

近接場イメージング手法の拡張と金属ナノ構造の

励起空間モードの可視化

(早大院理工) ○井村考平, 溝端秀聡, 今枝佳祐

Development of advanced near-field optical spectroscopy and their applications
to visualizations of plasmon modes excited in gold nanostructures

(Waseda Univ. ○ Kohei Imura, Hidetoshi Mizobata, Keisuke Imaeda)

【序】近接場光学顕微鏡は、ナノメートルの空間分解能を実現する顕微鏡である。我々は、これまでに近接場光学顕微鏡をベースに透過測定、二光子発光測定、時間分解測定などの分光手法を開発し、さまざまなナノ構造体の近接場分光イメージングを行ってきた。例えば、金ナノロッドを対象とした研究では、ロッド長軸に沿って周期的に振動するプラズモンの空間構造が可視化されること、またプラズモン空間構造に波長依存性がありそれが分光特性と相関していることを明らかにした。金属ナノ構造体の光学特性を理解するためには、構造体に励起される空間構造の可視化が本質的に重要である。しかし従来の近接場光学顕微鏡は、不透明基板上的試料の分光測定や非発光性試料の非線形イメージングが困難であるため、分光イメージング手法としてさらなる拡張が不可欠である。本研究では、色素分子の蛍光を用いて非発光性試料に誘起される光増強場を可視化する（蛍光色素援用二光子励起イメージング）手法を考案し、これを用いて金属ナノ構造の励起空間モードの可視化を実現した。また、近接場光学顕微鏡と反射分光法とを組み合わせることで不透明基板上的試料の近接場分光イメージング法を開発し金属ナノ構造の光学特性を究明した。

【実験】図1に開口型近接場光学顕微鏡の模式図を示す。近接場測定では、基板上に分散された試料を近接場プローブ開口部より光照射する。透過モードでは、基板下に設置した対物レンズで透過光を集光し分光検出する。一方反射モードでは、試料で反射した光を近接場プローブの開口部より集光し分光検出する。透過および反射分光測定では、光源としてキセノンランプを用いる。非線形分光測定では、光源としてパルスレーザーを用いる。非発光性金属ナノ構造体の非線形イメージングを行うため、蛍光色素をナノ構造体にスピコートした試料を作製しナノ構造近傍の光増強場により色素分子の多光子蛍光を誘起し検出する。

【結果と考察】開発した手法の評価を金および銀ナノプレートを用いて行った。以下では、色素援用二光子励起近接場イメージングと近接場反射イメージングの成果についてそれぞれ述べる。

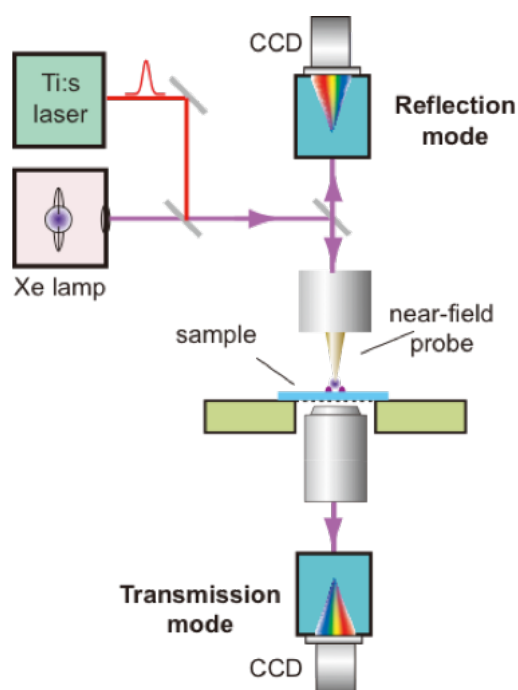


図1. 近接場光学顕微鏡の模式図.

（色素援用イメージング）図 2a に，金ナノプレートの走査型電子顕微鏡像を示す。プレート
の大きさは，円で近似すると直径約 700 nm である。金ナノロッドでは，近赤外光の二光子吸
収により発光が励起される。二光子発光はナノ構造近傍の光増強場で効率的に励起されるこ
とから，光電場の可視化に有効である。直径が 200 nm 以下のナノプレートでは近赤外域に双
極子モードの共鳴があり，近赤外光パルスにより二光子発光が励起される。しかし，直径が
200 nm 以上のプレートでは共鳴が 1 μm より長波長となり，発光の励起が困難となる。図 2b
のナノプレートの二光子励起像では，発光が観測されない。図 2c に，ローダミンを二光子励
起して可視化した金ナノプレートの二光子励起像を示す。図中の明部は，分子の蛍光が効率
よく励起される部分を示す。二光子蛍光は光増強部位で強く励起されるため，図中の明部で
は光電場が増強している。図からプレートの頂点において光電場が増強されることが分かる。
可視化された空間構造は，電磁場計算により得られた光電場像と定性的に一致する。このこ
とは，色素援用イメージングが非発光性試料の光電場の可視化に有効であることを示す。

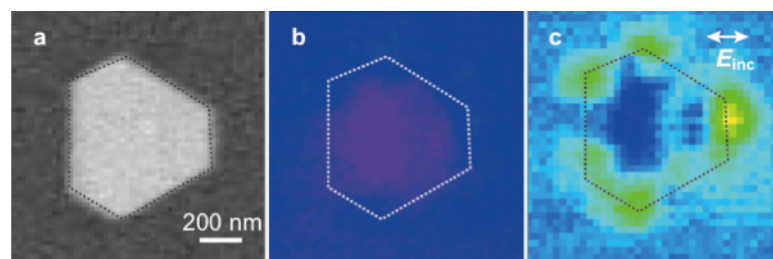


図 2. 金ナノプレートの (a) 走査型電子顕微鏡像，(b) 二
光子発光励起像，(c) 蛍光色素援用二光子励起像。

（反射イメージング）銀ナノプレートを用いて測定した近接場透過像を図 3ab に示す。透過
像の暗部は，透過光の減少部分を示す。プレート上で観測した透過スペクトルは波長 600 nm
と 900 nm に共鳴を示す。波長 600 nm で観測される透過像（図 3a）はプレートの形状を反映
した空間特性を示す。一方，波長 900 nm で観測される像（図 3b）は周期的な振動構造を示
す。共鳴波長での透過イメージは素励起の空間モードを反映することから，図 3ab のイメー
ジはプラズモンの空間モードに帰属される。図 3cd に同一ナノプレートの反射像を示す。像
の明部は，反射光強度の増大部を示す。透過像と反射像を比較すると，イメージのコントラ
ストが互いに反転していること，また可視化される空間特性が二つの像でほぼ一致すること
が分かる。以上の結果は，近接場の反射分光測定により，金属ナノ構造の励起空間モードの
可視化が可能であることを示す。透過光と反射光は，試料に吸収がない場合に相補的である。
しかし，吸収がある場合には相補性が成立しない。金属ナノ構造の空間モードや光学特性を
深く理解するためには，透過および反射を用いた近接場イメージングが不可欠である。今後，
分光データの詳細な解析から，金属ナノ構造体の分光特性を究明する予定である。

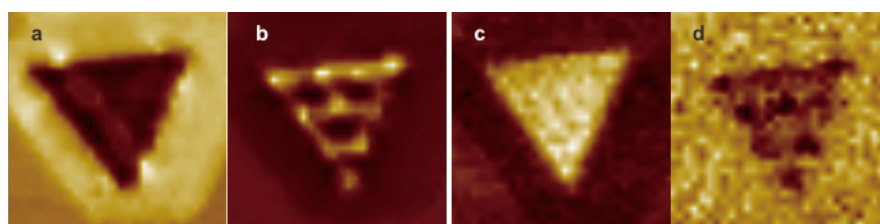


図 3. 銀ナノプレートの (a,b) 近接場透過像と (c,d) 近接場反射像。
観測波長：(a,c) 600 nm，(b,d) 900 nm. イメージ：1.2 μm $\times$ 1.2 μm .