

研究項目 A02 : 公募研究「プラズモニックメタマテリアルのナノ分光研究」

井村考平 (早稲田大学)

本年度より、公募研究として新たに本研究領域に加えて頂きました早稲田大学の井村考平です。私は、この10年近くの間、局在プラズモンの研究に従事しています。最近は特に、プラズモンと分子系やメタマテリアルとの関連性について興味をもっています。本領域に参画させて頂くのを機会に、メタマテリアルの理解を深めて領域の発展にも貢献して参りたいと考えています。本領域のカバーする研究分野は、非常に広く、はじめてお目にかかる方も多数おられますので、この機会に自己紹介と研究紹介をさせていただきたいと思えます。



私は、大阪大学理学部で博士(理学)の学位を取得後、東北大学での博士研究員を経て、2001年に分子科学研究所 岡本裕巳研究室の助手に着任しました。学生および博士研究員の時代は、気相での化学反応衝突動力学の研究を専門としておりました。分子研着任後は、近接場光学顕微鏡と時間分解分光手法とを組み合わせ、近接場分光イメージング手法の拡張に取り組み、その過程でプラズモンの研究に着手しました。

プラズモンは、金属において励起される自由電子の集団電子振動です。プラズモンによる光の閉じ込めにより増強光電場が誘起され、これが化学センサーやナノ光回路などの開発に有望であることから、非常に多くの研究が行われています。私は、プラズモンの機能が自由電子の動的な空間特性と関係している点に注目して、その理解の深化と制御を目指して研究しています。これまでに取り組んできた研究のなかでメタマテリアルとの関係が深いものとして、(1) 金ナノ構造におけるプラズモンモードの可視化、(2) ナノボイドにおける光増強場の可視化、(3) 近接場光学顕微鏡の時間分解能の向上とそれを用いた光制御の研究などがあげられます。ここでは、それぞれの研究内容について概要を紹介するとともに、本公募研究でのねらいについて述べたいと思えます。

(1) 金ナノ構造におけるプラズモンモードの可視化

局在プラズモンは、ナノ構造に励起されるためその空間構造は光の波長よりも小さいと予想されます。したがって、これを可視化するためには、光の回折限界を超える空間分解能を実現する顕微分光手法が必要となります。我々は、近接場光学顕微鏡を用いて、さまざまなナノ構造に励起されるモードの可視化に取り組んできました [1]。例えば、金ナノロッドを用いた研究から、近接場透過スペクトルに可視から近赤外にかけて複数の共鳴ピークが存在することを明らかにしま

した [2, 3]。また、それぞれのピーク波長で透過像を可視化し、図 1 に示すように、ロッド長軸に沿って周期的に振動する構造が観測されること、さらにその振動周期が観測波長の増大とともに長くなることを明らかにしました。電磁気学的な光局所状態密度の計算結果から、可視化される空間構造をプ

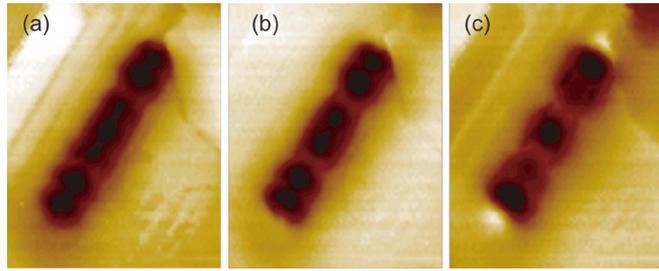


図 1 金ナノロッド（直径 20 nm, 長さ 510 nm）の近接場透過像. 観測波長 (a) 647-666 nm, (b) 666-686 nm, (c) 705-725 nm.

ラズモンモードに帰属しました。我々は、2004 年にプラズモンモードの可視化の報告を行いました。当時は、このような研究例はほとんどありませんでしたが、2007 年頃から透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失分光法 [4] やカソードルミネッセンス [5] とを組み合わせたプラズモンモードの可視化が報告されるようになりました。さらに、我々以外のグループからも近接場光学顕微鏡を用いたプラズモンの可視化が報告され、特に、近年では磁場の可視化 [6] が報告されるなど、その重要性が認識されるようになってきています。近接場光学顕微鏡では、測定法を工夫することで、メタマテリアルの電場と磁場の空間分布の両方を計測することができると期待されます。本研究では、メタマテリアルのプラズモンモードと光電場の可視化から、メタマテリアルの理解を深化させたいと考えています。

(2) ナノボイドにおける光増強場の可視化

バビネの原理は、金属薄膜における開口（図 2 (a)）とそれと相補的な形状をもつスクリーン（図 2 (b)）の散乱場が互いに関係していることを示します。テラヘルツ領域では、この原理が成立することが実験的に証明されています。これはテラヘルツ領域では、バビネの原理が前提とする二つの条件（金属が完全導体であること、薄膜が無限に薄いこと）が近似的に満たされるためです。一方、

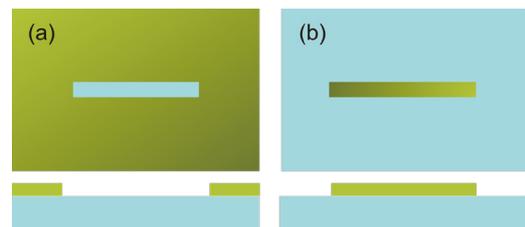


図 2 (a) 金属薄膜における開口（ボイド）と (b) その相補スクリーン（ロッド）の模式図.

可視域では、光の波長はテラヘルツ領域のそれと比べて短くなり、さらに金属の吸収も無視できなくなるために、バビネの原理が成立するかは自明ではありません。バビネの原理が成立すると仮定すると、ロッドにおいてプラズモンに起因する光電場増強が起こることから、ロッドの相補構造である金薄膜のボイドにおいても光電場増強が起こると予想されます。北海道大学電子科学研究所の上野貢生准教授、三澤弘明教授の協力によりボイド構造を作製し（図 3 (a)）、その光電場の空間分布を近接場非線形分光測定により可視化しました [7]。図 3 (b) は、金

ナノボイド近傍の二光子誘起発光励起像です。これまで行ってきた研究から、金の二光子誘起発光を用いたイメージングにより、光電場の空間構造を高いコントラストで可視化できることが明らかとなっています。したがって、図 3 (b) は、光電場の空間構造を反映していると解釈できます。可視化される光電場像は、ロッドにおいて観測されたのと類似した周期的な振動構造がボイド長軸方向に観測されます。光局所状態密度計算の結果もこの観測結果を定性的に再現します。これらのことから、ボイド内部においてもプラズモンに起因する光電場の増強が起こると結論しました。一方、可視域でバビネの原理が成立するかどうかを議論するためには、偏光特性や透過特性を詳しく調べる必要があります。図 3 (b) の結果は、実はバビネの原理から予想される結果とは完全には一致しません。ボイドとその相補構造であるロッドの透過特性、励起モードの空間分布を可視化し比較することで、バビネの原理の核心に迫ることができると思っています。現在このような着想のもと、より詳細な研究を進めています。

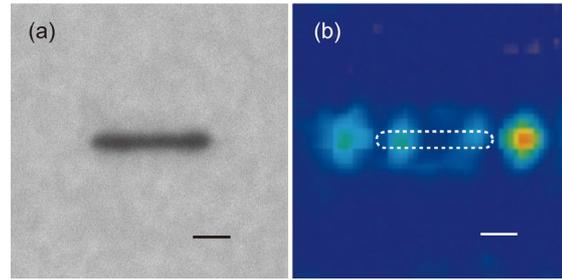


図 3 金ナノボイドの (a) 走査電子顕微鏡像と (b) 二光子発光励起像。破線はボイドの概形。スケールバー：100 nm.

(3) プラズモンモード間相互作用の動的可視化

プラズモンモード間の相互作用は、メタマテリアルにおいても重要な役割を果たします。したがって、複数のナノ構造体に励起されたプラズモンが、互いにどのように影響を及ぼし合うのかを実時間で可視化し、それがメタマテリアルの機能に及ぼす効果を究明することは重要です。プラズモンの位相緩和時間は、数 fs から十数 fs です。プラズモンの相

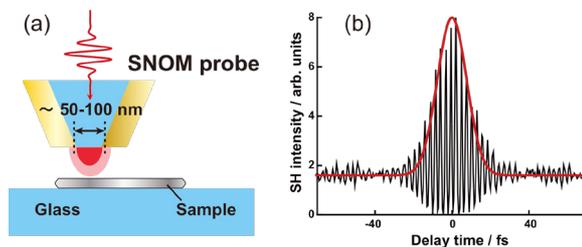


図 4 (a) 開口型近接場光学顕微鏡の模式図と (b) 第二高調波発生を用いて測定した自己相関波形。

相互作用を実時間で測定するためには、位相緩和時間に迫る高い時間分解能を実現する必要があります。近接場光学顕微鏡の高い空間分解能を保ちながら、高い時間分解能を実現することは容易ではありません。超短パルス光を光源として利用し、超短パルス光が光学媒質を通過する際に起こるパルス幅の広がりを補償することで、高時間分解能を実現することができます。分子科学研究所の岡本裕巳教授と私の研究グループは、通常の補償光学系に、アダプティブなパルス波形制御装置を組み合わせ、プラズモンの位相緩和速度に迫る時間分解能を実現しました (図 4) [8]。プラズモンの位相緩和時間に関する知見は、透過スペクトル測定



など周波数領域の測定からも求めることができます [9]。しかし、動的な近接場顕微分光手法を用いることで、光電場の空間分布と位相緩和時間の両方の知見を同時に得ることが可能となります。動的な計測では、試料からの非線形信号を検出しながらポンプ・プローブ法を用いて自己相関波形を測定します (図 4 (b))。プラズモンが励起される系では、相関幅はパルス光の時間特性とプラズモンの位相緩和時間に依存します。したがって、試料の自己相関波形の測定から、プラズモンの位相緩和時間に関する知見を得ることができます。伝播型プラズモンでは、位相緩和時間により伝播長が影響を受けます。したがって、伝播型のプラズモン間の相互作用が起こる系では、プラズモン間の距離と励起のタイミング (位相) が非常に重要となります。動的な近接場顕微分光手法を用いることで、プラズモン間の相互作用の機構が、どのようにメタマテリアルの機能に影響するのかを究明することができます。本研究では、凹凸金薄膜に励起されるプラズモンを研究対象として、プラズモン間の相互作用機構を解明しその制御に取り組みたいと考えています。

プラズモンは、メタマテリアルでもしばしば利用される現象です。その理解の深化から新たなメタマテリアルの創成に繋げることができると考えています。本公募研究では、以上のような視点と計画で研究を進めて参りたいと考えています。領域内の先生方と活発に議論をし、また積極的に共同研究にも取り組み、メタマテリアルの新分野の確立に貢献したいと考えています。

参考文献

- [1] H. Okamoto, K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 2230 (2013).
 - [2] K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, 126, 12730 (2004).
 - [3] K. Imura, H. Okamoto, *Opt. Lett.* 31, 1474 (2006).
 - [4] J. Nelayah, M Kociak, O Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nature Phys.* 3, 348 (2007).
 - [5] E. J. R. Vesseur, R. de Waele, M. Kuttge, A. Polman, *Nano Lett.* 7, 2843 (2007).
 - [6] D. Denkova, N. Verellen, A. V. Silhanek, V. K. Valev, P. Van Dorpe, V. V. Moshchalkov, *ACS Nano* 7, 3168 (2013).
 - [7] K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* 117, 2449 (2013).
 - [8] H. J. Wu, Y. Nishiyama, T. Narushima, K. Imura, H. Okamoto, *Appl. Phys. Express* 5, 062002 (2012).
 - [9] K. Imaeda, K. Imura, *Opt. Express* 21, 27481 (2013).
-