

機関番号：63903

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049015

研究課題名（和文） 近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御

研究課題名（英文） Dynamic visualization and control of photochemical reaction fields based on near-field spectroscopic imaging

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）：金属ナノ構造を用いることで、光の電場をナノスケールの狭い空間に高強度で局在させることができ、それによる新しいタイプの光化学反応や光エネルギー変換の創成が期待される。そのための基礎として、通常の光学顕微鏡よりもはるかに高い空間分解能が得られる近接場光学顕微鏡を用いて、金属ナノ構造における光の空間分布をナノスケールでイメージとして観察し、その光学的性質を解明した。その結果、高強度局在光の効率的な発生・制御のための設計指針を得た。

研究成果の概要（英文）：Optical fields can be confined and enhanced in a nanometric space by the use of metal nanostructures, which potentially create novel photochemical reaction fields and photoenergy conversion systems. As a basis toward achieving that, we visualized nanoscale optical field distributions in various metal nanostructures to reveal the optical characteristics, using a near-field optical microscope that enables a spatial resolution far beyond that of a conventional optical microscope. We obtained guidelines for designing nanostructures that efficiently generate and control enhanced localized optical fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,000,000	0	10,000,000
2008年度	14,500,000	0	14,500,000
2009年度	12,700,000	0	12,700,000
2010年度	11,000,000	0	11,000,000
年度			
総計	48,200,000	0	48,200,000

研究分野：物理化学

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

1. 研究開始当初の背景

本特定領域発足前夜に、我々の研究グループでは、近接場分光イメージングによるプラズモンの波動関数および誘起光電場のナノメートルオーダーでの可視化を可能とし、新たな測定概念を創出した。この方法論の発展として、物質励起状態の波動性を利用した、時間・空間領域のコヒーレントな動的制御へ

踏み出す可能性をも有する。また一方で当時、プラズモンを起源とする強い光電場によって、多光子励起による光化学反応が従来よりも低い光パワーで起こることを示す実験事実が見いだされつつあった。このような新しい光化学プロセスの研究に、上述の新しい測定原理を組み入れることで、光-分子強結合場を可視化して機構を解明するとともに、更に

効率的な光化学反応や新しいタイプの光物理化学プロセスの開拓を視野に入れることができ、あるいは光制御への発展も考えられ、本研究の実施に至った。

2. 研究の目的

本研究では、金属微粒子とその集合体による光電場の局在化や空間的振動が周囲の物質系とどのように相互作用を起こすか、またそれが光-分子強結合反応場に及ぼす影響について、近接場光学イメージングの手法によって明確な根拠を与え明らかにすることを目的とした。本特定領域内には、金属ナノ構造の作成や新機能物質の開発で成果を挙げている研究グループが多数参画している。それらのグループの研究者との共同研究により、新たな光-分子強結合場を創り、その特性をイメージングを通して、まさにその場で観測することを可能とする、新しい研究領域を開拓することを目標とした。また得られた成果をもとに、金属ナノ構造の特性を有効利用した周辺研究分野への展開をも視野に入れた。

3. 研究の方法

プラズモンの波とそれに起因する増強電場の空間構造を可視化する手段として、開口光ファイバプローブを用いた近接場光学顕微鏡を基礎とした。特に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がこのために有効であることを既に我々の研究室で確立しており、本研究でもこれを主要な方法として用いた。近接場光学測定空間分解能は開口の直径でほぼ決まり、典型的には50-150 nm程度である。透過測定には主としてXeランプなどの連続スペクトル光源を用いた。2光子励起測定にはフェムト秒Ti:Sapphireレーザーの800-900 nm前後の波長のパルス光を入射光として用いた。光ファイバプローブから試料に光照射し、試料をピエゾ素子で走査しつつ試料からの散乱光、透過光、発光を必要に応じて分光して検出し、試料の位置に対して強度を記録し分光イメージを得た。また、原子間力顕微鏡をベースとした新たな光学測定システムを構築し、必要に応じてこれも用いた。

金属ナノ構造は、自ら化学合成その他の方法で作成したほか、領域メンバーとの共同研究を通じて様々な試料の計測を行った。観測されたプラズモン波動や光電場の解析には、有限差分時間領域 (FDTD) 法、グリーン関数法などの電磁気学シミュレーションを併用した。

4. 研究成果

(1) 貴金属ナノ構造の2光子励起発光のメカニズムの基礎研究

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。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 (論文⑤) が判明した。

(2) 貴金属ナノ構造におけるプラズモン波動と局在増強電場の空間構造の可視化

本領域発足前後に我々は既に貴金属のナノロッドやナノ三角プレートにおいてプラズモンの波動関数の可視化を報告していたが、本研究において金の円形ナノディスクや金薄膜に長方形の孔を開けたヴォイド構造等について同様の観測を行った。図1はナノディスクで観察されたプラズモン波の例である。ディスクは北大三澤教授の研究グループで、電子線描画法により作成されたものである (領域内共同研究)。ディスクのサイズと観察波長により可視化されるプラズモンモードが異なるが、共鳴振動数の近いモードは十分分離されずに観測される。電磁気学シミュレーションにより観察されたモードの特徴をほぼ説明する結果が得られている。またそれらのモードは定性的には、円形膜の振動モードに準じた形で分類して理解することが可能で、この点はロッドのプラズモンモードと弦の振動モードの類似性と同様である。

我々はまた、近接場2光子励起イメージングによって、少数の貴金属ナノ微粒子からなる集合構造 (2量体, 3量体) における局在光電場の可視化が可能であることを既に報告していたが、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。図2は直径100 nmの金微粒子の島状集合体の近接場2光子励起像 (カラースケ

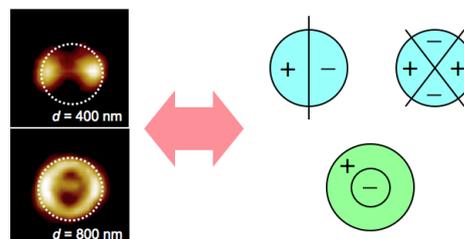


図1 円形ナノディスクの近接場透過イメージ (左) と対応する円形膜の振動モード。ディスクは厚さ 35 nm, 直径 400 nm (上) 及び 800 nm (下)。観察波長 780 nm。

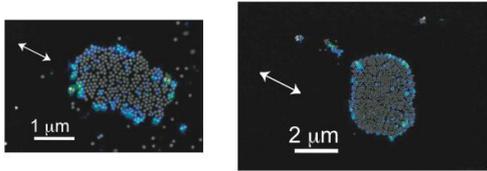


図2 球状金微粒子（直径 100nm）島状多量体の近接場2光子励起光学像（カラースケール）。走査電子顕微鏡写真（グレースケール）に重ねて示してある。励起波長 785nm。矢印は偏光方向。

ール）を、走査電子顕微鏡像（白黒）と重ねて示したものである。2光子励起は波長 780 nmで行った。観測波長付近の光電場では、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（論文⑦）。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である。更にこのような光電場の空間構造の起源を探るため、電磁気学シミュレーションと簡単な物理モデルを併用した解析を行った。物理モデルでは、各粒子に誘起される双極子の間の相互作用を適切に取り入れれば、実験で得られた電場の構造や、電磁気学シミュレーションの結果を定性的に再現することが明らかとなった。従って粒子間の相互作用でプラズモン励起が空間的に伝搬することが、図2のような電場の構造の本質的な起源であると考えられる。

金属微粒子やその集合構造を配置した試料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。ここでは、球状微粒子の鎖状集合体の相補的な構造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

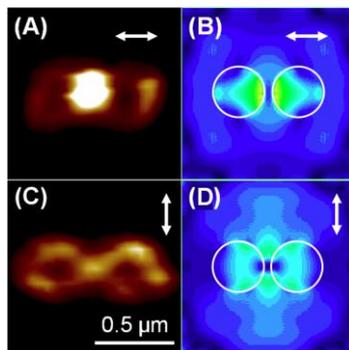


図3 ガラス基板上的の金薄膜に作成した円形ヴォイド（直径約 400 nm、厚さ約 25 nm）の2量体の近接場2光子励起像（A, C）と対応する電磁気学シミュレーションの結果（B, D）。波長 785 nm。矢印は偏光方向。

布の可視化を試みた（論文②）。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、780 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3）。球状金ナノ微粒子の2量体、3量体等では、入射偏光が微粒子を結ぶ方向に平行な場合に、微粒子間の空隙に強い局在光電場が発生することを以前に報告したが、ヴォイドの配列で見られた上記の結果は、それに対応しているように見える。この対応関係について、電磁気学計算を併用した解析により明らかにした。これらを通じて、ヴォイド構造を用いても光電場を局在させることが可能であることを示し、これらを局在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。

(3) 光電変換系における金ナノ微粒子の効果

最近、半導体光電変換デバイスの表面に貴金属ナノ微粒子を固定することで、光電変換効率が向上したとする報告が相当数なされ、プラズモンの寄与を含め、その機構が議論されている。本研究では、近接場光学顕微鏡により局所的に光励起を行うことで、その機構を明確にし、効率向上に寄与する可能性があると考え、出発点として無機半導体（GaAs）光電変換素子上に球状金微粒子、金ナノロッド等を固定したデバイスについて、近接場励起光電流イメージングによる研究を行った（北大三澤教授グループとの領域内共同研究）。図4は光電面に球状金微粒子を固定したデバイスの光電流イメージを波長 532, 633, 785 nm で観測した結果である。プラズモン共鳴波長付近の 532 nm では微粒子近傍で明らかに光電流が減少している。また長波長側では光電流の増大が見られるが、これは近接場散乱の関与した光電面への光の結合効率の増強による見かけの光電流増大で、プラズモンが本質的に寄与した光電流増大ではないことがわかった。微粒子が2量体、3量体を形成した場合も、結合プラズモンモードに共鳴した近赤外域の波長域では微粒子間の空隙の空間領域で光電流の減少が見られ、プラズモンによる光電流増強は見られなかった。

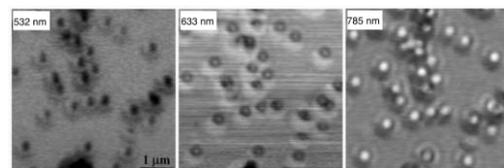


図4 GaAs 光電変換素子表面を球状金微粒子（直径 100 nm）で修飾した試料の近接場励起光電流イメージ。近接場による励起波長は左からそれぞれ 532, 633, 785 nm。黒は光電流の減少、白は増加を表す。

光の吸収効率と量子効率の高い GaAs 等の無機半導体素子においては、プラズモンによって本質的に光電流が増強することはなく、金属微粒子による光電流の増大は屈折率の効果等による光の光電面への結合効率の向上等による副次的なものであると考えられる。

(4) 金ナノディスクにおける異常透過現象

金ナノディスクの近接場光学特性を研究する中で、プラズモン共鳴の長波長側で見かけ上の近接場透過率が1を超えることを見出し、その物理的起源を明らかにすることに成功した(北大三澤教授グループとの領域内共同研究)。またこの結果は、ナノディスクが局所的に強い光電場を生成する能力が高いことを示し、局在増強電場の制御のための重要な基礎的知見を明らかにしたと言える。

図5に実験配置とこの系で観測されたディスクの近接場透過スペクトルを示す。透過率は、近接場プローブがディスク上にある場合と裸の基板上にある場合の、プローブを通った透過光強度の比で定義している。金ナノディスクは直径150 nm、厚さ約35 nmで、その表面から30 nm程度上空に近接場プローブの開口を配置している。プローブ開口は約100 nmで、ディスク直径よりも小さい。ディスクの厚さは観測波長域での表皮深さよりも厚いので、通常のマクロな光学の常識では、開口直下にディスクがあれば、開口に蓋をしたことになり、透過光は著しく弱くなるはずである。しかし実測では、ディスクのプラズモン共鳴波長より長波長側の領域で系の透過率が1を大きく超え、通常の光学的常識からは異常な透過率であることがわかった。解析の結果、金ナノディスクのプラズモンがプローブ開口付近に留まっている近接場光によって励起され、それがファーフィールド光を効率よく散乱するためとして、現象を良く説明できることがわかった(論文①)。

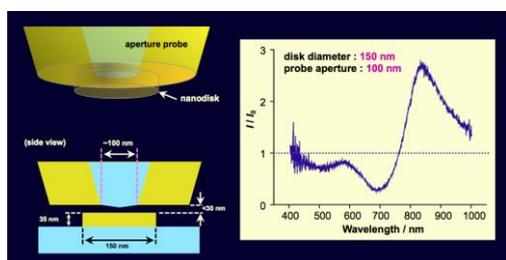


図5 金ナノディスクの近接場透過スペクトルの測定配置(左)と、測定されたスペクトルの例。近接場プローブの開口直径は約100 nm、ディスク直径は150 nm。 $I/I_0=1$ は、ディスク上で測定した透過光強度が裸の基板上で測定した強度と等しいことに相当する。

(5) 増強電場の利用：生物イメージング、結晶核成長、反応

本研究開始前に三角板状金ナノプレートが強い2光子誘起発光を示すことを見出した。この特性を生体イメージングに応用する試みを、生物科学の研究グループ(生理研重本教授)との共同研究として行った。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(論文⑥)。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。

また三角金ナノプレートが近赤外域で高い増強電場を誘起することをも以前に見出しており、タンパク質の多光子誘起結晶核成長に応用する試みを、群馬大奥津准教授グループとの領域内共同研究として行った。リゾチームの結晶核成長において、100 nm程度の三角プレートをを用いることで弱い光でも高い効率で結晶核成長を促進することを強く示唆する結果が得られており、現在更なる検討を進めている。

近接場イメージングを基礎とした研究の成果として得られた金属ナノ構造と増強電場の相関に関する知見をもとに、金属微粒子による多光子誘起化学反応に関する研究を進めた。既にジアリールエテン系フォトクロミック分子の近赤外多光子励起による開環反応が、貴金属ナノ微粒子の集合構造体の存在によって、低いピーク強度の照射光でも進行することが、報告されている。我々は単一微粒子でも形状を制御することで強い光電場を誘起できることを明らかにしており(上記(4)参照)、単一微粒子による多光子反応増強の可能性を検討した。非等方的金ナノ微粒子を溶液中に分散させた系、基板上に分散固定した系によるジアリールエテンの開環反応の800 nm光による多光子反応を検討したところ、単一微粒子で反応増強が起こっていることを示す結果を得ており、現在詳細な検討を継続している。

(6) 金微粒子における非線形光トラッピングの発見

球状金微粒子をフェムト秒Ti:Sapphireレーザーによりコロイド溶液中で光トラップする際に、これまで知られていない特異な挙動を示すことを見出した。即ち、850 nm付近の適切な波長でTEM₀₀ガウスビームを集光すると、その焦点の中央を避け、焦点の両脇2か所に安定な捕捉サイトができ、そこに2つの粒子を同時に捕捉することもできる。2つの捕捉点を結ぶ方向は入射偏光に並行で、捕捉点の間隔は入射強度により数十〜数百 nmの範囲で可変である。解析の結果、この現象

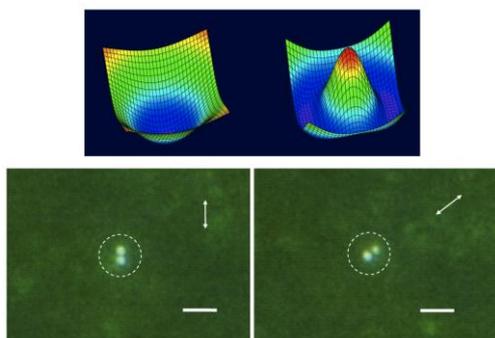


図6 (上) 光トラッピングにおける勾配力ポテンシャルの例。左は通常の線形トラッピングの場合で中央が最安定。右は非線形トラッピングの例で、ビーム中央の左右2カ所に最安定の位置がある。(下) フェムト秒レーザーによる金微粒子(直径60 nm)のトラッピング。矢印は偏光方向。スケールバーは3 μm。

にはパルスレーザーで誘起された非線形分極が本質的に関与していることが判明した(論文③)。これは非線形光学効果が光トラッピングに及ぼす効果を示した初めての例であり、基礎としての重要性に加えて、ナノファブリケーション、ナノマシン等への応用展開も考えられる研究成果である。

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 18 件)

- ① Kohei Imura, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, Hiroimi Okamoto, "Anomalous light transmission from plasmonic capped nano-apertures," *Nano Lett.* **11**, 960-965 (2011). 査読有
- ② Su Il Kim, Kohei Imura, Sehun Kim, Hiroimi Okamoto, "Confined optical fields in nanovoid chain structures directly visualized by near-field optical imaging," *J. Phys. Chem. C* **115**, 1548-1555 (2011). 査読有
- ③ Yuqiang Jiang, Tetsuya Narushima, Hiroimi Okamoto, "Nonlinear optical effects in trapping nanoparticles with femtosecond pulses," *Nature Phys.* **6**, 1005-1009 (2010). 査読有
- ④ Hiroimi 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
- ⑤ Kohei Imura, Young Chae Kim, Seongyong Kim, Dae Hong Jeong, Hiroimi 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

⑥ Yuqiang Jiang, Noriko Nishizawa, Horimoto, Kohei Imura, Hiroimi 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

⑦ Toru Shimada, Kohei Imura, Mohammad Kamal Hossain, Hiroimi 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

⑧ Kohei Imura, Hiroimi 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

[学会発表] (計 75 件)

- ① Hiroimi Okamoto, Kohei Imura "Near-field studies of plasmonic waves and field enhancements," Pacificchem 2010, Symposium 171 "The Nanostructure-Enhanced Photochemical Reactions", 2010.12.15, Honolulu, USA
- ② Hiroimi Okamoto, Kohei Imura, "Near-field imaging of plasmonic waves and enhanced optical fields," The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, 2010.10.26, Kobe, Japan
- ③ Hiroimi Okamoto, Kohei Imura, "Near-Field Optical Imaging of Enhanced Photon Fields and Plasmon Waves in Metal Nanostructures," Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS), 2010.7.5, Cambridge, USA
- ④ Kohei Imura, Hiroimi 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
- ⑤ Hiroimi Okamoto, Kohei Imura, "Nanoscale near-field imaging of enhanced optical fields in metal structures," XXII IUPAC Symposium on Photochemistry, 2008.7.29, Gothenburg, Sweden

⑥ 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

⑦ 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

[図書] (計 5 件)

① Hiromi Okamoto, Kohei Imura, World Scientific, Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy, Vol. 20, 2011, pp. 176-209.

② 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.

③ 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/2010/101012.html>

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

自然科学研究機構岡崎 3 機関広報誌 (一般市民向け) における研究内容紹介

http://www.orion.ac.jp/pbl/okazaki/pdfdata/OKA_ZAKI-36.pdf

新聞・一般誌 報道発表

① 「超短パルスレーザーで新たな光ピンセット」

科学新聞 (2010 年 10 月 29 日)

② 「ナノの穴にフタ 透過する光 強くなる」

日刊工業新聞 (2011 年 2 月 2 日)

(以下, 同一内容)

日経産業新聞 (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)

New Scientist (英国, 2011 年 2 月 19 日号)

日経サイエンス (2011 年 5 月号)

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 は研究協力者)

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

(H20~H22)

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

原田 洋介 (HARADA YOSUKE)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・
博士研究員 (本科研費雇用)