

赤外共鳴ナノアンテナを用いた表面増強非線形分光

¹東大生研, ²東京農工大

○森近一貴¹, 草史野², 竹上明伸², 櫻井敦教¹, 芦原聡¹

Surface-enhanced nonlinear spectroscopy with infrared resonant nanoantennas

○Ikki Morichika¹, Fumiya Kusa², Akinobu Takegami², Atsunori Sakurai¹, Satoshi Ashihara¹

¹*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan*

²*Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan*

【Abstract】

Nonlinear infrared (IR) spectroscopy is a powerful tool to study detailed molecular structures and dynamics. However, small oscillator strengths of molecular vibrations and strong IR absorption bands of liquid water limit the application of nonlinear IR spectroscopy to biomolecules in aqueous environments. One promising approach is to amplify the interaction of molecular vibrations with IR light by using IR-resonant metal nanoantennas.

Here we demonstrate a proof-of-principle experiment of antenna-enhanced nonlinear vibrational spectroscopy in reflection geometry. We successfully observe nonlinear vibrational signals of $W(CO)_6$ with infrared (IR) pump energy of 10 nJ and a local signal enhancement factor is estimated to be $\sim 10^7$. Such significant signal enhancement is achieved by exploiting not only half-wave dipole resonance of antennas but also nearly constructive coupling among antennas. Our method is useful for characterizing structure and dynamics of minute-volume of molecules, like monolayers, as well as nonlinear vibrational spectroscopy with compact Mid-IR light sources of oscillator level.

【序】

中赤外域は分子の指紋領域とも呼ばれ、赤外吸収による振動スペクトルから分子構造や分子間相互作用などの知見が得られる。赤外超短パルスを用いた時間分解・非線形振動分光[1]により、振動緩和やエネルギー伝達、高次構造ダイナミクスの実時間観測が可能であるため、物質科学や生命科学など様々な分野への応用が期待される。我々は、赤外プラズモンと分子振動の共鳴相互作用（ファノ共鳴）を利用した、非線形分光の超高感度化を目的とする研究を進めている（図1）。これが実現されれば、小型光源による非線形分光や、膜タンパク質などの少量分子の計測が可能になると期待される。

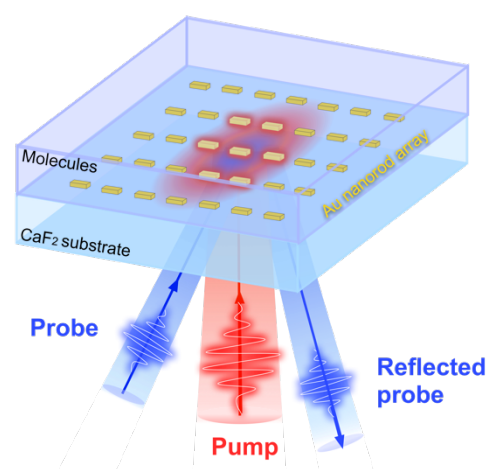


Fig. 1 Schematic of reflection-type antenna-enhanced infrared spectroscopy

【方法】

金属ナノロッドは中赤外域に共鳴を持ち、顕著な電場増強効果が得られる。さらに金属ナノロッドを周期配列することで、ナノロッド同士が遠方場を通じて強め合いの干渉を起こし、電場増強効果が高まることが知られている。

今回我々は、赤外共鳴金ナノロッドアレイ上の $W(CO)_6$ 分子に対して反射 FT-IR 及び Pump-Probe 分光測定を行った。測定サンプルは、電子線リソグラフィにより CaF_2 基板上に金ナノロッドアレイ構造を作製後、 $W(CO)_6$ 分子と PMMA をヘキサンに溶かした溶液をスピコートし、固体薄膜試料とした。

【結果・考察】

作製したサンプルに対して反射 FT-IR 測定を行ったところ、プラズモン共鳴に起因するブロードなスペクトルの中に、 $W(CO)_6$ の T_{1u} モード (1970 cm^{-1}) と PMMA の $C=O$ 伸縮振動モード (1730 cm^{-1}) が、ファノ共鳴によるディップとして観測された (図 2)。

次に、このサンプルに対して反射 Pump-Probe 分光測定を行ったところ、アンテナがない場合では分子の非線形信号は観測されなかったが、アンテナがある場合には信号が観測された (図 3)。解析式を用いて得られた反射率変化スペクトルをフィッティングした結果、局所的な非線形信号増強度は 10^7 倍にも達することが分かった。また、敷き詰め周期 ($d_y = 1.0\text{ }\mu\text{ m}$) と強め合い条件 ($d_y = 3.3\text{ }\mu\text{ m}$) における Pump-Probe 分光の比較実験から、強め合い条件の方がより高い信号増強度が得られることが分かっている [2]。

本実験では、 10 nJ という低いパルスエネルギーでの計測を達成しており、発振器レベルの小型光源による計測も可能と予測される。また得られた信号場強度から、「zeptomolar order」の少量分子の計測も可能であると見積もられる [3]。

【参考文献】

- [1] P. Hamm and M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, Cambridge University Press (2011).
- [2] F. Kusa et al., *Opt. Express* **25**, 12896 (2017)
- [3] I. Morichika et al., *J. Phys. Chem. C* **121**, 11643 (2017).

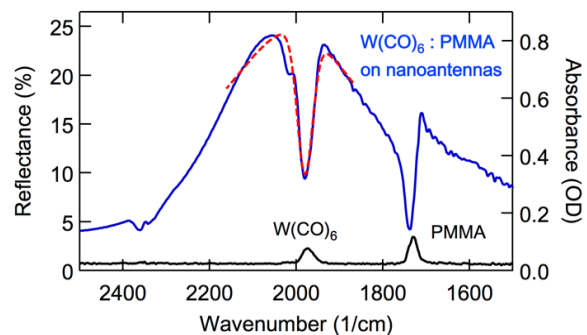


Fig. 2 The reflectance spectrum for nanoantenna arrays covered with the sample film (blue line) and the absorbance spectrum for a $W(CO)_6$ -dispersed 200-nm thick PMMA film (black line).

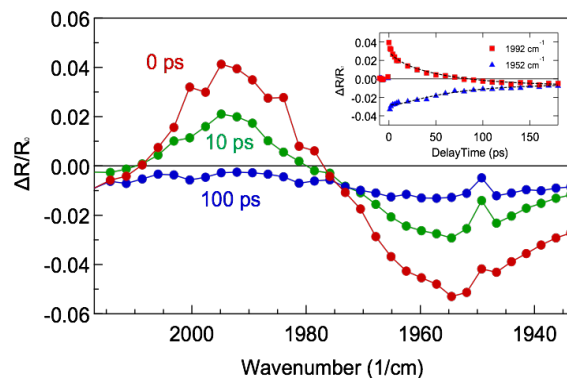


Fig. 3 Transient reflectance change spectra for nanoantenna arrays covered with the sample film.