

ナノドット配列における結合励起状態の 時空間特性と励起場制御

Spatio-temporal characteristics and control of coupled
excited states in nano-dot arrays

岡本 裕巳 (OKAMOTO HIROMI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授



研究の概要

様々なナノ構造試料、特に貴金属ナノ微粒子とその集合構造を作成し、特異な光学特性に注目する。ナノレベルの光学イメージングを行い、光電場の空間分布と分光特性を直接観察する。ナノ構造と光学特性の関係を、微粒子内・微粒子間の相互作用の観点から解明・概念化して、ナノ物質の新しい特性を創出し時空間で光と励起状態を制御するための基盤を構築する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノ計測、走査プローブ顕微鏡、表面・界面、クラスター・微粒子

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの物質には、マクロな物質とも、分子レベルの物質とも異なる特異な性質が現れる。ナノ物質の新たな特性には、励起状態の性質が密接に関わる。その中で、貴金属ナノ構造の表面プラズモンを起源とする特異な光学的性質が注目を集めている。金属ナノ構造の周辺に発生する増強光電場を利用する研究や、プラズモンを利用して特殊な光学的性質を設計する試みが多数行われている。金属ナノ構造と周囲の分子、半導体等との相互作用も注目され、金属ナノ構造で生じる局在増強電場により特異な非線形光学応答を制御する試みや、通常の光化学反応とは異なる反応場をプラズモンとの相互作用により創成する試みなども始まっている。これらのプラズモンによる新しい物質特性の発現においては、ナノ構造周辺の局在光電場（即ち近接場）の構造と挙動を実証的に解析し、理解・予測することが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、様々なナノサイズの物質構造を作成し、その励起状態の特異な性質、特に光学特性に注目して研究を行う。ナノレベルの光学イメージングを行い、ナノ構造上の光の空間分布の特徴やその分光特性を直接観察する。その結果を、モデル計算等を併用して解析することで、ナノ構造と光学特性の関係を解明・概念化して、ナノ物質の新しい特性を創出しナノ空間で光と励起状態を制御

するための基盤を構築していく。

3. 研究の方法

電子線描画装置により、設計された構造と配置をもつナノ物質試料を作成する。特に、金属の円形ディスクや金属薄膜に開いた円形の空孔を構成要素として、それらを様々な構造に配列した試料を中心に研究を行う。作成した試料は、近接場光学顕微鏡によってナノ光学イメージング測定を行い、ナノ構造上の光の空間分布を観察する。得られた光の空間構造の実験データは、電磁気学理論に基づくシミュレーションや、より単純で物理的な描像を抽出し易いモデル計算等を併用して解析する。また超高速近接場計測も用いて、励起場の時空間特性の解明と制御をも視野に入れた研究を進める。金属以外に、半導体や高分子など、興味深い特性の期待できる様々な物質にも研究対象を拡張する。

4. これまでの成果

まず本研究の基礎となる貴金属ナノ構造体の近接場光学特性に関して、いくつかの重要な知見を得た。金ナノディスクの近接場光学特性の研究では、ディスクの異常透過現象を見出した。これは、金薄膜に開いた細孔（直径100nm程度）を透過する光が、その細孔よりも大きな直径の金ナノディスクで塞ぐと、却って透過光が増強する現象で、マクロな光学の直感では理解できない特異な挙動である。解析の結果、細孔付近に局在した近接場

光を、ナノディスクが効率よく伝搬光に変換する能力を持つことが、その起源であることを示した。

金薄膜上に円形空孔を直鎖状に配した構造やアスペクト比の高い長方形空孔においては、微粒子やその集合構造と同様に、増強電場の局在や振動構造を示すことを近接場測定により見出した。局在増強電場のデザインに、微粒子に加えて空孔をも用いられることを示唆する結果である。

球状金ナノ微粒子の直鎖状配列構造体において、局在光電場（波長 800nm）を近接場イメージングにより実験的に可視化した。多数の微粒子が集合した配列では、増強電場が配列の両端付近に集中する特徴的な空間構造が見られた。またそれが微粒子間の相互作用によって結合励起状態を作っている結果として解釈できることを示した。

プラズモンの緩和時間（約 20fs 以下）を直接観測可能とする超高速近接場測定システムを完成させた。パルス幅の広がりをもたらす近接場プローブによる群速度分散を補償する光学系により、最短で 15fs を切る時間幅の近接場光を実現した。この装置を用いて金ナノロッドを対象に時空間分解測定を行い、アスペクト比の大きなロッドでは位置によるプラズモン緩和信号の明瞭な差が確認された。プラズモンの時空間制御への展開にも道筋を付ける成果と位置づけられる。

微粒子間相互作用と励起場の空間特性を光学活性の観点からとらえる、新たなアプローチへの展開を念頭に、近接場円二色性 (CD) 測定システムを開発した。電子線描画法で作成した 2 次元的なキラル金属ナノ構造試料について、局所的な光学活性信号によるイメージング測定を行い、例えば S 型微粒子では、一つの微粒子の中に、正負両方の CD 信号が混在することを見出した。

5. 今後の計画

電子線描画法により十分な精度で金属ナノ構造試料が作成可能となっているので、各種の微粒子・空孔配列試料を作成し、近接場イメージングにより局在光電場の可視化を試み、理論計算を併用した解析を行う。

近接場二光子・多光子励起イメージングでは、励起波長域の拡張を進め、ナノ構造試料における光電場の空間構造の振動数依存性を調べ、単純な物理モデルによる定性的解釈が可能かどうかを検討する。近接場円二色性イメージングによる粒子間相互作用の研究も行う。二光子励起イメージングでは局所的な光電場の強度が可視化されるが、円二色性イメージングは、いわば光電場の対称性のイメージングであり、これらの手法を総合して解析することで、違った角度からの配列内での相互作用に関する情報が期待できる。近接場超高速計測を各種ナノ構造試料について

行い、微粒子内・微粒子間のプラズモン相互作用をダイナミクスの視点から観測する。また波形制御技術を積極的に用い、局在光電場の時空間制御についても検討する。

貴金属ナノ構造の作成・測定解析に並行して、機能性物質（強い電子遷移のある、例えば共役高分子等）の共存した、階層をもつ物質系についての研究を進める。局所的な光電場による局所的な光学特性の変化や制御の可能性を探る。また貴金属以外の物質系のナノ構造の作成と、その励起場の空間分布の測定を行い、貴金属ナノ構造と比較検討する。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

- T. Shimada, K. Imura, H. Okamoto, M. Kitajima, Spatial distribution of enhanced optical fields in one-dimensional linear arrays of gold nanoparticles studied by scanning near-field optical microscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4265-4269 (2013).
- H. J. Wu, Y. Nishiyama, T. Narushima, K. Imura, H. Okamoto, Sub-20-fs time-resolved measurements in an apertured near-field optical microscope combined with a pulse-shaping technique, *Appl. Phys. Express* **5**, 062002 (2012). (3 pages)
- H. Okamoto, K. Imura, T. Shimada, M. Kitajima, Spatial distribution of enhanced optical fields in monolayered assemblies of metal nanoparticles: Effects of interparticle coupling, *J. Photochem. Photobiol. A* **221**, 154-159 (2011).
- K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, Anomalous light transmission from plasmonic capped nano-apertures, *Nano Lett.* **11**, 960-965 (2011).
- 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).
- 岡本裕巳、日本化学会学術賞「ナノ光学の手法による貴金属ナノ構造の物理化学的特性の研究」(2012).
- T. Narushima, Yamada Conference LXVI Best poster award (Young Scientist) “Near-field circular dichroism imaging for nanostructures” (2012).

ホームページ等

<http://www.ims.ac.jp/topics/2010/110201.html>

<http://www.ims.ac.jp/topics/2010/101012.html>

<http://www.ims.ac.jp/know/light/okamoto/okamoto.html>