

金ナノ粒子と分子の相互作用を利用した 光アンテナ材料の開発

今 枝 佳 祐*

Development of Optical Nano-antennas Based on the Coupling between Gold Nanoparticles and Functional Molecules

Keisuke IMAEDA*

Plasmon resonances induced in metallic nanoparticles confine electromagnetic fields of light spatially as well as temporally and generates dramatically enhanced near-fields in the vicinity of the nanoparticles. To implement plasmonic near-fields in various applications, active control of the near-field enhancement is indispensable. To achieve this, extension of the plasmon dephasing time is essentially significant. However, the plasmon dephasing time is seriously degraded by the inherent ohmic loss of metals, and therefore it is great challenge to extend the plasmon dephasing time of single metallic nanoparticles. In this study, we proposed the coupling systems composed by plasmonic nanoparticles and other materials with unique optical functionalities, such as photonic crystals and J-aggregations. From the ultrafast time-resolved spectroscopic measurements, we confirmed that the longer dephasing time was realized in the coupled systems.

1. 緒言

環境・エネルギー問題を解決する上で光エネルギーを効率的に利用することは重要な課題である。光の波長よりも小さな金属ナノ粒子は、光を効率的に捕集するアンテナとして機能するため、光エネルギー変換材料として有望視されている。金属ナノ粒子を光エネルギー変換材料として実用化するためには、金属ナノ粒子の光アンテナ機能を向上させることが非常に重要となる。金属ナノ粒子の光アンテナ機能は、ナノ粒子内部に光励起される自由電子の集団振動（プラズモン共鳴）により、光エネルギーを時間的・空間的に閉じ込めることに起因する。したがって、金属ナノ粒子の光アンテナ機能は、光を「空間的に閉じ込める機能」と「時間的に閉じ込める機能」の二つに分類することができる。従来の研究では、金属ナノ粒子の「空間的な光閉じ込め機能」に注目し、ナノ粒子の形状や配置を精緻に制御することで、数ナノメートルの微小空間に光エネルギーを局在させ、空間的な光閉じ込めを極限まで向上できることが報告されている。一方、金属ナノ粒子の「時間的な光閉じ込め機能」を向上させた研究は極めて少ない。これは、プラズモン位相緩和時間には金属の誘電関数により起因する理論的上限が存在し、金属ナノ粒子のみではこの上限を超えられないことが原因として考えられる。「時間的な光閉じ込め機能」を向上し、実用化に足る光アンテナ機能を達成するためには、この理論的上限を超える新しい手法の確立が不可欠である。本研究では、単体の金属ナノ粒子ではなく、ナノ粒子と別のナノ物質や分子系などを相互作用させることによりプラズモンの長寿命化を実現し、金属ナノ粒子の「時間的な光閉じ込め機能」を向上させることを目的とした。金属ナノ粒子間の相互作用、金属ナノ粒子とフォトニックモードの相互作用を駆使してプラズモンの長寿命化を実現することに成功した。

2. 金属ナノ粒子の周期配列構造を利用したプラズモンの長寿命化

金属ナノ粒子の周期配列は、ナノ粒子から生じる遠方場散乱が互いに相互作用し、単体のナノ粒子とは異なる光学特性を示す。特に、ナノ粒子のプラズモン共鳴波長が配列周期（ピッチサイズ）に近づくと、個々のナノ粒子の遠方場散乱が互いに同位相で干渉し、プラズモン共鳴の長寿命化が期待されている。この特性に注目し、図1の模式図に示すような金ナノブロック二量体の周期配列構造を電子線リソグラフィ／リフトオフ法により作製した。



図1 金ナノブロック二量体の周期配列の模式図。

2024年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学研究院化学部門

光学顕微鏡を用いた透過スペクトル測定から、ピッチサイズに依存してプラズモン共鳴バンドのスペクトル幅が変化することがわかった。この結果は、ピッチサイズによりプラズモン位相緩和時間を制御できることを示唆している。超短パルスレーザー（中心波長 800 nm, パルス幅<20 fs, 繰り返し周波数 80 MHz）を用いた時間分解計測によりプラズモン位相緩和ダイナミクスを時間領域で評価した結果、ピッチサイズが 500 nm とのきにプラズモン位相緩和時間が長くなることが明らかとなった。この位相緩和時間のピッチサイズ依存性は、配列構造における格子結合条件とよく整合することがわかった。また、電磁気学シミュレーションでも実験結果をよく再現できること、長いプラズモン位相緩和時間を示す配列構造において近接場強度が顕著に増大することがわかった。以上の結果から、金属ナノ粒子の配列周期構造を利用することで、単一のナノ粒子に比べてプラズモン共鳴の長寿命化を実現し、光アンテナ機能の高効率化を実現できることが示された。

3. 金属ナノ粒子と光学モードとの相互作用によるプラズモンの長寿命化

異なる屈折率が周期的に配列した構造体であるフォトニック結晶には、特定の周波数の光の存在が禁止されるフォトニックバンドギャップが存在する。このフォトニックバンドギャップ近傍においては光の群速度が遅くなることが知られており、長時間にわたって光と物質を相互作用させることができることから注目されている。ここでは、1次元フォトニック結晶のフォトニックバンドと金属ナノ構造を組み合わせることで、プラズモン共鳴の長寿命化を試みた。

波長 808 nm にフォトニックバンドギャップをもつノッチフィルター上に金ナノブロック二量体構造を作製した。ここでは、フォトニックバンドギャップと金ナノブロック二量体のプラズモン共鳴波長が一致するように設計した。波長可変パルスレーザーを用いてサンプルの二光子発光励起スペクトルを測定したところ、フォトニックバンドギャップ近傍において金の二光子発光強度が顕著に増大されることがわかった。これは、フォトニックバンド端において光の群速度が低下し、長時間にわたって光電磁場とプラズモン共鳴が相互作用したことに起因すると考えられる。超短パルスレーザーを用いた時間分解計測および電磁気学計算から、ガラス基板上よりもノッチフィルター上においてプラズモンの寿命が長くなることが確認できた（図 2）。この結果は、フォトニック結晶のバンド端における低い群速度をもつスローライトによりプラズモンの長寿命化が達成できたことを示している。

上記のフォトニック結晶との相互作用に加えて、ポルフィリン分子の J 会合体と金属ナノ構造のカップリング系についても研究を行った。J 会合体とエキシトンと金属ナノ構造のプラズモン共鳴モードがコヒーレントに相互作用し、強結合状態と呼ばれる新しい励起準位（ポラリトン準位）が形成される。波長可変レーザーを用いた励起スペクトル測定から、強結合状態に起因するポラリトン準位が存在することを確認した。また、J 会合体の発光スペクトルが、ポラリトン準位のスペクトル特性を反映して変調されることがわかった。さらに、時間分解測定から単体の金ナノ構造のプラズモン共鳴に比べて、ポラリトン準位の寿命が長くなることが明らかとなった。以上から、J 会合体などの分子系と金属ナノ構造との強結合状態を誘起することで、プラズモンの長寿命化を実現できることがわかった。

4. 結言

本研究では、金属ナノ粒子の光アンテナ機能の向上を図るために、様々な光機能材料の光学特性を利用してプラズモンの長寿命化を試みた。微細加工技術により金属ナノ構造を精緻に作製し、光機能材料と周波数領域でカップリングさせることで、長寿命なプラズモン共鳴を実現することに成功した。プラズモンの寿命が長いことは、長時間にわたって光と物質の相互作用を誘起できることを意味しており、光エネルギーの高効率利用に寄与できると期待される。

なお本研究は 2023 年度豊田理研スカラー「金ナノ粒子と分子の相互作用を利用した光アンテナ材料の開発」により実施されたものである。この場を借りて感謝申し上げます。

REFERENCE

- 1) H. Takeuchi, K. Imaeda, S. Ryuzaki and K. Ueno, *J. Phys. Chem. C*, **128** (2024) 2567-2576.

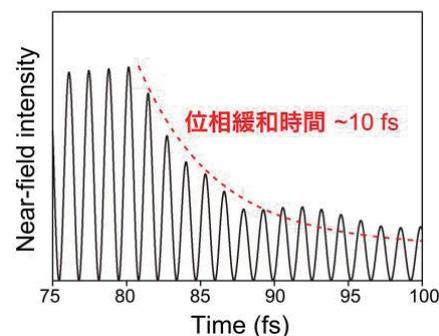
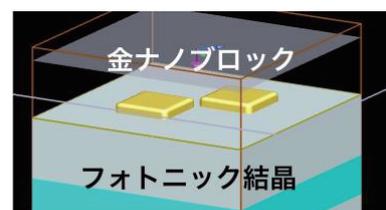


図 2 サンプルの模式図とプラズモン位相緩和。