

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600113

研究課題名(和文) 中赤外プラズモン増強場を用いた新規非線形光学の開拓

研究課題名(英文) Mid-infrared plasmonic field enhancement and its application to novel nonlinear optical phenomena

研究代表者

芦原 聡 (Ashihara, Satoshi)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：10302621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：中赤外超短パルスのプラズモニクナノ増強場の生成と、増強場を生かした非線形現象の制御を目的とした。具体的には、(1)金属界面の光電界電子放出と(2)振動分光の高感度化を達成した。金ナノアンテナに中赤外フェムト秒パルス照射したところ、増強場による光電界電子放出が起こった。これは、光電場による電子のトンネルイオン化であり、超短パルス電子源としての応用が期待される。また、放出電子数の励起光強度依存性から、近接場電場強度の非破壊測定に成功した。分子性薄膜試料を対象に透過配置での線形および非線形分光計測を行い、共鳴アンテナアレイにより信号強度が顕著に増大することを確認した。

研究成果の概要(英文)：The objectives of the project are to generate plasmonically enhanced local fields of mid-infrared ultrashort pulses and to demonstrate its application to enhanced nonlinear phenomena. With the antenna-enhanced near-fields, we achieved (1) the optical field emission from metal surface and (2) sensitive vibrational spectroscopy. When the resonant nanoantennas are illuminated by mid-infrared femtosecond pulses, electrons are emitted by the enhanced near field through the field emission mechanism. The optical field emission is promising as a mechanism for ultrashort electron source. From the excitation intensity dependence of the emitted electron yields, enhanced near-fields are evaluated quantitatively and non-invasively. Furthermore, the field enhancement significantly increased the sensitivity of the linear/non-linear vibrational spectroscopy on the molecular thin films.

研究分野：量子エレクトロニクス

キーワード：プラズモニクス 非線形光学 超短パルスレーザー

1. 研究開始当初の背景

超短パルスレーザーは、光を 10^{-12} 秒以下の時間に局在させる。表面プラズモンは、光をナノメートルオーダーの空間に局在させる。そのため、超短パルスレーザーで表面プラズモンを励起すれば、時間・空間の両面で局在した強い光の場が生成される。これは、非線形現象の誘起や時空間分解分光計測に有用な光の場として機能する。

2000 年以降、中心波長 800 ナノメートルのチタン・サファイアレーザーを用いて、超短パルスレーザーとプラズモニクスの融合がなされた。表面プラズモンのフェムト秒挙動の可視化、時間分解計測、超高速光電子放出などが実現された。

中赤外超短パルスは、振動分光と強電磁場現象に極めて有用な光であるため、プラズモニクスとの融合により、新しい価値をもつ振動分光法および強電磁場科学プラットフォームの創出が期待されるが、研究開始当初、中赤外超短パルスとプラズモニクスを融合しようとする研究はほとんど無かった。

2. 研究の目的

表面プラズモンを利用して、ナノ空間に局在した中赤外超短パルス増強場を生成する技術を確立すること。

中赤外フェムト秒パルスのナノ増強場を活かした非線形光学現象を発現させること。

3. 研究の方法

● 項目 1 金属ナノ構造の作製

中赤外域で局在型表面プラズモン共鳴（半波長ダイポールアンテナ共鳴）を示す金ナノロッド構造を ZnS 基板上に電子線リソグラフィおよびリフトオフにより作製する。

● 項目 2 中赤外光電界電子放出実験

金属ナノロッドに中赤外フェムト秒パルスを照射し、局在型表面プラズモンを共鳴励起する。ナノロッド先端に生成される増強場を利用して、金属電子のトンネル放出（光電場による電界放出）を実現する。励起波長や励起強度を変化させながら放出電子数および運動量スペクトルを測定する。

● 項目 3 共鳴アンテナアレイの設計

ナノアンテナを二次元的に規則正しく配列させると、個々のアンテナに励起される局在型表面プラズモンが互いに相互作用し、電場増強度が変化する。そこで、アンテナを配列させたアレイ構造の電場増強特性を電磁場解析により明らかにする。

● 項目 4 振動分光信号の増強

アンテナアレイを利用した振動分光計測を行う。アンテナアレイの上にスピコートにより生成した PMMA 膜を対象に、透過配置での線形・非線形分光計測を行う。

4. 研究成果

(1) アンテナ共鳴による光電界電子放出
金ナノロッドに中赤外フェムト秒パルスを照射し、表面プラズモンの共鳴励起により生成される増強場を利用して、光電界電子放出を実現した（図 1）。これは、光電場による金属電子の量子力学的トンネリングである（図 2）。大きな電場増強効果ゆえ、ピーク強度 1 GWcm^{-2} 程度で光電界電子放出を起こすことができた。

放出電子数の励起光強度依存性を図 3 に示す。その振る舞いは、多光子イオン化で予測されるものとは大きく異なり、むしろ、トンネルイオン化メカニズムで予測される Fowler-Nordheim 式でよくフィッティングできる。このことから、電子放出メカニズムはトンネルイオン化と結論づけられる。励起波長がプラズモン共鳴に近いほど低い光強度で電子放出が起こり、運動エネルギーのカットオフが増強場で計算したポンドロモティブエネルギーに対応することから、電子放出・加速がいずれもプラズモン増強場に支配されていると結論づけられる。

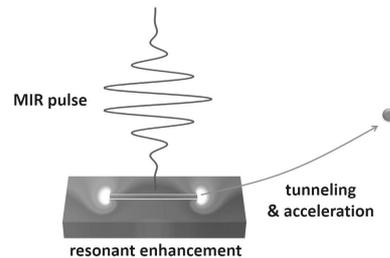


図 1 金ナノロッドのプラズモン共鳴励起を利用した光電界電子放出。

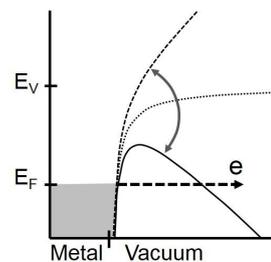


図 2 光電場による金属中伝導電子のトンネルイオン化

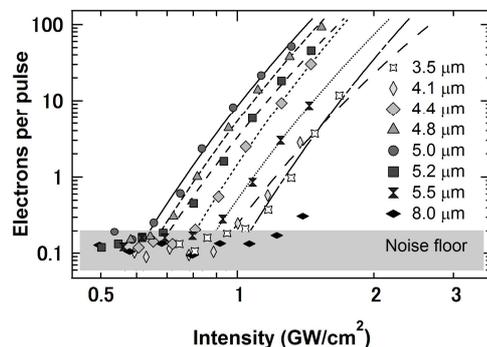


図 3 放出電子数の光強度依存性と Fowler-Nordheim 式フィッティング。

(2) プラズモン増強場の定量評価

上述した光電界電子放出実験を利用して、金ナノアンテナによる電場増強効果の定量評価を試みた。図3に示したデータのうち、ピーク強度 1.1 GWcm^{-2} での放出電子数を図4に示す。ナノアンテナの共鳴波長の近くで、電子放出数が鋭く増加していることがわかる。また、図3に示したデータへの Fowler-Nordheim 式フィッティングから、各励起波長における電場増強度を求めた。その結果を図4に示す。アンテナ共鳴波長で増強度1300倍と評価された。得られた電場増強度の励起波長依存性は数値シミュレーションによる電磁界解析の結果と極めて良い一致を示した。以上より、本研究では、近接場を乱すことなく電場強度を測定する手法を提示できたといえる。

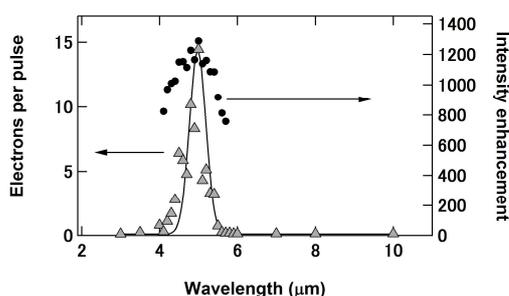


図4 ピーク強度 1.1 GWcm^{-2} での放出電子数の励起波長依存性 (●) と、Fowler-Nordheim 式によるフィッティングから得た増強度 (▲)。

(3) 共鳴アンテナアレイの電場増強特性

時間領域有限差分法による電磁場解析により、共鳴アンテナによって生成される増強場の時間・周波数応答特性を調べた。共鳴アンテナにより得られる電場増強度とその位相を図5に示す(孤立アンテナおよびアンテナアレイ)。

孤立アンテナの場合、増強度の周波数依存性は時間幅100フェムト秒の光パルスの帯域より広いことがわかる。時間幅100フェムト秒パルスに対する近接場応答を調べたところ、図6の上パネルに示す通り、波形の伸張や歪みのない理想的な電場増強が達成されることがわかった。中赤外の全域にわたり、電場振動が3サイクル以上の超短パルスであれば、理想的な増強ができる。

隣接するアンテナ同士が互いに強め合うような間隔で並んだアレイ構造の場合、増強度は2倍程度に大きくなるが、増強度スペクトルは狭くなる。時間幅100フェムト秒パルスに対する近接場応答を調べたところ、図6の下パネルに示す通り、若干の波形の伸張が見られた。中赤外の全域にわたり、電場振動が5サイクル以上の超短パルスであれば、理想的に増強することができる。

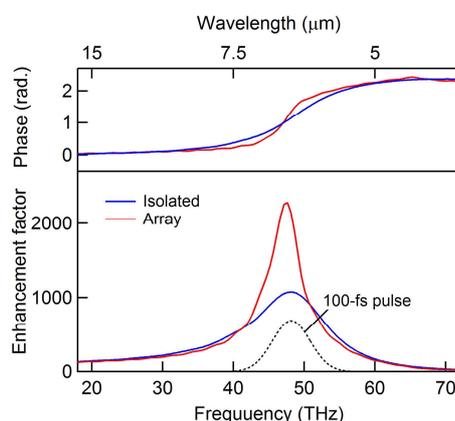


図5 共鳴アンテナ(孤立およびアレイ)により得られる電場増強度(下パネル)および位相(上パネル)。

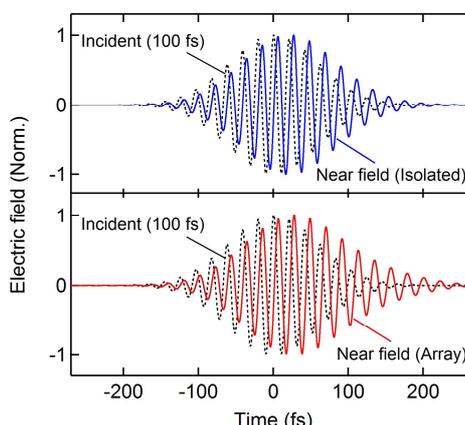


図6 共鳴アンテナによる増強場の時間波形(実線)と時間幅100フェムト秒の入射電場波形(点線):(上)孤立アンテナ(下)アンテナアレイ。

(4) アンテナアレイによる増強振動分光

金ナノロッドの二次元アレイ上に測定対象である分子性薄膜PMMAを塗布し、透過配置において分子振動の線形および非線形分光計測を行ったところ、信号強度の顕著な増大を確認した。ナノ空間での電場増強効果により、中赤外光と分子との相互作用が増大し、分光計測の高感度化が達成されたと考えられる。さらに理解を深め、性能を向上させるべく、研究を継続している。

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7件)

芦原聡, 草史野, “赤外プラズモニック増強場を用いた金属表面における電子放出の直接的操作” *OplusE* 第438号, pp. 432-437 (2016).

F. Kusa, K. E. Echternkamp, G. Herink, C. Ropers, S. Ashihara, “Photoelectron

Emission from Resonant Gold Nanorod Driven by Femtosecond Mid-infrared Pulses," AIP Advances Vol.5, 077138 (2015). DOI: 10.1063/1.4927151
J. Hamazaki, H. Mogi, N. Sekine, S. Ashihara, A. Kasamatsu, and I. Hosako, "Impact of Mode Filtering on the performance of Femtosecond Pulse Amplification in a Large Mode Area Fiber," IEICE Transactions. Vol.E98-C, No.9, pp.928-933, (2015). DOI: 10.1587/transele.E98.C.928
芦原聡, 草史野, "金属ナノ構造による中赤外域の電場増強効果" The Review of Laser Engineering, Vol.43, No.5, 309-313 (2015).
芦原聡, "中赤外フェムト秒パルスの波形整形と物質操作への応用" The Review of Laser Engineering, Vol.43, No.8, pp.533-537 (2015).
浜崎淳一, 茂木芳成, 関根徳彦, 芦原聡, 笠松章史, 寶迫巖, "前方励起ダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使った高出力フェムト秒パルス増幅器," 日本赤外線学会会誌, Vol.24, No.2 (2014).
F.Kusa and S.Ashihara, "Spectral Response of Localized Surface Plasmon in Resonance with Mid-Infrared Light," J. Appl. Phys. Vol.116, No.15, 153103 (2014).

[学会発表](計41件)

- 招待講演および国際学会発表
A. Takegami, F. Kusa, S. Ashihara, "Near-field enhancements of mid-infrared femtosecond pulses upon collective plasmon excitations in metal nanorod arrays" 3rd Optical Manipulation Conference in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2016.05.19).
(招待講演) S. Ashihara, "Mid-infrared ultrafast plasmonics and their applications to nonlinear optical phenomena" 10th Asia-Pacific Laser Symposium (APLS 2016) (Jeju, 2016.05.12).
(招待講演) 芦原聡, "中赤外フェムト秒パルスの電場増強とその非線形光学応用" 電気電子情報通信学会 超高速光エレクトロニクス研究会 第3回研究会(理化学研究所, 2016.4.26).
(招待講演) 芦原聡, 草史野, 竹上明伸, "中赤外超短パルス増強場による光電界電子放出" 第63回応用物理学会春季学術講演会 シンポジウム「テラヘルツ・赤外領域強電磁場による極限非線形現象の光科学と応用展望」19p-H135-4 (東京工業大学, 2015.03.19).
(招待講演) 芦原聡, "金属ナノ構造によ

る中赤外域の電場増強と光電界電子放出" プラズモニック化学研究会主催 第8回シンポジウム(東京秋葉原 首都大東京オフィス, 2015.11.20).
(招待講演) F. Kusa, A. Takegami, J. Tayama, S. Ashihara, "Mid-Infrared Plasmonics and the Applications to Nonlinear Optical Phenomena" International Symposium on Optical Memory 2015, Tu-F-01 (Toyama, 2015.10.06).
J. Tayama, N. Wakabayashi, S. Ashihara, "Controlling Single and Multi-Mode Vibrational Excitation by Shaped Mid Infrared Pulses" 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, (Sapporo, 2015.06.04).
(招待講演) S. Ashihara, "Optical field emission from resonant gold nanorods driven by mid-infrared pulses" 12th International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) (Tokyo, 2015.2.03).
(招待講演) 芦原聡, "中赤外超短パルス電場の共鳴増強と光電界電子放出" 日本光学会光波シンセシス研究グループ主催 第21回研究会(九州大学, 2014.12.25).
(招待講演) 芦原聡, "赤外パルス電磁場の共鳴増強と非線形光学応用" 一般社団法人電子情報通信学会 超高速エレクトロニクス第5回研究会(熱海, 2014.11.28).
J. Hamazaki, H. Mogi, N. Sekine, S. Ashihara, A. Kasamatsu and I. Hosako, "High-power Ultrashort Pulse Amplifier using Double-clad Yb-doped Fiber for High-power and High-efficient THz pulse generation" 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (Tucson, 2014.9.14-19).
J. Tayama, N. Wakabayashi, S. Ashihara, "Controlling Excitations of Coupled Vibrations by Shaped Mid-Infrared Pulses" International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), 11.Fri.A.5 (Naha, 2014.07.08).
F. Kusa, K. Echterkamp, G. Herink, C. Ropers, S. Ashihara, "Photoelectron Emission from Resonant Nanoantennas Driven by Femtosecond Mid-infrared Pulses" International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), 08.Tue.B.4 (Naha, 2014.07.08).
K. E. Echterkamp, F. Kusa, G. Herink, S. V. Yalunin, S. Ashihara, and C. Ropers, "Electron Tunneling and Acceleration at Gold Nanostructures Driven by Ultrashort Mid-Infrared Pulses," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2014, FM2J.7 (San

Jose, 2014.06.09).

S. Usui, F. Kusa, K. Kohmura, S. Ashihara, "Mid-IR imaging of the localized plasmonic mode by the scanning near-field optical microscopy" 1st Optical Manipulation Conference in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2014.04.25).

J. Hamazaki, H. Mogi, N. Sekine, S. Ashihara, I. Hosako, "Parabolic Pulse Amplification using Double-clad Yb-doped Fiber Toward High-power THz Generations" 3rd Advanced Laser & Photon Sources in OPTICS & PHOTONICS International Congress (2014.04.24).

➤ 国内会議発表(一般)

芦原聡, 草史野, 竹上明伸, "中赤外超短パルス増強場による光電界電子放出" 第63回応用物理学会春季学術講演会 シンポジウム「テラヘルツ・赤外領域強電磁場による極限非線形現象の光科学と応用展望」19p-H135-4 (東京工業大学, 2015.03.19).

草史野, 竹上明伸, 森近一貴, 田山純平, 芦原聡, "赤外共鳴ナノアンテナを利用した表面増強赤外非線形分光" 第63回応用物理学会春季学術講演会 20p-P3-8 (東京工業大学, 2015.03.20).

竹上明伸, 草史野, 芦原聡, "ナノロッドアレイによる赤外域での電場増強度と表面増強赤外吸収" 第63回応用物理学会春季学術講演会 20p-S622-13 (東京工業大学, 2015.03.20).

浜崎淳一, 茂木芳成, 関根徳彦, 芦原聡, 笠松章史, 寶迫巖, "Yb添加ファイバーを使った超短パルス増幅におけるポンプパワー依存性" レーザー学会第482回研究会「ファイバレーザー技術」P1 (名古屋大学, 2015.11.27).

②① 芦原聡, "赤外超短パルス電磁場の共鳴増強と光電子放出の観測"「新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開 III」研究会 (東北大学, 2015.10.16).

②② 草史野, 竹上明伸, 田山純平, 森近一貴, 芦原聡, "金ナノロッドアレイを利用した表面増強赤外非線形分光" 日本光学会年次学術講演会 0PJ2015, 29aC8 (筑波大学東京キャンパス, 2015.10.29).

②③ 竹上明伸, 草史野, 芦原聡, "表面増強赤外吸収分光に適した金ナノロッドアレイ構造の設計" 日本光学会年次学術講演会 0PJ2015, 29aC7 (筑波大学東京キャンパス, 2015.10.29).

②④ 田山純平, 芦原聡, "化学反応誘起を目指したニトロシル錯体 NO 伸縮振動の振動ラダークライミング" 第9回分子科学討論会, 4P024 (東京工業大学, 2015.09.19).

②⑤ 草史野, 竹上明伸, 田山純平, 芦原聡, "赤

外共鳴ナノアンテナを利用した表面増強赤外非線形分光" 第76回応用物理学学術講演会, 13a-2G-3 (名古屋国際会議場, 2015.09.13).

②⑥ 田山純平, 芦原聡, "波形整形中赤外パルスによる反応制御に向けた試み:K₂[RuCl₅(NO)]重水溶液のNO伸縮振動ラダークライミング" 第62回応用物理学会春季学術講演会 13p-A15-8 (東海大学, 2015.3.13).

②⑦ 若林直樹, 田山純平, 芦原聡, "波形整形中赤外パルスによる液相分子の2振動自由度コヒーレント制御" 第62回応用物理学会春季学術講演会 13p-A15-9 (東海大学, 2015.3.13).

②⑧ 山中紀幸, 芦原聡, "正常分散型モード同期 Yb ファイバーレーザーの開発とその動作解析" 第62回応用物理学会春季学術講演会 13a-P5-1 (東海大学, 2015.3.13).

②⑨ 草史野, エヒテルンカンプ カタリナ, ロパス クラウス, 芦原聡, "講演奨励賞受賞記念講演:金ナノロッドによる中赤外超短パルス電場の共鳴増強と光電界放出" 第62回応用物理学会春季学術講演会 11a-A12-1 (東海大学, 2015.3.11).

③⑩ 竹上明伸, 草史野, 生嶋健司, 芦原聡, "ナノロッドアレイによる赤外域での電場増強と表面増強赤外吸収" 第62回応用物理学会春季学術講演会 13p-P3-8 (東海大学, 2015.3.13).

③⑪ 萬大輔, 草史野, 田山純平, 西弘泰, 立間徹, 芦原聡, "近赤外域に共鳴をもつ金ナノロッドの合成とその非線形光学応答の評価" 第62回応用物理学会春季学術講演会 13p-P3-9 (東海大学, 2015.3.13).

③⑫ 芦原聡, "赤外時空間波形整形パルスによる極限励起と相制御"「先端物質科学と限界光駆動」研究会, P9 (京都大学吉田キャンパス, 2015.1.10-11).

③⑬ 草史野, エヒテンカンプ カタリナ, ロパス クラウス, 芦原聡, "中赤外域における金ナノロッドのプラズモン共鳴を利用した光電界電子放出" International Symposium on Optical Memory (ISOM) (東大生研, 2014.12.18).

③⑭ 竹上明伸, 草史野, 生嶋健司, 芦原聡, "表面増強赤外吸収のための最適な金属ナノ構造の探索" International Symposium on Optical Memory (ISOM) (東大生研, 2014.12.18).

③⑮ 草史野, カタリナ・エヒテンカンプ, クラウス・ロパス, 芦原聡, "中赤外超短パルスの共鳴増強を利用した光電界電子放出" 日本光学会年次学術講演会 0PJ2014, 7aB8 (筑波大学東京キャンパス, 2014.11.7).

③⑯ 若林直樹, 田山純平, 芦原聡, "波形整形中赤外パルスによる多自由度系の振動コヒーレント制御" 日本光学会年次学術講演会 0PJ2014, 7aB9 (筑波大学東京キャンパ

- ス, 2014.11.7).
- ③7 山中紀幸, 芦原聡, “ 正常分散型モード同期 Yb ファイバーレーザーの開発とその動作解析 ” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2014, 7pP2 (筑波大学東京キャンパス, 2014.11.7).
 - ③8 萬大輔, 芦原聡, “ 赤外域にプラズモン共鳴を有する金属ナノロッドを用いた分子の光学応答の増大 ” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2014, 7pP7 (筑波大学東京キャンパス, 2014.11.7).
 - ③9 草史野, 芦原聡, Katharina Echternkamp, Claus Ropers, “ 中赤外超短パルスを用いた金ナノロッドからの光電界電子放出 ” 第 75 回応用物理学学術講演会, 17p-C1-6 (北海道大学, 2014.09.17).
 - ④0 草史野, 芦原聡, “ 赤外増強電場の生成と新規非線形光学現象への展開 ” 第 4 回先端フォトニクスシンポジウム (日本学術会議, 2014.8.8).
 - ④1 浜崎淳一, 関根徳彦, 寶迫巖, 茂木芳成, 芦原聡, “ 高強度 THz コムに向けたダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルス増幅器開発 - 高強度 THz コム発生用励起光源に向けて - ” 電気学会光・量子デバイス研究会 OQD-14-019 (2014.6.30).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ashihara.iis.u-tokyo.ac.jp/worpress/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦原 聡 (ASHIHARA, Satoshi)