

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：82636

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510163

研究課題名(和文)イオン性液体と液浸対物レンズを用いた新規顕微ユニットの多面的な分光計測への応用

研究課題名(英文)Application of new microscope unit with an ionic liquid and immersion objective to various optical spectroscopic techniques

研究代表者

山田 俊樹 (Yamada, Toshiki)

独立行政法人情報通信研究機構・未来ICT研究所ナノICT研究室・主任研究員

研究者番号：10359101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：不揮発性のイオン性液体を屈折率マッチング媒体として用い、高開口数の液浸対物レンズを高真空中に置く光学配置を用いる新規顕微ユニットを様々な分光計測に応用した。単一分子分光においては、通常の高域照射の下でのデフォーカシングによって、単一分子からの蛍光の双極子放射に関連する単一分子の配向像を高真空中及び高純度窒素中において検出することに成功した。新規顕微ユニットを有する表面プラズモン顕微計測、ラマン散乱顕微計測系も構築した。イオン性液体の特異な物性の起源を理解するために、イオン性液体自体のテラヘルツ分光も行った。

研究成果の概要(英文)：A new microscope unit having an immersion objective with high numerical aperture and a non-volatile ionic liquid as a refractive index matching medium was applied to various optical spectroscopic techniques in high vacuum. We performed orientation imaging of single molecules by defocusing under conventional wide-field illumination and successfully obtained orientation images related to transition dipoles of single molecules in high vacuum and pure nitrogen gas. We also fabricated surface plasmon and Raman measurement systems with the new microscope unit. Furthermore we performed terahertz spectroscopy for ionic liquids in understanding their unique nature.

研究分野：有機材料光物性

キーワード：光学顕微鏡 イオン性液体 単一分子分光 高真空 表面プラズモン ラマン散乱

### 1. 研究開始当初の背景

単一蛍光体からの蛍光を観測する技術は単一分子分光として、ナノテクノロジー・化学・バイオなど様々な分野において用いられてきている。我々はこれまで高効率な時間相関単一光子計数システム及び高効率な蛍光集光系の開発を行い、単一蛍光体(蛍光色素やコロイド量子ドット)の単一分子分光や単一光子光源としての特性評価を行ってきた。特に不揮発性の屈折率マッチング媒体としてのイオン性液体と高開口数の液浸対物レンズからなる新規顕微ユニットを用いることによって、高真空中や周囲ガス環境下において、明るく高分解能な単一分子分光を行うことができる。

### 2. 研究の目的

イオン性液体を不揮発性の屈折率マッチング媒体として用い、高開口数(NA:1.3~1.5)の液浸対物レンズを高真空中( $\sim 10^{-6}$  Torr)に置く光学配置を用いることにより、試料からの蛍光を高効率に集光できる。大気中における計測においては通常イメージンオイルを用いることができるが、揮発性物質を含むため、高真空中においては用いることはできない。本研究では、新規顕微ユニットの様々な分光計測(蛍光検出による単一分子分光、顕微ラマン散乱分光計測、表面プラズモン顕微計測等)への広範な応用を実証していくとともに様々な物質系に適用していく。新規顕微ユニットの一部であるイオン性液体に必要とされる特性はそれぞれの分光計測で異なってくることが予測されるため、この点についても留意しながら研究を進める。

### 3. 研究の方法

#### (1) 新規顕微ユニットの蛍光検出による様々な単一分子分光への応用

高真空・周囲ガス環境下における蛍光検出による単一分子分光では、蛍光寿命、光アンチバンチング、フォトブリーチング特性だけでなく、単一の蛍光体(蛍光色素やコロイド量子ドット)からの、双極子放射に関連した蛍光像の観測や横電場印加による電場変調蛍光計測を行う。

単一分子からの双極子放射に関連した蛍光像の観測は、通常の広域照射の下でわずかにデフォーカシングすることによって可能になる。この像から単一分子の配向に関する情報が得られる。この観測では高開口数と高分解能が必要とされるため、これまで高真空中では行われてきた例はない。新規顕微ユニットの優位性を生かして、双極子放射に関連した蛍光像の観測を行い、それから分子配向に関する情報を得る。電場変調蛍光計測において横電場を印加する際には、電極間隔としては、数 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ のもの準備し、1MV/cm程度の電場を印加しながら高真空中において計測を行う。

#### (2) 新規顕微ユニットを用いた表面プラズモン顕微計測系及びラマン散乱顕微計測系の構築と応用

表面プラズモンを励起するには伝搬光をそのまま照射しただけではだめで、プリズム等を使って試料と金属薄膜の界面に表面プラズモンを励起する。大気中において顕微計測と組み合わせる表面プラズモンを励起するためにはイメージンオイルと液浸対物レンズを用いる。イメージンオイルをイオン性液体に置き換えることにより、高真空中及び周囲環境制御下での表面プラズモン顕微計測が可能になる。蛍光検出による単一分子分光において、イオン性液体に必要とされる物性は、高真空中における不揮発性、低い自家蛍光、屈折率のマッチングであったが、この研究においては低い自家蛍光はあまり必要とされず、屈折率のよりよいマッチングが重要になる。屈折率の微調整のために複数のイオン性液体を混合する。同様に顕微ラマン散乱計測においても、新規顕微ユニットを用いる。これらの計測系の構築と応用に関して研究を進める。

### 4. 研究成果

#### (1) 新規顕微ユニットの蛍光検出による様々な単一分子分光への応用

イオン性液体を不揮発性の屈折率マッチング媒体として用い、高開口数(NA:1.3~1.5)の液浸対物レンズを高真空中( $\sim 10^{-6}$  Torr)に置く光学配置を用いる新規顕微ユニットを蛍光検出による様々な単一分子分光へ応用した。この研究に必要な、自家蛍光が小さく、屈折率のマッチングよい不揮発性のイオン性液体を見出し、そのイオン性液体(ホスホニウム系)を利用することにより、高真空中及び周囲ガス環境中での単一の蛍光体(蛍光色素)に対するデフォーカスによる双極子放射に関連する蛍光像の観測に成功した(図1)。高真空中での単一蛍光色素からの発光は、大気中と比べてフォトブリーチングが抑制され、安定した双極子放射に関連する蛍光像の観測が可能であった。これまで国内外において高真空中での単一の蛍光体の双極子放射に関連した蛍光像の観測はこれまで行われた例はなく、高真空中で、高開口数及び高分解能で測定が可能である新規顕微ユニットの優位性を活用できた。この他、本研究に部分的に関連する単一蛍光体周りの誘電環境の制御を試み、誘電体の周期構造である2次元フォトリソニック結晶を作製し、輻射場の制御を行った。フォトリソニックバンドギャップ中の単一の蛍光色素からの蛍光寿命の長寿命化も確認し、単一蛍光体の輻射場の制御が可能であることを示した。

#### (2) 新規顕微ユニットを用いた表面プラズモン顕微計測系及びラマン散乱顕微計測系の構築と応用

新規顕微ユニットを用いた表面プラズモン顕微計測、ラマン散乱顕微分光、計測系の

構築を行った。それぞれの計測に必要な様々なイオン性液体の特性評価（屈折率マッチング、自家蛍光、不揮発性の度合い）を行い、イオン性液体の選定を行った。イオン性液体以外の屈折率マッチング媒体として、2種のシリコン（シロキサン結合による主骨格をもつ高分子化合物）の混合液により、不揮発性であり、屈折率が1.5でありカバーガラスの屈折率と非常にマッチングが良い、液体を見出した。本研究に関連するイオン性液体自体の物性についても研究を進めた。イオン性液体は難揮発性、高イオン電導性、不燃性、高熱安定性、特異な物質溶解能、広い電位窓、広い液体範囲などの特異な物性を示す液体であるが、その特異な物性の起源を明らかにするために分子間相互作用が関連する周波数領域（テラヘルツ周波数）の振動分光を行った。

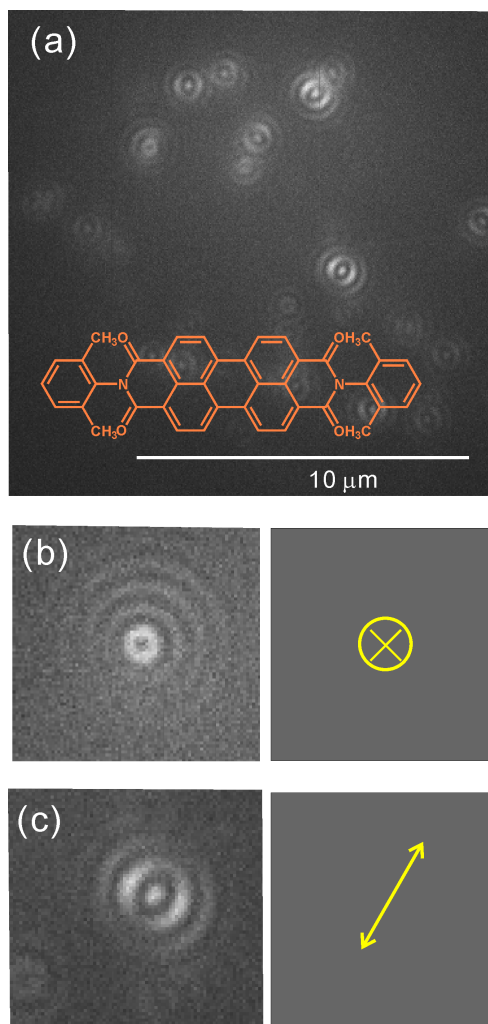


図1 (a)デフォーカシングによる単一蛍光体（PMMA中のペリレンビスイミド分子）の双極子放射に関連する蛍光像の高真空中での観測（単一分子の配向に関する像）(b)拡大図（遷移双極子の方向は紙面垂直方向（右図））(c)拡大図（遷移双極子の方向は面内方向（右図））

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Toshiki Yamada, Yukihiro Tominari, Shukichi Tanaka, Maya Mizuno, Kaori Fukunaga, "Vibration Modes at Terahertz and Infrared Frequencies of Ionic Liquids Consisting of an Imidazolium Cation and a Halogen Anion", *Materials*, 7, 7409-7422 (2014). (査読有)

DOI:10.3390/ma7117409

梶貴博、山田俊樹、上田里永子、井上振一郎、大友明、"単一有機分子の発光制御を実現するナノ光デバイスの創出"、電子情報通信学会技術研究報告、113巻(312号)、7-11頁、2013年。(査読無)

梶貴博、照井通文、山田俊樹、上田里永子、井上振一郎、大友明、"有機・無機ハイブリッドデバイス(単一分子技術)"、情報通信研究機構研究報告、59巻(1号)、22-23頁、2013。(査読無)

<http://www.nict.go.jp/publication/shuppan/kihou-journal/houkoku59-1.html>  
Takahiro Kaji, Toshifumi Terui, Toshiki Yamada, Reiko Ueda, Shin-ichiro Inoue, Akira Otomo, "Organic-Inorganic Hybrid Devices (Single Molecule Technology)", *Journal of the National Institute of Communications Technology*, 60, 29-41 (2013). (査読無)

<http://www.nict.go.jp/publication/shuppan/kihou-journal/journa-vol60no1.html>

Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Reiko Ueda, Akira Otomo, "Development of new microscope unit for single molecule spectroscopy under various ambient conditions", *J. Phys. Conf. Ser.* 417, 012056-1-4 (2013). (査読有)

DOI:10.1088/1742-6596/417/012056

Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Shoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Reiko Ueda, Shin-ichiro Inoue, Akira Otomo, "Controlled Spontaneous Emission of Single Molecules in a Two-Dimensional Photonic Band Gap", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 106-109 (2013). (査読有)

DOI:10.1021/ja3115357

Toshiki Yamada, Akira Otomo, "Orientation Imaging of Single Molecule at Various Ambient Conditions", *IEICE Trans. Electron.*, E96-C, 381-387 (2013). (査読有)

DOI:10.1587/transele.E98.C.143

〔学会発表〕(計10件)

梶貴博、山田俊樹、笠井克幸、井上振一郎、照井通文、田中秀吉、大友明、"ナノフォトニック構造と有機・天然材料を用

いた光デバイス開発”、2014 年電子情報通信学会ソサイエティ大会、2014 年 9 月 24 日、徳島大学常三島キャンパス、徳島県。Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Shoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Rieko Ueda, Shin-ichiro Inoue, Akira Otomo, “Photonic-crystal-based platform controlling spontaneous emission from single molecules”, 26th International Conference on Photochemistry (ICP 2013), 2013 年 7 月 22 日, Leuven, Belgium.

Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Shoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Rieko Ueda, Shin-ichiro Inoue, Akira Otomo, “Photonic-crystal-based platform to control spontaneous emission from single molecules”, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim, and The 18th OptoElectronics and Communications Conference/Photonics in Switching 2013 (CLEO-PR & OECC/PS 2013), 2013 年 7 月 1 日, 国立京都国際会館、京都府。

Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Rieko Ueda, Akira Otomo, “Single molecule spectroscopy for quantum dots and organic molecules under various ambient conditions”, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, 2013 年 6 月 24 日, Jeju island, South Korea.

梶貴博、山田俊樹、伊都将司、宮坂博、上田里永子、井上振一郎、大友明、“単一分子の発光制御を実現する 2 次元フォトニック結晶プラットフォームの開発”、2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 30 日、神奈川工科大学、神奈川県。

梶貴博、山田俊樹、上田里永子、井上振一郎、大友明、“2 次元フォトニックバンドギャップ中の単一分子蛍光挙動の統計的解析”、日本化学会第 93 春季年会 (2013)、2013 年 3 月 23 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、滋賀県。

Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Shoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Reiko Ueda, Shin-ichiro Inoue, Akira Otomo, “Control of spontaneous emission from single molecules in a photonic band gap of a two-dimensional photonic crystal slab”, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 2013 年 3 月 18 日、福岡国際会議場、福岡県。

梶貴博、山田俊樹、伊都将司、宮坂博、上田里永子、井上振一郎、大友明、“2 次元フォトニックバンドギャップによる単一分子の自然放出抑制”、2012 年光化学

討論会、2012 年 9 月 13 日、東京工業大学大岡山キャンパス、東京都。

Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Shoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Reiko Ueda, Shin-ichiro Inoue, Akira Otomo, “Photonic crystals for enhancing fluorescence from single molecules”, The 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2012), 2012 年 12 月 12 日、淡路夢舞台国際会議場、兵庫県。

Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Akira Otomo, “Single molecule spectroscopy under various ambient conditions”, The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2012), 2012 年 6 月 7 日、NTT 武蔵野研究開発センタ、東京都。

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 1 件)  
名称：試料観測方法、光学顕微鏡及び蛍光相関分析装置

発明者：山田俊樹

権利者：(独) 情報通信研究機構

種類：特許

番号：5156608

登録日：2012 年 12 月 14 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 俊樹 (YAMADA TOSHIKI)

独立行政法人情報通信研究機構・未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室・主任研究員

研究者番号：10359101

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：