

金ナノロッド・ナノプレートのプラズモンモード イメージングと二光子誘起発光

(分子研) 井村考平, 永原哲彦, 岡本裕巳

【序】貴金属微粒子の局在表面プラズモン共鳴は, 電場をナノスケールの空間領域に効率的に閉じ込めることができる。特に, 貴金属微粒子間の接合部位での電場増強度が大きく, ここに分子を相互作用させた時には, 極めて電場増強度の大きい (10^{15-16} 倍) ラマン散乱 (表面増強ラマン散乱) が観測される。空間分解能を高めれば, この局所電場やそこに介在するプラズモンモード (波動関数) の空間特性を直接観察することができる。我々は, 近接場光学顕微鏡の高い空間分解能を利用して, 金ナノロッドの微粒子内部に局在するプラズモン波動関数の空間形状を可視化することに成功した。¹⁻⁴⁾ 可視化には透過^{1,4)}及び二光子誘起発光イメージング^{2,3)}が適用可能である。

本研究では, このプラズモン波動関数の微粒子形状, サイズ, 励起波長依存性や二光子誘起発光の特性について研究を行い, プラズモン波動関数の分散特性や発光断面積増強メカニズム, 構造と発光スペクトル形状の関係について新たな知見を得たので報告する。

【実験】金ナノロッド・ナノプレートは, 界面活性剤存在下で結晶化させることで溶液中に合成した。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。図1に合成した微粒子の電子顕微鏡写真を示す。ロッドやさまざまな形状のプレート状微粒子が生成していることが分かる。

本研究に用いた近接場光学顕微鏡は, 開口型ファイバースコープを用いており, 空間分解能は数十 nm である。閉回路ピエゾステージと短パルス光源とを組み合わせ, 高い位置再現性と高い時間分解能を達成している。

二光子誘起発光測定には, モードロックチタンサファイアレーザー ($\lambda = 780-920 \text{ nm}$) を光源として用いる。測定は照射モードで行い, 発光を対物レンズで集光後, 検出系に導入する。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。

【結果及び考察】図2は, 直径 20 nm の金ナノロッドの二光子誘起発光像 (励起確率イメージ, 励起波長 780 nm) である。(図中の破線は, 光学像と同時に測定した表面形態像が

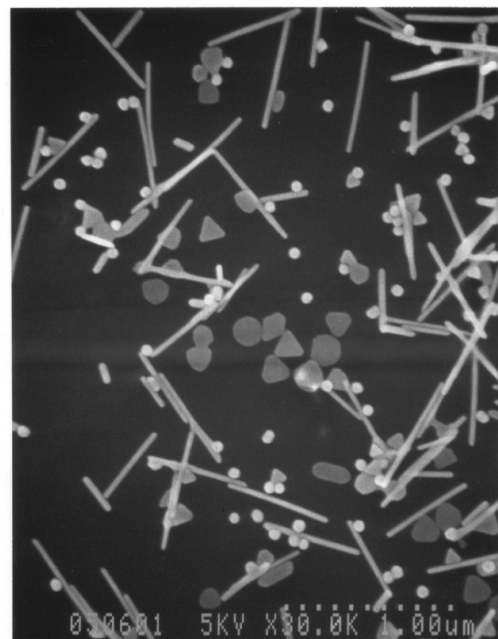


図1. 試料の走査電子顕微鏡観察像。

から見積もったロッドの形状を示す。)この観測から、励起確率がロッド上を空間的に振動していること、ロッドの長さとともにスポット数が増えることが分かる。図2の像は、各ロッドに対して計算で求めた局所電磁状態密度の空間分布によく対応し、このことは、観測された像が励起波長に共鳴するプラズモンモードの波動関数の二乗振幅に対応していることを示す。図2(b)からは、通常の光励起(双極子遷移)では禁制遷移であるロッド中心に節のある左右逆対称のモード(ロッド全体への均一な光照射では分極変化を生じない)が、近接場光励起(プローブの位置で局所的な分極変化を生じる)では許容遷移となることがわかる。

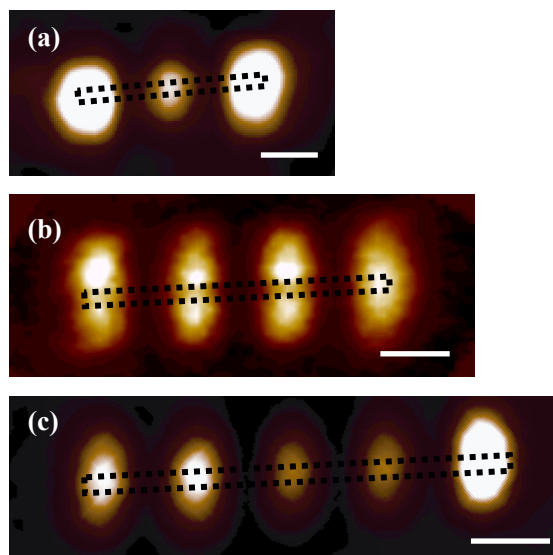


図2. 金ナノロッドの二光子誘起発光像。破線は、表面形態像から見積もったロッド形状を示す。(a) $20 \text{ nm}^\phi \times 330 \text{ nm}^l$, (b) $20 \text{ nm}^\phi \times 440 \text{ nm}^l$, (c) $20 \text{ nm}^\phi \times 540 \text{ nm}^l$.

また、図2(a-c)からスポット間隔はロッド長によらずほぼ一定であることが分かる。これはプラズモンの波数(k_{sp})がロッド長に依存しないことを示す。さらにプラズモン波動関数の励起波長依存性を測定し、プラズモンの波数ベクトルに対して励起波長をプロットして、金ナノロッドプラズモンモードの分散関係を得た。その結果同一直径であれば、分散関係はロッド長に依存せず、単一の特性曲線にほぼ従うこと、また分散関係はロッド直径に依存し、ロッド直径の増加が分散曲線を高エネルギー側にシフトさせることが分かった。分散曲線のロッド直径依存性は、プラズモンの共鳴エネルギーがアスペクト比(長さとの直径の比)の減少とともに高エネルギー側にシフトすることを示す。

種々の形状のナノプレートを使いプラズモン波動関数の形状依存性についても研究した。長円方形ナノプレートでは、ロッド同様にナノプレート長軸方向に波動関数が空間的に振動する。また、三角型のナノプレートでは、励起できるプラズモンモードは入射偏光に依存し、入射偏光を調整することで可視化するプラズモンモードを空間的に選択できることが分かった。

二光子誘起発光のスペクトル、発光寿命、入射偏光依存性、発光の偏光特性³⁾や発光断面積増強メカニズム、金ナノロッドのサイズと発光スペクトル形状の相関については、発表当日議論する。

【参考文献】

- 1) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Phys. Chem. B **108**, 16344 (2004).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. **126**, 12730 (2004).
- 3) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Phys. Chem. B **109**, 13214 (2005).
- 4) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Chem. Phys. **122**, 154701 (2005).