

平成22年 5月31日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2006～2009

課題番号：18205004

研究課題名(和文) ナノ微粒子系の波動関数と励起状態の動的挙動

研究課題名(英文) Wavefunctions and excited-state dynamics of nanoparticle systems

研究代表者

岡本 裕巳 (OKAMOTO HIROMI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授

研究者番号：20185482

研究成果の概要(和文)：従来の光学顕微鏡に比して極めて高い空間分解能と時間分解能を併せ持つ分光測定法を開発するとともに、ナノ物質における励起状態の、波としての性質を解明・制御する手法の開発に向けた基礎的知見を得ることを目的に、研究を行った。上記を実現するための基盤技術開発を進め、時空間分解分光測定により動的挙動に関する情報を得た。また様々な金属ナノ構造に対して、光励起状態の波動関数と光の空間分布を可視化し、その解析を通じて貴金属ナノ構造の新たな光学特性を解明した。

研究成果の概要(英文)：Fundamental technologies were developed to achieve spectroscopic measurements with very high spatial resolution and time resolution at the same time. Studies were also done to obtain fundamental knowledge for exploring wave characteristics of excited states of nanomaterials and manipulating them. We succeeded in visualization of wavefunctions of photo-excited states and spatial distributions of photons for various metal nanostructures, and revealed novel optical characteristics through the analyses of the observed images. We also obtained information on dynamics via time- and space-resolved spectroscopic measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	16,300,000	4,890,000	21,190,000
2007年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2009年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
年度			
総計	39,000,000	11,700,000	50,700,000

研究分野：物理化学, 分子分光学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノ材料, 走査プローブ顕微鏡, 近接場, 超高速分光, コヒーレンス, プラズモン, 金属ナノ微粒子

1. 研究開始当初の背景

物質の固有な性質には、励起状態(または素励起)が様々な形で関わる。励起状態の特

性を理解し、制御するには、その挙動を記述する波動関数を研究すること(及び散逸的な挙動の理解)が重要である。通常我々が扱う

物質励起の波動関数はピコメートルのオーダーで空間的に変化する関数で、それを空間的に分解しうる実験手段が必要となる。研究開始当初、近接場光学顕微鏡の高い空間分解能により波動関数のイメージングが可能であることが、我々を含む2-3のグループにより実験的に示されていた。一方で、励起の波動的な性質が動的過程に及ぼす因子を、空間と時間を規定した観測法で明らかにし、ナノ物質の光応答を制御する方法の開発が期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では、近接場光学顕微鏡による波動関数観測の方法を発展させた新計測法を開発し、更に制御・操作する方法にも拡張することを目指す。波動関数の動的性質の観測を目的として超高速近接場分光測定法を高度化し、高い時間分解能（近接場領域で 20fs を切ることで、金属のプラズモンの緩和を直接観測可能とすることを目標）の実現に取り組む。空間分解能を確保しつつ、時空間分解能を向上する手法を確立する。また近接場測定によって、波動関数の位相（波動関数の符号）に関する情報を得ることが可能かどうかを検討する。これらと既に確立した近接場測定の実験方法論を用いて、制御されたナノ構造試料における励起の波動性が時空間挙動に与える因子を解明し、その知識に基づいてナノ構造の光特性を設計制御する方法、あるいは光応答や励起伝播を光電場によって制御する方法を確立していく。

3. 研究の方法

近接場光学顕微鏡として、開口光ファイバープローブによる、既に我々の研究室で確立した方法を基礎とする。光が近接場領域に達するまでの間に相当長い距離を光ファイバー中を通るため、スペクトル幅の広い超短パルスはファイバーによる分散の効果を深刻に受け、パルス幅が大きく広がる。この効果を避けてプローブ先端においても十分な時間分解能を確保するため、光パルスが光ファイバーに入射する前に、ファイバーによる分散の効果を打ち消すような分散補償光学系を挿入する。高次の分散の補償については、プログラマブル空間位相変調素子（PPM）や可変形鏡を用い、いわゆる 4f 光学系をベースとした光波形整形システムを構築する。

波動関数の位相情報検出の検討については、次のように進める。波動関数の位相検出の方法の可能性を検討するには、後述の I (Illumination) モードと C (Collection) モードの差に関する十分な知識が必要となる。そこで、金属ナノ微粒子を中心に、I モードと C モードのイメージの差を詳細に検討する。共同研究により、FDTD (有限差分時間領域)

法に基づく近接場プローブの効果を取り込んだ電磁気学シミュレーション解析をも共同研究により進める。その上で、干渉光学系と C モードによる位相検出の可能性を検討する。

これらに並行して、金属ナノ構造のプラズモンにより誘起される光電場の空間構造に関して、既に確立した近接場透過イメージング、近接場 2 光子励起確率イメージングの手法を主に用いて研究する。それらの電磁気学的解析やモデル解析を通じて、ナノ構造と光電場の空間構造の相関の一般則を抽出する。

4. 研究成果

(1) 時間分解近接場分光法の高度化と、金ナノロッドにおける光励起ダイナミクス：図 1 に示すような構成で、前述の分散補償を行った近接場時間分解測定系の構築を試みた。入射パルスには、12-15 fs 程度のパルス幅のものを用い、位相制御には可変形鏡と PPM の双方を試している。現在までに、近接場プローブ先端でパルス幅を最適化する実験により、可変形鏡を用いて、最短で約 23fs のパルス幅に相当する結果を得た（図 1 下）。但し再現性とキャリブレーションに確認すべき点が残されており、今後も検討を続ける。PPM では通常の使用条件下では最適化に極めて時間がかかることが判明した。高速化についての検討を今後も続ける。

一方、既に確立していた 100 fs レベルの近接場時間分解測定を用いて、結晶金ナノロッドにおける光励起ダイナミクスに関する解析を行った（論文⑥）。我々は以前に、金ナノロッドの近接場過渡吸収イメージにおいて、励起直後数百 fs の時間領域で、ロッ

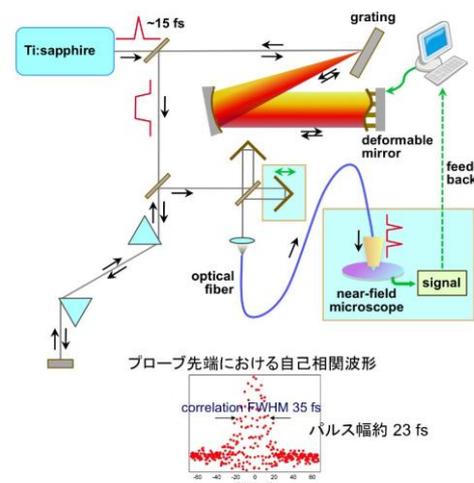


図 1 分散補償した近接場超高速時間分解分光システム概念図と、プローブ先端におけるパルスの自己相関波形の測定例。

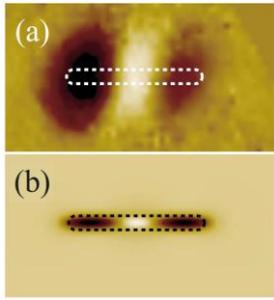


図 2 金ナノロッド (直径 30nm, 長さ 300nm, 励起後 600fs) の近接場過渡吸収イメージ(a)とモデル計算結果(b)。

ド位置によって過渡吸収の符号が異なる場合のあることを見いだしていた。これを実験・理論解析を通じて再検討し、その起源を探った。解析の結果、光励起に伴い瞬間的にロッド全体の電子温度が数百 K 上昇すると仮定したモデル計算により、実験で得られたイメージを再現できることが判明した (図 2)。この結果は、光励起によりプラズモンの波動関数を変化させることを示し、新たなプラズモンの光制御法に道を拓くものである。

(2) 近接場光学測定による波動関数の位相検出の可能性に関する検討：近接場測定による波動関数の位相検出では、試料を遠隔場光で照射して光励起し、局所的な光電場を近接場プローブで拾い、それに参照光を干渉させることで位相を検出する。このため近接場測定はプローブで試料の光励起を行う I モードではなく、光照射は外部から行いプローブは検出光を拾うために用いる C モードで行う必要がある。しかし我々は本研究の開始と前後して、種々の金微粒子の近接場測定において、C モードと I モードがほぼ同じイメージを与えることを見いだした。その物理的な起源を探り位相検出の可能性を議論する基礎とす

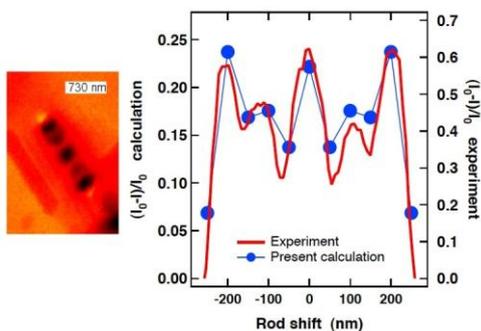


図 3 金ナノロッド (直径 20nm, 長さ 510nm) の近接場イメージ (左, 波長 730nm) から抽出した、消光強度の位置依存性 (赤) と、対応する計算結果 (青)。横軸の中心がロッドの中央に対応。

るため、所外の理論研究者と共同研究により、近接場プローブが金微粒子のイメージ測定に及ぼす効果に関する理論的研究を進めた。そのためにまず、近接場プローブと試料を全て含んだ大規模電磁気学計算による、近接場イメージの再現を試みた。このような計算は過去に例がなく、極めて大規模な計算となり、様々な予期しないノイズ要因が現れ、それらをクリアする必要があったが、現在までに、金ナノロッドのプラズモン波動関数の特徴的な近接場イメージの再現ができた (図 3)。実験的には、ファイバーカプラーを用いた干渉光学系を構築して測定を試みたが、位相検出には現在までのところ成功していない。

(3) 金属ナノ構造のプラズモンにより誘起される光電場の空間構造：金属ナノ構造の光応答を制御する手法の開発の基礎として、既に我々の研究室で確立していた、近接場透過イメージングと近接場 2 光子励起イメージングを用いて、様々な金属微粒子及びその配列構造等における、光電場の空間構造の観測を行った。

近接場 2 光子励起イメージングでは、貴金属を近赤外パルス光 (800 nm 付近) で 2 光子励起した際に放出される可視域の発光を用いる。本研究では用いる近接場測定手法の基礎に寄与するため、金と銀におけるこの発光の起源について、詳細な検討を行った (論文②)。金については、段階的 2 光子励起で生じた電子-正孔対の、再結合に伴う発光がプラズモン共鳴により増強したものである可能性が高く、また銀については、表面にわずかに存在する酸化物からの発光が、銀のプラズモンに共鳴して増強したものである可能性が高いことが判明した。

これらの基礎の上に、金属ナノ構造の光電場の可視化を行った。図 4 は、球状金微粒子 (直径 100 nm) の 2 量体構造の光電場の空間構造を、近接場 2 光子励起イメージングで可視化したものである (論文⑦)。貴金属微粒子の会合構造では、光照射により微粒子間の空隙に強い光電場が発生すると言われ、それが単分子レベル感度を持つ表面増強ラマン散乱の起源であると考えられてきたが、その

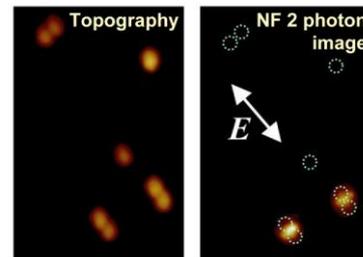


図 4 球状金微粒子 (直径 100nm) 2 量体試料のトポグラフィ像 (左) と近接場 2 光子励起光学像 (右, 励起波長 785nm)。

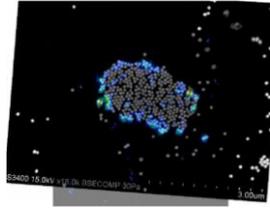


図 5 球状金微粒子（直径 100nm）島状多量体の近接場 2 光子励起光学像（カラースケール）。走査電子顕微鏡写真（グレースケール）に重ねて示してある。励起波長 785nm。

構造を実験的に示した例はなかった。図では 2 量体の配向軸に平行な入射光偏光で、強い電場が微粒子間空隙に発生していることが可視化されており、これは理論的な予測と一致する。また、ラマン活性物質をこの系に共存させた場合、ラマン活性も同じ挙動を示すことを見いだした。従ってこの実験結果は、表面増強ラマン散乱の主要な機構が、貴金属微粒子集合体における微粒子間の光電場増強にあることを、明確に示すものである。更に、多数の球状微粒子が集合した島状の集合体においても、同様な観測を行った（論文④）。その結果、観測波長である 800 nm 付近の光電場では、島状構造体の辺縁部に最も強い光電場が局在し、微粒子が密に詰まった構造体内部では、電場増強はあるものの辺縁部ほどではないことが判明した（図 5）。これは高空間分解能の光学測定により初めて明らかとなったことであり、増強電場の設計に重要な情報を提供する結果と言える。

球状微粒子やロッド、立方体、三角板状微粒子等は化学合成（ボトムアップ法）による生成法が確立しているが、より広範なナノ構造を用いることで、プラズモンの波動関数や増強電場の制御の視野も広がりうる。そこで電子線描画法を用いた金属ナノ構造を、所外との共同研究を通じて提供を受け、またポリマービーズを用いたナノリソグラフィ法等も用いて、トップダウン法で作成した様々な 2 次元金属ナノ構造を用意し、そのプラズモンの構造に関する研究を進めた。円形のディスク状ナノ微粒子では、微粒子のサイズや観測波長に強く依存する様々な形状の近接場光学像が得られ、それぞれ観測波長に共鳴するプラズモンモードの空間形状が可視化されたものとして帰属できた。高さ 35 nm、直径 200 nm 以下のディスクでは、双極子プラズモンモードが可視 1000 nm 程度の波長域に現れるが、これらの共鳴波長付近において、近接場光の見かけの透過率が 1 を超えるという、「異常透過現象」が起こることを見いだした。特に、近接場測定に用いる開口の直径よりも大きなディスクを、ディスクに近

接させた時にもこの現象が見られ、言わば「孔に蓋をすると光がよく通る」ことを意味しており、興味深い。解析の結果、この現象はナノディスクのプラズモンを近接場励起すると、強い散乱が誘起されるためであることが判明し、金属ナノディスクの基本的な光学的性質の重要な一面を明らかにしたと言える。関連して、三角板状金ナノプレート（化学合成で作成したもの）が強い 2 光子誘起発光を示すことを見だし、この特性を生体イメージングに応用する試みを、所外との共同研究として行った（論文③）。厚さ 20 nm、底辺長 100 nm 程度の三角ナノプレートを酵母や哺乳類生細胞の表面に吸着させ、生物用 2 光子顕微鏡で観察したところ、十分な強度の 2 光子誘起発光が得られることが明らかとなった。金は安定で生体に対して無害であり、本研究により新たな発光プローブとしての展開が期待される。

これまで基板上に金属微粒子やその集合構造を配置した試料に関して、そのプラズモンの特性を明らかにしてきたが、それらと空間的に相補的な関係にある、金属薄膜上に開いた孔（ヴォイド）のプラズモンにも興味を持たれる。本研究では、ナノロッドと相補的な構造に対応する、金薄膜に開けた長方形のヴォイド、及び球状微粒子の鎖状集合体に対応する円形ヴォイドの鎖状配列構造に関して、近接場 2 光子励起イメージングによる光電場の空間分布の可視化を試みた。厚さ 40 nm の金薄膜に開いた、幅 120 nm、長さ 700 nm の長方形ヴォイドでは、800 nm 付近の観測波長で長軸に平行な入射偏光の場合に、プラズモンポラリトンの定在波に対応する明暗構造がヴォイド内に観察された。また厚さ 25 nm の金薄膜に開いた直径約 400 nm の円形ヴォイドの直鎖配列では、やはり 800 nm 付近の観測波長、鎖軸に平行な入射偏光で、ヴォイド間の空間に強い光電場が局在する空間構造が観察された（図 6）。これらは金属ナノロッドや球状微粒子配列で見られたプラズモンの空間構造に対応するように見える。この対応関係について、電磁気学計算を併用した解析を通じて明らかにした。これらを通じて、

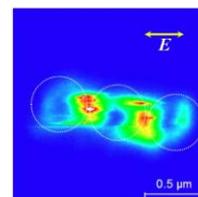


図 6 金薄膜（厚さ 25nm）上の円形ヴォイド（直径約 400nm）の 3 量体の近接場 2 光子励起イメージ（励起光 785nm、入射偏光：横）。

ヴォイド構造をも光電場の制御に有効に用いるための、基礎的知識を得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Near-field optical imaging of enhanced electric fields and plasmon waves in metal nanostructures," *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199-229 (2009). 査読有
- ② Kohei Imura, Young Chae Kim, Seongyong Kim, Dae Hong Jeong, Hiromi 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**, 5876-5881 (2009). 査読有
- ③ Yuqiang Jiang, Noriko Nishizawa Horimoto, Kohei Imura, Hiromi Okamoto, Ko Matsui, Ryuichi Shigemoto, "Bioimaging with two-photon-induced luminescence from triangular nanoplates and nanoparticle aggregates of gold," *Adv. Mater.* **21**, 2309-2313 (2009). 査読有
- ④ Toru Shimada, Kohei Imura, Mohammad Kamal Hossain, Hiromi Okamoto, Masahiro Kitajima, "Near-field study on correlation of localized electric field and nanostructures in monolayer assembly of gold nanoparticles," *J. Phys. Chem. C* **112**, 4033-4035 (2008). 査読有
- ⑤ Kohei Imura, Hiromi Okamoto, "Development of Novel Near-Field Microspectroscopy and imaging of local excitations and wavefunctions of nanomaterials," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 659-675 (2008). 査読有
- ⑥ Kohei Imura, Hiromi Okamoto, "Ultrafast photoinduced changes of eigenfunctions of localized plasmon modes in gold nanorods," *Phys. Rev. B* **77**, 041401(R) (4 pages) (2008). 査読有
- ⑦ Kohei Imura, Hiromi Okamoto, Mohammad K. Hossain, Masahiro Kitajima, "Visualization of localized intense optical fields in single gold-nanoparticle assemblies and ultrasensitive Raman active sites," *Nano Lett.* **6**, 2173-2176 (2006). 査読有

[学会発表] (計 72 件)

- ① Kohei Imura, Hiromi Okamoto,

"Visualization of plasmonic wavefunctions and optical fields using near-field optical microscope," The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, 2009.11.25, Jeju, Korea Kohei

- ② Hui Jun Wu, 井村考平, 岡本裕巳, "Ultrafast scanning near-field optical microscope based on nonlinear group velocity dispersion compensation," 第3回分子科学討論会, 2009.9.23, 名古屋大学 Hiromi Okamoto,

- ③ Yuqiang Jiang, Huijun Wu, 成島哲也, 井村考平, 岡本裕巳, "Ultrashort laser pulse for scanning near-field optical microscopy," 第3回分子科学討論会, 2009.9.23, 名古屋大学

- ④ Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Nanoscale near-field imaging of enhanced optical fields in metal structures," XXII IUPAC Symposium on Photochemistry, 2008.7.29, Gothenburg, Sweden

- ⑤ Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Near-field imaging of enhanced optical fields and plasmon waves," The OSA Topical Conference on Nanophotonics 2008, 2008.5.28, Nanjing, China

- ⑥ Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Near-field optical imaging of nanoscale optical fields and plasmon waves," 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM14), 2007.12.6, Atagawa, Japan

- ⑦ Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Near-field imaging of optical fields and plasmon wavefunctions in metal nanoparticles," The Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV (35th International Conference on Spectroscopy), 2007.9.25, Xiamen, China

- ⑧ Kohei Imura, "Imaging of Optical Field Distributions and Plasmon Wavefunctions in Metal Nanoparticles," SPIE Optics & Photonics 2007, Plasmonics: Nanoimaging, Nanofabrication, and their Applications III (Conference 6642), 2007.8.28, San Diego, USA

- ⑨ Imura, Hiromi Okamoto, "Ultrafast near-field microscopy of single gold nanoparticles," SPIE Photonics West, Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure materials XI (Conference 6471A), 2007.1.22, San Jose, USA

[図書] (計 2 件)

- ① 岡本裕巳, シーエムシー出版, プラズモンナノ材料の最新技術, 2009, pp. 105-115.

- ② Hiromi Okamoto, Kohei Imura, Wiley-VCH,

Molecular Nano Dynamics, Volume I:
Spectroscopic Methods and Nanostructures, 2009,
pp. 39-54.

[その他]

ホームページにおける研究内容紹介

<http://www.ims.ac.jp/topics/2007/070731.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 裕巳 (OKAMOTO HIROMI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授

研究者番号：20185482

(2) 研究分担者

井村 考平 (IMURA KOHEI)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：80342632

北島 正弘 (KITAJIMA MASAHIRO)

防衛大学校・応用科学群・教授

研究者番号：00343830

(H21)

(3) 連携研究者

該当なし