

## 2B05

### 近接場顕微分光法の高度化

(分子研・総研大) ○井村考平, 岡本裕巳

【序】貴金属微粒子に光励起される局在表面プラズモンは、光電場を狭い空間領域に効率的に閉じ込める。この光電場は、微粒子の高い非線形性の起源と考えられている。光電場の空間分布は、光の波長に比べて小さく、通常の光学手法では可視化できないため、非線形性の起源については未解明である。空間分解能を高めれば、微粒子近傍に局在する光電場やそこに介在するプラズモン波動関数の空間特性を直接観察することが可能となり、微粒子特有の非線形性の本質に迫ることができる。我々はこれまでに、近接場光学顕微鏡の高い空間分解能を利用して、金微粒子とその集合体における光電場の空間分布、或いはプラズモンの波動関数が近接場顕微分光（透過、時間分解、蛍光／ラマンイメージ）によって可視化されることを報告してきた<sup>1, 2, 3)</sup>。本研究では、ナノメートルの空間分解能をもつ非線形分光法として、近接場領域での試料による第二次高調波発生（SHG）や和周波発生（SFG）などによる分光イメージング法を新たに開発し、これを単一金微粒子の非線形計測に適用した。

【実験】金微粒子（サイズ<数 100 nm）は、溶液中に合成し、カバーガラス上にスピコンコートし試料とした。本研究に用いた近接場光学顕微鏡は、開口型ファイバースコープを用いるもので、閉回路ピエゾステージと短パルス光源とを組み合わせ、高い位置再現性と高い時間分解能を達成している<sup>3)</sup>。空間分解能は、数十 nm 程度である。SHG と二光子誘起発光（TPI-PL）の測定にはフェムト秒チタンサファイアレーザー（ $\lambda = 780\text{-}920\text{ nm}$ ）の出力を、また SFG にはチタンサファイアレーザーの出力とフォトニッククリスタルファイバーで発生させた白色光とを励起光として用いた。SFG, TPI-PL, SFG 光強度を検出しながら試料を走査することで、それぞれの発光の励起確率イメージを得た。

【結果及び考察】図 1 (a) に金ナノ微粒子の表面形態像を示す。球形の微粒子（直径 50 nm, 白丸点線）に加えて、棒状やプレート状の微粒子が観測される。図 1 (b)

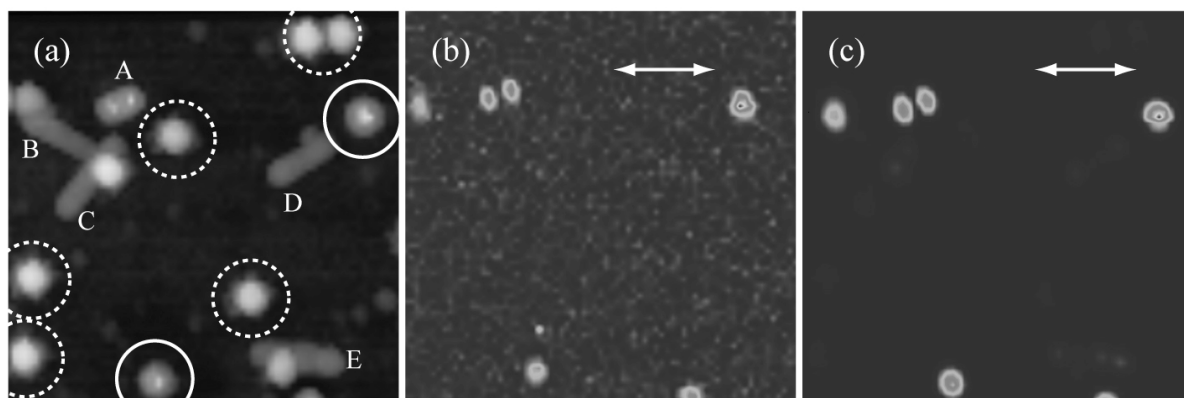


図 1 金微粒子の (a) 表面形態像（白丸破線：球形微粒子，白丸実線：プレート状粒子，A-E：棒状微粒子），(b) SHG 励起像，(c) TPI-PL 励起像。励起波長約 800 nm。矢印：入射偏光方向。走査範囲：3  $\mu\text{m}$   $\times$  3  $\mu\text{m}$ 。

は、表面形態像と同時に測定した SHG の励起確率像（励起波長約 800 nm，検出波長約 400 nm）である。図から、球形の金微粒子では、SHG が励起されないことが、また棒状（記号 A-E）やプレート状（白丸実線）の微粒子では、SHG が効率的に励起されることが分かる。特徴的なのは、棒状の微粒子（A）において、励起確率がロッドの長軸方向に振動することである。振動構造は、計算で求めたロッドの局所電磁状態密度の空間分布によく対応する。このことは観測された像が励起波長に共鳴するプラズモンの波動関数に対応していること、さらには SHG においてプラズモンの励起が本質的であることを示す。図 1（c）は、同一走査領域において測定した TPI-PL の励起像（観測波長約 800 nm，検出波長 450-650 nm）である。図 1（b）同様に、棒状やプレート状の微粒子から強い発光が観測される。このことは、TPI-PL 同様に、プラズモン励起による光電場の増強効果が、SHG において重要であることを示している。

図 2 に、チタンサファイアレーザーの出力（830 nm）とフォトニッククリスタルファイバーで発生させた光（870 nm）とを用いて観測した SHG/SFG の励起像（検出波長 350-450 nm）を示す。図 2（b）では二つのパルス間に十分な遅延をおいており、観測される発光は、共鳴励起された微粒子からの、二つの励起光のいずれかによる SHG に起因する。図 2（c）は、同一の走査領域において、二つの励起光パルスのタイミングを合わせて（遅延時間 0 ps）測定した励起像である。図から、図 2（b）同様、幾つかの微粒子からの発光が観測されると同時に、図 2（b）では観測されない新たな発光（図中白丸）が確認される。これらの微粒子からの発光強度は、二つの励起光パルス間の遅延時間に依存し、時間原点近傍で強く観測される。発光のスペクトル分析から、これらの発光は、二つの励起光の SFG に帰属できる。SFG における微粒子形状依存性やプラズモン共鳴の効果等は、現在検討中である。当日は、近接場顕微分光法のさらに向上させるなる高度化へ向けた取り組みについても発表する。

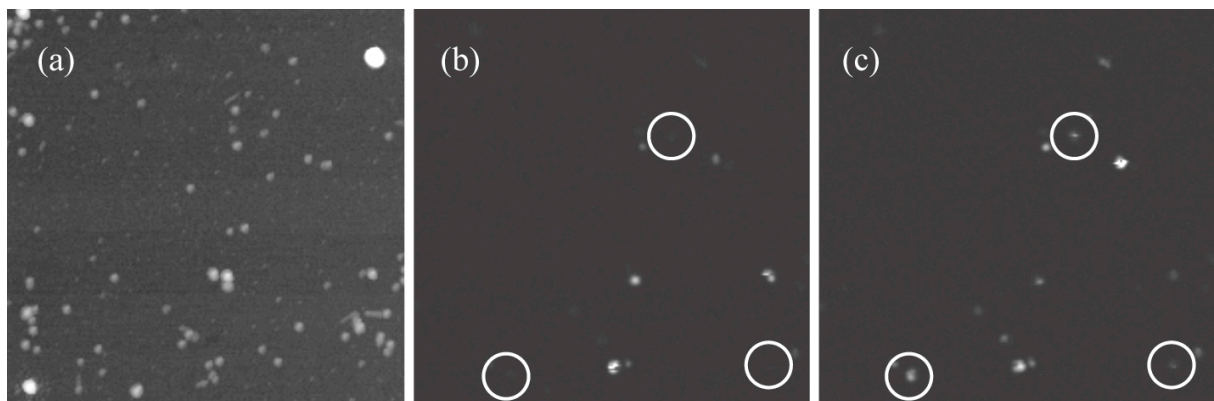


図 2 金微粒子の (a) 表面形態像，(b,c) 830, 870 nm パルス光同時照射による発光の励起像。遅延時間 (b) 60 ps, (c) 0 ps。走査範囲：15  $\mu\text{m}$   $\times$  15  $\mu\text{m}$ 。

#### 【参考文献】

- 1) 井村考平, 分子科学会誌 (Mol. Sci.), **1**, A0006 (2007).
- 2) 井村考平, 岡本裕巳, 分光研究. **55**, 161 (2006).
- 3) H. Okamoto, K. Imura, J. Mater. Chem. **16**, 3920 (2006).