を行っている。

低温マトリックス分離分光法は、高い反応性をもつ原子を高密度に捕捉することが可能であることから、超放射に特徴的な放射強度の励起原子数依存性  $\propto N^2$  を確認するうえで有利な実験系であると考えられる。今回はビスマスを例に、ネオンマトリックス中における原子の光学遷移とそれに関連する励起状態の性質について調べたので報告する。

【実験方法】真空中で約 600°C に加熱したルツボから気化したビスマス原子をビームとして切り出し、四重極質量分析計でビーム強度をモニタしながら、約 3 K に冷却したサファイア基板上にネオンガスとともに吹き付けた。生成した厚さ 1 mm 前後の固体マトリックス試料に、波長可変ナノ秒色素レーザーの 2 倍波または基本波を照射し、90° 方向に散乱される光をレンズ系により石英ファイバーの先端に集光し、分光器へと導いた。焦点距離 30 cm の回折格子分光器を用いて波長分散させた後、発光スペクトルの測定には冷却 CCD アレイ検出器を、発光の時間プロファイルの測定には光電子増倍管を用いて発光の検出を行った。

【結果と考察】図 1 に今回測定した 258 nm 励起によるネオンマトリックス中の Bi 原子の発光スペクトルをこれまでに報告されている気相の Bi 原子のエネルギー準位図とともに示す。

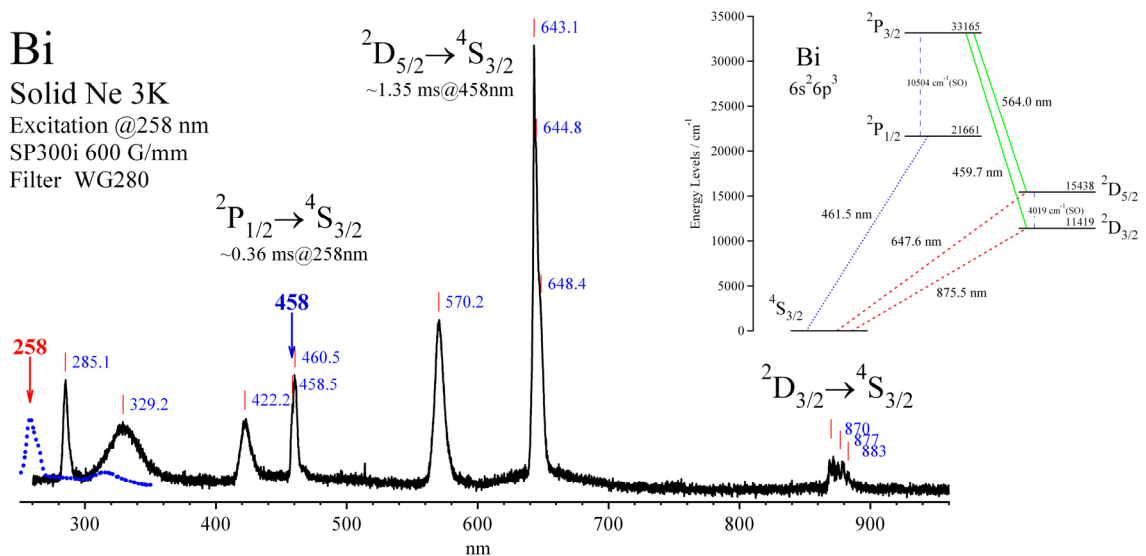


図 1. ネオンマトリックス中のビスマス原子の発光スペクトル (励起波長 258 nm) .

基底状態  $^4S_{3/2}$  と同じ電子配置  $(6s)^2(6p)^3$  から生じる 4 つの励起状態のうちの 3 つ  $^2P_{1/2}$ ,  $^2D_{5/2}$ ,  $^2D_{3/2}$  それぞれから基底状態への遷移が観測された。

次に励起波長を 458 nm に変えて、 $^2P_{1/2} \leftarrow ^4S_{3/2}$  遷移を励起した際の発光スペクトルを測定した。図 2 に示すように、645 nm の発光スペクトル  $^2D_{5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  は 3 つの成分で構成される。励起波長を 458 nm 前後で掃引して 3 つの発光成分の面積強度を励起波長に対してプロットしたところ、それぞれ異なる励起スペクトルを示した。紫外励起で得られた発光スペクトル  $^2P_{1/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  と比較すると  $100 \text{ cm}^{-1}$  程度のストークスシフトがあることがわかる。

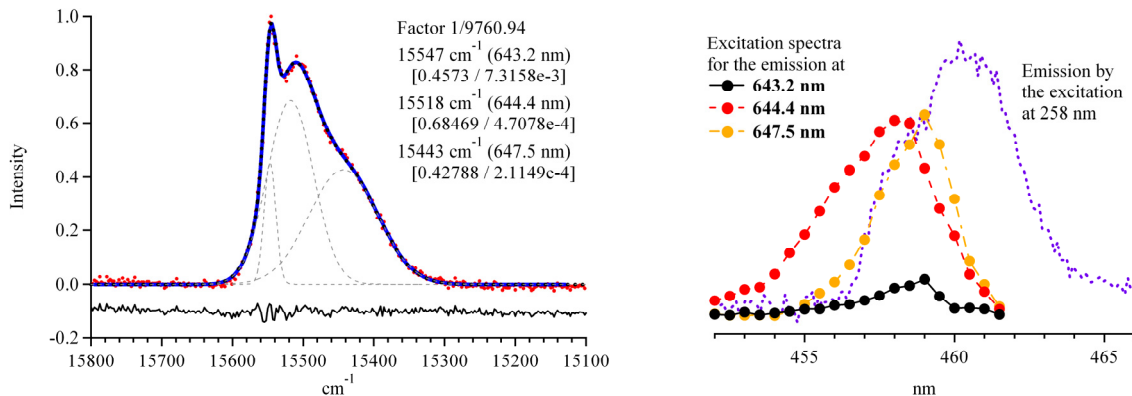


図 2. 励起波長 458 nm におけるビスマス原子の発光スペクトル（左）および励起スペクトル（右）。

光励起に続く  $^2D_{5/2}$  状態のポピュレーションの時間変化を調べるため、励起波長を 458.5 nm に固定して 645 nm の発光の時間プロファイルを測定した。図 3 に示すように、発光強度は 0.12 ms の上昇の後、1.35 ms の寿命で減衰した。前者は  $^2P_{1/2}$  状態への直接励起の後、 $^2D_{5/2}$  状態への移行に時間がかかることを意味する。今回観測された指数関数型の減衰は発光過程がコヒーレンスのない単独原子の自然放出によるものであることを示している。

本実験において、励起状態の Bi 原子をネオンマトリックス中にミリ秒程度保持できることが明らかになった。今後は基底状態および励起原子の数密度の評価を進めるとともに、自発放出のなだれ現象を引き起こすための実験手法の開発を検討する。

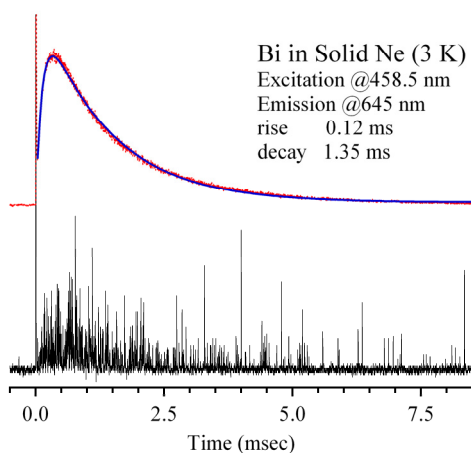


図 3. Bi/Ne(3 K)の発光の時間プロファイル。下は単一パルス励起光による信号、上はその積算およびフィッティング関数。

#### <参考文献>

- [1] R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
- [2] R. Florian, L. O. Schwan, D. Schmid, *Phys. Rev A* **29**, 2709 (1984).
- [3] M. Yoshimura, *Phys. Rev. D* **75**, 113007 (2007).



## 4B17

### シクロデキストリン包接による芳香族ゲスト分子の電子位相緩和の抑制

(北大院工<sup>1</sup>・北大院総化<sup>2</sup>・北大院情報<sup>3</sup>・北大院歯<sup>4</sup>)

○吉住祐規<sup>2</sup>、佐野めぐみ<sup>1</sup>、小林宏寿<sup>1</sup>、宮川直之<sup>1</sup>、木場隆之<sup>3</sup>、阿部薫明<sup>4</sup>、佐藤信一郎<sup>1</sup>

【序】 近年レーザー光のコヒーレントな性質(可干渉性)を用いることで、分子の量子状態を直接制御する技術が注目されている<sup>[1]</sup>。しかし、このような量子制御技術の実用化には、外界(溶媒、溶質)との相互作用によってコヒーレンスが失われていく過程(位相緩和)の抑制が必要不可欠である。位相緩和過程の抑制は電子スペクトルの先鋭化度合から見積もることができる<sup>[2]</sup>。当研究室では、一般的な化学反応が進行する室温、溶液中における位相緩和過程の抑制を目的とし、シクロデキストリン(CD)包接錯体を用いた研究を行ってきた<sup>[3]</sup>。今回、CD:ゲスト分子(G)=2:1 錯体の位相緩和抑制に対する有効性を確認するため、9,10-ジメチルアントラセン(DMA)、9,10-ジクロロアントラセン(DCA)をゲスト分子とし、 $\beta$ -CD、tri-methyl- $\beta$ -CD(TMB)による包接錯体の蛍光スペクトル線幅を比較した。また、CD包接による位相緩和抑制の効果をさらに高めることを目的とし、ペリレン $\gamma$ -CD 錯体に対して、アルコールおよびケトンスペーサー分子として添加した。これらのスペーサー分子が、CDキャビティ内に入り込んだ水分子(溶媒)を置換することによる位相緩和時間の延長を試みた。

【実験】 DMAのEtOH溶液を調製し、濃度過剰なCD水溶液に混合することでDMA/ $\beta$ -CD錯体を調製した。同様にDCA/ $\beta$ -CD、DMA/TMB、DCA/TMB包接錯体を調製し、それぞれの蛍光、蛍光励起スペクトルを測定した。また、ペリレン $\gamma$ -CD水溶液にMeOH~1-Octanolまでの直鎖アルコールおよび、Acetone, 3-Butanone~3-Octanoneまでの直鎖ケトン、他数種をそれぞれ少量ずつ加え、蛍光、蛍光励起スペクトルを測定した。

【結果と考察】  $\beta$ -CD および TMB とアントラセン誘導体の包接錯体の蛍光、蛍光励起スペクトルのCD濃度依存性の解析から、ホスト分子に $\beta$ -CDを用いた場合にCD:G=2:1錯体が形成され、一方TMBを用いた場合にCD:G=1:1錯体が形成されることがわかった。これによりCDの樽型二量体が形成される駆動力は、CDの大環上に存在するヒドロキシル基同士の水素結合であると考えられる。また、それぞれの錯体の0-0振動バンドの線幅とストークスシフトを比較すると、 $\beta$ -CDでの包接(CD

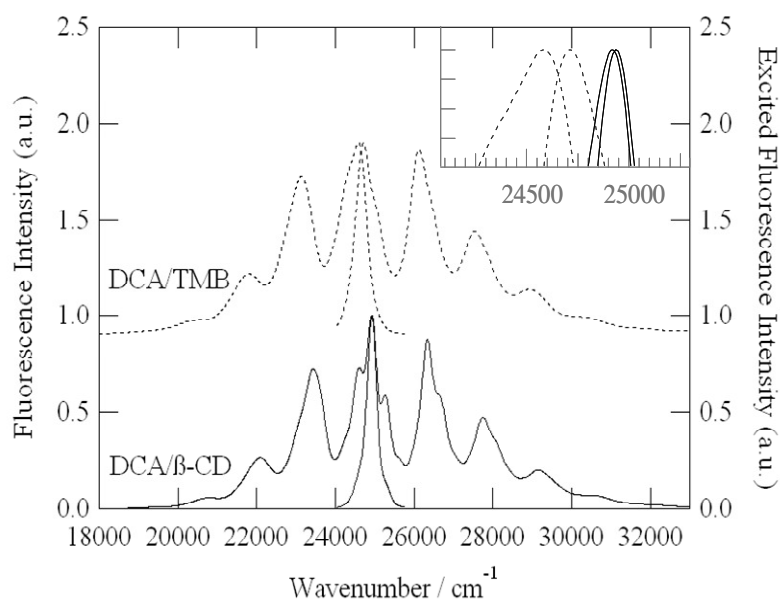


Figure 1. Fluorescence and Fluorescence-excited spectra of the DCA /  $\beta$ -CD and DCA / TMB complexes. The inset shows expanded spectra around 0-0 region.

: G = 2:1)の方が、TMB での包接 (CD:G = 1:1)よりも溶媒との相互作用が減少され、位相緩和の抑制に有効であることがわかった。(Figure 1, Table 1)

また、ペリレン/ $\gamma$ -CD 錯体に対して、スペーサー分子を添加した際に蛍光スペクトルが著しく

先鋭化することがわかった。(Figure 2) これはスペーサー分子が CD キャビティ内の水分子を追い出したことで、ゲスト分子近接で起こる水分子の振動や溶媒和が取り除かれたためであると思われる。蛍光滴定により、スペクトル先鋭化に最適なスペーサー分子濃度を決定し、Voigt 関数によるバンドフィッティングにより均一幅と不均一幅に分離した。Figure 3 に均一幅の炭素鎖長依存性を示す。炭素鎖長が短い領域ではアルコールの方が、先鋭化が大きく位相緩和抑制に有効である。炭素鎖長が伸びるにつれケトンの方にやや優位性が現れる結果となった。この結果は、CD キャビティ内での、ヒドロキシル基とカルボニル基の振動ゆらぎの大小に起因しているものと考えている。いずれにしても位相緩和を目的とする CD 包接の際に少量のスペーサー分子を加えることで位相緩和の延長が可能であることがわかった。スペクトル線幅を位相緩和時間に換算すると、スペーサー分子を添加しない場合では 33 fs であったが、最も先鋭化が見られた 3-hexanone の場合で 54 fs となった。

Table 1. Full width at half maximum and stokes shift of each complexes.

complex	$r_v / \text{cm}^{-1}$	$r_l / \text{cm}^{-1}$	$r_g / \text{cm}^{-1}$	stokes shift / $\text{cm}^{-1}$
DCA/ $\beta$ -CD	286	207	151	15
DCA/TMB	390	282	206	43
DMA/ $\beta$ -CD	301	217	159	85
DMA/TMB	459	331	242	226

$\gamma_v$ : Voigt  $\gamma_l$ : Lorentzian  $\gamma_g$ : Gaussian

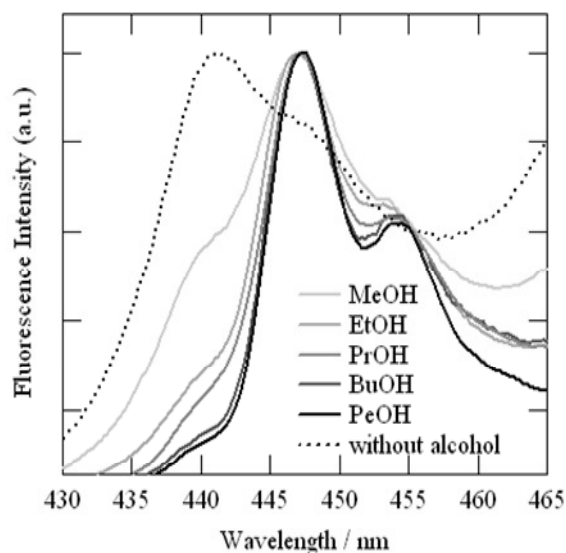


Figure 2. Fluorescence spectra of perylene /  $\gamma$ -CD complex in the presence of alcohol.

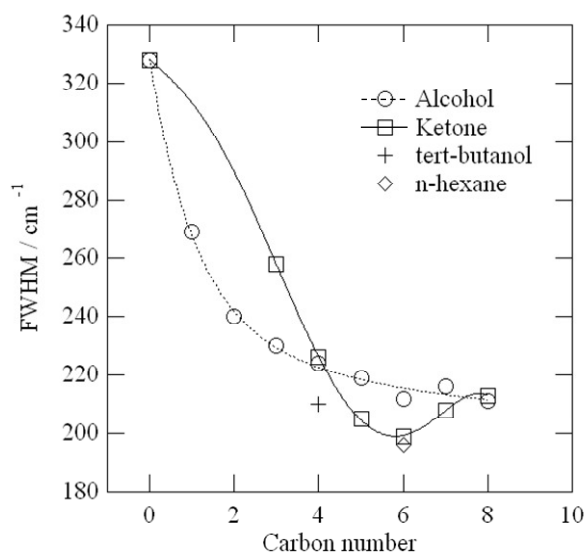


Figure 3. Full width at half maximum of 0-0' transition band for the fluorescence spectra of the perylene /  $\gamma$ -CD complex in the presence of each alcohol or ketone.

#### 【参考文献】

1. S. Sato, Y. Nishimura, Y. Sakata, I. Yamazaki, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10019-10025 (2003).
2. T. Kiba, T. Kasajima, Y. Nishimura, S. Sato, *ChemPhysChem*, **9**, 241-244 (2008).
3. S. Sato, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 1158-1162 (2007).

## 励起子ダイナミクスのナノイメージング：共役系高分子を用いた研究

(東工大院理工) ○羽瀨聡史, バッハマーティン

共役系高分子 (CPs) は光電子材料、高感度センサーとしての応用が図られるなど、種々の利用法が考案されている。単一の発色団を持つ分子と異なり、CPs はほぼ独立した多数の発色団が連結した構造を取っているため、発色団の間の相互作用がその分光学的特性を決定する主要な因子となっている。単一分子計測法を用いたこれまでの研究によって、CPs の励起状態はフェルスター型の励起子移動を通して低エネルギーサイトへと局在化することが示されている。また、励起子移動の効率や分子鎖の構造及びコンフォメーションに大きく依存していることも指摘されている。このような励起子移動過程のナノスケールでの解明とその制御は CPs の応用を検討する上で必須である。しかしながら、ナノスケールでの励起子移動の空間分布を光学的に直接捉えることは、光学測定空間分解能に制限されるため非常に困難であった。

そこで本研究では、超解像蛍光顕微鏡法を適用することによって、CPs 単一分子鎖内での発光サイトの空間分布を測定し、これを基に分子鎖内励起子移動についての検討を行った。

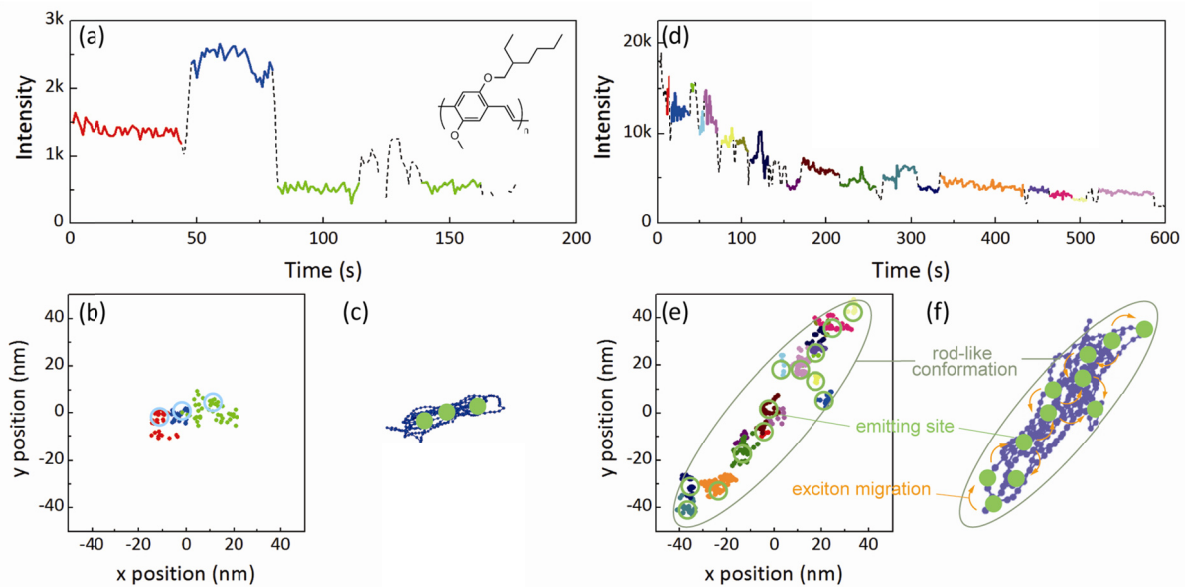


Figure 1. Analysis of the emitting sites within single MEH-PPV molecules. Fluorescence intensity trajectories of single chains at the molecular weights of (a) 215 k and (d) 1440 k. Inset shows the chemical structure of MEH-PPV. (b, e) Centroid positions obtained from the molecules depicted in (a) and (d), respectively. (c, f) Computer simulated conformations of single chains.

分子量の異なる 3 種類 ( $M_w = 215 \text{ k}$ ,  $541 \text{ k}$ , and  $1440 \text{ k}$ ) の poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV, Fig. 1a inset) をシクロオレフィンポリマー (Zeonex) 薄膜中に固定しサンプルとした。488 nm の励起光を用いサンプルからの蛍光は EM-CCD カメラで測定した。

単一 MEH-PPV 分子からの蛍光は段階的な強度変化を示し (Fig. 1a, 1d)、これは分子鎖内での励起子移動の結果非常に少ない発光サイトに励起エネルギーが捕集されていることを示している。これらの分子から得られた蛍光イメージの画像解析から [1]、各々の分子鎖内での発光サイトの空間分布を求めた (Fig. 1b, 1e) [2]。これらの結果は、発光サイトが分子鎖中において約 10 nm 間隔にほぼ均等に分布していることを明確に示している。また、発光サイトの空間分布は分子量にはほとんど依存しないこともこれらの結果は示している。発光サイトの位置は時間変化を示し、その空間的移動距離はほとんどの場合 5–20 nm の範囲となった。この結果は、これまでの研究から想定されていた励起子移動距離と矛盾しない。一方、わずかではあるが 60 nm を超える発光サイトの空間的位置変化も観測された。このような長距離の励起子移動はこれまで想定されておらず、この結果は CPs 分子鎖内での励起子移動のメカニズムを再考する必要があることを示している。単一分子鎖内での励起子移動のメカニズムに関しては、Figure 2 に示す 2 つのモデルを用いて議論する予定である。

発光サイトの全体的空間分布 (Fig. 1b, 1e) は分子鎖のコンフォメーションに対応しており、これらの結果は Zeonex 薄膜中において MEH-PPV 分子鎖がロッド状の構造を取っていることを示している。この構造は、コンピューターシミュレーションによって見積もられた分子鎖構造 (Fig. 1c, 1f) と良い一致を示している。

本研究では、これまで困難であったナノスケールでの光物理過程の直接計測を超解像蛍光顕微鏡法を用いることによって可能とし、この手法がナノスケールの高分子材料の構造と光物理特性の研究において非常に有用であることを証明した。

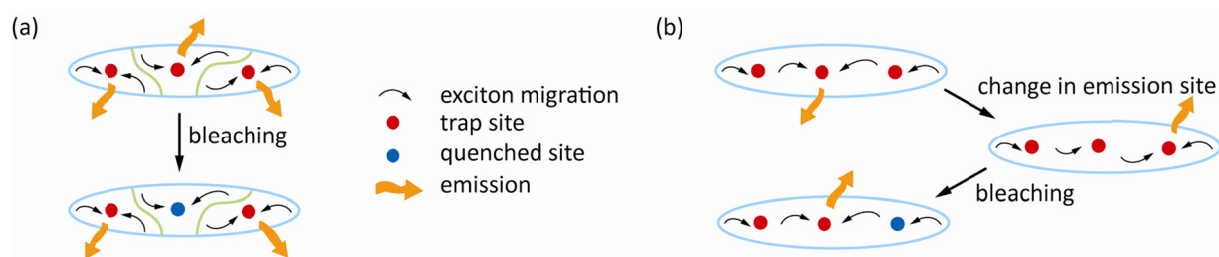


Figure 2. Schematic illustrations of two models of excited state photophysics occurring within single MEH-PPV molecules. (a) domain limited exciton migration model. (b) chain-size limited exciton migration model.

## References

- [1] Habuchi, S.; Onda, S.; Vacha, M. *Chem. Commun.* **2009**, 4868-4870.
- [2] Habuchi, S.; Onda, S.; Vacha, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6970-6976.



## 2 波長蛍光Dip分光法を用いた超解像顕微鏡法

— 3次元空間分析機能に関する実験的検証—

(JST「さきがけ：生命現象と計測分析」、オリンパス (株)\*)

○池滝 慶記

【序】 2波長蛍光 Dip 分光法と波面制御光学の技術融合は、回折限界を上回る分解能をもつ空間計測法を提供する（超解像顕微鏡法）。本分光法では、第1のレーザー光（ポンプ光）で色素分子を  $S_1$  に励起した後、第2のレーザー光（イレース光）で  $S_1$  分子のポピュレーションを減少させさせ、蛍光を抑制する（蛍光抑制効果）。イレース光により  $S_n \leftarrow S_1$  遷移過程を誘起した場合、 $S_n$ からは様々な無輻射過程が開けるため  $S_1$ からの蛍光は抑制される(図2)。例えば、イレース光を中空状のラゲール・ガウシアンビームに波面整形し、ポンプ光と共に色素染色した試料上に集光すれば蛍光抑制効果が起こり、回折限界より微細な蛍光スポットが得られる[1]。我々は、この超解像顕微鏡法が少なくとも 100nm 以上の空間分解能を有することを確認した[1]。しかし、3次元的にはラゲール・ガウシアンビームは「マカロニ」状の形状を持つために、光軸方向では蛍光抑制効果が発現しないので縦分解能は全く向上しない。ところが、例えば、ビーム中央部（内輪部）とその外側の輪帯領域（外輪部）で位相差が $\lambda/2$ （位相角 $\pi$ ）ジャンプする様なビーム波面（輪帯位相変調型ビーム）は、このビームは焦点において電場強度が相殺し、しかも、焦点面の前後で強い集光ピークをもつ。すなわち、焦点において3次元的に光の当たらない微小領域（ダークホール）を有するイレース光が生成できる。これを用いることで、3次元的に蛍光スポットの収縮が起こり、超解像機能を3次元的に拡大できる（図2）。本研究では、この超解像顕微鏡における空間分析機能を実験的に検証した。

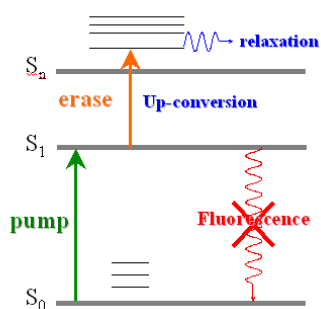


図1 超解像顕微鏡

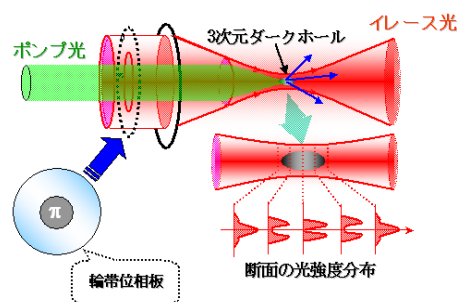


図2 輪帯位相変調型ビームと集光光学系の空間的位置関係

【実験】 評価実験では、Nd:YAG レーザーの2倍波(532nm)をポンプ光とし、同ポンプで励起した Kr レーザーより発振した波長：647 nm の光をイレース光とした。イレース光の中央部分だけを位相反転させる2波長対応の輪帯位相板により空間変調を行い、3次元的な中空構造をもつ様に集光する[2]。これらのビームは同軸に調整され、ナイルレッドを含有する蛍光ビーズを展開したスライドガラス上に顕微鏡対物レンズにより集光される。この顕微鏡対物レンズを搭載したステージとガルバノミラーにより3次元走査することにより、蛍光ビーズの蛍光像を空間計測した。我々は、ポンプ光単独照射の場合とポンプ光・イレース光同時照射の場合の蛍光像を比較することで原理検証を行った。

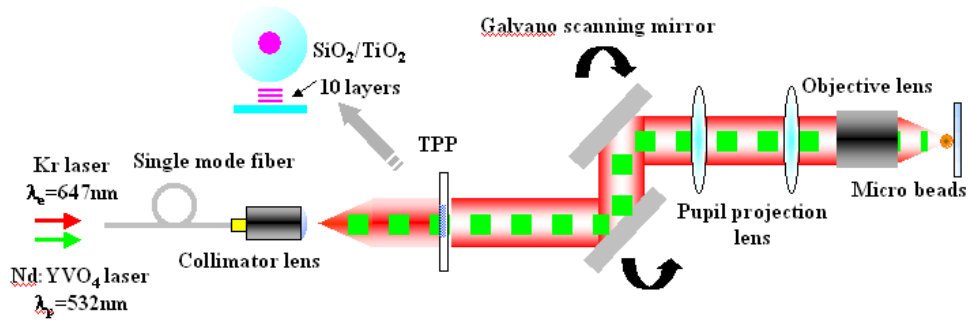
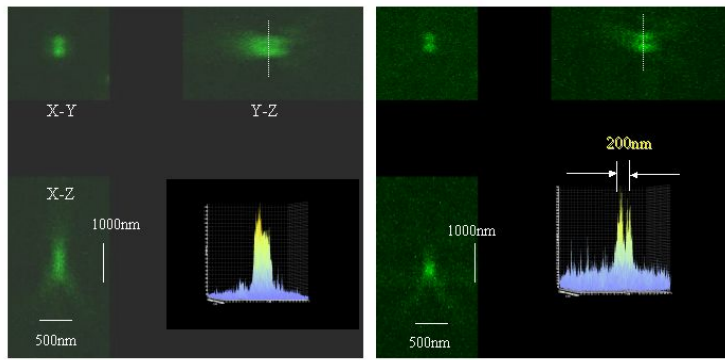


図3 検証実験装置

【結果と考察】図4に、2つの隣接する100 nmφの蛍光ビーズを計測したときの実験結果を示す(図4)。2色の光を同時照射した場合、焦点面内の蛍光像のサイズはポンプ光単独照射の場合と比較すると半分の120nmに縮小し、2点分解能が向上している(図5)。この事実は、蛍光領域が



(a) Normal measurement (b) Super resolution measurement

光の回折限界であるレーザー集光サイズをよりも小さいことを示している。更に、光軸方向にも、蛍光ビーズのサイズが回折限界の1/4の170nmに収縮していることが分かる(図6)。これを空間体積に換算すると約2アトℓとなる。すなわち3次元的に超解像計測が実現できたことを示している。

図4 検証実験装置

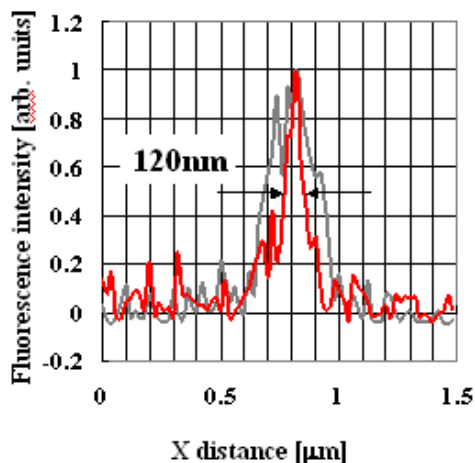


図4 焦点平面内プロファイル

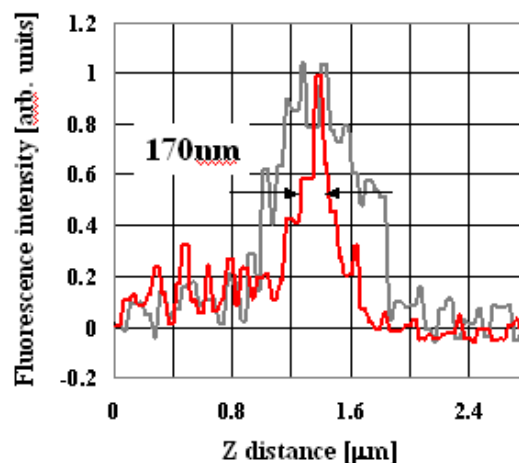


図5 光軸断面方向プロファイル

[1] Y. Iketaki, T. Watanabe, N. Bokor, T. Omatsu, K. Yamamoto, and M. Fujii, Appl. Spectrosc. **61**,6 (2007).  
 [2] T. Watanabe, M. Fujii, T. Watanabe, et al., Rev. Sci. Instrum. **75** (2004) 5131-1  
 [3] Y. Iketaki, APEX, **3** (2010) 085203.