

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350014

研究課題名(和文) ナノ粒子集合体の光励起状態の可視化と制御

研究課題名(英文) Spatio-temporal control of photo-excited states in nanoparticle assemblies

研究代表者

井村 考平 (Immure, Kohei)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80342632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：物質機能の制御は、エネルギーの効率的利用につながる極めて重要な課題である。本研究では、動的なナノイメージング手法を開発しこれと励起光パルスの時間調整法とを組み合わせ、ナノ粒子集合体に誘起される光励起状態の動的空間特性の制御法を構築することを目標とした。世界最高性能のイメージング装置を開発しこれを用いて金ナノ構造の励起状態の空間特性が超高速時間変化すること、その制御が可能であることを明らかにした。これは、物質の機能を動的に制御できることを示す。本手法は、多様な物質系への適用を可能とする汎用性の高いものである。今後ナノ物質の材料開発や機能制御など、周辺分野において大きな波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：Optical control of material functions is important for efficient energy use. In this project, we proposed to establish novel excitation schemes to control functions of nanomaterials. For this purpose, we developed an ultrafast nano-imaging method by combining ultrafast spectroscopy with a near-field optical microscope. By using this method, we visualized spatio-temporal dynamics of elementary excitations in gold nanostructures and found that spatial features of the excited states undergo ultrafast periodic oscillations. We also examined optical properties of gold nanoparticle assemblies, and found that unique optical properties are induced due to plasmon-plasmon interactions. The results indicate that optical properties of gold nanoparticle assembly can be controlled by the phase-modulation of excitation pulse and tuning of plasmon-plasmon interactions. The methods above can be extended to various nanosystems, and open up new route for optical control of material functions.

研究分野：物理化学

キーワード：光励起状態 ナノ粒子 時空間制御 波動関数

1. 研究開始当初の背景

ナノ微粒子の光学特性は、その光励起状態の動的空間特性と深い関係がある。我々は、近接場光学顕微鏡を用いて、貴金属ナノ粒子に励起されるプラズモンの波動関数を可視化し、その基礎的性質を究明してきた。例えば、金ナノロッドを用いた研究から、ロッド長軸方向に周期的に振動する特徴的な空間構造を可視化し、これがロッド長軸方向に分極するプラズモン波動関数に帰属されることを明らかにした。また、金ナノ粒子二量体を用いた研究から、金ナノ粒子二量体において励起されるプラズモンは、二量体中のナノ粒子に励起される単量体プラズモン二つが相互作用するために、単量体とは異なる性質を示すことを明らかにした。二量体プラズモンの共鳴エネルギーは、二つの単量体プラズモンが同位相で相互作用するとき単量体の共鳴エネルギーと比べて低下する。一方、逆位相で相互作用するとき、共鳴エネルギーは増加する。これらプラズモン共鳴エネルギーの粒子間距離依存性は、二原子分子におけるポテンシャルエネルギーの核間距離依存性と類似している。単量体に励起されるプラズモンを原子軌道に見立てると、二量体に励起される二つのプラズモンは、二原子分子の結合性軌道、反結合性軌道に対応する。以上の研究成果は、プラズモンと分子の特性に類似性があることを示す。我々は、プラズモンと分子とのアナロジーに注目し、ナノ粒子集合体の光励起状態の理解から分子の波動関数につながる研究が可能であると考えに至った。ナノ粒子集合体では、集合体中のナノ粒子に励起されるプラズモンが互いに相互作用し、多数の共鳴状態が誘起される。これらの共鳴状態は、エネルギー的に隣接しており、広帯域なコヒーレント光励起により同時に励起することができる。本研究では、ナノイメージング手法と励起光パルスの時間特性の調整法とを組み合わせ、ナノ粒子単体ならびに集合体に誘起される光励起状態の空間と時間特性を自在に制御する方法論を構築することを着想した。

2. 研究の目的

本研究課題では、ナノ粒子集合体における光励起状態の可視化とその制御を実現し、その方法論をさらに多様な系に適用可能な手法へと発展させることを目標とした。具体的な研究項目とそれらの目的を以下の通り設定した。

(1) ナノ粒子集合体における光励起状態の可視化：分子の構造と同じ骨格をもつナノ粒子集合体、異なる骨格をもつナノ粒子集合体を作製し、そこに誘起される光励起状態を可視化する。そして構成粒子サイズ、形状、微粒間隔、さらに入射偏光を制御し、多様なナノ粒子集合体に誘起される励起状態と分子軌道との相関を解明することを目的とした。

(2) パルス波形制御による動的制御：ナノ

粒子二量体では、結合性と反結合性プラズモンの共鳴エネルギー差は、粒子間距離に依存して変化する。粒子間距離を調節すれば、超短光パルスにより、二つのモードを同時に励起することができる。光の波長成分ごとに位相や振幅を調整可能な波形整形技術により、二つのモードを励起するタイミングを精密に調節できる。これにより、多様な重ね合わせ状態（光励起状態）を創り出すことができる。ナノ粒子集合体に誘起される光励起状態の空間構造の動的制御に取り組み、その基礎的知見の蓄積と方法論の確立を目的とした。

以上の研究により、波動関数の時空間制御法を確立することを最終目標とした。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するためには、ナノ粒子の配列制御と光励起状態可視化法の構築が不可欠であり、まずこれらの方法論を完成させることとした。ナノ粒子の配列は、自己集合化ならびに電子線描画・リフトオフにより、制御を実現することとした。次に、近接場光学顕微鏡と超短パルスレーザー光源（スペクトル範囲 650 nm - 1100 nm, パルス幅 10-20 fs）とを組み合わせ、時間分解近接場光学顕微分光装置を完成し、これを用いて励起状態の可視化法を構築することとした。さらに、これを基礎として励起状態の制御を試行することとした。

数十 nm 程度の大きさのナノ粒子を一次元、二次元に規則的に配列させた集合構造体を研究対象とし、まずこれらの構造体に誘起される光励起状態の空間特性の可視化計測を行った。可視化には、近接場光学顕微鏡の照射モードを主に利用した。照射モードでは、ナノメートルサイズの開口をもつプローブ開口に発生した近接場光により試料を局所的に照射し、試料を透過した光または発光を対物レンズで集光検出する。通常、分子を光励起する場合、光の波長は分子の空間スケールと比べて十分大きいので、分子は平面的な光電場を感じ、それにより励起される。一方、局所励起では、物質内部の位置を選択して励起することができ、平面波の励起とは異なる新しい光励起状態の生成が期待される。ナノ粒子集合体の構成粒子数が増えると、粒子（プラズモン）間の相互作用のために、多数の共鳴モードが出現する。これらの共鳴モードは、すべてが光学許容モードでなく幾つかは光学禁制モードである。局所励起では、これらのすべてのモードの励起が可能である。可視化された光励起状態の理解には、電磁気学シミュレーション結果との比較が不可欠である。単一のナノ粒子では、高性能パソコンによりこれが可能である。一方、集合構造では粒子数に比例して行列サイズが大きくなるため、計算に膨大な時間を要する。また、粒子間の相互作用の取り扱いが非常に複雑となるため、専門家による支援が必要である。本研究では、当該分野の専門家である大阪府

立大学の飯田琢也准教授と共同研究を行い、二次元ナノ粒子集合体の光学特性の究明を行うこととした。

凹凸金属薄膜の光学特性は、金属薄膜上のナノ粒子の光学特性と比較的似た性質を示す。この系では、粒子に励起されるプラズモンと薄膜に励起されるプラズモンが相互作用した複数のモードが励起される。また、金ナノロッドにおいてもアスペクト比が6以上となると可視域に複数のプラズモン共鳴モードが現れる。したがって、凹凸金属薄膜や高アスペクト金ナノロッドでは、励起光パルスバンド幅内に複数の共鳴を示す。光パルス照射により誘起される光励起状態は、これらのモードの重ね合わせ状態である。励起パルスの時間特性(波形)を変化させることで、モード間の相対位相を変化させることができる。本研究では、プラズモンの動的空間構造の可視化とその制御を実現することを計画した。光励起状態の動的空間構造の可視化には、二光子発光のフリンジ分解時間相関波形計測を利用することを計画した。

4. 研究成果

ナノ粒子集合体の配列制御法として、電子線描画法と自己組織化を用いた。前者の方法では、金ナノ円板が正方形に配列する集合体を作製し、集合体の散乱分光測定、近接場透過測定を行なった。配列構造の散乱スペクトルには複数のプラズモン共鳴が存在することが明らかとなった。これらの共鳴構造は、電磁気学計算の結果と一致することからプラズモン間の相互作用に起因する共鳴モードに帰属される。同一の集合体において近接場消衰スペクトル測定を行った結果、近接場スペクトルは非常に複雑な波形を示すことが明らかとなった。散乱スペクトル(ファーフィールド)波形と近接場スペクトル波形との比較から、近接場スペクトルは、ファーフィールドスペクトルの微分波形と概ね一致することが明らかとなった。さらに、配列において観測される近接場透過像は、観測波長また偏光方向により顕著に変化することが明らかとなった。これらの結果も粒子に励起されるプラズモン間の相互作用を示唆する。

後者の自己集合では、ポリスチレン球と金ナノ粒子の2ステップ自己組織化法の開発に取り組んだ。ポリスチレン球は、自己組織化により六回対称性をもつ構造となる。この構造に高分子膜をスピコートしこれをテンプレートとして、金ナノ粒子の配列構造を作製した。この集合体は、下地のポリスチレンフォトニック結晶と相互作用する。この効果を抑制するため、テンプレートを取り除く方法を考案し、最終的に金ナノ粒子のみの配列構造を作製した。この試料の散乱スペクトルには、可視から近赤外域に複数の共鳴構造を示

すことが明らかとなった。電磁気学解析と散乱スペクトルの粒径依存性などから、波長680 nmと780 nmの共鳴ピークをそれぞれ金ナノ粒子3量体と3量体ペアのプラズモン共鳴に帰属した(発表論文③)。

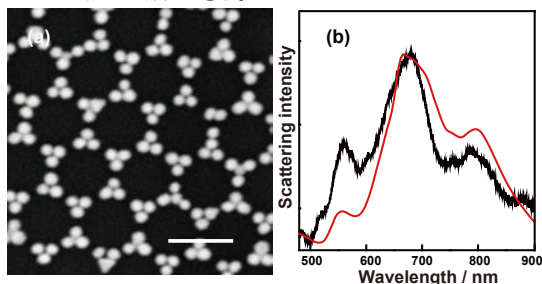


図 1. 金ナノ粒子配列体の (a) 走査電子顕微鏡像と (b) 散乱スペクトル. スケールバー: 500 nm. 赤線: 電磁場シミュレーション.

ナノ粒子集合体の光励起状態に関する研究を行い、粒子集合体に特異な光増強場が誘起されることが明らかとなった。また、集合体において観測される増強度は、二量体がもっとも大きく構成粒子数が増えるにしたがって徐々に小さくなることが明らかとなった。これらの振る舞いは、原子クラスターにおいて原子数が増えるにしたがい励起状態のエネルギーが安定化すると類似している。つまりナノ粒子集合体に誘起される光励起状態の可視化が分子の光励起状態の特性理解につながることを示す。

光励起状態の可視化には、高空間分解能を実現する近接場光学顕微鏡が不可欠である。この装置において、ナノ物質の非線形光学過程を効率的に励起するためには、近接場光の短パルス化が不可欠である。そのためには、近接場光学顕微鏡を構成する光ファイバーなどの光学部品で光パルスが伝播する際に生じるパルス幅の広がり(群速度分散)をあらかじめ補償する必要がある。この目的を達成するために、まずプリズム対およびチャープミラーを用いた。前者は主に二次の分散補償に、後者は三次の分散補償に用いた。光励起状態の動的制御の鍵となる波形整形装置は、空間位相変調器と回折格子とミラー対を基礎とした4f光学系を組み合わせで完成した。超短パルス光は、スペクトル幅が広いいため、回折格子により、波長成分ごとに空間的に分離し、次に波長成分ごとに空間選択的に液晶素子(位相)を調節して光パルスの時間特性を変化させた。プリズム対およびチャープミラーの分散補償素子では、完全に分散の補償ができなことが明らかとなり、波形整形装置を用いた高精度に分散補償を行い、近接場光パルスの最適化を行った。これにより、空間分解能数十 nm、時間分解能 20 fs を同時に実現する超高時間分解近接場顕微分光装置を完成することに成功した(発表論文④)。

表面に凹凸のある金薄膜試料を作製し、表面に誘起される光電場の時空間分布の可視

化に取り組んだ。試料からの二光子発光と第二高調波発生と同時にイメージングから、プラズモン励起状態の空間伝播に起因するイメージの可視化に成功した。さらに、金からの二光子発光のフリンジ分解時間相関波形計測を利用して、高精度にプラズモンの位相緩和時間の空間分布を可視化する手法を考案した(発表論文⑨)。この手法では、一光子がプラズモンに共鳴するため、相関波形にプラズモンの応答関数が叩き込まれる。したがって、波形のフーリエ解析から、プラズモンの位相緩和時間の決定が可能である。凹凸金薄膜に対してこの方法を適用し位相緩和時間を得た。この結果は、透過(周波数領域)測定から得られるデータと定性的に一致することが明らかとなった(発表論文④)。近接場の透過測定では、トポグラフィに起因するアーティファクトが発生することから、時間領域の測定手法が特に有効である。次に、光電場の時空間制御に取り組み、励起光パルスの波形整形(位相変調)により、光電場の空間構造が大きく変化する場合があることを見いだした(発表論文⑨)。この結果は、波形整形により励起状態の動的制御が可能であることを強く示唆する。

測定系の改良により時間分解分光手法の高度化に取り組み、測定時間の大幅な短縮を実現した。これによりプラズモンの動的空間構造、つまり位相緩和の時空間マッピングの測定が可能となった(発表論文②④)。複数の単一金ナノロッドを対象とした研究から、単一モードの励起ではロッドの内部の位置に依存せず位相緩和時間が変化しないこと、位相緩和時間とロッドの体積に相関があることを明らかにした。次に、複数モードの励起について研究し、可視化される空間構造が時間とともに変化することが明らかとなった。観測される空間特性の変化は、励起されるモード間の干渉として説明できることが明らかとなった(発表論文④)。この結果は、励起光パルスの時間特性を変化させることで光励起状態の空間特性を制御できること、つまり時空間コヒーレント制御が実現可能であることを示す。

光励起状態の波動関数を時間と空間の両軸で制御すると、多様な特性を誘起すること

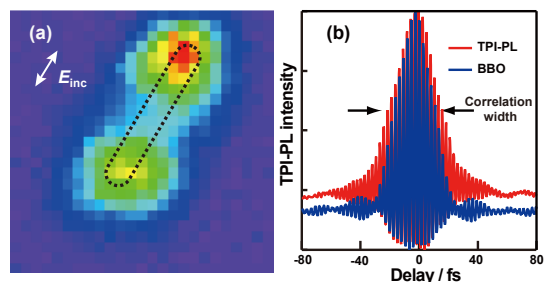


図2. (a) 金ナノロッド ($40 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}^{\dagger}$) の近接場二光子励起像. 破線: ロッド概形. イメージサイズ: $600 \times 600 \text{ nm}$. (b) ロッド (TPI-PL) および非線形光学結晶 (BBO) において測定したフリンジ分解自己相関波形.

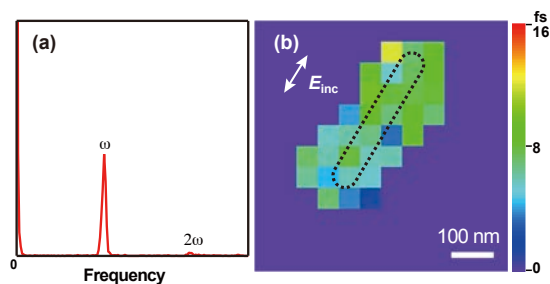


図3. (a) 図2bのフーリエ変換周波数スペクトル, (b) 金ナノロッド ($40 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}^{\dagger}$) 上で測定した相関波形から求めたプラズモン位相緩和時間の空間分布.

ができる。単一ナノ粒子を対象とした研究から、光励起状態ならびにプラズモンの動的空間構造の可視化と制御が実現した。また、ナノ粒子集合体を対象とした研究から、プラズモン間相互作用に起因する特異な光学特性と、分子類似の特性が観測されることが明らかとなった。光励起状態の制御原理は、将来分子系への適用が可能な汎用性の高いものである。今後、ナノ物質の材料開発や機能制御など、基礎および応用研究の両面で大きな波及効果が期待される。

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13件)

- ① K. Imaeda, K. Imura, “Dye-assisted visualization of plasmon modes excited in single gold nanoplates”, *Chem. Phys. Lett.* **646**, 179-184 (2016). **Editor’s Choice** (査読あり)
- ② Y. Nishiyama, K. Imura, H. Okamoto, “Observation of plasmon wave packet motions via femtosecond time-resolved near-field imaging techniques”, *Nano Lett.* **15**, 7657-7665 (2015). (査読あり)
- ③ T. Uchida, Y. Ichikawa, K. Imura, “Optical Properties and Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Hexagonally Arranged Gold Nanoparticle Trimer”, *Chem. Phys. Lett.* **638**, 253-257 (2015). **Editor’s Choice** (査読あり)
- ④ Y. Nishiyama, K. Imaeda, K. Imura, H. Okamoto, “Plasmon dephasing in single gold nanorods observed by ultrafast time-resolved near-field optical microscopy”, *J. Phys. Chem. C* **119**, 16245-16222 (2015). (査読あり)
- ⑤ H. Okamoto, T. Narushima, Y. Nishiyama and K. Imura, “Local optical responses of plasmon resonances visualised by near-field optical imaging”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6192-6206 (2015). (査読あり)
- ⑥ M. Hossain, M. Kitajima, K. Imura, H. Okamoto, “A Topography-Metrology Correlation in Nanoscale Probed by

- Near-Field Scanning Optical Microscopy”, *Plasmonics* **10**, 447-454 (2015). (査読あり)
- ⑦ M. Hossain, M. Kitajima, K. Imura, H. Okamoto, “Near-field scanning optical microscopy: Single channel imaging of selected gold nanoparticles through two photon induced photoluminescence”, *Advanced Materials Research* **938**, 118-122 (2014). (査読あり)
- ⑧ K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, D. McArthur, B. Hourahine, F. Papoff, “Plasmon modes in single gold nanodiscs”, *Opt. Express* **22**, 12189-12199 (2014). (査読あり)
- ⑨ K. Imaeda, K. Imura, “Optical control of plasmonic fields by phase-modulated pulse excitations”, *Opt. Express* **21**, 27481 (2013). (査読あり)
- ⑩ H. Okamoto, K. Imura, “Visualizing the Optical Field Structures in Metal Nanostructures”, *J. Phys. Chem. Lett* **4**, 2230-2241 (2013). (査読あり)
- ⑪ K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, “Optical Field Imaging of Elongated Rectangular Nanovoids in Gold Thin Film”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2449-2454 (2013). (査読あり)
- ⑫ T. Shimada, K. Imura, H. Okamoto, M. Kitajima, “Spatial distribution of enhanced optical fields in one-dimensional linear arrays of gold nanoparticles studied by scanning near-field optical microscopy”, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **15**, 4265 (2013). (査読あり)
- ⑬ S. Kim, K. Imura, M. Lee, T. Narushima, H. Okamoto, D. H. Jeong, “Strong Optical Coupling between Mutually Orthogonal Plasmon Oscillations in a Silver Nanosphere-Nanowire Joined System”, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **15**, 4154 (2013). (査読あり)
- [学会発表] (計 75 件)
- ① Kohei Imura, Keisuke Imaeda, Raman activity and dynamics of plasmons studied by ultrafast scanning near-field optical microscopy, Pacificchem 2015, 2015年12月20日, Hawaii convention center, Waikiki, USA. (招待講演)
- ② 井村考平, ナノ学会・部会合同シンポジウム, ナノ学会・部会合同シンポジウム, 2015年11月27日, 九州大学 西新プラザ, 福岡. (招待講演)
- ③ 井村考平, 近接場分光法によるプラズモンの研究, 分子科学シンポジウム, 2015年5月29日, 岡崎, 愛知. (招待講演)
- ④ Kohei Imura, “Spatio and temporal properties of plasmons revealed by advanced imaging techniques”, 日本化学会春季年会アジアシンポジウム, 2015年3月27日, 船橋, 千葉. (招待講演)

- ⑤ Kohei Imura, Spatio-temporal imaging of plasmonic optical fields by near-field optical microscopy, Belgium and Japan Joint Symposium on Nanoplasmonics and Nanoimaging Chemistry, 2014年10月10日, 札幌, 北海道. (招待講演)
- ⑥ Kohei Imura, Visualizing plasmons by near-field spectroscopy, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, JSAP-OSA Joint symposium, 2014年9月18日, 札幌, 北海道. (招待講演)
- ⑦ Kohei Imura, Spatio-temporal Imaging and Control of Plasmonic Optical Fields by an Aperture Near-field Optical Microscope, The Third International Conference on Frontiers of Plasmonics (FOP3), 2014年3月29日 Xiamen, China. (招待講演)
- ⑧ Kohei Imura, Near-field optical characterizations of plasmonic materials designed for surface enhanced Raman scattering, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 2013年8月29日, 神戸, 兵庫. (招待講演)
- ⑨ K. Imura, H. Okamoto, Visualization and optical control of localized plasmons by near-field optical microscopy, ICP2013 Pre-conference: Symposium on plasmon-based chemistry and physics, 2013年7月19日, Luiven, Belgium. (招待講演)

他招待講演 13 件, 一般講演 53 件

[図書] (計 2 件)

- ① Y. Nishiyama, T. Narushima, K. Imura, H. Okamoto, Ultrafast Phenomena XIX: Proceedings of the 19th International Conference, XIX 691-693 (3 pages) (2015).
- ② K. Imura, H. Okamoto, Handbook of Nano-Optics and Nanophotonics, Chp. 13. 527-562 (36 pages) (2013), Springer-Verlag.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.waseda.ac.jp/imura/publication.s.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井村考平 (IMURA, Kohei)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 80342632