

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22225002

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Spatio-temporal characteristics and control of coupled excited states in nano-dot arrays

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 119,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々な金属ナノ構造を作成し、その近接場光学イメージの測定と解析を通じて、光電場の時空間構造とそれを決めるプラズモンの相互作用を解明することを第一目的とした。金属微粒子の1次元・2次元配列構造で、増強した光の空間分布の特徴的な構造を見出し、それが微粒子間の相互作用を仮定した簡単なモデルで定性的に解釈できることを示した。金属微粒子の超高速過程等、基礎的な特性に関しても、幾つかの興味深い結果を得た。またナノ空間領域で光学活性による近接場イメージングを可能とし、金属ナノ構造が局所的には極めて強い光学活性を示し、また対称性の高いキラルでないナノ構造でも局所的な光学活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed principally at revealing space-time structures of optical fields in metal nanostructures and plasmonic interactions that determine the field structures, through near-field optical imaging and analysis. We found characteristic optical field structures in 1- and 2-dimensional array structures of metal nanoparticles, and the results were interpreted in terms of a simple model of inter-particle interaction. We also obtained some intriguing results on ultrafast dynamics and other basic nano-optical characteristics of metal nanostructures. We further extend the research to studies on optical activity in nanospace. A novel near-field circular dichroism microscope was constructed, and local optical activity of metal nanostructures was visualized. We found that metal nanoparticles yield locally very strong optical activity, and that even highly symmetric achiral nanostructures gave local optical activity.

研究分野：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 プラズモン 金属ナノ構造 電子線描画 励起状態相互作用

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（ナノ微粒子を配列した構造体等）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た研究を目的とした。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、時間変化を直接観察した。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、特に金属ナノ微粒子の集合体におけるプラズモン間の結合がそのナノ光学特性に及ぼす効果を解明・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することを目的とした。

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。2次元で等方的な、金属の円形ディスクや金属薄膜に開いた円形の空孔、また目的に応じてその他の形状の金属ナノ構造を構成要素とし、それらを様々な構造に配列した試料について研究を行った。実験条件により、化学合成で作成した金属ナノ微粒子を自己組織的に配列させた試料も用いた。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した。イメージを形成するための信号として、近接場透過光強度、近接場二光子励起発光強度を主に用いたほか、近接場領域での円偏光二色性の計測系も開発して用いた。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した。また超高速近接場計測を用いて、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た。

4. 研究成果

本研究ではナノ微粒子を配列した構造体における光電場の構造を直接観察し、それをモデル化・概念化することを一つの目標として研究を進めたが、これは早い段階でその基礎を確立することができ、雑誌論文⑧や以下の(2)で述べる雑誌論文⑦としてまとめた。また以下では紙面の都合で詳述しないが（(1)に一部を記す）、当初計画した金属微粒子と相補的な構造を持つナノ構造体に関する研究では、雑誌論文④、⑨の成果をまとめた。この時点で以後の研究の方向として、これらの成果をもとにさらに拡張・精密化する方向も考えたが、前後して金属ナノ微粒子の集合構造におけるプラズモンの結合に関する研究が世界的に急激に盛んになり、多くの成果が発表され始めた（分光学的研究がほとんどで、イメージングによるものはごく一部である）。この状況等も鑑みて、本研究では上記の方向性も継続しつつ、研究計画の趣旨を変更しない範囲で、より我々の競争力が発揮でき、研究期間終了後への発展性を見込める課題に、研究の中心を少々シフトした。以下の(4)で述べる超高速測定の一部や、(5)で述べる金属ナノ構造のキラリティに関する一連の成果がその例である。

(1) 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（図1）。これは、金薄膜に開いた細孔（直径100 nm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。（雑誌論文⑩）

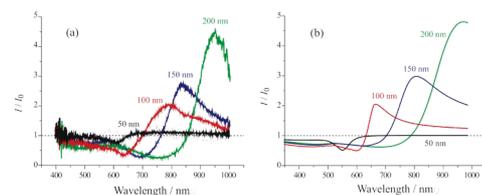


図1 直径100 nmの細孔を通じた金ナノディスク（厚さ35 nm、直径50-200 nm）の分光透過特性（左：実験値、右：モデル計算）。細孔をナノディスクで塞がない場合の光の透過率を1としている。プラズモン共鳴の長波長側で透過率が1を超え、透過光がディスクで増強している。

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。（雑誌論文④、⑨）

(2) 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 800 nm）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（図 2）。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。（雑誌論文⑦）

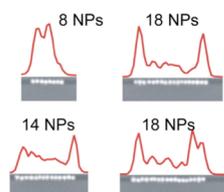


図 2 球状金ナノ微粒子（直径 100 nm）の直鎖配列（8~18 粒子）の走査電子顕微鏡写真（下）と近接場二光子励起像の長軸方向の強度分布（上）の比較。配列の両端近傍で高い強度が集中する傾向が見られる。

また円形金ナノディスクを直鎖状に配列した系で局在光電場の空間分布を波長を変化させて観測した。観測波長が長波長になるに従い分布が両端から中央に寄ってくる傾向が見られ、その再現性を確認している。この傾向も、微粒子間の相互作用による結合励起状態の形成の結果として解釈できる。

これらの結果は、金属ナノ微粒子を集合させて効率の良い増強光電場を得るためには、ただ多数の粒子を稠密に配列すればよいのではなく、微粒子の集合様式と光の振動数に応じて変化する増強光電場の空間分布を考慮する必要があることを示している。

(3) 上述の金属微粒子の光学特性に関する基礎的な研究を進める中で、超短光パルスを用いて微粒子の光トラップ実験を行うこととなり、その際偶然に、光トラップ（光ピンセット）における非線形光学効果を発見した。通常的光トラップでは、集光レーザービームの最も強度の強くなる 1 点に微粒子が捕捉される。しかし金微粒子をフェムト秒パルス光で捕捉すると、条件により集光点の両脇 2 点に安定な位置が生成することを見出し（図 3）、解析の結果、これが高い尖頭出力をもつ超短パルスで微粒子に誘起される非線形分極に起因することが明らかとなった。これは光トラップにおける非線形光学現象の初めての例であり、光トラップの自由度を従来よ

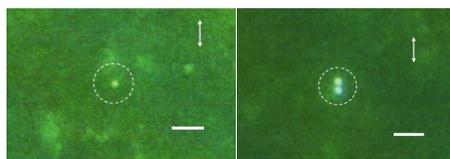


図 3 球状金ナノ微粒子（直径 60 nm）の光トラップ。連続点灯光（低尖頭出力）によるもの（左）及びフェムト秒パルス光（高尖頭出力）によるもの（右）。矢印は偏光方向、スケールバーは 3 μm 。

りも格段に拡張し、光物理学の新たな研究領域を創出する可能性を持つとともに、ナノサイエンス、物理化学、生命科学への応用展開の可能性もある成果である。（雑誌論文⑩）

(4) プラズモンの励起後、その緩和時間（約 20 fs 以下）内におこる動的挙動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ず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 15 fs 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った。アスペクト比（ロッドの太さに対する長さの比）の小さなロッド（ロッド A）では、時間分解近接場光学イメージが時間によらず一定の空間パターンを示すのに対し、アスペクト比の大きなロッド（ロッド B）では時間とともに空間パターンが次々に変化する様子が観測された（図 4）。超短パルスはそのスペクトルが数十 nm に広がっており、ロッド A ではその幅の中で単一のプラズモン振動モードのみが共鳴するが、アスペクト比の大きいロッド B では二つのモードが共鳴し、光励起後にその二つのモードがコヒーレントに同時励起される条件となっている。超短パルス励起によって二つのモードが重ね合わさった波束が生成し、それが伝搬することを反映して、時間とともに変化するイメージが得られたと解釈できる。実際モデル計算と実測の時間分解光学イメージの比較によって、プラズモンの波束がロッド中を伝搬する状況を抽出することができた。これはナノレベルの実空間、フェムト秒の実時間で励起の波束伝搬を実測した初めての例であるとともに、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。ナノ構造試料の設計と照射パルスの制御を噛み合わせることで、局在光電場の時空間特性の詳細な理解や自在な制御につながると思われる。（図書①）

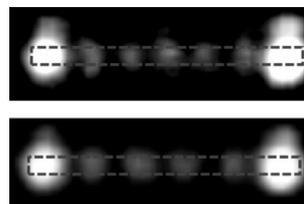


図 4 金ナノロッド（ロッド B、長さ 1 μm ）の時間分解近接場光学像。点線はロッドの概形を示す。励起パルスと検出パルスの時間間隔は 18.5 fs（上）及び 19.9 fs（下）。1.4 fs の差で異なるプラズモン振動モードに対応するイメージが得られている。

(5) 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、近接場円偏光二色性（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、光学活性が発現する機構に関する情報を得たほか、マクロな光学活性とは全く異なる特徴的な光学活性の挙動を見出した。この手法と成果は物質のキラリティの関わる広い研究領域に波及する可能性を持つものと考えられ、今後もこの方向での展開を続ける計画である。

① 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。互いにエナンチオマーの関係にある S 型と逆 S 型微粒子に対して CD イメージを測定し、その曲線に沿った CD 信号のラインプロファイルをとったところ、S 型と逆 S 型で CD 信号変化の位相が反転しており、また信号は構造の中心に対してほぼ対象に CD 信号が分布し、微粒子の対称性を正しく反映した信号の空間分布が得られている (図 5)。またこれらの試料のマクロな CD 測定の結果と局所的な CD 信号を比較すると、その信号強度のレベルが 2 桁程度も異なり、局所的に非常に強い CD 信号が得られることがわかった。ナノ構造体では局所的に強い光学活性を示すが、空間的にその符号が振動するため、構造全体の平均として信号レベルは小さくなり、マクロな CD 信号が弱くなっていると考えられる。金属ナノ構造の周辺では局所的に強くねじれたキラルな光電場が生じていることを示す結果であり、キラルなプラズモンの利用を考える基礎として意義のある成果である。(雑誌論文⑤)

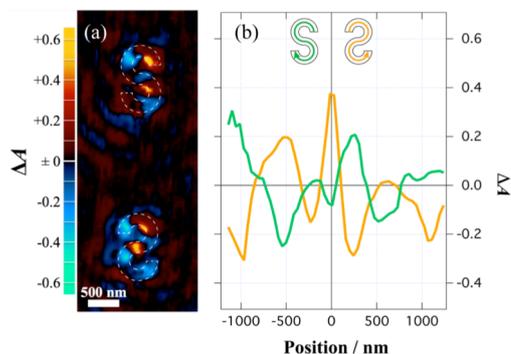


図 5 S 及び逆 S 型金ナノ構造の近接場 CD 像 (a) 及びそれらの曲線に沿った CD 信号強度プロファイル (b)。測定波長：785 nm。S 型と逆 S 型では信号の空間特性が逆位相となっており、またそれぞれの構造で信号が構造中心に関して対称となっている。

② S 字型構造は 2 次元面内でキラルであり、構造全体でマクロな光学活性を示すことは当然である。しかし本研究では、対称性の高いキラルでない、長方形の 2 次元金属ナノ構造試料でも、局所的には光学活性を示すことを実験的に示した。長方形金ナノ構造の近接場 CD イメージを、そのプラズモン共鳴付近の波長で測定したところ、4 箇所の角付近で強い局所 CD 信号が見られ、その符号は隣同士で逆、対角線上で同符号となった (図 6)。この試料のマクロな CD スペクトルでは、有意な CD バンドは見られなかった。長方形の

角では右と左で辺の長さが異なる非対称性があり、それがこの局所的な光学活性の起源と解釈することができる。また正負の CD 信号の空間分布は、長方形の対称性を正しく反映している。最近理論的には、長方形金属スラブ構造で局所的に光の電場にねじれが生じることが指摘されている。今回の実験結果はそれと整合し、またナノ空間スケールでは従来の光学活性に関する選択則 (キラルな系が光学活性となる) が破れることを実験的に示した重要な成果と考えている。(雑誌論文②)

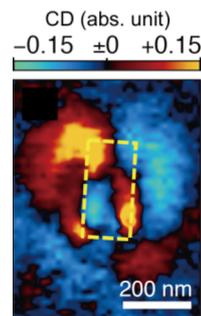


図 6 長方形金ナノ構造の近接場 CD 像。測定波長：633 nm。アキラルな構造でも局所的に強い CD 信号が観測され、その分布は構造の対称性を正しく反映している。

③ キラルな S 字型構造試料は、二つのキラルでない C 型構造が接合したものとみなせる。二つの C 型構造が孤立していればその系はキラルではないためマクロな光学活性は示さないが、二つが接合してキラルになると、光学活性を発現する。これは、二つの C 型微粒子間の相互作用によって光学活性が出現するものと考えられる。このプロセスを追跡する目的で、二つの C 型金ナノ構造を様々な距離で配置した試料を作成し (距離 0 が S 型に対応)、それらの近接場 CD イメージが示す距離依存性を検討した。S 型構造ではその中央部で強い局所 CD 信号が得られるが、二つの C 型構造が接近すると、その端同士の距離が数百 nm 付近から系の中央部の CD 信号が増強し始めることがわかった (図 7)。これは、二つの部分構造同士が接触していても系全体の光学活性が増強し始めてい

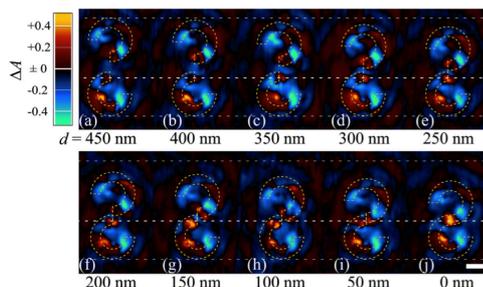


図 7 二つの C 型金ナノ構造の接近に伴い変化する近接場 CD 像。測定波長：785 nm。左上から右下に向かって順次 C 型構造間の距離は減少し、右下で逆 S 型構造となっている。系の中心部での正の CD 信号が接近に伴い増強している。

ることを意味し、光学活性が部分構造間の電子のやり取りに起因しているのではなく、電磁気学的な遠距離相互作用で発生していることを示している。この結果は強くねじれた光電場を設計する指針を与える。(雑誌論文③)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計24件)

①Hiromi Okamoto, Tetsuya Narushima, Yoshio Nishiyama, Kohei Imura, "Local Optical Responses of Plasmon Resonances Visualised by Near-Field Optical Imaging (Perspective)," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (9), 6192-6206 (2015). (査読有)

doi: 10.1039/C4CP05951D

②Shun Hashiyada, Tetsuya Narushima, Hiromi Okamoto, "Local Optical Activity in Achiral Two-Dimensional Gold Nanostructures" (ACS Editors' Choice, 2014.9.16), *J. Phys. Chem. C* **118** (38), 22229-22233 (2014). (査読有)

doi: 10.1021/jp507168a

③Tetsuya Narushima, Shun Hashiyada, Hiromi Okamoto, "Nanoscopic Study on Developing Optical Activity with Increasing Chirality for Two-Dimensional Metal Nanostructures," *ACS Photon.* **1** (8), 732-738 (2014). (査読有)

doi: 10.1021/ph500171t

④Kohei Imura, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, Hiromi Okamoto, "Optical Field Imaging of Elongated Rectangular Nanovoids in Gold Thin Film," *J. Phys. Chem. C* **117** (6), 2449-2454 (2013). (査読有)

doi: 10.1021/jp305343g

⑤Tetsuya Narushima, Hiromi Okamoto, "Strong nanoscale optical activity localized in two-dimensional chiral metal nanostructures," *J. Phys. Chem. C* **117** (45), 23964-23969 (2013). (査読有)

doi: 10.1021/jp409072h

⑥Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Visualizing the Optical Field Structures in Metal Nanostructures (Perspective)," *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (13), 2230-2241 (2013). (査読有)

doi: 10.1021/jz401023d

⑦Toru Shimada, Kohei Imura, Hiromi Okamoto, Masahiro 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** (12), 4265-4269 (2013). (査読有)

doi:10.1039/c2cp43128a

⑧Hiromi Okamoto, Kohei Imura, Toru Shimada, Masahiro Kitajima, "Spatial Distribution of Enhanced Optical Fields in Monolayered Assemblies of Metal Nanoparticles: Effects of Interparticle Coupling," *J. Photochem. Photobiol. A* **221** (2-3), 154-159 (2011). (査読有)

doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.01.017

⑨Su Il Kim, Kohei Imura, Sehun Kim, Hiromi Okamoto, "Confined Optical Fields in Nanovoid Chain Structures Directly Visualized by Near-Field Optical Imaging," *J. Phys. Chem. C* **115** (5), 1548-1555 (2011). (査読有)

doi: 10.1021/jp108781q

⑩Kohei Imura, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, Hiromi Okamoto, "Anomalous Light Transmission from Plasmonic Capped Nano-Apertures," *Nano Lett.* **11** (3), 960-965 (2011). (査読有)

doi: 10.1021/nl103408h

⑪Yuqiang Jiang, Tetsuya Narushima, Hiromi Okamoto, "Nonlinear Optical Effects in Trapping Nanoparticles with Femtosecond Pulses," *Nat. Phys.* **6** (12), 1005-1009 (2010). (査読有)

doi:10.1038/nphys1776

[学会発表] (計88件)

①岡本裕巳, プラズモン物質のナノ光学イメージング, 第8回分子科学討論会, 2014. 9. 21, 広島大学東広島キャンパス (広島・東広島)

②Tetsuya Narushima, Shun Hashiyada, Hiromi Okamoto, "Prominent Localized Optical Activities Inherent in Achiral and Chiral Metal Nanostructures," 13th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques (NFO13), 2014.9.3, Salt Lake City (USA)

③Yoshio Nishiyama, Tetsuya Narushima, Kohei Imura, Hiromi Okamoto, "Real Space and Real Time Observation of Plasmon Wavepacket Dynamics in Single Gold Nanorods," 19th International Conference on Ultrafast Phenomena, 2014.7.9, Okinawa Convention Center (沖縄・那覇)

④岡本裕巳, 非線形光マニピュレーション, 日本化学会第94春季年会, 2014. 3. 27, 名古屋大学 (愛知・名古屋)

⑤橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, アキラルな2次元金ナノ構造体における局所光学活性, 日本光学会年次学術講演会 (Optics & Photonics Japan) 2013, 2013. 11. 13, 奈良県新公会堂 (奈良・奈良)

⑥Hiromi Okamoto, Yoshio Nishiyama, Tetsuya

Narushima, Kohei Imura, "Time-Domain Plasmon Dynamics Measurements by Optical Nanoscopy," 246th National Meeting of the ACS, Symposium on Chemistry at the Space-Time Limit, 2013.9.11, Indianapolis (USA)

⑦Hiromi Okamoto, Kohei Imura, "Nano-Optical Visualization of Enhanced Fields in Metal Nanostructures," 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 2011.12.13, Tower Hall Funabori (東京・江戸川区)

〔図書〕(計5件)

①Yoshio Nishiyama, Tetsuya Narushima, Kohei Imura, Hiromi Okamoto, "Real Space and Real Time Observation of Plasmon Wavepacket Dynamics in Single Gold Nanorod," Ultrafast phenomena XIX, Springer (2015), pp. 691-693.

②Kohei Imura, Hiromi Okamoto, "Near-Field Optical Microscopy of Plasmonic Nanostructures," Handbook of Nano-Optics and Nanophotonics, Springer (2013), pp. 527-562.

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

2011年2月に研究成果に関するプレスリリースを行い、ホームページ上で告知した他、以下の新聞及び一般誌で紹介された。

日経産業新聞(2011年2月2日), 日刊工業新聞(2011年2月2日), 化学工業日報(2011年2月2日), 中部経済新聞(2011年2月2日, 3月22日), 科学新聞(2011年2月11日), 日経サイエンス(2011年5月号), New Scientist(英国, 2011年2月19日号)

https://www.ims.ac.jp/news/2011/02/01_2172.html

https://www.ims.ac.jp/news/2011/02/15_2204.html

https://www.ims.ac.jp/en/news/2011/02/01_2172.html

2014年9月に、研究成果について下記のホームページで紹介した。

https://www.ims.ac.jp/news/2014/09/17_2997.html

アウトリーチ活動として、中学校での出前授業を行った。

2014年10月30日, 岡崎市立新香山中学校
https://www.ims.ac.jp/news/2014/11/04_3043.html

2012年2月14日, 岡崎市立矢作北中学校
https://www.ims.ac.jp/news/2012/02/28_2145.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

成島 哲也 (NARUSHIMA, Tetsuya)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号: 50447314

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

井村 考平 (IMURA, Kohei)

西山 嘉男 (NISHIYAMA, Yoshio)

JIANG, Yuqiang

LIM, Jong Kuk

小若 泰之 (KOWAKA, Yasuyuki)

WU, Hui Jun

橋谷田 俊 (HASHIYADA, Shun)