

分子研研究会報告 「プラズモニック物質 と分子科学研究」

上野 貢生

北海道大学電子科学研究所
附属ナノテクノロジー研究センター 准教授

(所内対応) 岡本裕巳、井村考平

近年、ナノテクノロジー／ナノサイエンスの研究領域が飛躍的に進歩し、ナノメートルからサブマイクロメートルサイズのナノ構造をボトムアップ技術やトップダウン技術を駆使することにより、サイズや形状を精密に制御して作製、或いは化学的に合成することが可能な時代になってきた。特に、貴金属のナノ構造は、局在表面プラズモン励起に基づいて光を微小な空間に束縛し閉じ込める機能を有することから、光学材料としての応用や高効率光エネルギー変換技術への展開が注目されている。今からちょうど100年前に、Gustav Mieが、光の波長と同程度の球状微粒子に光を照射すると、どのような光の散乱が起こるかを理論的に予測したが¹⁾、現在では科学者の手によって構造が精密に作製され、その光学特性評価が実験的に行えるようになっただけでなく、応用技術展開へ向けた研究が各方面で進められている。金属ナノ構造の、光を捕捉して局在化させる機能を、光エネルギー変換などの光反応の高効率化に適用するために、北海道大学の三澤弘明教授を領域代表とした文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」(平成19年度-平成22年度)が2年前に発足し、プラズモン増強場を光反応場に応用する研究が活発に行われている。本領域のキーワードは、フォトンの有効利用である。筆者らは、分子科学研究所の岡本裕巳研究グループと共同で、精緻に作製した金属ナノ構造の光電場強度分布やプラズモンの

光学特性について近接場光学顕微鏡を用いた最先端の計測技術により明らかにすることを目的として研究を行っている。このような背景のもと、2009年1月23日に、分子研研究会「プラズモニック物質と分子科学研究」を開催した(所内対応:井村考平、岡本裕巳)。本研究会では、金属ナノ構造に関する研究として、プラズモン共鳴を示す金属ナノ構造の作製や合成、光学特性評価や光電場増強効果の解明、光エネルギー変換ダイナミクスやプラズモンイメージングなどの時間・空間分解計測、表面増強ラマン散乱機構の解明などに関する研究の講演が行われ活発な議論が繰り広げられた。

プラズモニック物質とは、ここでは可視や近赤外領域で局在表面プラズモン共鳴を示す金属ナノ微粒子などと定義する。近年、プラズモニック物質は、高感度センサー、ナノ光学素子、生体イメージングなどの幅広い研究分野において脚光を浴びている。プラズモン共鳴は、ナノ物質中で起る自由電子の集団電子運動であり、ナノ物質近傍に光電場増強効果を誘起する²⁾。この局在光電場は、今後、応用面のみならず、基礎科学研究においても新たな展開をもたらすことが期待され、特に局在光電場と分子の相互作用は、従来の選択律を超えた光学遷移を可能にすることから、分子科学を軸とする新たな研究領域を創出する可能性を秘めている。これまでのプラズモニック物質の研究は、ナノ光学、コロイド科学、物質科学を中心とする領域において、独立に展開されてきた。本研究会開催の目的は、分子科学研究におけるプラズモニック物質のポテンシャルについて、従来の分野の垣根を越えて議論することとした。

プラズモニック物質として、化学的に合成・形成したものだけではなく、自在に構造設計が可能な最先端のトッ

プダウン型ナノテクノロジー技術によって製造されたものを研究に用いることにより、構造設計が光電場増強効果に与える影響について議論を行った。研究の一例を以下に示す。超微細加工技術を用いて高いプラズモン増強効果を示すことが理論的に見積もられているナノギャップを有する金属構造を精緻に作製し、金からの2光子発光計測を行うことにより光電場増強効果について検討した研究成果が北海道大学の上野から示された。通常、金の発光量子収率は高くないが($10^{-4} \sim 10^{-6}$)、フェムト秒レーザーを金ナノ構造に集光照射すると、2光子吸収過程を介して金の実励起状態が形成され発光が増強されることが知られている。図1(a)に作製したナノギャップを有する金構造の電子顕微鏡写真を、図1(b)に2光子顕微鏡により測定した発光強度マッピング測定結果を示す。入射レーザー光の波長(フェムト秒レーザー、 λ_p : 800 nm、 f_p : 82 MHz)とプラズモン共鳴波長との関係にもよるが、ナノギャップサイズの減少とともに、発光強度の顕著な増大が観測された³⁾。この事から、金属ナノ構造をナノメートルの幅で近接させた構造は、非線形光学効果を著しく増大させることが明らかになる結果が示された。

一方、有機合成化学・材料化学を専門とする研究者により、単結晶の金属ナノ構造を作製する合成方法やそのサイズや形状を制御する方法論についての講演が行われた(辻 剛志博士(九州大学)、金原正幸博士(筑波大学)、岡崎健一博士(名古屋大学))。理論の研究分野からは、離散双極子近似や時間領域差分法によるプラズモニック物質の電磁気学的解析についての講演が行われ(中島龍也博士(東北大学)、飯田琢也博士(大阪府立大学)、田丸博晴博士(東京大学))、プラズモニック物質と光の相互作用に関する詳細な討

論が行われた。また、量子ドットの発光増強や表面増強ラマン散乱現象のメカニズム究明に関する講演と討論も行われた(松田一成博士(京都大学)、伊藤民武博士(産業総合技術研究所))。これらのメカニズムは、化学吸着に基づく共鳴ラマン効果など複数の要素が含まれていることが指摘されており、機構が複雑なために明らかにされていない点が多いが、講演では特にプラズモン増強による電磁的な増強効果について考察を行った結果が示され、実験データと理論の両面から活発な討論が行われた。また、時間分解計測に基づいて金属ナノ微粒子/半導体界面における光誘起電子移動反応の初期過程やプラズモン伝播のイメージング計測に関する研究が発表され(古部昭広博士(産業総合技術研究所)、久保 敦博士(筑波大))、プラズモンによる光電場増強効果が光-エネルギー変換効率に及ぼす影響やそのメカニズムに関する議論、或いは表面プラズモンポラリトンの高速ダイナミクスについて討論が行われた。

さらに、プラズモニック物質が示す高い光電場増強効果や分光学的性質について、ナノメートルオーダーの空間分解能を有する最先端の計測法(近接場分光計測・時間分解計測)による研究成果が報告され(井村考平博士(分子科学研究所、(現 早稲田大学)、早澤紀彦博士(理化学研究所))、物理化学的立場からの考察だけではなく、多岐にわたる分野の研究者とともに、理論・分子科学・近接場光学などの観点から活発に討論が行われた。井村博士は、ナノギャップを有する金微粒子からの2光子発光強度分布の近接場イメージング像を高い空間分解能で計測する技術を紹介し、図2(a)に示すように微粒子と微粒子の間の空隙、つまりナノギャップ付近から極めて高い発光が観測されることを示した⁴⁾。これは、ホットサイトからのシグナルを光

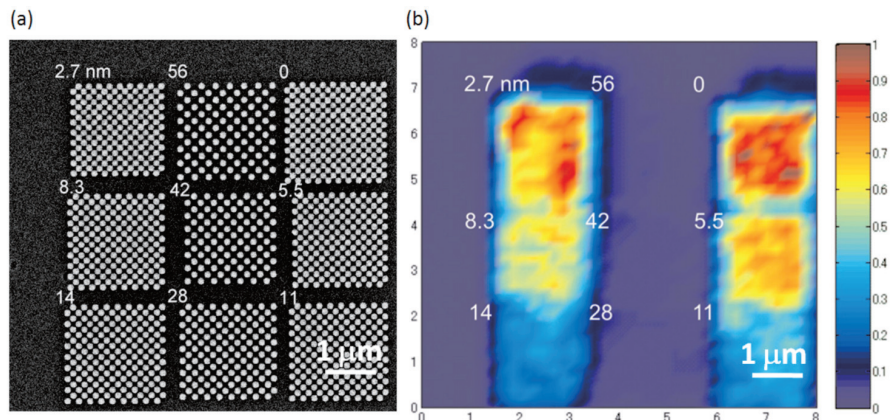


図1 (a) 様々なギャップ幅を有する金ナノ周期構造の電子顕微鏡写真、(b) ナノギャップ金周期構造の2光子発光強度分布(図中数字は、構造間距離(ギャップ幅))³⁾

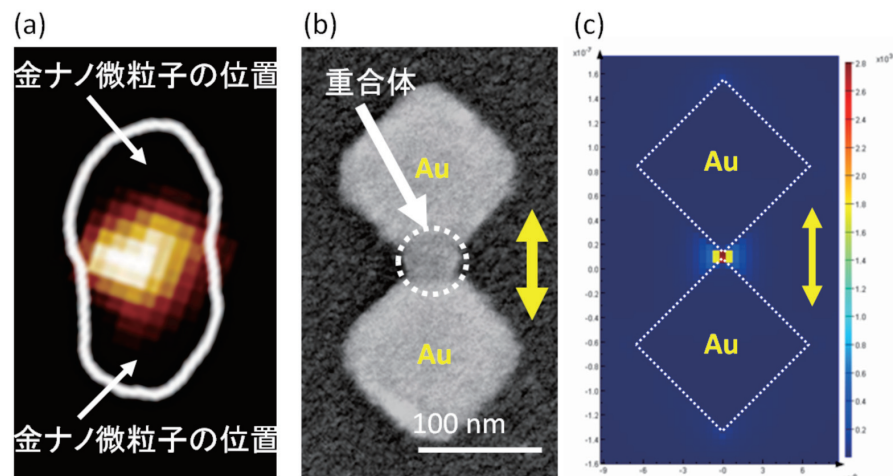


図2 (a) 近接場顕微鏡による金微粒子2量体における2光子発光強度分布⁴⁾、(b) ナノギャップ金構造のギャップ部位に2光子反応により形成した重合体の電子顕微鏡写真、(c) ナノギャップ金構造の電場強度のFDTDシミュレーション結果⁵⁾

学的に直接観測することに成功した研究例である。また本結果は、図2(b)に示した、超微細加工技術で作製したナノギャップ金構造で2光子反応によりギャップ部位に空間選択的に形成した重合体の電子顕微鏡写真や、(c)に示したナノギャップ金構造のFDTDシミュレーション結果の空間分布と良い一致を示し⁵⁾、ナノメートルの空間において誘起される光電場の局在、および増強効果を実験的に可視化することに成功したと言える。

本研究会は、タイトなスケジュールで、且つ分野が異なる若手研究者による研究発表であったが、終始、意見交

換や質疑応答が活発に行われ、盛大に講演会の幕を閉じることができた。研究会を運営した岡本研究グループと分子科学研究所に、感謝の意を表す。なお、本稿内の2光子顕微鏡による発光測定、光重合反応の結果は、三澤弘明教授、ヨードカジス サウリウス准教授、ミゼイクス ビガンタス准教授、横田幸恵氏、渋谷俊志氏、笹木敬司教授との共同研究で得られた結果であり感謝の意を表す。一方、近接場2光子発光イメージング測定は、岡本裕巳教授、井村考平准教授、北島正弘教授、Mohammad K. Hossain博士らの研究成果を紹介させて頂いた。