

金ナノロッドの時間分解近接場分光

(分子研) 井村考平, 岡本裕巳

【序】貴金属ナノロッドの超高速応答性や非線形性は、次世代の大容量通信システムや微細デバイスの開発において基礎及び応用の両面で極めて重要である。金ナノロッドについては、近接場透過測定や二光子誘起発光測定により、プラズモンの波動関数の空間的形狀を光学的に可視化できることを明らかにしている。^{1,2)} 本研究では、近接場光学手法とフェムト秒時間分解手法とを組み合わせ、種々のサイズの金ナノロッドの時間分解近接場分光を行った。また、過渡応答像のシミュレーションも行い、測定結果とシミュレーション結果の両方を用いて、プラズモン波動関数のダイナミクスや微粒子内部でのエネルギー散逸過程・熱伝播過程等について研究した。

【実験】金ナノロッドは、界面活性剤存在下で単結晶成長させることで溶液中に作成した。溶液中に存在する界面活性剤や球形の微粒子を遠心分離した後、カバーガラス上にスピンコートし試料とした。

本研究に用いた時間分解近接場光学顕微鏡の概略を図1に示す。この装置では、開口型ファイバースプロブを用いており、空間分解能は数十 nm である。また、閉回路ピエゾステージと短パルス光源とを組み合わせ、高い位置再現性と高い時間分解能を同時に達成している。

時間分解ポンププロブ測定には、モードロックチタンサファイアレーザー ($\lambda=780-920$ nm) を光源として用いる。ポンプ光・プロブ光は、レーザーからの出力パルス光を光学遅延回路により連続する二つのパルス対として、光学チョッパーで二重変調後に光ファイバースプロブに導入する。ガラス基板に分散させた試料は、プロブ開口部より光照射する。

透過光は対物レンズで集光後、フォトダイオードで検出する。過渡応答信号は、フォトダイオードからの信号をポンプ光・プロブ光の変調周波数の差周波で位相検波して復調する。過渡応答像は、ポンプ光・プロブ光の遅延時間を固定して過渡応答信号をモニターしながら試料を走査して得る。

【過渡応答像計算】近接場光学顕微鏡では、散乱体近傍の(電磁気学的)局所状態密度が可視化される。ここではまず過渡応答像を、

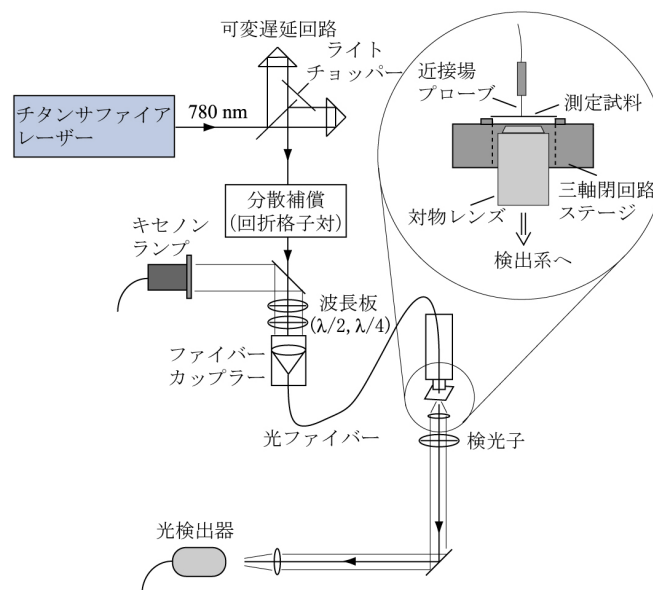


図1. 時間分解近接場光学顕微鏡の模式図

レーザー照射に伴う系全体の電子温度上昇による局所状態密度の変化に起因すると仮定し、次式(1)によるシミュレーションを試みた。

$$\text{過渡応答像} = \text{局所状態密度像} (TK) - \text{局所状態密度像} (300 K) \quad (1)$$

ここで T は温度を表す。各温度での局所状態密度像は、古典電磁気学的取り扱いのグリーンダイアディック法を用いて計算する。この時には、各温度での誘電関数が必要となる。温度上昇に伴う電子分布の変化による誘電関数の変化は(2)式で近似できる。

$$\Delta\epsilon_2(\hbar\omega, T) = \frac{1}{(\hbar\omega)^2} \int D(E, \hbar\omega) \Delta\rho(E, T) dE \quad (2)$$

ここで $D(E, \hbar\omega)$, $\Delta\rho(E, T)$ は、それぞれ結合状態密度と電子分布の変化を表す。 $E, \hbar\omega$ はそれぞれ電子と光子のエネルギーを表す。誘電関数変化の虚部 $\Delta\epsilon_2$ が求まれば、クラマース-クローニッヒの関係式から実部 $\Delta\epsilon_1$ も求まる。これより、電子温度上昇後の誘電関数を計算できる。

【結果及び考察】ポンプ光・プローブ光の遅延時間を 0.4 ps に固定し測定した金ナノロッド ($30 \pm 10 \text{ nm}^\phi$, $300 \pm 50 \text{ nm}^l$) の過渡応答像を図 2(a) に示す。暗部と明部は、それぞれ過渡的な誘起吸収とブリーチに対応する。明部での過渡応答には、0.6 ps 時定数の上昇成分と約 2 ps の時定数の減衰成分があり、それぞれ電子—電子散乱と電子—格子散乱に帰属できる。³⁾

ポンプ光による伝導電子の温度上昇を 200 K と仮定して計算した過渡応答像を図 2(b) に示す。明部と暗部は、それぞれ局所状態密度の増加部分 (誘起吸収) と減少部分 (ブリーチ吸収) に相当し、実測と対応する。また、ナノロッド全体の過渡応答像の形状も定性的によく再現する。このことは、過渡応答像が伝導電子の温度上昇に起因することを示唆する。実際に、ポンプ光強度とともに、過渡応答像の形状が変化する場面が見られた。

サイズの異なる金ナノロッドについても時間分解近接場分光を行った。得られた過渡応答像から、上記同様に微粒子の内部位置に依存したダイナミクスが存在すること、

数十ピコ秒にわたりプラズモン波動関数の空間形状を反映することなどが分かった。微粒子内部でのエネルギー散逸・熱伝播過程等については講演当日議論する。

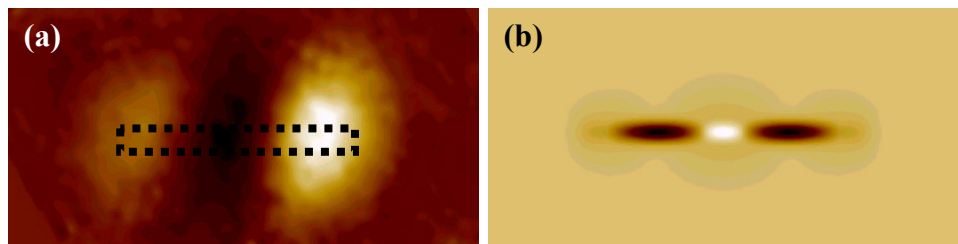


図 2 . (a) 金ナノロッド ($30 \pm 10 \text{ nm}^\phi$, $300 \pm 50 \text{ nm}^l$) の実測過渡応答像 (遅延時間 0.4 ps), 破線は形状像測定から見積もったロッド形状の概略, (b) 対応するシミュレーション (電子温度上昇 200 K, ナノロッド寸法 25 nm^ϕ , 300 nm^l)。イメージサイズ: 600 nm × 300 nm。

【参考文献】

- 1) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Phys. Chem. B **109**, 13214 (2005).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Chem. Phys. **122**, 154701 (2005).
- 3) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, J. Phys. Chem. B **108**, 16344 (2004).