

金微粒子会合体における電場分布と表面増強ラマン散乱の 近接場イメージング

(分子研¹, 物材機構・筑波大²) 井村 考平¹, ○岡本 裕巳¹,
M. K. Hossain², 北島 正弘²

【序】単一分子レベルの検出感度を持つ表面増強ラマン散乱 (SERS) において, 貴金属微粒子会合構造の微粒子間隙に生じる局所光電場は, 増強効果の主要な起源と考えられている。しかし光学測定の間分解能の限界のため, 局所的な増強光電場を実験的に観察した例はなく, それが実際に SERS の起源であるかどうかは明らかではない。我々は金微粒子の二光子誘起発光 (TPI-PL) において, 近接場二光子励起像が光電場強度に敏感で, 光電場空間分布の高空間分解能観察に有効であることを見いだしている^{1, 2)}。本研究では, この手法を金微粒子の会合体における光電場分布の観測に適用し, さらに近接場ラマン散乱像観測を併用して, 金微粒子会合体における局所電場増強と SERS の増強機構の関係について考察した。

【実験】金微粒子 (直径 100 nm) 会合体は, 球形金微粒子をシラン化処理したカバーガラス上で凝集させ生成した。開口型近接場光学顕微鏡を用いて, 光ファイバプローブ開口部より金微粒子試料を照射し, 発光, ラマン散乱光を対物レンズで集光後, 検出した。TPI-PL および SERS 測定には, チタンサファイアレーザー (波長 785 nm) のモードロック (パルス幅約 100 fs) および CW 発振出力をそれぞれ光源として用いた。入射偏光は 1/2 及び 1/4 波長板で制御した。

【結果及び考察】図 1 に金微粒子単量体および会合体の TPI-PL イメージを示す。図 1 から, 孤立した微粒子に比べて会合体において発光が増強されていることが分かる。また, 入射光電場の方向が二量体の結合軸方向に一致するとき (図中 A-D), 発光が増強し微粒子間のギャップに電場が集中することが分かる。これは, 個々の微粒子に励起されるプラズモンが接合界面近傍で相互作用することで, 接合界面において光電場の増強 (ダイマープラズモンの励起) が起こるためであると解釈される。つまり図 1(b,c) の A-D はダイマープラズモンによる電場分布を反映していることになる。

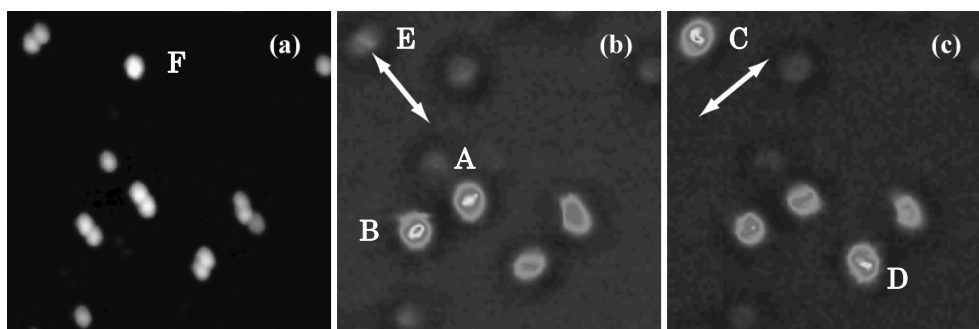


図 1. 金微粒子 (直径 100 nm) 二量体の (a) 表面形態像と (b, c) 二光子誘起励起像。
矢印は入射偏光方向を示す。走査範囲は, 約 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。

一方、入射光電場の方向が二量体の軸方向に垂直な場合（例えば E）は、発光の強度は孤立した微粒子の場合（例えば F）と同程度である。これは、それぞれの微粒子に励起される局在プラズモンが相互作用せず、ギャップに電場の集中が起こらないためと解釈される。

この微粒子凝集体試料にラマン活性な色素分子（ローダミン 6 G）を共存させることで、ラマン散乱光による電場分布のイメージングも可能である³⁾。金微粒子単量体および会合体の SERS 活性を調べた結果、二光子発光観測と同様に、単一の微粒子では、増強効果は小さい一方、会合体では極めて大きな信号増強が観測された。特に、入射偏光方向が二量体の結合軸方向と一致するとき信号増強度は高く、その増強度は 10-11 桁程度に達する。色素分子からのラマンバンド強度をモニターして得られるラマン励起像を図 2（b）に示す。従来予測されていた通り、ギャップ近傍でラマン信号が極めて効率的に増強されることが分かる。

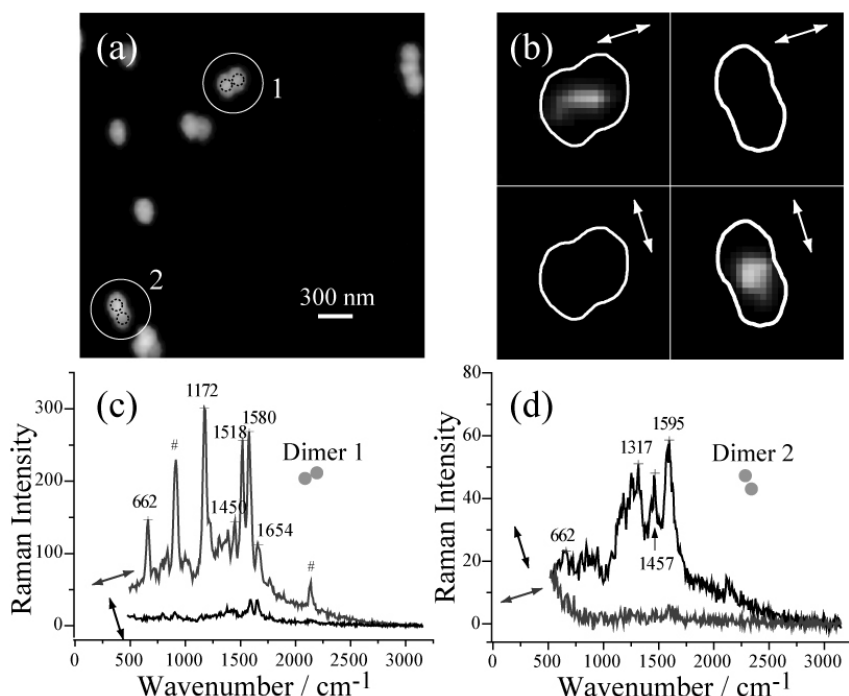


図 2. 金微粒子（直径 100 nm）二量体の (a) 表面形態像, (b) 色素分子からのラマンバンド（約 1600 cm^{-1} ）強度をモニターして得られるラマン励起像, (c, d) 二量体 1, 2 でのラマン散乱スペクトル。矢印は入射偏光方向を示す。

これらの観測結果は、微粒子間のギャップに生じる光増強電場（ダイマープラズモンの励起）が表面増強ラマン散乱に大きく寄与することを強く示唆している。ラマン散乱スペクトルの形状とその偏光特性、電場の空間分布との相関についても興味深い結果を得ている。これらについても発表当日議論する。

【参考文献】

- 1) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* 109, 13214 (2005).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* 88, 023104 (2006).
- 3) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima, *Chem. Lett.* 35, 78 (2006).