

# 赤外共鳴ナノアンテナを用いた超高速分光・振動ラダークライミング

## Ultrafast spectroscopy and ladder climbing with infrared-resonant nanoantennas

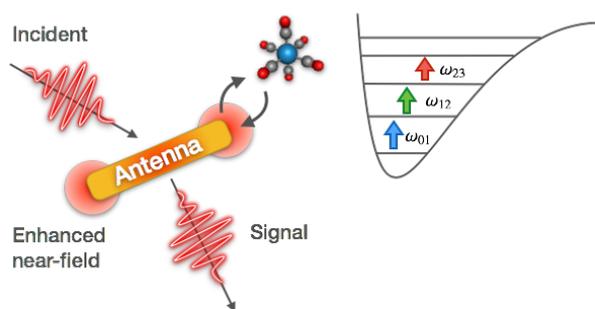
東大生研<sup>1</sup> ○(D1)森近 一貴<sup>1</sup>, 櫻井 敦教<sup>1</sup>, 芦原 聡<sup>1</sup>

IIS, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ○Ikki Morichika<sup>1</sup>, Atsunori Sakurai<sup>1</sup>, Satoshi Ashihara<sup>1</sup>

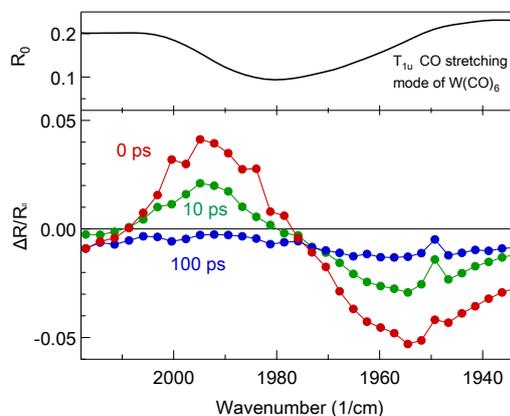
E-mail: m-ikki@iis.u-tokyo.ac.jp

中赤外光(波長 2-25  $\mu\text{m}$ )は分子振動と共鳴する。ポンプ・プローブ分光や二次元分光といった手法により、振動緩和やエネルギー伝達、 $\alpha$ ヘリックスのような高次構造ダイナミクスの実時間観測が可能となる[1]。また、赤外超短パルスで分子の波動関数を能動的に操作することで、化学反応の制御[2]や量子計算への応用[3]などの試みもなされている。我々は、赤外プラズモンと分子振動の共鳴相互作用(ファノ共鳴)を利用した、非線形分光の高感度化およびコヒーレント制御の高効率化を目的とする研究を進めている(図 1)。これらが実現されれば、小型光源による非線形分光や、膜タンパク質などの少量分子の計測、液相分子の化学反応制御が可能になると期待される。

今回我々は、赤外共鳴金ナノロッドアレイ上の  $\text{W}(\text{CO})_6$  分子に対して反射ポンプ・プローブ分光測定を行い、非線形分光の超高感度化が可能であることを実証した。反射 FT-IR および反射ポンプ・プローブスペクトルを図 2 に示す。FTIR スペクトルを見ると、プラズモン共鳴に起因するブロードなスペクトルの中に、 $\text{W}(\text{CO})_6$  分子の  $T_{1u}$  CO 伸縮モード( $1980 \text{ cm}^{-1}$ )が、ファノ共鳴によるディップとして表れている。次に、反射ポンプ・プローブスペクトルを見ると、 $T_{1u}$  モードのブリーチング( $0 \rightarrow 1$  遷移、 $1990 \text{ cm}^{-1}$ )と励起状態吸収( $1 \rightarrow 2$  遷移、 $1950 \text{ cm}^{-1}$ )による反射率変化が観測された。解析式を用いてフィッティングした結果、局所的な非線形信号増強度はおよそ  $10^7$  倍にも達することが分かった。本実験では、 $10 \text{ nJ}$  という低いパルスエネルギーでの計測を達成しており、発振器レベルの小型光源による計測も可能となる。また得られた信号場強度から、「zeptomolar order」の少量分子の計測も可能であると見積もられた。さらに我々は、化学反応制御に向けて、プラズモン増強による高振動準位への励起(振動ラダークライミング)に取り組んでいる。



**Fig. 1** Schematic of antenna-enhanced ultrafast spectroscopy in a vibrational ladder



**Fig. 2** (Upper) Reflection FT-IR spectrum  
(Lower) Transient reflectance change spectra

- [1] E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser *Chem. Rev.* **104**, 1887 (2004).  
 [2] P. Nuernberger et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2470 (2007).  
 [3] R. de Vivie-Riedle et al., *Chem. Rev.* **107**, 5082 (2007).