

金ナノ粒子の近接場分光とダイナミクス

(分子研) 井村考平, 永原哲彦, 岡本裕巳

【序】1990年代初期以降、近接場光学顕微分光法は急速にその応用分野を広げている。この分光法は、開口型プローブを用いた手法と散乱型プローブを用いた手法の二つに大別できる。後者では、ファーフールドで試料に照射するため、局所領域のみを励起し、その後のダイナミクスを追跡する研究には適さない。この目的には前者の方法が適する。しかし前者では、開口径の減少と共に急激にスループットが減少し、20-50 nm 程度の分解能が現実的な限界である。スループットや分解能の問題を解決するため、近年、金などの可視域にプラズモン共鳴をもつ微粒子をプローブ先端に固定する方法が提案されている。このような微粒子を利用すると表面増強ラマン散乱も測定でき、試料表面での分子の結合状態や構造など分光学的に有用な情報を引き出すことができる。この様な新しい分光法を確立するためにも、近接場光と微粒子の相互作用や電場増強効果がどうなるか研究することが重要になる。このような観点から、近接場光と金微粒子の相互作用について研究を行なった。

【実験】金微粒子は、市販の球形の物と、界面活性剤存在下で電気分解生成したロッド形状の物を使用する。これらの微粒子をカバーガラス上にスピコートし測定試料とする。

近接場分光システムは、光源、試料ステージ、検出部からなる。光源は、透過スペクトル測定にはキセノンランプなどの連続光源を用いる。時間分解測定にはパルスレーザー（チタンサファイアレーザー）を用い、光ファイバプローブで生じる群速度分散をあらかじめ分散補償して、高い時間分解能を確保する。試料ステージは、ステージの安定性と再現性を高めるため、閉ループピエゾステージを用いる。検出部は、集光部と検出器からなり、高倍率対物レンズでプローブ先端からの透過光を集光し、それを検出部へ導入する。スペクトル測定には、集光した光を分光器で分散させ CCD で検出する。時間分解測定は、ポンプ - プロブ法で行う。パルスレーザーからの出力パルス（750 nm）をビームスプリッターで二分し、片側を遅延ステージに通すことにより二つのパルス（ポンプ、プロブ光）間に遅延時間を設ける。スペクトル測定と同様、プローブ先端からの光を集光後、フォトダイオードで検出する。片側もしくは両方のビームをチョッピングし、位相検波することで、検出感度を高める。

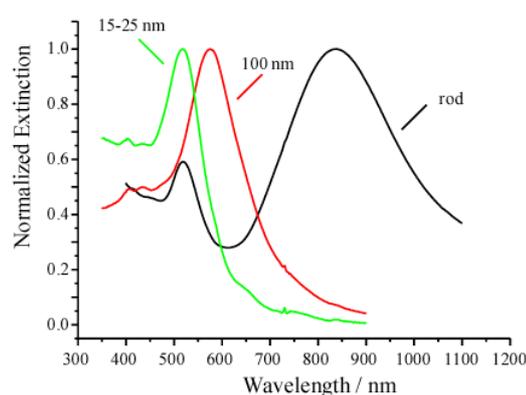


図 1. 測定試料水溶液の吸収スペクトル
(緑線: 15-25 nm 球, 赤線: 100 nm 球,
黒線: ロッド)

【結果および考察】測定に用いた試料水溶液のファーフールド吸収スペクトルを図 1 に示

す。短波長側 (520 nm) の吸収は、球・ロッドともに観察され、表面プラズモン共鳴による。ロッドのみに観察される長波長の吸収は、長軸方向の表面プラズモン共鳴に起因する。この吸収波長から推測される長短軸比は約 4 であり、電子顕微鏡観察の結果と一致する。

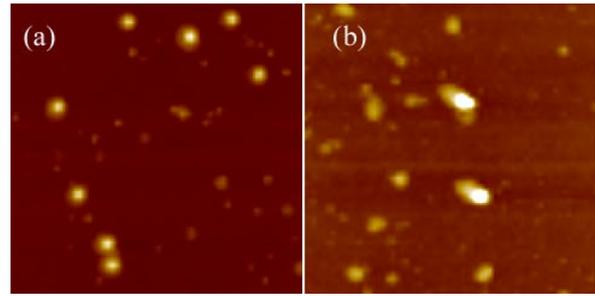


図 2. 表面形態像

(a) 15-25 nm, 100 nm 球混合物 (10 μm -10 μm)

(b) ロッド (1.5 μm -1.5 μm)

近接場光学顕微鏡により、球およびロッド微粒子の表面形態を観察した結果を図 2 に示す。プローブのコンボルーションにより横方向

に広がって観察されるため、ロッド試料では、長軸・短軸の区別がかるうじて認められる程度である。図 3 にそれぞれの微粒子の近接場吸収スペクトルを示す。ファーフィールド同様、長波長側での差異は、長軸方向プラズモン吸収の有無に起因すると考えられる。また、粒子形状に関係なく観察される透過光強度の増大 (670 nm 近傍) は、近接場光が微粒子にカップルした後に微粒子からファーフィールドに再輻射されるためにおこると考えられる。

金ナノロッド集合体のポンプ - プローブ時間分解測定結果を図 4 示す。時間原点近傍には、

干渉パターンが観察されるため、時間原点近傍を切り捨ててプロットしてある。測定結果から二つの緩和過程が存在することが分かる。短時間領域に観測される緩和は、電子 - フォノン散乱によるプラズモンバンドのブリーチ回復に帰属できる。また、長時間領域に観測される緩和は、フォノン - フォノン散乱による緩和と考えることができる。観測された緩和時間は、それぞれ約 3 ps と 70 ps である。この結果は、ファーフィールドの結果と一致する。しかしながら、上述のように微粒子は近接場光とカップルした後に再輻射するため、再輻射の過程でプローブとも相互作用する。このため観測される緩和過程には、プローブの金コートの緩和過程が影響していると考えられる。

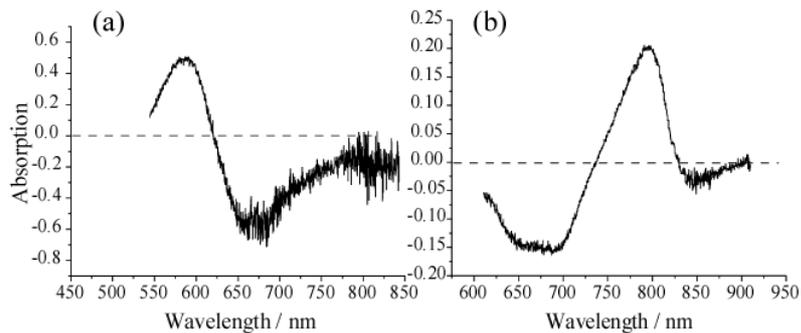


図 3 . 近接場透過スペクトル (a) 100 nm 球, (b) ロッド

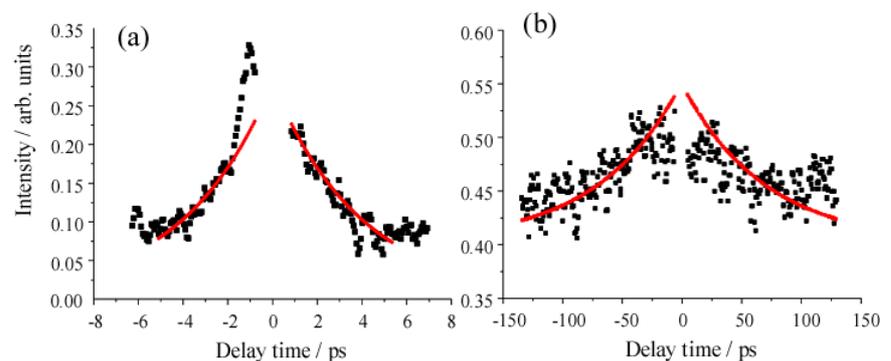


図 4 . ロッド集合体のポンプ - プローブ測定の結果

(a) 短寿命成分, (b) 長寿命成分

果と一致する。しかしながら、上述のように微粒子は近接場光とカップルした後に再輻射するため、再輻射の過程でプローブとも相互作用する。このため観測される緩和過程には、プローブの金コートの緩和過程が影響していると考えられる。