

プラズモン物質のナノ光学イメージング

(分子研・総研大) 岡本裕巳

Nano-optical imaging of plasmonic materials

(Inst. Mol. Sci. and Grad. Univ. Adv. Studies) Hiromi Okamoto

【序】貴金属ナノ構造に代表されるプラズモン物質は、光電場の局在・増強によって特異な光学特性を示し、ナノ構造物質作成法の進展と相まって非常に多くの研究がなされている。その特性を理解・制御して使うためには、光電場の空間構造を可視化することが一つの有効な研究手段となる。ところがプラズモン物質における光電場構造の空間スケールは、共鳴する光の波長よりも本質的に小さく、通常の光学顕微鏡を用いたのでは、その空間構造を可視化できない。この観点から我々は、光を用いて回折限界を超える空間分解能の得られる近接場光学顕微鏡によるナノイメージングをプラズモン物質に適用し、光の局在を観察してきた。化学的な方法による微粒子、その自己組織化による集合構造の他、電子線描画法により作成した試料を対象として、様々な貴金属ナノ構造体における特徴的な局在光電場の観測を行った。またプラズモンの動的な側面に着目し、超高速近接場イメージング法を開発して時間分解計測を行った。更に、プラズモンのキラリティに着目し、近接場円二色性 (CD) イメージング法を開発して測定を行った。ここでは、これらの一連の研究の手法開発と、典型的な測定結果とその解釈の一端について述べる。

【実験手法】我々は、金属薄膜上の微小開口に光を導入した時に発生する近接場光を利用する、開口型近接場光学顕微鏡を用いた[1-3]。実際の開口は、先鋭化した光ファイバーの先端に作成されている(光ファイバープローブ)。開口から試料を光照射し、外部に透過してくる光を検出する透過型測定の外、フェムト秒光パルスを開口から照射し、金属ナノ構造から発する二光子誘起発光強度を検出して二光子励起確率でイメージングする手法を開発し、局在光電場の可視化に用いた。超高速測定では、フェムト秒パルスをポンプ光とプローブ光に分け、遅延時間を設けて光ファイバープローブから試料に入射する。試料からの応答(透過光強度や二光子発光強度)を遅延時間の関数として測定することで時間分解計測を行った。光ファイバーによる分散のためパルス幅が大きく広がるが、分散補償系をプローブ入射前に挿入することで、最短で15fsを切る時間幅のパルスを近接場照射することが可能となった。CD測定では、左右円偏光を一定周期で繰返す偏光変調した光を試料に対して外部から照射し、試料を透過した光を開口プローブで拾ってその強度を測定し、復調することで局所的なCD信号を得た[6]。

【非等方的金ナノ粒子のプラズモン波】単一微粒子にはその形状で決まる共鳴プラズモンモードがあり、共鳴振動数の光を用いた近接場光学像によって、プラズモンモードの波動関数(二乗振幅)の空間構造を可視化できることを明らかにした[1-3]。典型例として、金ナノロッドのプラズモン波のイメージを図1に示す。観測波長が長波長に向かうにつれて波の空間振動数が小さくなっ

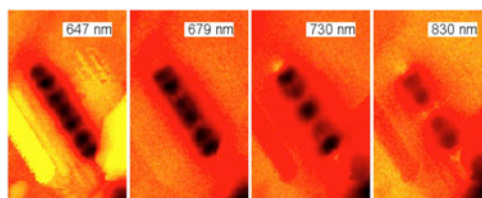


図1 金ナノロッド ($20 \text{ nm}^D \times 510 \text{ nm}^L$) の近接場透過像。測定波長は左から 647, 679, 730, 830 nm。

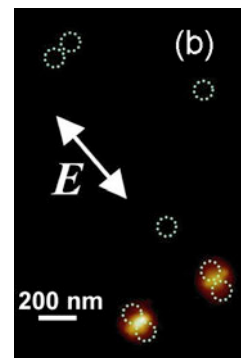


図2 金微粒子 (100 nm^D) 二量体の近接場二光子励起像。点線は微粒子の位置と概形、矢印は入射偏光。

ており、プラズモンの分散関係を反映している。「箱の中の粒子」モデルの波動関数に対応する。1次元系のロッドの他、2次元系の三角形プレート[1]、円形ディスク[2-4]等のプラズモン波の観測と解析を行った。

【微粒子集合体の局在光電場】複数の貴金属微粒子が十分近い距離に近づいて集合構造を作ると、微粒子プラズモン間の相互作用により、微粒子間の空隙に極めて強い光電場が局在すると予測され、この局在増強光電場が表面増強ラマン散乱の主要な起源であると考えられてきた。我々は球状金微粒子二量体について、近接場光学像を計測し、実際に強い光電場が微粒子空隙に局在することを実験的に示し(図2)、またこれがラマン散乱を増強していることを示した[1-3]。多数の微粒子が集合した系においても、特徴的な増強光電場の空間構造を見出した[3]。

【プラズモンの超高速ダイナミクス】金ナノ構造のプラズモンの寿命は高々20fsであり、その時空間挙動を直接調べるため、20fsを超える時間分解能で近接場光学測定が必要となる。我々は100fs程度のパルスによる近接場測定でプラズモン緩和後の熱的過程を調べたほか[1,2]、15fsのパルスを用いた測定で、プラズモンの時空間ダイナミクスの直接測定に成功した[5]。図3は金ナノロッドの時間分解近接場光学像の例で、空間特性の異なる二つの共鳴プラズモンモードを短パルスで同時コヒーレント励起した後の、プラズモン波の時間発展を反映する光学像が得られている。

【キラルなプラズモン】キラルな分子と同様、キラルな金属ナノ構造のプラズモン共鳴でも光学活性が現れる。2次元構造では、その面内で鏡像体と重ならなければキラルである。我々は典型例としてS字型金ナノ構造で近接場による局所的なCD測定を行った[6,7]。図4にSとSの鏡像体の近接場CDイメージを示す。Sと鏡像体でCD信号が反転し、また局所的に非常に強いCD信号(同じ試料のマクロな信号に比べ2桁程度強い)が得られることが示された。更に、キラルでない構造においても、局所的な強いCD信号が得られることを明らかにした[8]。

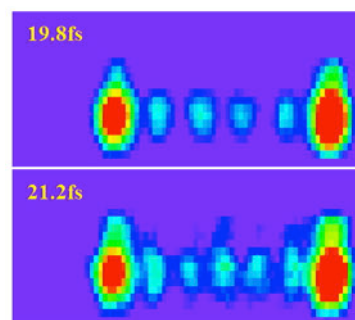


図3 金ナノロッド ($1200 \text{ nm}^L \times 75 \text{ nm}^W \times 20 \text{ nm}^H$) の時間分解近接場二光子励起像。入射パルスは 15 fs, 830 nm, 遅延時間は上が 19.8 fs, 下が 21.2 fs。

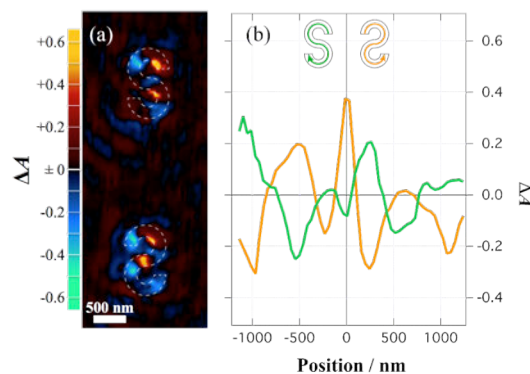


図4 S字型金ナノ構造(厚さ 35 nm) の近接場 CD 像(a)とその構造に沿った CD 信号のラインプロファイル(b)[7]。観測波長は 785 nm。Reproduced with permission. © 2013 American Chemical Society.

【文献】

- [1] Okamoto, Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199 (2009).
- [2] Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 397 (2013).
- [3] Okamoto, Imura, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2230 (2013).
- [4] Imura, Ueno, Misawa, Okamoto, McArthur, Hourahine, Papoff, *Opt. Express* **22**, 12189 (2014).
- [5] 西山ら, 本当論会 1C02.
- [6] 成島ら, 本当論会 1C03.
- [7] Narushima, Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **117**, 23964 (2013).
- [8] 橋谷田ら, 本当論会 2P027.