

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760038

研究課題名(和文) 近接場光励起領域近傍の空間分解分光イメージング

研究課題名(英文) Spatially resolved and spectroscopic imaging for regions around a near-field optical excitation site

研究代表者

成島 哲也 (NARUSHIMA, Tetsuya)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50447314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：これまで波長の大きさに制限されてきた光学測定 of 空間分解能は、近接場光の利用により、飛躍的に向上した。通常、この近接場光による測定では、近接場光照明領域だけでなく、その影響が到達する領域全体からの総和的な光学応答情報を検出する。本研究では、この総和的に得られる光学応答情報を、近接場光でさらに空間的に分解・検出した。これにより、照明領域とその近傍に及ぶ光励起に対する応答の流れが可視化された。本研究により得られた知見をもとに、電子回路中の電子のように、光の流れを自在に操る新しい手法の創出を目指す。

研究成果の概要(英文)：Spatial resolution of optical microscope has been greatly improved by the use of near-field. However, usual near-field microscopes detect optical responses from regions around a near-field optical excitation site as well as the site itself. In this study, an experimental method of spatially resolved and spectroscopic imaging for regions around a near-field optical excitation site. This method enables us to investigate flow of optical responses from the optical excitation sites, which will provide useful information toward optoelectronics.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) 微細構造や分子系の光学応答を微視的な空間スケールで直接観察することは、その起源や機構を解明するために非常に有益であり、多くの研究者により積極的に取り組まれている。現在、既存の通常の光学顕微鏡の枠を超えて、共焦点レーザー顕微鏡、二光子励起顕微鏡や走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM)などが開発され活用されている。その中でもより高い空間分解能を有する SNOM の場合には、一般に、プローブ先端に発生させた 10 ~ 100nm 程度の近接場光を試料に照射し、その相互作用の結果現れる遠隔場(ファーフールド)散乱・発光を検出する(「近接場光照明 - 遠隔場光検出」、図 1)。この遠隔場散乱・発光には、近接場光が直接照射された領域に加え、その影響が到達する近傍領域からの寄与(情報)も含まれる。もし近接場光照明と空間的に独立した場所で検出を行うことができれば、この照射領域周辺を空間的に分解した光学応答の情報が得られ、より微視的な空間スケールにおける光励起の伝搬・緩和、異方性の問題を直接議論することができるようになる。それには、検出も近接場光照明(励起)とは空間的に独立した近接場光で行うことが必要である(「近接場光照明 - 近接場光検出」、図 2)。

(2) これまでに「近接場光照明 - 近接場光検出」としては、近接場光の照明と検出を同一のプローブによって行う局所照明・集光モードの開口型 SNOM 測定が試みられている[1]。この場合、照明と検出は同じ場所であった。また、この近接場光照明と検出を空間的に独立した場所で行うものとしては、近接場光照明用と検出用プローブの 2 本を用いた二探針 SNOM が提案されている[2]がプローブ同士を接近させた際に物理的に衝突してしまうため、特に近接場光照射領域内部の空間情

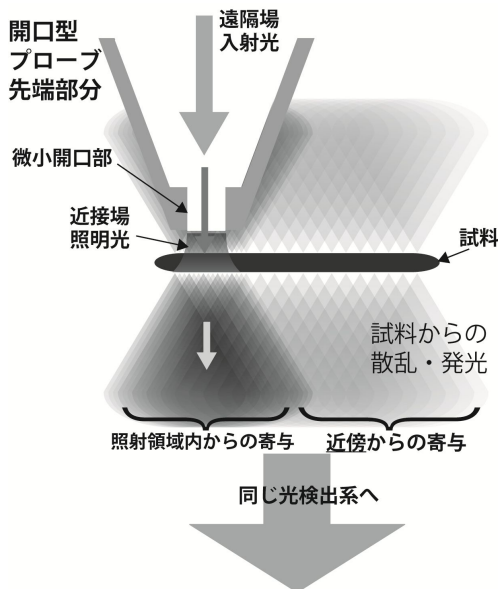


図 1 通常の近接場光学測定 (遠隔場光を検出)

報を得る目的に使用することは難しい。

【参考文献】

[1]N. Hosaka and T. Saiki, " Near-field fluorescence imaging of single molecules with a resolution in the range of 10 nm " J. Microscopy, 202, 362 (2001). [2]例えば、T. Shigehuji et al., デュアルプローブ近接場光学顕微鏡 " 電子情報通信学会技術研究報告. OME, 有機エレクトロニクス, 80, 13 (1996)や Nanonics 社製 MultiView 4000 等。

2. 研究の目的

(1) これまで波長の大きさに制限されてきた光学測定の空間分解能は、近接場光の利用により、飛躍的に向上した。通常、この近接場光による測定では、近接場光照明領域だけでなく、その影響が到達する領域全体からの総和的な光学応答情報を検出する。本研究では、この総和的に得られる光学応答情報を、近接場光でさらに空間的に分解・検出し、光励起点からの関数として表現する。これにより、照明領域とその近傍に及ぶ微視的な光励起に対する応答の流れが可視化され、伝搬・緩和過程、異方性等の問題を直接的に議論することが可能となる。さらには、これらの知見をもとに、電子回路中の電子のように、光の流れを自在に操る新しい手法の創出を目指す。そのため、本研究提案では、検出側も高い空間分解能を実現しつつ、近接場光による光励起の伝搬・緩和の様子を始点と終点を独立して観察するための方法を提案する。

3. 研究の方法

(1) 「近接場光照明 - 近接場光検出」の方法を用いて近接場光照明領域近傍の局所光学応答の空間的な情報を二次元空間で可視化するため、近接場光発生用開口テンプレート基板と検出用近接場光プローブを利用する(図 2)。近接場光発生用開口テンプレート基板(以後、開口テンプレート)は、透明な基板表面上の金属薄膜に微小な開口を形成し

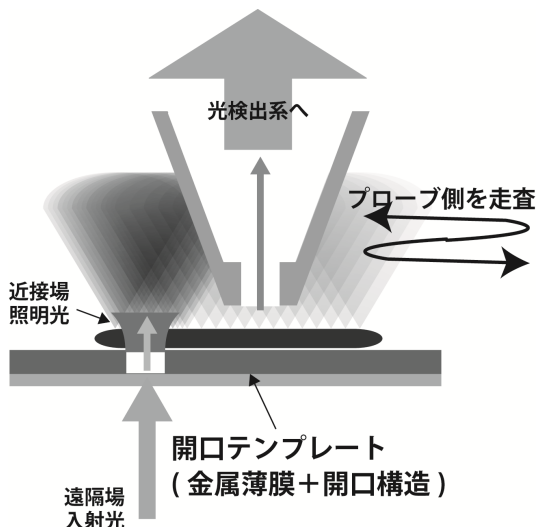


図 2 近接場光照明(励起)と空間的に独立した場所での近接場光検出

たもので、基板表面上に近接場光を発生させるのに利用する。この開口テンプレートのウラ面に光を集光させることにより、オモテ面の微小開口から浸み出た光（近接場光）を発生させ、それを試料の一部分に局所的に照射する。

この試料からの光学応答を検出するための検出用近接場光プローブ（以後、検出プローブ）には、先端に微小な開口を有したプローブ（先鋭化光ファイバプローブや開口型カンチレバークプローブ）を用いる。これを光照射（励起）した場所と空間的に独立して走査することにより試料周辺の任意の位置からの光学応答情報を高い分解能で得られる。まずは、このプローブ走査型の近接場光学顕微鏡を開発する。検出プローブとしては既存の自作品と市販品を目的に合わせて選択して利用する。

「近接場光照明 - 近接場光検出」の方法をテストするために、まずは、開口テンプレート基板の開口部により発生する近接場分布の観察を行う。次に、開口テンプレート基板に試料を展開しその一部に近接場光を照射し、実際の近接場光励起領域周辺の光学応答の空間分解イメージングを行う。テストのための試料としては、金属ナノ微粒子の凝集構造を利用した。

(2) 実験的な知見を解釈するための、電磁場シミュレーションを行った。一例としてテスト測定で利用した金属微小球のモデル系において、系全体を光励起した場合と局所的に励起した場合の違いや、局所励起に対する構造サイズの依存性などを調べた。

(3) 当初の研究計画では想定していなかったが、光励起の流れを研究するためのもうひとつのアプローチとして、ナノ構造体の形状が誘起する光学活性に関する研究を行った。鏡像対称性を有しないキラル分子は、旋光性や円二色性といった光学活性を示すが、近年、 π 型などに代表されるキラルな形状を有したナノ構造体においても光学活性の発現が報告されている。我々は、アキラルな（キラルでない）形状を有する C 型のナノ構造体 2 つを段階的に接近させることにより、キラルな形状を有する S 型のナノ構造体を作成し、その構造遷移の過程において、二つの C 型ナノ構造体同士がキラルな相互作用を行い、系として光学活性を獲得するプロセスを追跡する研究を行った。

4. 研究成果

(1) 「近接場光照明 - 近接場光検出」の方法を用いて近接場光照明領域近傍の局所光学応答の空間的な情報を二次元空間で可視化するため、図 3 に示すようなプローブ走査型の SNOM システムを構築した。また、作成した開口テンプレート基板を SNOM により観察した結果を図 4 に示す。この結果から、



図 3 「近接場光照明-近接場光検出」のための検出プローブ走査システム

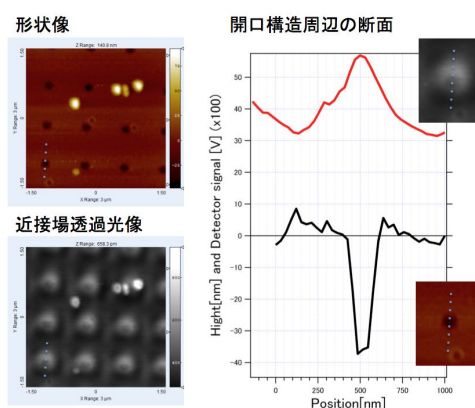


図 4 開口テンプレート基板とそれによる近接場透過光イメージ

開口部に局所的な近接場光が発生できていることが分かる。次に、この近接場光を光源にして、この開口テンプレート基板に実際に試料を展開し、この近接場光源から周辺に光電場が伝搬する様子の観察を行った。その一例として、開口周辺に凝集させた金属ナノ微粒子を試料とした検察結果を示す（図 5）。その結果、近接場励起点を中心に光学応答が 1 ミクロン程度の距離を伝搬している様子が確認できた。

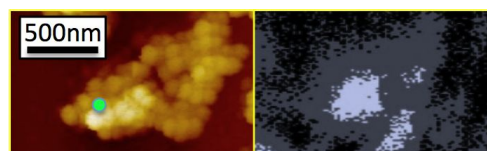


図 5 金属ナノ微粒子凝集体における光学応答伝搬の観察例（緑の点が近接場光源（開口）の位置に相当する）

(2) 図 6 に、金属ナノ微小球 7 個を直鎖状に配列した場合の、電磁場シミュレーションによる光電場強度の計算結果を示す。まず、全体を光励起した場合に相当する図 6(a) では、微小球間のギャップ部において、光電場の集積が観察された。また、その強度はいずれのギャップにおいても、同等の強度を示した。

これに対し、開口構造を用いて直鎖状配列構造の中心を局所的に光励起した場合(図 6(b), 近接場光照明に相当)は、その励起位置を中心に左右対称に光電場減衰する様子が観察された。さらに、この構造の端を励起した場合(図 6(c)), 光励起位置から離れるに従い電場強度は減衰したが、最も離れた6個目と7

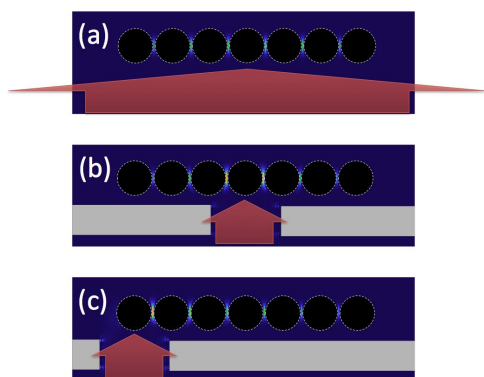


図6 金属ナノ微粒子の一次元鎖構造における照射エリアによる光電場分布 (a)全体を励起した場合,(b)局所的に中心付近を励起した場合,(c)局所的に端を励起した場合。

個目のギャップにおいても光電場が伝搬していることが確認できた。実験により得られた結果を解釈するために、構造のパラメータ(粒子の個数,ギャップ間距離,試料サイズや配列構造など)を系統的に変化させ、現在も詳細についての検討を進めている。

(3) キラルなナノ構造体が発生する光学活性において、アキラルなナノ構造ユニットがどのように光電場の相互作用を行い、径全体の構造のキラルリティを認識しているかについて調べた。その結果、2つのアキラルな部分構造(C型)間の距離が、数百nm程度の長距離からキラルな相互作用を行い、光学活性を発現していく様子を実験的に明らかにした。すなわち、ナノ構造の形状が誘起する光学活性では、キラルなナノ構造形状の内部における電磁氣的相互作用が長距離に渡り伝搬し発現すると考えられる。この研究結果に関しては、現在、論文投稿中である。本結果は、当初の計画にはなかったアプローチではあるが、別の視点から「光励起による応答の流れ」を実証したものと言える。

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)

成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳 “2次元金属ナノ構造体が見せる強い局所光学活性: 近接場円二色性イメージング” 表面科学, 第35巻6号(2014). (掲載決定, (頁数未定))

<http://www.sssj.org/jsssj/index.htm> (査読あり)

T. Narushima and H. Okamoto, “Strong Nanoscale Optical Activity Localized in Two-Dimensional Chiral Metal Nanostructures”, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 23964-23969 (2013).

DOI:10.1021/jp409072h (査読あり)

T. Narushima and H. Okamoto, “Circular Dichroism Nano-Imaging of Two-Dimensional Metal Nanostructures”, *Phys. Chem. Chem. Phys. (communication)*, **15**, 13805-13809 (2013).

DOI: 10.1039/C3CP50854D (査読あり)

[学会発表](計20件)

成島哲也, “実験と電磁場シミュレーションの併用による金属ナノ構造体の光学活性現象の解明”, RSoft 特別セミナー2014 (2014年6月10日, アキバプラザ, Japan)

成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, “2次元不斉ナノ構造形成に伴う光学活性獲得のナノスケール観察” 第61回応用物理学関係連合講演会(青山学院大学相模原キャンパス 2014年3月17日~20日)

成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, “キラルな金属ナノ構造が見せる巨視および微視的な光学活性” 第7回分子科学討論会(2013年9月24日~27日 京都テルサ)

成島哲也, “キラルな2次元金属ナノ構造に発現するナノ空間の強い光学活性”, 第3回光科学異分野横断萌芽研究会(強羅静雲荘 2013年8月8日~10日)

成島哲也, “近接場光学顕微鏡によるナノスケール円偏光二色性イメージング”, 日本分光学会中部支部講演会(2013年3月21日, 分子科学研究所, Japan)

成島哲也, 岡本裕巳, “キラルなナノ構造体の局所光学活性 近接場ナノイメージング” 日本分光学会北海道支部シンポジウム(2013年3月1日, 北海道大学, Japan)

成島哲也, 岡本裕巳, “2次元金属ナノ構造体のキラルリティの局所観察”, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2012 タワーホール船堀 2012年10月23日~25日

Takao Ochiai, Tetsuya Narushima, Katsuhiro Isozaki, Hiromi Okamoto, Kazushi Miki, “Near-field multi-photon induced photoluminescence imaging of Au nanoparticle-array with well-regulated gap”, IUMRS-ICEM2012, (Sep. 23-28, 2012, Yokohama, Japan).

T. Narushima, and Hiromi Okamoto, “Nanoscale Circular Dichroism of 2D Chiral Nanostructures”, JSAP-OSA Joint Symposia (73rd JSAP Autumn

Meeting, 2012) (Sep. 11-14, 2012, Matsuyama, Japan)

T. Narushima, and Hiromi Okamoto, " Direct Imaging of Nanoscale Circular Dichroism ", The international conference on Near-field optics, Nanophotonics and related techniques (NF012), (Sep. 2-6, 2012, San Sebastian, Spain)

Tetsuya Narushima, Hiromi Okamoto, " Near-field Circular Dichroism Imaging for Nanostructures ", Yamada Conference LXVI ,(June 2nd-6th, 2012, Tokyo, Japan)

成島哲也、岡本裕巳、 “ ナノスケール円偏光二色性イメージング装置の開発 ” 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学 2012 年 3 月 17 日)

落合隆夫, 成島哲也, 磯崎勝弘, 岡本裕巳, 三木一司, ギャップ間隔を規定した金ナノ粒子集合体の多光子励起発光, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学 2012 年 3 月 16 日)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

成島哲也 (NARUSHIMA, Tetsuya)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号 : 50447314