

静的および動的近接場分光法による貴金属微粒子の 波動関数イメージング

(分子研・総研大) ○井村 考平, 岡本 裕巳

【序】直径数 nm から数百 nm の貴金属微粒子の光学特性は、電磁場に応答する伝導電子の集団電子運動（局在プラズモン共鳴）に起因する。集団電子の運動は、ナノメートルの狭い空間領域で起るため、微粒子近傍の電場が局所的に増大する。電場の増強度は、プラズモンの空間形状と自由電子の動的性質と深い関わりがある。しかし、局所電場の空間構造は、光の回折限界に比べ遥かに小さく、通常光学顕微鏡を用いては可視化できない。貴金属微粒子（局在プラズモン）の特性を本質的に理解しそれを利用するためには、プラズモン波動関数や局在光電場の空間特性とその動的な側面を同時に解明していく必要がある。本研究では、静的及び動的な近接場光学分光装置を用いて、貴金属微粒子の波動関数やプラズモンにより誘起される局在光電場の空間形状を実空間で観測し、プラズモン波動関数の分散特性や増強メカニズムについて考察した。

【実験】金微粒子は、カバーガラス上に分散させ測定試料とした。開口型近接場光学顕微鏡（空間分解能：数十 nm）を用いて、光ファイバプローブの開口部より金微粒子を光照射し、透過光、発光などを対物レンズで集光後、検出した。光源は、透過測定にはキセノンランプを、また二光子誘起発光測定にはチタンサファイアレーザー（波長 780-920 nm, パルス幅約 100 fs）をそれぞれ用いた。入射偏光は 1/2 及び 1/4 波長板で制御した。また、検出光の偏光方向は検光子で識別した。

【結果及び考察】図 1 に、金ナノロッド（直径 20 nm 長さ 510nm）の近接場透過像を示す。図から、励起確率がロッド長軸方向に規則的に明暗を繰り返す空間振動構造を示すことが分かる。観測波長に依存するこれらの振動構造は、計算で求めたロッドの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の波動関数の二乗振幅に対応していることを示す¹⁻³⁾。種々のロッド形状における空間振動周期（波動関数空間形状）の波長依存性から、同一直径であれば分散関係はロッド長に依存せず、単一の特性曲線に従うことが分かった²⁾。

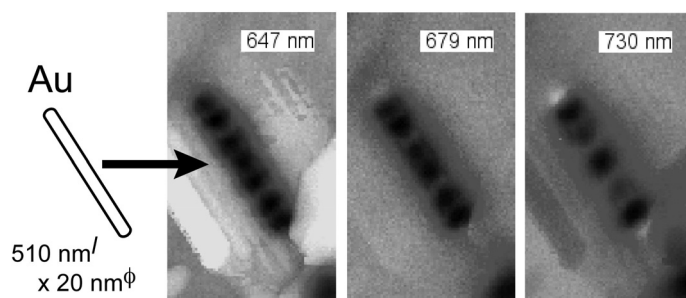


図 1. 単一金ナノロッド (510 nm^l × 20 nm^φ) の近接場透過像。

プラズモン波動関数の可視化は、モードロックチタンサファイアレーザーを用いた二光子誘起発光測定でも可能である^{4, 5)}。この方法ではその非線形性のため、透過測定に比べ、ロッド内部の振動構造をより明瞭に可視化できる。得られるイメージは、励起波長に共鳴するプラズモンモードの空間形状を反映する。また発光の励起確率は、顕著な励起波長依存性を示す。これらの事実は、金ナノロッドやナノプレートにおいてプラズモンモードの励起が電場増強効果に本質的な役割を果たすことと整合する。

二光子誘起発光を用いた励起像観測は光電場強度に敏感であるため、光電場分布を可視化することにも有効である。図2(中)に球形の金微粒子二量体の二光子励起確率像を示す。二量体では、入射光電場の方向が二量体の軸方向に一致するとき発光が増強し、微粒子間の接合部で電場が集中することが分かる。電磁場計算との比較から、図2(中)は二量体プラズモンによる光電場分布を反映していることが明らかとなった。この微粒子凝集体試料にラマン活性な色素分子を共存させることで、ラマン散乱光による光電場分布のイメージングも可能である(図2(右))。単一の微粒子では、ラマン信号が励起されないのに対して、二量体のギャップ(A)ではラマン信号が増強されている。また増強度は8桁以上と見積もられ、表面増強ラマン散乱に微粒子間のギャップにおける電場増強が大きく寄与すること、電場増強効果のみで単分子

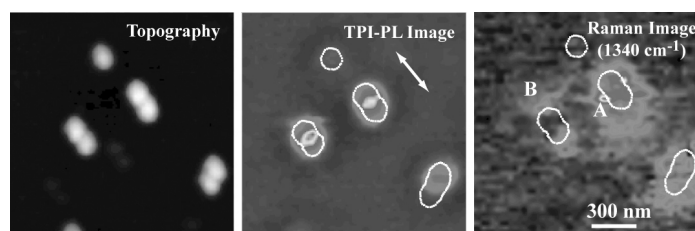


図2. 球形金微粒子(直径100 nm)集合体の(左)トポグラフィ像、(中)近接場二光子励起像(矢印は偏光方向)、(右)希薄ドープした色素分子の近接場ラマン励起像。

感度に迫るラマン計測が可能であることが明らかとなった⁶⁾。

近接場光学顕微鏡に時間分解分光の手法を組み合わせると、光励起直後のプラズモンの過渡応答、すなわち動的な特徴をイメージとして観測できる。金ナノロッドに対する測定の結果、光励起に伴うプラズモン波動関数の過渡応答変化をとらえることに成功した¹⁾。電磁場解析を併用した解析から、過渡応答イメージの特徴が、電子温度の上昇によるプラズモン波動関数の変化として説明されることが明らかとなった。

以上のように、光学的な手法を用いて物質励起の波動関数や局在光電場の空間形状を可視化すること、さらにそれらを動的な手法に発展させることに成功した。これにより局所領域で起こる光と物質の相互作用について基礎としてばかりでなく、応用上有用な知見を得ることが可能となった。

【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. Chem. Phys. 122, 154701 (2005).
- 3) K. Imura, H. Okamoto, Opt. Lett. 31, 1474 (2006).
- 4) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 126, 12730 (2004).
- 5) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Phys. Chem. B 109, 13214 (2005).
- 6) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima, Chem. Lett. 35, 78 (2006).