

共同利用研究ハイライト

近接場顕微分光イメージングによる金ナノ微粒子低次元集合構造における電場分布と構造との関係

島田 透 弘前大学教育学部理科教育講座 講師

1. はじめに

近年、ナノテクノロジーの基本材料の一つとして、金属ナノ微粒子が着目されている。金属ナノ微粒子は、そのサイズゆえバルクとは異なる新しい物性を示すことが多いためである。分光分野においては、金や銀などの貴金属ナノ微粒子集合体に分子の光学応答を増強させる特異な性質があることが知られている。このような性質は、表面増強ラマン散乱 (SERS) などに利用され、単分子計測や超高感度センサーの開発などを旨とした研究が数多く行われている。

ラマン散乱強度の増大の主な起源は、金属ナノ微粒子の自由電子の集団運動 (表面プラズモン) によって局在した増強電場によるものと考えられている。しかしながら、金属ナノ微粒子集合体に分布する増強電場と粒子配列構造との関係については完全には理解されていない。そこで、本研究では、数

多くの金属ナノ微粒子が集まった集合体として、金ナノ微粒子二次元集合体および金ナノ微粒子一次元構造に着目し、これらの集合体における増強電場の空間分布と微粒子構造との関係を明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 走査近接場光学顕微鏡による増強電場分布の可視化

金属ナノ微粒子集合体における光学応答の分布 (増強電場の空間分布) を観察するためには、光の回折限界を超えた十分な空間分解能が得られる走査近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いる必要がある。本研究を計画した当時、分子科学研究所の岡本グループでは、自作した SNOM を用い、金属ナノ微粒子集合体の基本構造である二量体及び三量体に関し、増強電場が粒子間に局在していることを実験的に明らかにしたところであった^[1,2]。このことは、それまでの理論による予測が正しい

とした。

3. 走査電子顕微鏡によるナノ構造の観察

実際に装置を利用させていただくと、高空間分解な光学像は得られるものの、同時に得られる形態像はファイバースコープの先端形状が積みこまれてしまい、金ナノ微粒子低次元集合体中の個々の微粒子形状をはっきりと得ることが難しいことが分かった。そこで、岡本グループ所有の走査電子顕微鏡 (SEM) も利用させていただき、金ナノ微粒子低次元集合体の詳細な構造観察も行った。SNOM で得た電場の空間分布像と、SEM で得た形態像とを対応させる方法の確立を行うことで、金ナノ微粒子低次元集合体における局在電場とナノ微粒子構造との相関を可視化することに成功した。

4. 結果と考察

SNOM 像と対応付けるために射影変換を行った SEM 像と、入射光と平行な偏光成分の発光で観察した二光子誘起発光 (TPI-PL) 像とを重ね合わせた結果を図1と図2に示す^[3,4]。二光子励起確率は、電場の四乗に比例するため、TPI-PL 像は電場分布を反映している。図1と図2は、それぞれ金ナノ微粒子二次元集合体および金ナノ微粒子一次元構造に対する結果である。図1から増強電場が配列構造周辺部に分布していることを明らかにすることができた。理論計算により、このような電場分布が双極子-双極子相互作用によりこの装置を利用させていただくこ

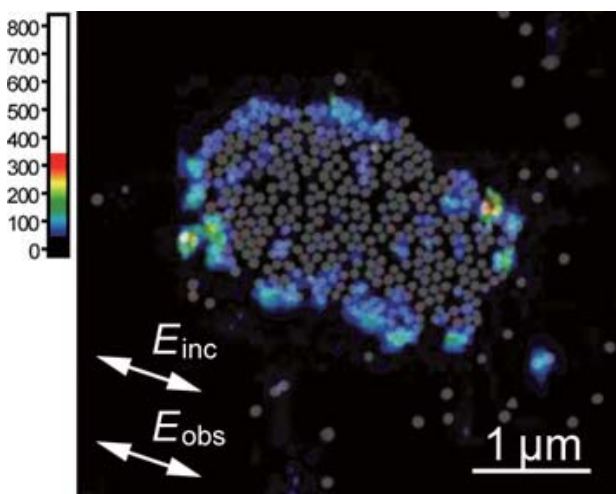


図1 球形の金ナノ粒子 (直径 100 nm) 二次元集合体の走査背電子顕微鏡 (SEM) 像と走査近接場光学顕微鏡 (SNOM) 像を対応付けし、重ね合わせた像。特に強い増強電場は周辺部に分布している。

だ配列構造の結果からは、一次元構造に閉じ込められた増強電場は、一次元構造に均一に分布するのではなく、その両端部に集中することが明らかとなった。さらに理論に基づいた電場分布シミュレーションにより、このような特徴的な光電場の空間構造は、一次元構造を構成するナノ粒子の粒子数と励起する光の波長に依存する可能性があるという結果が得られた^[4]。今後は、一次元構造を構成するナノ粒子の粒子数と励起する光の波長との依存性についても明らかにしていきたい。

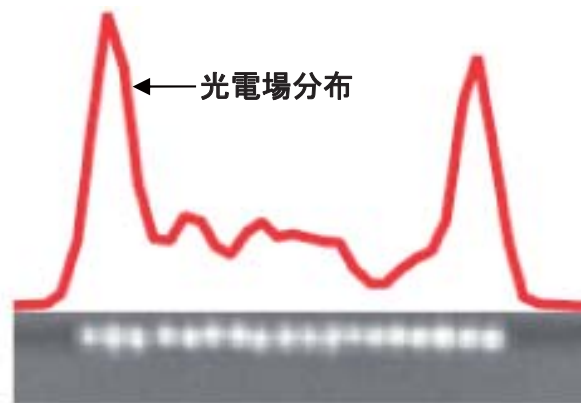


図2 球形の金ナノ粒子（直径 100 nm）が18個並んだ一次元構造の走査電子顕微鏡（SEM）像と、走査近接場顕微鏡（SNOM）で測定した光電場の空間構造。増強電場は、一次元構造に均一に分布するのではなく、両端部に局在する。

5. おわりに

本研究は、分子科学研究所の協力研究課題として、岡本裕巳教授、井村孝平助教（現 早稲田大学教授）の御協力のもと行われました。とくに岡本教授には、装置の提供だけでなく、実験結果のモデル化や理論計算に関しても、多大なる御協力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

分子科学研究所の共同利用制度は、研究予算が乏しく、最先端装置を所有しない若手研究者にとっては、自身の研究室では実現困難な研究アイデアを、貴研究所内の先生に御協力いただきながら実現させることのできる貴重な制度だと考えております。この制度の継続とさらなる充実をお願いしたいと思います。

参考文献

- [1] Kohei Imura, Hiromi Okamoto, Mohammad Kamal Hossain and Masahiro Kitajima, *Chem. Lett.* **35**, 78 (2006).
- [2] Kohei Imura, Hiromi Okamoto, Mohammad Kamal Hossain and Masahiro Kitajima, *Nano Lett.* **6**, 2173 (2006).
- [3] Toru Shimada, Kohei Imura, Mohammad Kamal Hossain, Hiromi Okamoto and Masahiro Kitajima, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4033 (2008).
- [4] Toru Shimada, Kohei Imura, Hiromi Okamoto and Masahiro Kitajima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4265 (2013).
- [5] Hiromi Okamoto, Kohei Imura, Toru Shimada, Masahiro Kitajima, *J. Photoch. Photobio. A* **221**, 154 (2011).



しまだ・とおる

2001年早稲田大学理工学部化学科卒業。2006年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、博士（理学）。物質・材料研究機構ナノ計測センター博士研究員、立教大学理学部化学科助教、ベルリン自由大学物理学科博士研究員（アレキサンダー・フォン・フンボルト奨学金）、フリッツ・ハーバー研究所物理化学部門博士研究員を経て、2012年より弘前大学教育学部理科教育講座講師。専門は物理化学、特に分光学と表面科学。