

4D12

## 有機分子薄膜上へ担持された金属ナノクラスターの 走査トンネル顕微法／分光法による評価

(JST ERATO, 慶大理工) 中谷真人, 岩佐豪, 角山寛規, 江口豊明, 中嶋敦

### Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Metal Nanoclusters Adsorbed on Molecular Thin Films

(JST ERATO, Keio Univ.) M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, A. Nakajima

**【はじめに】**ナノクラスターは構成原子数の僅かな変化に依存してその構造・機能が著しく変化する。このため、生成されたナノクラスターを精密に質量選別し、その構造を破壊することなく固体表面上へ自在に集積できれば、機能が精密設計されたナノ構造体を創製するための要素技術として利用価値が高い。一方、固体表面におけるナノクラスターの担持では、クラスター本来の幾何構造および電子構造が基板表面との相互作用やナノクラスター同士の凝集によって損なわれることが問題視されている。これまで我々のグループでは、気相合成した有機金属ナノクラスターを質量選別し、有機分子膜を介して固体表面上へ担持する研究を進めてきた<sup>1</sup>。有機分子薄膜は、一般的に金属や半導体の清浄表面に比べ化学活性度が低く、特徴的な周期構造を形成することが多いので、ナノクラスター配列制御のためのナノテンプレートとして利用できると期待できる。本研究では質量選別された銀ナノクラスター ( $Ag_n$ ) の有機分子薄膜への固定化・配列化について、走査トンネル顕微法/分光法 (STM/STS) によって検討したので報告する。

**【実験方法】**マグネトロンスパッター法によって気相合成された  $Ag_n$  イオンを八重極イオンガイドおよびイオン偏向器を介して四重極質量選別器へ導入し、所定のサイズに選別した後に基板表面上に蒸着した。本研究では、正20面体構造をとることが予想される  $Ag_{13}^+$  および  $Ag_{55}^+$  を、5 eV の運動エネルギーでイオン電流  $\sim 100$  pA の条件で基板表面へ供給した。  $Ag_n$  イオンの合成、選別、蒸着、及び STM/STS 評価は真空一貫で行った。  $Ag_n$  蒸着用の有機分子薄膜として  $C_{60}$  多層膜とオリゴチオフェン単層膜を準備した。各有機分子薄膜は  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ -Ag 表面上へ 3.5 ML 及び 1.0 ML の  $C_{60}$  及び  $\alpha$ -Sexithiophene 分子をそれぞれ真空蒸着することで形成した<sup>2,3</sup>。

**【実験結果】**図1aは  $Ag_{55}^+$  を蒸着したオリゴチオフェン薄膜のSTM像である。蒸着時に発生するイオン電流値と蒸着時間から概算した供給クラスターの面密度は  $\sim 3\times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> である。サイズ  $\sim 200$  nm の島状構造体は  $Ag_{55}^+$  の蒸着後に形成された構造であり、それ以外の領域ではオリゴチオフェン分子膜に特徴的なライン/スペース構造が観察される(図1b)。STM像の断面プロファイル(図1c)から見積もった島状構造体の高さ ( $\sim 2.5$  nm) は、正20面体構造の  $Ag_{55}$  の理論的なサイズ ( $\sim 1.4$  nm) に比べて大きいことがわかる。このことは、オリゴチオフェン薄膜上へ蒸着された  $Ag_n^+$  は3次的に凝集していることを示唆している。

一方、図1dは  $Ag_{55}^+$  を蒸着した  $C_{60}$  薄膜表面のSTM像である。  $C_{60}$  薄膜上ではドット形状の構造体(青矢印)が形成され、その面密度は  $\sim 5\times 10^{11}$  個/cm<sup>2</sup> である。この蒸着試料の作成において、表面へ供給された

クラスターの面密度は $\sim 1.4 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>であることから、観測された構造体は1~数個のAg<sub>55</sub>によって構成されていることが示唆される。また、Ag<sub>13</sub><sup>+</sup>をC<sub>60</sub>薄膜上へ同じ条件で蒸着した場合も、ほぼ同様の形状の構造体が形成された。

次に、ドット状の構造体の個々の高さを統計的に調べたところ、Ag<sub>55</sub>/C<sub>60</sub>膜およびAg<sub>13</sub>/C<sub>60</sub>膜では、それぞれ $\sim 1.2$  nm及び $\sim 0.8$  nmをピークとした分布が得られた(図1e及びf)。正20面体構造のAg<sub>55</sub>およびAg<sub>13</sub>の、直径(Ag<sub>55</sub>:  $\sim 1.4$  nm、Ag<sub>13</sub>:  $\sim 0.85$  nm)は、各ドット状の構造体の高さとはほぼ一致することから、個々のAg<sub>n</sub>クラスターは3次元構造を保持したままC<sub>60</sub>薄膜上に固定されていると考えられる。また、Ag<sub>13</sub>/C<sub>60</sub>膜では、高さ $\sim 0.2$  nmをピークとした分布も僅かに確認できる。これらの低い高さのドットの形成は、蒸着されたAg<sub>13</sub><sup>+</sup>の一部が表面で破壊されることに起因すると考えられ、実際に、より低運動エネルギーのAg<sub>13</sub><sup>+</sup>を蒸着することで減少する傾向を示した。

以上の結果より、Ag<sub>n</sub>を適切な条件でC<sub>60</sub>薄膜へ蒸着するとその幾何構造を保持した状態で表面に担持できることがわかった。さらに、Ag<sub>n</sub><sup>+</sup>の供給量を制御することで、C<sub>60</sub>薄膜表面を上述のAg<sub>n</sub>ドットによって一様に被覆できる。この被覆過程においてC<sub>60</sub>薄膜の破壊やAg<sub>n</sub>の3次元的凝集は観察されず、Ag<sub>n</sub>/C<sub>60</sub>膜の界面は、深さ方向に対して混合層のない急峻な界面であることが示唆される。本講演では、Ag<sub>n</sub>/C<sub>60</sub>接合の電子的性質についても走査トンネル分光の結果を基に議論する。

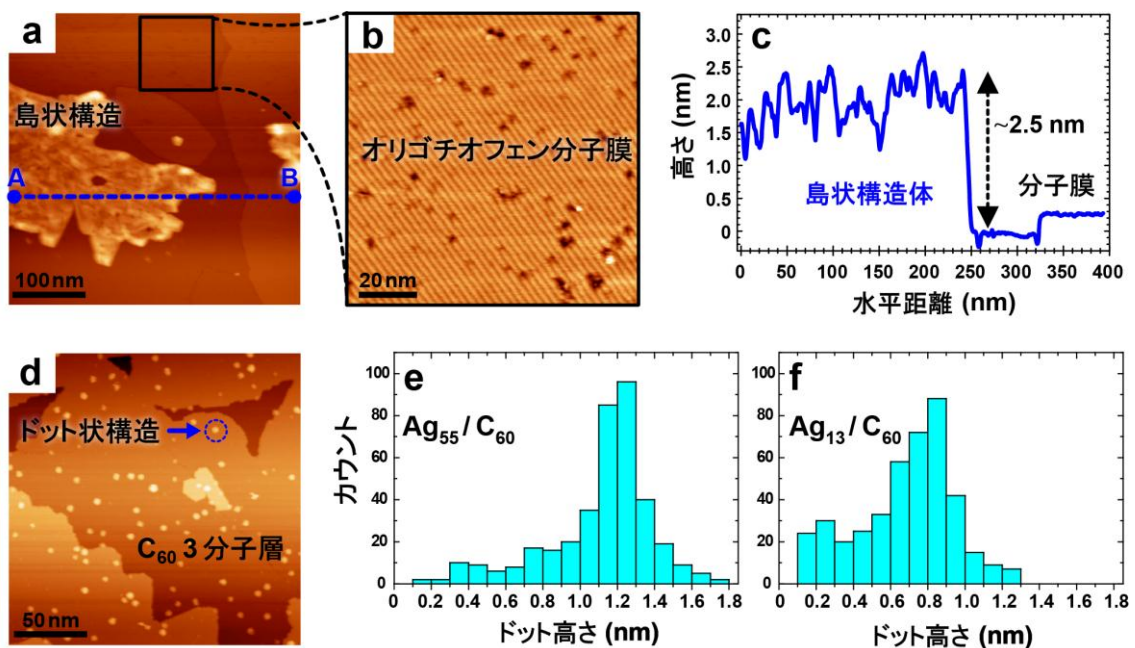


図 1. a,b; Ag<sub>55</sub><sup>+</sup>を蒸着したオリゴチオフェン薄膜の STM 像。c; a 中の線分 AB の断面プロファイル。d; Ag<sub>55</sub><sup>+</sup>を蒸着した C<sub>60</sub> 薄膜の STM 像。e, f; Ag<sub>55</sub>/C<sub>60</sub> 膜および Ag<sub>13</sub>/C<sub>60</sub> 膜中に形成された各ドットの高さのヒストグラム。

[1] S. Nagaoka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18719.

[2] M. Nakaya *et al.*, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1622.

[3] T. Kakudate *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 4007.

## 4D13

### 分子修飾 STM 金探針を用いたギャップモードプラズモン増強ラマン 散乱測定:STM-ラマン同時マッピングによるホットスポット形成条件の評価

(東北大院理) 佐藤宏一、堀本訓子、藤田康彦、梶本真司、福村裕史

### Gap-mode TERS of molecules adsorbed on an STM tip: evaluation of hot spot formation condition by STM-Raman simultaneous mapping

(Graduated School of Science, Tohoku University) Koichi Sato, Noriko Horimoto, Yasuhiko Fujita, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

#### 【序】

貴金属の基板とSTM探針の間のギャップモードプラズモンを用いた探針増強ラマン散乱(Gap-mode STM-TERS)は、nmオーダーの空間分解能で試料の分光情報を得られる有効な手法である<sup>1</sup>。Gap-mode TERSでナノ構造を持つ基板を用いた場合に、ラマン強度が基板上の各位置で大きく変化することが報告されている<sup>2</sup>。このようなラマン強度の変化が試料表面に存在する分子の数の違いに由来するか、あるいは基板のナノ構造に由来するかを明らかにすることは、この手法を用いて化学分析を行う際には非常に重要である。本研究では金探針に試料分子を吸着させて励起光下の分子数を一定に保ち、数10nmの凹凸を持つ金基板との間でのGap-mode STM-TERSを測定した。またモデル系についてFDTD法を用いて電場強度分布を計算し、実験結果との比較を行った。

#### 【実験】

Gap-mode STM-TERSは、NT-MDT社製の走査型トンネル顕微鏡(STM)に光学系を組み合わせて測定した。凹凸を有する金基板は、マイカ上に金を真空蒸着させることにより作製した。分子修飾STM金探針は、金線を電界研磨することにより金探針を作製<sup>3</sup>した後に、ベンゼンチオール(BT)溶液に浸漬することで作製した。探針先端にHe-Neレーザー(632.8nm)を基板の法線方向から照射しSTMおよびTERS測定を行った。測定は室温・大きい、メッシュの大きさは0.2nmとした。

#### 【結果と考察】

Fig.1(a)にBT修飾金探針を用いて測定した凹凸金基板のSTM像を示す。探針を×印の位置(Fig.1(a)参照)に固定して2種類の入射光の偏光を用いて測定したラマンスペクトルをFig.1(b)に示す(偏光方向はinset参照)。BTに帰属されるピーク(997, 1023, 1072, 1572  $\text{cm}^{-1}$ )が観測され、偏光方向によってラマン強度が異なっていた。STM像と同時に取得したラマンマッピング像をFig.1(c)(d)に示す(偏光方向はFig.1(b)と同様)。ラマンの観測波長は、679 nm (1072  $\text{cm}^{-1}$ )である。ラマン強度分布すなわちギャップモードプラズモンの誘起

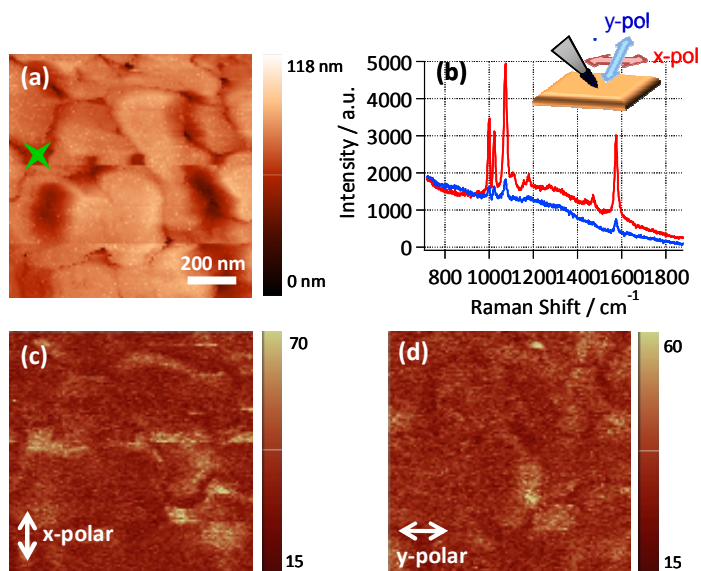


Fig. 1 (a): 凹凸金基板のSTM像 (b): 分子吸着探針上のベンゼンチオール分子のTERSスペクトル(探針は(a)の×印の位置)入射光の偏光方向はいずれも基板面内方向でありinsetに表示 (c)&(d): STM像と同時に取得したラマン(1072  $\text{cm}^{-1}$ )像 (c): x-polar, (d): y-polar.

によって生じる増強電場分布は偏光方向によって大きく異なっていた。いずれの偏光方向においても、凹凸基板の凹んだ位置で偏光方向が凹に対して基板面内で垂直であるときに大きなラマンシグナルが観測された(ホットスポットとなった)。

Fig.2(a)(b)に実験の2次元モデル系の電場強度分布をFDTD法を用いて計算した結果を示す。偏光方向は基板に対して平行な方向とした。モデル系では、探針は直径30nmの円であり、基板は直径30nmの円が近接(空隙1nm)して連なったものとした。また金探針と凹凸基板の間の距離は1nmとした。探針が基板の凹位置の直上にある(Fig.2(a))方が凸位置の直上にある(Fig.2(b))よりも探針-基板間の電場強度が大きくなった。基板として円が連結したモデルを用いた場合にも同様の結果が得られた。Fig.3に基板のモデルで用いる円の個数 $n$ を1個、2個、3個…と増やしたときの探針-基板間隙(最近接位置)の中心点の電場強度の変化を示す。探針が基板の凹位置の直上にある場合は、 $n$ の増加に伴って探針-基板間隙の電場強度が大きくなった。一方で探針が基板の凸位置の直上にある場合は、 $n$ が偶奇いずれの場合においても凹位置よりも電場強度が小さかった。

### 【結論】

Gap-mode STM-TERS 実験の結果から、基板の凹凸によって探針-基板間の電場強度すなわちラマン強度が変化し、探針が基板の凹位置付近にあり入射光の偏光方向が凹に対して垂直なときに電場強度が大きくなることがわかった(偏光が基板面内方向の場合)。また計算の結果から、偏光方向が基板と平行な場合に基板のナノ構造が偏光方向に長くなると、探針-基板間隙の電場強度が大きくなることがわかった。

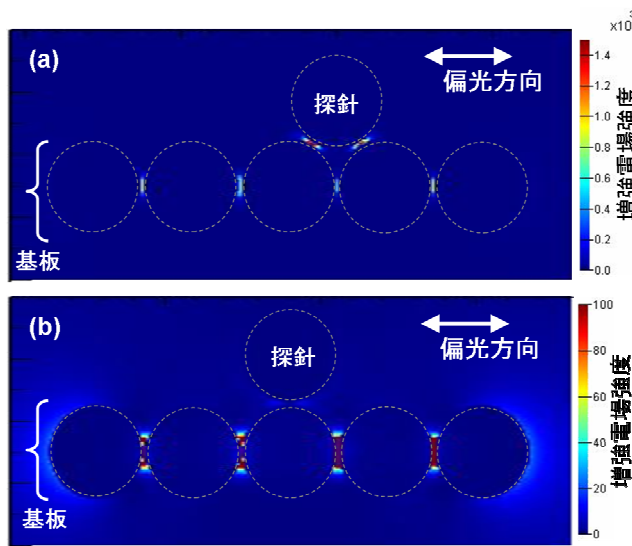


Fig.2 FDTD法で計算した実験のモデル系(2次元)の電場強度分布  
(a): 探針が基板の凹の位置の直上 (b): 探針が基板の凸の位置の直上

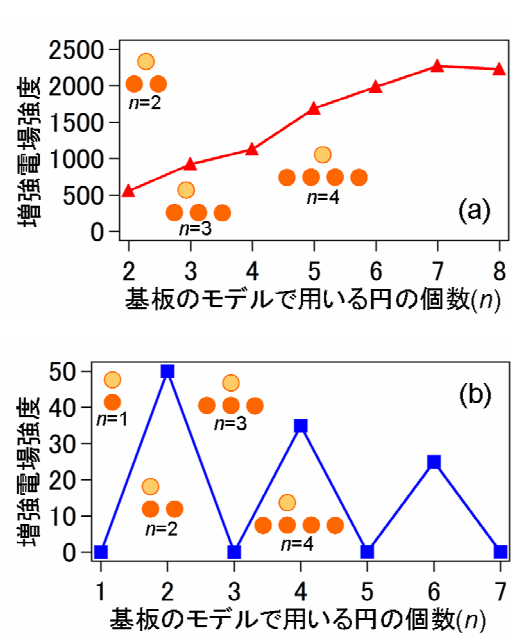


Fig.3 FDTD 計算において、基板のモデルで用いる円の個数  $n$  に対する探針-基板間隙の電場強度の変化(a): 探針が基板の凹位置の直上 (b): 探針が基板の凸位置の直上

### 参考文献

- 1) J. Steidtner et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 236101.
- 2) W-Z. Cui et al., *Nano Lett.*, 7 (2007) 1401.
- 3) B. Ren et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 75 (2004) 837.

## 4D-14

相分離しつつある二液混合溶媒中の光化学反応  
(東北大院理) 福村裕史

### Photochemical Reactions in Binary Liquid Mixtures in the Course of the Phase Separation

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Hiroshi Fukumura

【序】ある種のアルコールやアミン類は水と混合すると、低温で均一な混合溶媒となるが、温度上昇によって二つの相に分離する場合がある。このとき相分離が始まる温度は下部臨界点とよばれ、室温付近で相分離が始まる二液混合系も見つかっている。このような二液混合系の均一状態に、赤外パルスレーザーを用いて温度ジャンプを誘起すると、二つの液体が相を作って平衡状態に至る過程を追跡することができる。これまでの所、ナノ秒の温度ジャンプは空間的に均一な濃度分布の周期構造を作り、そのサイズは時間と共に成長することが知られている。特に、温度ジャンプから1マイクロ秒程度では、液体の周期構造は数100 nm程度と考えられている。ここでは、二液混合系の相分離ダイナミクスを述べ、溶液中の過渡的構造を利用する化学反応について概説する。さらに相分離に伴って生成消滅する気泡からは、可視域での発光が観測されることが最近明らかになった。これらの時間と共に構造が変化する、いわば「ダイナミックな溶媒」を用いた化学反応の特徴について報告する。

【二液混合系の相分離ダイナミクス】相変化には、核の生成から始まる不均一な場合と空間の自然なゆらぎから始まる均一な場合があるが、これは単位体積当たりの相変化に伴う自由エネルギー変化と相界面の表面エネルギーの双方が温度に依存することに由来する。我々の系では、1900 nmの赤外パルス光を用いて、水の結合音を直接励起し、その温度変化は10度以上と大きく出来るので、容易に均一な空間周期構造をつくることができる。

液体中における相の成長が、水とアルコールあるいはアミンとの間の水素結合の切断とどのように関わっているかは、興味深い問題である。我々は時間分解ラマン分光法を用いて、水素結合しているアルコールあるいはアミンと自由状態にあるこれら分子の比が、時々刻々と変化する様子を観測した。その結果、異種分子間の水素結合は、最初の温度ジャンプによる早い切断と、それに続く緩やかな切断の二つの過程を経ることが明らかとなった。緩やかな切断は、相のサイズの成長に伴って起こるエントロピー最大化の過程と考えることができる。しばしば、レーザーアブレーションのような急激な温度上昇に伴う物理化学的変化でも、自由エネルギーの変化が問題とされるが、熱拡散、物質拡散の時間スケールを越えてエントロピーの最大化が起こることは考えにくいことは注意すべきと思われる。いずれにしろ、分子レベルの水素結合切断は数100 nsでは終わっており、相サイズの巨視的成長がマイクロ秒の時間領域では起こる。

ここで、この「ダイナミック溶媒」の特徴をまとめておく。異なる性質を持つ二つの溶媒が大きな界面比で接触している微小な液体構造という意味ではミセルに類似している。しかし、この溶媒では界面活性剤を使用せずに、微小反応空間をつくるのが可能である。もう一つの大きな特徴は、相の成長に伴う物質の移動は通常の濃度が高い方から低い方への変化と逆方向である点

である。つまり、濃いものがより濃くなる方向に移動していくので、通常の拡散支配の溶液とは異なる反応が期待できる。

【ナノ粒子生成への応用】 温度ジャンプ後に微小液体相のサイズが一定になった時刻で、もうひとつの反応誘起用光パルス照射すると、相サイズに応じた光化学反応が起こる事が期待できる。最初の試みは、光重合を起こして高分子構造体を作ることであった。特に興味深い構造体は得られなかったが、明らかに温度ジャンプ用赤外パルスと重合用紫外パルスの時間差を調節することで、重合体のマクロな構造が異なることが明らかとなった。

同様に、テトラクロロ金(Ⅲ) 酸カリウムの溶液に、適当な遅延時間において紫外パルスを照射した所、金ナノ粒子の生成が見られた。この金ナノ粒子の形状は四角形の薄い板状であり、通常の溶液内で生成する金ナノ粒子の形とは明らかに異なっていた。平らな表面側の結晶面を電子線回折で調べたところ、100面であることが明らかになり、これも通常の溶液中の光還元により得られる三角形プレートの111面とは異なる。ナノ粒子生成には、有機化合物が還元剤として働くことが示唆されており、結晶面への特異な分子吸着のみならず、相サイズ、界面の役割が大きいものと考えられる。

【気泡発生と励起状態生成】 気体の溶解度は、溶液の混合や分離によって変化する。したがって相分離の過程で気泡が発生することは容易に予測できる。実際に、異分子間の水素結合の切断が平衡状態に達する過程で、気泡が発生し、巨視的な相成長の過程で気泡が崩壊する現象が観測されている。ごく最近、この気泡の崩壊に伴って、可視領域の発光が起こることが観測された。これは、数10度の温度上昇によって電子励起状態を生成するエネルギーが発生したことに相当し、光化学反応を誘起する可能性をも示唆している。同様の現象は超音波照射下でも観測されているが、単純な温度変化が励起状態生成につながるとすれば大変興味深い。

#### 【参考文献】

- [1] J. Hobley, S. Kajimoto, A. Takamizawa, K. Ohta, Q. Tran-Cong, Hiroshi Fukumura, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11411 (2003).
- [2] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hobley, H. Fukumura, *Physical Review E*, **68**, 020501 (2003).
- [3] N. U. Zhanpeisov, K. Ohta, S. Kajimoto, J. Hobley, K. Hatanaka, H. Fukumura, *Int. J. Quantum Chem.*, **105**, 376 (2005).
- [4] S. Kajimoto, N. Yoshii, J. Hobley, H. Fukumura, S. Okazaki, *Chem. Phys. Lett.* **448**, 70 (2007).
- [5] M. Kasuya, S. Kajimoto, J. Hobley, K. Hatanaka, H. Fukumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1016 (2006).
- [6] D. Shirasawa, S. Kajimoto, H. Fukumura, IACIS, May, Sendai, 2012.
- [7] S. Toyouchi, S. Kajimoto, H. Fukumura, IACIS May Sendai 2012.

## 局在プラズモン増強輻射力を利用した高分子系ナノ粒子の光補足：励起モード依存性

(北大院理<sup>1</sup>・北大院総合化学<sup>2</sup>・東工大院生命理工<sup>3</sup>・阪府大院工<sup>4</sup>・JST さきがけ<sup>5</sup>)  
 坪井泰之<sup>1,5</sup>・東海林竜也<sup>1</sup>・利光麻里子<sup>2</sup>・斉藤洵紀<sup>2</sup>・喜多村 昇<sup>1</sup>・長澤文嘉<sup>2</sup>・村越 敬<sup>1</sup>・  
 松村有里子<sup>3</sup>・石原 一<sup>4</sup>

Plasmon-based Optical Trapping of Polymer Nanoparticles: Excitation Mode Dependences  
 (Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Inst. Tech.<sup>2</sup>, Osaka Prefec. Univ.<sup>3</sup>, JST-PRESTO<sup>4</sup>)

Yasuyuki Tsuboi<sup>1,4</sup>, Tatsuya Shoji<sup>1</sup>, Mariko Toshimitsu<sup>1</sup>, Junki Saito<sup>1</sup>, Noboru Kitamura<sup>1</sup>,  
 Fumika Nagasawa<sup>1</sup>, Kei Murakoshi<sup>1</sup>, Yuriko Matsumura<sup>2</sup>, Hajime Ishihara<sup>3</sup>

**【はじめに】** 貴金属ナノギャップを有するプラズモニック光アンテナは、その著しい光電場増強能に基づき 光化学反応を促進させる活性サイトとして機能する。同時に、そのような増強光電場が発生する増強輻射力より、ミクロなナノ粒子がナノギャップ近傍に捕捉されることは理論的に予見されてきた(= 図1)。このような効果を駆使すれば、貴金属ナノギャップは光子を捕集すると同時に、対象化学種(分子やナノ粒子)をも捕捉できることになり、両者をナノ空間で効率よく結合させる全く新しい反応場を構築できるかもしれない。このような光反応系の構築を目指し、私たちはプラズモニック光ピンセットの研究を展開している[1-5]。今回、(1) 光熱効果と増強輻射圧の拮抗によって特異なマイクロパターンが観測されること、(2) CW 光励起とフェムト秒パルス光励起により、微粒子の捕捉挙動が特異的に変化することなどに関し、いくつか知見を得たので報告する。

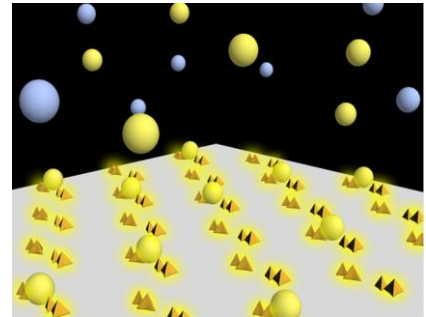


図1. 光ナノアンテナによる微粒子光捕捉の概念図

**【実験】** 金ナノダイマー整列基板をプラズモン発生場にし、ナノ粒子を分散させた試料水溶液に接触させた。共焦点型分光顕微鏡を用い、発光励起用の可視レーザー光(375 nmもしくは488 nm)を試料溶液弱く連続照射し、同時にギャップモードプラズモンを励起する近赤外レーザー光(808 nmのCWレーザー光、もしくは)も同軸で集光照射し、量子ドットの発光スペクトルと強度変化を測定した。プラズモン励起時の上昇温度は蛍光相関法により定量的に評価した。

**【結果と考察】** **(1) ミクロパターン形成：** 昨年の本討論会において、CW レーザー光によるナノ粒子の光捕捉時には、特徴的なリングパターンがしばしば観測されることを報告した。プラズモン励起条件を制御することにより、図2に示すような多重マイクロリングパターンの形成も可能となった。このようなリングは、(i)

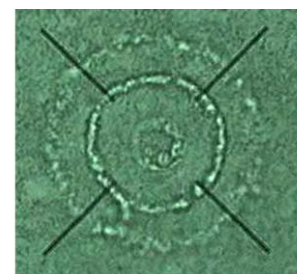


図2. ポリマーマイクロゲルの光捕捉における多重リングパターンの出現

プラズモン増強輻射圧（引力）、(ii) 熱泳動力（Soret 効果、斥力）、そして(iii) 熱対流の三つの力のバランスによって生じると考えられる（2011 年度本討論会 1D12）。より定量的には、直径 10～50 nm 程度のポリマーマイクロゲル微粒子の場合、プラズモン輻射圧の引力も熱泳動力の斥力も、ともに 1~10 フェムトニュートン程度の大きさになることがわかった。今回の系では、電場強度 ( $E^2$ ) の増強因子は  $10^4$  程度であり、温度勾配は  $0.5 \text{ K}/\mu\text{m}$  程度 ( $1 \text{ kW}/\text{cm}^2$  の励起光強度) と見積もられた。このような場合では両者は拮抗しうる力であり、その結果図のようなマイクロパターンが形成されたと考えられる。このように、プラズモン励起時における熱効果（温度上昇  $\Delta T \sim 5 \text{ K}$  @  $1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ）も、電場増強効果と同様に、無視できない効果を及ぼすことが重要である。

**(2) 励起モード依存性:** (1)で述べたような光熱効果は、たいていの場合には斥力として働き、光捕捉を阻害する。プラズモンの励起レーザー光を CW レーザーから同程度の波長と平均出力 ( $\mu\text{W}$ ) を有するフェムト秒レーザー（パルス幅 120 fs、繰り返し 80 MHz）に置き換えたところ、光捕捉挙動に顕著な違いが観測された。例えば、①光捕捉に最適な励起光強度が変化する、②リングパターンは全く観測されず、プラズモン励起領域にのみナノ粒子は捕捉される、などである。DNA の光捕捉では、CW 励起と fs パルス励起との間で、最も顕著な違いが観測された（本討論会 2P074）。

これらの挙動は光熱効果の抑制を強く示唆している。詳細は解析中であるが、フェムト秒レーザーの場合、パルス間隔における熱のリリースや、高い先尖出力に起因する吸収飽和などが寄与として考えられる。フェムト秒レーザーの利用はプラズモン励起における光熱効果の回避の有力な手段になるかもしれない。

また、異なる励起モード依存性の検討として、励起光がプラズモンと捕捉ナノ粒子の両方を共鳴励起する共鳴プラズモン光捕捉の検討も詳細に行っているところである。

**【むすび】** プラズモン増強光捕捉を用いれば、微弱な光で小さなナノ粒子を、ナノ空間において操ったり固定することができる。実験的研究は未だ緒についたばかりであるが、「次世代の光ピンセット技術」として、化学、バイオ、などにその活躍の場を広げていくことは確実である。帆本研究で明らかとなったように、貴金属ナノ構造に共鳴光を照射すれば、プラズモンによる電場増強が起こるだけでなく、温度上昇による効果も大きく働き、現象の理解は単純ではない。捕捉の最適化には、定量的な力の評価が不可欠であり、実験と理論の両面から検討を進めている。

**【謝辞】** 蛍光相関分光法による局所温度の評価でお世話になりました、大阪大学基礎工学研究科の山内宏昭博士、伊都将司先生、宮坂 博先生に心より御礼申し上げます。

#### 【文献】

- [1] Tsuboi, Y.; Shoji, T.; Kitamura, N.; Takase, M.; Murakoshi, K.; Mizumoto, Y.; Ishihara, H. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2327-2333.
- [2] Toshimitsu, M. et al. & Tsuboi, Y. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 14610-14618.
- [3] Shoji, T et al., & Tsuboi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012), in press.
- [4] Shoji, T et al., & Tsuboi, Y. *J. Phys. Chem. C*, submitted.
- [5] Shoji, T et al., & Tsuboi, Y, *JACS*, submitted.



## プラズモニック物質における光電場の可視化と制御

(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>, 今枝佳祐<sup>1</sup>, 上野貢生<sup>2,3</sup>, 三澤弘明<sup>3</sup>, 岡本裕巳<sup>4</sup>

### Visualization and control of optical fields in plasmonic materials

(<sup>1</sup>Waseda Univ., <sup>2</sup>JST PRESTO, <sup>3</sup>Hokkaido Univ., <sup>4</sup>Inst. Mol. Sci.) Kohei Imura,<sup>1,2</sup> Keisuke Imaeda,<sup>1</sup> Kosei Ueno,<sup>2,3</sup> Hiroaki Misawa,<sup>3</sup> Hiromi Okamoto<sup>4</sup>

【序】 プラズモン共鳴を示す金属ナノ構造物質は、特異な光学特性を示ため、バルク固体と区別してプラズモニック物質と呼ばれる。プラズモニック物質は、光電場をナノ構造体近傍に閉じ込め局所的に光電場を増強する。増強光電場は、光の回折限界以下での光導波を実現し次世代のナノ光デバイスへの応用を可能とする。プラズモニック物質の特性は、光電場の空間構造に依存し、その理解のためには光電場の可視化が重要である。プラズモン光増強場の空間スケールは、通常の光学顕微鏡の空間分解能よりも小さいため、これを可視化することは困難である。回折限界を超える空間分解能を実現する近接場光学顕微鏡は、プラズモン光電場の可視化を可能とする。我々は、これまでに線形および非線形な近接場顕微分光イメージング手法により、プラズモニック物質に励起されるモードや光電場の空間構造の可視化を行なってきた<sup>1,2)</sup>。プラズモン光電場の空間構造を制御することができれば、プラズモニック物質の機能を飛躍的に高めることができる。本研究では、非線形近接場光学顕微鏡とパルス波形制御技術を用いてプラズモニック物質における光電場の可視化と制御を目的とした。

【実験】 自作の開口型近接場光学顕微鏡とモードロックチタンサファイアレーザーを組み合わせ、非線形近接場光学顕微鏡を構築した。開発した装置では、光パルスが光ファイバー中を伝播する際に群速度分散によりパルス幅が広がるのを抑制するために、従来の顕微鏡と比べて光ファイバー長を短くした。さらに、プリズムペアによる分散補償によりファイバーによる群速度分散を補償し、近接場顕微鏡下でパルス幅約 20 fs を実現した。近接場光学顕微鏡にパルス光を導入する直前に空間位相変調器を中心とする波形整形器を導入し、光パルス波形のスペクトル特性を制御した。プラズモニック物質として、電子線リソグラフィ-リフトオフにより作製した金ナノ構造体を用いた。プラズモン光電場の空間構造は、金の二光子誘起発光を信号とする近接場二光子励起確率像により評価した。また、試料の分光特性は、キセノンランプを光源として用い、透過測定により評価した。試料は、近接場開口部より光照射し、発光および透過光を試料基板の下に設置した対物レンズで集光し分光検出した。

【結果及び考察】 作製した金ナノワイヤの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と表面形態像の測定結果から、ワイヤの形状が約  $(700 \pm 50) \text{ nm} \times (100 \pm 10) \text{ nm} \times (35 \pm 5) \text{ nm}$  であることが分かった。また、表面に数 nm 程度のラフネスがあるものの、すべてのワイヤの形状が高い精度で作製できていることが分かった。ワイヤ長軸と平行な偏光成分を検出して測定した近接場偏光透過スペクトルには、780 nm, 860 nm 近傍に共鳴ピークが観測された。金ナノロッドとの比較から、共鳴ピークはワイヤ長軸に分極したプラズモン共鳴に帰属される。図 1 に共鳴波長近傍で観測した近接場透過イメージを示す。図中の暗部は、透過光の減少部分を示す。図から、ワイヤ長軸に沿って周期的に暗明暗を繰り返す振

動構造が可視化されることが分かる。また図 1a と図 1b の比較から、長波長側で可視化される振動構造は、短波長側のものとは比べて周期が長いことが分かる。金ナノロッドにおいても同様の空間特性、また波長依存性が観測され、局所状態密度計算との比較から、可視化される空間構造が励起波長に共鳴するプラズモンモードに帰属されることが分かっている。このことから、図 1 において可視化された空間構造はプラズモンモードに帰属される。

同じ形状のナノワイヤの近接場二光子励起像を図 2 に示す。二光子発光を用いたイメージングは光電場の可視化に有効であることから、図 2 において可視化される像は、光電場の強度分布を示すと解釈される。二光子励起像においてもワイヤ長軸に沿って振動構造が観測され、その周期が励起波長とともに長くなるのが分かる。一方、図 1 と図 2 を比較すると、振動構造の周期が、図 2 では図 1 と比べて短くなっているように見える。図 2 においてワイヤ両端以外の内部の部分で観測されるスポットは、透過像で観測されるスポットの位置と概ね一致

することから、この振動構造はプラズモンモードに帰属さ

れる。ワイヤの両端で観測されるスポットは、ワイヤのエッジ部分に相当し、また励起波長によって変化しないことから、避雷針効果による光電場の増強に由来すると考えられる。つまり図 2 では、プラズモンモードによる光電場増強と避雷針効果による光電場増強が同時に観測されるために、図 1 と比べて振動周期が一見短くなったように観測されたと解釈できる。

同じワイヤに対しスペクトル変調した励起光パルスを用いて光電場を可視化したところ、図 2 とは空間的特徴が全く異なるイメージが可視化された。可視化されるイメージは、励起波形の変調により大きく変化する。このことは、励起光パルスの波形整形により、光電場の空間構造を制御できることを示唆している。詳細については、発表当日議論する。

#### 【参考文献】

- 1) K. Imura, H. Okamoto, *Progress in Nanophotonics I*, Springer-Verlag, 127 (2011).
- 2) H. Okamoto, K. Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199 (2009).

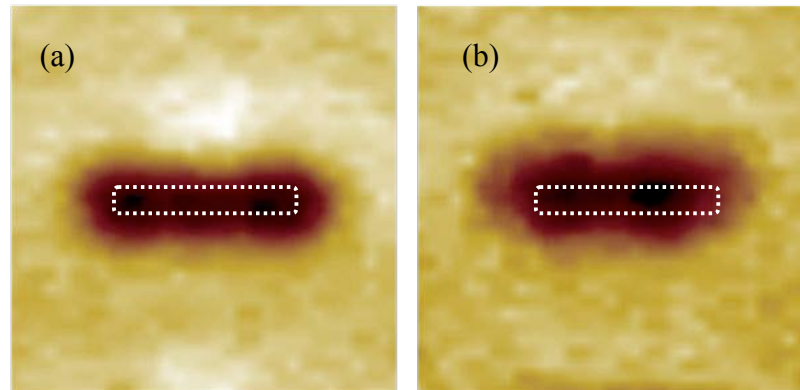


図 1. 金ナノワイヤの近接場透過像。観測波長:(a) 約 780 nm, (b) 約 860 nm。破線は、金ナノワイヤの概形。

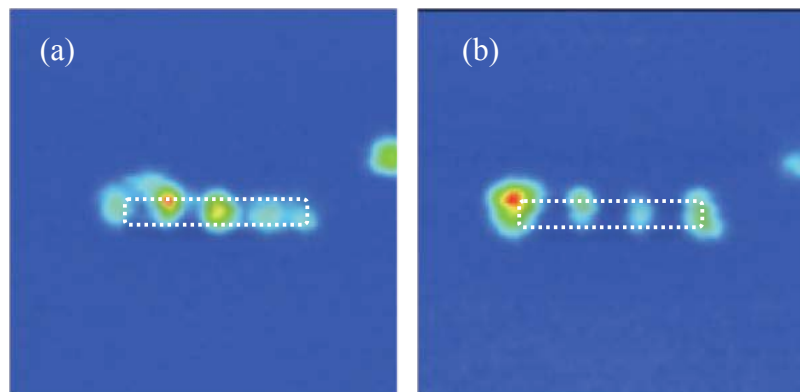


図 2. 金ナノワイヤの近接場二光子発光励起像。励起波長:(a) 約 780 nm, (b) 約 850 nm。破線は、金ナノワイヤの概形。

4D18

## PMBA-SAM 膜をコートした銀ナノ粒子の種々の金属イオンによる 近接状態形成と SERS 増強

(埼玉大 院理工) 二又 政之, Yu Yingying

Flocculation and SERS activation of PMBA-coated Ag nanoparticles by various metal ions  
(Saitama Univ.) Masayuki Futamata, Yingying Yu

Carboxylic groups in PMBA adsorbed on AgNPs at the concentration of  $1 \times 10^{-6}$  M- $1 \times 10^{-4}$  M (without addition of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or NaOH) are considerably dissociated, because pH in the solutions is around 5.5 comparable with pKa of PMBA, 5.8 [1, 2] or 4.79 [3]. Hence, PMBA coated AgNPs remain isolated in dispersed solutions due to electrostatic repulsion between carboxylic anions on neighboring particles. Indeed, we observed PMBA coated AgNPs gave no additional peaks from coupled localized surface plasmons (LSPs), which will appear at longer wavelength than the absorption of LSP at  $\sim 410$  nm from isolated AgNPs ([4, 5]). Only slight shift of the LSP peak from isolated AgNPs was observed from 410 nm to 433 nm depending on the concentration of PMBA in solutions. The peak shift of isolated AgNPs is caused by adsorption of PMBA [6] that has larger refractive index ( $n_{\text{PMBA}}=1.642$  [7]) than surrounding water ( $n_{\text{H}_2\text{O}}=1.35$  [8]). If PMBA adsorbs on Ag surface via a carboxyl group  $-\text{COO}^-$ , further  $-\text{S}-\text{Ag}$  bond formation with neighboring particles inducing the flocculation should be observed. This was not the case, thereby PMBA adsorbs on Ag surfaces by forming a covalent bond of  $-\text{S}-\text{Ag}$ .

Adsorbed quantity of PMBA molecules on each AgNP was evaluated using a method of subtractive absorption [5]. The saturation coverage of PMBA on AgNP was found to be  $\sim 1.5 \times 10^5$  molecules/particle, which is larger than that for rhodamine on AgNPs by about 10 times [4], and is explained by smaller occupation area of PMBA  $\sim 0.2$  nm<sup>2</sup> compared to  $\sim 1.2$  nm<sup>2</sup> of rhodamine molecules. Under the concentration of AgNPs,  $1.3 \times 10^{11}$  particles/mL [4], SAM film formation eliminates  $\sim 100$  % and  $\sim 30$  % of entire PMBA molecules in  $1 \times 10^{-5}$  M and  $1 \times 10^{-4}$  M PMBA solutions, respectively. This was supported by the observation that pH is almost neutral  $\sim 7$  in  $1 \times 10^{-5}$  M PMBA solutions after adsorption on AgNPs, which is larger than pH  $\sim 5.5$  in  $1 \times 10^{-5}$  M PMBA solutions without containing AgNPs. Interestingly, we observed adsorption isotherm of PMBA on AgNPs is significantly deviated from the Langmuir adsorption for rhodamine on AgNPs [4], and on AuNPs [5], suggesting intermolecular interaction between adsorbed PMBA molecules. For instance, the surface coverage of PMBA rose more slowly than that for rhodamine at concentrations less than  $2 \times 10^{-5}$  M, which is probably due to electrostatic repulsion between dissociated PMBA anions neighboring on Ag surfaces. Also, the surface coverage of PMBA decreased at concentrations above  $2 \times 10^{-5}$  M, which is presumably attributed to steric hindrance of hydrogen bonding between neighboring PMBA molecules for further adsorption.

AgNPs adsorbed by PMBA at  $1 \times 10^{-4}$  M solutions were flocculated by the addition of NaCl and NaOH as confirmed by the appearance of coupled LSP peaks at 600-700 nm ([6]). Addition of  $\text{Na}^+$  ions gradually decreases the thickness of electrical double layer so that van der Waals force attracts neighboring AgNPs while suppressing repulsion between dissociated PMBA anions [9]. Also electrostatic force between dissociated PMBA molecules on neighboring AgNPs and counter  $\text{Na}^+$  ions plays an important role in stabilizing the flocculates. Indeed, the flocculates of AgNPs in 10 mM NaCl or 6 mM NaOH solutions were stable for more than one hour without varying their LSP spectra. In contrast, coagulates of AgNPs, which are much larger than flocculates and often accompanies precipitation, were formed at the concentration of NaCl or NaOH higher than 30 mM. In this case, ionic strength is markedly large thereby thickness of double layer is small enough to cause the coagulation of AgNPs, where van der Waals attractive force is dominant [4, 9]. These observations support our presumption that PMBA adsorbs via an  $-\text{S}-\text{Ag}$  bond on Ag surfaces. If PMBA adsorbs via a carboxylic anion, the addition of  $\text{Na}^+$  ions would not perturb an  $-\text{S}-\text{H}$  bond or an isolated state of AgNPs.

SERS intensity of PMBA was largely enhanced in the flocculates of AgNPs. For example, Raman bands of protonated PMBA with a  $-\text{COOH}$  group [10, 11] were clearly observed at 694, 799, 1291, 1400, 1652, and 1702  $\text{cm}^{-1}$  in 10 mM NaCl solutions, while significantly distinct spectra of dissociated PMBA with a  $-\text{COO}^-$  group [10, 11] were detected at 340, 716, 1137, 1430  $\text{cm}^{-1}$  in 6 mM NaOH solutions. Among these, Raman bands at 1702  $\text{cm}^{-1}$  and 1430  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu\text{C}=\text{O}$  in  $-\text{COOH}$  and  $\nu\text{COO}^-$  modes in dissociated PMBA ions, respectively [10, 11], in agreement with theoretical calculations using a DFT method (data not shown, see also [8]). These spectral variations are explained by different pH in solutions yielding distinct dissociation of PMBA molecules; (1) pH ( $\sim 4.9$ ) in 10 mM NaCl solutions is lower than pKa (5.8 [1, 2]) or similar to pKa (4.79 [3]) yielding abundant  $-\text{COOH}$  similar to  $-\text{COO}^-$  ions, and (2) pH ( $\sim 12$ ) in 6 mM NaOH solutions is much higher than pKa yielding  $-\text{COO}^-$  ions almost exclusively. In addition, even extremely small quantity of metal dications such as 0.1 mM  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  caused the flocculation of AgNPs as evidenced by 550 nm peak from coupled LSP resonances (data not shown), indicating more effective linking of AgNPs via dications compared to monocations. Because such low concentration of dictation does not decrease the double layer thickness around AgNPs, electrostatic interaction between dissociated  $-\text{COO}^-$  in PMBA molecules on neighboring AgNPs and dications is crucial to form the flocculates of AgNP providing enormous SERS signal intensity. Indeed, Coulomb attractive potential between divalent (monovalent) cations and PMBA anions on AgNPs with a separation of 1 nm is

$5.9 \times 10^{-21}$  ( $2.9 \times 10^{-21}$ ) J, which is larger than thermal energy  $kT = 4.1 \times 10^{-21}$  J of AgNPs. Various divalent cations provided distinct peak positions for the  $\text{COO}^-$  stretching mode at ca.  $1400 \text{ cm}^{-1}$  even at the same pH, providing evidence for significantly different interaction between divalent metal ions and PMBA anions.

Van der Waals force between AgNPs, on which PMBA molecules are protonated in acidic conditions, also worked for the flocculation. We used two distinct ways to protonate  $\text{COO}^-$  in PMBA molecules; (1) PMBA adsorbed on AgNPs and then incubated in sulfuric acid solutions, (2) PMBA was incubated in sulfuric acid and then mixed with AgNP suspension. When AgNPs were incubated in the PMBA solution at concentration  $1 \times 10^{-4}$  M, and then mixed with sulfuric acid solutions (Protonation (1)), the flocculates of AgNPs were not formed even in 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. Accordingly, dissociated PMBA molecules on AgNPs were neither protonated nor linked via hydronium ions even in such acidic conditions. This is against the feasible flocculation by  $\text{Na}^+$  ion associating to their distinct hydration properties. For example, the hydration enthalpy of proton ( $-1150 \text{ kJ mol}^{-1}$  [12]), which is much larger than that of  $\text{Na}^+$  ( $-400 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13, 14]). Presumably the hydration shell of proton impinges linking of AgNPs. Also, steric hindrance of neighboring PMBA molecules at monolayer coverage prohibits protonation of PMBA on AgNPs. Indeed, much lower surface coverage of PMBA ( $\leq$  ca. 1/10 of monolayer coverage), which was adsorbed on AgNPs at the concentrations much less than  $10^{-5}$  M, showed the flocculation in 3-5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. Interestingly, adsorbed PMBA molecules on AgNPs are noticeably dissociated even in 1-3 mM sulfuric acid solutions as evidenced by Raman bands of  $\text{COO}^-$  ions at 841, 1013, 1133,  $1378 \text{ cm}^{-1}$ , whereas those from protonated species were simultaneously observed at 696, 801, 1181, 1292, 1649,  $1702 \text{ cm}^{-1}$ . Apparently, these observations are not consistent with the dissociation equilibrium for Brønsted acid that PMBA should be protonated at such pH ( $\approx 2.1$ - $2.9$ ) much lower than the  $\text{pK}_a$  of PMBA (4.79 [3], or 5.8 [1, 2]). Probably, the flocculates of AgNPs were formed, when dissociated PMBA molecules are in part protonated by the addition of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. The quantity of protonated PMBA molecules yielding van der Waals attractive force should be large enough to link AgNPs, while suppressing electrostatic repulsion between dissociated PMBAs. Further protonation of  $\text{COO}^-$  anions after the formation of flocculation is sterically hindered by hydrogen bonds between protonated PMBA molecules in particular at nanogaps.

By Protonation (2), the flocculation of AgNPs and SERS activation were observed in 0.2-3 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions, whereas isolated AgNPs remained at the concentration of sulfuric acid below 0.05 mM. Similar to the results for samples prepared by Protonation (1), PMBA molecules adsorbed in  $2 \times 10^{-6}$  M solution, which gives 4-5 % of monolayer coverage, are mostly dissociated even in 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, of which  $\text{pH} \sim 3$  is much lower than the  $\text{pK}_a$ , as evidenced by the  $\nu\text{COO}^-$  band at  $1380 \text{ cm}^{-1}$ . The intensity of the Raman bands from  $\text{COO}^-$  anions diminished while those from protonated  $\text{COOH}$  at 694, 779, 1291, 1316, 1652, and  $1702 \text{ cm}^{-1}$  increased with raising the concentration of PMBA above  $3 \times 10^{-6}$  M. Slight increase in PMBA concentration from  $2 \times 10^{-6}$  M to  $3 \times 10^{-6}$  M does not vary the pH of bulk solutions. Thus, dissociation of PMBA on AgNPs is primarily determined by its surface coverage even in quite acidic solutions. As is widely known,  $\text{pK}_a$  of a carboxylic group in alkyl thiols on metal surfaces is larger than that in bulk solutions [15] due to stabilization of protonated species by hydrogen bonding with neighboring molecules or electrostatic repulsion of dissociated species. Contrary to higher surface  $\text{pK}_a$  of alkyl thiols, the observed results suggest that adsorbed PMBA molecules in the flocculates of AgNPs have much lower  $\text{pK}_a$  compared to that in bulk solutions. Such complicated features have not been elucidated in SERS of PMBA, albeit this molecule is often used to demonstrate SERS activity of various metal nanostructures [10, 11] or to monitor pH distribution in living cells. Thus, there are still essential uncertainties on the surface  $\text{pK}_a$  of aromatic thiols, which is further being investigated.

Accordingly, the flocculates of AgNPs were formed using electrostatic interaction between adsorbed PMBA molecules and hydrated metal ions, as well as using van der Waals interaction between protonated PMBA molecules on neighboring AgNPs. The flocculates of AgNP provided enormous SERS signals of PMBA molecules at the nanogaps, where dissociation of PMBA is determined not only by pH in bulk solutions but also by the surface coverage of PMBA. Consequently, the method of flocculation yielding enormous SERS intensity is crucial to elucidate adsorbed state of PMBA-SAM films on AgNPs.

## References

- [1] R. J. Irving et al., *Acta Chemica Scandinavica*, **1964**, 18, 769-787. [2] K. B. Kim et al., *Small*, **2012**, 8, 378-383. [3] H. Hiramatsu and F. E. Osterloh, *Langmuir* **2003**, 19, 7003-7011. [4] M. Futamata et al., *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 5271. [5] T. Yajima et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12454. [6] R. E. Hummel, P. Wißmann (Eds.), *Handbook of Optical Properties Vol. II*, Chap. 7, CRC Press, New York, 1997. [7] ChemSpider, Royal Society of Chemistry (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.86425.html>). [8] E. D. Palik (ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, San Diego, 1991. [9] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1991**. [10] A. Kudelski, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 2037-2043. [11] A. Chichota, J. Bukowska, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 21-25. [12] M. D. Tissandier et al., *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7787. [13] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157. [14] G. Hummer, L. R. Pratt, A. E. García, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1206. [15] K. Aoki, T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 478, 101.

## SERS 明滅現象の励起波長依存性

(関学大院・理工<sup>1</sup>、産総研・健康工学<sup>2</sup>)  
 北濱康孝<sup>1</sup>、榎垣愛<sup>1</sup>、伊藤民武<sup>2</sup>、尾崎幸洋<sup>1</sup>

## Excitation wavelength dependence of blinking SERS

(Kwansei Gakuin Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>)  
 Yasutaka Kitahama<sup>1</sup>, Ai Enogaki<sup>1</sup>, Tamitake Itoh<sup>2</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) においては、局在表面プラズモン共鳴により銀ナノ粒子凝集体の凝集接点で増強電磁場が誘起され、この増強電磁場 (ホットサイト) 中に存在する分子からのラマン散乱効率が通常に比べて  $10^{12}$  倍にも増強されるため、単一分子レベルでの振動分光も可能となる。金属表面に吸着した分子がホットサイトに入出入りすることで SERS 明滅現象が起きると考えられる。明滅現象はスペクトル揺らぎや信号強度の低下を引き起こし、SERS の実用化・高効率化の観点からも、明滅現象の機構解明は重要である。我々は、SERS 明滅現象を、単一量子ドットの蛍光明滅現象の場合と同様に、冪乗則で解析すると、量子ドットの場合とは逆に[1]、SERS 暗状態で冪乗則からずれる事を見いだした[2]。今回、単一銀ナノ粒子凝集体に異なる濃度の水溶液から吸着したアニオン性チアシアニン分子の SERS 強度時間変化を様々な波長の励起光を用いて観測し、指数関数付き冪乗則で解析して、冪乗則からずれ始める減衰時間への影響を調べた。

【実験】チアシアニン水溶液 (10, 25 $\mu$ M)、NaCl 水溶液 (100mM)、銀ナノコロイド分散液を体積比 1:1:2 の割合で混合した。この混合液をスライドガラスにスピコートし、1M NaCl 水溶液を滴下して銀ナノ微粒子凝集体をガラス上に定着させ、もう一枚のスライドガラスで挟んで試料とした。これに励起レーザー光 ( $\lambda = 458, 514, 568$  nm) を照射し、単一銀ナノ微粒子凝集体からの SERS 強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】 SERS が発現しない暗状態が続いた時間  $t$  ごとに発生回数をカウントし、その確率分布  $P(t)$  を算出した。その確率分布を両対数グラフにプロットしたのが図 1 である。これを指数関数付き冪乗則

$$P(t) = At^\alpha \exp(-t/\tau)$$

でフィットして冪指数  $\alpha$  と減衰時間  $\tau$  を求めると、長波長の光で励起した場合は  $\tau$  が長くなる事が分かった (図 2)。

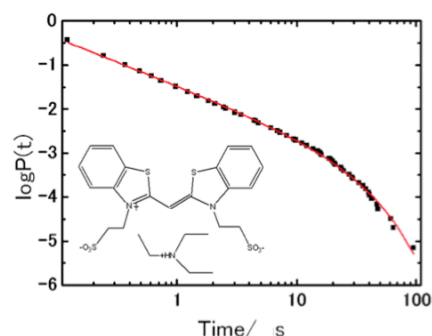


図 1 SERS 暗状態の確率分布とアニオン性チアシアニン分子

単一量子ドットの明滅現象と同様に[3]、冪乗則からのずれは吸着分子が明暗状態間のエネルギー障壁を速い運動によって乗り越えることに起因し、減衰時間  $\tau$  はその運動時間をエネルギー障壁の高さで割った値に比例すると考えられる。励起光強度依存性の場合のチアカルボシアニン分子とは異なり[2]、今回のチアシアニン分子は 458nm より長い波長の光をほとんど吸収しないため光誘起による脱離は起きないと考えられるので、明暗状態間のエネルギー障壁が励起光波長の違いに影響されたと思われる。

このエネルギー障壁は、周期的な増強電磁場による光学トラップポテンシャルの底と準安定な極小位置という SERS 明暗状態の間に存在すると考えられる[2]。最近、探針を用いた走査型近接場光学顕微鏡により、金ナノブロックの間隙に周期的な構造を持つ電磁場が観測された。これは、表面プラズモンの多重極子共鳴が結合したものと考えられている[4]。多重極子の共鳴は長波長の光励起では起きにくく、図 3 の FDTD 法での計算が示すように、周期的な増強電磁場も生まれにくい。これは、長波長の光励起では SERS 暗状態での確率分布の冪乗則からのずれが起きにくい、すなわち  $\tau$  が長くなるという実験結果と一致する。

#### 【参考文献】

- [1] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001).
- [2] Y. Kitahama, Y. Tanaka, T. Itoh, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7457 (2010); *Chem. Commun.* **47**, 3888 (2011).
- [3] J. Tang, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **123**, 054704 (2005).
- [4] K. Sasaki, Y. Tanaka, H. Fujiwara, *Proceedings of Yamada Conference LXVI*, OP08 (2012).

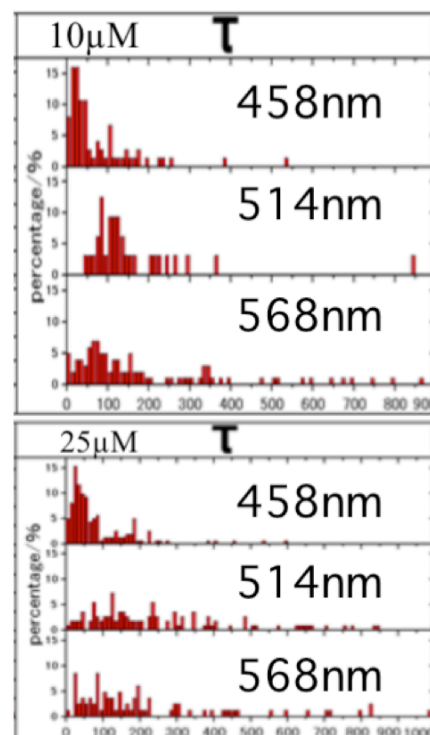


図 2 減衰時間のヒストグラム

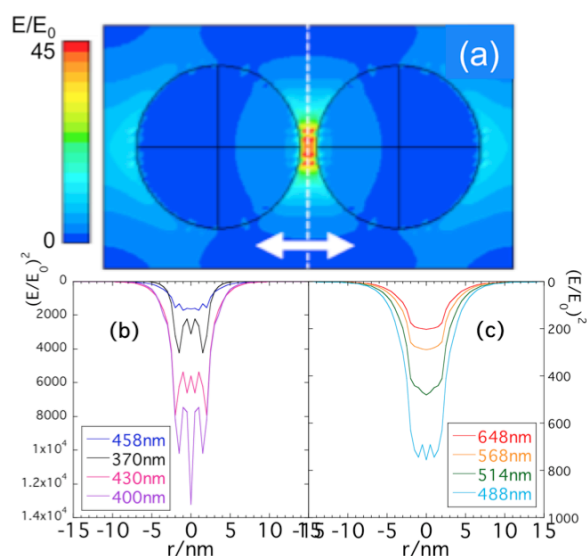


図 3 表面プラズモン増強電磁場の強度分布