

4C06 近接場分光法による波動関数イメージング

(分子研) 井村考平, 永原哲彦, 岡本裕巳

【序】金などの貴金属微粒子は、近紫外から可視域に表面プラズモン共鳴による吸収を持つ。共鳴波長近傍で大きな電場増強効果を示すことから表面増強ラマン散乱や散乱型近接場顕微鏡などに利用されている。大きな増強効果は、表面プラズモンによるナノメートルサイズの領域への光の閉じ込めと捉える事ができ、微粒子の内部位置や形状、表面粗さなどに依存すると考えられる。また、貴金属微粒子は高速の時間応答性や非線形性を持つことが期待され、ナノメートルスケールで起こる光子-微粒子間の相互作用を解明することは、基礎及び応用の両面で重要である。

本研究では、金ナノロッド(棒状金微粒子)に励起可能なプラズモンモードの波動関数イメージングを透過法及び二光子誘起発光による検出により行った。

【実験】直径 15-40 nm の金ナノロッドは、界面活性剤存在下で結晶化させることで溶液中に作成した。溶液中に存在する界面活性剤や球形の微粒子を遠心分離した後、カバーガラス上にスピコートし試料とした。シリコン基板上で試料を風乾後、電子顕微鏡で観察した像を図1に示す。長さ 200-1000 nm 程度のロッドが生成していることがわかる。

本研究に用いた近接場光学顕微鏡は、開口型プローブと閉回路ピエゾステージを用いて自作し、短パルス光源を組み合わせ、高い位置再現性と高い時間分解能を達成できるのが特徴である。透過スペクトル測定にはキセノンランプを、二光子誘起発光スペクトル測定にはチタンサファイアレーザーを光源として用いた。測定は照射モードで行い、透過光または発光を対物レンズで集光、分光し検出する。入射光の偏光は、半波長板及び四分の一波長板で制御可能である。また、検出光の偏光方向は検光子で識別する。

【状態密度計算】3次元の散乱体に対する電磁場解析には、グリ-ンダイアチック(プロパーゲーター)法を用いることができる。この方法の利点は、散乱近傍の電磁場のみならず物理的描像を捉え易い状態密度をも得ることができる点である。散乱体を含む系のグリ-ンダイアチックは、系をメッシュに N 分割し、参照系のグリ-ンダイアチックを基にダイソン方程式を解くことで得ることができる。局所状態密度 ρ とグリ-ンダイアチック \vec{G} には以下の関係式が成立する。

$$\rho(r, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \left[\text{Im} \{ \vec{G}(r, r, \omega) \} \right]$$

ここで Tr , Im はそれぞれトレースと虚部を表す。

特定のプラズモンモードの共鳴波長での状態密度は、そのプラズモンモードの波動関数の空間的形狀を強く反映するため、高分解能の顕微分光法を用いれば特定のプラズモンモードの波動関数をイメージングすることが可能と期待される。

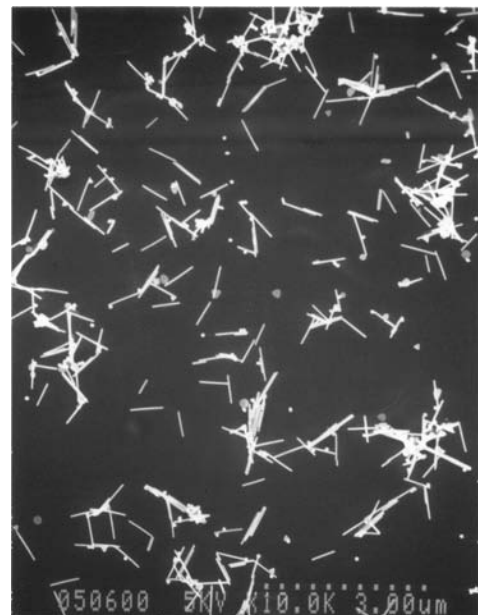


図1: 試料の電子顕微鏡観察像

【結果及び考察】

図 2 に金ナノロッドの近接場透過スペクトルを示す。透過率は、次式で定義する。

$$-\Delta T = [I(\text{sub}) - I(\times)] / I(\text{sub})$$

ここで、 $I(\text{sub})$, $I(\times)$ はそれぞれ基板及び微粒子上で測定した透過光強度を示す。観測スペクトルに二つの強い吸収バンド(520 nm, 850 nm)が認められる。偏光依存性よりそれぞれ、短軸、長軸方向に分極したプラズモンモードに帰属される。それぞれの波長での透過像をシミュレーションにより得られた状態密度像とともに図 3 に示す。実験及び計算がよく対応しており、また 800 nm では中央に節のあるプラズモンの波動関数を反映する像が明瞭に見られる。長波長の吸収バンド近傍で観察される節数は、計算予測と一致してロッド長と共に増加することを実験的に確認した。腹の間隔は、ロッドの直径に依存し約 100-150 nm 程度である。

図 4 に示すように二光子誘起発光によるイメージでも透過イメージ同様、節のあるプラズモンモードが明瞭に認められる(一部、ロッドの両端で発光強度が増強されるものも観測される)。種々のロッドの発光を調べると、スペクトルに二つの発光帯が認められる。フェルミ面近傍で効率的に電子 - ホール対の再結合が起こると考えると、それぞれブリュアンゾーン内の対称点 X 及び L 近傍で、電子 - ホール対が再結合する過程での発光に帰属できる。時間相関光子係数測定により得られた発光寿命は、約 1 ns で非常に長い。一般にホールの寿命 τ_h は、励起状態でのフェルミ面からのエネルギー差に依存する ($\tau_h \propto (E_i - E_F)^{-2}$)。観測された寿命は、ホールがフェルミ面近傍で再結合することを示唆しており、上記の発光スペクトルの帰属と矛盾しない。

【まとめ】金ナノロッドの近接場透過・二光子発光分光を行った。透過イメージは、計算で得られた状態密度像と良く一致する。発光イメージでは、状態密度像とよく対応するものと、ロッドの両端で発光強度が強くなるものが観測される。発光過程は、X 及び L 対称点近傍からの電子

ホール結合過程で説明することができるが、構造とスペクトル形状との関係やロッド両端で発光過程が優位になる原因などは未解明で、今後の課題である。

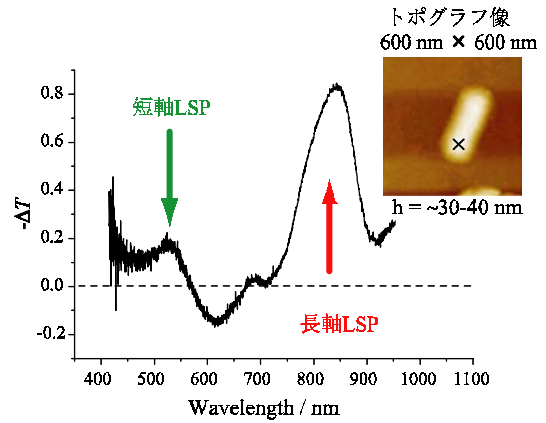


図 2：点×での近接場透過スペクトル

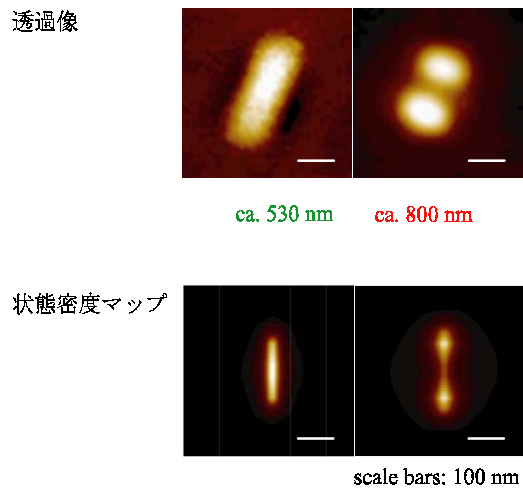


図 3：波長 530, 800 nm 近傍での透過像と計算で得られる状態密度マップ



図 4：二光子誘起発光イメージ
(検出 400-620 nm)

走査範囲 700 nm × 700 nm