

令和元年5月21日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26246028

研究課題名(和文) 局在プラズモン角運動量制御による光ナノシェーピング

研究課題名(英文) Optical nano-shaping by controlling angular momenta of localized plasmon

研究代表者

笹木 敬司 (Sasaki, Keiji)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：00183822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ構造体にラゲールガウスビームを照射し、ビームの運動量・スピン角運動量・軌道角運動量を転写して多重極モードの近接場干渉を制御することにより、ナノスケールで光の形を自在に成形する光ナノシェーピング技術の開発を行った。期間内に、数値解析的に最適な金ナノ多量体構造の設計を行い、入射ビームを集光するだけでなく、ナノサイズの光渦場や円偏光場を形成する設計指針を得ることに成功した。また、周期構造化により、格子共鳴とプラズモン共鳴の両方を制御することにより、面全体にナノ光渦を誘起することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、局在プラズモンを利用した光集光に基づく、光と物質の相互作用を増強する研究が活発に進められている。本研究では、この金属ナノ構造体中に誘起される局在プラズモン場を利用し、光の大きさだけでなく、形も同時に制御するため、多重極子場の干渉効果を利用した新しい光ナノシェーピング技術の開発を行った。この成果は、光をナノサイズに絞り込むだけでなく、分子・分子集合体の波動関数と光のナノ形状をマッチングさせることにより、禁制遷移の選択励起・許容遷移の完全抑制・均質媒質の第二高調波発生など、これまでの常識を打ち破る物質の光励起ダイナミクスや光反応プロセスが実現できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed an optical nano-shaping method to freely forming a nano-sized optical field at the nano-gap of a metallic nanostructure by using the interference of multi-polar modes excited by transferring the momentums of an irradiated Laguerre-Gaussian beam. During the period, we numerically designed optimal gold nano-multimer structures and succeeded in not only focusing the incident beam but also obtaining design guidelines for forming nano-sized light vortex and/or circular polarized fields. We also succeeded in inducing nano-light vortices over a whole substrate by controlling both the lattice and plasmonic resonances by using a periodic structures.

研究分野：プラズモニクス、ナノフォトニクス

キーワード：光プロセッシング 光ナノシェーピング

### 1. 研究開始当初の背景

近年、局在プラズモンを利用して光と物質の相互作用を増強する研究が活発に進められており、常温の分子系における光強結合状態の実現など新しい研究領域が拓かれつつある。光子と分子が相互作用する確率は、分子の吸収断面積(大きいもので $\sim 1 \text{ nm}^2$ )と光子のモード面積(回折限界として $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ )のサイズミスマッチにより  $10^{-6}$  程度と極めて小さいのに対し、金属ナノ構造体の電子集団振動と光のカップリングにより生成する局在プラズモンポラリトンは、光をナノサイズの空間に絞り込む機能があり(光ナノアンテナ効果)、分子の励起確率を4桁以上増強して光反応プロセスや非線形光学過程の超高効率化を実現することができる。また、ナノ局在プラズモン場は極めて大きい電場勾配により強力な放射圧を発生するため、ナノ粒子に対して熱運動を抑制して捕捉・操作するプラズモニクストラッピングが盛んに研究されている。しかし、これまでの研究は、局在プラズモンを用いて光を回折限界以下のサイズに絞り込むことはできるものの、その局在場の形状の制御には至っていない。分子との相互作用を考えると、分子・分子集合体の波動関数と光のナノ形状をマッチングさせることにより、従来に無い光反応や現象を誘起できる可能性があり、ナノスケール領域で自在に局在場の大きさと形状を同時に制御する方法の確立が望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では、光の「大きさ」をナノサイズまで小さくするだけでなく、ナノスポットにおける光電場振幅・位相分布をシングルナノスケールで制御する、すなわち、光の「形」をナノ空間でコントロールする、新奇なナノプラズモニクシステムの創製に挑戦する。具体的には、金属2次元ナノギャップ構造体にラゲルガウス(LG)ビームを照射して多重極局在プラズモンを励振し、LGモードの運動量(波数)・スピン角運動量(円偏光)・軌道角運動量(螺旋波面)を転写して多重極モードの近接場干渉を制御するという独自のアイデアにより、ナノスケールで電場振幅・位相分布を自在に成形する光ナノシェーピングを世界に先駆けて実現する。

この光ナノシェーピングが実現できれば、分子・分子集合体の波動関数と光のナノ形状をマッチングさせることにより、禁制遷移の選択励起・許容遷移の完全抑制・均質媒質の第二高調波発生など、これまでの常識を打ち破る物質の光励起ダイナミクスや光反応プロセスが実現できる。また、分子・分子集合体の立体構造(リング状、キラル構造等)とナノシェーブ光がカップリングしたときのプラズモン共鳴の敏感な変化に基づいた単一分子レベルの光分子認識デバイスに展開することも可能である。また、デザインされた周期に金属ナノ構造体を配列することにより、LGビームを高効率にカップリングさせて多重極プラズモンを高Q値で共鳴励振するシステムを開発し、超高効率光反応プロセスや超高感度センサーに展開する。さらに、角運動量を付与したLGもつれ合い局在プラズモンを生成して、古典光の限界を超える微細多光子重合パターン形成を実現する。これらの研究の遂行により、これまでの常識を打ち破る光物理・光化学現象の誘起や光分子認識などへの展開が期待できる。

### 3. 研究の方法

数値解析的にLGビーム照射により金属ナノ構造中に誘起される多重極モードの選択励起特性・カップリング効率について解析を行い、光子とプラズモンのスピン・軌道角運動量の転写について理論解析する。また、LGビームと周期ナノ構造体多重極プラズモン共鳴を用いることにより、高Q値・高効率カップリングの実現について数値解析を行う。これらの知見から実際にナノ加工技術を用いて金ナノ構造を試作し、散乱スペクトルや近接場顕微鏡を用いた局在場分布測定により、計算で予測された局在場が実際に誘起されるかどうかを確認する。さらにこの構造を用いてナノシェーブ光の誘起を行うため、空間位相変調器を用いたLGビーム発生系、デザインした金ナノギャップ構造体、ニアフィールド顕微鏡を組み合わせた光ナノシェーピングシステムを構築し、局在場の3次元電場分布・キラリティー・スペクトル特性のナノ空間制御の検証を行う。さらに、量子もつれ合いナノシェーブ光子による2光子重合をはじめ、新奇な光励起ダイナミクスの解析や超高感度キラル分子分析に展開する。

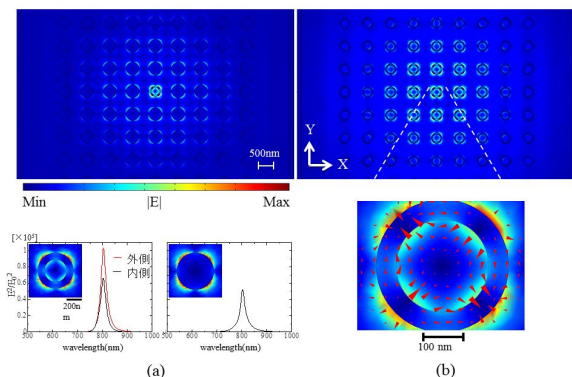


図1 プラズモニク結晶の電界(|E|)分布。(a) リング状欠陥を導入した構造での分布(上図)と近接場スペクトル(下図)。(b) 全てをリングとした場合の分布。拡大図注の赤三角は、電界ベクトルを示す。

### 4. 研究成果

【プラズモニク結晶の四重極子欠陥モード】

金属ナノ粒子を波長程度に周期配置するプラズモニック結晶では、大面積な結晶で入射光をとらえるアンテナ効果と周期構造による共鳴効果により、単一の構造に比べて、非常に大きな増強電場が発生する。我々はこれまでに、放射損失が小さく、光と物質のより強い反応の実現が期待される多重極子モードが生じるプラズモニック結晶の検討を行ってきた。その結果、四重極子および六重極子モードを共鳴させる構造設計を明らかにした。双極子遷移に加え、多重極子遷移が誘起されるため、多重極子と物質との相互作用を考えると、電場分布と物質の波動関数が一致する領域が興味深く、禁制遷移などの選択的な励起につながると期待される。また、多重極子場を分子やタンパクなど物質のサイズまで局在化させる金属ナノ構造の探索を行い、プラズモニック結晶への欠陥導入を検討した。図1(a)に、周期配列したディスク構造の中心にリング状欠陥を導入した際の局在場分布と局在スペクトルの計算結果を示す。ディスクでは周辺に発生する四重極子場が、リングでは内側にも発生する。その結果、リング中心付近に存在する物質は、ナノメートルオーダーで四重極子場を感じるようになる。図1(a)下図に、リング状欠陥とディスクの場合での近接場スペクトルを示す。ディスクに比べ、リング内外での電場強度の方が大きいことが分かる。これは、リング欠陥へのエネルギーの局在化を意味しており、入射エネルギーを集中させるためには、欠陥構造が有効であることが分かった。図1(b)は、ディスクを全てリングに変化させた場合の結果である。各リングでも内側に四重極子場が形成されている。この場合、四重極子場が多数存在するため、多重極子遷移を観測するための反応基板として役立つことが期待される。

### 【角運動量を有するナノ光場形成】

角運動量は、一般にスピンと軌道の成分に分類される。光についても、円偏光として現れるスピンに加え軌道成分も存在し、粒子の円運動やネジ状構造物の作製に寄与することが知られている。こうした光のスピンおよび軌道の角運動量を、原子や分子の波動関数と同程度の小さなナノ空間で実現出来れば、電子状態の角運動量制御など、新たな光物質反応が誘起できると期待される。本研究では、各種の角運動量を有する光場を回折限界を超えたナノメートルオーダーの領域に局在させる金属ナノ構造体を探索した。図2に、一例としてスピン ( $S=1$ ) および軌道 ( $L=1$ ) 角運動量を有する光を局在化させる構造を示す。図2(a)で示す入射光 ( $1\ \mu\text{m}$  程度の集光点) を、図2(b)に示す金ナノ五量体構造に照射すると、その中心の  $10\ \text{nm}$  程度のギャップ部 (赤点線の円形内部) には、入射光と同様の角運動量 ( $S=1, L=1$ ) を有する光場が形成された。このほかにも、( $S=1, L=0$ ) や ( $S=0, L=1$ ) などの角運動量状態を保持する金属ナノ多量体を検討し、目的のスピンと軌道角運動量を保持するための多量体の条件を明らかにした。本検討により、“角運動量を有するナノ光形成” に向けた運動量と多量体構造の関係性の理解が深まり、これを応用することにより、原子や分子の状態制御など、新しい光物質制御の実現が期待される。

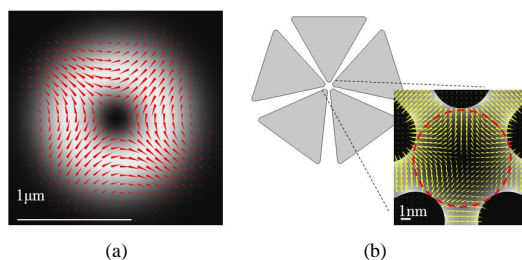


図2 (a) スピン ( $S=1$ ) および軌道 ( $L=1$ ) 角運動量を有する光の集光点での電界分布 . (b) 五量体のギャップ部での電界分布 . 矢印は、電界ベクトルを表す .

### 【局在プラズモン場を用いた超解像トラッピング】

レンズを用いて集光したレーザー光によって集光点付近の誘起される勾配力を用いた光捕捉は、マイクロな粒子の操作において、柔軟かつ強力なツールとなっている。この光捕捉で捕えることのできる粒子のサイズと捕捉領域は、光の回折限界によって制限される。局在表面プラズモン (LSP) は、回折限界を超えるナノメートルの領域に光を閉じ込め、入射光に対する増強効果を有する。特に、ギャップモード LSP は、極めて高強度な局在場をギャップ領域に形成でき、この局在場によって誘起される勾配力を用いて回折限界以下の領域にナノ粒子を光捕捉する研究が近年注目を集めている。本研究では、円偏光ビームによって金属ナノギャップ構造 (三量体) に誘起される LSP で捕捉された粒径  $100\ \text{nm}$  の蛍光粒子に働く捕捉ポテンシャルを計測し、一般的に用いられてきた直線偏光ビームで励起した二量体ギャップ構造の捕捉ポテンシャルとの比較を行った。

本構造にレーザー光を照射し、粒径  $100\ \text{nm}$  の単一ナノ粒子の光捕捉実験を行った。2次元位置座標分布から各粒子に働く捕捉ポテンシャルを解析した結果を図3に示す。二量体構造 (図3(B), (D)) では、構造の形状に応じて長軸、短軸に対応する  $x, y$  軸でそれぞれ異なる強さのポ

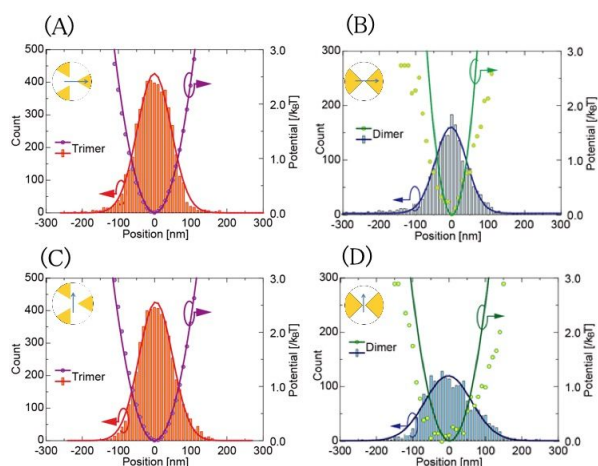


図3 ナノ粒子に作用する捕捉ポテンシャル (A) 三量体  $x$  軸, (B) 二量体  $x$  軸, (C) 三量体  $y$  軸, (D) 二量体  $y$  軸方向の粒子位置のヒストグラムとポテンシャル .

一般的に用いられてきた直線偏光ビームで励起した二量体ギャップ構造の捕捉ポテンシャルとの比較を行った。

テンシャルが形成される。一方、円偏光ビームによって三量体構造に形成したポテンシャルでは、等方的なポテンシャルが形成されることを確認した。この結果は、局在プラズモン場を用いた光捕捉において、ギャップ中に誘起する局在場分布の制御によって光捕捉ポテンシャルの形状を制御できることを示し、捕捉ポテンシャルの制御において、ギャップ中の局在場分布を制御可能な構造の検討が重要であることを示唆している。

【散乱型近接場顕微鏡による金ナノ構造中の局在場観察】

表記の知見を基に、AFM と顕微鏡を組み合わせた散乱型近接場顕微鏡を自作し、金ナノ構造中に誘起される局在プラズモン場の分光ナノイメージングを試みた。本システムでは、全反射照明により誘起した局在プラズモン場を AFM カンチレバーで散乱させ、AFM プローブ位置毎の散乱光を検出することにより、ナノ構造の形状とその光局場分布をナノメートルスケールの空間分解能で同時イメージングできる。図 4(a)に、ダブルナノギャップ構造を持つ数十ナノメートル離れた二つの

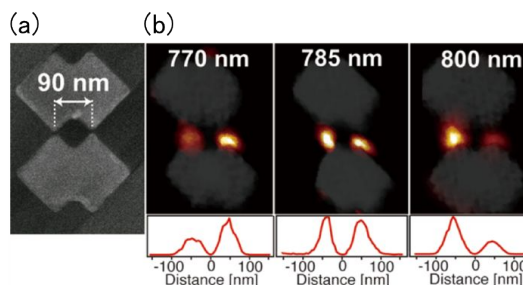


図 4 (a)金ダブルギャップナノ構造の SEM 像と(b)光局在スポット強度分布の波長依存性。

のギャップを持つ金ダブルナノギャップ構造の SEM 像を示す。本構造では、共鳴波長 800nm 付近において、2つのギャップ部(ギャップ距離 10nm)に強い局在スポットが形成される事が数値計算から分かっている。この構造の分光ナノイメージング測定を行った結果を図 4(b)に示す。結果から、ナノギャップにおいて高強度の光局在場が誘起されている様子をナノメートルオーダーの精度で測定する事に成功した。また、励起波長に対してナノギャップにおけるスポットの強弱が変化している様子が確認でき、解析の結果から、全反射照明により誘起された四重極子モードと双極子モードのプラズモンモード干渉による局在場分布の変化である事が明らかとなった。この事は、僅か回折限界以下の領域において局在場分布を自在に操作できる事を示しており、新しい光局在スポットマニピュレーション法の可能性を示した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

H. Fujiwara, R. Niyuki, and K. Sasaki: "White light induced photo-thermal switching in a graphene-flake-mixed ZnO nanoparticle random laser", *Journal of Physics Communications*, 査読有, 2,035022/1-7 (2018) 10.1088/2399-6528/aab2d3

R. Niyuki, H. Fujiwara, T. Nakamura, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki: " Double threshold behavior in a resonance-controlled ZnO random laser", *APL Photonics*, 査読有, 036101/1-7 (2017) 10.1063/1.4974334

笹木 敬司 「光の形」, *光学*, 査読なし, 46, 79 (2017)

酒井 恭輔, 笹木 敬司 「多重極子プラズモン場の光渦による励振」, *光学*, 査読なし, 46, 80-83 (2017)

H. Fujiwara, T. Suzuki, R. Niyuki and K. Sasaki: "ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal growth", *New J. Phys.*, 査読有, 8, 103046/1-7(2016) 10.1088/1367-2630/18/10/103046

K. Sakai, K. Nomura, T. Yamamoto, T. Omura and K. Sasaki: " Quadrupole lattice resonances in plasmonic crystal excited by cylindrical vector", *Sci. Rep.*, 査読有, 6,34967/1-7(2016) 10.1038/srep34967

H. Takata, H. Naiki, L. Wang, H. Fujiwara, K. Sasaki, N. Tamai and S. Masuo: "Detailed Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using a Silver-Coated AFM Tip", *Nano Lett.*, 査読有, 16, 5770-5778 (2016) 10.1021/acs.nanolett.6b02479

R. Niyuki, H. Fujiwara, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji and K. Sasaki: "Toward single-mode random lasing within a submicrometre-sized spherical ZnO particle film", *Journal of Optics*, 査読有, 18, 035202/1-6(2015) 10.1088/2040-8978/18/3/035202

Y. Tanaka, M. Komatsu, H. Fujiwara and K. Sasaki: "Nanoscale color sorting of surface plasmons in a double-nanogap structure with multipolar plasmon excitation", Nano Lett., 査読有, 15,7086-7090(2015) 10.1021/acs.nanolett.5b03147

F. Ren, H. Takashima, Y. Tanaka, H. Fujiwara and K. Sasaki: " Two-photon excited fluorescence from a pseudoisocyanine-attached gold-coated tip via a thin tapered fiber under a weak CW excitation", Opt. Exp., 査読有、23,21730-21740 ( 2015 ) 10.1364/OE.23.021730

K. Sakai, K. Nomura, T. Yamamoto, K. Sasaki: " Nanoscale interference patterns of gap-mode multipolar plasmonic fields", Scientific Reports, 査読有、5, 8431/1-4 ( 2015 ) 10.1038/srep08431

T. Nakamura, H. Fujiwara, R. Niyuki, K. Sasaki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji and S. Adachi" Origins of lasing emission in resonance-controlled ZnO random laser", New J. Phys., 査読有、16, 93054/1-12 ( 2014 ) 10.1088/1367-2630/16/9/093054

Y. Nagao, H. Fujiwara and K. Sasaki: "Analysis of Trap-State Dynamics of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on a TiO<sub>2</sub> Substrate with Different Nb Concentrations ", J. Phys. Chem. C, 査読有、18(35), 20571-20575 ( 2014 ) 10.1021/jp501096q

ほか 5 件

[学会発表](計 41 件)

K. Sasaki, S. Ishida: "Nano-Manipulation with Plasmonic Chiral Fields", The 8th International Conference on Surface Plasmon Photonics(SPP8), 招待講演(2017)

K. Sasaki: " Efficient Light Coupling to Plasmonic Nanostructures", Optical Nanofibre Applications (ONNA2017), 招待講演(2017)

K. Sasaki: " Plasmonic Nano-Manipulation Using Angular Momenta", The Second A3 Metamaterials Forum, 招待講演(2017)

K. Sasaki: " Nano-Scale Optical Manipulation using Designed Plasmonic Fields", The 6th Hsinchu Summer Course and Workshop, 招待講演(2017)

K. Sasaki, H. Fujiwara: " Interference of Plasmonic Vortex Fields with Different Angular Momenta", 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2017), 招待講演(2017)

K. Sasaki: M. Ide" Plasmonic Nano-Shaping & Nano-Manipulation", SPIE Optics & Photonics, 招待講演(2017)

K. Sasaki: " Plasmonic Manipulation with Nano-Vortex Fields", The 24th Congress of the International Commission for Optics (ICO-24), 招待講演(2017)

K. Sasaki: " Optical Manipulation Using Designed Plasmonic Fields", The International Nanophotonics Symposium (INP-2017), 招待講演(2017)

K. Sasaki "Whispering Gallery Mode Plasmonic Nano-Cavities and Their Interaction with Nanoparticles and Molecules", 653. WE-Heraeus-Seminar: Optical Microcavities and Their Applications (WOMA2017), 招待講演(2017)

ほか 32 件

[その他]

ホームページ等

<http://optsys.es.hokudai.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：藤原 英樹

ローマ字氏名：Fujiwara Hideki

研究協力者氏名：酒井 恭輔

ローマ字氏名：Sakai Kyosuke

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。