

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文概要

論文題目

貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性と近接場効果

Spatial Characteristics and Near-Field Interactions of Plasmons Excited
in Noble Metal Nanostructures

申請者

長谷川 誠樹
Seiju HASEGAWA

化学・生命化学専攻 光物理化学研究

2021年12月

貴金属ナノ構造体に光を照射すると自由電子の集団振動であるプラズモンが共鳴励起される。プラズモンは光を構造体近傍に閉じ込め、増強光電場を形成する。これに加えて、ナノ構造体近傍に分子が存在する場合、プラズモンは分子と結合し相互作用する。これを近接場効果と呼ぶ。プラズモンの近接場効果は、相互作用する分子との結合強度によって弱結合と強結合に分類される。プラズモンと分子間のエネルギー交換速度が、プラズモン・分子それぞれのエネルギー散逸の速度よりも遅い場合を弱結合状態、速い場合を強結合状態と呼ぶ。弱結合状態では、それぞれの電子状態は摂動を受け、状態密度が変調される。その結果、蛍光の放射速度の変調が引き起こされ、蛍光増強や消光が起こる。強結合状態では、それぞれの電子状態が分裂し、それぞれの素励起の特性を引き継いだ新たな電子状態が生成する。強結合状態は、新たな電子状態の生成を利用した低閾値レーザーや化学反応制御への応用がなされている。プラズモンを効率的に応用するためには、プラズモンの空間特性の理解に加えて、相互作用状態の理解が重要である。

本論文では、走査型近接場光学顕微鏡によって可視化されたプラズモンの空間特性と構造体と同形のポテンシャル井戸に閉じ込められた粒子の固有関数との比較を行い、両者が一対一に対応することを明らかにした。また、一・二次元金ナノ構造体近傍で弱結合状態にある分子からの蛍光を観察し、電磁気学計算と比較することで、プラズモンによる蛍光消光と増強効果を明らかにした。さらに、プラズモンと色素分子のJ会合体に励起されるエキシトンとの強結合系における散乱・消衰・蛍光測定から、強結合状態の光学応答を明らかにした。

第1章は、本論文の序論であり、背景および目的について述べる。

第2章は、井戸型ポテンシャル内に閉じ込められた粒子の固有関数を用いたプラズモン空間特性の解析について述べる。一次元ナノ構造体である金ナノロッドを対象とした先行研究では、走査型近接場光学顕微鏡により可視化されるプラズモンの空間特性が、電子振動の定在波として解釈できることが報告されていた。一方、金ナノ三角形プレートを対象とした実験では、三角形内部における複雑な空間特性の可視化が報告されていたもののその解釈が困難であった。金ナノロッドの実験で解釈に用いられた定在波は、一次元井戸型ポテンシャル内に閉じ込められた粒子の固有関数と一致する。このことから、金ナノ三角形プレートに励起されるプラズモンの空間特性も三角形井戸型ポテンシャル内に閉じ込められた粒子の固有関数で解釈可能であると着想し、両者の比較を行なった。その結果、両者の空間特性が一致すること、プラズモンモードの共鳴エネルギーの順序が固有関数のエネルギー順序と一致することが明らかとなった。また、群論を用いた解析から、プラズモンの光学選択則を明らかにした。本手法の普遍性を確かめるために、金三角形ナノプレートの他に、頂点を切り取った三角形・六角形金ナノプレートについても同様の観察・計算との比較を行なった。固有関数計算から、三角形の頂点が切り取られるにしたがって各固有関数の固有エネルギーが変化し、

一部の固有関数順序の入れ替わりが得られた。走査型近接場光学顕微鏡を用いた実験結果もこれと一致し、三角形プレートと六角形プレートでは一部のモードの共鳴エネルギーの大小関係が入れ替わる様子が観察された。以上の結果から、本解析手法がプレートの概形に依らない普遍的な手法であることが明らかとなった。

第3章は、金ナノロッド近傍にある分子の光学応答について述べる。本研究では、ポリジアリールエテン分子を化学合成した金ナノロッドに吸着させた試料の蛍光について研究を行った。貴金属ナノ構造体近傍の色素からの蛍光は励起過程と放射過程の両方で変調される。励起過程では、プラズモンが構造体近傍に形成する増強光電場によって色素の励起確率が変調される。一方、放射過程では励起エネルギーが構造体へと移動し、緩和時間の短いプラズモンとして緩和する。これによって実効的な量子収率が変調される。これまでの研究において、金ナノロッドに吸着した分子からの蛍光が消光することが報告されていた。また、ロッドに吸着した分子の蛍光スペクトルを元の分子の蛍光スペクトルで規格化したスペクトルでは、ロッドのプラズモンが共鳴励起される波長 740 nm 付近で蛍光が増強することが報告されていた。これらの報告は、金へのエネルギー移動に由来する消光効果、ロッドのプラズモンに由来する放射側の蛍光増強を示唆するものの、確証を得るには至っていなかった。実験結果におけるこれらの効果の詳細を明らかにするため、電磁気学計算との比較を行なった。透過型電子顕微鏡による観察から、ロッド近傍の分子層の厚みは約 5 nm と見積もられた。分子の蛍光ピーク波長 500 nm とプラズモンの共鳴波長 740 nm において、ロッドから 5 nm の距離にある双極子の輻射・無輻射緩和速度を計算した。その結果、どちらの波長でも金へのエネルギー移動に由来する無輻射緩和が支配的となり、蛍光が消光する実験結果を再現した。また、ロッド表面から 5 nm の領域での電場増強度の波長依存性を計算したところ、ロッド近傍の電場増強度は波長 740 nm 付近で最も強くなり、規格化蛍光スペクトルを再現した。これらの結果から、規格化したスペクトルにおける波長 740 nm 付近での蛍光増強は、金へのエネルギー移動に由来する消光効果と放射過程の蛍光増強の両方の関与によることが明らかとなった。以上の結果から、金ナノ構造体に吸着した分子の蛍光特性が明らかとなった。

第4章は、金ナノプレート近傍における色素の蛍光増強の空間特性について述べる。化学的に合成した金ナノプレートをガラス基板上に分散させ、その上から蛍光消光を避ける目的でスペーサーとしてポリビニルアルコールの膜を約 10 nm 成膜し、色素（ローダミン 6G）を分散したものを試料とした。モードロックチタンサファイアレーザー（中心波長：830 nm，パルス幅 < 100 fs，繰り返し周波数：90 MHz）を励起光として、走査型近接場光学顕微鏡を用いた近接場二光子蛍光イメージングを行なった。また、同時に時間相関単一光子計数法を用いた寿命マッピングを行なった。二光子励起像では三角形プレートの頂点および辺の中央部での蛍光増強が観測された。蛍光増強は三角形プレートの頂点で最も大きく、

約 18 倍であった。一方、蛍光寿命像では、ガラス基板上の色素の蛍光寿命が約 1.5 ns であるのに対して、金ナノプレート近傍での蛍光寿命が装置の時間分解能程度の約 0.25 ns まで短くなり、プレート上およびその近傍で一様な空間特性を示すことが明らかとなった。それぞれの空間特性の解釈のため、電磁気学計算および蛍光色素分散前の金ナノ三角形プレートに対する近接場透過測定を行なった。電磁気学計算によって得られた二光子励起像の空間特性は、実験で得られた空間特性をよく再現していた。この比較から、実験で得られた空間特性は、励起波長におけるプラズモンの空間特性を反映していることが明らかとなった。また、近接場透過測定から、色素の蛍光波長では複数の高次プラズモンが共鳴励起され、それらの空間的重なりにより空間特性が一様となること、寿命像の空間特性はこれを反映したものであることが明らかとなった。以上の結果から、金ナノプレートに励起されるプラズモンによる蛍光増強の励起・放射過程の空間特性が明らかとなった。

第 5 章は、貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンとテトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸 (TPPS) 分子の J 会合体に励起されるエキシトンの強結合状態の光学応答について述べる。J 会合体はモノマーに比べて大きな遷移双極子モーメントを示し、プラズモンと強く相互作用することが期待される。金ナノロッドを基板上に分散させ、その上から TPPS メタノール溶液をスピコートしたものを測定試料とした。吸収スペクトル測定の結果、試料の吸収ピークはモノマーと比べてレッドシフトし、先鋭化することから、ガラス基板上で J 会合体を形成していることが明らかとなった。スピコート前後で金ナノロッドの暗視野散乱測定を行なった。その結果、金ナノロッドのプラズモンに由来するピークが、エキシトンの共鳴波長を中心に二つに分裂する様子が観測された。この測定を複数のナノロッドに対して行い、分裂後の共鳴エネルギーを分裂前のプラズモン共鳴エネルギーの関数としてプロットすると反交差的振る舞いが観測された。この結果を結合共振器モデルで解析したところ、試料の Rabi 分裂幅は約 160 meV であることが明らかとなった。この Rabi 分裂幅から見積もられるエネルギー交換速度は、プラズモンとエキシトンのバンド幅から見積もられるエネルギー散逸速度を上回っており、試料が強結合状態にあることを示している。また、同一試料に対して、近接場透過測定を行なった。検出器の前に偏光子を導入し、特定の偏光成分を検出した結果、エキシトンの共鳴波長において偏光方向に依存してロッド上で透過光増強が観測された。これは、強結合状態の形成により、ロッド上でエキシトンの共鳴波長における吸収が消滅したことに由来している。また、銀ナノプレートとエキシトンを相互作用させた試料の近接場蛍光測定を行い、電子状態の変調に由来する蛍光スペクトルの分裂を観測した。以上の結果から、プラズモンとエキシトンの強結合状態の光学特性を明らかにした。

第 6 章は、本論文の総括であり、本研究の結論について述べる。

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名：長谷川 誠樹

印

(2022年 2月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文	<p>○ “Observation of the Plasmon Mode Transition from Triangular to Hexagonal Nanoplates” <i>Journal of Chemical Physics</i> 156, 044702 (2022). Keisuke Imaeda, <u>Seiju Hasegawa</u>, Kohei Imura</p> <p>○ “Plasmon-Enhanced Fluorescence near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy” <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 125, 21070-21076 (2021). <u>Seiju Hasegawa</u>, Keisuke Imaeda, Kohei Imura</p> <p>○ “Plasmon Enhanced Optical Responses of Diarylethene Molecules Adsorbed on Gold Nanorods” <i>Chemistry Letters</i> 48, 537-540 (2019). Shogo Noda, <u>Seiju Hasegawa</u>, Hiroyuki Hamada, Seiya Kobatake, Kohei Imura</p> <p>○ “Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy” <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 122, 7399-7409 (2018). Keisuke Imaeda, <u>Seiju Hasegawa</u>, Kohei Imura</p>
講演	<p>“近接場光学顕微鏡によるプラズモン-エキシトン強結合状態の空間特性の可視化” 第15回分子科学討論会2021, オンライン, 2021年9月. <u>長谷川誠樹</u>, 横澤旭美, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“金メソプレート近傍における励起場と放射場の増強” 2020年度日本分光学会年次講演会, オンライン, 2020年10月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“Plasmon Enhanced Molecular Fluorescence Near Single Gold Mesoplates” Material Research Meeting 2019, Yokohama, December 2019. <u>Seiju Hasegawa</u>, Keisuke Imaeda, Kohei Imura</p> <p>“Fluorescence Enhancement by High-Order Plasmon Modes Excited on Single Gold Mesoplates” Final International Symposium on Photosynergetics, Osaka, November 2019. <u>Seiju Hasegawa</u>, Keisuke Imaeda, Kohei Imura</p> <p>“単一金メソプレートに励起される高次プラズモン共鳴とその蛍光増強” CSJ化学フェスタ2019, 東京, 2019年10月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名：長谷川 誠樹

印

(2022年 2月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>“金属メゾプレートにおける高次プラズモンモードの可視化と非線形蛍光分光への応用” 第13回分子科学討論会2019, 名古屋, 2019年9月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“金ナノプレートにおけるプラズモンモードの形状依存性と光電場増強” 日本化学会 第99春季年会, 神戸, 2019年3月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“金ナノプレート近傍の蛍光増強におけるプラズモンモード依存性” 第13回分子科学討論会2018, 福岡, 2018年9月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“金ナノプレート近傍における蛍光増強過程の究明” 第65回応用物理学会 春季学術講演会, 東京, 2018年4月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“金ナノプレートにおける蛍光増強の動的可視化” 日本分光学会 ナノプティクス研究グループ第24回研究討論会, 東京, 2017年11月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“プラズモン誘起蛍光増強における励起場と放射場の空間特性の可視化” 第3回「高次複合光応答」若手の会, 東京, 2017年9月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“時間分解蛍光イメージング法を用いたプラズモン-分子相互作用の研究” 第78回応用物理学会 秋季学術講演会, 福岡, 2017年9月. <u>長谷川誠樹</u>, 今枝佳祐, 井村考平</p> <p>“Near-field study of enhanced molecular fluorescence on an single gold nanoplate” The 11th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Tainan, July 2017. Seiju Hasegawa, Keisuke Imaeda, Kohei Imura</p>
その他 (論文)	<p>“Visualization of Plasmon-Exciton Interactions by Scanning Near-Field Optical Microscopy” <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 125, 24515-24520 (2021). Asami Yokozawa, <u>Seiju Hasegawa</u>, Keisuke Imaeda, Kohei Imura</p>

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名：長谷川 誠樹

印

(2022年 2月 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 (論文)	<p>“Near-field transmission and reflection spectroscopy for revealing absorption and scattering characteristics of single silver nanoplates” <i>Journal of Chemical Physics</i> 153, 144703 (2020). Hidetoshi Mizobata, <u>Seiju Hasegawa</u>, Mamoru Tamura, Takuya Iida, Kohei Imura</p> <p>“Characterization of Overlapped Plasmon Modes in a Gold Hexagonal Plate Revealed by Three-Dimensional Near-Field Optical Microscopy” <i>Journal of Physical Chemistry Letters</i> 10, 819-824 (2019). Takuya Matsuura, Keisuke Imaeda, <u>Seiju Hasegawa</u>, Hiromasa Suzuki, Kohei Imura</p> <p>“Static and Dynamic Near-Field Measurements of High-Order Plasmon Modes Induced in a Gold Triangular Nanoplate” <i>Journal of Physical Chemistry Letters</i> 9, 4075-4081 (2018). Keisuke Imaeda, <u>Seiju Hasegawa</u>, Kohei Imura</p> <p>“Development of Aperture-Type Near-Field Reflection Spectroscopy and Its Application to Single Silver Nanoplates” <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 121, 11733-11739 (2017). Hidetoshi Mizobata, <u>Seiju Hasegawa</u>, Kohei Imura</p>
その他 (講演)	<p>“Bull's eye型プラズモニクチップの中心構造に依存した増強蛍光アンテナ効果” 第82回応用物理学会秋季学術講演会，オンライン，2021年10月. 永末 智也，篠原 洸羽，<u>長谷川 誠樹</u>，井村 考平，田和 圭子</p> <p>“Au-Cu₂Oナノハイブリッド構造の発光特性のサイズ依存性” 2020年度日本分光学会年次講演会，オンライン，2020年10月. 板東廣朗，<u>長谷川誠樹</u>，井村考平</p> <p>“Near-Field Optical Imaging of Plasmon Modes Induced in Two-Dimensional Gold Nanoplates” Material Research Meeting 2019, Yokohama, December 2019. Keisuke Imaeda, <u>Seiju Hasegawa</u>, Kohei Imura</p> <p>その他15件</p>