

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15511

研究課題名（和文）貴金属ナノ粒子におけるプラズモン時空間挙動の直接観測とその光制御手法の確立

研究課題名（英文）Observation and control of the spatio-temporal characteristics of plasmons induced in noble metal nanoparticles

研究代表者

今枝 佳祐（Imaeda, Keisuke）

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：30754717

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：超高速近接場光学顕微鏡を用いることで、化学的に合成した金ナノ粒子に光励起されるプラズモンの時間的・空間的挙動を直接観測した。これにより、金ナノ粒子のプラズモンの空間モードとその動的緩和過程を固有モード計算に基づき体系的に理解できることを明らかにした。また、その研究過程で有機分子マイクロ結晶の光励起状態についても近接場光学顕微鏡し、周波数領域と空間領域では異なる光学キャビティモードが励起されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子に形成される増強光電場は、プラズモンの時間的・空間的な特性が起源となっている。本研究では、固有モード計算に基づいてプラズモンの時空間特性を体系的に理解できることを明らかにした。また、有機マイクロ結晶に誘起される光学キャビティモードについても近接場イメージングを駆使することで明瞭に空間特性を観測することに成功した。これらの知見は、ナノおよびマイクロスケールで光特性を制御する手法の確立に大きく貢献できると考えられ、ナノフォトニクスや光化学、光物理化学などの分野に大きな波及効果が期待される。

研究成果の概要（英文）：I performed time-resolved near-field optical measurements on chemically synthesized gold nanoparticles and revealed the spatio-temporal characteristics of plasmons induced in the nanoparticles are systematically recognized based on the eigenmodes confined inside the boundary of the nanoparticles. I also visualized the excited states of molecular microcrystals by near-field optical microscope and found that the different types of cavity modes are induced in the microcrystals.

研究分野：物理化学

キーワード：金属ナノ粒子 プラズモン 近接場光

### 1. 研究開始当初の背景

金や銀などの貴金属のナノ粒子は、バルクとは異なる特徴的な光学特性を示す。これは、光により粒子内部の自由電子が集団的に振動するプラズモン共鳴が励起されるためである。プラズモン共鳴は、照射された光をナノ粒子近傍に閉じ込めることで、極めて大きな局所増強場を創り出す。このプラズモン増強場は、従来よりも格段に高効率な光励起過程を誘起できることから、高感度センサーや光化学反応場、光触媒などへ応用されている。プラズモン増強場を活用した応用分野は急速に拡大しつつあるが、それらの分野において未だにプラズモンの高いポテンシャルを十分に引き出せているとは言い難い。これは、光増強の起源であるプラズモンの基礎特性(空間特性と時間特性)が十分に理解されていないこと、プラズモン増強場の機能を能動的に制御する手法が確立されていないことが原因として考えられる。

ナノ粒子における増強場形成は、プラズモンが光を時間的または空間的に閉じ込めることに起因する。このため、プラズモンの時間的・空間的な特性を理解し、これを能動的に制御することが学術的に重要な課題となる。しかしながら、従来の光学顕微鏡では、ナノスケール空間においてフェムト秒スケールで振動するプラズモンの挙動を観察することは極めて困難であり、これがプラズモンの基礎特性に関して未解明な点が多い最大の要因である。したがって、プラズモンの光物性を本質から理解するために、高い時間分解能と高い空間分解能を同時に達成し、プラズモンの時空間挙動を実時間・実空間で観測することが学術的に望まれている。さらに、プラズモン増強場を自由自在に制御する手法の確立が、プラズモン増強場の機能向上だけでなく、光の回折限界よりも小さいナノメートルスケールでの光操作技術の開発にも繋がることから、物理化学や光機能化学などの学術分野で期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、化学的に合成した金属ナノ粒子に光励起されるプラズモンの時間的・空間的挙動を走査型近接場光学顕微鏡により観測することを目的としている。また、観測されたプラズモンの時空間挙動を計算により得られる固有モードに基づき体系的に理解する。これにより、金属ナノ粒子の光励起状態を実験および理論の両面から体系的に理解することを目指す。さらに、複数の固有モードを同時または逐次に励起し、金属ナノ粒子に励起されるプラズモンの時空間挙動を制御する手法を確立することを最終目標とする。

### 3. 研究の方法

ナノスケール空間をフェムト秒スケールで振動するプラズモンの時空間挙動を観測するためには、高い時間分解能と高い空間分解能を同時に達成することが不可欠である。申請者は、これまでに超短パルスレーザーと開口型近接場光学顕微鏡を組み合わせることで時間分解能 20 fs、空間分解能 < 50 nm を同時に達成できる装置を構築した。本装置を用いて金属ナノ粒子に励起されるプラズモンの時間的・空間的な挙動を観測した。金属ナノ粒子の空間特性については、近接場光学顕微鏡を用いた近接場透過測定により評価した。また、プラズモンの時間的挙動は、超短パルス光を励起光源とした二光子発光自己相関測定により評価した。ナノ構造の微細な形状がプラズモンモードおよび寿命特性に与える影響を調べるために、様々な形状およびサイズの粒子に対してプラズモンの時空間的な挙動を観測し、その体系的な理解を図った。また、研究を推進する過程で、金属ナノ粒子のサイズが大きくなるにつれて二光子発光量子収率が大幅に低下する問題が明らかとなった。この問題を克服するために、半導体マイクロ構造体を作製し、プラズモン増強場により半導体マイクロ構造体の二光子発光を誘起する方法を新たに試みた。さらに、近接場分光イメージングを駆使して半導体マイクロ構造体の光励起状態を究明することも計画した。

### 4. 研究成果

(1) 複数のプラズモン共鳴モードを励起し、その重ね合わせ状態を誘起するためには、狭いスペクトル領域に多数の共鳴モードが存在する金属ナノ粒子が適している。この要件を満たす金属ナノ粒子を選定するために、様々な形状およびサイズの金属ナノ粒子(金ナノロッド、金ナノプレート、金-銀コアシェルナノワイヤー)において近接場透過分光計測を行い、それらに励起されるプラズモンの空間特性およびス

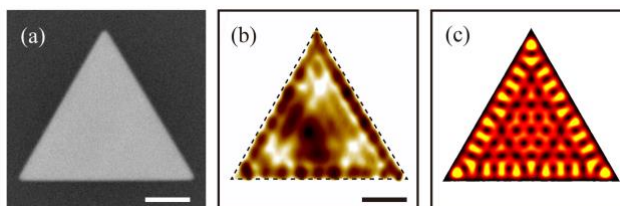


図 1 金マイクロプレートの(a)走査型電子顕微鏡像と(b)近接場透過イメージ(観測波長~720 nm)。スケールバー: 500 nm。(c) 三角形型の二次元井戸型ポテンシャルに閉じ込められる自由粒子の固有モードの重ね合わせ状態。

ペクトル特性を評価した。その結果、二次元金マイクロプレートにおいて、狭いスペクトル領域に多数のプラズモン共鳴モードが励起されることが明らかになった。図 1(a)に実際に測定した金マ

マイクロプレートの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。このプレートにおいて波長 720 nm で観測した近接場透過イメージを図 1(b) に示す。観測された近接場透過イメージの空間パターンの物理的な起源を明らかにするために、三角形型の二次元井戸型ポテンシャルに閉じ込められる自由粒子に対して Schrödinger 方程式を解くことで固有エネルギーおよび固有関数を計算した。その結果、観測された空間パターンは、単一の固有モードではなく、複数の固有モードの重ね合わせ状態と一致することが明らかとなった (図 1(c))。この結果は、複数の固有モードが同時に励起され、その空間的な重ね合わせ状態が近接場透過イメージとして実験的に可視化されていることを意味している。また、近接場消光スペクトルからプラズモンの寿命を見積もった結果、十数フェムト秒となることがわかった。この寿命スケールは、一般的な金属ナノ粒子の寿命 (数フェムト秒) よりも長く、マイクロプレートにおいて局在型プラズモンではなく、より長寿命な伝播型プラズモンが支配的に励起されていることを示唆する結果だと考えられる。以上の知見から、金マイクロプレートは多数の共鳴モードが存在し、それらの寿命が長いという点で、プラズモンの動的空間特性の制御を試みる上で最適な金属粒子であることを明らかにした。

(2) 詳細にプラズモンの時間挙動を理解するためには、時間分解計測によりプラズモンの動的緩和過程を直接観測することが不可欠である。この目的のため、様々なサイズの金プレートにおいてポンプ光とプローブ光の遅延時間を変化させながら近接場二光子誘起発光を測定し、二光子発光自己相関波形を得た。観測された自己相関波形には、プラズモンの位相緩和過程とホットエレクトロンの緩和過程の二つの成分が含まれることが知られている。プラズモンの位相緩和過程のみを評価するために、フーリエ変換により基本周波数成分  $\omega$  のみを抽出し、その相関幅の広がりからプラズモンの寿命を見積もった。様々なサイズの金三角形プレートにおいてプラズモンの寿命を測定した結果、単一のプラズモンモードが励起される場合、プレート内部においてプラズモンの寿命が一定になることがわかった。また、プレート上の各励起位置でプラズモンの寿命を計測し、寿命マップを作成した結果、定常状態におけるプラズモンの空間モードを反映した寿命分布が可視化されることが明らかとなった。さらに、複数の金プレートにおいてプラズモンの寿命を計測した結果、プレートの頂点付近でのみ顕著な二光子発光が観測される場合にはプラズモンの寿命が非常に短くなることがわかった。この結果は、アンテナ効果により頂点付近での電場増強が二光子発光に寄与する場合、プラズモン共鳴の動的緩和過程を観測することが困難であることを示唆している。金三角形プレートのサイズとプラズモンの寿命の関係を体系的に理解するために、金三角形プレートの一辺の長さとしてプラズモンの寿命の関係をプロットした結果を図 2 に示す。図から、三角形プレートのサイズが大きくなるにつれてプラズモンの寿命が短くなる傾向があることがわかる。この結果は、プレートのサイズが大きくなると体積ダンピングによりプラズモンの寿命が短寿命化することを示している。以上の結果から、金プレートに関してプラズモンの空間的・時間的な特性を固有関数計算と粒子体積から理解できることを明らかにした。

(3) (1) で記載した一辺が 1.5  $\mu\text{m}$  を超える金三角形プレートにおいても時間分解近接場測定を試みたが、二光子発光の量子収率が低く、実験的に時間分解計測を行うことが困難であることがわかった。この問題を克服するために、有機分子マイクロ結晶を作製し、その上に金マイクロプレートを分散して近接場計測をすることで、プラズモン場により増強される有機分子結晶からの蛍光を介してプラズモンの時空間イメージングを行う手法を試みた。その過程で有機分子マイクロ結晶においても、金属ナノ粒子と同様に特徴的な近接場イメージが観測されることを新たに見出した。図 3(a) に作製したペリレンマイクロ結晶の表面形態像を示す。この結晶において近接場透過測定を行なった結果、観測波長に応じて特徴的な空間パターンが結晶内部で観測された。図 4(b-d) に波長 830 nm, 730 nm, 630 nm で観測した近接場透過イメージを示す。図から、マイクロ結晶内部に微細な空間パターンが観測されていることがわかる。電磁気学計算との比較から、観測された空間パターンが、結晶内部に光が閉じ込められることで誘起されるキャビティモードの空間分布と定性的に一致することがわかった。マイクロ結晶に誘起されるキャビティモードとして Whispering-Gallery (WG) mode と Fabry-Pérot (FP) mode の二つが存在する。近接場透過スペクトルから、周波数領域では WG モードに帰属される共鳴モードが明瞭に観測されることがわかった。一方、近接場透過イメージでは FP モードに帰属される空間パターンが観測されており、周波数領域と空間領域では支配的に観測されるキャビティモードの起源が異なることを示唆する結果が得られた。これらの結果は、近接場計測によりはじめて明らかとなったものであり、マイクロキャビティを用いる様々な分野へ大きく貢献できる知見であると期待される。

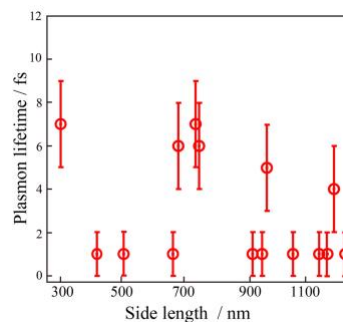


図 2 金三角形プレートの一辺の長さとしてプラズモンの寿命の関係。

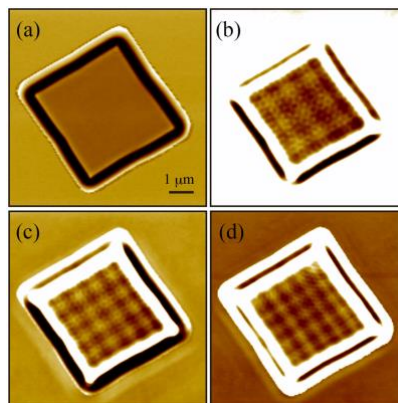


図 3 ペリレンマイクロ結晶の (a) 表面形態像, (b-d) 近接場透過イメージ。観測波長: (b) 830 nm, (c) 730 nm, (d) 630 nm。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 今枝佳祐, 井村考平	4. 巻 50
2. 論文標題 二次元プラズモンの空間と分光の共鳴特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光化学協会誌	6. 最初と最後の頁 193-196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 川島健哉・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 金属ナノ構造体に誘起されるプラズモンの化学的制御
3. 学会等名 2019 年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木啓真・今枝佳祐・溝端秀聡・井村考平
2. 発表標題 金ナノロッドにおける光近接場空間分布の観測
3. 学会等名 2019 年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川誠樹・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 金属メソプレートにおける高次プラズモンモードの可視化と非線形蛍光分光への応用
3. 学会等名 第 13 回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川嶋健哉・三沢悟・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 金ナノロッドの光誘起形状制御
3. 学会等名 第 13 回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 財間詩乃・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 金ナノプレートプラズモンにおける表面ラフネス依存性
3. 学会等名 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横澤旭美・松浦拓哉・長谷川誠樹・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 近接場分光イメージングによるプラズモン-エキシトン相互作用の究明
3. 学会等名 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川誠樹・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 単一金メソプレートに励起される高次プラズモン共鳴とその蛍光増強
3. 学会等名 第 9 回 CSJ 化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seiju Hasegawa, Keisuke Imaeda, Kohei Imura
2. 発表標題 Plasmon enhanced molecular fluorescence near single gold mesoplates
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Imaeda, Takuya Matsuura, Seiju Hasegawa, Kohei Imura
2. 発表標題 Near-Field Optical Imaging of Plasmon Modes Induced in Two-Dimensional Gold Nanoplates
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今枝佳祐・田和圭子・井村考平
2. 発表標題 二次元プラズモニクチップの近接場イメージング
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川嶋健哉・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 金ナノロッドの光学特性における化学的及び物理的效果
3. 学会等名 2020年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川誠樹・今枝佳祐・井村考平
2. 発表標題 “金メソプレート近傍における励起場と放射場の増強”
3. 学会等名 2020年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Keisuke Imaeda, Kohei Imura	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 24
3. 書名 "Advanced Function Control of Photochemical Reactions Using Mesoscopic Structures" in Photosynthetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------