

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13694

研究課題名(和文) 赤外共鳴プラズモニックナノ構造を活用した新規振動分光法の開発

研究課題名(英文) Advanced vibrational spectroscopy using infrared plasmonic nano-structures

研究代表者

芦原 聡 (Ashihara, Satoshi)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：10302621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：赤外超短パルスを用いた非線形振動分光法は、分子振動・構造ダイナミクス、モード間カップリングなど、分子の機能と構造に関わる貴重な知見を与える。ところが、信号の微弱性ゆえ、多数の同種分子が必要、観測可能なモードに限られる、といった課題を抱える。これらの課題解決を目指し、本研究では表面増強-非線形振動分光法を開発した。赤外域に共鳴をもつ金属ナノ構造を設計し、それを用いた赤外ポンプ・プローブ分光を行い、顕著な信号増強を達成した。反射配置についても同様の原理実証に成功した。本成果は、非線形振動分光において観測できるモード種を拡大するとともに単分子層・界面計測への可能性を拓く点で極めて重要である。

研究成果の概要(英文)：Nonlinear vibrational spectroscopy using infrared ultrashort pulses gives valuable information concerning the function and structure of molecules, such as molecular vibration, structural dynamics, mode coupling etc. However, due to the weakness of the signal, the measurements require large amount of identical molecules and yet the observable vibrational modes are limited. In order to solve these problems, we have developed surface enhanced - nonlinear vibrational spectroscopy. We designed metal nanostructures with resonance in the infrared region and performed infrared pump-probe spectroscopy, achieving remarkable signal enhancement. We also succeeded in demonstrating the same principle for the reflection geometry. These results are significant in expanding the mode species observable in nonlinear vibration spectroscopy and opening up the possibility of analyzing monolayers and interfaces.

研究分野：光・量子エレクトロニクス

キーワード：超高速分光 振動分光 プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景

赤外域超短パルスレーザーを用いた非線形振動分光法は、分子の振動・構造ダイナミクス、モード間カップリングなどを観測することができるため、生体分子や機能性単分子の機能と構造に関する貴重な知見を与える。ところが、電子遷移と比べて、振動遷移の双極子モーメントは小さいことから、観測可能な信号を捉えるためには、同種分子が多数存在する系を用意し、大がかりな光源装置を用いて分光計測を行う必要があった。さらには、その上でも、信号を観測できるモードは、遷移モーメントの大きな特定の振動モードに限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、赤外域のプラズモニクスと非線形分光の融合により、上記課題を解決する新規振動分光法の創出を目的とした。すなわち、非線形振動分光計測の超高感度化を達成し、光源のダウンサイジングのみならず、少数分子の計測や観測可能な分子振動モードの拡大への道を拓くことを目指した。

3. 研究の方法

まず、プラズモニック材料として、化学的に安定で電気伝導度の高い金を選択し、表面増強分光を行う上で重要となる、赤外域での表面プラズモンの基礎特性（表面モルフォロジーと損失の関係、および、アンテナモード）を調べた。

次に、表面増強 - 非線形振動分光法を開発した。具体的な配置（アンテナの形状・配列、入射光の偏光方向、取り出し角度）を理論的に検討し、アンテナデバイスを作製し、手法の有効性をポンプ・プローブ分光実験によって実証した。また、界面選択的な計測法へと進化させるべく、反射配置を考案し、数値計算と実験によりその有効性を実証した。

さらに、表面増強 - 非線形振動分光法の信号増強度および時間応答を詳細に解析し、本研究で提案・実証した手法のもつ特徴と将来展望について考察を深めた。

4. 研究成果

(1) 赤外表面プラズモンの基礎特性評価

- 表面プラズモンを利用した振動分光の信号増強度は、赤外光を照射した際の電場増強度によっておよそ決まる。そして、その電場増強度は、表面プラズモンの損失特性により大きく左右される。本研究では、金/空気界面の伝搬型表面プラズモンの伝搬長を計測することにより、表面プラズモンの損失特性を明らかにした。特に、アニーリングによって金表面のモルフォロジーを変化させることによって損失が低減され、波長10.6ミクロンにおける表面プラズモンの伝

搬長が9ミリから15ミリまで伸びることを明らかにした（図1, 2）。

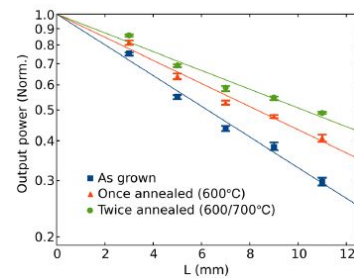


図1 表面プラズモンの減衰の様子。

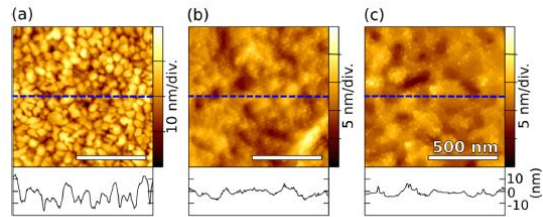


図2 金表面のAFM像：(a) As grown, (b, c) アニール処理後。

- 本研究で用いる赤外共鳴アンテナに宿る局在型表面プラズモンの空間モードの可視化に成功した（図3）。自作の走査型近接場顕微鏡を用いた実験により計測し、時間領域有限差分法による数値計算との良い一致を得た。数値計算からは、アンテナ周辺の電磁場分布に関する詳細な情報を得た。

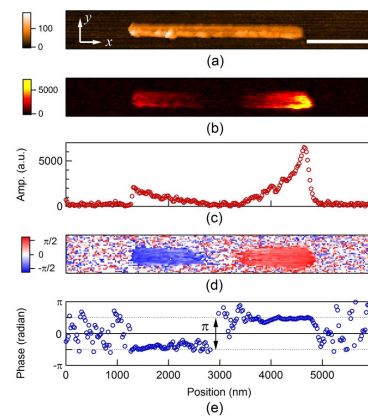


図3 赤外共鳴アンテナモードの計測結果：(a) AFM像, (b, c)近接場振幅像, (d, e)近接場位相像。

(2) 表面増強 - 非線形振動分光法の開発

- 高い電場増強度と高速応答性をあわせもつ金属ナノ構造（共鳴アンテナの二次元周期配列）を設計・作製した（図4）。その上にタングステンヘキサカルボニル錯体分子を分散させたポリマー（PMMA）薄膜を形成した。

- 透過配置で消衰スペクトルを計測すると、アンテナの存在により、カルボニル伸縮モ

ードの信号の符号が反転しつつ、強度が増幅されることを確かめた(図5)。

- 透過配置の非線形振動分光計測(ポンプ・プローブ分光)を行った。図6に示すように、アンテナの存在により、ポンプ・プローブ過渡吸収信号の符号が反転しつつ、その信号強度が増大することがわかった。観測可能な信号を得るために必要な励起エネルギーが従来の100分の1に低減され、局所的な信号増強度は1千万倍に達した。

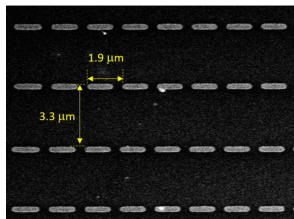


図4 設計・作製した金ナノアンテナの二次元配列構造のSEM像。

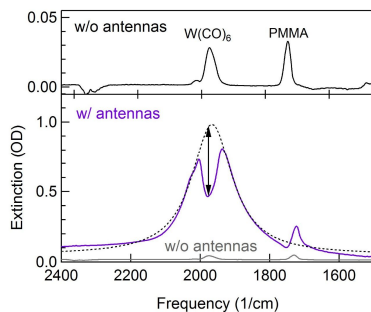


図5 カルボニル伸縮モードの赤外消衰スペクトル(アンテナあり/なし)。

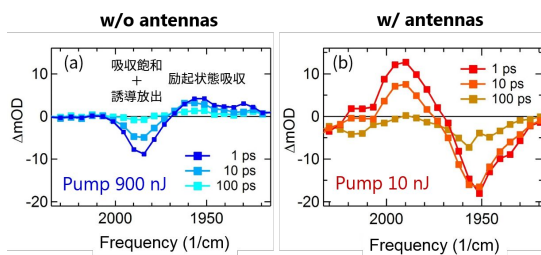


図6 赤外ポンプ・プローブ分光信号: アンテナなし(左)とアンテナあり(右)。

(3) 反射配置の開発

本手法を界面選択的な計測法へと進化させるべく、反射配置での表面増強・非線形振動分光法を考案しその有効性を実証した。アンテナの二次元配列からの散乱光を反射配置で捉えることにより(図7)、分子振動モードの非線形応答を顕著に増幅して計測できることを明らかにした。上記した透過配置での計測と同様に、ポンプ・プローブ過渡吸収信号の顕著な増大を実験により確かめた。

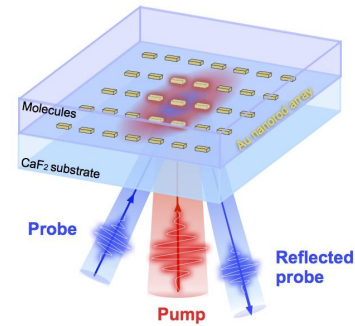


図7 反射配置の表面増強・非線形振動分光

(4) ダイナミクス解析

- 分子振動は共鳴アンテナとの相互作用を通してその非線形応答が増幅される(図8)。このアンテナとの相互作用は、原理的には、計測対象である分子振動の緩和ダイナミクスにも影響を与える可能性がある。
- 観測されたポンプ・プローブ過渡吸収信号の遅延時間依存性を詳しく解析することにより、振動緩和時間(励起寿命)はアンテナの存在によって変化していないことを確かめた。
- 以上の結果より、本実験においては、分子振動の緩和ダイナミクスはアンテナの存在によって影響されず、むしろありのままの状態を保ちつつ信号強度の顕著な増大が達成されていると結論づけた。本研究成果は、非線形振動分光によって観測できるモード種を拡大するとともに、単分子層・界面計測への可能性を拓く、重要な貢献である。

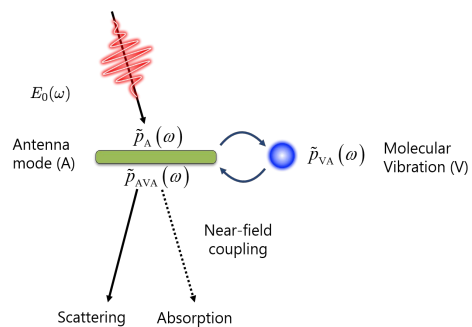


図8 共鳴アンテナと分子振動との共鳴的な相互作用を表す模式図。

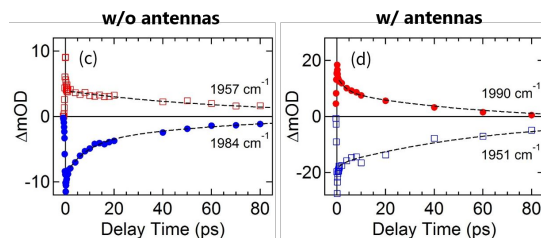


図9 赤外ポンプ・プローブ過渡信号: アンテナなし(左)とアンテナあり(右)。

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8件)

K. Kaneshima, Y. Shinohara, K. Takeuchi, N. Ishii, K. Imasaka, T. Kaji, S. Ashihara, K. L. Ishikawa, and J. Itatani, "Polarization-Resolved Study of High Harmonics from Bulk Semiconductors," **Physical Review Letters**, in press (2018). 査読有

芦原聡, 草史野, 森近一貴, 櫻井敦教, "赤外プラズモニクスで拓く超高速分光," **応用物理**, Vol. 87, No.2 (2018), p.116. 査読無

S. Usui, S. Kitade, I. Morichika, K. Kohmura, F. Kusa, and S. Ashihara, "Near-Field Imaging of Infrared Nanoantenna Modes Under Oblique Illumination," **Journal of Physical Chemistry C**, Vol. 121, No.46 (2017), pp. 26000–26006. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08465

I. Morichika, F. Kusa, A. Takegami, A. Sakurai, and S. Ashihara, "Antenna-Enhanced Nonlinear Infrared Spectroscopy in Reflection Geometry," **Journal of Physical Chemistry C**, Vol. 121, No.21 (2017), pp. 11643–11649. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01798

F. Kusa, I. Morichika, A. Takegami, and S. Ashihara, "Enhanced ultrafast infrared spectroscopy using coupled nanoantenna arrays," **Optics Express**, Vol. 25, No.11 (2017), pp. 12896–12907. 査読有
DOI: 10.1364/OE.25.012896

I. Morichika, F. Kusa, A. Takegami, and S. Ashihara, "Enhancement of linear/nonlinear optical responses of molecular vibrations using metal nanoantennas," **Proceedings of SPIE** Vol. 10252 (2017), 1025215. 査読有
DOI: 10.1117/12.2273605

N. Hiramatsu, F. Kusa, K. Imasaka, I. Morichika, A. Takegami, and S. Ashihara, "Propagation length of mid-infrared surface plasmon polaritons on gold: Impact of morphology change by thermal annealing," **Journal of Applied Physics**, Vol. 120, No.17 (2016), 173103. 査読有
DOI: 10.1063/1.4966934

芦原聡, 草史野, "赤外プラズモニク増強場を用いた金属表面における電子放出の直接的操作," **OplusE**, Vol. 438 (2016), pp.432–437. 査読無

[学会発表](計33件)

招待講演(国際会議, 国内会議)

芦原聡, 草史野, 森近一貴, 櫻井敦教, "赤外プラズモニクスを活用した超高速非線形分光," 平成30年度日本分光学会年次講演会 シンポジウム「先端的振動分光法の新しい技術と応用」(慶応大学, 2018).
S. Ashihara, "Infrared Ultrafast Plasmonics Boosts Nonlinear Light-matter Interactions" JSPS-EPSC Collaborative Symposium: Materials Science Pioneered by Structured Lights (London, 2017).

櫻井敦教, "赤外ポンプ・プローブおよびFTIR で見た固体酸化物中水素の超高速ダイナミクス," 新学術領域「柔らかな分子系」第27回ワークショップ(埼玉大学, 2017).

石井順久, 齋藤成之, 金島圭祐, 篠原康, 芦原聡, 石川顕一, 板谷治郎, "赤外光源を用いた気体・固体からの高調波発生とその計測," 電子情報通信学会 超高速光エレクトロニクス研究会(名古屋大学, 2017).

S. Ashihara, "Mid-infrared Ultrafast Plasmonics and their Applications to Nonlinear Optical Phenomena" Optics & Photonic Taiwan, International Conference 2016 (Taipei, 2016).

S. Ashihara, "Mid-infrared ultrafast plasmonics and their applications to nonlinear optical phenomena" The 10th Asia-Pacific Laser Symposium (Jeju, 2016).

芦原聡, "中赤外プラズモニクスを活用した光-物質相互作用の制御," 応用物理学学会・量子エレクトロニクス研究会「光-物質相互制御 ~ 制御技術の進展と新しい物理の探求 ~」(軽井沢, 2016).

芦原聡, "赤外プラズモニクスで拓く超高速非線形光学," 日本光学会年次学術講演会 OPI2016 シンポジウム「赤外ナノフォトリクス」(筑波大学, 2016).

芦原聡, "中赤外フェムト秒パルスの電場増強とその非線形光学応用," 電子情報通信学会 超高速光エレクトロニクス研究会 第3回研究会(理化学研究所, 2016).

一般講演(国際会議)

A. Sakurai, S. Ashihara, "Ultrafast Proton/Deuteron Dynamics in Solid Oxide Observed with Infrared Pump-Probe Spectroscopy," XXI International Conference on Ultrafast Phenomena, THU.PO.61 (Hamburg, 2018).

I. Morichika, A. Sakurai, S. Ashihara, "Antenna-enhancements of molecular vibrational responses in ultrafast infrared spectroscopy," XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (Hamburg, 2018).

K. Imasaka, T. Kaji, T. Shimura, S. Ashihara,

“Antenna-enhanced high harmonic generation in a wide-bandgap semiconductor ZnO,” XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (Hamburg, 2018).

Y. Shinohara, N. Ishii, K. Kaneshima, K. Takeuchi, K. Imasaka, T. Kaji, S. Ashihara, J. Itatani, and K. L. Ishikawa, “Intraband and interband decomposition of high-order-harmonic spectra from bulk GaSe by an ab-initio simulation,” OSA High-brightness Sources and Light-driven Interactions Congress (Strasbourg, 2018).

S. Kitade, S. Usui, I. Morichika, K. Kohmura, F. Kusa, S. Ashihara, “Excitation and Probing of Infrared Nanoantenna Modes under Oblique Illumination” OSJ-OSA Joint Symposia in Optics & Photonic Japan 2017, 30pON12 (Tokyo, 2017).

T. Ikemachi, Y. Shinohara, T. Sato, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, N. Ishii, J. Itatani, S. Ashihara, and K. L. Ishikawa, “Simulation of high-order harmonic generation in solids,” The Shanghai Tokyo Advanced Research (STAR) Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 8 (Tokyo, 2017).

I. Morichika, F. Kusa, A. Takegami, S. Ashihara, “Antenna-enhanced nonlinear infrared spectroscopy under internal reflection geometry,” CLEO/Europe-EQEC 2017, EG-1.5 (Munich, 2017).

I. Morichika, F. Kusa, A. Takegami, S. Ashihara, “Enhancement of linear/nonlinear optical responses of molecular vibrations using metal nanoantennas,” 4th Optical Manipulation Conference in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2017).

A. Takegami, F. Kusa, S. Ashihara, “Near-field enhancements of mid-infrared femtosecond pulses upon collective plasmon excitations in metal nanorod arrays” The 3rd Optical Manipulation Conference in OPTICS & PHOTONICS International Congress 2016, OMC3-5 (Yokohama, 2016).

一般講演 (国内会議)

櫻井敦教, 芦原聡, “Ultrafast Hydrogen Dynamics in Solid Oxide Observed by Infrared Pump-Probe Spectroscopy,” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-B301-9 (早稲田大学, 2017).

森近一貴, 櫻井敦教, 芦原聡, “赤外共鳴ナノアンテナを用いた超高速分光・振動ラダークライミング,” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-B301-8 (早稲田大学, 2017).

- ②① 今坂光太郎, 梶智博, 志村努, 芦原聡, “共鳴ナノアンテナを用いた固体の高次高調波発生(II),” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-B301-6 (早稲田大学,

2017).

- ②② 梶智博, 今坂光太郎, 篠原康, 金島圭佑, 石井順久, 板谷治郎, 石川顕一, 芦原聡, “固体結晶 GaSe における深紫外域の高次高調波発生(II),” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-B301-5 (早稲田大学, 2017).

- ②③ 今坂光太郎, 梶智博, 志村努, 芦原聡, “赤外共鳴ナノアンテナを用いた固体の高次高調波発生,” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2017, 2aC4 (筑波大学茗荷谷キャンパス, 2017).

- ②④ 梶智博, 今坂光太郎, 金島圭佑, 石井順久, 板谷治郎, 芦原聡, “バルク結晶を用いた深紫外高次高調波発生,” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2017, 2aC3 (筑波大学, 2017).

- ②⑤ 森近一貴, 草史野, 竹上明伸, 芦原聡, “赤外共鳴ナノアンテナを用いた表面増強非線形分光,” 分子科学討論会, 3P061 (東北大学, 2017).

- ②⑥ 森近一貴, 草史野, 竹上明伸, 櫻井敦教, 芦原聡, “赤外共鳴ナノアンテナを用いた表面増強非線形分光,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-S45-1 (福岡, 2017).

- ②⑦ 今坂光太郎, 梶智博, 志村努, 芦原聡, “共鳴ナノアンテナを用いた固体の高次高調波発生,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-S45-14 (福岡国際会議場, 2017).

- ②⑧ 梶智博, 今坂光太郎, 金島圭佑, 石井順久, 板谷治郎, 芦原聡, 森近一貴, 草史野, 竹上明伸, 芦原聡, “固体結晶 GaSe における深紫外域の高次高調波発生,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-S45-13 (福岡, 2017).

- ②⑨ 櫻井敦教, 芦原聡, “固体酸化物中重水素の振動励起状態の超高速赤外分光,” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2016, 2aB10 (筑波大学, 2016).

- ③⑩ 平松信義, 草史野, 竹上明伸, 今坂光太郎, 森近一貴, 芦原聡, “金表面における中赤外プラズモンポラリトンの伝搬長測定,” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2016, 1pP3 (筑波大学, 2016).

- ③⑪ 櫻井敦教, 芦原聡, “固体酸化物中重水素の励起緩和ダイナミクスの実時間観測,” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-P2-2 (新潟, 2016).

- ③⑫ 今坂光太郎, 竹上明伸, 草史野, 志村努, 芦原聡, “中赤外超短パルスのプラズモニック電場増強特性の解析と制御,” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-P2-1 (新潟朱鷺メッセ, 2016).

- ③⑬ 森近一貴, 草史野, 竹上明伸, 芦原聡, “赤外超短パルスのプラズモニック増強場を用いた非線形振動分光,” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-C32-9 (新潟, 2016).

〔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

<http://www.ashihara.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦原 聡 (ASHIHARA, Satoshi)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号：10302621

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

櫻井敦教 (SAKURAI, Atsunori)
東京大学・生産技術研究所・特任研究員
研究者番号：90769770

(4) 研究協力者

()