

平成21年 4月20日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2009

課題番号：18205004

研究課題名（和文） ナノ微粒子系の波動関数と励起状態の動的挙動

研究課題名（英文） Wavefunctions and excited-state dynamics of nanoparticle systems

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

研究分野：物理化学，分子分光学

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，超高速分光，コヒーレンス，プラズモン，金属ナノ微粒子

### 1. 研究計画の概要

本研究では、申請者らがこれまで開発してきた近接場光学顕微鏡による波動関数観測の方法を発展させた新計測法を開発し、更に制御・操作する方法にも拡張する。まず、励起状態及びその波動関数の動的性質の観測を目的として、超高速近接場分光測定法を高度化し、現在よりも格段に高い時間分解能（近接場領域で 20fs を切ることで、金属のプラズモンの緩和を直接観測可能とすることを目標）の実現に取り組む。近接場光学顕微鏡には多くの分散媒質、特に光ファイバを用いているため、高い時間分解能を得ることが困難である。空間分解能を確保しつつ、時空間分解能を向上する手法を確立する。また近接場測定によって、波動関数の振幅に加えて位相（波動関数の符号）に関する情報を得ることが可能かどうかを詳細に検討する。これらの実験方法論と既に開発済みの手法を活用し、制御されたナノ構造試料における励起の波動性が時空間挙動に与える因子を解明し、その知識に基づいてナノ構造の光特性を設計制御する方法、あるいは光応答や励起伝播を光電場によって制御する方法を確立していく。

### 2. 研究の進捗状況

超高速近接場分光測定法の高度化に関しては、空間位相変調素子を用いた分散補償光学系を構築し、近接場プローブの光ファイバ等に起因するパルス広がりを抑える技術の開発に取り組んだ。いくつかの想定外の困難もあったが、現在までに 15cm の光ファイバ

通過後でパルス幅 20fs を得ることに成功しており、近接場光学系への組み込みを進めている。

波動関数の位相測定については、プローブの金属コートが大きな影響を及ぼし、位相測定を困難にするという予想外の事実が判明した。これについては金属コートの材質を変更する等の検討を行うとともに、外部との共同研究として、プローブが試料系に及ぼす効果に関して理論的に検討している。

貴金属ナノ構造のプラズモン励起に関する研究では、いくつかの重要な研究成果が得られている。球状金微粒子の 2 量体、3 量体では、微粒子間空隙に非常に強い増強光電場が生じ、それが表面増強ラマン散乱の主要な起源であることを近接場光学像により明確に直接示した。更に大きな 2 次元集合構造では、構造体の辺縁部に増強電場が集中することを見だし、この結果は、構造体内の伝播の簡単なモデルにより定性的に再現された。円盤状金微粒子（ナノディスク）では、ディスクの寸法と共鳴波長に応じて特徴的なプラズモンモードが生成することを、近接場光学像により直接観測するとともに、ナノディスクの共鳴波長において、微小開口からの透過光強度が異常に強くなる新たな現象を見いだした。また微粒子の反転構造に対応する、金薄膜上に作成した空孔（ナノヴォイド）についても増強電場の空間分布を近接場測定により明らかにした。円形空孔の集合構造では空孔間の空間に強い増強光電場が発生すること、長方形ヴォイドではナノロッドと同様の定在波プラズモンモードが見られるこ

となど、対応する微粒子と同様の光電場構造が発生することを直接示すことに成功した。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

超高速近接場分光法の高度化ではやや想定外の状況もあったが基礎技術を順調に開発できており、21年度に典型的な試料測定に到達すると考えている。一方で金属微粒子系の励起状態の波動関数、増強光電場分布に関しては、当初の期待を上回る様々な特性が明らかになる成果があがっており、今後のナノ微粒子系の動的挙動の研究に重要な基礎を与えるものになっている。総合して、おおむね順調に進展していると判断した。

### 4. 今後の研究の推進方策

超高速近接場測定については、当初計画通り、分散補償光学系を近接場測定系に組み込み、20fs以下の時間分解能、100nm以下の空間分解能を同時に実現する装置を完成させる。それを用いてバルク物質におけるラマン活性振動の測定により時間分解能の基本的な確認等を行う他、微粒子系（まずは金及び銀微粒子系）の測定を行い、プラズモンのダイナミクス等の解析を試みる。

波動関数の位相測定については、プローブに起因する位相観測の困難が回避できる性質のものであるかを、理論計算、及び金属コート依存性の実験等を通じて検討する。現時点では、クロム、モリブデン等の誘電体に近い光学特性を持つ金属を金属コートに使うことを検討中である。またシリコン製孔空きカンチレバーの利用も考えられる。理論計算は外部との共同研究を継続して推進する。

金属ナノ構造のプラズモン励起の空間構造に関しては、更にいくつかの特徴的な構造体を外部との共同研究を通じて入手し、プラズモンモードの特性を、近接場イメージングを通じて明らかにする。球状金微粒子の直線状配列体については、すでに近接場測定を開始している。様々な寸法のナノディスクの2量体構造も試料を作成し、近接場測定を行うところである。この他に、リング状金ナノ構造、平面キラリティを持つ構造等について、近接場測定を進め、微粒子系のプラズモンの光特性の設計制御法の確立に資する結果を得たい。これらの構造のプラズモン励起の特性を理解した後は、超高速測定の対象とし、ダイナミクスの空間特性（緩和の空間依存性、励起の伝播など）の研究を進めたい。

### 5. 代表的な研究成果

（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 13 件）

① H. Okamoto, K. Imura, Near-Field Optical Imaging of Nanoscale Optical Fields and Plasmon Waves, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 6055-6062. 査読有

② T. Shimada, K. Imura, M. K. Hossain, H. Okamoto, M. Kitajima, Near-field study on correlation of localized electric field and nanostructures in monolayer assembly of gold nanoparticles, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4033-4035. 査読有

③ K. Imura, H. Okamoto, Ultrafast photoinduced changes of eigenfunctions of localized plasmon modes in gold nanorods, Phys. Rev. B 77 (2008) 041401(R) (4 pages) 査読有

④ K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima, Visualization of localized intense optical fields in single gold-nanoparticle assemblies and ultrasensitive Raman active sites, Nano Lett. 31 (2006) 1474-1476. 査読有

〔学会発表〕（計 45 件）

① H. Okamoto, K. Imura, Near-field imaging of optical fields and plasmon wavefunctions in metal nanoparticles, 35th International Conference on Spectroscopy, 2007.9.25, Xiamen, China.

〔図書〕（計 1 件）

① 岡本裕巳, プラズモンナノ材料の設計と応用技術 (山田 淳 監修), シーエムシー出版, 2006年, pp. 128-140.