

波長以下の孔を持つ金属メッシュにおける吸着分子の異常赤外吸収機構

(¹京大院理,²パナソニック,³JST さきがけ)江藤淳二¹, 猪野大輔², 渡邊一也^{1,3}, 中井郁代¹, 古川大祐¹, 松本吉泰¹

【序】金属表面に吸着した分子の振動スペクトルを高感度に測定することを目的とし、様々な新規分光法が開拓されている。その中に、金属の周期構造を長距離にわたり伝播する表面プラズモンポラリトン(SPP)と赤外光を結合させることで、赤外吸収を増強させるという試みが存在する。Coeらはマイクロオーダーの周期を持つ金属メッシュ構造を利用し、赤外吸収スペクトルを高感度に得ることに成功している[1]。12.7 μm の周期で3-6 μm の穴が配列した銅メッシュ構造にアルカンチオレート単分子層を形成し、透過型フーリエ変換赤外吸収法(FTIR)を用いて振動スペクトルの測定を行った結果、金属平板上に作成したアルカンチオレート単分子膜に対して赤外反射吸収スペクトル(IRAS)測定を行った場合に比べ、2桁以上も吸収強度が強くなる異常吸収現象を観測している。彼らはメッシュの両側の面を伝播するSPPと赤外光の共鳴的な結合によるものと説明している。SPPの長距離にわたる伝播によって分子と赤外光の実効的な相互作用長が増えるため、異常吸収が観測されるということである。しかし、この機構では得られている様々な実験結果を整合性良く説明することはできない。例えば、SPPの伝播距離と異常吸収の程度が整合しないという現象が観測されている。

そこで、メッシュ構造における赤外異常吸収の機構を詳細に検討するため、我々は赤外透過パルス波形の観測を行った。時間領域差分法(FDTD)を用いたシミュレーションの結果と合わせることで、SPPとの結合に加え、メッシュ孔内の光導波路モードの寄与が赤外異常吸収に重要であることを明らかにした。

【実験】試料は文献に記載された手法に沿って作成した[1]。周期12.7 μm 、正方形の孔のサイズ7 μm 、厚さ4 μm のCuメッシュに、硫酸銅水溶液を用いて銅を電界メッキし、様々な孔サイズの銅メッシュを作成した。孔サイズはめっき時間により制御し、電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。作成した銅メッシュをドデカンチオールのエタノール溶液に浸漬し、自己組織化単分子膜を作成した。この際、孔の内部に均一に溶液を浸透させるため、超音波処理を行った。

異常吸収の測定はFTIRを用いて行った。フェムト秒赤外パルス透過波形測定においては、Ti:sapphire再生増幅器からのフェムト秒パルス(800 nm)を光源として用いた。これを二分し、一方を自作のOPAシステムと差周波発生を用いて3000 cm^{-1} を中心とするブロードバンド中赤外パルス(~280 fs)に変換した。メッシュを透過した赤外パルスを、残りの800 nmパルスとLiNbO₃結晶中で混合し、それらの和周波を観測することで得られる相互相関波形を用いて赤外パルスの透過波形を評価した。

【結果】図1(a)に、孔サイズ1.4 μm の試料のC-H伸縮振動領域のFTIRスペクトルを示す。得られたスペクトル形状は文献のものとほぼ一致している[1]。ピーク強度もIRAS

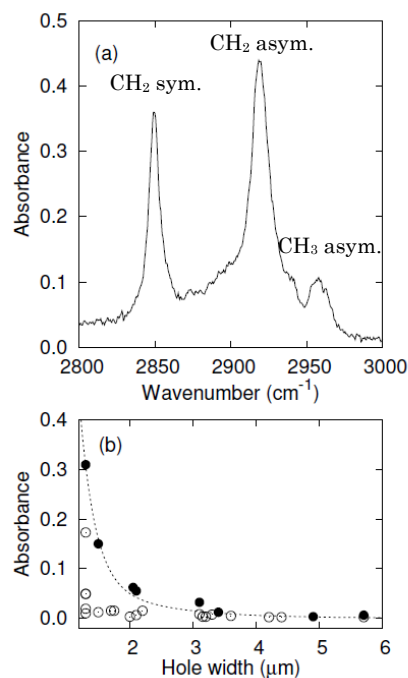


図1: (a)孔サイズ1.4 μm の銅メッシュにドデカンチオールを吸着させた試料の赤外吸収スペクトル (b)孔サイズを変化させた時のCH₂対称伸縮のピーク強度

の場合と比べて約 1000 倍もの値が得られ、異常吸収現象を再現した。異なる孔サイズの試料に対しても測定を行い、CH₂ 対称伸縮振動ピーク(2849 cm⁻¹)の強度をプロットしたものを図 1(b)に示す。おそらく作成した試料のばらつきに起因して、吸光度のばらつきが大きい。図中に黒丸で示した比較的吸光度の大きい試料に着目すると、孔サイズが小さくなるほど吸光度が大きくなっており、その傾向は孔サイズ 2 μm 以下で特に顕著である。

次に、透過赤外パルスの波形測定の結果を示す。図 2(a)は、孔サイズ 1.4 μm のメッシュを透過したパルスの波形を、メッシュがない時の波形と比べたものである。メッシュを透過することで、パルスが遅延していることが分かる。遅延時間は約 60 fs である。孔サイズを様々に変化した時の遅延時間のプロットを図 2(b)に示す。孔が小さくなるほど遅延時間が長くなることが分かった。

観測された遅延の原因を探るため、FDTD 法を用いたシミュレーションを行った。メッシュの周期 12.7 μm、孔サイズ 7 μm、入射波長 12.4 μm とした場合、電場の空間分布はメッシュの両面で結合した SPP と解釈できるものであり、透過光の波形にも、SPP に起因する時間的に遅い成分が現れた。このように、メッシュの周期と入射波長が非常に近い領域では、過去に提案された SPP との結合による異常吸収のメカニズムが当てはまると考えられる。一方、メッシュの周期 12.7 μm、孔サイズ 1.5 μm、入射波長 3 μm としたシミュレーションでは、SPP に起因する透過成分はほとんど観測されず、代わりに、実験で観測されたような透過光の遅延が観測された。図 2(b)に、メッシュの厚さを 5 μm、10 μm としてシミュレーションを行って得た遅延時間を示す。シミュレーションでも、孔サイズが小さくなるほど遅延時間が長くなるという傾向が得られた。実験では、めっき時間を長くして孔サイズを小さくすると、メッシュが厚くなり、図中の孔サイズに対しては 5-10 μm の厚みをとるが、実験で得た遅延時間は 2 つの厚みでのシミュレーション結果に合致するものである。

【考察】波長よりもメッシュの孔が小さい領域では、赤外異常吸収が SPP メカニズムでは説明できないことが実験、シミュレーションの結果から明らかになった。この領域で異常吸収を起こすメカニズムとして、メッシュ孔内の光導波路モードとの結合が考えられる。一般に金属細孔中の光導波路モードについては遮断波長が存在し、

$$\lambda_c = \left[\left(\frac{m}{2a} \right)^2 + \left(\frac{n}{2b} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

(a, b は孔の辺の長さ、 m, n は整数)

と書かれる。また、光の群速度は、

$$v_g = c \left[1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 \right]^{1/2}$$

と表わされる。孔のサイズを小さくすると、遮断波長が短くなり、入射波長に近づく。すると群速度が小さくなり、光パルスの伝播は遅延する。また、導波管壁での相互作用による光吸収は群速度に反比例する。この傾向は実験及びシミュレーションの結果と合致するものであり、メッシュ周期に比べて入射赤外光の波長が十分短い状況では、メッシュ表面を伝播する SPP モードではなくメッシュ孔内の光導波路を伝播する光と吸着分子との相互作用が赤外異常吸収を引き起こしていることが明らかになった。

[1] J. Coe *et al.*, J. Phys. Chem. C 111, 17459 (2007).

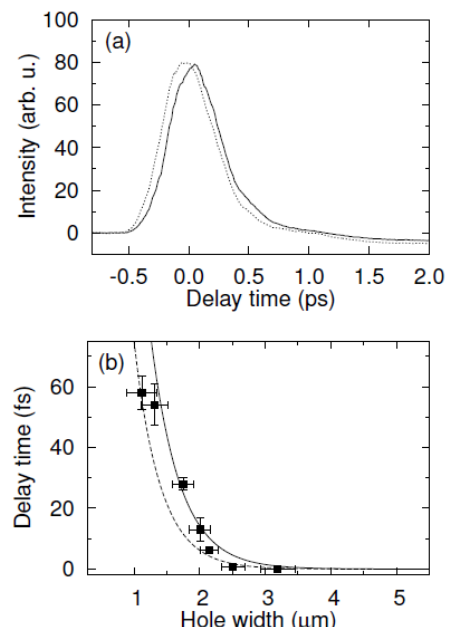


図 2: (a)透過赤外光の波形。(実線: 孔サイズ 1.4 μm のメッシュ試料を透過した時、点線:メッシュを置かない時) (b) 孔サイズを変化させたときの遅延時間(黒点)とシミュレーション結果(実線: 厚さ 10 μm、破線: 厚み 5 μm)