

赤外超短パルスのプラズモニック増強場を用いた非線形振動分光

Nonlinear Vibrational Spectroscopy

by using Plasmonically-enhanced Infrared Ultrashort-pulsed Field

東大生研¹, 東京農工大² ◯(M1)森近 一貴¹, 草 史野^{1,2}, 竹上 明伸^{1,2}, 芦原 聡¹

IIS, the Univ. of Tokyo¹, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology²

◯Ikki Morichika¹, Fumiya Kusa², Akinobu Takegami², Satoshi Ashihara¹

E-mail: m-ikki@iis.u-tokyo.ac.jp

中赤外域(波長 3-30 μm)の光は分子振動や格子振動に共鳴するため、赤外分光法は分子構造や分子間相互作用の解析能力に優れている。近年、赤外超短パルスレーザーの出現により時間分解・非線形振動分光が発展しつつある[1]。振動緩和やエネルギー伝達、 α ヘリックスのような高次構造ダイナミクスの実時間観測が可能になり、物質科学や生命科学、医療、創薬への応用が期待されている。我々は、中赤外共鳴プラズモンと分子振動モードの共鳴的相互作用(ファノ共鳴)を利用した、非線形分光計測の超高感度化を目的とした研究を進めている。本研究では、特に反射型配置での実現を目指す。これらが実現されれば、低感度により限定されていた適用範囲を拡げることができる。また、赤外域には水の強い吸収バンドがあるために水溶液系の測定が困難であったが、本手法を用いれば金ナノ構造近傍に存在する振動モードのみが増幅されるため、水のバックグラウンドに抗して非線形信号をコントラストよく検出できると期待される。

今回我々は、中赤外域に共鳴する金ナノロッドの周期配列構造に赤外パルスを照射してその反射光を取り出すことで、上記目的の原理実証に成功した。測定対象は $\text{W}(\text{CO})_6$ の T_{1u} モードとし、電子線リソグラフィーにより CaF_2 基板上に金ナノロッドアレイ構造を作製後、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子と PMMA をヘキサンに溶かした溶液をスピコート、固体薄膜試料とした。図1にこのサンプルの反射率スペクトルを示す。ナノロッドアレイのプラズモン共鳴に起因するブロードなスペクトルの中に、 $\text{W}(\text{CO})_6$ の T_{1u} モード(1970 cm^{-1})と PMMA の C=O 伸縮振動モード(1730 cm^{-1})が、プラズモンとのファノ共鳴によるディップとして観測された。図2は、Pump-Probe 分光法により測定したナノロッドアレイ上の $\text{W}(\text{CO})_6$ の過渡反射率変化スペクトルである。赤と黒の実線はナノロッドの長軸方向に平行または垂直な偏光の Pump 光を用いた結果を示しており、それぞれプラズモン増強場を用いた場合と用いない場合に対応する。両者の比較から、プラズモン増強場を用いることにより $\text{W}(\text{CO})_6$ の T_{1u} モードの非線形信号が増大されていると考えられる。

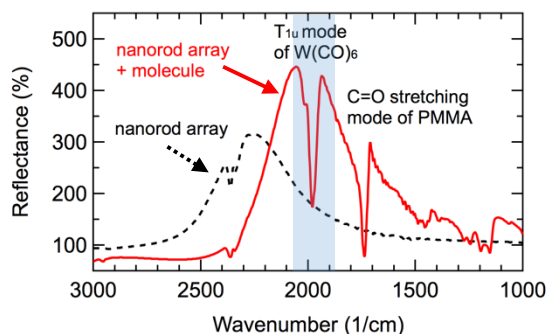


Fig. 1 Reflectance spectrum of nanorod array

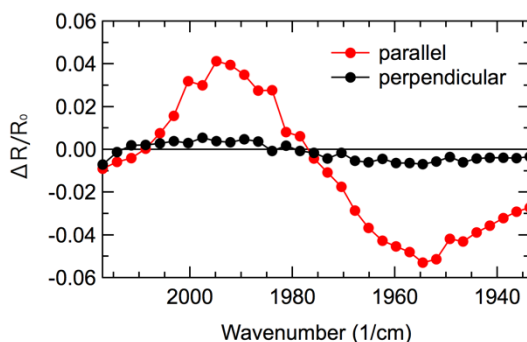


Fig. 2 Transient reflectance change spectrum

[1] E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser *Chem. Rev.* **104**, 1887 (2004).