

2P023

チップ増強ラマン散乱用探針からの 偏光散乱スペクトル測定

(産総研・健康工学¹、ユニソク²、関学大院・理工³)

○北濱康孝¹、鈴木利明²、尾崎幸洋³、伊藤民武¹

Polarized scattering spectra from a tip for tip-enhanced Raman scattering

(AIST¹, UNISOKU², Kwansei Gakuin Univ.³)

○Yasutaka Kitahama¹, Toshiaki Suzuki², Yukihiro Ozaki³, Tamitake Itoh¹

【序】チップ増強ラマン散乱 (TERS) は、金属製探針の極微小な先端に局在表面プラズモン共鳴を起こして発生させた増強電磁場により、高感度かつ高空間分解能なラマン分光イメージングを行う手法である[1]。今回、TERS に用いる探針先端からのプラズモン共鳴散乱スペクトルを、探針に対して平行あるいは垂直方向偏光の暗視野照明によって測定し、偏光依存性がある事を確認した。これまで TERS においては、探針に対する様々な方向からの励起レーザー光の入射配置が試みられてきたが、今回の結果はその最適な配置に寄与する情報となりうる。

【実験】倒立型顕微鏡のステージに TERS 用の探針を設置して、その先端に暗視野コンデンサーを通した白色光を照射した。先端からの散乱光は対物レンズで集光した上にピンホールと偏光子を通して、分光器へと導き偏光散乱スペクトルを測定した[2,3]。探針が無い時の偏光散乱スペクトルも測定時間以外の条件を同じにしてフロスト板で測定し、その比で議論を行った。

【結果と考察】 図1は TERS 用の銀製探針先端からの散乱スペクトルの偏光依存性を示している。挿入図は探針の暗視野散乱画像であり、先端が光っている事が分かる。偏光方向が探針に沿っている場合 (0°)、散乱効率が增大するだけでなく、ピーク位置が長波長シフトする事が分かった。

我々は、finite-difference time-domain (FDTD) 法によって探針に近似した形状の銀ナノ構造体からの偏光散乱スペクトルを計算で求めた。図2がその結果であるが、探針と平行な偏光がより強く散乱されると

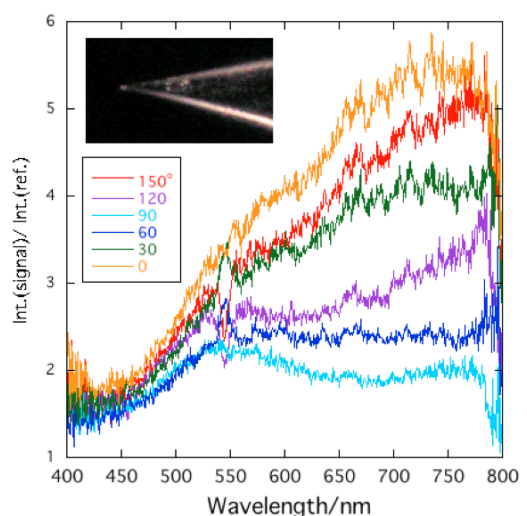


図1 TERS 探針の偏光散乱スペクトル (実験)

共に、そのピークが長波長側に出現する事が確認され、定性的に実験結果を再現できた。

銀製探針をその方向に垂直な偏光で励起した場合、特に半球状の先端の左右両側に増強電磁場が誘起される（図3上）。これは、単一銀ナノ微粒子を励起した場合と同様で、双極子モードが発現していると考えられる。一方、銀製探針をその方向に平行な偏光で励起した場合、先端に増強電磁場が発生する（図3下）。これは、異方的な銀ナノ構造体を長軸方向と平行な偏光で照射する場合

（探針の場合は長軸方向が半無限ではあるが）に似ている。この場合、短軸方向に沿った偏光を照射した時よりも長波長側に散乱ピークが出現する事が知られている[4]。この類推からも今回の結果は合理的なものと言える。

従来、TERS装置はラマン顕微鏡と原子間力顕微鏡を組み合わせ、励起光を上方から垂直に対物レンズを通して入射し、サンプルと対物レンズの間から斜めに挿入した探針を照射するという配置が多かった[1]。今回の結果では、探針に対する励起光の偏光の角度、すなわち入射角によって、プラズモン共鳴波長が変化するという事が示された。これは、使用する励起光波長に適合した角度に探針を配置しないと最適なラマン増強度が得られない可能性を示唆している。

【参考文献】

[1] S. Kawata, V. M. Shalaev, *Tip Enhancement*, Elsevier, Amsterdam (2007)
 [2] T. Itoh, K. Hashimoto, Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2274
 [3] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, *Nature*, **491** (2012) 574
 [4] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4625

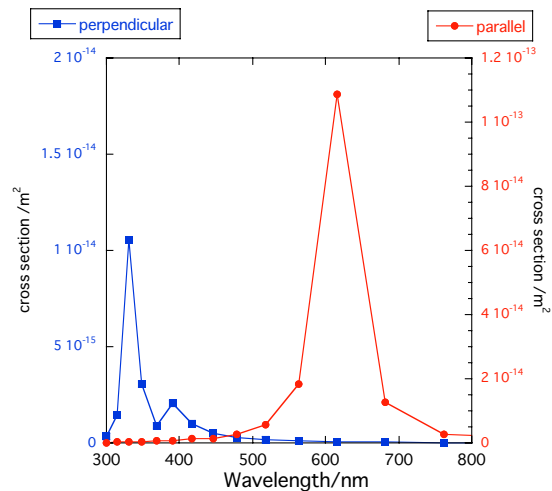


図2 探針状銀ナノ構造体からの偏光散乱スペクトル（計算）

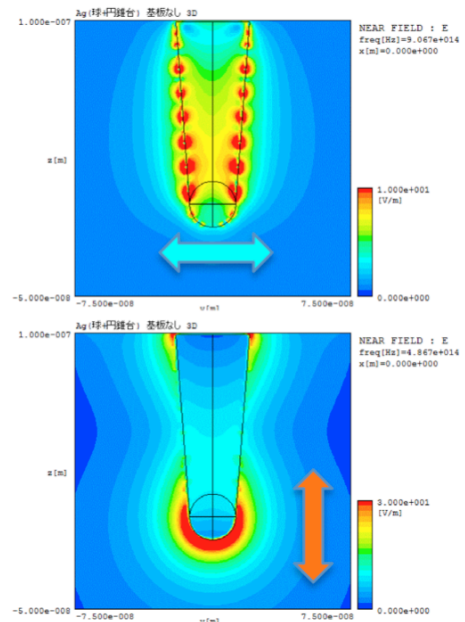


図3 探針状銀ナノ構造体周辺の増強電磁場分布。探針に対して垂直（上）あるいは平行（下）な偏光を照射