

# 研 究 報 告 書

研究課題名：「プラズモニック物質の波動関数の光制御とその応用」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研 究 者：井村 考平

## 1、研究のねらい

貴金属のナノ構造体は、局在プラズモン共鳴と呼ばれる自由電子の集団電子振動の共鳴励起により、バルク状態とは異なる光物性を示す。例えば、プラズモン共鳴は、光電場をナノ構造体に効率的に閉じ込めるため、構造体近傍に増強光電場を創りだす。光増強場は、表面増強分光法をはじめ、ナノ光デバイスへの応用が期待されている。近年、プラズモンを利用する光学技術をプラズモニクス、その媒介となる物質をプラズモニック物質と呼び、応用研究が急速に進展している。

従来のプラズモン研究は、物質のもつポテンシャルを受動的（パッシブ）に利用することを目的としている。これを能動的（アクティブ）に制御することができれば、プラズモニック物質の機能やその応用範囲を格段に向上させることができる。プラズモニック物質のもつ高いポテンシャルは、プラズモン（集団電子振動）の動的、空間的な特徴と深い関わりがある。したがって、励起する光電場の時間特性、空間特性を制御することで、プラズモニック物質の機能を制御し、そのポテンシャルを最大限に引き出すことができる。本研究では、超短パルス光とパルス波形制御技術を用いて、プラズモニック光電場の時空間特性を機能化することを目的とした。また、それを計測技術や光反応制御に応用して、新しい原理や現象の探求を目指した。

## 2、研究成果

研究目標を達成するため4つの研究項目に取り組んだ。研究項目ごとにその成果を以下に述べる。

### (1) 超高時間分解近接場光学顕微鏡の開発

プラズモニック物質には、共鳴エネルギーの異なる複数のプラズモン波動関数（モード）が存在する（図 1）。それらをコヒーレントに励起することができれば、単一プラズモン共鳴で実現される性質とは大きく異なる特性を誘起することができる。例えば、プラズモンモード間の相対位相や振幅を制御することで、プラズモンにより局在化される光電場の空間を制御することが可能となる。複数のプラズモンモードを自在に励起するためには、プラズモンの寿命（5-20 fs）程度以下のパルス時間幅をもつ励起光源が必要である。また、複数のプラズモンモードをコヒーレントに励起することで新たに実現される空間特性を評価するためには、回折限界以下の空間分解能を実現する光学顕微鏡が必要であ

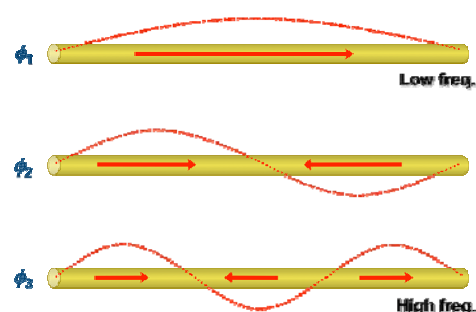


図 1. 棒状ナノ構造体に励起されるプラズモン波動関数の模式図（点線）。矢印は分極方向を示す。

る。つまり、本研究提案を実現しそれを評価するためには、時間と空間の両方の分解能を究極的に高めた顕微鏡の開発が不可欠である。従来、空間分解能と時間分解能を同時に高める方法として、モードロックチタンサファイアレーザーと近接場光学顕微鏡を組み合わせた装置が開発されていたが、その時間分解能はプラズモンの寿命よりはるかに長い100fs程度であった。

本研究項目では、プラズモンの寿命に迫る時間分解能を実現することを目標に、20 fs のパルス光源と開口型近接場光学顕微鏡とを組み合わせた装置の開発を行った。短パルス光は、光学部品を通過するたびに、その距離に応じてパルス幅が広がる。顕微鏡に使用されている光学部品によるパルス幅の広がりを補償することで、近接場光学顕微鏡の空間分解能を高く保ちつつ、20 fs 程度の高い時間分解能を達成することに成功した(図 2)。本性能は、現時点において世界トップクラスである。

#### (2) プラズモン波動関数のイメージング

プラズモン波動関数の制御を行うためには、まずプラズモン波動関数の諸特性を理解する必要がある。プラズモン波動関数の空間サイズは、通常の光学顕微鏡の空間分解能よりも小さいため、それを可視化するには近接場光学顕微鏡が必要である。本研究項目では、電子線リソグラフィ法を用いてガラス基板上に作製したナノ構造体(プラズモニック物質)を研究対象とし、その波動関数の可視化には、近接場透過スペクトルマッピング測定を用いた。

ワイヤ型のナノ構造体を用いた測定から、ワイヤ長軸に沿って振動する波動関数が可視化されることが明らかとなった。可視化される振動構造は、観測波長に依存し、短波長側から長波長側になるにしたがい振動周期が長くなった。この結果は、化学合成されたロッドにおいて観測されるプラズモン波動関数の特長と定性的に一致する。以上より、ワイヤにおいて観測される振動構造がプラズモン波動関数に帰属できることを明らかにした。この結果は、電子線リソグラフィ法で作製したナノ構造においても化学合成されたナノ構造同様、複数のプラズモンモードの励起が可能であることを示す。形状の異なるワイヤ型ナノ構造体を用いた観察から、ワイヤにおいて励起されるモードは、弦に励起される機械共振モードと類似した特性を示すことが明らかとなった。さらに、円盤形ナノ構造体についても同様の測定を行い、ナノ構造に励起されるプラズモン波動関数の可視化を行

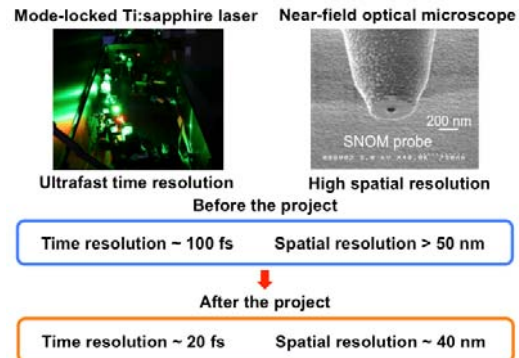


図 2. 本研究前後の超高時間分解近接場光学顕微鏡の性能の比較.

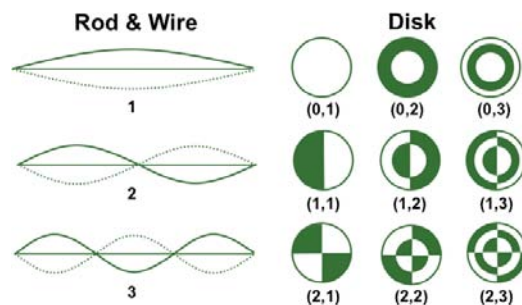


図 3. ワイヤおよびディスクに励起される共振モードの模式図.

った。可視化されるモードは、ワイヤに比べ複雑になり、すべてのモードの帰属には至っていない。しかし、可視化されるモードは、概ねドラム表面に励起される機械的共鳴モードと類似した特性を示すことが明らかとなった(図 3)。以上の研究から、ナノ構造体に励起されるプラズモン波動関数の空間形状とバルク固体に励起される機械的共振モードにアナロジーが成立することを明らかにした。

金属ナノ構造体以外に、金属膜にナノサイズの開口をもつ構造体についても研究対象とし、その近接場透過スペクトルマッピング測定を行った。ナノ開口内部に波動構造が観測され、その波動構造の観測波長依存性がワイヤに励起される波動関数と良い対応を示すことを明らかにした。

### (3) プラズモニック物質の機能評価

プラズモニック物質の代表的な特異性の一つに光電場の増強がある。増強光電場は光ナノデバイスや高感度センサーの開発に利用されている。これらの応用においては、プラズモニック物質の機能の理解が不可欠である。そのためには、まずプラズモン増強場を正しく理解することが重要である。従来の研究から、金の二光子発光が光増強場のイメージングに有効であることは分かっていたが、プラズモニック物質に励起されるプラズモン共鳴と二光子発光スペクトルの関係は未解明であった。形状・サイズの異なる複数のナノロッドの近接場透過スペクトルと発光スペクトルを観測・解析した結果、プラズモン共鳴波長と発光スペクトル形状の相関を見いだした。また、それにより、二光子発光が、励起波長におけるプラズモン共鳴に加えて、発光波長に共鳴するプラズモン共鳴によっても増強されることを明らかにした。

従来の二光子発光の入射偏光依存性研究から、二光子の励起過程が段階的に起こることが示唆されていたが、それを実測した例はなかった。超高時間分解近接場光学顕微鏡を開発することで、短寿命種の励起状態寿命の評価が可能となった。二光子発光の時間相関測定から、二光子の励起過程が、フェムト秒の寿命をもつ一光子励起状態を経由することが明らかになった。観測された一光子励起状態の寿命は、数フェムト秒程度と短く、プラズモンの寿命を反映していることを明らかにした。以上の二光子発光の特長は、プラズモニック物質の機能評価において極めて有効であると考えられる。

プラズモニック物質の代表的な応用として、**プラズモニック光増強場を用いた近接分子からのラマン散乱の増強がある**。表面に凹凸の存在する金属薄膜試料を用いた研究から、表面の凸部において、光電場の増強が起こること、またそれがラマン活性部位と一致することを明らかにした(図 4)。さらに、二光子発光の時間相関幅測定から、光増強部位においてプラズモンの寿命が長いことを明きからにした。さらに、長寿命のプラズモンが励起される部分において、特にラマンが効率的に励起されることを明らかにした。これらの研究により、空間と時間の両方の側面からラマンの増強機構の検討を行うという新たな研究手法の有効性を示した。以上の結果は、プラズモンの寿命がプラ

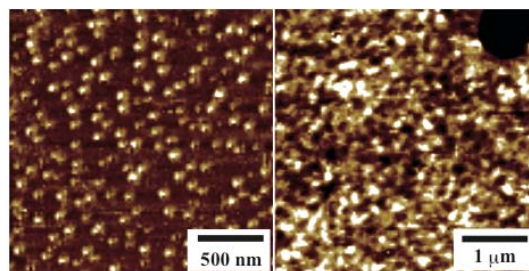


図 4. 凹凸金属薄膜の表面形態像(左)と近接場二光子励起像(右)。

ズモニック物質の機能評価において重要であることを直接示す成果である。

#### (4) プラズモニック光電場の光制御

プラズモニック物質の機能を制御するためには、複数のプラズモン共鳴をコヒーレントに励起する必要がある。その目的には、プラズモンの寿命に迫るパルス幅を実現する励起光源が必要である。短パルス光はスペクトル幅が広いので、これを複数のプラズモン共鳴を示すナノ構造体に照射すると、複数のプラズモンモードをコヒーレントに励起することができる。短パルス光源にパルス波形制御装置を組み合わせることで、励起光の時間特性またスペクトル特性を制御することができる。これにより、複数のプラズモンモードを励起するタイミングとその寄与を自在に制御することができる。プラズモンの機能評価には、(3)に述べたとおり二光子発光計測による光電場の可視化が有効である。

上記のような研究提案が確かに実現可能か確認するために、凹凸金属薄膜試料(図5)および金ナノワイヤを用いて、プラズモニック光電場空間構造の励起パルス波形依存性を測定した。これまでに励起パルスの波形制御により、励起される光電場の空間構造を変化させることに成功した。観測される光電場の空間構造の変化は多様である。すべてを統一的に理解するには至っていないが、概ね励起されるプラズモン波動関数の重ね合わせとして結果を説明することができる。以上の通り、励起パルスの波形制御により、波動関数を基礎とするプラズモニック物質の機能制御に世界にさきがけて成功した。

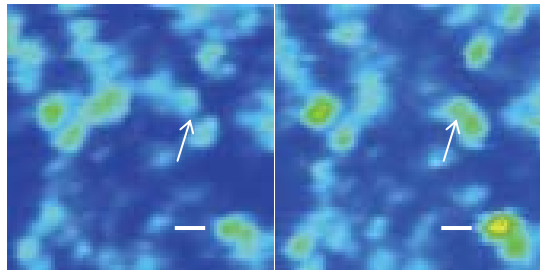


図5. 凹凸金薄膜の二光子励起像の励起光パルス波形による変化. 矢印の部分において大きな変化が認められる. スケールバー: 200 nm.

### 3. 今後の展開

本研究により、プラズモンの波動関数を基礎とするプラズモニック物質の機能制御にはじめて成功した。今後、これをさらに高度に、また成熟した技術に発展させるためには、プラズモンの寿命よりもさらに短い時間分解能を実現する必要がある。パルス光源と近接場光学顕微鏡の組み合わせでは、励起光の光ファイバーへの導入部、波形整形装置など、今なお改良が必要な部分があることが明らかとなっている。これらを改善することで、プラズモニック光電場を自在にデザインし、空間と時間の両軸でこれを制御することが可能となる。

本手法の有効性を確認する目的には、近接場光学顕微鏡の利用が不可欠であるが、その応用には顕微鏡の利用は必ずしも必要ではない。広い空間を光照射する場合においても、本研究手法を適用することができる。波動関数制御により、ナノメートルの空間分解能、位置精度で光電場を制御することができる。これを利用すれば、光場と分子の相互作用を高度に制御することが可能になり、光分子科学研究に新たな展開をもたらすことが期待される。また、応用面では、回折限界を超えるイメージング、位置センサーなどへの展開が期待される。

波動関数の制御技術は、プラズモンにとどまらず、エキシトンをはじめとする多様な素励起にも応用可能である。本研究手法は、光を利用する情報やエネルギーの伝播制御を可

能にする。今後、広範な分野への展開が期待される。

#### 4、自己評価

本研究では、プラズモン波動関数の光制御法を確立し、それによりプラズモニック物質の特性を制御することを目指した。研究を効率的に推進するために、超高時間分解近接場光学顕微鏡の開発、プラズモン波動関数のイメージング、プラズモニック物質の機能評価の3つの項目を当面の研究課題とし、それらの研究成果を踏まえて、プラズモニック光電場の光制御に着手することとした。またナノ構造体については、共同研究者に試料作製を依頼し、これにより研究推進の効率化を図った。プラズモン波動関数のイメージングと機能評価の研究については、研究開始直後より相当の研究成果をあげることに成功した。一方、装置開発については、研究期間中に異動があり、性能向上に想定外の時間を要した。これにより、光制御研究の着手は大幅に遅れたが、最終的には、プラズモニック光電場の空間構造を制御することに成功し、当初の研究戦略の有用性自体は示すことができた。

プラズモニック物質の光特性、機能についての研究は、この数年の間に急激に進展した。しかし、それら従来の研究は、プラズモニック物質の受動的な性質に注目した研究である。本研究で実現したプラズモニック物質の波動関数制御は、将来プラズモンの機能を自在に制御することを可能にする。本研究成果により、プラズモン研究に新たな展開が期待される。今後の研究継続により、さらなる発展が可能であると考えている。

#### 5、研究総括の見解

現在、プラズモン共鳴の研究は、基礎から応用にわたりきわめて広範囲に展開されているが、プラズモンの波動関数を計測制御しようとする試みは研究総括の知る限りない。井村研究者は超短パルスレーザーで回折限界以下の小さい領域を光励起できる近接場顕微鏡システムを開発し、それを駆使することで、プラズモニック物質の機能を照射光によりアクティブに制御する先例を示した。多方面から注目を集めているプラズモン共鳴の研究であるが、井村研究者は波動関数の計測にまで立ち戻ることにより新たな展開が可能になることを示した。この研究アプローチはさきがけ研究の正攻法とも考えられる。

#### 6、主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, “Anomalous Light Transmission from Plasmonic Capped Nano-Apertures”, Nano Lett. 11, 960-965 (2011).
2. S. I. Kim, K. Imura, S. Kim, H. Okamoto, “Confined Optical Fields in Nanovoid Chain Structures Directly Visualized by Near-Field Optical Imaging”, J. Phys. Chem. C 115, 1548-1555 (2011).
3. K. Sawada, H. Nakamura, T. Maruoka, Y. Tamura, K. Imura, T. Saiki, H. Okamoto, “FDTD Simulated Observation of a Gold Nanorod by Scanning Near-Field Optical Microscopy”, Plasma Fusion Research 5, S2110 (2010) (4 pages).
4. K. Imura, H. Okamoto, “Properties of Photoluminescence from Single Gold Nanorods

Induced by Near-Field Two-Photon Excitation”、J. Phys. Chem. C 113、11756 (2009).
5. K. Imura、Y. C. Kim、S. Y. Kim、D. H. Jeong、H. Okamoto、“Two-photon Imaging of Localized Optical Fields in the Vicinity of Silver Nanowires Using a Scanning Near-field Optical Microscope”、Phys. Chem. Chem. Phys. 11、5876 (2009).

(2)特許出願

該当なし。

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

その他の著作物

1. H. Okamoto、K. Imura、“Near-field imaging of optical field structures and plasmon wave functions in metal nanostructures”、Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy、ed. S. H. Lin、A. A. Villaeys、Y. Fujimura、World Scientific 175-209 (2011).
2. K. Imura、H. Okamoto、“Near-Field Optical Imaging of Wave Functions and Optical Fields in Plasmonic Nanostructures”、Progress in Nanophotonics I、ed. M. Ohtsu、Springer-Verlag 127-140 (2011).

招待講演(国外、国内)

3. K. Imura、H. Okamoto、“Optical imaging of plasmon wavefunctions and optical fields in noble metal nanostructures”、Japan-Taiwan Symposium、Taiwan、March 2010.
4. K. Imura、H. Okamoto、“Visualization of plasmonic wavefunctions and optical fields using near-field optical microscope、” The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics、Jeju、Korea、November 2009.
5. K. Imura、H. Okamoto、“Near-field optical imaging of plasmonic nanostructures”、Japan-Korea Joint Sympojium、Hyogo、Japan、July 2009.
6. 井村考平、岡本裕巳、「プラズモニクナノ構造における波動関数の可視化とその制御」、第32回レーザ学会、宮城、2012年1月。
7. 井村考平、岡本裕巳、「近接場光学顕微鏡による動的プラズモンモードの可視化」、日本学術振興会第167ナノプローブテクノロジー委員会「光と電子の時空間極限ダイナミクス計測」、神奈川、2011年11月。
8. 井村考平、上野貢生、三澤弘明、岡本裕巳、「ナノ開口からの透過光増強」、超微細加工グループ連携ワークショップ、筑波、2011年10月。
9. 井村考平、岡本裕巳、「プラズモニクナノ構造における波動関数と光電場の可視化」、ナノフォトリクスオープンセミナー、静岡、2011年3月。
10. 井村考平、岡本裕巳、「時間分解近接場顕微鏡を用いたナノ構造の研究」、超高速時間分解光計測研究会、静岡、2011年3月。
11. 井村考平、「近接場ナノ分光手法によるプラズモンモードの可視化」、光科学異分野横断萌芽研究会、大阪、2011年2月。
12. 井村考平、「プラズモン光電場と分子の局所的相互作用」、シンポジウム「電子状態理論の新機軸」、愛知、2010年8月。
13. 井村考平、「ナノ構造体に励起されるプラズモン波動構造と異常光学特性」、分子研研究会「プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開」、愛知、2010年6月。

14. 井村考平、岡本裕巳、「近接場光学顕微鏡による局在プラズモンの研究」、応用物理学会シンポジウム「プラズモニクスと分子制御」、神奈川、2010 年 3 月.
15. 井村考平、岡本裕巳、「プラズモニック物質のナノ分光研究」、理研シンポジウム／第 1 回日本分光学会ナノ分光部会シンポジウム「SPM を用いたナノ分光及びセンシング技術」、和光、2009 年 11 月
16. 井村考平、「近接場分光法によるプラズモン波動関数の研究」、分子研研究会「プラズモニック物質と分子科学研究」、岡崎、2009 年 1 月.
17. 井村考平、岡本裕巳、「近接場光学顕微鏡による局在プラズモンの研究」、日本顕微鏡学会 走査プローブ顕微鏡分科会 平成 20 年度研究会、金沢、2009 年 1 月.
18. 井村考平、岡本裕巳、「貴金属ナノ構造体の近接場顕微分光研究」、分光学会高感度表面・界面分光部会第 1 回シンポジウム、筑波 2008 年 12 月.