**様式 C-19**

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成２１年　３月３１日現在

研究種目：若手研究（A）
研究期間：2006～2008
課題番号：１８６８５００３
研究課題名（和文）　励起と検出の時空間を制御した時間分解近接場分光手法の構築

研究課題名（英文）　Development of a novel ultrafast near-field optical method having spatio-temporal control functions for excitation and detection

研究代表者
井村　考平（IMURA KOHEI）
分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号：８０３４２６３２

研究成果の概要：
ナノメートルの空間分解能を実現する励起と検出の時空間を制御した時間分解イメージ手法を構築し，これをさまざまなナノ物質系の光物性研究に適用した。金ナノ構造体を用いた研究から，光励起後の波動関数の動的空間構造を可視化しその起源を明らかにした。また，局所的な励起が空間を伝搬する効果を直接とらえることに成功した。さらに，カーボンナノチューブをはじめとするナノ物質系の研究から，従来解明が困難であった基礎特性を明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合　計 |
|---|---|---|---|
| ２００６年度 | 6,200,000 | 1,860,000 | 8,060,000 |
| ２００７年度 | 6,200,000 | 1,860,000 | 8,060,000 |
| ２００８年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総　計 | 14,700,000 | 4,410,000 | 19,110,000 |

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：プラズモン，近接場光学，表面増強ラマン散乱，超高速分光，波動関数，コヒーレント制御，金ナノ構造体

## １．研究開始当初の背景

貴金属微粒子（ナノ構造体）の光学特性は，電磁場に応答する伝導電子の集団電子運動（局在プラズモン共鳴吸収）に起因する。集団電子運動は，ナノメートルの狭い空間領域で起こるため，微粒子近傍では電場が局所的に増強する。この局所電場，また局在プラズモンの空間構造は，光の回折限界に比べ遥かに小さく，通常光学的には可視化できない。局在プラズモンの特性を理解し，制御するためには，その空間構造と時間特性についての知見を同時に得る必要がある。

申請者は，これらの要求を同時に満たす方法論を確立するため，研究開始当初，回折限界を超える空間分解能をもつ近接場光学手法（開口型近接場光学顕微鏡の空間分解能は，プローブの開口径程度約 50nm である）と超高速分光手法の時間分解能（100fs）とを同時に兼ね備えたフェムト秒時間分解近接場分光法を開発していた。申請者はこの分光装置を用いて，棒状金微粒子（ナノロッド）内部のプラズモンモードを可視化すること，さ

らにその時間特性を計ることに成功していたが，この実験手法では励起と検出の空間位置が同一であるために，エネルギー散逸過程の違いが，励起過程の位置依存性に起因するのか，それともエネルギー散逸・伝播過程の位置存性に起因するのか，を直接決定できない欠点があった。微粒子内部でのエネルギー散逸過程や局在プラズモンの本質を理解するためには，励起と検出の空間と時間を共に分離した研究が求められていた。

２．研究の目的

情報やエネルギーの空間的・時間的な伝播を観測することは，物理化学の基礎研究として重要である。本研究では，そのための方法論（励起と検出の空間と時間を分離した測定が可能なフェムト秒時間分解近接場分光法）の構築と，実際にその方法論に基づいたエネルギー伝播・散逸過程の直接観測・解明と，その汎用性を示すことを目的とした。

３．研究の方法

（１）励起と検出を空間的に分離する方法として，近接場光学顕微鏡に複数のプローブを導入する方法が考えられるが，装置構成や操作が非常に複雑になることや，近接場プローブ形状の制約のためにプローブ間の距離を十分短くできないなど，この方法は現実的でない。そこで励起と検出の空間と時間を分離する方法として，新たに次のような方法を採用した。この方法では，励起光と検出光を対向配置とし，そのいずれか一方を集光光学系で行い，もう一方を開口型近接場プローブで行う。この手法では，励起と検出位置の分離分解能に制限はなく，また励起と検出の役割を反転させることができる利点をもつ。

（２）本研究では，まず時間分解過渡応答と二光子誘起発光を観察手法とし，種々の測定対象を使った一連の研究から，エネルギー伝播，緩和過程がどのような時間・空間スケール，また素過程を通して起こるのかを解明することとした。

（３）次に，増強機構と局在プラズモンとの関係が 30 年近く議論されている表面増強ラマン散乱過程を研究対象とし，増強機構の本質を解明することとした。

（４）また，構築した方法論が様々な系に適用可能で，本質的問題点を解明する上で強力な手法であることを示すことを目的とした。

４．研究成果

（１）励起の位置と検出の空間位置を高精度・高安定に制御可能な装置を実現するために，位置制御機構を持つ二台のピエゾステージ（内一台は設備備品で購入）を，それぞれ励起及び検出の走査機構に導入した装置を制作した。装置の分解能は，空間分解能 50 nm，位置分解能 1 nm，時間分解能 100 fs が実現可能である。また，近接場プローブ−試料表面間の距離制御を高度化することにより，試料形態像を高精度・高安定観測を可能とし，表面形態測定において，数十 nm の空間分解能，0.1 nm 程度の高さ分解能を実現している。これにより以下（２）−（４）に述べるような研究成果を得ることが可能となった。

（２）①金ナノ構造体内部でのエネルギー散逸過程や，プラズモン波動関数の動的空間構造を明らかにするために，ガラス基板に分散させた金ナノロッドにおいて，時空間を分解した過渡応答ポンププローブ測定を行った。観測される過渡応答イメージ（図 1a）は，ロッド内部で透過信号の符号が反転する特徴的な空間構造を示す。また，この空間構造は，ロッドのサイズ形状に依存することが明きからとなった。光励起にともなう電子温度の上昇が，プラズモン波動関数の空間構造の変化を誘起することが予想される。ポンプ光で誘起するロッド内部の電子分布（局所状態密度，波動関数の空間形状）の変化を考慮に入れた理論解析により，観測された過渡応答イメージが定性的に再現できることが明らかとなった（図 1b）。このことは，プラズモン波動関数の空間形状をコレーレントに制御できることを示している。この研究成果は，時間と空間を利用した波動関数のコヒーレント制御に繋がるものである。

②開発した励起の位置と検出の位置を高精

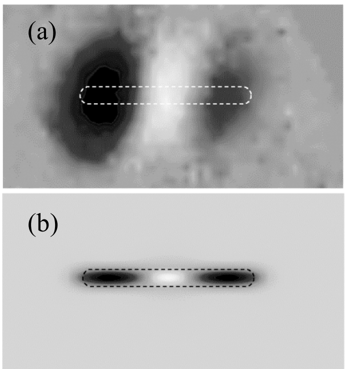


図 1　金ナノロッド（直径 30 nm，長さ 300 nm）の過渡応答イメージ（光励起 600 fs 後）（a）実測，（b）計算。

度・高安定に制御可能な装置を用いて，ガラス基板上金薄膜に作成した金ナノボイド構造の二光子発光イメージングを行った（図 2）。これにより，ボイド近傍において，二光子発光過程が励起されること，さらに局所的に励起された発光が空間を伝搬して数ミクロン離れた場所においても観測されることが明らかとなった（図 2b，励起空間領域を超えて

発光が観測されている）。このことは，局所的に励起された発光が，伝播モードのプラズモンを励起する，あるいは，ナノ構造により導波されることを示唆している。このように，励起と検出する空間を分離することで，光エネルギーの伝播過程を直接捉えることが可能となった。現在，動的特性についても検討するため，時空間過渡応答ポンププローブ測定により，励起光エネルギーの動的空間構造の観測を行っている。

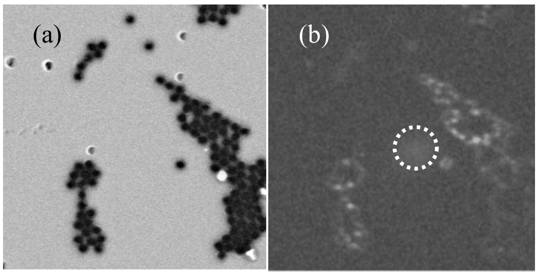

図 2　金薄膜に作成したナノボイド構造の（a）電子顕微鏡像と（b）二光子誘起発光励起像。〇印は，光照射領域。イメージサイズ：12 μm × 12 μm。

③これまでに化学的な方法で作成した金ナノ構造体の近接場二光子発光について報告を行っていたが，本研究項目では，これを，試料として電子線描画により作成した金ナノ構造体に拡張した。近接場二光子発光法による光電場の可視化から，光電場の空間構造が，プラズモンの波動関数の空間形状を強く反映する場合とナノ構造体の鋭部に光電場が集中する避雷針効果が優勢となる場合があることが明らかとなった。電子線描画で作成した構造体において，波動構造が観測されることは，アモルファスや多結晶のナノ構造体においてもプラズモンの空間コヒーレンスが数百ナノメートルにわたり保たれていることを示している。

これ以外にも，当初予想していなかった成果も得られている。例えば，円板状のナノ構造体を用いた研究から，円板型ナノ構造体では，ロッド状の構造体とは異なるプラズモンの波動特性を示すことが明らかとなっている。可視化される空間構造は，励起波長に大きく依存する。また，形状にも依存し，直径の大きいナノ円板では，波面状の空間構造が観測される。さらに，円板構造では，近接場プローブからの透過光が，円板がないときに比べて数倍強く観測されることが明らかとなった。この現象は，一見，直感的なイメージと反するが，増強効果は，円板に励起されるプラズモンの分光特性と相関があり，プラズモン励起の効果を考慮することで，半定量的に説明可能であることが明らかになっている。この光の増強効果は，近接場プローブから取り出すことができなかった光を効率的に取り出せることを示しており，現在近接場プローブの開発において問題となっているプローブの光透過率の限界を大幅に改善できる可能性を秘めている。

④金ナノ構造に励起される二光子誘起発光は，光電場の空間構造を可視化する極めて有効な方法であるが，二光子誘起発光の特性や発生メカニズムについては，未解明のままであった。ここでは，金ナノロッドを研究対象とし，二光子発光特性の形状依存性を系統的に調べることで，二光子発光の特性（形状依存性）を明らかにした。また，そこから，発光のメカニズムについて検討し，発光過程におけるプラズモン励起の効果を明らかにした。

⑤貴金属ナノ構造体は，プラズモン励起により，光をナノメートルの空間に閉じ込め，光電場を増強する。光電場の増強度は，ナノ構造体のサイズ，形状に依存するが，これはプラズモン共鳴波長において，増強度を決定づける重要な要因である物質の誘電関数が分散特性を有するためである。貴金属の中でも銀は，金や銅に比べて誘電関数の虚部が小さいため，より高い光電場の増強度を達成することが可能であり，化学センサーなどの先進材料として期待されている。金については，光電場の評価法，空間構造の可視化法として，二光子誘起発光法は有効な方法であるが，銀ナノ構造については，類似の手法は開発されていない。そこで，生成直後の銀ナノ構造体であっても銀の表面が酸化されていることに注目し，酸化銀の二光子発光により銀ナノ構造の光電場評価法を提案した。単一およびバンドル状の銀ナノワイヤーを用いた研究から，光電場がナノ構造のプラズモン励起により増強されることを二光子発光により確認することに成功した。また，二光子発光の特性から，金の場合と同様に，発光過程におけるプラズモン励起の効果が重要であることを明らかにした。

（３）貴金属ナノ構造体近傍に存在する分子からのラマン散乱が増強することが発見されて以来，数多くの表面増強ラマン散乱研究が報告されている。特に，近年，単分子感度の表面増強ラマン散乱が報告されたのを契機に，爆発的な研究分野の広がりを見せている。しかし，単分子感度をもつ表面増強ラマン散乱の増強メカニズムについては，いくつかの理論的な予測は行われていたものの，未解明のままであった。この最大の理由は，ナノ構造体の表面形態像測定とラマン散乱その他の光学測定を，同時かつ高い空間構造で行うことができなかったためである。ナノメートルの空間分解能をもつ光学顕微鏡により，メカニズムの解明が可能となる。本研究項目では，ナノ構造体の光学特性を単一レベルで，またその近傍からのラマン散乱特性を

単分子レベルで観測することで，増強メカニズムの解明を行うことに成功した。図 3 は，球形金微粒子二量体近傍において測定したラマン励起確率のイメージである。ラマンの励起確率は入射偏向に強く依存し，ラマン活性部位が二量体の接合部位に局在していることが分かる。このことは，ラマン増強過程においてプラズモン励起が本質的であることを示す。得られた成果は，表面増強ラマン散乱を利用する分析応用において，重要な設計指針となるものである。

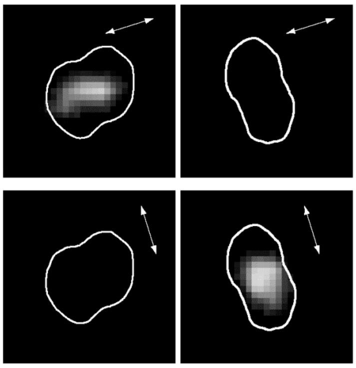

図 3　球形金微粒子二量体近傍において観測されるラマン活性部位。曲線は，二量体の概形。矢印は，入射偏向。イメージサイズ：540 nm × 540 nm。

さらに，球形金微粒子の三量体を用いた研究から，光電場の増強部位を入射光偏向により，制御できることを見いだしている。この結果は，ナノメートルサイズの光スイッチを実現できることを示しており，プラズモンをベースとする光ナノデバイスの開発において基盤となる重要な成果である。

（４）新たに開発した方法論の汎用性を示すために，様々なナノ物質系（金ナノ構造，単層カーボンナノチューブ，単層ポリジアセチレン膜）を用いて，アバランシェフォトダイオードを導入し，高空間分解非線形（二光子発光）計測を行った。これにより，金ナノ構造に依存するプラズモンの波動関数の形状，単層カーボンナノチューブの新たな発光過程，さらに多光子励起によるポリジアセチレンの光重合過程など，従来報告されていなかったナノ物質の諸性質が明らかとなった。このように新たに開発した方法論は，ナノ物質科学における強力な研究手法となることを示すことができた。具体的な研究成果は，以下の通りである。

①ポリジアセチレン：近接場顕微観察から，ポリジアセチレン前駆体において，近接場二光子励起で光重合が進行すること，光重合にはサイト依存性があること，また，その分光特性を高空間分解，高精度，高感度に観測できることなどが明らかとなった。ポリジアセチレンにおいては，二光子蛍光の近接場励起が可能である。上述の金ナノ構造同様に，励起の位置と検出の位置を分離した測定を行い，そこから数百ナノメートルにわたる励起エネルギーの非局在性を示す証拠が得られた。

②カーボンナノチューブ：カーボンナノチューブは，カイラリティー（螺旋度）の違いにより，金属的，または，半導体的な性質を示すことが知られている。半導体的な性質を示すカーボンナノチューブは，エキシトン発光を示すため，これまで多くの研究が報告されている。一方，金属性のカーボンナノチューブは，非発光性のため，その光学特性の研究は，それほど進展していない。本研究では，従来非発光性である金属製カーボンナノチューブを近接場の二光子励起により，発光を観測することに成功した。発光の励起確率は，入射偏向をナノチューブの長軸に一致させたときに最大になる。このことは，発光がカーボンナノチューブに由来していることを示している。

③貴金属ナノ構造体は，光と強く相互作用し，単一微粒子レベルで，数十，数百の分子に匹敵する光学特性を示す。ナノ構造体が一次元，二次元に配列することで，さらに特異な特性を発現する可能性があり注目されている。球形金微粒子をガラス基板状で自己組織化的に凝集させることで二次元の集合構造を作成し，この集合構造の透過スペクトルマッピング測定から，集合構造に特異なプラズモン構造が存在すること，また二光子発光計測から光電場の空間分布を可視化した。光電場は，集合構造の縁の部分で増強される。この結果は，双極子−双極子相互作用を取り込んだ簡単なモデル計算で定性的に再現することができる。このことは，可視化される光電場の空間構造が，プラズモンの波動構造を反映していることを示唆し，集合構造においてプラズモンの空間コヒーレンスが，単一の微粒子だけでなく，それに隣接する微粒子にも広がっていることを示している。現在，一次元構造体を作成し，励起と検出の時空間を制御した時間分解近接場分光装置により，空間コヒーレンスの効果を評価している。

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１７件）


① K. Imura, H. Okamoto, Properties of photoluminescence from single gold nanorods induced by near-field two-photon excitation, 印刷中 (2009) 査読有.

② Y. Jiang, N. N. Horimoto, K. Imura, H. Okamoto, K. Matsui, R. Shigemoto, Bio-Imaging with Two-Photon Induced Luminescence from Gold Triangular Nanoplates and Nanoparticle Aggregates, Adv. Mater. 印刷中 (2009) 査読有.
③ K. Imura, H. Okamoto, Ultrafast photoinduced changes of eigenfunctions of localized plasmon modes in gold nanorods, Phys. Rev. B (Rapid communication), 71, 041401 (2008) 査読有.
④ K. Imura, H. Okamoto, "Development of Novel Near-Field Microspectroscopy and Imaging of Local Excitations and Wavefunctions of Nanomaterials", Bull. Chem. Soc. Jpn. 81, 659-675 (2008) 査読有.
⑤ 井村考平, "金微粒子におけるプラズモン波動関数と光電場の近接場イメージング", 分子科学会誌, 1, A0006 (2007) 査読有.
⑥ K. Imura, H. Okamoto, Visualization of localized intense optical fields in single gold-nanoparticle assemblies and ultrasensitive Raman active sites, Nano Letters, 6, 2172-2176 (2006) 査読有.
⑦ 井村考平, 岡本裕巳, "貴金属微粒子の波動関数イメージングと動的近接場分光", 分光研究, 55, 161-171 (2006) 査読有.

〔学会発表〕(計５４件)
① 井村考平, 近接場光学顕微鏡のよる局在プラズモンの研究, 分子科学研究会 2009年1月23日, 岡崎
② 井村考平, 岡本裕巳, 上野貢生, 三澤弘明, 金ナノディスクの近接場顕微分光, 第二回分子科学会 2008年9月24日, 福岡
③ 井村考平, 岡本裕巳, 上野貢生, 三澤弘明, 円形金ナノプレートの近接場分光特性, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 愛知
④ 井村考平, 岡本裕巳, 島田透, 上野貢生, 三澤弘明, 金ナノ構造体の近接場単一微粒子分光・イメージング, 応用物理学会春季年会・2008年3月29日, 船橋
⑤ 井村考平, 岡本裕巳, 近接場顕微分光法の高度化, 第一回分子科学会 2007年9月18日, 仙台
⑥ 井村考平, 岡本裕巳, Y. C. Kim, D. H. Jeong, 銀ナノワイヤーにおける二光子誘起発光とプラズモンモードイメージ, 応用物理学会春季年会, 2007年3月29日, 東京
⑦ 井村考平, 近接場分光イメージングの新手法の開拓とナノ物質の局所励起と波動関数の研究, 日本化学会春季年会 (招待講演) 2007年3月25日, 吹田

〔その他〕
ホームページ等
① 2007年7月31日 ナノの領域に閉じ込められた光の姿をイメージング
http://www.ims.ac.jp/topics/2007/070731.html
② 2007年4月23日 近接場イメージングによる貴金属微粒子の表面プラズモンの研究」(井村考平助教)
http://www.ims.ac.jp/topics/2006/070313_2.html
③ 2007年3月13日 「近接場分光イメージングの新手法の開拓とナノ物質の局所励起と波動関数の研究」(井村考平助手)
http://www.ims.ac.jp/topics/2006/070313_2.html

６．研究組織
(1)研究代表者
井村 考平 (IMURA KOHEI)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号：80342632