

2P003 近接場ラマン分光における局在表面プラズモンの干渉

(産総研-界面ナノ研セ) 二又政之

[序] 従来の顕微鏡の空間分解能の限界(波長の約 1/2)を超えた近接場光学顕微鏡が注目されている¹⁾。我々は、金属コートした AFM カンチレバー(散乱型プローブ)を用いた近接場ラマン分光とともに、全反射条件で、先鋭化した光ファイバ(開口型)プローブを用いる超解像ラマン分光法について検討している^{2,3)}。このとき、蛍光分光などに比べてラマン分光は著しく散乱断面積が低いために、何らかの方法で試料のラマン信号を増強する必要がある。ここでは、化学種によらず表面付近の電場を選択的に増強できる金属表面プラズモンを利用する手法について検討した。

[実験] 実験装置は、すでに報告しているもの²⁾と基本的に同様である。分光器検出器部分に切り替えミラーをつけ、CCD とアバランシェフォトダイオード(APD)を取り付け併用した。APD 信号を、ピエゾステージコントローラに戻すことで、トポグラフィと同時に弾性散乱光イメージを測定した。試料は、プリズム表面に形成した銀薄膜及びその表面に蒸着した銅フタロシアニン(CuPc)である。銀薄膜形成時に電子顕微鏡用グリッド(16 ミクロン角ピッチ)をプリズムに押し付けることで、銀四角柱の2次元配列構造を作り、ラマン信号検出における表面プラズモン電場の干渉の影響を検討した。

[結果と考察]ここでは化学エッチングにより先鋭化した光ファイバを用いて、近接場ラマン分光について検討している。試料のラマン信号増強のために金属島状膜を用いたとき、その局在表面プラズモンの干渉によると考えられる近接場光イメージ(弾性散乱)が観測された。それは試料のトポグラフィとは異なっており、より細かい複雑な空間分布を与える(図 1)ことから、試料のラマン信号の空間分布を解釈する際に問題になりうる。そこで、近接場ラマンスペクトル測定及び FDTD 法を用いた局所電場計算により検討を行った。

その結果、銀島状膜の場合も、銀ナノ四角柱配列の場合も、ラマン信号強度分布は、トポグラフィによく対応しており、弾性散乱光のような複雑な分布を示さないことが明らかになった。これは、FDTD 法を用いた銀ナノ粒子近傍電場の数値計算の結果ともよく一致している。よく知られているように表面プラズモン電場強度は、金属粒子表面から指数関数的に減少する。ラマン増強度は電場振幅の増強の 4 乗に比例するため、蒸着膜でも銀のない基板上に比べて 10^2 - 10^3 かそれ以上と十分大きい。すなわち、実質的に銀試料のない基板表面でのラマン信号強度は無視できるくらい弱い。そのため粒子接合部を除いて、干渉電場は實際上ラマン信号分布に大きな寄与をしないものと考えられる。

[文献]

1. M. Ohtsu(Ed.), "Near-field Nano/Atom Optics and Technology" (Springer, Tokyo, 1998).

2. M. Futamata, A. Bruckbauer, Chem. Phys. Lett., **2001**, 341, 425.
3. D. Bulugarevich, M. Futamata, Appl. Spectrosc. in press.

Topography and Near-field Images of Ag-SERS particles

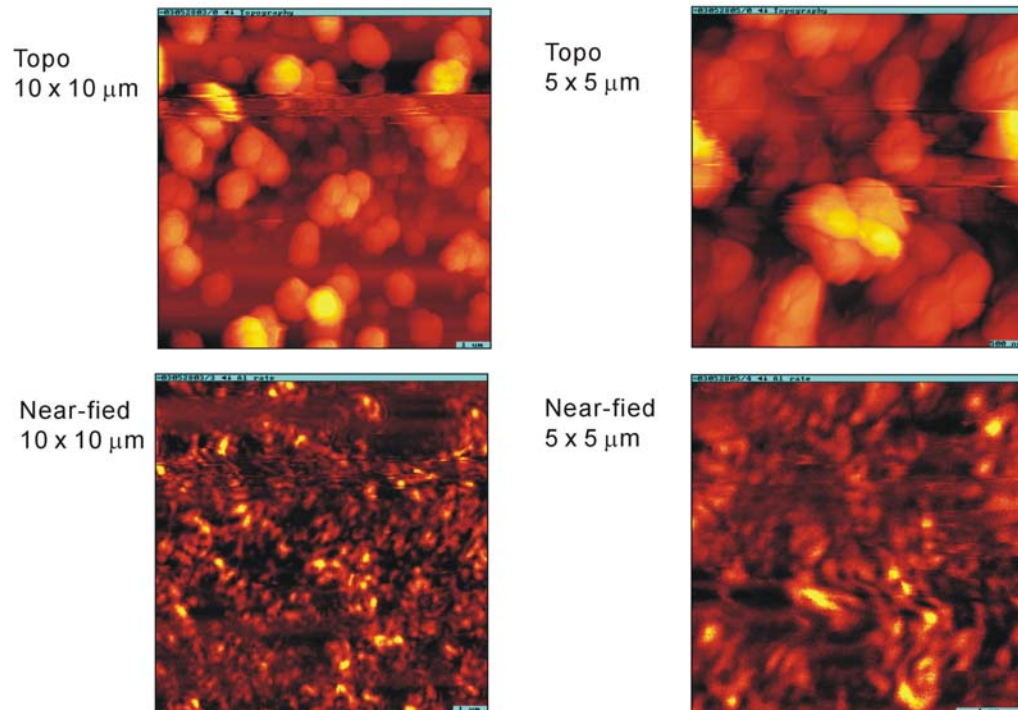


図 1 近接場ラマン顕微鏡によるトポグラフィ(上)と同時測定した弾性散乱イメージ(下).