

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246016

研究課題名(和文)もつれ合い局在プラズモンによる超高効率2光子反応プロセス

研究課題名(英文) Highly-efficient two-photon reaction processes using entanglement of localized plasmons

研究代表者

笹木 敬司 (Sasaki, Keiji)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：00183822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,600,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ構造のプラズモン局在場の電場増強効果と時間的なもつれ合い光子の相乗効果を利用した超高効率2光子反応過程の実現を目指し、周辺要素技術の開発を行った。金ナノ構造中の増強電場の理論的・実験的な評価を行い、周期構造化による更なる電場増強効果の発現を見いだした。また、この金ナノ周期構造における2光子励起蛍光測定を行い、少なくとも105程度の蛍光増強が起きている事を明らかにした。さらに、ファイバ結合微小球共振器を用いた高効率プラズモン励起システムの構築を行い、入射光をほぼ100%の効率で金ナノ構造に集光し、微弱なCWレーザー励起(数kW/cm<sup>2</sup>)により2光子励起蛍光が誘起される事を確認した。

研究成果の概要(英文)：Utilizing the synergistic effect of the plasmonic enhancement and temporal entangled photons in plasmonic metal nanostructures, we have developed elemental technologies for the realization of highly-efficient two-photon reaction process. We performed theoretical evaluations of enhanced electric fields and found that further electric field enhancement could be expected by the periodic array of gold nano-gap structures. Then, we experimentally examined that two-photon excited fluorescence was enhanced by at least 5 order of magnitude in the periodic gold nanostructure. Furthermore, using a tapered-fiber coupled microsphere, we also developed a plasmonic-photonic hybrid system for highly-efficient plasmon excitation, which can focus an incident light to a small gold nanostructure with 100% efficiency. To experimentally verify the efficient plasmon excitation, we succeeded in the observation of SHG and two-photon excited fluorescence under a weak CW excitation (a few kW/cm<sup>2</sup>).

研究分野：工学

キーワード：光プロセッシング 微小球共振器 顕微分光儀-ジグ 金属ナノ構造体 光局在 光反応増強

## 1. 研究開始当初の背景

1990年代からの時間・空間特性の優れたレーザー光源の開発により、2光子吸収過程の様々な応用技術、2光子励起蛍光顕微鏡、2光子重合による3次元光造形、集光レーザービームによる3次元光加工や光メモリの作製技術等が活発に研究・開発されている。また、2光子分光や過渡吸収分光等の励起状態ダイナミクス解析法も、光物性研究のフィールドで数多く利用されている。

これらの技術・手法の高感度化、高精度化、高速化を図るには、2光子吸収過程の高効率化が重要な課題となる。これまでに効率の向上を目指して2光子吸収断面積の大きな分子の作製が勢力的に進められているが、新しい分子材料系の探索だけでは飛躍的な高効率化を期待することは難しく、技術的限界が現れつつある。このため技術や手法の高効率化を図るには、材料開発からのアプローチだけではなく、光の操作という側面から超高効率2光子プロセスの実現に挑戦する必要がある。

従来の2光子吸収の誘起には、超短パルスレーザーを用いる(時間的光局在)か、レーザーを回折限界まで集光し(空間的光局在)、高強度の光を照射することが常識であったが、我々は、最近、微細加工技術により作製した金属ナノ構造体における局在プラズモンポラリトンを利用して、低強度( $\sim 1 \text{ W/cm}^2$ )のCWインコヒーレント光(ハロゲンランプ)で2光子重合反応を励起することに初めて成功した(J. Am. Chem. Soc. 2008)。この成果は、局在プラズモンの光アンテナ効果(空間的光局在)と光遅延効果(時間的光捕捉)による4桁程度の電場増強効果が、レーザーの時間・空間特性を用いない2光子反応プロセスを可能にしたものである。しかしながら、このような反応プロセスの効率は未だ低く、更なる高効率化を目指すためには工夫が必要となる。

## 2. 研究の目的

本研究は、更なる2光子反応プロセスの高効率化を目指し、時間的にもつれ合う光子をプラズモンに変換してナノ空間に局在させ、時空間的に極限操作した場で分子と相互作用させるという全くオリジナルなアイデアに基づく超高効率2光子プロセスの実現を目指す研究である。

もつれ合い光子は、量子情報処理技術の基礎となる光源であるが、レーザーも含めた古典光源からの光子がポアソン分布に従ったランダムな時間に分子を励起するのに対し、時間的にもつれ合った2個の光子は同時(光子の時間広がり内)に分子に照射されるため、2光子励起確率を格段に向上することが可能となる。このもつれ合い光子を金属ナノギャップ構造に照射して時間もつれ合い局在プラズモンを誘起するという我々独自のアイデアにより、2光子反応プロセスの超高効率化( $< 10^{-4} \text{ W/cm}^2$ の低強度励起)を世界に先駆けて実現することを目的とした。2光子プ

ロセスには高強度励起が不可欠という常識を打ち破り、1光子励起と同程度の光子密度で反応が誘起できれば、光加工、光記録、光触媒、光センサーなどに2光子反応の斬新な応用技術の道を拓くことができる。特に最近、環境・エネルギーの研究が注目される中、高効率な光反応・光エネルギー変換システムの実現に向けてブレークスルーとなりうる新しい展開が期待できる。

## 3. 研究の方法

もつれ合い光子の2光子吸収レートは、光子フラックスに対して線形であるというユニークな特性があると共に、局在プラズモンによる増強は2乗でレートを増大させる効果があり、古典光に比べて8桁程度の超高効率化が達成できる。もつれ合い局在プラズモンによる2光子反応プロセスの実現に向けて、3次元電磁界分布のシミュレーション解析により、金属ナノギャップ構造体ともつれ合い光子発生・集光光学システムを最適設計し、高分解能微細加工技術を用いたシステムの構築を目指した。開発したシステムにより量子効果を検証しながら2光子重合反応を定量的に解析すると共に、多点局在プラズモン場を用いて超微細2光子重合パターンの形成を世界に先駆けて実現する事を目的とした。

この目的のため、本研究では、電磁場の時空間展開を高精度で数値計算する新しいシミュレーション解析手法を開発した。微粒子・分子のサイズや分極率・複素屈折率、金属ナノ構造の形状や大きさ・ギャップ距離、照射する光の波長や強度分布等をパラメータとしてシミュレーション解析を行った。さらに得られた結果を基に、実験的に2光子励起蛍光の増強効果を観測し、その増強度について見積りを行った。また、局在プラズモンへの高効率光結合を行うためのテーパファイバ結合微小球共振器を用いたシステムを構築し、局在プラズモンの高効率励起に伴う微弱CWレーザー励起による2光子励起蛍光および第二高調波発生の確認を行った。

## 4. 研究成果

電磁場の時空間展開を高精度で数値計算する新しいシミュレーション解析手法を開発した。微粒子・分子のサイズや分極率・複素屈折率、金属ナノ構造の形状や大きさ・ギャップ距離、照射する光の波長や強度分布等をパラメータとしてシミュレーション解析を行った。

### (1) 金ナノ構造のアレイ化による電場増強の数値シミュレーション

金属ナノ構造を適切にアレイ状に配置することで、隣接する構造間に共鳴が起こり、光局在場がより増強されることが期待される。有限要素法に基づく数値計算により、正方向格子状に配置した金属ナノ粒子ペアの適切な共鳴条件を検討した。計算モデルでは、

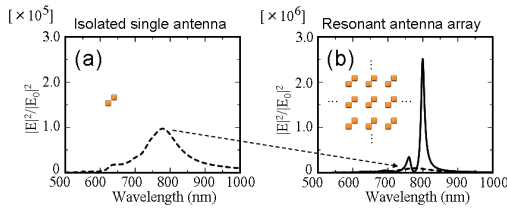


図 1 金ナノ構造のナノギャップ部における局在場スペクトル. (a) 単独で存在する金ナノ構造, (b) アレイ状に配置した共鳴する金ナノ構造.

ガラス基板上の空気中に金ナノブロックペアを配置し、無限に続くアレイ構造を表現するため周期境界条件を適用した。図 1 は、金ナノ構造中のナノギャップ部での光局在場スペクトルを示す。単独で存在する場合（図 1(a)）では、スペクトル幅は約 100nm、ピーク強度は約  $10^5$  であった。一方、アレイ状構造において隣接する金属ナノ粒子ペアの間隔を徐々に変化させていくと、530nm 付近で鋭い共鳴ピークが現れた。この共鳴条件において（図 1(b)）、スペクトル幅は約 20nm と狭まり、ピーク強度は約  $2.5 \times 10^6$  と単独で存在する場合に比べ、一桁以上も増強することが分かった。なお、強度は金ナノブロックペアが存在しない場合での光強度 ( $|E_0|^2$ ) で規格化している。この結果は、適切な金属ナノ粒子ペアのアレイ状配置により、光局在場を大幅に増強させることが可能であることを示している。

## (2) ギャップモード多重極プラズモン場の干渉パターンの数値シミュレーション

光の電場の任意の空間分布は、適切な振幅と位相を持つ個々の波数モード場の干渉を通して形成されるが、遠方場における最大波数は光の波長によって制限される。対照的に、局在表面プラズモンには、回折限界を超えるナノメートルスケールの領域に光子を強く閉じ込める能力がある。特に、ギャップモードプラズモンは、ホットスポットと呼ばれる数ナノメートル程度のきわめて高強度の局在場を作る。本研究では、ホットスポット内部における局在表面プラズモン場のナノスケール空間プロファイルが、単一のピークではなく、複雑な微細構造を示すことを明らかにした（図 2）。このナノパターンは、双極子

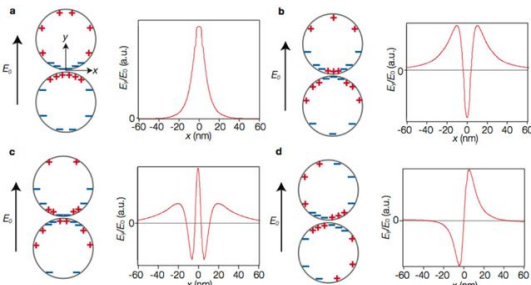


図 2 各モードにおける電荷密度分布(左図)と x 軸方向の電場分布(右図). それぞれ、(a) 双極子, (b) 四重極子, (c) 六重極子, (d) 四重極子モードの反対称モードの結果.

や四重極子、さらに高次の多重極プラズモンモードの強め合いや弱め合いの干渉によって生成され、励起光学系のパラメータを制御することで、パターンを劇的に変化させることができる事を示した。本解析は、ナノ空間における光と物質の相互作用を操作・制御する新しい概念の提案に役立つ可能性がある。

## (3) 金ナノギャップアレイ構造の局在プラズモンによる 2 光子励起蛍光増強

2 光子励起過程の場合、分子の励起確率は入射光の 2 乗に比例するため、プラズモン局在場における光増強度の 2 乗倍強く励起される。さらに 1 光子励起過程同様に分子の蛍光量子収率の改善も見込まれる。したがって、合計 3 段階に増強されるプラズモン 2 光子励起蛍光増強は、1 光子励起プロセスの場合よりもさらに強く増強されると期待される。

設計した金ナノアレイ構造における局在プラズモン場の増強効果の検証を行うため、蛍光量子収率が低く、2 光子吸収断面積が高い PIC 分子と、可視光にプラズモン共鳴ピークを持つ金ナノ構造を使用する事で、2 光子励起蛍光増強の観察と検証を行った。まず、金ナノ構造とは非共鳴となるグリーンレーザーを使用した 1 光子励起蛍光増強の実験を行った結果、プラズモンによって増強された蛍光スペクトルのピーク位置が長波長シフトすることを観察した。この結果は、分子からの蛍光が金ナノ構造のプラズモン場に結合し、発光過程がプラズモンにより増強されている事を示している。また、金ナノ構造と共鳴する波長のフェムト秒レーザーを使用した 2 光子蛍光増強の実験では、励起確率の増強に伴い、2 光子励起蛍光がさらに増強される様子を初めて確認した。その結果、適切に設計した構造においては、蛍光および励起確率の両方にプラズモン増強が関与し、金属ナノ構造の局在表面プラズモンによる PIC 分子の 2 光子蛍光増強度を見積もった結果、約  $3.7 \times 10^5$  倍となった。

## (4) テーパファイバ結合微小共振器を介した高効率局在プラズモン励起

光と金属ナノ構造との相互作用により金属ナノ構造の表面近傍に入射光の電場より遙かに強い光局在場（局在表面プラズモン）が生じる。しかし、局在プラズモンを励起さ

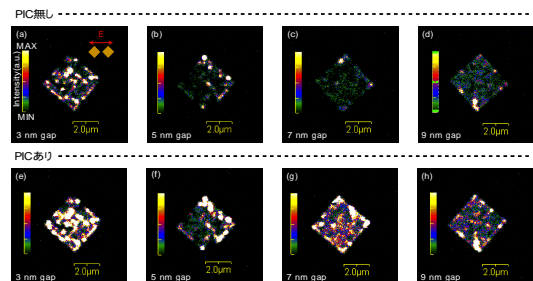


図 3 金ナノアレイ構造の 2 光子励起蛍光の 2 次元分画像のギャップ距離 (3,5,7,9 nm) 依存性. 上図: PIC 分子無し、下図: PIC 分子有り.

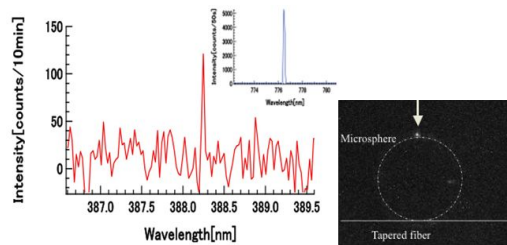


図4 左図：金コートチップからのSHG信号のスペクトル．挿入図は励起光の散乱スペクトル．右図：テーパファイバ結合微小球を介した金コートチップからの散乱像（白矢印）．

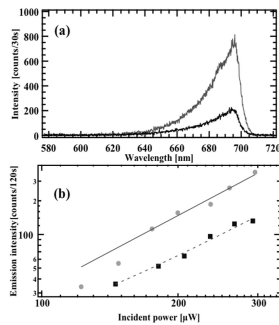


図5 (a) テーパファイバを介した金コートチップ先端でのプラズモン励起によるPIC分子からの2光子励起蛍光スペクトルと(b)その蛍光強度の励起光強度依存性．

せる際、伝搬光のモード断面積と金属ナノ構造サイズのミスマッチにより、伝搬光を金属ナノ構造に100%の効率で結合させる事は困難である。この問題に対して、高Q値微小共振器構造を介す事により、局在プラズモン共鳴と共振器の共鳴効果によって、金属ナノ構造のナノメートルスケールの微小空間に100%の光結合効率で全入射光エネルギーを集光する事が可能となると期待される。実際に金属ナノ構造中に高強度のプラズモン場が発生する事を実験的に検証するため、テーパファイバ結合微小球共振器と金属ナノ構造（金コートAFMチップ）間の高効率光結合による金コートチップからの第二高調波発生（SHG）（図4）と金コートチップに修飾したPIC分子からの2光子励起蛍光（図5）について研究を行った。その結果、テーパファイバ、微小球、金コートチップ間の適切な距離制御により、入射光のうち90%以上の光が金コートチップにより散逸される高効率局在プラズモン励起システムの構築に成功した。このシステムを用い、SHGおよび2光子励起蛍光の観測を行った。その結果、これまでに報告例の無い、微弱なCWレーザー励起（波長：776 nm、強度：数kW/cm<sup>2</sup>）にも関わらず、金コートチップからSHGや2光子励起蛍光の観測に成功した。また、入射励起光の偏光方向を90°回転させたところ、チップからの信号光が消失したことから、テーパファイバ結合微小球共振器を介して金コートAFMチップに誘起された高強度の局在プラズモン場によって、微弱なCW励起でも非線形な現象であるSHGや2光子励起蛍光が観測された事を示している。

## 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）

K. Sakai, K. Nomura, T. Yamamoto and K. Sasaki : “Excitation of multipole plasmons by optical vortex beams”, Sci. Rep., 5 : 8431/1-8431/5 (2015) 査読有 DOI:10.1038/srep08431

R. Niyuki, H. Takashima, H. Fujiwara, and K. Sasaki “Annealing temperature dependence of random lasing properties in a diamond nanoparticle film”, Proc. SPIE 9342, Solid State Lasers XXIV: Technology and Devices, 93420Q (2015) 査読有 DOI: 10.1117/12.2078629

T. Nakamura, H. Fujiwara, R. Niyuki, K. Sasaki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji and S. Adachi : “Origins of lasing emission in resonance-controlled ZnO random laser”, New J. Phys., 16 : 093054 (2014) 査読有 DOI: 10.1088/1367-2630/16/9/093054

Y. Nagao, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Analysis of Trap-State Dynamics of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on a TiO<sub>2</sub> Substrate with Different Nb Concentrations”, J. Phys. Chem. C, 118(35) : 20571-20575 (2014) 査読有 DOI: 10.1021/jp501096q

R. Niyuki, H. Takashima, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Ultraviolet random lasing from a diamond nanoparticle film”, Appl. Phys. Lett, 105 : 011112/1-011112/3 (2014) 査読有 DOI: 10.1063/1.4889080

H. Takashima, K. Kitajima, Y. Tanaka, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Efficient optical coupling into a single plasmonic nanostructure using a fiber-coupled microspherical cavity”, Phys. Rev. A, 89(2) : 021801/1-021801/5 (2014) 査読有 DOI:10.1103/PhysRevA.89.021801

R. Fang, H. Takashima, Y. Tanaka, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Two-photon excited fluorescence from a pseudoisocyanine-attached gold-coated tip via a thin tapered fiber under a weak CW excitation”, Opt. Exp., 21(23) : 27759-27769 (2013) 査読有 DOI:10.1364/OE.21.027759

R. Fang, H. Takashima, Y. Tanaka, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Nonlinear phenomena from a PIC attached gold tip using a plasmonic-whispering gallery mode hybrid system”, Proc. SPIE-Int., 8816 : 881612 (2013) 査読有 DOI: 10.1117/12.2022626

K. Sakai, K. Nomura, Y. Tanaka and K. Sasaki : “Near-field optical response of

periodically arrayed plasmonic nanogap antennas”, J. Appl. Phys., 114(8) : 024306/1-024306/4 (2013)査読有  
DOI: 10.1063/1.4813129

Y. Tanaka, S. Kaneda and K. Sasaki : “Nanostructured potential of optical trapping using a plasmonic potential of optical trapping using a plasmonic nanoblock pair”, Nano Lett., 13(5) : 2146-2150 (2013)査読有  
DOI: 10.1021/nl4005892

H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji and K. Sasaki : “Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film”, Proc. SPIE, 8599(8599912) (2013)査読有  
DOI:10.1117/12.2003372

H. Fujiwara, R. Niyuki, Ishikawa Yoshie, Koshizaki Naoto, Tsuji Takeshi and K. Sasaki : “Low-threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film”, Appl. Phys. Lett., 102 : 061110-1-061110-4 (2013)査読有 DOI: 10.1063/1.4792349

F. Ren, K. Kitajima, H. Takashima, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Second harmonic generation from the top of an Au-coated tip via a tapered fiber coupled microsphere resonator”, Proc. SPIE, 8463 : 846305-1-846305-5 (2012)査読有  
DOI: 10.1117/12.929437

T. Chiba, Q. Jun, H. Fujiwara and K. Sasaki : “Analysis of Trap State Dynamics of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on an Indium Tin Oxide Thin Film with Applying External Electric Field”, Journal of Physical Chemistry C, 117(6) : 2507-2510 (2012)査読有  
DOI: 10.1021/jp501096q

Y. Tanaka, S. Akio and K. Sasaki : “Nanoscale interference patterns of gap-mode multipolar plasmonic fields”, Sci. Rep, 2(764) (2012) 査読有 DOI: 10.1038/srep00764

N. Shimamoto, Y. Tanaka, H. Mitomo, R. Kawamura, K. Ijro, K. Sasaki and Y. Osada : “Nanopattern Fabrication of Gold on Hydrogels and Application to Tunable Photonic Crystal”, Adv. Mater., 24(38) : 5243-5248 (2012)査読有 DOI: 10.1002/adma.201201522

T. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki : “Experimental evaluation of diffusion constant in a thin polymer film by triplet lifetime analysis of single molecules”, J. Photochem. Photobiol., A, 238 : 24-28 (2012)査読有  
DOI:10.1016/j.jphotochem.2012.04.013

〔学会発表〕(計 47 件)

K. Sasaki : “Micro-and nano-manipulation using optical and plasmonic forces”, IPCSM '14 ( International Postgraduate Conference on Science and Mathematics 2014 ), Tanjong Malim, Malaysia (2014-10-18)

K. Sasaki: “Optical Nanomanipulation Using Nanoshaped Plasmonic Fields”, JSAP-OSA Joint Symposia, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido (2014-09-17)

H. Fujiwara: “Mode-Controlled Ultraviolet Random Lasers”, HOKUDAI-NCTU Joint Symposium (Extension from RIES-CIS Symposium) on Nano, Photo and Bio Sciences, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido (2014-09-10)

K. Sasaki : “Optical Manipulation with Nanostructured Plasmonic Fields”, Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2014 in Guangzhou), Guangzhou, China (2014-08-25)

K. Sasaki : “Interference of Whispering Gallery Modes in Photonic and Plasmonic Microcavities”, Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS)2013, Stockholm, Sweden (2013-08-15)

K. Sasaki : “Photon Manipulation with Plasmonic Nanostructures”, ICP 2013 (Pre-conference: Conference on Plasmonics), Leuven, Belgium (2013-07-20)

K. Sasaki: “Nanoscale Photon Shaping with Engineered Plasmonic Materials”, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, Jeju, Korea (2013-06-27)

H. Fujiwara: “Quasi-single mode random laser”, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, Jeju, Korea (2013-06-26)

K. Sasaki : “Photpn Localization with Plasmonic WGM Cavities”, The Third International Workshop on Microcavities and Their Applications, Beijing, China (2013-05-28)

K. Sasaki : “ Nanoscale Interference Patterns of Gap-Mode Multipolar Plasmonic Fields ” , 1st Forum on Environmental Nanotechnology, Harbin, China (2012-08-1)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称:ランダムレーザー素子及びその製造方法

発明者:藤原 英樹、笹木 敬司、辻 剛志、

越崎 直人、石川 善恵

権利者:藤原 英樹

種類:特許

番号:特願 2012-183134

出願年月日：2012年08月22日  
国内外の別：国内

取得状況(計 1 件)

名称：ランダムレーザー素子及びその製造方法

発明者：藤原 英樹、笹木 敬司、辻 剛志、  
越崎 直人、石川 善恵

権利者：藤原 英樹

種類：特許

番号：特開 2014-041902

出願年月日：2012年08月22日

取得年月日：2014年03月06日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://optsys.es.hokudai.ac.jp/~optsys/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

笹木 敬司 (SASAKI KEIJI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号:00183822

### (2) 連携研究者

藤原 英樹 (FUJIWARA HIDEKI)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号:10374670

### (3) 連携研究者

田中 嘉人 (TANAKA YOSHITO)

北海道大学・電子科学研究所・博士研究員

研究者番号:50533733