

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810013

研究課題名(和文) 近接場超短パルスによるプラズモン波束のコヒーレント制御

研究課題名(英文) Coherent control of plasmon wavepackets by ultrashort near-field pulses

研究代表者

西山 嘉男(Nishiyama, Yoshio)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・特任助教

研究者番号：40617487

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：近接場超短パルスによって貴金属ナノ構造体中でプラズモンの波束を生成し、そのダイナミクスを時空間分解測定によって観測、さらにパルスの位相変調によって波束を制御することを目的としている。波束の観測を可能とする超高速近接場測定装置の開発を行った結果、15フェムト秒のパルス幅を実現した。さらに、時間分解近接場測定を金ナノロッド構造に対して行うことによって、複数のプラズモンモードを励起した波束のダイナミクスを観測することに世界で初めて成功した。さらに、時間分解イメージングによって波束のダイナミクスを制御できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：I am aimed at observing and controlling the dynamics of the plasmon wavepacket in noble metal nanostructure by ultrafast time-resolved near-field optical microscopy. I developed ultrafast near-field microscopy that makes it possible to observe plasmon wavepacket and achieved ultrashort near-field pulse with 15 femtosecond duration. I realized the experimental observation of the wavepacket dynamics composed of multiple plasmon modes for the first time by applying time-resolved near-field measurements into a single gold nanorod. I also demonstrated that the wavepacket dynamics is controllable by time-resolved imaging based on pump-probe scheme.

研究分野：ナノ分光学

キーワード：プラズモン 近接場測定 ダイナミクス 波束

1. 研究開始当初の背景

金や銀といった貴金属はナノ構造化することによって、特異な光学物性を示すようになる。これは電子の集団的な振動運動であるプラズモンがナノ構造内に局在することで光と強く結合するからである。このプラズモンとの結合によって光はナノスケールの空間に閉じ込められ、その結果、非常に強い光電場が局所的に発生するようになる。このプラズモンに由来する局所増強電場の性質は、ナノ構造の幾何形状から生じるプラズモン固有モードの特性に応じて大きく変化する。そのため、個々のプラズモンモードの時間・空間的な特性を明らかにすることは、基礎科学的なプラズモンの理解にとどまらず、それを活用していく上で非常に重要である。これまで、ナノスケールの空間分解能を持つ近接場光学顕微鏡によって多様な形状のナノ構造に関してプラズモンの波動関数（空間構造）が可視化されてきた。一方、プラズモンは位相緩和によって消失するが、この時間スケールは20fs以下と非常に早い。ごく最近、近接場顕微鏡においても超高速の時間分解能（パルス幅20fs以下）が報告されるようになっており、プラズモンの時空間的な挙動を明らかにすることが期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、フェムト秒スケールの時間分解能とナノメートルスケールの空間分解能を併せ持つ時間分解近接場顕微測定によって貴金属ナノ構造におけるプラズモンの時間・空間ダイナミクスを明らかにし、さらにはその制御に関する指針を得ることを目的とする。特に、複数のプラズモンモードを同時に励起することで生成される、プラズモン波束（複数プラズモンモードの重ね合わせ状態）を実験的に実証するとともに、波束のダイナミクスを制御することを目指す。

3. 研究の方法

これまでに確立した超高速時間分解近接場顕微鏡に関して時間分解能の向上を図る。また、プラズモンのダイナミクスを観測するための時間分解イメージング測定では高速かつ高感度な検出が必要不可欠である。そのため、通常の時間分解測定で用いられる過渡吸収法（透過光の時間変化を検出）ではなく、試料からの非線形発光（金の二光子誘起発光（以降TPI-PLと呼ぶ））を検出した時間分解測定の方法を採用する。この測定を代表的な貴金属ナノ構造である金ナノロッドに適用する。試料は研究室付設の電子線描画法により作製する。系統的にサイズを変化させた試料に対して時間分解近接場イメージング測定を行うことでプラズモンの時空間ダイナミクスに関する知見を得る。

4. 研究成果

(1) 時間分解近接場測定法の高度化

図1に確立した超高速時間分解近接場顕微鏡の概要を示す。これまでの方式（回折格子対+プリズム対+パルス整形システム）から部分的に変更（プリズム対+チャープミラー対）したことにより時間分解能の向上（17fs→15fs）が実現できた。また、装置の安定性、堅牢性が格段に向上したことで、測定の感度が大幅に向上した。同時にTPI-PLを検出した方式を採用することで金ナノ構造の時間分解信号を一点当たり数秒で取得することに成功した。

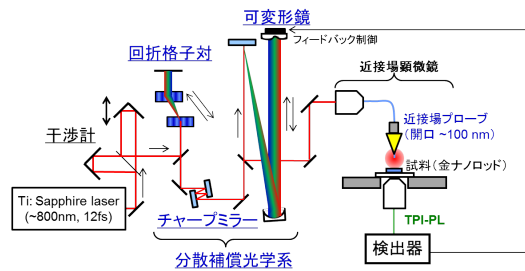


図1. 超高速時間分解近接場装置の概略図

(2) 時間分解近接場測定

開発した装置を用いた時間分解近接場イメージング測定を行った。まず、アスペクト比の比較的小さな金ナノロッドに関して測定を行い、単一プラズモンモードが励起された後の緩和過程を明らかにすることを試みた。その結果、約10fsという超高速のプラズモンの位相緩和時間を高精度で決定することができた。（図2(a)）さらに、各点での時間分解信号から構成される時間分解近接場像を高感度で得たことにより、プラズモン波動関数の動的な変化を可視化することに成功した。（図2(b)）

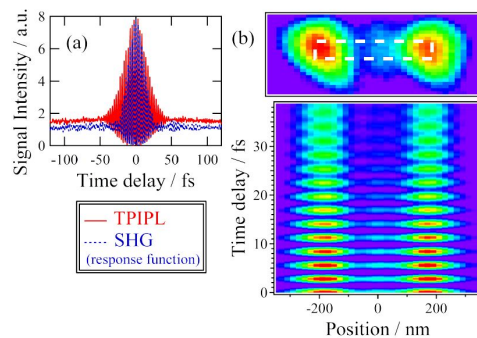


図2. (a) 金ナノロッド（長さ400nm）で測定した時間分解TPI-PL信号（青点線は装置応答関数）および(b) 時間分解近接場像（上：時間遅延0fs。点線はロッドの概形。下：各時間遅延での長軸方向に沿った強度分布を表示）。励起されたプラズモンの波動関数が時間的に振動しながら減衰する様子が可視化されている。

さらに、照射超短パルスで複数のプラズモンモードが励起できる、よりアスペクト比の大きい金ナノロッド（長さ 約 1000nm）に時間分解近接場測定を適用した。その結果、位置に応じて、信号の特徴が明瞭に変化した。特に、二つのプラズモンモードが同時に励起されているロッドの両端の位置では、時間分解信号において量子ビートに帰属される特徴的な時間変化が現れた。（図3）これは重ね合わせ状態である波束に見られる特徴であり、プラズモンの波束のダイナミクスをとらえることに初めて成功した。（論文）

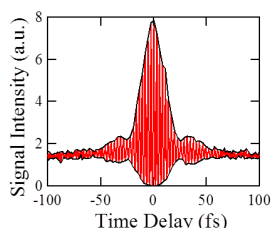


図3. 金ナノロッド（長さ 1050nm）で測定した時間分解 TPI-PL 信号。信号の包絡線（黒線）は単純な減衰ではなく、約 35fs の時間遅延で量子ビートを表す信号の回復を示した。

また、時間分解近接場像においても明瞭な空間パターンの変化を観測した。励起直後の時間分解近接場像では空間的な振動パターンが不明瞭であったのに対して、波束の運動の半周期にあたる時間領域（約 20fs）では波束を構成する個々のモードの空間パターンが観測されるようになった。（図4）この実験結果は波束の伝搬を仮定したモデル計算によってもよく再現され、フェムト秒の時間とナノメートルの空間スケールで波束のダイナミクスを画像化してとらえることにも成功した。（図書）

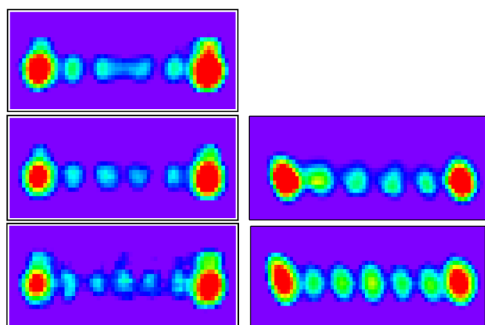


図4. 金ナノロッド（長さ 1050nm）で測定した時間分解近接場像（左）および定常二光子励起像（右）。時間分解近接場像の時間遅延は上から順に 0fs, 19.7fs, 21.1fs。定常二光子励起像の励起波長は 870nm（右上）および 800nm（右下）。左下二つの時間分解近接場像では定常像で観測された6次と7次のモードの振動パターンが明瞭に現れている。

さらに、考察の結果、用いた実験手法がパルス対を用いた波束のコヒーレント制御（波束干渉法）に適用できることを見出した。図5に示すように、20fs の時間領域では一方のモードの寄与が支配的となる。この結果は超短パルスにより生成された波束の伝搬過程が第二パルスの時間遅延を調整することで制御（抑制）されることを意味しており、モデル計算でもよく再現された。一連の実験手法を、現在進めている波形整形システムによるパルス波形の自在な制御と組み合わせることで、プラズモン波束の自在な制御を実験的に実現できる見通しが得られている。

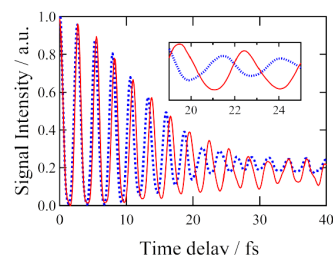


図5. 過渡近接場像から抽出された6次（赤）および7次（青）のモードの寄与。挿絵は 20fs 近傍の領域を示す。

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 1 件）

Hiromi Okamoto, Tetsuya Narushima, Yoshio Nishiyama and Kohei Imura, "Local optical responses of plasmon resonances visualised by near-field optical imaging (Perspective)," *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(9), 6192-6206 (2015). (査読有), doi: 10.1039/C4CP05951D

〔学会発表〕（計 10 件）

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳 「金ナノロッドにおけるプラズモンダイナミクスの時間分解イメージング」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 29 日、日本大学理工学部船橋キャンパス（千葉県船橋市）

今枝佳祐、西山嘉男、岡本裕巳、井村考平「局在プラズモンのフェムト秒時間分解イメージング」、第 12 回プラズモンクスシンポジウム、2015 年 1 月 23 日、早稲田大学 早稲田キャンパス（東京都新宿区）

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳「超高速時間分解近接場顕微測定による金ナノロッドにおけるプラズモン波ダイナミクスの時空間観測」、第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 21 日、広島大学東広島キャンパス（広島県東広島市）

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳 “Ultrafast near-field imaging of plasmon wavepacket dynamics in single gold nanorod”, The 13th International Conference on near-field optics, nanophotonics, and related fields, Salt Lake City (USA), 2014年9月1日

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳 “Real space and real time observation of plasmon wavepacket dynamics in single gold nanorod”, 19th International Conference on Ultrafast Phenomena, 2014年7月9日, 沖縄コンベンションセンター (沖縄県宜野湾市)

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳 「金ナノロッドにおけるプラズモン波束ダイナミクスの時間分解近接場イメージング」, 平成26年度日本分光学会年次講演会, 2014年5月26日, 理化学研究所(埼玉県和光市)

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳 「金ナノロッドにおける位相緩和過程の時空間観測」, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月17日, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市中央区)

西山嘉男、岡本裕巳 “Spatio-temporal observation of plasmons in gold nanorods by ultrafast time-resolved near-field optical microscopy”, 第73回岡崎カンファレンス, 2013年10月30日, 岡崎カンファレンスセンター(愛知県岡崎市)

西山嘉男、成島哲也、井村考平、岡本裕巳 「超高速時間分解近接場測定による金ナノロッドの位相緩和過程の観測」, 第7回分子科学討論会, 2013年9月26日, 京都テルサ(京都市南区)

岡本裕巳、西山嘉男、成島哲也、井村考平、“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)

〔図書〕(計1件)

Yoshio Nishiyama, Tetsuya Narushima, Kohei Imura, and Hiromi Okamoto, “Real space and real time observation of plasmon wavepacket dynamics in single gold nanorod,” *Ultrafast Phenomena XIX*, Springer (2015), pp. 691-693

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

西山嘉男 (Nishiyama Yoshio)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・特任助教

研究者番号: 40617487