

平成21年6月22日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2008年度～2008年度  
 課題番号：20043036  
 研究課題名（和文） 金属ナノ構造を用いた光通信波長帯での光制限機能に関する研究

研究課題名（英文） Study on the optical limiting with metallic nanostructure at an optical communication wavelength

研究代表者 鎌田 賢司 (KAMADA KENJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術研究部門・主任研究員  
 研究者番号：90356816

研究成果の概要：光通信で用いられる1500 nmに強い二光子吸収とそれを初期過程とする優れた光制限特性を示すヘプタメチン系色素と、同じ波長域にプラズモン共鳴を示すAuナノ構造体アレイおよびナノロッドとを複合化させ、その二光子吸収特性の変化を透過法で調べた。色素/Auナノ構造体複合体では、わずかではあるが、入射光の増加に伴い透過率が增大する二光子吸収とは逆の振る舞いが観測された。また、Auナノロッドでは強い吸収飽和が観測された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	0	2,100,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	0	2,100,000

## 研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：プラズモン共鳴・電場増強・二光子吸収・光制限・ナノ構造体・ナノロッド・シアニン色素

## 1. 研究開始当初の背景

高密度のフォトン場と物質の相互作用により生じる二光子吸収は、入射光強度に応じた吸収強度の増加や入射光波長領域での透明性という特性を利用して、近年、三次元光造形、三次元データストレージなどの情報材料への応用や、生体組織の三次元蛍光イメージング、ドラッグデリバリー、そして臓器の内部から腫瘍を破壊する光線力学療法等の

バイオ・医学応用など広範囲な用途が見込まれ、活発な研究開発が行なわれてきている。さらに二光子吸収の「入射光強度の増加に応じて吸収強度が増す」特性を利用して、強い入射光を弱める一方、弱い入射光はそのまま透過させる「光制限(Optical Limiting)」を実現することができると考えられている。光制限機能は光通信におけるEr増幅器の利得平坦化やLIDAR (light detection and ranging)などのレ

レーザーリモートセンシングにおける検出器の保護など様々な応用が考えられている。理想的な光制限機能はある決められた閾値以下の入射光に対しては透明に働き、閾値を超えるとその透過光強度を閾値に制限するものである。この理想的な特性に近づけるために、二光子吸収を初期過程とし、その二光子吸収で生成した励起状態の吸収（励起状態吸収）などを用いた複合的なメカニズムの非線形吸収効果の利用が検討されてきている。

研究代表者らは、これまでヘプタメチン系シアニン色素群が1450~1550nmの光通信波長帯で強い二光子吸収とそれを初期過程とする優れた光制限特性を示すことを見いだしている(P.-A. Bouit, et al., *Chem. Mater.* **19**, 5325 (2007))。一方、ナノメートルサイズのAuやAgなどの微粒子、もしくはリソグラフィ法で作製されたナノ構造帯は材料および構造に特有のプラズモン共鳴を示し、このプラズモン共鳴と一致した入射光に対しては数桁にもものぼる電場増強効果が起きることが知られている(K. Ueno et al., *Adv. Mater.* **20**, 26 (2008))。

## 2. 研究の目的

ヘプタメチン系色素を金属ナノ構造のプラズモン共鳴と結合させ、その電場増強効果を利用することで、光制限効果が生じる入射レーザーパワーが大幅に下がり、光通信における利得平坦化素子など広汎な応用が可能となる。

本研究ではそのための基礎研究として、1500 nmに強い二光子吸収を示すヘプタメチン系色素と、同じ波長域にプラズモン共鳴を示すAuナノ構造体と複合化させ、その二光子吸収特性の変化を透過法で調べた。これは、プラズモン共鳴による入射光の光電場の増強を直接的に狙ったものであるが、増強と同時にプラズモン共鳴吸収による入射光の減衰も予想される。そこで、これに加えて、入射光の半分の波長にプラズモン共鳴波長を持つ構造体も作製し、それによる二光子吸収への影響も調べた。これは、二光子遷移の起きるエネルギーレベルにプラズモン共鳴を同調させたもので、入射光の損失はなく、プラズモン共鳴の高調波成分との同調を狙ったものである。

加えて化学的に合成されたAuナノロッドとヘプタメチン色素の複合分散液系についても二光子吸収特性の変化を透過法で調べた。ナノロッドはナノ構造体同様、プラズモン共鳴を示すが、ナノ構造体が基板上に2次

元に作成・固定されているのに対して、ナノロッドは溶液中の分散体として得られるため、光学セルを用いることで所望の光路長を得られる利点がある。一方、分散体であるので、個々のナノロッドのサイズはある程度の分布を持っており、その配向やナノロッド間の位置関係は全くランダムである。

## 3. 研究の方法

### (1) Auナノ構造体

研究協力者として北大電子科学研究所三澤教授他の協力を受け、電子線描画を用いたフォトリソグラフィ法により、ガラス基板上に正方ナノドットアレイからなる構造体を2系列作製した。1つの系列は正方ナノドットの一辺が、355~375nmであり、もう一方の系列は一辺が60~100 nmである。これら正方ドットが縦/横一定間隔(300nm)で配置され一辺30  $\mu$ mの2次元アレイ領域を形成している。すなわち、アレイ領域ごとに正方ナノドットのサイズが少しずつ異なり、それに伴ってプラズモン共鳴波長もアレイ領域ごとに少しずつ異なる(図1)。

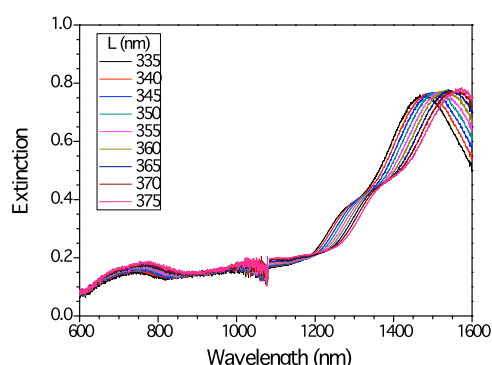


図1 異なるサイズ(L=ナノドットの一辺)のAuナノ構造体アレイの吸収スペクトル。

このように作製したナノ構造体上に、研究協力者であるÉcole Normale Supérieure de LyonのAndraud教授(フランス)の協力のもと、ベンゾチアゾイル基を置換基とするヘプタメチン系色素PAB34(図2)の薄膜をジクロロメタン溶液からキャスト法で形成した。

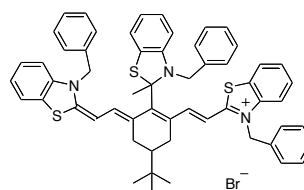


図2 ヘプタメチン色素 PAB34 の分子構造。

この色素/Auナノアレイ複合体の二光子吸収の評価は、単一のアレイ領域をプローブできるように新たに構築した顕微非線形透過率測定光学系によって行った。この光学系を用いることで、アレイ内の直径 $10\mu\text{m}$ の領域の透過率を測定することができ、モニターしている領域は備え付けられたCCDカメラで画像を見ながら選択できる。入射光にはフェムト秒パラメトリック増幅器からの $1500\text{nm}$ のパルス光（パルス幅 $140\text{fs}$ 、繰り返し $1\text{kHz}$ ）を用い、透過光ならびに参照光をGeフォトダイオードで検出し、BoxCar積分器を用いてノイズの低減を行った。Auおよび色素膜の損傷を避けるために、入射レーザー光のパワーは $1\mu\text{W}$ 以下とし、その範囲内で入射パワーを変えて透過率の測定を行った。

## (2) Auナノロッド

研究協力者の九大工山田教授、大日本塗料（株）溝口氏の協力により、平均短軸 $9\text{nm}$ 、長軸 $70\text{nm}$ のAuナノロッドを合成、提供いただいた。これは色素との複合化を考え、有機溶媒中に分散させたものである。その分散液の吸収スペクトルを図3に示す。

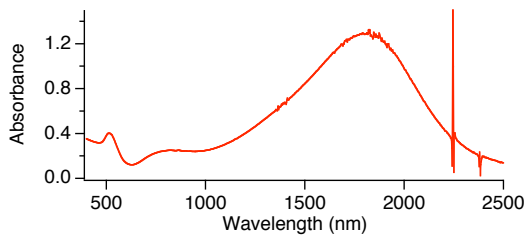


図3 Auナノロッド分散液の吸収スペクトル。

$1800\text{nm}$ を中心に幅広い吸収ピークがみられるが、これは長軸に沿ったプラズモン共鳴による吸収である。一方、 $500\text{nm}$ に見られる小さなピークは短軸に沿ったプラズモン共鳴による吸収である。スペクトルから明らかのように、このナノロッドは目的の $1500\text{nm}$ 付近でも十分に強いプラズモン共鳴を示す。そこでこのナノロッド分散液をPAB34と種々の濃度で混合したサンプル溶液を作成した。

二光子吸収、非線形吸収の測定は、試料が液体であるので光路長 $1\text{mm}$ の石英セルを用いて、既存のオープンアパーチャーZスキャン法により行なった。

## 4. 研究成果

### (1) Auナノ構造体

測定された透過率の入射パワー依存性を図4に示す。参照試料であるガラス基板(×)

では、入射光に依らず透過率は一定である。二光子吸収がある場合、入射光強度が上がるに従って透過率が次第に減少して行くことが期待されるが、基板上に形成された色素薄膜( $\Delta$ )も入射光強度にかかわらず一定の透過率であった。これは色素薄膜の膜厚が、 $130\text{nm}$ と薄いために十分な二光子吸光度が得られないためであり、別法で測定した色素の二光子吸収断面積を用いた数値見積もりでも期待される透過率の変化は $0.002$ と測定誤差内である。

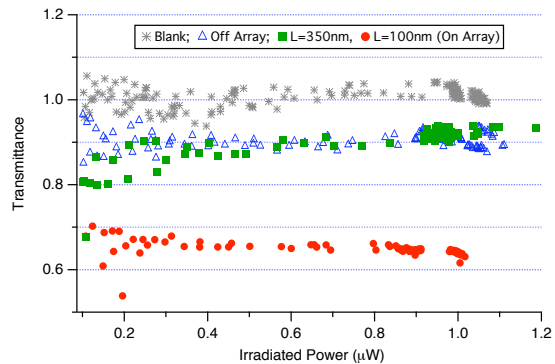


図4 色素/Auナノアレイ複合体の透過率の入射強度依存性。

これに対し、色素/ナノドットアレイ複合体では、正方ナノドットの一边が $350\text{nm}$ の場合(■、すなわち、入射光とプラズモン共鳴が同調している場合)、入射光の増加に伴い透過率がわずかに増大する二光子吸収とは逆の振る舞いが見えており、正方ナノドットの一边が $100\text{nm}$ の場合(●、すなわち、入射光波長の半分の波長とプラズモン共鳴が同調している場合)では入射光の増加に伴い透過率がわずかに減少する二光子的な振る舞いが観測された。いずれも実験誤差内のわずかな変化であるために断定的には言えないが、系統的な変化が見られる。

数値見積もりによると、 $20$ 倍程度の電場増強（光強度で $400$ 倍）があれば、測定条件下で実験誤差を超える増強された二光子吸収による透過率の変化が観測可能と期待される。今回、顕著な二光子吸収の増強が見られなかった原因としては、共鳴増強がAuナノ構造体の表面近傍で起こっているためその影響を受ける色素分子の数が限られているためと考えられる。このため、透過率測定のような体積全体が寄与する場合には、大多数の影響を受けていない分子によって増強効果の影響が薄められて、結果として平均 $20$ 倍に満たない電場増強となっているのではないかと推定される。

一方、今回ナノドットのサイズ（同調のさ

せ方) によって、透過率変化の傾向が反対であったことは今後の研究への示唆を与える。入射光とプラズモン共鳴が同調している場合には、入射光の増加に伴って透過率が上昇する傾向が見られており、これは強い光励起により conduction band と valence band の電子数差が減少するために吸収が生じにくくなる吸収飽和現象と考えられる。吸収飽和現象は Au ナノ微粒子などでも報告されており、電場増強による色素の二光子吸収の増強よりも、吸収飽和の方が効率的に生じている可能性を示唆している。また、入射光波長の半分の波長とプラズモン共鳴が同調している場合には、入射光の増加に伴う透過率の減少する傾向が観測されたが、これは、色素の二光子吸収が促進されたという見方と共にプラズモン吸収の高調波成分で吸収が生じている、言い換えるとナノドットそのものが二光子吸収を起こしているとも考えられる。このため、プラズモン共鳴による色素分子の二光子吸収の増大を研究するには、「色素分子の二光子吸収」がどのように増大されるのかだけではなく、「プラズモン共鳴の二光子吸収」自体についてよく調べる必要があることが示唆される。

## (2) Au ナノロッド

Z スキャン法では Z 方向 (集光されたレーザー光の光軸方向) に沿って試料位置を変え、その時の透過率を記録する。こうして得られたデータを Z スキャントレースと呼ぶ。図 5 に色素/Au ナノロッド複合分散液の Z スキャントレースの代表例を示す。

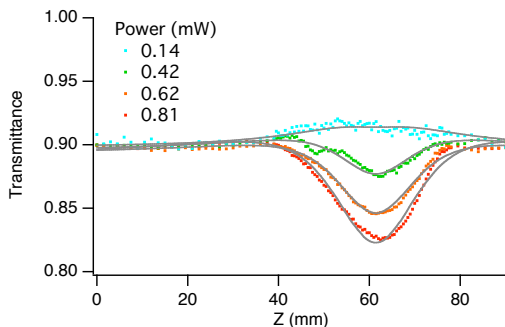


図 5 種々の入射パワーにおける色素/Au ナノロッド混合分散液の Z スキャントレース。

図 5 では Z=62nm 付近に焦点があり、その付近での透過率の減少 (図中での凹み) は二光子吸収によるものであり、凹みが深くなるほど強い二光子吸収が生じていることを示している。図 5 では入射パワーが弱くなると凹みが浅くなるが、最も弱い 0.14mW では逆に上に

凸へと変化している。これは二光子吸収とは反対に、入射光強度が上昇すると透過率が増加する吸収飽和現象を意味している。また最大入射パワー 0.81mW の際の凹みの深さは Au ナノロッド無添加の場合に比べて、半分以下であり、Au ナノロッドの添加により、逆に二光子吸収が弱くなっていることを示している。これは一辺 350nm の Au ナノ構造体で観測された結果と一致する。そこで、色素を添加せずにナノロッドアレイのみの測定を行うと、大きく上に凸の強い吸収飽和を示す結果が得られた (図 6)。

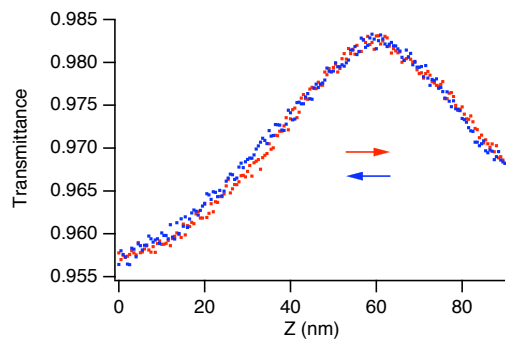


図 6 色素を含まない Au ナノロッド分散液の Z スキャントレース。矢印はスキャン方向。

これらの結果から、Au ナノロッド (そして Au ナノ構造体) はプラズモン共鳴を示す波長では吸収飽和現象が生じ、仮に電場増強による二光子吸収の増強が起こっていても、相殺する方向に働く可能性があることが分かった。吸収飽和現象自体はレーザーのモードロッカーなど異なったデバイスへの応用がある。また、ナノ構造体の結果から、プラズモン共鳴波長を入射波長の半分に設計すれば相殺を回避できる可能性がある。

## (3) 結論

本研究の結果、光制限効果に応用可能な透過率変化でのプラズモン共鳴による二光子吸収の増強を観測可能な大きさにするためには、プラズモン共鳴を起こしているナノ構造体と色素分子が相互作用している領域 (体積) を増大させる必要があり、多孔質的やフラクタル的な構造を用いた相互作用体積の増大を図る必要がある。また、今回の結果は色素分子との複合系においても、ナノ構造体・ナノロッド系そのものの吸収飽和や二光子吸収が顕著に現れる可能性を示唆しており、このナノ構造体自体の構造とその吸収飽和や二光子吸収と言った非線形光学特性との関連について詳細に調べる必要があるこ

とを示唆している。

#### 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6件)

- ① Pierre-Antoine Bouit, Kenji Kamada, Patrick Fenevrou, G rard Berginc, Lo c Toupet, Olivier Maury, and Chantal Andraud, “Two-photon absorption-related properties of functionalized BODIPY dyes in the infrared range up to telecommunications wavelengths,” *Advanced Materials*, 21, 1151-1154, **2009**, 査読有り.
- ② Sergey Gavriluk, Ji-Cai Liu, Kenji Kamada, Hans Ågren, and Faris Gel’ mukhanov, “Optical limiting for microsecond pulses,” *Journal of Chemical Physics*, 130, 054114-1-054114-12, **2009**, 査読有り.
- ③ Yasutaka Suzuki, Shoichiro Hirakawa, Yusuke Sakamoto, Jun Kawamata, Kenji Kamada, and Koji Ohta, “Hybrid films consisting of a clay and a diacetylenic, two-photon absorptive dye,” *Clays and Clay Minerals*, 56, 487-493, **2008**, 査読有り.
- ④ Tsutyoshi Murata, Saito Gunji, Kazukuni Nishimura, Chin-Hong Chong, Masaru Makihara, Genki Honda, Yuichiro Enomonoto, Salavat Khasanov, Hideki Yamochi, Akihiro Ohtsuka, Kenji Kamada, Koji Ohta, and Jun Kawamata, “Crystal Structures, Degree of Charge Transfer, and Nonlinear Optical Characters of Intramolecular Charge Transfer Compounds: Indoline-Substituted Tricyanoquinodimethanes,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 81, 1131-1146, **2008**, 査読有り.
- ⑤ Joanne Dy, Kazuya Ogawa, Kenji Kamada, Koji Ohta, and Yoshiaki Kobuke, “Stepwise Elongation Effect on the Two-photon Absorption of Self-assembled Butadiyne Porphyrins,” *Chemical Communications*, , 3411-3413, **2008**, 査読有り.
- ⑥ Shoichiro Hirakawa, Jun Kawamata, Yasutaka Suzuki, Seiji Tani, Tomohiro Murafuji, Kazuo Kasatani, Liudmil Antonov, Kenji Kamada, and Koji Ohta, “Two-Photon Absorption Properties of Azulenyl Compounds Having a Conjugated Ketone Backbone,” *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 5198-5207, **2008**, 査読有り.

[学会発表] (計2件)

- ① Kenji Kamada, “Recent Advancements in Molecular Design of Molecular Two-Photon Absorber,” *Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*, 2008/07/24 エドモントン(カナダ), 招待講演.
- ② Kenji Kamada and Koji Ohta, “Advances in the structure-property relationship of molecular two-photon materials,” *International Workshop on Emerging Materials & Active Polymer Patterning*, 2008/11/20, ソウル(韓国), 招待講演.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鎌田 賢司(KAMADA KENJI)

産業技術総合研究所・光技術研究部門・主任  
研究員

研究者番号：90356816

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし