

表面増強効果を利用したスペクトル多重CARS

古澤健太郎、早澤紀彦、河田聡

近接場ナノフォトニクス研究チーム

レーザーラマン顕微鏡は、ラベルフリーかつ化学的なコントラストで可視化を行う有用なツールである。しかし、その相互作用断面積は一般的に非常に小さく、ライン走査などの工夫によって高速化が実現されてきた¹。一方、誘導ラマン散乱(SRS)やコヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱(CARS)など、非線形ラマン過程を利用したコヒーレントラマン顕微鏡では、ポンプ・ストークス光強度によって調節できるため、ポイント走査によってもビデオレートでのイメージングが実証されている²。しかし、2台のピコ秒レーザー光源を用いたシステムでは、ある波数に注目してイメージングしなければならず、スペクトルのダイナミックな変化には追従は難しい。我々は、フォトニック結晶ファイバ中の非線形光伝搬によって発生するスーパーコンティニューム(SC)光を用いることで、分子の指紋領域(finger print region)をカバーする、スペクトル多重コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱(MCARS)顕微鏡を実証し、それを近接場顕微鏡(NSOM)へ応用してきた³。しかし、広帯域な SC に対し、MCARS-NSOM で観測されるチップ増強(TE)効果は、依然小さく、より効率的なチップ増強効果を実現していく必要がある。そこで、金属ナノ構造における電磁界増強効果の制御指針を得ることを目的として、金ナノ微粒子を用いた系における表面増強 MCARS(SE-MCARS)を顕微観測すると共に、金属構造のスペクトル分解レイリー散乱を観測することによって、どのような金属ナノ構造が TE-MCARS-NSOM に有用であるかの検討を行った。

サンプルには水に分散された金属ナノロッド (GNR:直径 10 nm ϕ 、長さ 35 nm)を用いた。GNR の表面をチオール末端を有する PEG (Polyethyleneglycol) で処理することにより、APTMS (Aminopropyltrimethoxysilane)で親水性処理したガラス基板上に吸着させた。その上に液晶分子である 5CB (4-pentyl-4-cyanobiphenyl) を滴下した。5CB の屈折率は長軸・短軸方向にそれぞれ 1.7、1.5 であり、GNR のプラズモン共鳴波長が 750 nm、屈折率変化による共鳴波長のシフト量が 100~300 nm/RIU であることを考慮すると、我々の MCARS システムのレーザー波長帯域(760~900 nm)に一致する。これを確認するために、SC のみを用いてスペクトル分解レイリー散乱画像を取得した。Fig.1 に典型的なプラズモン共鳴スペクトル(a)と 3 つの波長帯域をカラーコーディングした (青:760~810 nm、緑:810~860 nm、赤: 860~910 nm)プラズモン共鳴の輝度画像を示す。760~900nm の波長域で、プラズモン共鳴が観測されている事がわかる。画像からは、プラズモン共鳴の生じるスポットが空間的に分布し、それぞれのスポットで共鳴波長が異なるこ

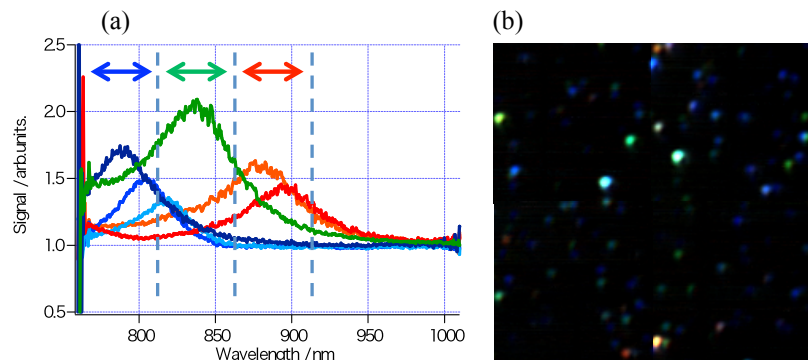


Fig.1 (a)空間分解レイリー散乱スペクトルとカラーコードのスペクトル領域。(b)カラーコードマッピング(20x20 μm)。

とがわかる。前者は GNR が回折限界のスポット内で近接して分布していることによって生じていると考える。または、後者は 5CB の異方性や近接する GNR との電磁氣的相互作用によって生じていると考える。

SE-MCARS は上記の実験において狭スペクトルパルス(NB:波長 760 nm)を時間・空間的に重ね合わせることによって観測した。遠方場(FF)では $800\sim 2200\text{cm}^{-1}$ の領域において、5CB に起因する複数の信号が観測されたが、GNR の増強効果が顕著な場所では、照射時間平均強度 $10\text{ }\mu\text{W}$ 程度において、二光子蛍光(TPPL)⁴の背景光に重畳されて 1620cm^{-1} の振動ピークが増強されて観測された(Fig.2(a))。TPPL による背景光は時間領域 Kramers-Kronig アルゴリズム(TDKK)⁵ で除去できる(Fig.2(b))が、ピークの幅は遠方場で観測されるよりも広がっていた。GNR 有無で得られる信号量が等しくなるパワーの比は 8.2 倍であり、近接場信号の生成される体積を GNR の体積で近似し、スポットサイズと焦点深度から遠方場信号の生成される体積を見積もると、信号増幅度は 1.2×10^5 であった。対応するホットスポットにおけるプラズモン共鳴波長は $800\sim 840\text{nm}$ 付近に集中しており、NB パルスの波長を考慮すると SC のスペクトルの一部が選択的に表面増強された結果と考えられる。また、レイリー散乱スペクトルには顕著に散乱が強い場所や、ダブルピーク構造もあり、複数の GNR の寄与が重なったときに SE-MCARS 信号が観測されることが示唆される。TPPL と SE-MCARS の画像を比較することにより、両者の空間的な分布は明らかに異なることが明らかになった。より短波長にプラズモン共鳴を有する GNR では NB パルスによる TPPL が強くなり、SE-MCARS 信号が埋もれてしまうこと、すなわち表面増強と TPPL のトレードオフの関係を示していると考えている。

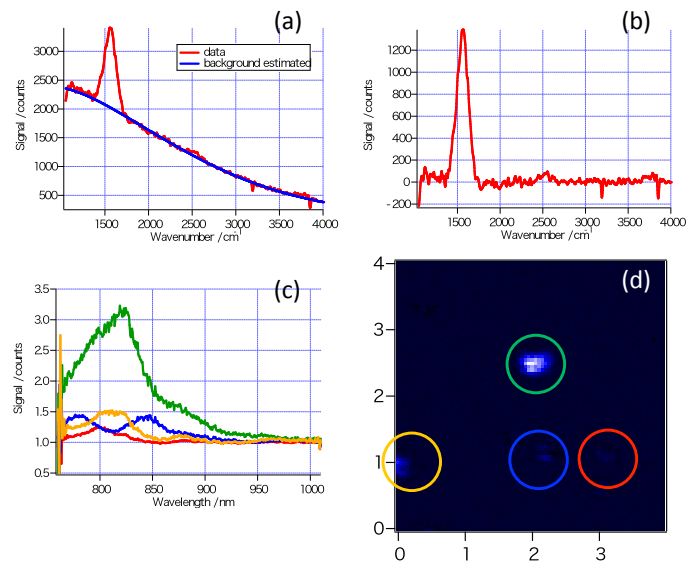


Fig.2 (a) MCARS スペクトルと TDKK によって推定した背景光。(b)背景光を差し引いたスペクトル。(c)増強が観測された場所でのレイリー散乱スペクトル、(d) 1620 cm^{-1} ピークのマッピング画像($4\times 4\text{ }\mu\text{m}$)。

以上の結果から、より効果的な SE-MCARS を行うためには、TPPL の発生効率が相対的に低い微小ギャッププラズモンモードが有効であることが示唆される。そのようなモードを利用する金属ナノ構造や NSOM チップをデザイン、実現していくことで、高感度な SE-MCARS や回折限界を越えた TE-MCARS-NSOM の実現が期待される。

1. K.Hamada, *et al. J.Biomedical.Opt.* **13**, 044027 (2008)
2. C.L.Evans, *et al. Proc.Natl.Acad.Sci.* **102**, 16807 (2005)
3. K.Furusawa, *et al. J.Raman.Spectrosc.* **43**, 656 (2011)
4. M.R.Beversluis, *et al. Phys.Rev. B* **68**, 115433 (2003)
5. Y.Liu, *et al. Opt.Lett.* **34**, 1363 (2009)