

金メソプレートに励起される高次プラズモンの時空間特性

早大院・理工

今枝佳祐, 長谷川誠樹, ○井村考平

Spatio-temporal characteristics of plasmons induced in a gold triangular mesoplate

○Keisuke Imaeda, Seiju Hasegawa, Kohei Imura

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 We investigated the spatio-temporal characteristics of high-order plasmon modes induced in gold triangular nano- and microplates by aperture-type scanning near-field optical microscopy. Near-field transmission images observed at the plasmon resonance wavelengths showed two-dimensional oscillation patterns in the plate. The observed near-field images were well reproduced by the square moduli of the eigenfunctions of a particle confined inside the two-dimensional triangular potential well. From the group theory analysis, we classified the observed plasmons as in-plane and out-of-plane modes. From the femtosecond time-resolved near-field measurements, we found that the out-of-plane mode exhibits a longer plasmon dephasing time compared with the in-plane plasmon mode.

【序】 貴金属ナノ構造体は、光照射により自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が励起されバルクとは異なる特徴的な光学特性を示す。プラズモン共鳴により誘起される光増強効果は、表面増強分光法やナノ光デバイスなど幅広い分野での応用が期待されている。プラズモン光増強は、光の空間的また時間的な閉じ込めに起因するため、ナノ構造体近傍におけるプラズモンの時空間挙動を可視化することは本質的に重要である。我々は、これまでに一次元ナノ構造体である金ナノロッドを対象に、フェムト秒時間分解近接場計測から、ロッド長軸に沿って周期的に振動するプラズモンモードが励起されること、単一のプラズモンモードが励起される場合にロッド上でプラズモンの寿命が一定になることを明らかにしてきた[1]。一方で、二次元ナノ構造体についてはプラズモン時空間特性がロッドよりも複雑になることから、その特性が十分に解明されていない。本研究では、金三角形メソプレートに励起されるプラズモンの空間的および時間的な挙動を可視化し、二次元構造体のプラズモンの時空間特性を究明することを目的とした[2,3]。

【実験】 塩化金酸, クエン酸ナトリウム, ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) を含む水溶液を加熱することで、金三角形メソプレートを化学合成した。カバーガラス上に金三角形メソプレートを分散したものを近接場測定試料として用いた。試料の光学特性は開口型近接場光学顕微鏡を用いて測定した。光源にハロゲンランプを用いて金三角形メソプレートの近接場透過測定を行った。また、モードロックチタンサファイヤレーザー (中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz, パルス幅 < 20 fs) を用いてプレートからの二光子誘起発光 (TPI-PL) を測定した。さらに、光学系にマイケルソン干渉計を導入し、時間分解二光子発光自己相関測定からプラズモンの時間特性を評価した。

【結果・考察】 図 1(a)に金三角形プレート (一辺: 660 nm, 厚み: 45 nm) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。プレートの頂点付近で近接場透過スペクトルを測定した結果、可視から近赤外スペクトル領域に複数のプラズモン共鳴ピークが観測された。

図 1(b)に波長 780-840 nm で観測した近接場透過イメージを示す。図中の暗部は、三角形プレートによる光吸収および散乱により透過光強度が減少している部位に相当する。図 1(b)から、プレートの内部において周期的な空間パターンが可視化されていることがわかる。この空間パターンの起源を明らかにするために、二次元の三角形井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の固有関数の二乗振幅（固有モード）を計算した。また、群論を用いた対称性の検討から、固有モードの分極特性を検討した。その結果、図 1(b)で可視化された近接場透過像は、分極特性の異なる二つの固有モードの重ね合わせ（図 1(c)）として解釈できることが明らかとなった。

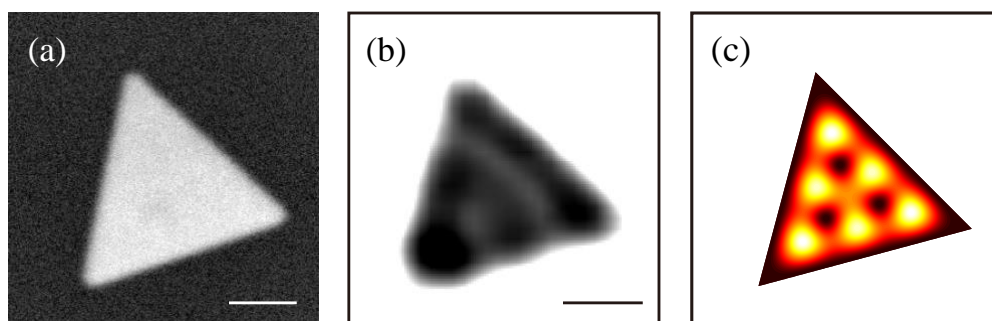


Fig. 1 (a) SEM image of a gold triangular mesoplate (side length: 660 nm, thickness: 45 nm). (b) Near-field transmission image taken at 780-840 nm. Scale bar: 200 nm. (c) Spatial superposition of the in-plane and out-of-plane eigen modes.

図 2(a)に金三角形プレートの二光子励起イメージを示す。図 2(a)から二光子励起イメージにおいても図 1(b,c)と定性的に一致する周期的な空間パターンが可視化されていることがわかる。この結果は、超短パルスレーザーにより二つの固有モード（面内および面外モード）が同時に励起され、その重ね合わせが近接場イメージとして観測されていることを示す。プラズモンの時間特性を評価するために、図 2(a)中の赤点で二光子発光自己相関波形を測定した結果を図 2(b)の赤線で示す。相関波形の包絡線のフィッティングから相関幅を 38 fs と決定した。この相関幅は、同条件で β -バリウムボライト (BBO) 結晶で測定した第二高調波相関波形 (30 fs) よりも広い。これは、相関幅がプレートに励起されるプラズモンの位相緩和過程により広がったことを示す。図 2(a)中の青点においても同様の測定を行なった結果（図 2(b)中の青線），その相関幅が 32 fs となり、赤点位置よりも短くなることがわかった。以上の結果は、プレート上の励起位置に依存してプラズモンの寿命が変化することを示す。このプラズモンの寿命の励起位置依存性は、面内および面外プラズモンモードの空間構造の違いから説明できる。詳細については、発表当日に議論する。

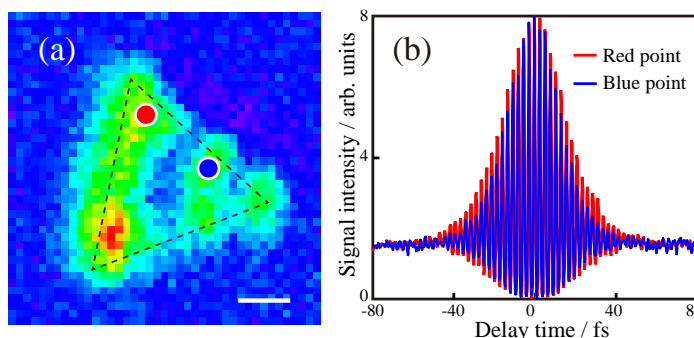


Fig. 2 (a) Near-field two-photon excitation image of the gold triangular mesoplate. Scale bar: 200 nm. (b) Time-resolved two-photon induced photoluminescence autocorrelation traces observed at the red (red line) and blue (blue line) points in (a).

【参考文献】

- [1] Y. Nishiyama, K. Imaeda, K. Imura, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **119**, 16215 (2015).
- [2] K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7399 (2018).
- [3] K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4075 (2018).