

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656045

研究課題名(和文) 金属ナノ構造を利用した中赤外電磁場の増強と時空間制御

研究課題名(英文) Near-field enhancement of the mid-infrared field and its control by using metal nano-structures

研究代表者

芦原 聡 (ASHIHARA, Satoshi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10302621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：中赤外光は様々な分子振動モードと共鳴するため、分子構造を知り、さらにはそれを制御するツールとして高い潜在性をもつ。そのため、中赤外波長域で光電場を顕著に増強する技術が確立すれば、高分子の立体構造を解析できる分光計測技術や分子反応を自在に制御できる技術などにつながると期待できる。こうした応用を見据え、本研究では、中赤外光を共鳴的に増強する金属ナノ構造とその周波数応答特性、さらには、ナノメートルスケールでの近接場の空間分布を、理論・実験両面から明らかにした。さらには、理論解析によって増強近接場の時間波形を解析し、近接場の電場波形を制御する上での自由度を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Mid-infrared light provides powerful tools in probing microscopic molecular structures and in exciting molecular vibrations with high selectivity. Field enhancement in mid-infrared range, therefore, may help developing schemes of analyzing conformations of macromolecules and controlling molecular motions/reactions. In this project, we investigate metal nano-structures which bring about resonant enhancement of the mid-infrared electromagnetic waves. By transmission spectroscopy and the electromagnetic field analyses, the spectral/temporal responses of the enhanced near-fields are clarified. The spatial distribution of the enhanced near-field is measured by using the scanning-type near-field optical microscopy working in the mid-infrared range. We also investigate by numerical simulations the degree of freedom in shaping the temporal waveform of the enhanced near-field.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎/応用光学・量子光工学

キーワード：量子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

さまざまな分子振動モードや格子振動モードは、赤外光に共鳴する。そのため、赤外域の吸収スペクトルや反射スペクトルを計測することにより、化学種の同定や結晶欠陥の検出ができる(赤外分光法)。超短パルスレーザー技術の成熟とともに、過去二十年の間に「赤外非線形分光法」が著しく進展した。例えば赤外二次元分光法によれば、分子の立体構造やそのダイナミクスなど、線形分光では得られない情報を得ることができる。

赤外非線形分光法では、赤外波長域の超短パルスによって分子振動の共鳴遷移に由来する非線形分極を誘起し、そこからの放射を検出する。ところがその信号は一般に微弱であり、振動子強度の大きな、ごく限られた分子振動モードに由来する信号しか検出できない。

中赤外波長域で大きな電場増強効果が得られれば、その増強場を利用することによって多彩な分子振動モードに由来する信号を取得できるようになり、より詳細な分子構造(例えばタンパク質などの生体高分子の立体構造など)の解析ができるようになることが期待できる。

数ミクロンの長さをもつ金属ナノロッドが中赤外波長域で電場増強効果をもたらすことが過去に示された(Neubrech, et. al, Appl. Phys. Lett. 93, 163105, (2008).)。しかし、赤外超短パルスを照射した際のプラズモン電場の時間/周波数応答は明らかにされてこなかった。

2. 研究の目的

- (1)赤外電磁場を共鳴的に増強する金属ナノ構造を明らかにし、その周波数応答特性を明らかにする。
- (2)局在プラズモンモードの観測(近接場の振幅・位相の空間分布を明らかにする)。
- (3)局所増強場の時間波形とその能動的制御の自由度を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1)電子線リソグラフィーにより長さの異なる金ナノロッド構造を ZnS 基板上に作製し、その赤外透過スペクトルをフーリエ変換型赤外分光装置によって測定する。
- (2)散乱型プローブを利用した赤外走査型近接場顕微鏡を構築し、それを利用して金ナノロッドに励起されるプラズモンモードの電場分布を観測する。
- (3)時間領域有限差分法(FDTD 法)を利用して、金属ナノ構造に赤外光が照射された際に生成される近接場の時間波形を計算し、プラズモンの時間・周波数応答を明らかにする。

4. 研究成果

- (1)赤外域に共鳴をもつ局在型表面プラズモンの周波数応答特性の解明
数ミクロンの長さをもつ金ナノロッドを

電子線リソグラフィーにより作製し、赤外域の消衰スペクトルを取得した。図1に示すように、中赤外域で共鳴的な散乱・吸収が起こること、共鳴波長はロッドの長さとはほぼ比例関係にあることを確認した。この結果は、ダイポールアンテナの共鳴条件と類似しており、先述した先行研究とも一致する結果である。本研究ではさらに、「金ナノロッドの共鳴線幅が共鳴周波数と比例関係にある」ことを見出した。この線幅の解析から、(i)中赤外域で共鳴する局在型表面プラズモンにおいては(可視域や近赤外域に共鳴するプラズモンと比べて)ドルーデ緩和をはじめとする非輻射緩和が低減されること、(ii)プラズモンの減衰は輻射緩和に支配されること、という、物理的な洞察を得た。

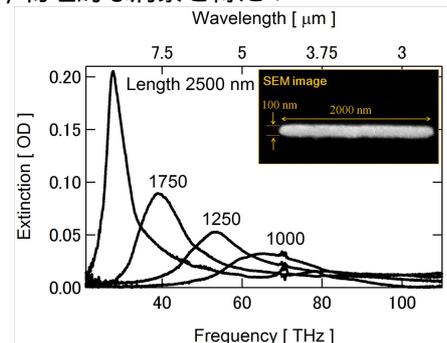


図1 金ナノロッドの赤外消衰スペクトル

(2)走査型近接場顕微鏡による局在型プラズモンモードの観測

金ナノロッドに宿る局在型プラズモンは、金ナノワイヤを伝搬する伝搬型プラズモンの共振モードである。そのため、共鳴条件では電場振幅・位相の空間分布が定常的となる(図2)。その計測を試みた。

波長 10.6 ミクロンの炭酸ガスレーザーを光源とする走査型近接場顕微鏡を構築し、種々の長さをもつ金ナノロッドの局在型プラズモンモードを測定した。ロッドの長さに応じて強い散乱光信号が得られ、各次数のプラズモンモードが共鳴的に励起されることを確かめた。また、近接場の電場振幅のみならず、その位相を捉え、次数に応じたモードの空間プロファイルの可視化に成功した。

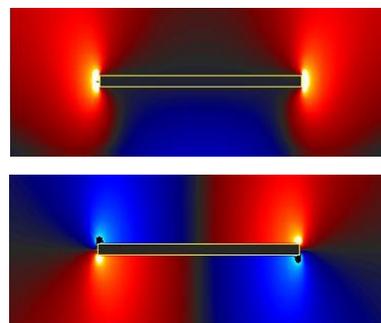


図2 電磁場の数値解析により得た電磁場の近接場分布。(上)ロッド長軸方向の電場成分(下)ロッド短軸方向の電場成分

(3) 増強近接場の時間波形の予測

電磁場の数値解析により、赤外超短パルスの照射した際、金ナノロッド近傍に形成される増強近接場の時間波形を明らかにした。例えば、中心波長 5 ミクロンの 100 フェムト秒パルスを、共鳴条件を満たす金ナノロッドに照射したとき、励起電場と増強近接場はほぼ同一の時間波形をもつことがわかった。この結果は、中赤外波長域において 100 フェムト秒の時間幅をもつ増強電場を生成できること、さらには、100 フェムト秒パルスのスペクトル帯域内で任意波形を生成できることを示している。このことは、金ナノロッドによる増強近接場を非線形振動分光のみならず、分子振動や電子のコヒーレント制御に活用できることを示す。金ナノロッドの共鳴線幅は共鳴周波数とほぼ比例関係にあるため、同じ赤外域でも、より高周波で共鳴するナノロッドは増強度の大きさと引き換えに、より短い時間幅の増強電場を生成することができる。

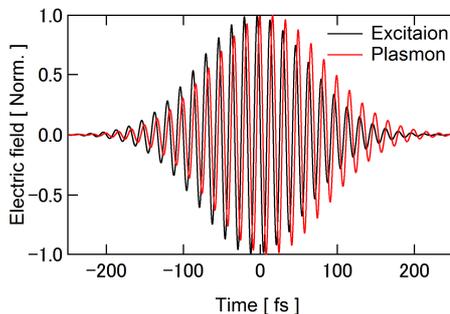


図3 中心波長 5 ミクロン、時間幅 100 フェムト秒の入射パルス電場(黒破線)と増強近接場の電場波形(赤実線)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

英文原著論文(以下全て査読有)

1. S. Ashihara, J. Tayama, K. Enomoto, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal carbonyls," *Ultrafast Phenomena XVIII (The European Physical Journal)*, Vol.41, 05024 (2013).
和文解説論文(以下全て査読あり)
2. 芦原 聡, "赤外非線形分光法で観る水の振動・構造ダイナミクス" *Electrochemistry*, Vol.81 No.9 (2014).
3. 芦原 聡, "赤外ポンプ・プローブ分光法によってわかってきた水の振動緩和ダイナミクス," *J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology*, Vol.22, No.1, pp.66-74 (2012).

[学会発表](計39件)

国際会議

1. J. Tayama, N. Wakabayashi, S. Ashihara, "Controlling Excitations of Coupled Vibrations by Shaped Mid-Infrared Pulses" *International Conference on Ultrafast Phenomena (UP)*, 11.Fri.A.5 (Naha, 2014.07.08).
2. F. Kusa, K. Echterkamp, G. Herink, C. Ropers, S. Ashihara, "Photoelectron Emission from Resonant Nanoantennas Driven by Femtosecond Mid-infrared Pulses" *International Conference on Ultrafast Phenomena (UP)*, 08.Tue.B.4 (Naha, 2014.07.08).
3. K. E. Echterkamp, F. Kusa, G. Herink, S. V. Yalunin, S. Ashihara, and C. Ropers, "Electron Tunneling and Acceleration at Gold Nanostructures Driven by Ultrashort Mid-Infrared Pulses," *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2014*, FM2J.7 (San Jose, 2014.06.09).
4. S. Usui, F. Kusa, K. Kohmura, S. Ashihara, "Mid-IR imaging of the localized plasmonic mode by the scanning near-field optical microscopy" *1st Optical Manipulation Conference in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2014.04.25)*.
5. J. Hamazaki, H. Mogi, N. Sekine, S. Ashihara, I. Hosako, "Parabolic Pulse Amplification using Double-clad Yb-doped Fiber Toward High-power THz Generations" *3rd Advanced Laser & Photon Sources in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2014.04.24)*.
6. F. Kusa, S. Ashihara, "Electric-field enhancement of mid-infrared light by using Au nano-rod structures," 2013

Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific-Rim (CLEO/PacificRim), ThB1-3 (Kyoto, 2013.07.04).

7. S. Ashihara, J. Tayama, "Control of multipath interference in vibrational excitations for anharmonically coupled oscillator systems," The XVIth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2013), CT-37 (Beppu, 2013.05.24).
8. (招待講演) S. Ashihara, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal carbonyls," The 72nd Okazaki Conference on "Ultimate Control of Coherence" (IMS at Okazaki, 2013.01.10).
9. (招待講演) S. Ashihara, "Coherent Control of Vibrational Excitations with Shaped Mid-IR Pulses," 10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, FA4 (Taipei, 2012. 10.26).
10. S. Ashihara, K. Enomoto, J. Tayama, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal di-carbonyls," VIth International conference on Coherent Multi-dimensional Spectroscopy, P5 (Berlin, 2012. 07.16).
11. S. Ashihara, K. Enomoto, J. Tayama, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal di-carbonyls," XVIIIth International conference on Ultrafast Phenomena, MON4A.4 (Lausanne, 2012. 07.08).
12. S. Ashihara, T. Arakaki, K. Enomoto, "Control over Two-dimensional Vibrational Trajectory," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2012, JW2A.12 (San Jose, 2012.05.09).

招待講演・シンポジウム講演(国内会議)

13. 芦原聡, "中赤外波形整形と分子制御" 日本物理学会 第 69 回年次大会春季大会「領域 5, 領域 4, 領域 6 合同シンポジウム 主題: 限界駆動の物質光科学新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開」(東海大学, 2014.3.29).
14. 芦原聡, "赤外強光子場の生成と応用展開"「新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開」(東北大学, 2013.10.15).
15. 芦原聡, "赤外振動励起の高効率化へ向けた取り組み"「相変化ダイナミクス」ワークショップ(筑波大学, 2013.03.18).
16. 芦原聡, "赤外超短パルスを利用した凝縮相分子のダイナミクス観測と制御" 京都大学エネルギー理工学研究所 第 27 回光ナノサイエンスインフォーマルセミナー(京都大学, 2013.03.08).
17. 芦原聡, "赤外振動遷移における量子干渉の操作" 分子研研究会「新しい光の創成

と物質科学 精密計測と操作への展開」(分子科学研究所, 2012.10.11).

18. 芦原聡, "中赤外パルスの波形整形を利用した分子のコヒーレント制御" 原子衝突学会第 37 回年会 シンポジウム「光・周期場による原子分子制御への挑戦」(電気通信大学, 2012.07.28).

国内会議一般講演

19. 浜崎淳一、関根徳彦、寶迫巖、茂木芳成、芦原聡, "高強度 THz コムに向けたダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルス増幅器開発 - 高強度 THz コム発生用励起光源に向けて -" 電気学会 光・量子デバイス研究会 OQD-14-019 pp.XX-XX (東工大, 2014.6.30).
20. 浜崎淳一、茂木芳成、関根徳彦、芦原聡、寶迫巖, "高出力 THz 波発生のためのダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルス増幅器開発" 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18pA7 (青山学院大学, 2014.3.18).
21. 白井信悟、幸村健介、芦原聡, "赤外光を用いた散乱型近接場光学顕微鏡の開発" 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18pF10 (青山学院大学, 2014.3.18).
22. 茂木芳成、浜崎淳一、関根徳彦、芦原聡、寶迫巖, "ダブルクラッド Yb 添加ファイバーを用いたチャープパルス増幅システムの開発 ~ 高出力広帯域 THz 波発生に向けて ~" 電子情報通信学会マイクロ波・ミリ波フォトンクス研究会, (同志社大学, 2014.1.23-24).
23. 浜崎淳一、茂木芳成、関根徳彦、芦原聡、寶迫巖, "高出力 THz 波発生のためのダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルスのチャープパルス増幅器開発" レーザー学会「ファイバレーザー技術専門委員会」公開研究会, (名古屋, 2013.11.22).
24. 白井信悟、幸村健介、芦原聡, "赤外光を用いた散乱型近接場顕微鏡の開発" 日本光学会年次学術講演会 OPJ2013, 12pE3 (奈良県新公会堂, 2013.11.12).
25. 山崎直樹、山中紀幸、芦原聡, "ダブルクラッドファイバーを用いた全正常分散型ファイバレーザーの開発" 日本光学会年次学術講演会 OPJ2013, 12pP3 (奈良県新公会堂, 2013.11.12).
26. 田山純平、榎本薫里、芦原聡, "整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御 II" 第 7 回分子科学討論会, 1D07 (京都テルサ, 2013.09.24).
27. 平山 喜隆、田山純平、芦原聡, "中赤外光パルスを用いた W(CO)₆ 分子における振動ラダークライミングの高効率化" 第 7 回分子科学討論会, 1D08 (京都テルサ, 2013.09.24).
28. 田山純平、榎本薫里、芦原聡, "整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の

- 振動コヒーレント制御 II” 第 74 回応用物理学学術講演会, 20a-A3-8 (同志社大学, 2013.09.20).
29. 草史野, 芦原聡, “金属ナノ構造を用いた中赤外超短パルス電磁場の増強” 第 74 回応用物理学学術講演会, 18a-C14-4 (同志社大学, 2013.09.18).
30. 臼井信悟, 芦原聡, “赤外光を用いた散乱型近接場光学顕微鏡の開発” 第 74 回応用物理学学術講演会, 17a-P12-1 (同志社大学, 2013.09.17).
31. 三代川佳広, 山崎直樹, 芦原聡, “全正常分散型モード同期 Yb ファイバーレーザーの開発” 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 28p-PA5-3 (神奈川工科大学, 2013.03.28).
32. 新垣寿弥, 芦原聡, “自己参照型スペクトル干渉を用いた中赤外光パルスの波形評価” 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 28p-D2-2 (神奈川工科大学, 2013.03.28).
33. 平山喜隆, 田山純平, 芦原聡, “中赤外光パルスを用いた分子の多光子解離反応制御” 第 60 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学, 2013.03.28).
34. 山崎直樹, 三代川佳広, 芦原聡, “全正常分散型モード同期 Yb ファイバーレーザーの開発” 第 9 回東京農工大学・電気通信大学合同シンポジウム「コヒーレント光科学とナノ未来材料」合同シンポジウム (電気通信大学, 2012.12.15).
35. 新垣寿弥, 榎本薫里, 芦原聡, “可視域のスペクトルシアリング干渉による中赤外光パルスの波形評価” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2012, 23pE3 (船堀タワーホテル, 2012.10.23).
36. 三代川佳広, 山崎直樹, 芦原聡, “非線形偏光発展を利用したモード同期 Yb ファイバーレーザーの開発” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2012, 23aE5 (船堀タワーホテル, 2012.10.23).
37. 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, “整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御” 第 6 回分子科学討論会, 1D19 (東京大学, 2012.09.18).
38. 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, “整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御” 第 73 回応用物理学学術講演会, 14a-B2-3 (愛媛大学, 2012.09.13).
39. 草史野, 芦原聡, “Au ロッド二量体を利用した中赤外域での電場増強” 第 73 回応用物理学学術講演会, 13p-F8-5 (愛媛大学, 2012.09.13).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦原 聡 (ASHIHARA, Satoshi)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 10302621

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし