

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

2022年2月

長谷川 誠樹
Seiju HASEGAWA

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

2022年2月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
化学・生命化学専攻 光物理化学研究

長谷川 誠樹
Seiju HASEGAWA

第 1 章 序論.....1

参考文献

第 2 章 プラズモンの空間特性.....12

2.1 序

2.2 実験手法

2.2.1 試料作製

2.2.2 開口型近接場光学顕微鏡

2.3 結果および考察

2.3.1 金ナノ三角形プレートの近接場透過測定

2.3.2 三角形無限井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の固有関数

2.3.3 群論を用いたプラズモンの光学選択則の解明

2.3.4 二次元井戸型ポテンシャルの形状に依存する粒子の固有関数

2.4 結論

参考文献

第 3 章 金ナノロッド近傍におけるジアリールエテン分子 の光学応答.....37

3.1 序

3.2 実験手法

3.2.1 測定試料作製および評価

3.3 結果および考察

3.3.1 試料評価

3.3.2 金ナノロッドに吸着した分子からの蛍光

3.3.3 金ナノロッド近傍の双極子の輻射および無輻射緩和速度

3.3.4 金ナノロッド近傍における電場増強

3.4 結論

参考文献

第 4 章 金ナノプレート近傍におけるプラズモン誘起蛍光

増強.....51

- 4.1 序
- 4.2 実験手法
 - 4.2.1 試料作製
 - 4.2.2 暗視野散乱測定
 - 4.2.3 近接場透過および二光子蛍光イメージング
 - 4.2.4 近接場時間分解蛍光イメージング
- 4.3 結果および考察
 - 4.3.1 金ナノプレートの光学特性
 - 4.3.2 金ナノプレート近傍の二光子蛍光測定
 - 4.3.3 金ナノプレート近傍の蛍光寿命測定
 - 4.3.4 金ナノプレート近傍の二光子蛍光イメージング
 - 4.3.5 金ナノプレート近傍の蛍光寿命イメージング
- 4.4 結論
- 参考文献

第 5 章 プラズモン-エキシトン強結合状態の可視化...75

- 5.1 序
- 5.2 実験手法
 - 5.2.1 試料作製
 - 5.2.2 近接場透過および発光測定
- 5.3 結果および考察
 - 5.3.1 測定試料評価
 - 5.3.2 暗視野散乱測定
 - 5.3.3 近接場透過測定
 - 5.3.4 近接場発光測定
- 5.4 結論
- 参考文献

第 6 章 総括.....94

謝辭.....98

研究業績

略語表

AFM: Atomic Force Microscopy (原子間力顕微鏡)

APD: Avalanche Photodiode (アバランシェフォトダイオード)

BEM: Boundary Element Method (境界要素法)

CCD: Charge Coupled Device (電荷結合素子)

DDA: Discrete Dipole Approximation (離散双極子近似)

EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy (電子エネルギー損失分光法)

FEM: Finite Element Method (有限要素法)

FDTD: Finite Difference Time Domain (有限差分時間領域法)

FIT: Finite Integration Technique (有限積分法)

GDM: Green's Dyadic Method (Green's Dyadic 法)

IRF: Instrumental Response Function (装置関応答数)

LDOS: Local Density-of-State (局所状態密度)

SEM: Scanning Electron Microscopy (走査型電子顕微鏡)

SNOM: Scanning Near-Field Optical Microscopy (走査型近接場光学顕微鏡)

STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy (走査型透過型電子顕微鏡)

TEM: Transmission Electron Microscopy (透過型電子顕微鏡)

TCSPC: Time-Correlated Single Photon Counting (時間相関単一光子計数法)

第1章 序論

高速情報通信に代表される光を利用した技術は、私たちの生活に欠かすことができない。これらは光制御技術に支えられており、更なる高度化および高性能化が期待されている。これを実現するにはデバイスの小型化が重要であり、微小領域における光の制御が必要不可欠である。ナノフォトニクスはこれを目的とする比較的新しい研究分野であり、材料科学と微細加工技術の飛躍的な進歩により近年急速に進展している[1,2]。ナノフォトニクスの進展は、顕微鏡[3-5]、センシング[6,7]、イメージング[8]、医療[9]、光源[10]、機能デバイス[11]といった様々なアプリケーションへと繋がり、今も多くの研究がなされている。ナノフォトニクス研究で取り扱われる研究対象の代表として貴金属ナノ構造体が挙げられる。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励起される[12]。プラズモンは光をナノ構造体近傍に時空間的に閉じ込める特性を示し、微小領域における光制御において重要な役割を担っている。また、プラズモンの光閉じ込め効果によって生じる増強光電場は、線形および非線形光学過程を増強することから、金属表面付近において光と物質の相互作用を強く増強する。このような特異的な光学特性から、プラズモンはナノフォトニクス研究分野で広く研究がなされてきた[13-15]。

貴金属ナノ構造体には、エネルギーおよび空間振動パターンの異なる複数のプラズモンが励起される[16-18]。これらはプラズモンモードと呼ばれ、最低次のモードは双極子モード、それ以外のモードは高次モードと呼ばれる。プラズモンによって生じる増強光電場の空間特性は、プラズモンの空間特性と直結する。そのため、プラズモンを制御し増強場をイメージングなどへ利用するためには、その空間特性を理解することが本質的に重要である。しかし、これまでプラズモンの空間特性の可視化に関する報告は少ない。原因として、顕微鏡の空間分解能の制限がある。従来の光学顕微鏡の空間分解能は光の

回折限界によって制限されており、可視光領域では300 nm程度である。そのため、従来の光学顕微鏡を用いてサイズが数百 nmの構造体に励起されるプラズモンモードを可視化することは、空間分解能の観点から難しい。プラズモンの可視化には、光の回折限界を超える高空間分解計測が必要不可欠である。これを可能にする手法として、STEMを用いたEELSの実験が挙げられる。STEM-EELSは、STEMのサブナノメートルオーダーの空間分解能とEELSのエネルギー分解を組み合わせることで、貴金属ナノ構造体の光学特性を高い空間分解能で測定することが可能である[19,20]。その他の手法として、開口型SNOMを用いた試料観察がある。開口型SNOMは先端に50~200 nm程度の開口を持つ近接場プローブと、そこに形成される近接場光を励起源として用いる。近接場光は開口と同程度の大きさを持つため、回折限界を超えた空間分解能での測定が可能である。開口型SNOMは、空間分解能の点でSTEM-EELSに劣る。しかし、励起源に超短パルスレーザーを用いることで、STEM-EELSでは達成不可能な高い時間分解測定が可能である。本論文では、1辺の長さが数百 nm程度の金ナノプレートを対象とし、開口型SNOMを用いた近接場透過測定を用いてプラズモンを可視化することを目的とした。

貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンは、増強光電場の形成によって光学過程を増強するだけでなく、近傍にある分子の光学特性を変調する[21]。変調メカニズムのうち、代表的なものに、Purcell効果[22]と分子とナノ構造体間のエネルギー移動[23]が挙げられる。Purcell効果は、プラズモンによる周囲のLDOS変調に起因した分子の緩和速度変調である。この効果により、分子からの蛍光増強や蛍光消光が引き起こされる。状態密度 (ρ) と分子の緩和速度 (Γ) の関係は式 (1.1)で表される。

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{6\pi c}{\omega^2} \rho \quad (1.1)$$

ここで、 Γ_0 は自由空間における分子の緩和速度、 c は光速、 ω は分子の発光波長を表す。分子とナノ構造体間のエネルギー移動の代表的な機構には、Fig. 1.1(a,b)に模式図を示すDexter機構とFörster機構の二種類がある。Dexter機構は一方の励起状態にある電子と

もう一方の基底状態にある電子の交換によるエネルギー移動機構であり、貴金属ナノ構造体と分子が接する場合に起きる。Dexter 機構は、波動関数同士の重なりが重要であるため、両者の距離が離れるとその効率は指数関数的に減少する。一方、Förster 機構は、両者の双極子-双極子相互作用に由来するエネルギー移動機構である。そのため、Förster 機構では両者の接触は重要ではない。本論文では、増強光電場による光学過程増強、Purcell 効果、および Förster 機構によるエネルギー移動を近接場効果と呼ぶ。

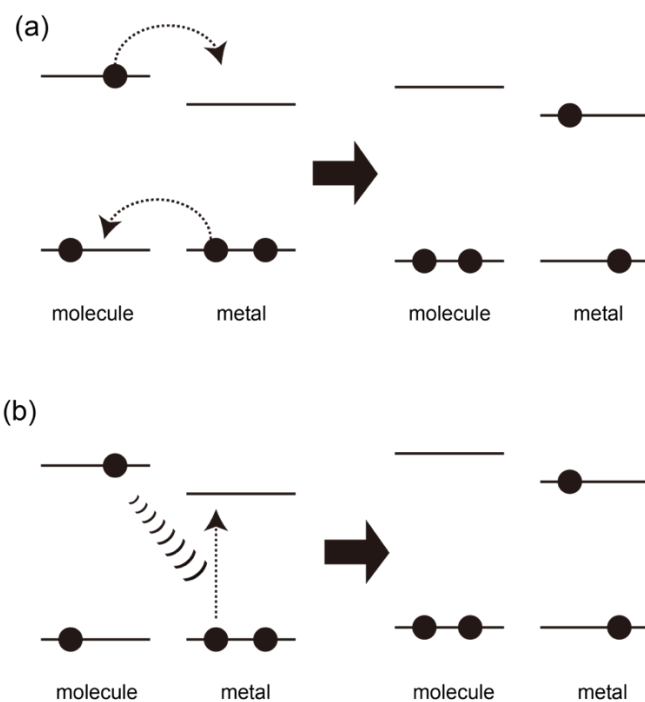


Figure 1.1. Schematic diagrams of (a) Dexter electron transfer and (b) Förster resonance energy transfer.

近接場効果は、その強度によって弱結合と強結合に分類される[24]。プラズモンと分子のエネルギー交換速度が、プラズモンおよび分子のエネルギー散逸速度よりも遅い場合、その近接場相互作用は弱結合状態と呼ばれる。弱結合状態では、ナノ構造体と分子の電子状態は摂動を受け、LDOS が変調される[25]。弱結合状態では LDOS 変調に起因する Purcell 効果による緩和速度変調が起こる。このとき、輻射緩和速度だけでなく無輻射緩和速度も変調を受けるため、弱結合状態では、蛍光増強および蛍光消光の両方が

起こりうる[26,27]。一方、プラズモンと分子のエネルギー交換速度が、プラズモンおよび分子のエネルギー散逸速度よりも速い場合、強結合状態と呼ばれる。強結合状態では、ナノ構造体と分子の電子状態が混ざり、両方の状態の特性を引き継いだ新たな電子状態が生成する。強結合系では、元の状態とは異なるエネルギーを持つ新たな電子状態が生成するため、化学反応に関わるエネルギー障壁が変化する。これを利用した、化学反応制御が研究されている[28,29]。また、強結合状態にあるプラズモンと分子間でやり取りされる光子は、量子もつれ状態にあり、これを利用した情報伝達技術も研究されている[30]。

弱結合状態は、先に述べたプラズモン誘起蛍光増強と密接に関連しており、蛍光増強に関連して多くの研究が行われてきた。プラズモン誘起蛍光増強は、プラズモン増強光電場による励起過程の増強と、Purcell 効果による放射過程の変調の両方が関与する。これらの蛍光の変調は、ナノ構造体と分子の相対位置や距離、分子の共鳴波長や配向に依存する。また、両方の変調効果を最適化するには、両者の空間特性を明らかにする必要がある。本論文では、弱結合状態におけるプラズモンと分子の相互作用に関するこれらの詳細を明らかにすることを目的とした。

プラズモンと分子間のエネルギー交換速度は、相互作用する分子の双極子モーメントに比例する。また、式 (1.2) に示すように、プラズモンおよび分子のエネルギー散逸速度 (κ) は、それぞれの吸収バンド幅 (γ) に比例する[31]。

$$\kappa = \frac{\gamma}{2\pi\hbar} \quad (1.2)$$

ここで、 π は円周率、 \hbar は Dirac 定数を示す。そのため、吸収バンド幅が広く、双極子モーメントが数デバイ程度の一般的な蛍光色素がプラズモンと強結合状態を形成することは難しい。ポルフィリン骨格やポリメチン骨格を持つ分子が形成する J 会合体に励起されるエキシトンは、複数の分子間に非局在化し大きな双極子モーメントを示す[32]。このことから、J 会合体に励起されるエキシトンは、プラズモンと強結合状態を形成す

ることが期待される。プラズモンと J 会合体の強結合系に関する研究は、反射、散乱、透過、発光といった光学測定を用いて行われてきた[33-38]。なかでも、高感度に単一ナノ粒子測定が可能な暗視野散乱測定を用いた研究は非常に多い。暗視野散乱測定では、系が強結合状態にない場合でもエキシトンの吸収によって散乱スペクトルの分裂が観測される可能性がある。このことから、散乱測定のみでは、試料が強結合状態にあることを解明できない[39]。そのため、強結合形成による電子状態の分裂を直接観測する手法が求められている。強結合系では、電子状態が分裂し元のエネルギーで電子状態と光が相互作用しなくなる。このとき、元の電子状態のエネルギーにおける透過光増強の観測が期待される。よって、透過光増強を観測することができれば、試料が強結合系にあることを明らかにできる。しかし、従来の顕微鏡では、信号に試料の周囲にある色素分子の吸収の寄与があるため、透過光増強を観測することは難しい。そこで、本論文では、金ナノロッドと TPPS J 会合体のハイブリッド体に対して、SNOM を用いた近接場透過測定を行いハイブリッド体が強結合状態直接観測することを目的とした。

上記のように、本論文では、貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性を明らかにすること、プラズモンと分子の近接場効果（弱結合状態および強結合状態）における光学特性を明らかにすることを目的とした。

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では、プレートに励起される高次プラズモンモードの空間特性について述べる。金ナノプレートの近接場透過測定で可視化される複雑な空間特性はプラズモンを反映することを明らかにした。また、これは、プレートと同形の井戸型ポテンシャル中の固有関数でモデル化されることを明らかにした。

第 3 章では、金ナノロッドに吸着させたポリジアリールエテン分子からの蛍光特性について述べる。金ロッドに吸着した分子の蛍光特性を、電磁気学計算を用いて解析した。その結果、分子が吸着する領域では無輻射緩和が支配的となり蛍光が消光すること、消

光効果の波長依存性は蛍光の放射過程の増強に起因することを明らかにした。

第4章では、金ナノプレート近傍における蛍光増強について述べる。時間分解近接場二光子蛍光測定を用いて試料近傍の蛍光増強場を可視化した。解析から、励起過程および放射過程の増強場は、それぞれの波長で励起されるプラズモンの空間特性を反映することを明らかにした。

第5章では、金ナノロッドおよび銀ナノプレートに励起されるプラズモンとテトラフエニルポルフィリンテトラスルホン酸分子のJ会合体に励起されるエキシトンとの強結合状態の光学特性について述べる。測定と解析から、試料が強結合状態にあること、新たに生成した電子状態のエネルギー近傍で蛍光が増強することを明らかにした。

第6章では、本論文の総括を行う。

参考文献

- [1] Krasnok, A.; Alu, A. Active Nanophotonics. *Proc. IEEE* **2020**, *108*, 628–654.
- [2] Huang, C.-C.; Chang, R.-J.; Huang, C.-C. Nanostructured Hybrid Plasmonic Waveguide in a Slot Structure for High-Performance Light Transmission. *Opt. Express* **2021**, *29*, 29341.
- [3] Eghlidi, H.; Lee, K. G.; Chen, X. W.; Göttinger, S.; Sandoghdar, V. Resolution and Enhancement in Nanoantenna-Based Fluorescence Microscopy. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4007–4011.
- [4] Zanten, T. S. V.; Lopez-Bosque, M. J.; Garcia-Parajo, M. F. Imaging Individual Proteins and Nanodomains on Intact Cell Membranes with a Probe-Based Optical Antenna. *Small* **2010**, *6*, 270–275.
- [5] Mivelle, M.; Zanten, T. S. V.; Garcia-Parajo, M. F. Hybrid Optical Antennas for Subnanometer Multicolor Localization of Single Molecules. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4895–4900.
- [6] Pellegrotti, J. V.; Cortés, E.; Bordenave, M. D.; Caldarola, M.; Kreuzer, M. P.; Sanchez, A. D.; Ojea, I.; Bragas, A. V.; Stefani, F. D. Plasmonic Photothermal Fluorescence Modulation for Homogeneous Biosensing. *ACS Sens.* **2016**, *1*, 1351–1357.
- [7] Dykman, L.; Khlebtsov, N. Gold Nanoparticles in Biomedical Applications: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2256–2282.
- [8] Neubrech, F.; Huck, C.; Weber, K.; Pucci, A.; Giessen, H. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Resonant Nanoantennas. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5110–5145.
- [9] Hirsch, L. R.; Stafford, R. J.; Bankson, J. A.; Sershen, S. R.; Rivera, B.; Price, R. E.; Hazle, J. D.; Halas, N. J.; West, J. L. Nanoshell-Mediated near-Infrared Thermal Therapy of

- Tumors under Magnetic Resonance Guidance. *PNAS* **2003**, *100*, 13549–13554.
- [10] Kress, S. J. P.; Cui, J.; Rohner, P.; Kim, D. K.; Antolinez, F. V.; Zaininger, K. A.; Jayanti, S. V.; Richner, P.; McPeak, K. M.; Poulidakos, D.; Norris, D. J. A Customizable Class of Colloidal-Quantum-Dot Spasers and Plasmonic Amplifiers. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, 1–8.
- [11] Zheludev, N. I.; Kivshar, Y. S. From Metamaterials to Metadevices. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 917–924.
- [12] Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3806–3819.
- [13] Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. Plasmonics for Extreme Light Concentration and Manipulation. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 193–204.
- [14] Lindquist, N. C.; Nagpal, P.; McPeak, K. M.; Norris, D. J.; Oh, S. H. Engineering Metallic Nanostructures for Plasmonics and Nanophotonics. *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 036501.
- [15] Stockman, M. I. Nanoplasmonics: Past, Present, and Glimpse into Future. *Opt. Express* **2011**, *19*, 22029–22106.
- [16] Dickreuter, S.; Gleixner, J.; Kolloch, A.; Boneberg, J.; Scheer, E.; Leiderer, P. Mapping of Plasmonic Resonances in Nanotriangles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 588–602.
- [17] Ma, L.; Yang, D. J.; Luo, Z. J.; Chen, K.; Xie, Y.; Zhou, L.; Wang, Q. Q. Controlled Growth of Sulfide on Gold Nanotriangles with Tunable Local Field Distribution and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26996–27002.
- [18] Kumar, U.; Cuhe, A.; Sharma, J.; Moreau, A.; Francs, G. C.; Girard, C.; Dujardin, E. Spectral Tuning of High Order Plasmonic Resonances in Multimodal Film-Coupled Crystalline Cavities. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1–9.
- [19] Awada, C.; Popescu, T.; Douillard, L.; Charra, F.; Perron, A.; Yockell-Lelièvre, H.;

- Baudrion, A. L.; Adam, P. M.; Bachelot, R. Selective Excitation of Plasmon Resonances of Single Au Triangles by Polarization-Dependent Light Excitation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14591–14598.
- [20] Bellido, E. P.; Manjavacas, A.; Zhang, Y.; Cao, Y.; Nordlander, P.; Botton, G. A. Electron Energy-Loss Spectroscopy of Multipolar Edge and Cavity Modes in Silver Nanosquares. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 428–433.
- [21] Girard, C. Near Fields in Nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1883–1933.
- [22] Purcell, E. M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 681.
- [23] Cao, S.; Zapata-Herrera, M.; Campos, A.; Moal, E. L.; Marguet, S.; Dujardin, G.; Kociak, M.; Aizpurua, J.; Borisov, A. G.; Boer-Duchemin, E. Probing the Radiative Electromagnetic Local Density of States in Nanostructures with a Scanning Tunneling Microscope. *ACS Photonics* **2020**, *10*, 10373–10381.
- [24] Törmö, P.; Barnes, W. L. Strong Coupling between Surface Plasmon Polaritons and Emitters: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2015**, *78*, 013901.
- [25] Carminati, R.; Cazé, A.; Cao, D.; Peragut, F.; Krachmalnicoff, V.; Pierrat, R.; Wilde, Y. D. Electromagnetic Density of States in Complex Plasmonic Systems. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 1–41.
- [26] Guzatov, D. V.; Vaschenko, S. V.; Stankevich, V. V.; Lunevich, A. Y.; Glukhov, Y. F.; Gaponenko, S. V. Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10723–10733.
- [27] Zhang, T.; Gao, N.; Li, S.; Lang, M. J.; Xu, Q.-H. Single-Particle Spectroscopic Study on Fluorescence Enhancement by Plasmon Coupled Gold Nanorod Dimers Assembled on

- DNA Origami. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2043–2049.
- [28] Thomas, A.; Lethuillier-Karl, L.; Nagarajan, K.; Vergauwe, R. M. A.; George, J.; Chervy, T.; Shalabney, A.; Devaux, E.; Genet, C.; Moran, J.; Ebbesen, T. W. Tilting a Ground-State Reactivity Landscape by Vibrational Strong Coupling. *Science* **2019**, *363*, 615–619.
- [29] Hutchison, J. A.; Schwartz, T.; Genet, C.; Devaux, E.; Ebbesen, T. W. Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1592–1596.
- [30] Raimond, J. M.; Brune, M.; Haroche, S. Colloquium: Manipulating Quantum Entanglement with Atoms and Photons in a Cavity. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 565–582.
- [31] Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 077402.
- [32] Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410.
- [33] Wersäll, M.; Munkhbat, B.; Baranov, D. G.; Herrera, F.; Cao, J.; Antosiewicz, T. J.; Shegai, T. Correlative Dark-Field and Photoluminescence Spectroscopy of Individual Plasmon–Molecule Hybrid Nanostructures in a Strong Coupling Regime. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 2570–2576.
- [34] Bitton, O.; Gupta, S. N.; Houben, L.; Kvapil, M.; Křápek, V.; Šikola, T.; Haran, G. Vacuum Rabi Splitting of a Dark Plasmonic Cavity Mode Revealed by Fast Electrons. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 10381.
- [35] Wei, H.; Yan, X.; Niu, Y.; Li, Q.; Jia, Z.; Xu, H. Plasmon–Exciton Interactions: Spontaneous Emission and Strong Coupling. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *2100889*, 1–47.

- [36] Jiang, Y.; Wang, H.; Wen, S.; Chen, H.; Deng, S. Resonance Coupling in an Individual Gold Nanorod–Monolayer WS₂ Heterostructure: Photoluminescence Enhancement with Spectral Broadening. *ACS Nano* **2020**, *14*, 13841–13851.
- [37] Wersäll, M.; Cuadra, J.; Antosiewicz, T. J.; Balci, S.; Shegai, T. Observation of Mode Splitting in Photoluminescence of Individual Plasmonic Nanoparticles Strongly Coupled to Molecular Excitons. *Nano Lett.* **2016**, *17*, 551–558.
- [38] Melnikau, D.; Esteban, R.; Savateeva, D.; Sánchez-Iglesias, A.; Grzelczak, M.; Schmidt, M. K.; Liz-Marzán, L. M.; Aizpurua, J.; Rakovich, Y. P. Rabi Splitting in Photoluminescence Spectra of Hybrid Systems of Gold Nanorods and J-Aggregates. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 354–362.
- [39] Murata, N.; Hata, R.; Ishihara, H. Crossover between Energy Transparency Resonance and Rabi Splitting in Antenna-Molecule Coupled Systems. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25493–25498.

第2章 プラズモンの空間特性¹

2.1 序

プラズモンは、貴金属ナノ構造体内部の自由電子の集団振動であり、光によって共鳴励起される。プラズモンは、構造体近傍に光を閉じ込め増強光電場を形成する。この増強光電場は、線形および非線形光学過程を増強する。そのため、プラズモンは蛍光増強[1,2]、蛍光消光[3-6]やラマンシグナルの増強[7]、高感度センシング[8]への応用が期待され研究が行われてきた。構造体に励起されるプラズモンおよび形成される増強光電場は、構造体の形状と励起されるプラズモンに大きく依存する。このことから、増強場の制御や増強基板のデザインを行うためには、プラズモンの空間特性を理解することが必要不可欠である。しかし、プラズモン空間特性の可視化に関する研究は少ない。その理由として、顕微鏡の空間分解能の問題が挙げられる。従来の光学顕微鏡の空間特性は光の回折限界によって制限されており、可視光領域では約 300 nm である。これはナノ構造体に励起されるプラズモンの空間スケールよりも大きいため、従来の光学顕微鏡はプラズモンの可視化に適用できない。プラズモンを可視化する目的で、これまでに、非線形光学顕微鏡[9,10]、散乱型 SNOM[11,12]、光電子顕微鏡[13,14]などを用いた高空間分解計測が数多く報告されている。これらの手法は、プラズモンの空間特性に関する知見が得られる一方、単色のレーザー光源が用いられるため共鳴エネルギーの異なる複数のモードの情報を得ることは難しい。

光の回折限界を超える空間分解能を達成するナノイメージング手法として、開口型 SNOM を用いた近接場透過測定がある。この手法は、微小開口を持つ近接場プローブ先

¹ 本章は Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7399–7409. および Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Observation of the Plasmon Mode Transition from Triangular to Hexagonal Nanoplates. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 044702. を基に執筆した。

端に形成される近接場光を励起源として用いる。近接場光は、開口と同程度の大きさを持つため、光の回折限界を超える空間分解能での光学測定が可能となる。

本章では、プレートに励起される高次プラズモンモードの空間特性を明らかにするため、金ナノプレートに対して SNOM を用いた近接場透過測定を行った。その結果、プレート内部に観測波長に応じて複雑な空間特性が可視化された。この空間特性の起源を明らかにするため、プレートと同形の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の固有関数計算を行い、実験結果と比較した。その結果、金ナノプレートに可視化される空間特性が、井戸型ポテンシャル中の固有関数で再現されることが明らかとなった。プラズモンは、金ナノプレートの素励起であるため、準粒子とみなすことができる。このことから、計算された固有関数は、プラズモンの空間特性に対応し、SNOM によって可視化される空間特性は、プラズモンを反映することが明らかとなった。頂点を切り取った三角形（切頭三角形）に対する同様の実験および計算から、本手法がプレートの形状に依存しない手法であることが明らかとなった。

2.2 実験手法

2.2.1 試料作製

既報の手法[15]を用いて化学的に合成した金ナノプレートを含む水溶液をガラス基板上に分散および乾燥させ、測定試料とした。SEM および AFM を用いて、合成した金ナノプレートのサイズ評価を行った。

2.2.2 開口型近接場光学顕微鏡

開口型 SNOM を用いた近接場透過測定を行った。SNOM の概略図を Fig. 2.1 に示す。SNOM を用いた近接場光学測定では、先端に微小開口（直径 50 ~ 200 nm）を持つ近接場プローブ（JASCO）先端から漏れ出る近接場光を用いて、試料を局所的に励起する。試料を透過した光を対物レンズ（60×, N.A. = 0.85, Nikon）で集光した後、ポリクロメーター（Acton Spectra Pro300i）で分光し、CCD 検出器（Princeton Instruments, PIXIS 256E）で検出した。光源には、ハロゲンランプを用いた。測定試料の二次元スキャンを行うため、試料をピエゾ駆動ステージ上に設置した。測定の間、せん断応力を利用したフィードバック機構により、近接場プローブと試料の間の距離を約 10 nm に保った。

近接場透過測定では、試料上で測定した透過光強度 I とガラス基板上で測定した透過光強度（レファレンス） I_0 を用いて、 $1 - I/I_0$ の式から、近接場消衰スペクトルを得た。

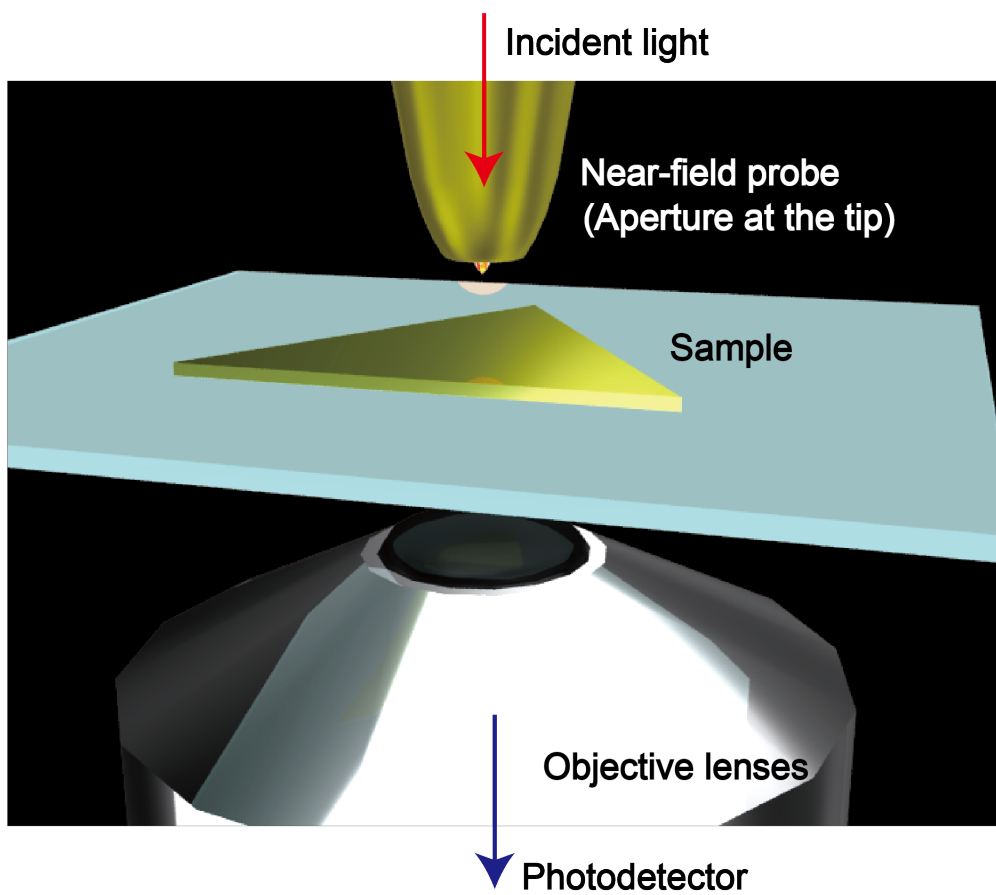


Figure 2.1. Schematic illustration of SNOM.

2.3 結果および考察

2.3.1 金ナノ三角形プレートの近接場透過測定

SNOM を用いた金ナノ三角形プレートの近接場透過測定について述べる。Figure 2.2(a)に実験に用いた金ナノ三角形プレートの SEM 像を示す。図中のスケールバーは 200 nm である。SEM 像から見積もられるプレートの一辺の長さは約 810 nm であり、AFM の測定から見積もられるプレートの厚みは約 30 nm である。また、Fig. 2.2(a)の SEM 像中の赤点で示した箇所で測定した近接場消衰スペクトルを Fig. 2.2(b)に示す。近接場消衰スペクトルでは、波長 680, 740, 800, 880 nm 近傍にピークが観測された。このうち、矢印で示す波長 740, 800, 880 nm 近傍における近接場透過像をそれぞれ Fig. 2.2(c-e)に示す。図中の点線は三角形の概形を表している。また、スケールバーは 200 nm であり、図中の暗い位置は透過光強度が弱い位置を表している。各測定波長において、三角形の内部に特徴的な空間パターンが観測された。Figure 2.2(c)に示す波長 740 nm 近傍での透過像では、各頂点とその内側そして各辺上に 2 つの暗点が観測された。また、Fig. 2.2(d)に示す波長 800 nm 近傍における透過像では、頂点および中央を取り囲むような暗点が観測された。そして、Fig. 2.2(d)に示す波長 840 nm 近傍における透過像では、頂点とその内側に暗点が観測された。

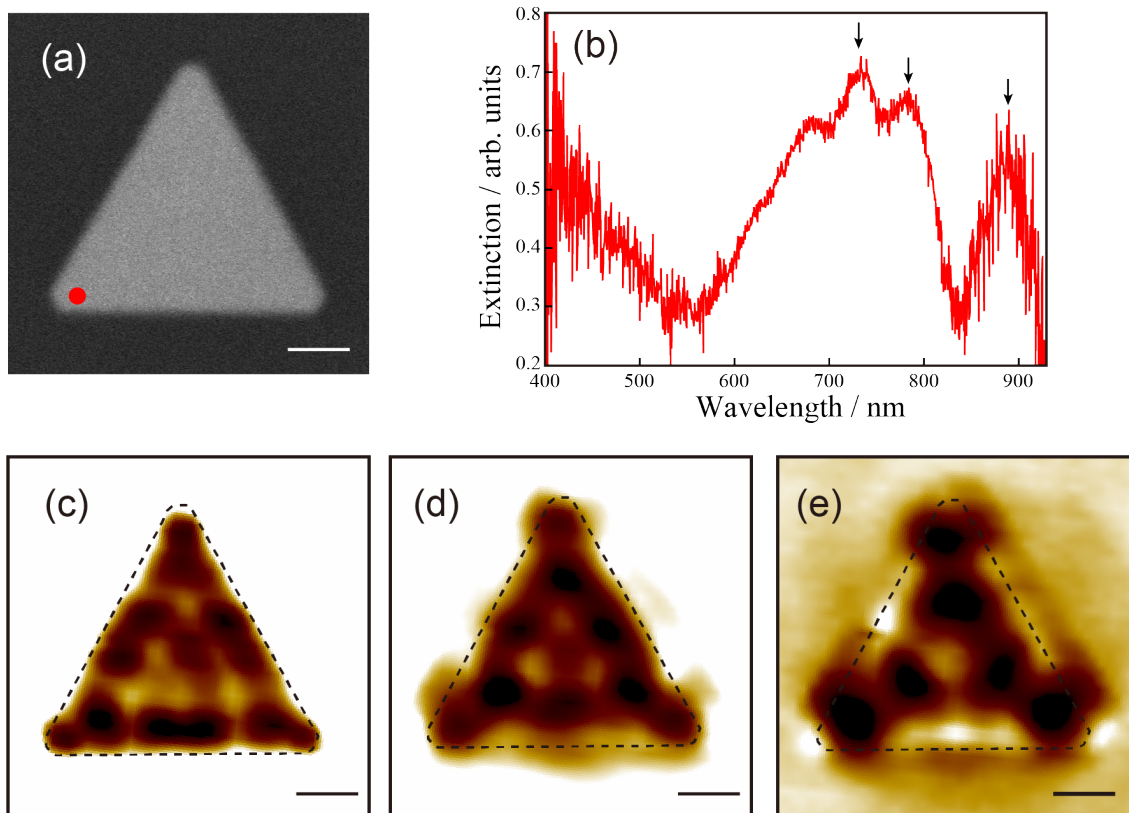


Figure 2.2. (a) SEM image of the gold nanoplate (side length: ~ 810 nm, thickness: ~ 30 nm). (b) Near-field extinction spectrum taken at the red dot in (a). (c-e) Near-field transmission images taken at near 740, 800 and 880 nm, respectively. Scale bars: 200 nm. Dotted lines: approximate shape of the plate. (Adapted with permission from Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7399-7409. Copyright 2018 American Chemical Society)

次に、一辺の長さ約 1100 nm、厚み約 25 nm の金ナノ三角形プレートに対する同様の近接場透過測定結果について述べる。Figure 2.3(a)に金ナノ三角形プレートの SEM 像を示す。スケールバーは 200 nm である。図中の赤点および黒点で測定した近接場消衰スペクトルを Fig. 2.3(b)に示す。先に示した結果と同様に、波長約 600 nm よりも長波長側において、複数の消衰ピークが観測された。観測されたピークのうち、波長 760 nm および 960 nm 近傍における近接場透過像をそれぞれ Fig. 2.3(c,d)に示す。図中の点線は三角形の概形を表しており、スケールバーは 200 nm である。また、図中の白い箇所は透

過光強度が弱い位置を表している。それぞれの波長において三角形内部に特異な空間特性が観測された。Figure 2.3(c)に示す波長 760 nm 近傍では、三角形の頂点、中央および辺の中央に暗点が観測された。その一方、Fig. 2.3(d)に示す波長 960 nm 近傍では、頂点およびその内側で暗点が観測された。

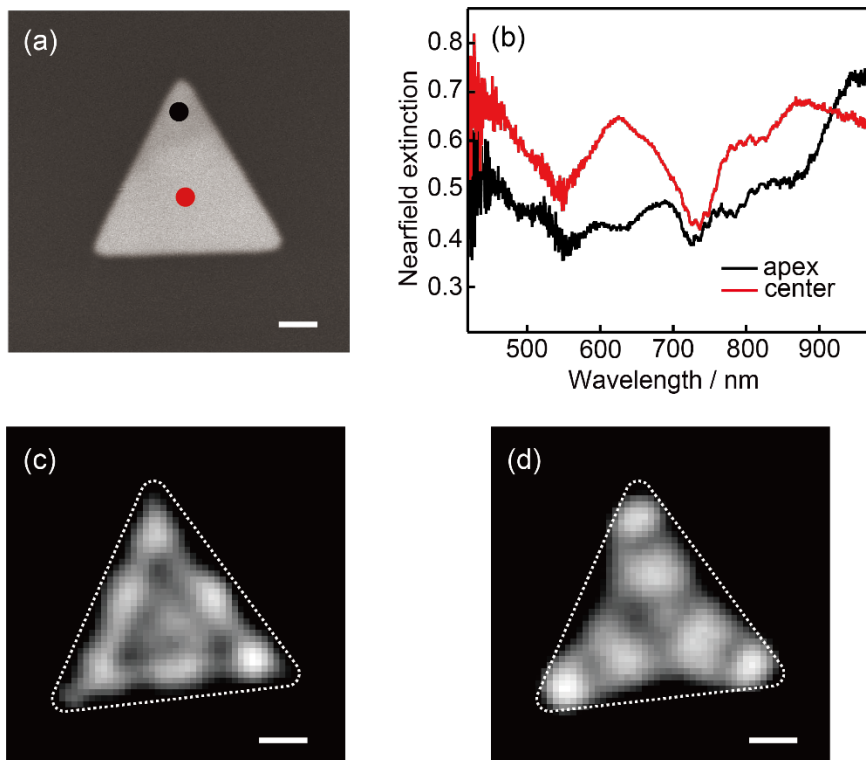


Figure 2.3. (a) SEM image of the gold nanoplate (side length: ~ 1100 nm, thickness: ~ 25 nm). (b) Near-field extinction spectra of the nanoplate taken at the apex (black) and the center (red). (c,d) Near-field transmission images of the nanoplate taken at near 760 and 960 nm, respectively.

以上の測定から、SNOM を用いた近接場透過測定によって金ナノ三角形プレート内部に複雑な空間特性が可視化されることが明らかとなった。次の節でこれらの空間特性の解釈を行う。

2.3.2 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

プラズモンは貴金属ナノ構造体の素励起である。素励起は準粒子とみなすことができる。そのため、プラズモンはナノ構造体内部の準粒子と捉えることができる。領域内に閉じ込められた粒子（準粒子）の振る舞いは、井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の Schrödinger 方程式を解くことによって得られる。このことから、金ナノプレートに励起されるプラズモンの空間特性は、プレートと同形の井戸に閉じ込められた粒子の固有関数で再現できることが予想される。Figure 2.4 に文献[16]にしたがって計算した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を示す。計算された固有関数は C_{3v} 点群における既約表現ごとに整理されており、各像の下に、量子数 p, q の組み合わせを示す。また、固有エネルギーの低い順に並び替えた固有関数の二乗像を Fig. 2.5 に示す。既約表現 E に帰属されるモードは、縮退するモードとの二乗振幅の和を示す。各モードの下に最低次モードの固有エネルギーを E_0 としたときの各固有エネルギーを、左に C_{3v} 点群における既約表現を示す。固有エネルギーが増すにつれて三角形内部の空間特性がより複雑になる様子が観測された。

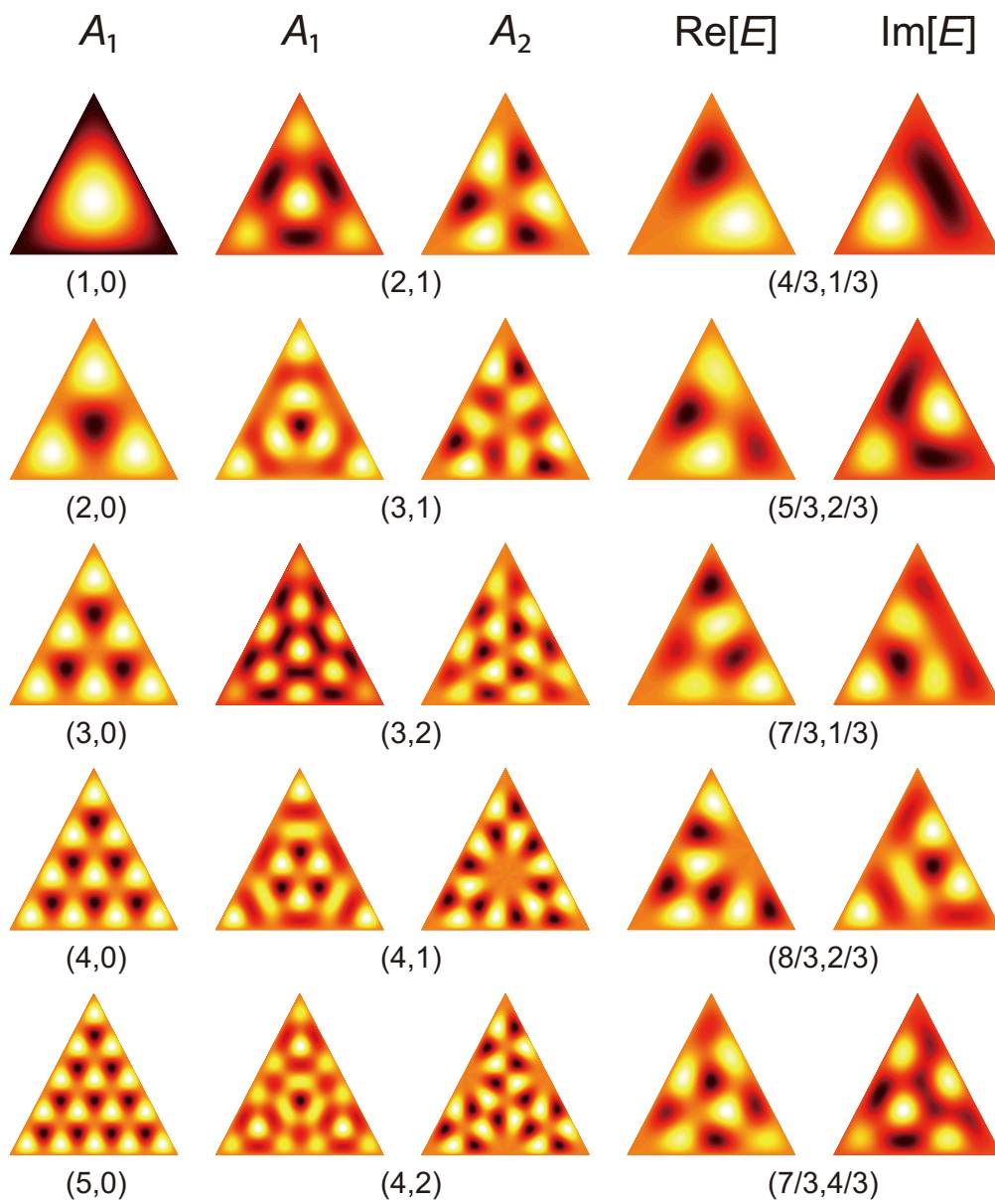


Figure 2.4. Calculated eigenfunctions of a particle confined in a 2D triangular potential well. Categorized with their irreducible representation of C_{3v} point group. The pair of numbers at the bottom of each figure indicate the mode index (p,q) .

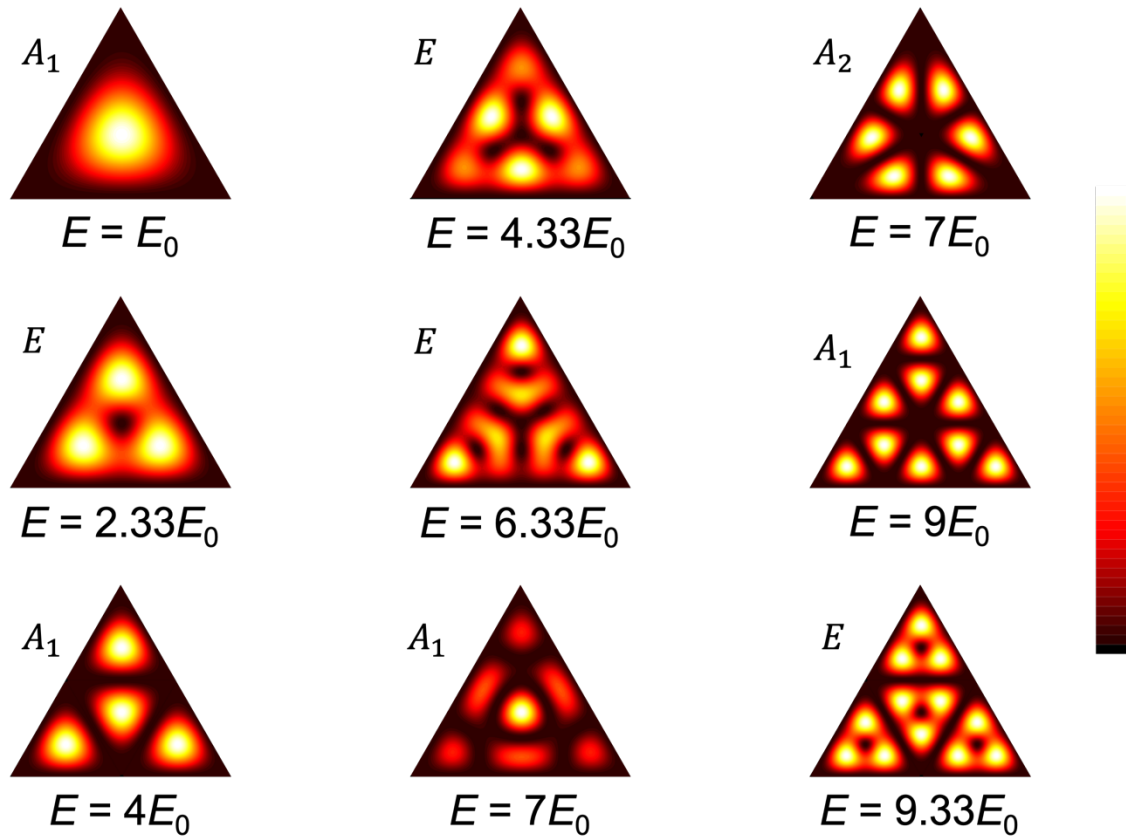


Figure 2.5. Squared images of eigenfunctions calculated for an equilateral triangle potential well. The corresponding irreducible representations and eigenenergies are shown for individual eigenfunctions. E_0 denotes the eigenenergy of the lowest eigenfunction.

Figure 2.6 に Fig. 2.2 で示した実験で得られた近接場透過像と計算した固有関数二乗像への帰属を示す。波長 740 nm 近傍で得られた近接場透過像 (Fig. 2.6(a)) と $E=9.33E_0$ のモード(Fig. 2.6(d)), 波長 800 nm 近傍で得られた近接場透過像(Fig. 2.6(b))と $E=9E_0$ のモード(Fig. 2.6(e)), 波長 880 nm 近傍で得られた近接場透過像(Fig. 2.6(c))と $E=6.33E_0$ のモード(Fig. 2.6(f))の空間特性がそれぞれ対応することがわかる。また, Figure 2.7 に Fig. 2.3 の実験で得られた近接場透過像と計算した固有関数二乗像への帰属を示す。波長 960 nm (Fig. 2.7(b))近傍で得られた近接場透過像と $E = 6.33E_0$ のモード(Fig. 2.7(d))が一対一に対応する一方, 波長 760 nm 近傍で得られた近接場透過像(Fig. 2.7(a))はどのモードとも対応付けることができなかった。しかし, Fig. 2.7(a)の近接場透過像の空間特性は, E

$= 7E_0$ のモード(Fig. 2.7(e,f))と $E = 9E_0$ (Fig. 2.7(g))のモードの足し合わせ(Fig. 2.7(c))で再現することができる。このことから、近接場透過測定で可視化される三角形プレート内部の複雑な空間特性が、プレートと同形の井戸に閉じ込められた粒子の固有関数二乗像の線型結合で再現できることが明らかとなった。プラズモンは、金ナノプレートの素励起であるため、準粒子とみなすことができる。そのため、計算された固有関数は、プレートに励起されるプラズモンの空間特性に対応すると考えられる。このことから、SNOM によって可視化される空間特性は、プラズモンを反映することが明らかとなった。

また、プラズモン共鳴エネルギーと固有エネルギーの関係に着目して解析を行った。Fig. 2.6(a-c)のプラズモンの共鳴エネルギーは大きい順に(a), (b), (c)となる。Figure 2.6(a-c)がそれぞれ帰属される固有モード Fig. 2.6(d-f)の固有エネルギーも大きい順に(d), (e), (f)となり、プラズモン共鳴エネルギー順序と固有エネルギー順序が一致する。Figure 2.7についても同様の結果が得られることから、同一プレートに観測されるプラズモンの共鳴エネルギーと、それに対応づけられる固有関数の固有エネルギーの両者の大小関係が一致することが明らかとなった。

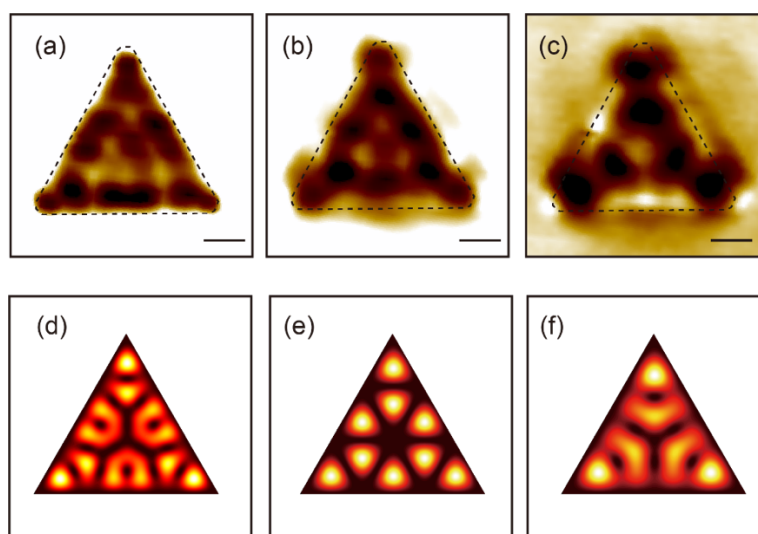


Figure 2.6. (a-c) Near-field transmission images of the gold nanoplate (side length: ~ 810 nm, thickness: ~ 30 nm) taken at near 740, 800, 880 nm, respectively. Scale bars: 200 nm. (d-f) Squared images of eigenfunctions corresponding to the near-field transmission images (a-c). (Adapted with permission from Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7399-7409. Copyright 2018 American Chemical Society)

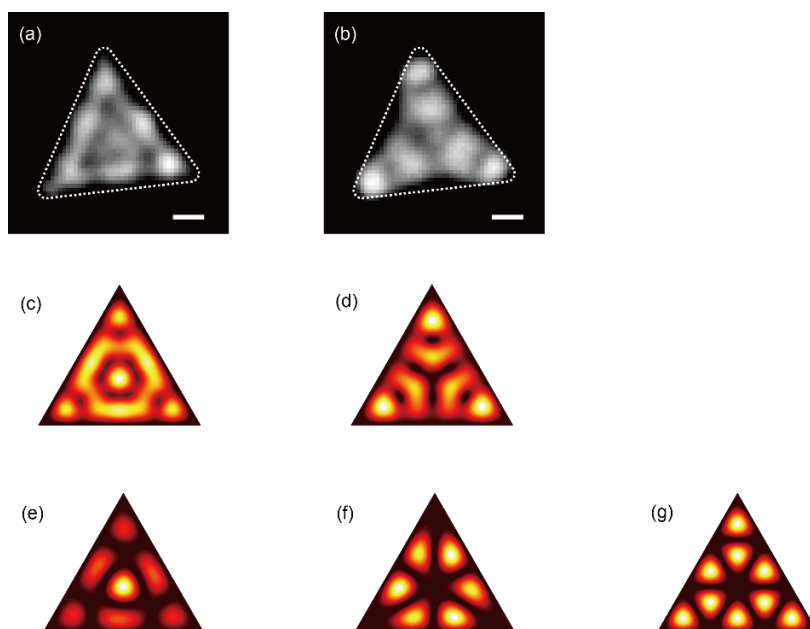


Figure 2.7. (a,b) Near-field transmission images of the gold nanoplate (side length: ~ 1100 nm, thickness: ~ 25 nm) taken at near 760 and 900 nm, respectively. Scale bars: 200 nm. (c,d) Squared images of eigenfunctions corresponding to the near-field transmission images (a,b). (c) is a superposed image of (e-g).

2.3.3 群論を用いたプラズモンの光学選択則の解明

前の節では、実験との比較から、SNOM を用いた近接場透過測定によって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が可視化できること、その空間特性は三角形井戸型ポテンシャル内の粒子の固有関数二乗像の線形結合で表現可能であることを明らかにした。この節では、群論を用いた解析によるプラズモンの光学選択則について述べる。

自由空間における光の伝搬は、自由空間の Green 関数 (\mathbf{G}_0) によって決定される。一方、空間内に金属ナノ構造体などの散乱体が存在する場合、その系における光の伝搬は、系の Green 関数 (\mathbf{G}) によって決定される [17]。散乱体としてナノ構造体を取り扱う際、両者は Dyson 方程式によって関係づけられる (式 (2.1)) [17]。

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 - k^2 \varepsilon \mathbf{G}_0 \mathbf{G} \quad (2.1)$$

ここで、 k は光の波数、 ε はナノ構造体の誘電関数を表す。また、ナノ構造体の光学応答は、Lippmann-Schwinger 方程式 (式 (2.2)) によって \mathbf{G} を用いて計算される [17]。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int_{\text{scat}} d\mathbf{r}' [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - k^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \varepsilon(\mathbf{r}', \omega)] \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') \quad (2.2)$$

ここで、 \mathbf{r} は構造体外部の位置ベクトル、 \mathbf{r}' は構造体内部の位置ベクトル、 ω は光の角周波数、 δ は delta 関数、 \mathbf{E} は散乱場、 \mathbf{E}_0 は外場を表す。 ε が構造体内部の位置に依存しないと仮定すると、式 (2.2)は式 (2.3)に変形することができる。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k^2 \varepsilon(\omega) \int_{\text{scat}} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.3)$$

式 (2.3)から、ナノ構造体の光学応答は、 \mathbf{G} と \mathbf{E}_0 の積の積分によって決定されることがわかる。すなわち、 \mathbf{G} と \mathbf{E}_0 の対称性 (既約表現の直積) によって、ナノ構造体の光学応答が決定される。ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性は、その共鳴に波長における LDOS の空間分布と対応する[18]。また、 \mathbf{G} と LDOS (ρ) の間には、式(2.4)の関係が成立する[18]。

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) \propto \text{Tr}\{\text{Im}\{\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)\}\} \quad (2.4)$$

ここで、 $\text{Tr}\{\}$ はトレース、 $\text{Im}\{\}$ は虚部を表す。このことから、ナノ構造体の光学応答、言い換えればプラズモンの光学選択則は、プラズモンモードと外場の既約表現 ($\Gamma_p, \Gamma_{\text{ext}}$) の直積によって決定される。先行研究[19]では、電磁気学計算を用いて、ナノ構造体に異なる対称性を持つ外場を印加した際に、異なる対称性を持つプラズモンが励起されることが報告されている。しかし、構造体に励起されるプラズモンモードの空間特性やモードごとの選択則については議論されていない。これらを明らかにすることは、各プラズモンモードの共鳴特性を解明する上で重要である。

ここでは、正三角形の金ナノプレートに励起されるプラズモンを例に光学選択則を説明する。正三角形プレートは、 C_{3v} 点群に帰属される。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は A_1, A_2, E の3つの既約表現に帰属される。座標系とそれぞれの既約表現に分類される代表的な固有関数の二乗像を Fig. 2.8 に示す。Table 2.1 に C_{3v} 点群の指標表を示す。指標表から、既約表現 A_1 は z 、既約表現 E は x, y の基底関数を持つことがわかる。ここで、プレート表面に鉛直な方向 (Fig. 2.8 内の z 方向) からの平面波励起を考える。鉛直方向からの平面波励起は偏光方向に関わらず C_{3v} 点群では既約表現 E に分類される。そのため、 $\Gamma_p = A_1, A_2$ の場合、 Γ_p と Γ_{ext} の直積の対称性は E となり、全対称 (A_1) でないことから、光学禁制となる。一方で、 $\Gamma_p = E$ の場合、 Γ_p と Γ_{ext} の直積の対称性は A_1 を含むため光学許容となる。よって、既約表現 E に分類されるプラズモンモードのみが鉛直方向からの平面波に対して光学許容であることが明らかとなった。また、面外方向 (z 方向) の電場成分は C_{3v} 点群において既約表現 A_1 に分類される。 $\Gamma_p = A_1$ の場合、 Γ_p と Γ_{ext} の直積の対称性は A_1 となり、光学許容となる。一方で、 $\Gamma_p = A_2, E$ の場合、 Γ_p と Γ_{ext} の直積の対称性はそれぞれ A_2, E となり、光学禁制となる。よって既約表現 A_1 に分類されるプラズモンのみが面外方向の電場に対して光学許容である。以上の計算から、既約表現 A_2 に分類されるプラズモンは平面波では常に光学禁制

であることがわかる。そのため、既約表現 A_1, A_2, E に分類されるプラズモンをそれぞれ面外モード、禁制モード、面内モードと分類した。既約表現 E に帰属されるプラズモンを低次側から面内モード次数 m を用いて表す。モード次数 m を割り振った結果を Fig. 2.9 に示す。

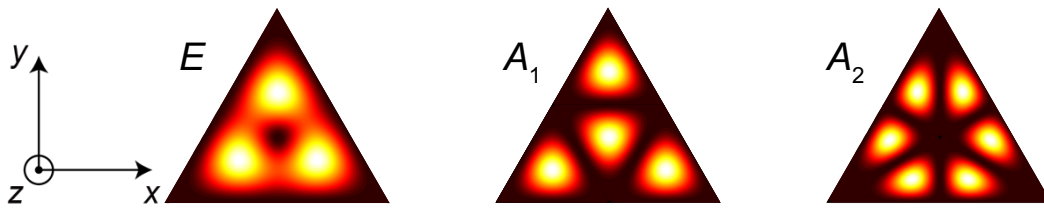


Figure 2.8. Coordinate system (left) and representative squared images of eigenfunctions classified to each irreducible representation E, A_1 and A_2 (right).

Table 2.1. Character table of C_{3v} point group

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)

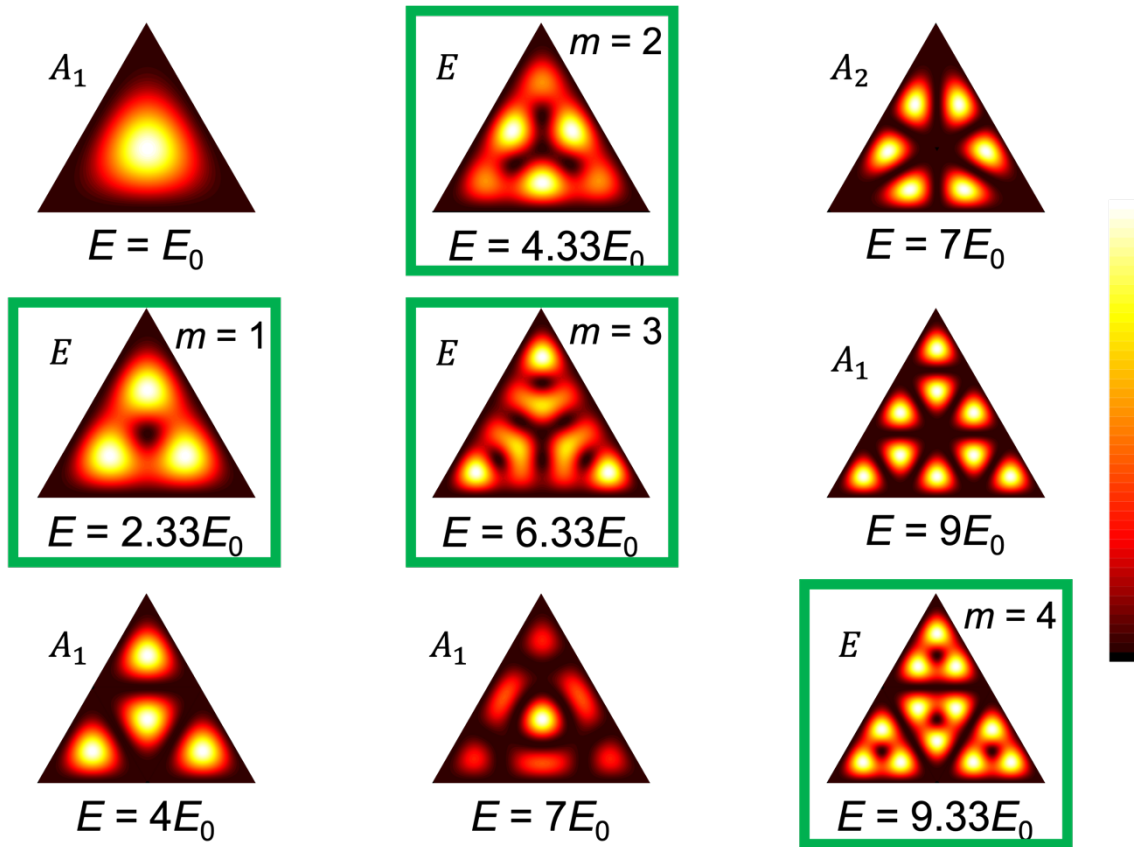


Figure 2.9. Squared images of eigenfunctions calculated for an equilateral triangle potential well. The corresponding irreducible representations and eigenenergies are shown for each eigen mode. E_0 denotes the eigenenergy of the lowest eigenmode. m : mode indices for in-plane modes. Green squares indicate in-plane modes.

2.3.4 二次元井戸型ポテンシャルの形状に依存する粒子の固有関数

切頭三角形，六角形に対しても同様の計算を行った。Figure 2.10 に切頭三角形図を示す。頂点を切り取る前の一辺の長さに対する切り取った長さの比をスニッピング比 s と定義した。すなわち， $s=0$ は正三角形を示し， $s=1/3$ は正六角形を示す。 s を 0 から $1/3$ の範囲で切頭三角形を定義し，内部に閉じ込められた粒子の固有関数を計算した。固有関数の数値計算には FEM の計算パッケージである FreeFEM++を用いた[20]。

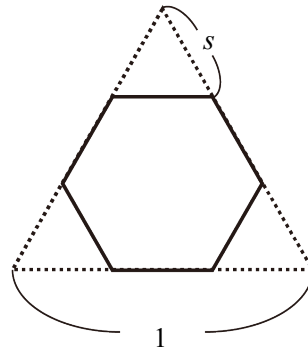


Figure 2.10. Schematic illustration of a truncated triangular plate.

$s = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 1/3$ の場合における低次の固有関数二乗像を Fig. 2.11 に示す。各固有関数二乗像の下には、その形状の井戸における最低次の固有エネルギー E_0 で規格化した固有エネルギーを示す。図から、 s が大きくなるにつれて、固有関数の空間特性が変化していく様子がわかる。また、固有エネルギーに着目すると、最低次のモードを除いて、 s が大きくなるにつれてその固有エネルギーが上昇することが明らかとなった。頂点に高い存在確率を示すモード（正三角形の $E = 4E_0$ ）と頂点に高い存在確率を示さないモード（正三角形の $E = 4.33E_0$ ）を比較すると、頂点に高い存在確率を示すモードの方が、その空間特性が大きく変化することがわかる。また、その固有エネルギーは、頂点に高い存在確率を示すモードの方が s に対して鋭敏に固有エネルギーを変化させることがわかる。さらに $s = 0.2$ から 0.3 の間で、固有エネルギーの大小関係が入れ替わることがわかる。さらに高次までの計算を行った。

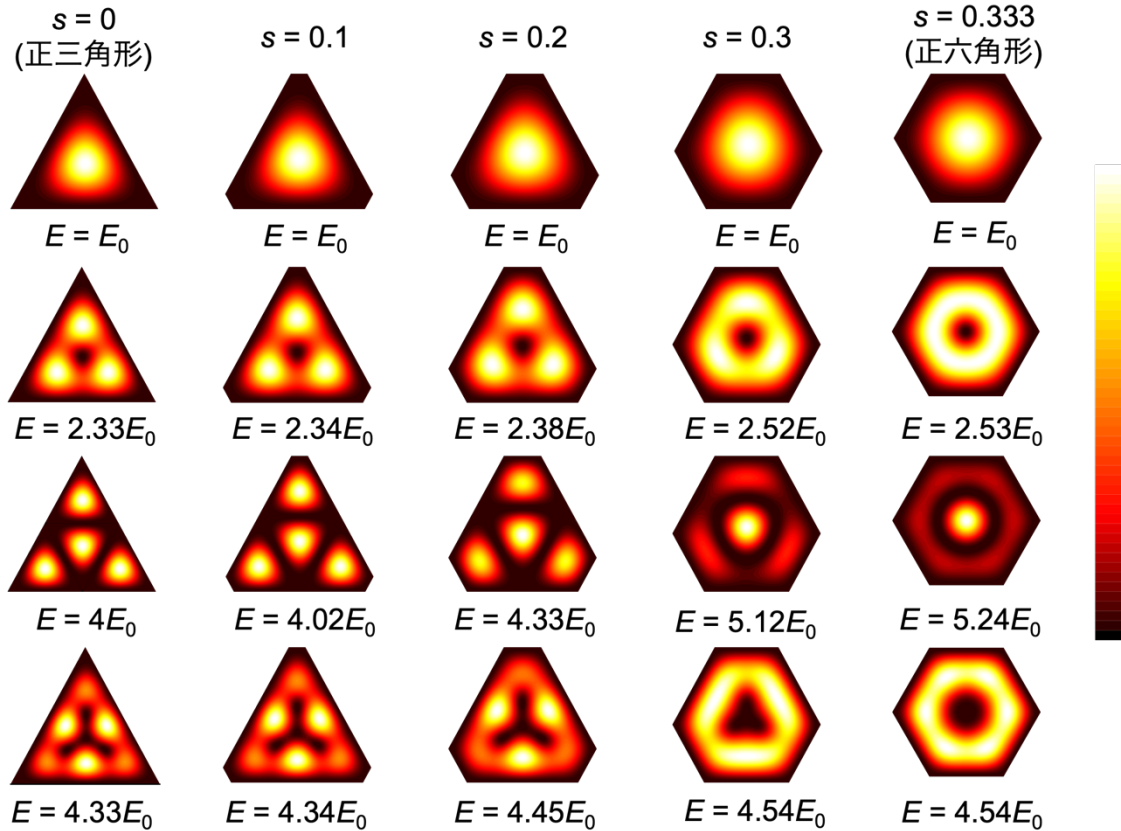


Figure 2.11. Squared images of eigenfunctions calculated for an equilateral triangle potential well (left column) and for truncated triangle wells (middle three columns) and for an equilateral hexagon potential well (right column). s indicates the snipping ratio. E_0 denotes the eigen energy of the each lowest eigenmode.

固有関数と固有エネルギーの s 依存性を Fig. 2.12 に示す。横軸は s 、縦軸は固有エネルギーを表している。 $s = 0$ の正三角形の時の各固有関数を各色に割り振り、 s の増大とともに固有関数の固有エネルギーがどのように変化するかを表している。また、 $s = 0$ のとき（正三角形）の固有関数を C_{3v} 点群の既約表現に帰属した結果を図の左側に、 $s = 1/3$ のとき（正六角形）の固有関数を C_{6v} 点群の既約表現に帰属した結果を図の右側に示す。 C_{6v} 点群の指標表を Table 2.2 に示す。図から、 $s = 0$ において縮退していた既約表現 A_1 、 A_2 のモードが s の増大とともに縮退が解け、 $s = 1/3$ では完全に別のモードになることが明らかとなった。また、 s が 0.15 から 0.25 の間で固有エネルギー順序の入れ替わりが起こることが明らかとなった。この固有エネルギーの入れ替わりは、SNOM を用

いた実験でも観測されている[21]。このことから、本手法がナノプレートの形状によらない手法であることが明らかとなった。

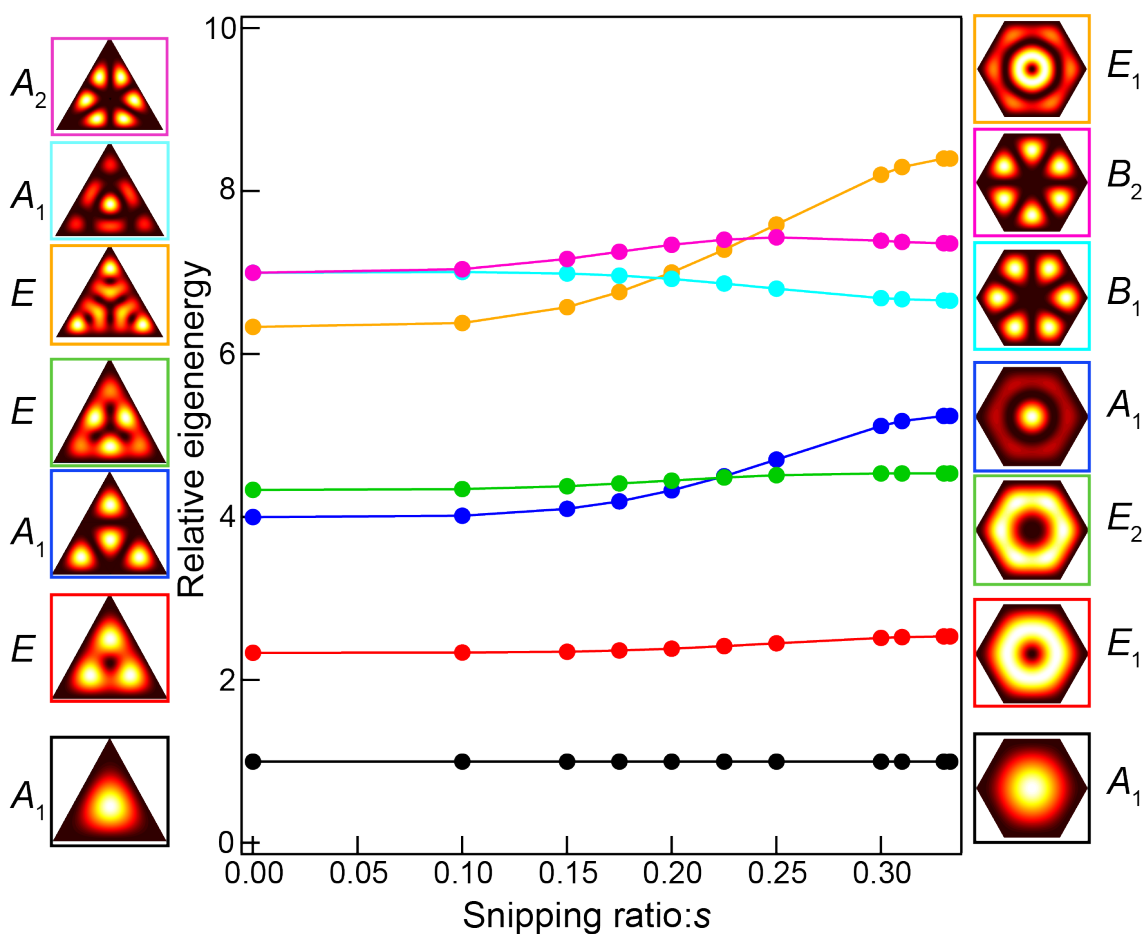


Figure 2.12. Potential well shape dependency of eigenenergies calculated for two-dimensional wells. Horizontal axis: snipping ratio. Vertical axis: eigenenergies normalized by each lowest eigenenergy. Squared images of eigenmodes calculated for an equilateral triangle potential well and for an equilateral hexagon potential well are shown in both sides. Corresponding irreducible representations of C_{3v} and C_{6v} point groups are shown next to the eigenfunctions. (Adapted from Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Observation of the Plasmon Mode Transition from Triangular to Hexagonal Nanoplates. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 044702, with the permission of AIP Publishing.)

Table 2.2. Character table of C_{6v} point group

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	$2C_3$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	1	-1	-1	(R_2)
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	(x,y) (R_x,R_y)
E_2	2	-1	-1	-2	0	0	

2.4 結論

本章では、SNOM を用いた近接場透過測定によって可視化される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とプレートと同形の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた粒子の固有関数を比較し、両者が一対一に対応することを明らかにした。実験に用いた金ナノ三角形プレートは SEM および AFM 測定から形状を評価した。近接場透過測定で得られた近接場消衰スペクトルのピーク波長における近接場透過イメージングから、三角形の内部で透過光が減少し、複雑な空間特性が可視化された。また、三角形井戸に閉じ込められた粒子の固有関数を計算し、近接場透過イメージングの結果と比較したところ、両者が一対一に対応することが明らかとなった。プラズモンは、金ナノプレートの素励起であるため、準粒子とみなすことができる。このことから、計算された固有関数がプラズモンの空間特性に対応すること、SNOM によって可視化される空間特性はプラズモンを反映することが明らかとなった。そして、同一プレートに観測されるプラズモンの共鳴エネルギーと、それに対応づけられる固有関数の固有エネルギーを比較し、両者の大小関係が一致することを明らかにした。さらに、三角形の頂点を切り取った切頭三角形および六角形プレートに対しても同様の近接場透過測定およびプレートと同形の井戸に閉じ込められた粒子の固有関数計算を行い、両者の空間特性を比較した。その結果、プレートの形状にかかわらず、励起されるプラズモンと、プレートと同形井戸に閉じ込められた粒子の固有関数二乗像の空間特性が一致した。また、粒子の固有関数を用いたプラズモンの解析方法は、1 辺が数 μm のメソプレートに対しても適用可能である。これらから、本解析手法が任意の形状のナノプレートおよびメソプレートに対して適用可能であることが明らかとなった。本章で得られた結果は、プラズモンの空間特性を、井戸に閉じ込められた粒子という簡単なモデルで解釈可能であることを意味する。また、本手法によって、従来難しかった高次モードの切り分けが可能

となった。それゆえ、プラズモンが関与するナノ構造体の増強場や触媒能の可視化が実現されれば、この手法を用いてどのプラズモンモードがそれに関与しているかを明らかにできる可能性がある。

参考文献

- [1] Li, J. F.; Li, C. Y.; Aroca, R. F. Plasmon-Enhanced Fluorescence Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3962–3979.
- [2] Das, P. C.; Puri, A. Energy Flow and Fluorescence near a Small Metal Particle. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155416.
- [3] Ruppin, R. Decay of an Excited Molecule near a Small Metal Sphere. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1681–1684.
- [4] Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113002.
- [5] Khatua, S.; Paulo, P. M. R.; Yuan, H.; Gupta, A.; Zijlstra, P.; Orrit, M. Resonant Plasmonic Enhancement of Single-Molecule Fluorescence by Individual Gold Nanorods. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4440–4449.
- [6] Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21070–21076.
- [7] Langer, J.; Aberasturi, D. J.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguie, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; Choo, J.; Cialla-May, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; Abajo, F. J. G.; Goodacre, R.; Graham, D.; Haes, A. J.; Haynes, C. L.; Huck, C.; Itoh, T.; Käll, M.; Kneipp, J.; Kotov, N. A.; Kuang, H.; Ru, E. C. L.; Lee, H. K.; Li, J.-F.; Ling, X. Y.; Maier, S. A.; Mayerhöfer, T.; Moskovits, M.; Murakoshi, K.; Nam, J.-M.; Nie, S.; Ozaki, Y.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Popp, J.; Pucci, A.; Reich, S.; Ren, B.; Schatz, G. C.; Shegai, T.; Schlücker, S.; Tay, L.-L.; Thomas, K. G.; Tian, Z.-Q.; Duyn, R. P. V.; Vo-Dinh, T.; Wang, Y.; Willets, K. A.; Xu,

- C.; Xu, H.; Xu, Y.; Yamamoto, Y. S.; Zhao, B.; Liz-Marzán, L. M. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2019**, *14*, 28–117.
- [8] Taylor, A. B.; Zijlstra, P. Single-Molecule Plasmon Sensing: Current Status and Future Prospects. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 1103–1122.
- [9] Ghenuche, P.; Cherukulappurath, S.; Taminiau, T. H.; Hulst, N. F. V.; Quidant, R. Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 1–4.
- [10] Viarbitskaya, S.; Teulle, A.; Marty, R.; Sharma, J.; Girard, C.; Arbouet, A.; Dujardin, E. Tailoring and Imaging the Plasmonic Local Density of States in Crystalline Nanoprisms. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 426–432.
- [11] Rang, M.; Jones, A. C.; Fei, Z.; Li, Z. Y.; Wiley, B. J.; Younan, X.; Raschke, M. B. Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3357–3363.
- [12] Dorfmueller, J.; Vogelgesang, R.; Weitz, R. T.; Rockstuhl, C.; Etrich, C.; Pertsch, T.; Lederer, F.; Kern, K. Fabry-Pérot Resonances in One-Dimensional Plasmonic. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2372–2377.
- [13] Yu, H.; Sun, Q.; Ueno, K.; Oshikiri, T.; Kubo, A.; Matsuo, Y.; Misawa, H. Exploring Coupled Plasmonic Nanostructures in the Near Field by Photoemission Electron Microscopy. *ACS Nano* **2016**, *10*, 10373–10381.
- [14] Douillard, L.; Charra, F.; Korczak, Z.; Bachelot, R.; Kostcheev, S.; Lerondel, G.; Adam, P. M.; Royer, P. Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 935–940.
- [15] Kuo, C. H.; Hua, T. E.; Huang, M. H. Au Nanocrystal-Directed Growth of Au - Cu₂O Core - Shell Heterostructures with Precise Morphological Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17871–17878.

- [16] Li, W. K.; Blinder, S. M. Solution of the Schrödinger Equation for a Particle in an Equilateral Triangle. *J. Math. Phys.* **1985**, *26*, 2784–2786.
- [17] Martin, O. J. F.; Girard, C.; Dereux, A. Generalized Field Propagator for Electromagnetic Scattering and Light Confinement. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 526-529.
- [18] Carminati, R.; Cazé, A.; Cao, D.; Peragut, F.; Krachmalnicoff, V.; Pierrat, R.; Wilde, Y. D. Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 1–41.
- [19] Zhang, W.; Gallinet, B.; Martin, O. J. F. Symmetry and selection rules for localized surface plasmon resonances in nanostructures. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 233407.
- [20] Hecht, F. New Development in Freefem++. *J. Numer. Math.* **2012**, *20*, 252–266.
- [21] Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Observation of the Plasmon Mode Transition from Triangular to Hexagonal Nanoplates. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 044702.

第 3 章 金ナノロッド近傍におけるジアリールエテン分子の光学応答²

3.1 序

プラズモンによる近傍の分子からの蛍光変調は、励起過程および放射過程の両方で起こり[1-6]、バイオイメージングや超高感度分子センシングへの応用が期待される。そのため単一金属ナノ構造体[7,8]や、Bull's eye 構造[9]に代表されるプラズモニックチップを用いた研究が多く行われてきた。励起過程では、プラズモンが形成する増強光近接場によって分子の励起確率が変調される。一方、放射過程では、励起されたエネルギーが、貴金属ナノ構造体へと移動し、緩和時間の非常に短いプラズモンとしても緩和する。これにより、実効的な量子収率が変調される。励起および放射過程の蛍光変調効果の両方の寄与によって、プラズモン近傍の分子からの蛍光強度は決定される。これらの蛍光変調効果を制御することにより、高感度かつ高空間分解能な蛍光計測が実現できる可能性がある。プラズモンを用いた蛍光制御を実現するためには、増強度やナノ構造体からの距離依存性、波長依存性といった励起および放射過程の増強特性を理解することが本質的に重要である。しかし、その特性上両過程の切り分けは難しく研究は進んでいない。金は、波長 500 nm 近傍にバンド間遷移を示すため、それよりも高いエネルギーではプラズモンが励起されない。それゆえ、波長 500 nm よりも波長の短い励起光を用いた蛍光測定では、プラズモンによる励起過程の増強を無視することができると考えられる。そこで、励起過程の変調が無視できる系における蛍光を測定し、プラズモンによる放射過程の変調の影響を明らかにすることを目的とした。

本章では、共鳴特性がよく理解されている金ナノロッドを研究対象とし、その近傍に

² 本章は Noda, S.; Hasegawa, S.; Hamada, H.; Kobatake, S.; Imura, K. Plasmon enhanced optical responses of diarylethene molecules adsorbed on gold nanorods. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 537–540. を基に執筆した。

おけるジアリールエテン分子からの蛍光について研究した結果を述べる。Au-S 結合を利用してジアリールエテン分子を吸着させた金ナノロッドを試料として用いた。金ナノロッド近傍の分子からの蛍光と元の分子からの蛍光を解析した。その結果、ロッド近傍の分子からの蛍光は消光するものの、消光効果は波長域に依存することが明らかとなった。電磁気学計算によるロッド近傍の双極子の輻射および無輻射緩和速度計算および電場増強度計算と実験結果の比較を行った。その結果、蛍光消光の波長依存性は、分子から金へのエネルギー移動に由来する蛍光消光効果および放射側の蛍光増強によって解釈可能であることが明らかとなった。

3.2 実験手法

3.2.1 測定試料作製および評価

既報の手法[10]を用いて化学的に合成した金ナノロッドとポリジアリールエテン分子（大阪市立大学 小島誠也教授提供）をテトラヒドロフラン溶媒中で混ぜ合わせ、分子を金ナノロッドに吸着させたものを試料とした[11]。金ナノロッドのサイズ評価およびポリジアリールエテン層の膜圧評価は TEM（JEOL, TEM-F100）を用いて行った。また、試料の消衰スペクトル測定は、吸光光度計（JASCO, V-630）を用いて行った。また、蛍光測定は蛍光光度計（JASCO, FP-8300）を用いて行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 試料評価

Figure 3.1(a)にポリジアリールエテン分子を吸着させる前後の溶液の吸収スペクトルを示す[12]。吸収スペクトルは短波長側のピークで規格化した。図中の緑線が吸着反応前のスペクトル，赤線が吸着後のスペクトルである。吸着反応前では，波長 520, 740 nm にピークが観測された。これらのピークはそれぞれ，金ナノロッドの短軸プラズモンモードと長軸プラズモンモードに帰属される。Figure 3.1(b,c)に典型的な金ナノロッドとそれに吸着したポリジアリールエテン分子の TEM 像を示す。図中の黒い領域は金ナノロッドに対応し，周囲の透明な層がポリジアリールエテンに対応する。TEM 像から，本実験に用いた金ナノロッドの長軸が 82 ± 5 nm，直径が 31 ± 3 nm であることが明らかとなった。また，金ナノロッドに吸着しているポリジアリールエテン分子層の厚みは約 5 nm であった。また，Fig. 3.1(b)に示すようにいくつかの金ナノロッドは，ポリマーを介して多量体を形成することが明らかとなった。TEM 観察の結果，全体の約 30%の金ナノロッドが重合化していることが明らかとなった。吸着後のスペクトルでは，長軸プラズモンモードに帰属されたピークがややレッドシフトし，吸着前に比べて線幅がやや広がっていることがわかる。この変化は，TEM で観測されたロッドの多量体形成から説明することができる。また，金ナノロッドの周囲の電場を FIT の市販パッケージを用いて計算した[13]。シミュレーションには長さ 82 nm，直径 32 nm の金ナノロッドを用いた。また，金の誘電関数は文献[14]から引用した。Figure 3.2(a)に計算した金ナノロッドとポリジアリールエテンのハイブリッド体の消衰スペクトルを示す。図中の黒線は単量体，赤線は二量体，青線は三量体のスペクトルを表す。単量体は波長 720 nm 付近に大きな消衰ピークを，波長 520 nm 付近に小さな消衰ピークを示す。この計算結果は，Fig. 3.1(a)に示した実験で得られた消衰スペクトルと特徴がよく一致する。その一方で，

多量体は、構成するナノロッドの数が増えるに従って、長波長側のピークはより短波長側に、短波長側のピークはより長波長側へとシフトする。この計算結果は、Fig. 3.1(a)において吸着後スペクトルで波長 600 nm 近傍で吸収が増大する実験結果と一致し、金ナノロッドが多量体を形成していることを示す。

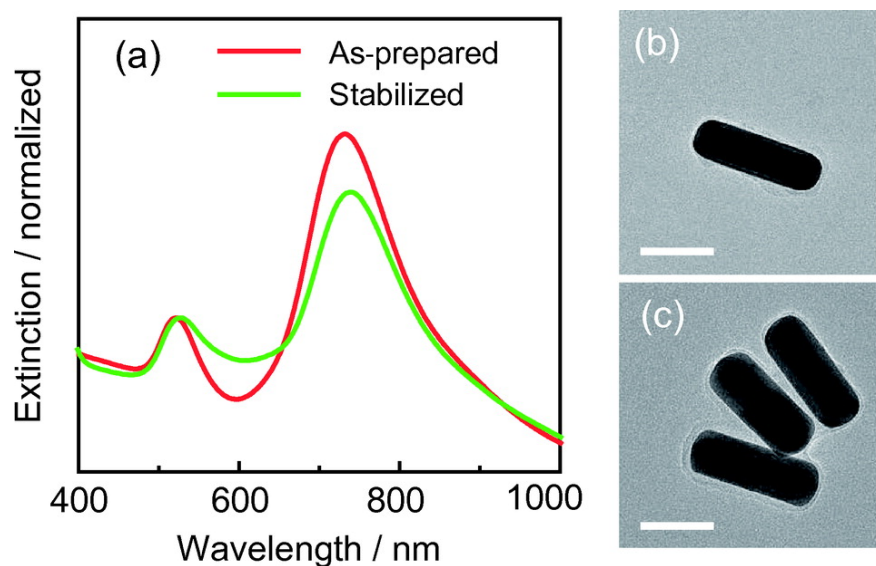


Figure 3.1. Extinction spectra of gold nanorods capped with poly-diarylethene in tetrahydrofuran solution before (red) and after stabilization (green). (b,c) TEM image of the prepared gold nanorods. Scale bars are 50 nm. (Reprinted with permission from Noda, S.; Hasegawa, S.; Hamada, H.; Kobatake, S.; Imura, K. Plasmon enhanced optical responses of diarylethene molecules adsorbed on gold nanorods. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 537-540. Copyright 2019 Chemical Society Japan)

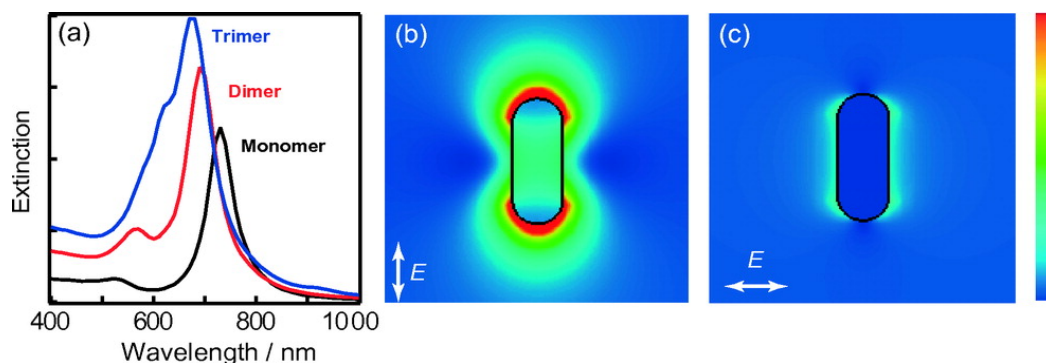


Figure 3.2. (a) Simulated extinction spectra of gold nanorod capped with poly(DE); monomer (black), dimer (red), and trimer (blue). (b,c) Electric field distribution near a gold nanorod excited at 780 nm. Incident polarization: parallel (b) and perpendicular (c) to the long axis of the nanorod. White arrows indicate the polarization of incident light. Simulations were carried out by the finite integration technique (FIT). Refractive index of surrounding medium was 1.4. (Reprinted with permission from Noda, S.; Hasegawa, S.; Hamada, H.; Kobatake, S.; Imura, K. Plasmon enhanced optical responses of diarylethene molecules adsorbed on gold nanorods. *Chem. Lett.* **2019**, 48, 537-540. Copyright 2019 Chemical Society Japan)

3.3.2 金ナノロッドに吸着した分子からの蛍光

次に、先行研究[12]の蛍光測定結果について述べる。Figure 3.3(a)にポリジアリールエテン分子からの蛍光スペクトル[12]を示す。図中の黒線は溶液中に分散した分子からの蛍光スペクトル、赤線はロッドに吸着させた分子からの蛍光スペクトルである。励起波長は 395 nm であり、両方の試料に含まれる分子の量は同じである。どちらの試料においても波長 500 nm 近傍にピークが観測された。これらのピークは、ジアリールエテン分子の開環体からの蛍光に帰属される。蛍光強度に着目すると、金ナノロッドに吸着した分子からの蛍光は、溶液中に分散した分子からの蛍光に比べて弱い。観測された蛍光の減少は、分子から金へのエネルギー移動に由来する蛍光消光に由来すると考えられる。金ナノロッドに吸着した分子からの蛍光を溶液中の分子からの蛍光で規格化したスペクトル[12]を Fig. 3.3(b) (図中の赤線) に示す。規格化蛍光スペクトルは、波長約 740 nm

にピークを示す。これは、金ナノロッドに吸着した分子からの蛍光の消光効果が波長に依存することを示す。また、規格化蛍光スペクトルと、金ナノロッドの消衰スペクトル（図中の黒点線）を比較すると、両者とも金ナノロッドの長軸プラズモン共鳴波長（波長 740 nm）付近にピークを示すことが明らかとなった。この結果は、分子からの蛍光が金ナノロッドの長軸モードによって変調されたことを示唆する。

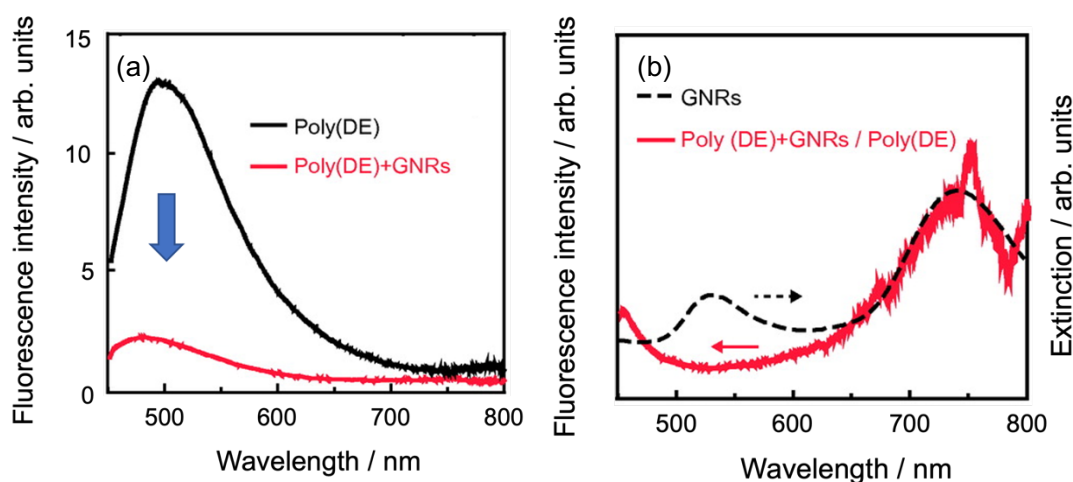


Figure 3.3. (a) Fluorescence (FL) spectra of neat poly-diarylethene (black) and gold nanorods assembled with poly-diarylethene (red) excite at 395 nm. (b) FL modulation spectrum obtained by dividing FL spectrum of the assembly with that of the neat poly-diarylethene (red). Black dotted curve indicates the extinction spectrum of the gold nanorod with poly-diarylethene. (Reprinted with permission from Noda, S.; Hasegawa, S.; Hamada, H.; Kobatake, S.; Imura, K. Plasmon enhanced optical responses of diarylethene molecules adsorbed on gold nanorods. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 537-540. Copyright 2019 Chemical Society Japan)

3.3.3 金ナノロッド近傍の双極子の輻射および無輻射緩和速度

金ナノロッド近傍にある双極子の輻射および無輻射緩和速度の計算を行い、3.3.2節で得られた実験結果[12]との比較を行った。長軸 82 nm、直径 31.5 nm の金ナノロッド

近傍にある双極子の輻射および無輻射緩和速度をシミュレートした。緩和速度計算は既報の手法[15]に従って行った。

Figure 3.4(a)にシミュレーションモデルを示す。代表的な点として、金ナノロッドの頂点近傍における双極子（双極子モーメント： \mathbf{p}_0 ）の緩和速度をロッドからの距離（ d ）ごとに計算した。DDA 計算パッケージである DDSCAT を用いて、金ナノロッドの長軸プラズモン共鳴波長である波長 740 nm で計算を行った。輻射緩和速度（ Γ_r ）と無輻射緩和速度（ Γ_{nr} ）の和である緩和速度（ Γ ）は式 (3.1)および(3.2)で与えられる。

$$\Gamma = \frac{|\mathbf{p}_0|^2 k^3}{12\pi\epsilon_0\epsilon_B\hbar} + \frac{q_0}{2\hbar} \text{Im}[\mathbf{p}_0^* \cdot \mathbf{E}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0)] \quad (3.1)$$

$$\Gamma_{nr} = \frac{\epsilon_0 \text{Im}(\epsilon)}{2\hbar} \left[\sum_{i=0}^N |\mathbf{E}_{\text{local}}(\mathbf{r}_i)|^2 \cdot V_c \right] \quad (3.2)$$

ここで、 \mathbf{r}_0 は双極子の位置、 k は波数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_B は周囲の屈折率、 \hbar は Dirac 定数、 q_0 は双極子の元の量子収率、 \mathbf{E}_{scat} は金ナノロッド近傍の電場強度、 ϵ は金の誘電率、 $\mathbf{E}_{\text{local}}$ は金ナノロッド内部の電場強度、 V_c は金ナノロッドを構成する双極子の体積である。式 (3.1)および(3.2)から得られた Γ から Γ_{nr} を引いて Γ_{nr} を求めた。

長軸が x 軸方向のロッドに対して垂直 (y,z 方向) および平行 (x 方向) な双極子の緩和速度を計算した結果をそれぞれ Fig. 3.4(b,c)に示す。図中の黒線は Γ_r 、赤線は Γ_{nr} を表す。図から、ロッドの長軸に平行な双極子は、垂直な双極子に比べて、大きな輻射および無輻射緩和速度を示すことが明らかとなった。また、いずれの配向においても、ポリジアリールエテン分子が吸着しているロッド近傍 5 nm の領域では、 Γ_{nr} が Γ_r を上回り、蛍光消光が起きることが明らかとなった。この計算結果は、実験で観測された蛍光消光 (Fig. 3.3)と一致する。

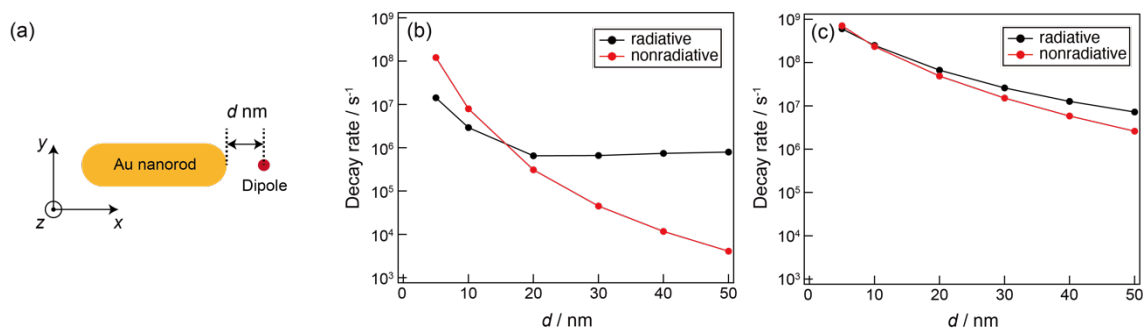


Figure 3.4. (a) Simulation model of relaxation rate of a dipole near a gold nanorod (length: 82 nm, diameter: 31.5 nm) (b,c) Simulated distance dependency of radiative (black) and nonradiative (red) decay rate. (b): simulation for y,z polarized dipole. (c): simulation for x polarized dipole.

3.3.4 金ナノロッド近傍における電場増強

次に、ロッド近傍の電場増強度を計算した。計算は、FITを用いて、平面波励起の条件で行った。Figure 3.5 に蛍光測定の励起波長である波長 395 nm における金ナノロッド近傍の電場像を示す。図中の矢印は入射光の偏光方向を表し、点線は金ナノロッドの概形を表す。カラースケールは入射電場の二乗で規格化した値を表す。ロッドの近傍 5 nm の領域において、電場増強度の空間平均を計算した。その結果、波長 395 nm におけるロッド近傍 5 nm の平均電場増強度は約 1.0 となり、ほとんど増強がないことが明らかとなった。この計算結果は、3.3.2 節における蛍光測定において蛍光の励起過程の変調がほとんどないことを示す。同様の計算を、金ナノロッドのプラズモン共鳴波長付近の波長 740 nm に対して行った結果を Fig. 3.6 に示す。図中の矢印は入射光の偏光方向を表し、点線は金ナノロッドの概形を表す。カラースケールは入射電場の二乗で規格化した値に対応する。ロッドの近傍 5 nm の領域において、平均電場増強度は約 4.6 となっ

た。この計算結果は、金ナノロッドのプラズモン共鳴波長付近では、プラズモンによる蛍光の放射過程の変調があることを示す。

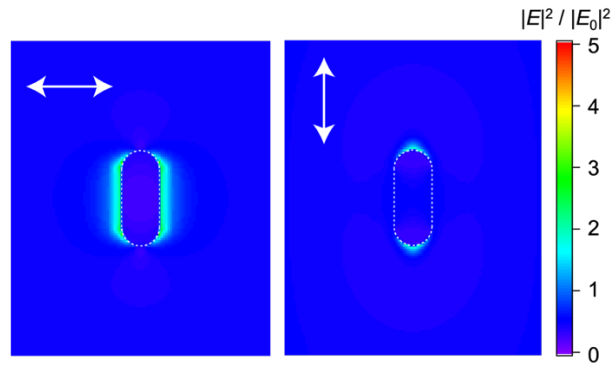


Figure 3.5. Electric field distribution near a gold nanorod (length: 82 nm, diameter: 32 nm) excited at 395 nm. Incident polarization: parallel and perpendicular to the long axis of the nanorod. Dotted lines: approximate shape of the gold nanorod.

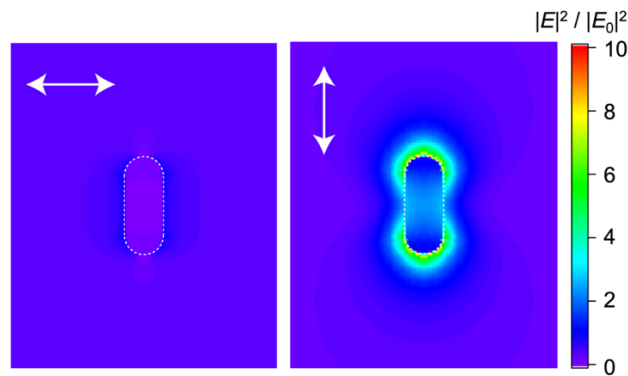


Figure 3.6. Electric field distribution near a gold nanorod (length: 82 nm, diameter: 32 nm) excited at 740 nm. Incident polarization: parallel and perpendicular to the long axis of the nanorod. Dotted lines: approximate shape of the gold nanorod.

さらに詳細を明らかにするため、ロッドの近傍 5 nm の領域の平均電場増強度の波長依存性を計算した結果を Fig. 3.7 に示す。図から、ロッド近傍の平均電場増強度は波長 650 nm より短波長側ではほとんどないこと、ロッドのプラズモン共鳴波長付近で最大となり約 5 倍となることが明らかとなった。また、この電場増強度スペクトルは、3.3.2 節の Fig. 3.3(b)の赤線に示された蛍光変調スペクトルとよく一致することが明らかとな

った。これらの計算結果から、蛍光変調スペクトルの挙動は、蛍光の放射過程の変調に由来することが明らかとなった。

以上の実験結果と計算結果の比較から、3.3.2 節で説明したロッドに吸着した分子からの蛍光スペクトルは、波長 700 nm 付近における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変調で解釈可能であることが明らかとなった。

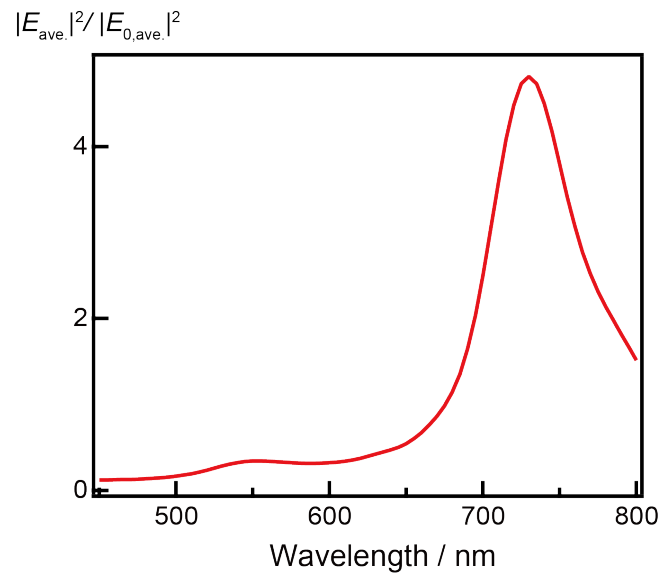


Figure 3.7. Spatially averaged squared electric field enhancement spectrum of the gold nanorods (length: 82 nm, diameter: 32 nm). Average evaluations were performed around 5 nm of the nanorod.

3.4 結論

本章では、金ナノロッドに吸着させたポリジアリールエテン分子からの蛍光を観測した[12]。得られた結果を、ロッド近傍にある双極子の緩和速度シミュレーションおよびロッド近傍の電場シミュレーションと比較し、プラズモンによる蛍光増強効果および消光効果を明らかにした。化学的に合成した金ナノロッドの表面に Au-S 結合を利用してポリジアリールエテン分子を吸着させた。TEM による観察から、ロッドの長軸が 82 ± 5 nm、直径が 31 ± 3 nm であること、ロッド表面に分子が約 5 nm の厚みで吸着していることが明らかとなった。また、蛍光消光効果が波長に依存することが明らかとなった。消光および増強効果の詳細を明らかにするため、双極子の緩和速度計算およびロッド近傍の電場計算を行った。双極子の緩和速度計算の結果、分子が吸着しているロッド表面から 5 nm の領域では、無輻射緩和速度が輻射緩和速度を上回ることが明らかとなった。この結果は、分子からの蛍光が消光する実験結果の傾向と一致した。ロッド近傍の電場計算の結果、励起過程の変調がないことが明らかとなった。その一方、電場増強度は、ロッドに励起されるプラズモンの共鳴波長である波長 740 nm 付近で最大となった。この結果は、プラズモンの共鳴波長付近において、蛍光消光効果が弱まる実験結果の傾向と一致する。また、実験で観測された蛍光スペクトルの物理的起源が、放射側の蛍光変調であることを示している。以上の結果から、金ナノ構造体近傍の分子の蛍光特性が明らかとなった。本章で得られた蛍光消光効果の距離依存性に関する知見は、プラズモンを利用した増強分光法や光化学反応の増強において、ナノ構造体と試料間の距離の最適化に応用することができる。

参考文献

- [1] Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113002.
- [2] Khatua, S.; Paulo, P. M. R.; Yuan, H.; Gupta, A.; Zijlstra, P.; Orrit, M. Resonant Plasmonic Enhancement of Single-Molecule Fluorescence by Individual Gold Nanorods. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4440–4449.
- [3] Kühn, S.; Håkanson, U.; Rogobete, L.; Sandoghdar, V. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 017402.
- [4] Ritman-Meer, T.; Cade, N. I.; Richards, D. Spatial Imaging of Modifications to Fluorescence Lifetime and Intensity by Individual Ag Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123122.
- [5] Bek, A.; Jansen, R.; Ringler, M.; Mayilo, S.; Klar, T. A.; Feldmann, J. Fluorescence Enhancement in Hot Spots of AFM-Designed Gold Nanoparticle Sandwiches. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 485–490.
- [6] Zhang, T.; Gao, N.; Li, S.; Lang, M. J.; Xu, Q.-H. Single-Particle Spectroscopic Study on Fluorescence Enhancement by Plasmon Coupled Gold Nanorod Dimers Assembled on DNA Origami. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2043–2049.
- [7] Liu, S.-Y.; Huang, L.; Li, J.-F.; Wang, C.; Li, Q.; Xu, H.-X.; Guo, H.-L.; Meng, Z.-M.; Shi, Z.; Li, Z.-Y. Simultaneous Excitation and Emission Enhancement of Fluorescence Assisted by Double Plasmon Modes of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10636–10642.
- [8] Ming, T.; Chen, H.; Jiang, R.; Li, Q.; Wang, J. Plasmon-Controlled Fluorescence: Beyond

- the Intensity Enhancement. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 191–202.
- [9] Tawa, K.; Yasui, C.; Hosokawa, C.; Aota, H.; Nishii, J. In Situ Sensitive Fluorescence Imaging of Neurons Cultured on a Plasmonic Dish Using Fluorescence Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20010–20015.
- [10] Ye, X.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y.; Murray, C. B. Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 765–771.
- [11] Kobatake, S.; Kuratani, H. Photochromism of Diarylethene-Functionalized Polystyrene with High Conversion in a Solid-State Polymer Film. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 628–629.
- [12] 野田祥吾. 修士論文, 早稲田大学 先進理工学研究科 化学・生命化学専攻 **2016**.
- [13] CST Microwave Studio <https://www.3ds.com/products-services/simulia/products/cst-studio-suite/> [accessed Dec 22, 2021].
- [14] Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constant of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- [15] D’Agostino, S.; Sala, F. D.; Andreani, L. C. Dipole-Excited Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Engineering Decay Dynamics within the Discrete-Dipole Approximation. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 1–13.

第 4 章 金ナノプレート近傍におけるプラズモン誘起蛍光 増強³

4.1 序

貴金属ナノ構造体はプラズモン共鳴に起因する特異な光学特性を示すため、基礎研究だけでなく応用分野からも関心を集めている。プラズモンは構造体近傍の nm オーダーの空間領域に光を閉じ込め、増強光近接場を形成する。この増強光近接場は、線形および非線形光学過程を増強する。そのため、プラズモン誘起蛍光増強[1-8]や表面増強ラマン散乱[9-12]、第二高調波発生[13]、光化学反応[14,15]、そしてプラズモニック触媒[16,17]へと応用がなされている。中でも、プラズモン誘起蛍光増強は、バイオイメージングや超高感度分子センシングへの応用が期待されるため、単一金属ナノ構造体[18,19]や、ナノ構造のギャップ[20]、そして Bull's eye 構造[21]を用いた研究が多く行われてきた。金属ナノ構造体近傍にある分子からの蛍光は、励起過程と放射過程で増強される。励起過程の増強では、入射光によって誘起されるプラズモンが作る増強場によって分子の励起確率が向上する。一方、放射過程の増強では、分子の励起エネルギーがナノ構造体に移動し、緩和時間の短いプラズモンとして緩和する。励起されたプラズモンは輻射および無輻射過程で緩和し、輻射過程緩和が支配的であるとき、分子からの蛍光の実効的な量子収率は増大する。

プラズモン誘起蛍光増強において、増強度を高めるためには、励起過程の増強と放射過程の増強の両方を最適化する必要がある。スペクトル幅の広い双極子プラズモンモードを利用すると、励起波長と放射波長の両方が双極子プラズモン共鳴の影響を受

³ 本章は Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C*. **2021**, *125*, 21070–21076. を基に執筆した。

ける[22-24]。この手法を用いて、 10^3 倍オーダーの蛍光増強を達成した例が報告されている[25]。プラズモン誘起蛍光増強の系では励起波長と放射波長が近接するため、強い励起光によって蛍光信号の検出が阻害される恐れがある。二光子励起を用いて、放射波長から離れた波長で励起することにより、この問題を避けることができる。増強光電場の空間特性は、励起されるプラズモンに依存する。そのため、二光子プラズモン誘起蛍光増強で大きな増強度を達成するためには、励起過程および放射過程における増強場の空間特性を理解することが本質的に重要である。

増強場の空間分布を可視化するためには、光の回折限界を超える空間分解能を達成可能な測定装置が必要不可欠である。最近、局在化法を元にした超解像顕微鏡による、金属ナノ構造体近傍の増強場分布の可視化が報告されている[26,27]。この手法は、周囲条件下で高い空間分解能（数十 nm）の測定が可能であるが、測定原理から時間分解能は制限される。一方で、SNOM は、超短パルスを励起光源に用いることで、高い時空間分解能を達成可能であり、様々なナノ構造体に対する非線形超高速イメージングが報告されてきた[28]。

本章では、SNOM を用いて、金ナノ三角形プレート近傍におけるプラズモン誘起蛍光増強の時空間特性を明らかにした。金ナノプレートは可視域から近赤外域にかけて複数のプラズモン共鳴を示すため[29-31]、様々なプラズモンがプラズモン誘起蛍光増強に関与する可能性がある。プラズモン誘起蛍光増強におけるプラズモンの時空間特性を明らかにするため、TCSPC 法と開口型 SNOM を組み合わせた、近接場時間分解蛍光イメージング装置を用いて測定を行った。得られた二光子励起像および蛍光寿命像は異なる空間特性を示すことから、それぞれに対応する励起過程および放射過程の増強の空間特性が異なることが明らかとなった。また、詳細な解析を進めたところ、二光子励起像は、励起波長で試料に励起されるプラズモン、蛍光寿命像は、放射波長における試料近傍の LDOS それぞれの空間特性を反映することが明らかとなった。

4.2 実験手法

4.2.1 試料作製

化学的に合成した[32]金ナノ三角形プレートをガラス基板状に分散し、上からスペーサーとしてポリビニルアルコール層を成膜した。最後に、蛍光色素であるローダミン 6G をスピコートにより分散し、測定試料とした。Figure 4.1 に本実験に用いた測定試料の模式図を示す。Figure 4.1(a)が上面図、(b)が側面図である。三角形金ナノプレートの一辺の長さ L は、外挿した辺の長さから決定した (Fig. 4.1(a))。

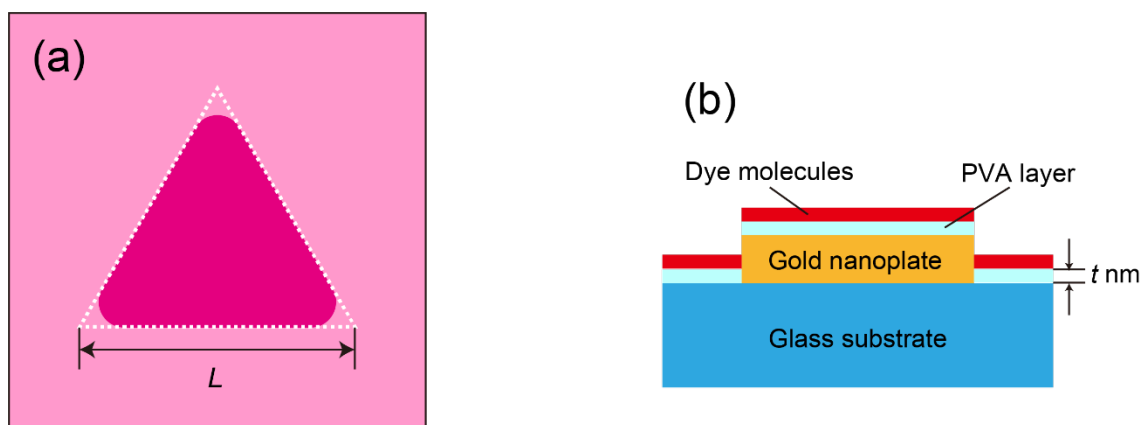


Figure 4.1. Schematic illustrations of the sample ((a) top view, (b) sideview). L : side length of the nanoplate. (Reprinted with permission from Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C*. 2021, 125, 21070-21076. Copyright 2021 American Chemical Society)

4.2.2 暗視野散乱測定

暗視野散乱測定を用いて、試料の遠方場散乱特性を評価した。試料をピエゾステージ上に設置し、ハロゲン光源からの光を暗視野コンデンサー (N.A. 0.75, Nikon) を通して試料に照射した。暗視野コンデンサーは、試料からの散乱光のみを検出する目的で、斜め方向から励起光を照射する光学素子である。試料からの散乱光を、試料下の対物レンズ (60×, N.A. 0.7, Nikon) で集光した。集光した光をピンホールに通過させ、ポリクロメーターで分光したのち、CCD カメラで検出した。試料上で測定した光強度を I_{sig} 、試料の存在しないガラス基板上で測定した光強度を I_{ref} 、励起光強度を I_{exc} 、背景光強度を I_{back} とすると、試料からの散乱 I_{sca} は式 (4.1) で与えられる。

$$I_{\text{sca}} = \frac{I_{\text{sig}} - I_{\text{ref}}}{I_{\text{exc}} - I_{\text{back}}} \quad (4.1)$$

4.2.3 近接場透過および二光子蛍光イメージング

試料の近接場透過測定および二光子蛍光イメージングは 2.2.2 節で述べた開口型 SNOM を用いて行った。透過測定および二光子蛍光測定では、それぞれハロゲン光源およびモードロックチタンサファイアレーザー (中心波長: 830 nm) を励起光として用いた。透過光および試料からの蛍光を対物レンズで集光し、ポリクロメーター付き CCD 検出器あるいは APD で検出した。測定試料は 2 次元スキャンを行うため、ピエゾ駆動ステージ上に設置した。せん断応力を利用したフィードバック機構により、近接場プローブと試料の間の距離を約 10 nm に保った。

4.2.4 近接場時間分解蛍光イメージング

TCSPC法を用いて試料近傍の蛍光寿命測定を行った。TCSPC法では、励起にパルスレーザーを用いる。励起パルスをPINフォトダイオードで、試料からの蛍光をAPDで検出し、試料へのパルス入射から蛍光放出までの時間を繰り返し計測した。パルス入射から蛍光放出までの時間と検出光子数のヒストグラムを作成し、それを装置関数でデコンボリューションした後、指数関数でフィットすることで蛍光寿命を決定した。4.2.2節で述べた二光子励起像測定とTCSPCによる寿命測定を同時に行うため、試料のスキヤンとTCSPC計測を同期させた近接場時間分解蛍光イメージング装置を開発した。開発した装置を用いて、試料の二光子励起像と蛍光寿命像を同時に測定した。

4.3 結果および考察

4.3.1 金ナノプレートの光学特性

Figure 4.2(a)に用いた金ナノ三角形プレートの SEM 像を示す。図中の点線はプレートの概形を表す。三角形プレートの1辺の長さ (L) は約 850 nm であり、頂点の丸みの半径は約 100 nm であった。またプレートの厚みは約 30 nm であった。Figure 4.2 (b)にこのプレート上で測定した近接場消衰スペクトルを示す。図中の黒線および赤線は三角形プレートの頂点および中央 (Fig. 4.2(a)中の黒点および赤点) での測定結果に対応する。550, 600, 750, 940 nm 付近にピーク, そして波長 820 nm 付近に肩が観測された。Figure 4.2(c,d)に波長 820 nm および 940 nm 近傍で得られたそれぞれの近接場透過像を示す。図中の点線は三角形の概形を表す。図中の白色は透過光強度がガラス基板に比べて減少することを示す。それぞれの波長において, 三角形の内部で特徴的な空間特性が可視化された。波長 820 nm (Fig. 4.2(c)) 近傍で測定した透過像では, 三角形の頂点および辺の中央部において消衰の増大が観測された。一方, 波長 940 nm (Fig. 4.2(d)) 近傍で測定した像では, 三角形の頂点および中央の周りで消衰が増大した。次に, 本論文の第2章で述べた, 二次元井戸に閉じ込められた粒子の固有関数との空間特性の比較を行った。FEM を用いてプレートと同形の三角形無限井戸型ポテンシャルの内部に閉じ込められた粒子の固有関数を計算し[33], 得られた固有関数の線形結合により実験で得られた透過像の再現を行った[29]。その結果, 波長 820 nm 近傍で得られた透過像 (Fig. 4.2(c)) は $m=3$ の面内モードと面外モードの足し合わせ (Fig. 4.2(e)), 波長 940 nm 近傍で得られた透過像 (Fig. 4.2(d)) は $m=2$ と $m=3$ の面内モードの足し合わせ (Fig. 4.2(f)) に帰属されることが明らかとなった。ここで, m は双極子モードを $m=1$ とする面内モード次数である。用いた三角形プレートの散乱, 吸収, 消衰特性を電磁気学計算を用いて計算した結果を Fig. 4.3 に示す。電磁気学計算では, 波長 670, 900 nm 付近に高次面内プラズモンモードに起因するピークが観測された。また, 計算された散乱と吸収を比較する

と、波長 550 nm より長波長側では散乱が支配的であることが明らかとなった。これは、実験で観測された消衰のほとんどが散乱に起因することを示す。これらの結果は、本実験において、励起波長および放射波長の両方でプラズモンが誘起されることを意味する。

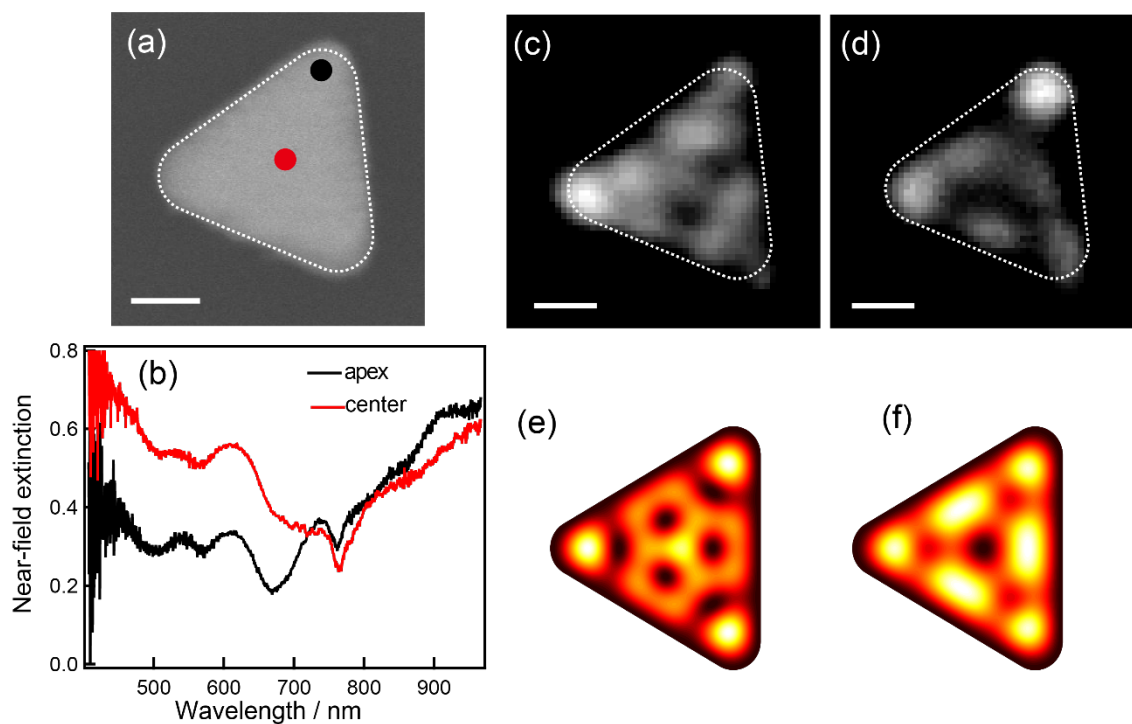


Figure 4.2. (a) SEM image of the gold nanoplate (L : ~ 850 nm, thickness: ~ 30 nm). (b) Near-field extinction spectra taken at the apex (black) and center (red) of the plate shown in (a). (c,d) Near-field extinction images taken at near 820 and 940 nm, respectively. Scale bars are 200 nm. White dashed lines indicate the approximate shape of the plate. (e,f) Calculated squared images of eigenmodes corresponding to the plasmon modes excited at near 820 and 940 nm, respectively. (Reprinted with permission from Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C*. **2021**, *125*, 21070-21076. Copyright 2021 American Chemical Society)

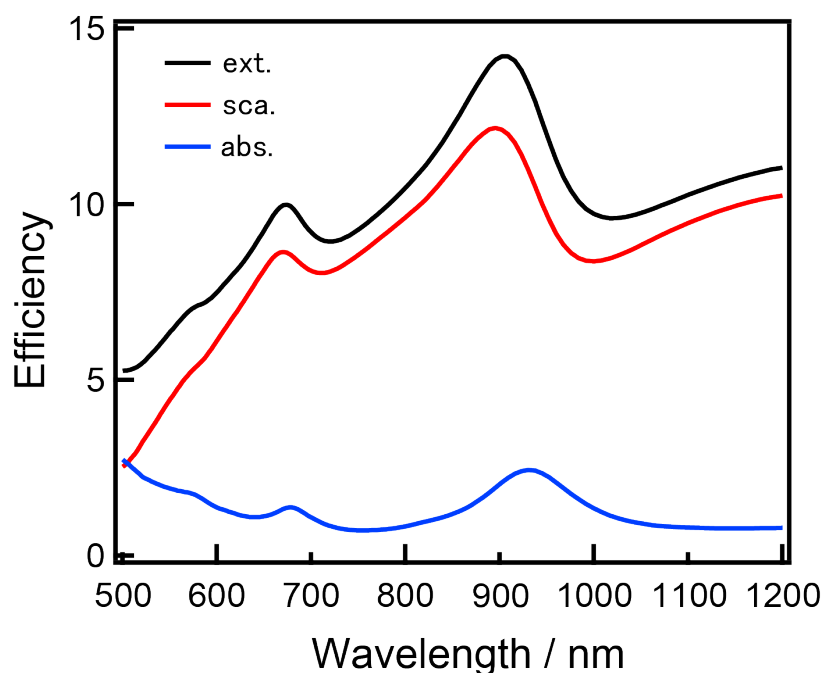


Figure 4.3. Simulated extinction (black), scattering (red), and absorption (blue) spectra of the gold nanoplate (L : 850 nm, rounding radius of the apex: 90 nm, thickness: 30 nm).

4.3.2 金ナノプレート近傍の二光子蛍光測定

次に、金ナノプレート近傍にある分子の二光子励起蛍光を測定した。これまでの研究において、ナノ構造体と分子が直接接する場合、分子からの蛍光が著しく消光することが報告されている[34,35]。そのため、蛍光増強を観察するためには、構造体と分子の間にスペーサーを導入し、消光効果を小さくする必要がある。構造体の距離が離れるほど消光効果は小さくなる一方で電場増強効果も小さくなるため、スペーサー距離の最適化が重要である。金ナノプレート上における蛍光増強度とスペーサー層の厚みの関係を Fig. 4.4 に示す。蛍光増強度 η は、ガラス基板上で測定した蛍光強度 $I_{FL,0}$ と金プレート上で測定した蛍光強度 I_{FL} を用いて $\eta = I_{FL} / I_{FL,0}$ の式から見積もった。スペーサー層の厚みが約 10 nm のとき、蛍光増強度は最も大きくなり、15 – 20 倍程度になることが明らかとなった。また、分散する色素分子の数密度も蛍光増強を最適化する上で重要である。

色素分子の数密度が大きすぎる場合、分子は蛍光量子収率が低く蛍光寿命の短い会合体を形成する[36]。ガラス基板に分散した色素の数密度と時間相関曲線の間を Fig. 4.5 に示す。図から、色素の数密度が大きいくほど蛍光寿命が短くなることわかる。これはローダミン 6G の会合体の形成に起因する。本研究では、会合体の生成を防ぐため色素の数密度が約 8×10^{12} 個 / cm^2 の条件で実験を行った。また、この条件における波長 532 nm 励起時の色素の蛍光量子収率は 0.6 ± 0.3 であった。

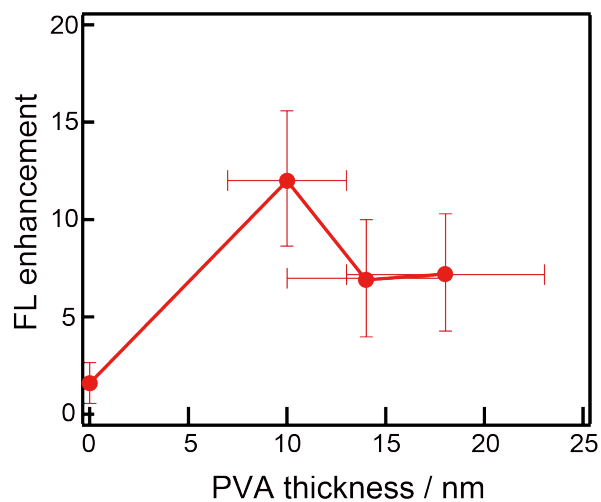


Figure 4.4. Spacer thickness dependence of FL enhancement.

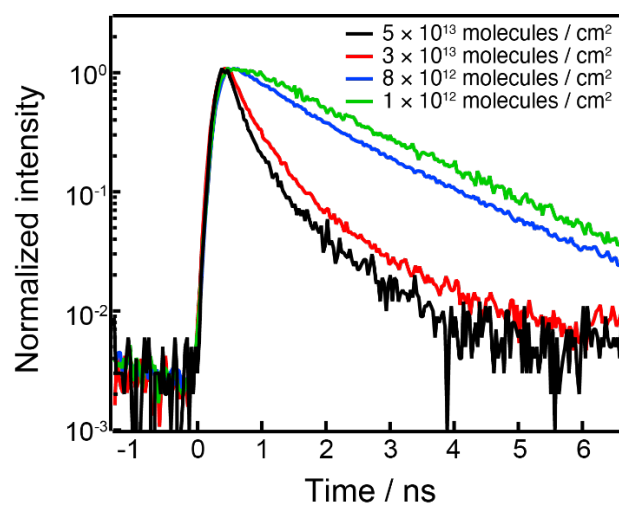


Figure 4.5. FL decay traces observed at various number density of the dyes. Black: 5×10^{13} molecules / cm^2 . Red: 3×10^{13} molecules / cm^2 . Blue: 8×10^{12} molecules / cm^2 . Green: 1×10^{12} molecules / cm^2 .

Figure 4.6(a)に、ガラス基板上および金プレート上で測定した規格化二光子蛍光スペクトルを示す。図中の赤線はガラス基板上、黒線は金プレート上で測定した蛍光スペクトルである。ガラス基板上で測定した蛍光スペクトルは、波長 580 nm 付近に単一のピークを示し、これはローダミン 6G の蛍光に帰属された。その一方で、金プレート上で測定された蛍光スペクトルには明瞭なピークは観測されず、長波長へ向かうにしたがって蛍光強度が単調増加する様子が観測された。Figure 4.7 に測定に用いた金プレートの暗視野散乱スペクトルを示す。金プレート上で測定した蛍光スペクトルと暗視野散乱スペクトルを比較すると、蛍光スペクトルの長波長側の振る舞いは、散乱スペクトルの同一波長域のスペクトルに類似することが明らかとなった。この結果は、蛍光がプレートの散乱特性、言い換えれば、この波長域で励起されるプラズモンによって変調されたことを示唆する。Figure 4.8 に蛍光増強度の金プレートサイズ依存性を示す。図から、励起波長で $m=3$ のプラズモンモードが励起されるサイズのプレートで蛍光増強度が最も強くなり 15 – 20 倍程度となることが明らかとなった。その一方で、1 辺のサイズが 1 μm を超えるプレートでは、蛍光増強度が約 5 倍程度となることが明らかとなった。これらの結果は、励起波長と放射波長で励起されるプラズモンの両方が蛍光増強に関与していることを示唆する。また、Fig. 4.6(a)で観測された蛍光スペクトルの変調は、分子で励起されたエネルギーがプラズモンとして緩和することによって引き起こされるため、蛍光寿命に変化が生じることが示唆される。

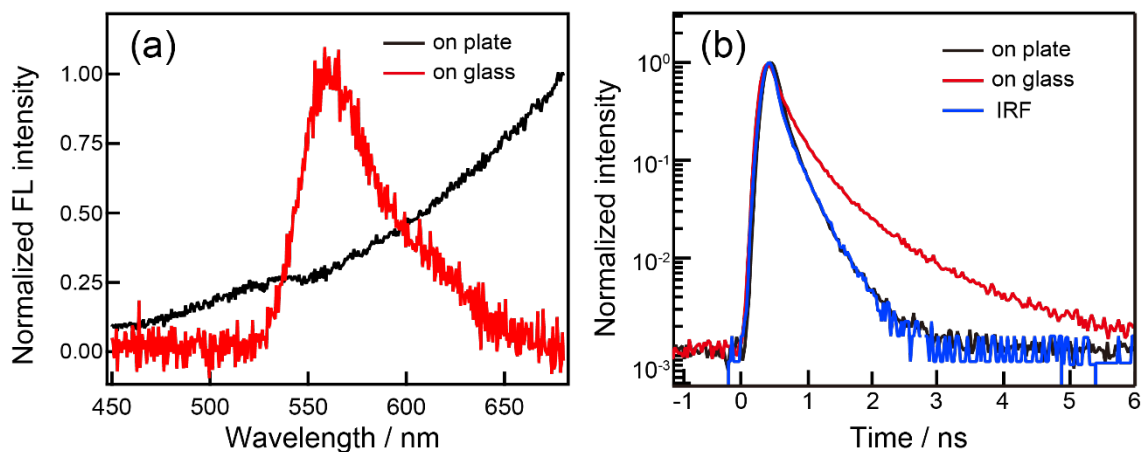


Figure 4.6. (a) Normalized two-photon FL spectra observed on the plate (black) and on the glass substrate (red). (b) Time-resolved trace taken on the plate (black) and the glass substrate (red). Blue curve: IRF. (Reprinted with permission from Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C.* **2021**, *125*, 21070-21076. Copyright 2021 American Chemical Society)

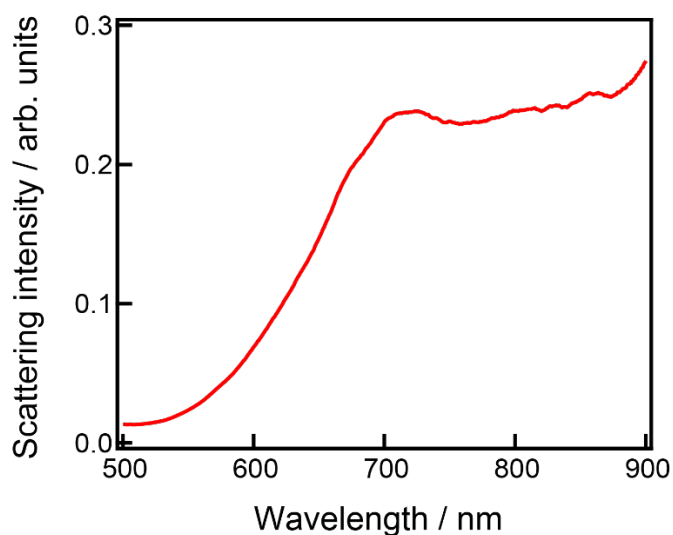


Figure 4.7. Far-field scattering spectrum of the gold plate ($L = 850$ nm, rounding radius of apices: 100 nm, thickness: 30 nm).

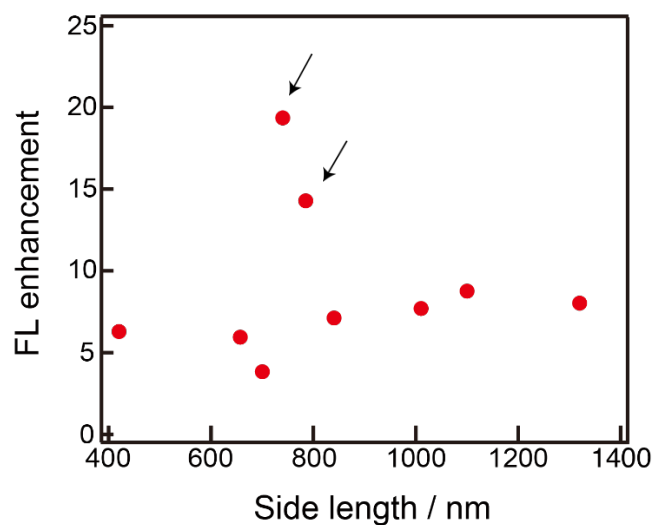


Figure 4.8. Plate size dependence of the FL enhancement. Arrows indicate the plate that $m = 3$ mode are resonantly excited.

4.3.3 金ナノプレート近傍の蛍光寿命測定

次に、近接場 TCSPC 測定を行った。ガラス基板上および金プレート上で測定した検出波長 530 – 570 nm の蛍光減衰曲線および装置関数を Fig. 4.6(b)に示す。図中の赤線がガラス基板上、黒線が金プレート上で測定した蛍光減衰曲線であり、青線が装置関数である。前節で予想した通り、金プレート上の緩和速度は、ガラス基板上の緩和速度よりも速くなり、概ね装置関数程度となることが明らかとなった。蛍光寿命を決定するため、高速フーリエ変換を用いて得られた蛍光減衰曲線の高周波数成分を取り除き、装置関数でデコンボリューションを行った。その後、指数関数でフィットし、蛍光寿命を求めた。ガラス基板上および金プレート上の蛍光寿命はそれぞれ約 1.5 ns, 0.25 ns であった。また、近接場および遠方場で測定した同一試料の時間相関曲線を Fig. 4.9 に示す。図中の黒線が近接場、赤線が遠方場での測定結果である。両者を比較すると、近接場プローブの金コートは、試料の蛍光寿命に影響を与えないことが明らかとなった。次に、

D'Agostino らによって報告されている古典電磁気学的手法[37]を用いて、金プレート近傍の双極子の輻射および無輻射緩和速度を求めた。結果を Fig. 4.10 に示す。図から、金プレート近傍では、輻射および無輻射両方の緩和速度が非常に大きくなることが明らかとなり、 Fig. 4.6(b)の結果と一致した。これらの結果は、金プレート近傍にある分子の緩和過程がプラズモンによって増大されることを意味する。

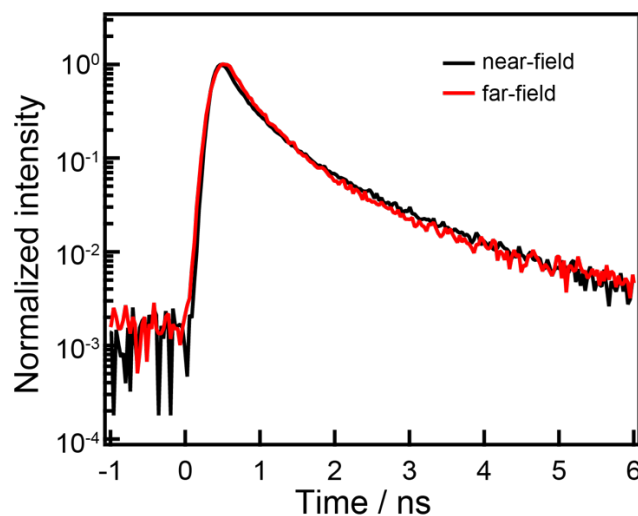


Figure 4.9. FL decay traces of the dyes observed in the near-field (black) and far-field (red).

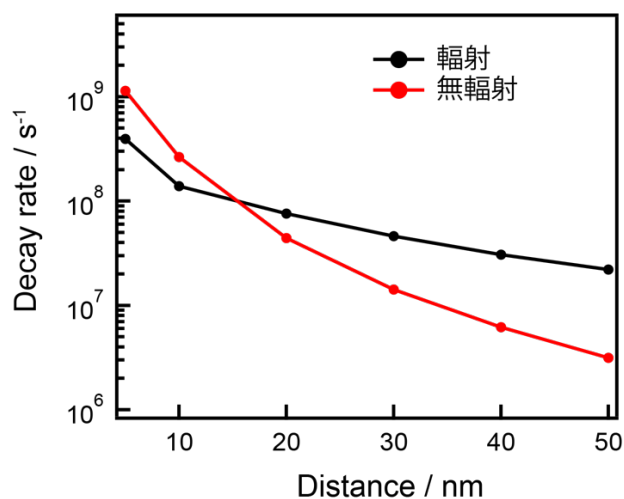


Figure 4.10. Simulated radiative (black) and non-radiative (red) rates of the dye near the gold plate. Point dipole is located above the center of the plate.

4.3.4 金ナノプレート近傍の二光子蛍光イメージング

単一金ナノ三角形プレートに対する近接場二光子蛍光イメージングを行った。Figure 4.3(a)で示した金ナノ三角形プレートに対する二光子蛍光イメージング結果を Fig. 4.11(a)に示す。図中の点線は三角形プレートの概形を表しており、矢印は入射光の偏光方向を表す。測定された蛍光強度は、ガラス基板上で測定された蛍光強度で規格化した。図中の明るい位置は、ガラス基板上に比べて蛍光が増強された位置を表す。蛍光は、三角形プレートの頂点および辺の中央部で増強されること、プレートの頂点において最も蛍光が増強され 15 倍以上となることが明らかとなった。観測された空間特性は、概ね三回対称であり、入射光の偏光にわずかに依存する。また、その空間特性は Fig. 4.3(c)で示した、励起波長付近での近接場透過像に近いものの完全には一致しない。この原因として、蛍光の励起過程の増強には、プラズモンによる増強だけでなく、避雷針効果の関与が考えられる。次に、DDA を用いた二光子励起像シミュレーションを行った[38]。Figure 4.12 に二光子励起像のシミュレーションの模式図を示す。金の誘電関数は文献[39]のものを利用し、励起には、ガウシアンビームによる局所励起を用いた[40]。励起位置を二次元的に走査しながら構造体近傍の電場を計算し、励起位置直上における電場四乗強度の空間平均マップ（二光子励起像）を得た。Figure 4.11(b)に電磁気学計算から得られた金ナノプレートの二光子励起像を示す。図から、励起確率が三角形プレートの頂点で大きく、また辺の中央部でやや増強されることが明らかとなり、Fig. 4.11(a)で示した実験結果をよく再現した。最大増強度は、プレートの頂点付近で約 20 倍となり、実験結果と概ね一致した。また、Fig. 4.13(a,b)に Figure 4.3(a)の金ナノ三角形プレートと形状の異なる二つの大きさの正三角形プレート ($L = 660, 850 \text{ nm}$, 厚み: 30 nm) に対して二光子励起像シミュレーションを行った結果を示す。図から、Fig. 4.13(a,b)の空間特性は Fig. 4.11(b)のそれと大きく異なり、励起確率分布は、プレートの形状に強く依存する

ことが明らかとなった。この結果から、励起過程の増強においては、避雷針効果よりもプラズモンによる増強効果の方が強いことが示唆された。

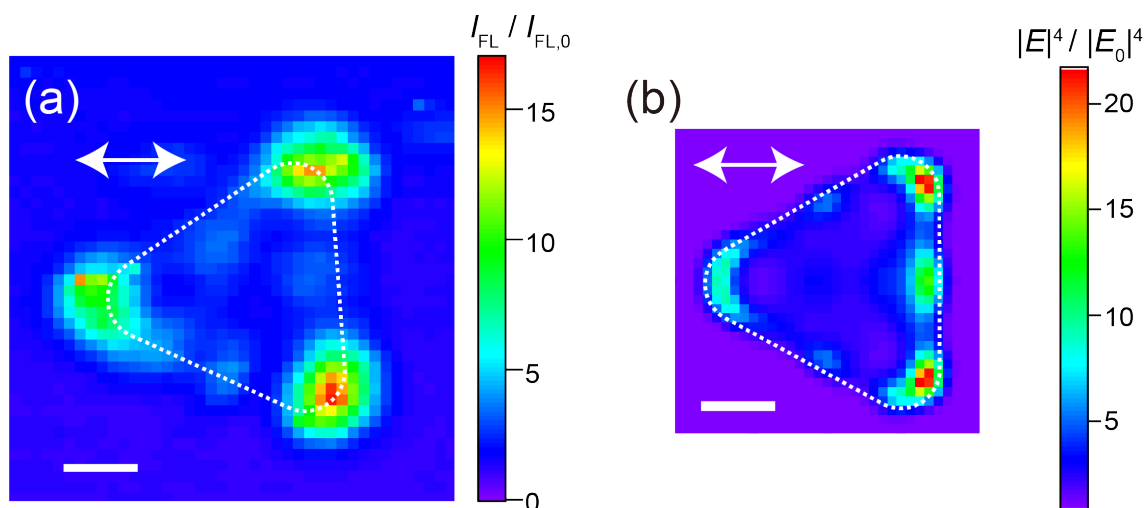


Figure 4.11. (a) Near-field two-photon FL image of the sample. Color scale: FL enhancement with respect to that at the glass substrate. (b) Simulated near-field excitation image of the plate. Color scale: $|E|^4/|E_0|^4$. Scale bars: 200 nm. White arrows indicate the incident polarization. White dashed lines indicate the approximate shape of the plate. (Reprinted with permission from Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C*. **2021**, *125*, 21070-21076. Copyright 2021 American Chemical Society)

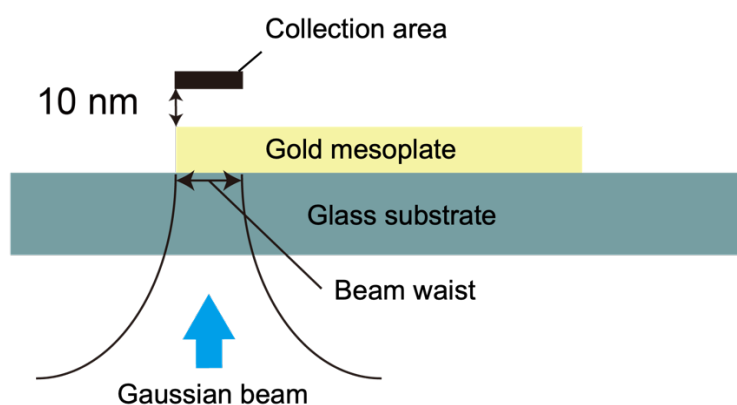


Figure 4.12. Schematic illustration of two-photon excitation image simulation.

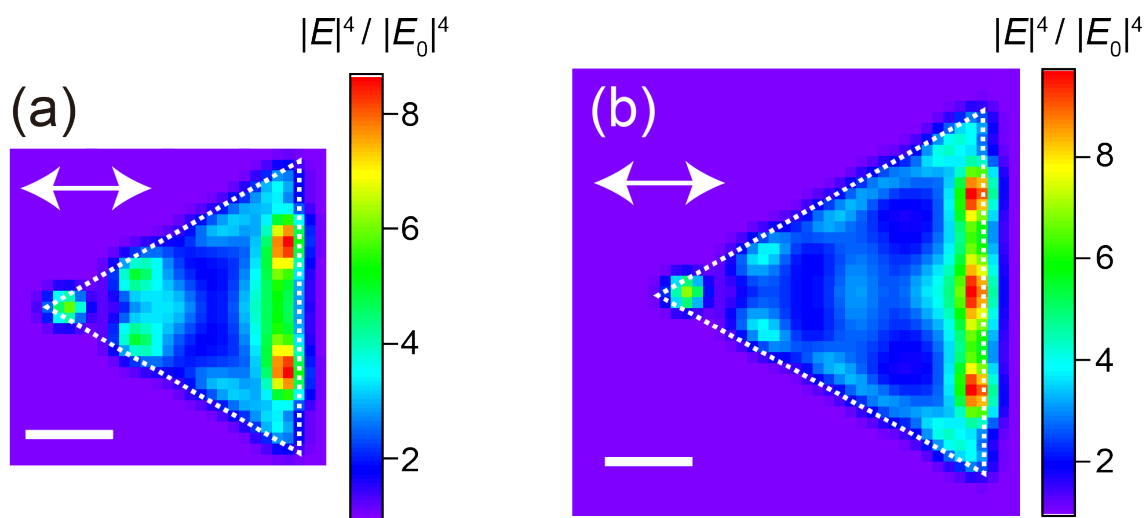


Figure 4.13. Simulated two-photon excitation images of triangular gold nanoplates. (a) $L = 660$ nm, thickness: 30 nm, (b) $L = 850$ nm, thickness: 30 nm. White arrows: incident polarization. White dashed lines: approximate shape of the plate. Scale bar: 200 nm.

4.3.5 金ナノプレート近傍の蛍光寿命イメージング

次に、近接場時間分解蛍光イメージングを行った。測定では、全ての点で蛍光減衰曲線を測定し、各点で蛍光寿命を求めた。Fig. 4.2(a)と同じサンプルの蛍光寿命マップをFig. 4.14(a)に示す。プレート上の分子の蛍光寿命は、ガラス基板上の蛍光寿命より短く、その空間特性はプレート上で一様となることが明らかとなった。Figure 4.11(a)の二光子励起像と比較すると、蛍光が増強していない位置でも蛍光が短寿命化することが明らかとなった。Fig. 4.14(a)の測定の検出波長は 530 – 570 nm である。Purcell 効果によると、双極子の緩和速度は、双極子がある位置の LDOS に関係するため、Fig. 4.14(a)で得られた蛍光寿命の空間特性は、プレート近傍の LDOS を反映する。近接場透過測定で得られる透過像は、LDOS を反映することから、緩和定数の空間特性は波長 530 – 570 nm における近接場透過像を反映すると予想される。実際に、波長 530 – 570 nm における近接場透過像 (Fig. 4.14(b)) と蛍光寿命像 (Fig. 4.14(a)) を比較すると、その空間特性がよ

く一致することが明らかとなった。この波長域 (530–570 nm) には多くの高次プラズモンモードが励起され、空間的そしてスペクトル的に重なり合うため、得られる空間特性はプレート上で一様となると考えられる。また、蛍光寿命像から、蛍光の緩和過程はプレート上全体で増強されることがわかる。これは、プレートの特定の位置で蛍光の増強が観測された Fig. 4.11(a)の結果に一見反するように見える。しかし、Fig. 4.11(a)で得られた増強の空間特性は、蛍光増強と消光効果の両方の寄与によって決定される。それゆえ、Fig. 4.11(a)で蛍光の増強が起きていない箇所では、緩和速度の増強はあるものの消光効果と打ち消しあった結果、増強がないように観測される。実際、消光効果が支配的な場合では、金ナノプレート上で観測される蛍光強度がガラス基板上の蛍光強度よりも弱くなる (Fig. 4.15)。

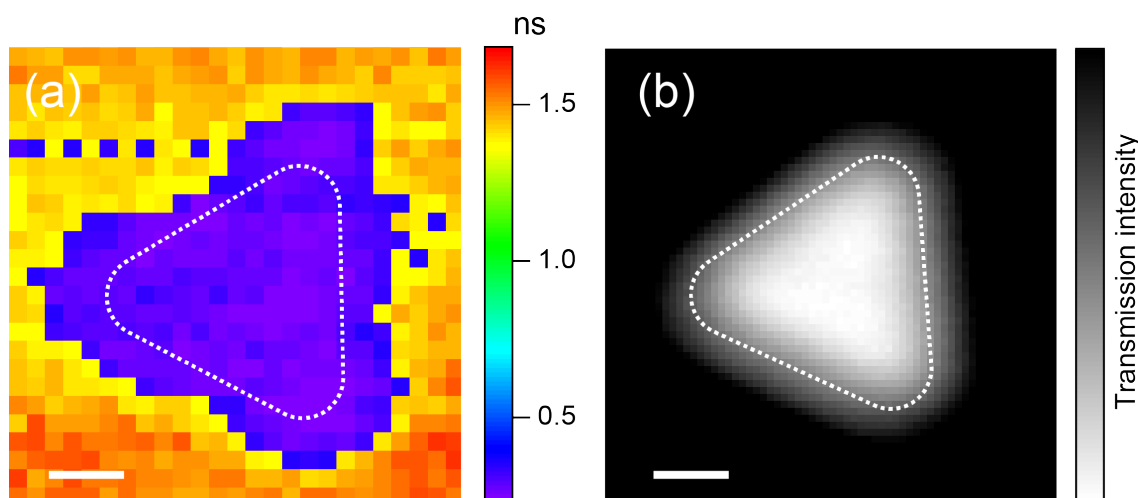


Figure 4.14. (a) Decay constant map of the sample. (b) Near-field transmission image taken at the wavelength from 530 to 570 nm. Scale bars: 200 nm. White dashed lines indicate the approximate shape of the plate. (Reprinted with permission from Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Plasmon-Enhanced Fluorescence Near Single Gold Nanoplates Studied by Scanning Near-Field Two-Photon Excitation Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21070-21076. Copyright 2021 American Chemical Society)

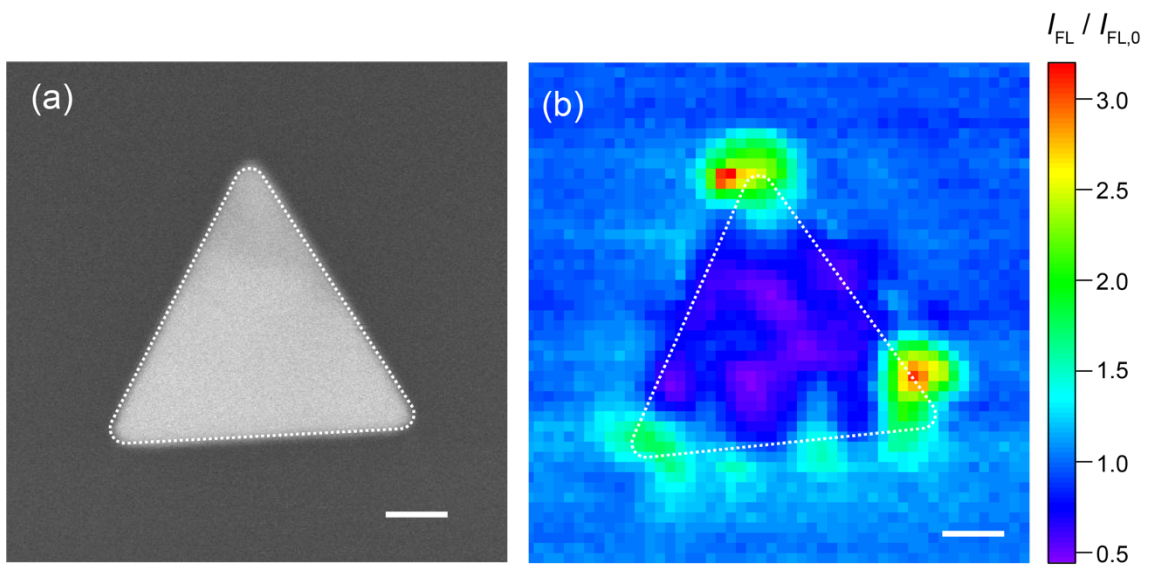


Figure 4.15. (a) SEM image of the large gold triangular nanoplate (L : ~ 1050 nm, rounding radius of the apexes: ~ 50 nm, thickness: ~ 30 nm). (b) Near-field two-photon excitation image of the plate. White arrow represents the incident polarization. White dashed lines indicate the approximate shape of the plate. Scale bars: 200 nm

4.4 結論

本章では, 単一金ナノ三角形プレート近傍で近接場時間分解二光子蛍光イメージングを行い, プラズモン誘起蛍光増強の励起過程と放射過程におけるプラズモンの影響を明らかにした。得られた二光子励起像はプレート近傍で特異な空間特性を示し, 励起波長におけるプラズモンの空間特性を反映することが明らかになった。また, 同一プレート近傍で蛍光寿命測定を行った結果, ガラス基板上に比べて金プレート上では蛍光寿命が短くなることが明らかとなった。蛍光寿命像は, 金プレート上で一様な空間特性を示し, 検出波長における高次プラズモンモードの重ね合わせを反映することが明らかとなった。また, 励起場と放射場の空間特性が一致しないことを明らかにした。以上の実験および考察から, 金ナノプレート近傍における励起および放射蛍光増強過程の詳細が明らかとなった。これらの結果は, プラズモンが形成する増強場に関する基礎的知見だけでなく, プラズモン増強場を最適化する上で重要となる。

参考文献

- [1] Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113002.
- [2] Kühn, S.; Håkanson, U.; Rogobete, L.; Sandoghdar, V. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 017402.
- [3] Ritman-Meer, T.; Cade, N. I.; Richards, D. Spatial Imaging of Modifications to Fluorescence Lifetime and Intensity by Individual Ag Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123122.
- [4] Bek, A.; Jansen, R.; Ringler, M.; Mayilo, S.; Klar, T. A.; Feldmann, J. Fluorescence Enhancement in Hot Spots of AFM-Designed Gold Nanoparticle Sandwiches. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 485–490.
- [5] Chen, Y.; Munechika, K.; Ginger, D. S. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 690–696.
- [6] Zhang, T.; Gao, N.; Li, S.; Lang, M. J.; Xu, Q.-H. Single-Particle Spectroscopic Study on Fluorescence Enhancement by Plasmon Coupled Gold Nanorod Dimers Assembled on DNA Origami. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2043–2049.
- [7] Li, J. F.; Li, C. Y.; Aroca, R. F. Plasmon-Enhanced Fluorescence Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3962–3979.
- [8] Zhang, D.; Qiu, D.; Chen, Y.; Wang, R.; Zhu, L.; Wang, P.; Ming, H.; Badugu, R.; Stella, U.; Descrovi, E.; Lakowicz, J. R. Coupling of Fluorophores in Single Nanoapertures with Tamm Plasmon Structures. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *123*, 1413–1420.

- [9] Hemal, A. K.; Menon, M.; Vattikuti, R.; Vattikuti, P. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Indian J. Urol.* **2002**, *18*, 195–197.
- [10] Imura, K.; Okamoto, H.; Hossain, M. K.; Kitajima, M. Visualization of Localized Intense Optical Fields in Single Gold–Nanoparticle Assemblies and Ultrasensitive Raman Active Sites. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2173–2176.
- [11] Langer, J.; Aberasturi, D. J.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguie, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; Choo, J.; Cialla-May, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; Abajo, F. J. G.; Goodacre, R.; Graham, D.; Haes, A. J.; Haynes, C. L.; Huck, C.; Itoh, T.; Käll, M.; Kneipp, J.; Kotov, N. A.; Kuang, H.; Ru, E. C. L.; Lee, H. K.; Li, J.-F.; Ling, X. Y.; Maier, S. A.; Mayerhöfer, T.; Moskovits, M.; Murakoshi, K.; Nam, J.-M.; Nie, S.; Ozaki, Y.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Popp, J.; Pucci, A.; Reich, S.; Ren, B.; Schatz, G. C.; Shegai, T.; Schlücker, S.; Tay, L.-L.; Thomas, K. G.; Tian, Z.-Q.; Duyn, R. P. V.; Vo-Dinh, T.; Wang, Y.; Willets, K. A.; Xu, C.; Xu, H.; Xu, Y.; Yamamoto, Y. S.; Zhao, B.; Liz-Marzán, L. M. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2019**, *14*, 28–117.
- [12] Xomalis, A.; Zheng, X.; Demetriadou, A.; Martínez, A.; Chikkaraddy, R.; Baumberg, J. J. Interfering Plasmons in Coupled Nanoresonators to Boost Light Localization and SERS. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 2512–2518.
- [13] Butet, J.; Brevet, P.-F.; Martin, O. J. F. Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures: From Fundamental Principles to Advanced Applications. *ACS Nano* **2015**, *9*, 10545–10562.
- [14] Ueno, K.; Misawa, H. Surface Plasmon-Enhanced Photochemical Reactions. *J. Photochem. Photobiol. C* **2013**, *15*, 31–52.
- [15] Noda, S.; Hasegawa, S.; Hamada, H.; Kobatake, S.; Imura, K. Plasmon Enhanced Optical

- Responses of Diarylethene Molecules Adsorbed on Gold Nanorods. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 537–540.
- [16] Hamans, R. F.; Parente, M.; Baldi, A. Super-Resolution Mapping of a Chemical Reaction Driven by Plasmonic Near-Fields. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 2149–2155.
- [17] Koya, A. N.; Zhu, X.; Ohannesian, N.; Yanik, A. A.; Alabastri, A.; Zaccaria, R. P.; Krahne, R.; Shih, W.-C.; Garoli, D. Nanoporous Metals: From Plasmonic Properties to Applications in Enhanced Spectroscopy and Photocatalysis. *ACS Nano* **2021**, *15*, 6038–6060.
- [18] Liu, S.-Y.; Huang, L.; Li, J.-F.; Wang, C.; Li, Q.; Xu, H.-X.; Guo, H.-L.; Meng, Z.-M.; Shi, Z.; Li, Z.-Y. Simultaneous Excitation and Emission Enhancement of Fluorescence Assisted by Double Plasmon Modes of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10636–10642.
- [19] Ming, T.; Chen, H.; Jiang, R.; Li, Q.; Wang, J. Plasmon-Controlled Fluorescence: Beyond the Intensity Enhancement. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 191–202.
- [20] Narasimhan, V.; Siddique, R. H.; Hoffmann, M.; Kumar, S.; Choo, H. Enhanced Broadband Fluorescence Detection of Nucleic Acids Using Multipolar Gap-Plasmons on Biomimetic Au Metasurfaces. *Nanoscale* **2019**, *11*, 13750–13757.
- [21] Tawa, K.; Yasui, C.; Hosokawa, C.; Aota, H.; Nishii, J. In Situ Sensitive Fluorescence Imaging of Neurons Cultured on a Plasmonic Dish Using Fluorescence Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20010–20015.
- [22] Zhang, J.; Fu, Y.; Conroy, C. V.; Tang, Z.; Li, G.; Zhao, R. Y.; Wang, G. Fluorescence Intensity and Lifetime Cell Imaging with Luminescent Gold Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26561–26569.
- [23] Taylor, A. B.; Zijlstra, P. Single-Molecule Plasmon Sensing: Current Status and Future

- Prospects. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 1103–1122.
- [24] Muskens, O. L.; Giannini, V.; Sánchez-Gil, J. A.; Rivas, J. G. Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2871–2875.
- [25] Khatua, S.; Paulo, P. M. R.; Yuan, H.; Gupta, A.; Zijlstra, P.; Orrit, M. Resonant Plasmonic Enhancement of Single-Molecule Fluorescence by Individual Gold Nanorods. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4440–4449.
- [26] Bon, P.; Bourg, N.; Lécart, S.; Monneret, S.; Fort, E.; Wenger, J.; Lévêque-Fort, S. Three-Dimensional Nanometre Localization of Nanoparticles to Enhance Super-Resolution Microscopy. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7764.
- [27] Lee, Y. U.; Wisna, G. B. M.; Hsu, S.-W.; Zhao, J.; Lei, M.; Li, S.; Tao, A. R.; Liu, Z. Imaging of Nanoscale Light Confinement in Plasmonic Nanoantennas by Brownian Optical Microscopy. *ACS Nano* **2020**, *14*, 7666–7672.
- [28] Anderson, A.; Deryckx, K. S.; Xu, X. G.; Steinmeyer, G.; Raschke, M. B. Few-Femtosecond Plasmon Dephasing of a Single Metallic Nanostructure from Optical Response Function Reconstruction by Interferometric Frequency Resolved Optical Gating. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2519–2524.
- [29] Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Imura, K. Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7399–7409.
- [30] Matsuura, T.; Imaeda, K.; Hasegawa, S.; Suzuki, H.; Imura, K. Characterization of Overlapped Plasmon Modes in a Gold Hexagonal Plate Revealed by Three-Dimensional Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 819–824.
- [31] Mizobata, H.; Hasegawa, S.; Tamura, M.; Iida, T.; Imura, K. Near-Field Transmission and

- Reflection Spectroscopy for Revealing Absorption and Scattering Characteristics of Single Silver Nanoplates. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 144703.
- [32] Kuo, C. H.; Hua, T. E.; Huang, M. H. Au Nanocrystal-Directed Growth of Au - Cu₂O Core - Shell Heterostructures with Precise Morphological Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17871–17878.
- [33] Hecht, F. New Development in Freefem++. *J. Numer. Math.* **2012**, *20*, 252–266.
- [34] Ruppin, R. Decay of an Excited Molecule near a Small Metal Sphere. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1681–1684.
- [35] Das, P. C.; Puri, A. Energy Flow and Fluorescence near a Small Metal Particle. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 1554161–1554168.
- [36] Martínez, V.; López, A. F.; Prieto, J. B.; Arbeloa, I. L. Characterization of Rhodamine 6G Aggregates Intercalated in Solid Thin Films of Laponite Clay. 2 Fluorescence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7443–7450.
- [37] D’Agostino, S.; Sala, F. D.; Andreani, L. C. Dipole-Excited Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Engineering Decay Dynamics within the Discrete-Dipole Approximation. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 1–13.
- [38] Draine, B. T.; Flatau, P. J. Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491.
- [39] Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constant of the Nobel Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- [40] Suzuki, H.; Imaeda, K.; Mizobata, H.; Imura, K. Spatial Characteristics of Optical Fields near a Gold Nanorod Revealed by Three-Dimensional Scanning near-Field Optical Microscopy. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 014708.

第5章 プラズモン-エキシトン強結合状態の可視化

5.1 序

プラズモンは、構造体近傍の分子と相互作用しその特性を変化させる。プラズモンと分子の相互作用は、結合強度によって弱結合および強結合に分類される。プラズモンと分子の間のエネルギー交換速度がプラズモンおよび分子それぞれのエネルギー散逸速度よりも速い場合、強結合に分類される。強結合状態では、プラズモンと分子の電子状態が強く結合し、元の状態よりもエネルギーの高いブランチとエネルギーの低いブランチに分裂する[1,2]。強結合系では、元の状態とは異なるエネルギーを持つ新たな電子状態が生成するため、化学反応に関わるエネルギー障壁が変化する。これを利用した、化学反応制御が研究されている[3,4]。また、強結合状態にあるプラズモンと分子間でやり取りされる光子は、量子もつれ状態にあり、これを利用した情報伝達技術も研究されている[5]。プラズモンと分子間のエネルギー交換速度 g は、相互作用する分子の双極子モーメント μ に比例し、プラズモンのモードボリューム V の平方根に反比例する。また、プラズモン、分子のエネルギー散逸速度は、それぞれのバンド幅に比例する。プラズモンは非常に小さなモードボリュームを持つという強結合系の形成に有利な性質を示す一方で、大きなエネルギー散逸速度という強結合系の形成に不利な性質を示す。プラズモンと分子の強結合状態を達成するためには、双極子モーメントが大きく、エネルギー散逸速度の小さい（バンド幅の狭い）分子が有利である。候補としてJ会合体が挙げられる。J会合体は、ポルフィリン骨格やポリメチン骨格を持つ分子が形成するモノマーに比べて急峻かつレッドシフトした吸収特性を示す会合体である[6]。J会合体の吸収特性は、励起されるエキシトンに由来する。エキシトンは、複数の分子間に非局在化しモノマーに比べて大きな双極子モーメントを示す。これらの特性は、プラズモンと強結合を形成する上で有利であり、プラズモンとJ会合体に励起されるエキシトンを用いた強

結合状態に関する研究が行われてきた[7-13]。

強結合系に関する研究は、反射、散乱、透過、発光といった光学測定を用いて行われてきた[14,15]。なかでも、高感度に単一ナノ構造体測定が可能な暗視野散乱測定は多く用いられてきた。しかし、Ishihara らは電磁気学計算によって、系が強結合状態にない場合でも、エキシトンの吸収によって散乱スペクトルの分裂が観測される可能性があること、散乱測定のみでは試料が強結合状態にあることを解明できないことを明らかにした[16]。強結合系では、電子状態が分裂し元のエネルギー電子状態における光との相互作用がなくなる。このとき、元の電子状態のエネルギーにおける透過光増強の観測が期待される。それゆえ、透過光増強を観測することができれば、試料が強結合系にあることを明らかにできる。しかし、従来の顕微鏡を用いた透過測定では、空間分解能の問題で、試料の周囲にある色素分子の吸収が信号に寄与するため、透過光増強を観測することは難しい。本章では、高い空間分解能が達成できる開口型 SNOM を用いた近接場透過測定によって、強結合状態に由来する透過光増強を観測することを目的とした。また、過去に報告された強結合系の発光測定[12,17-19]は、結合していないエキシトンの寄与を取り除くことができず、系の発光特性評価が不十分である。本章のもう一つの目的は、開口型 SNOM を用いた近接場蛍光測定によって、強結合系の発光特性を明らかにすることである。

本章では、金ナノロッドおよび銀ナノプレート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との強結合状態の光学特性について述べる。化学的に合成したナノ構造体をガラス基板上に分散し、上から分子の J 会合体層をスピコート法で成膜したものを試料とした。試料に対して暗視野散乱、近接場透過、近接場発光測定を行った。暗視野散乱測定で観測される散乱ピーク分裂を結合共振器モデルでフィットした結果、系が強結合状態にあることが示唆された。また、近接場透過測定から、エキシトンの共鳴波長において試料上

で透過光の増強が観測され、試料が強結合状態にあることが明らかとなった。試料の発光測定から、新たに生成した状態のエネルギー近傍で発光が増強することが明らかになった。解析の結果、観測された発光増強は、新たに生成した状態の長いコヒーレンス時間に起因することが示唆された。

5.2 実験手法

5.2.1 試料作製

模式図を Fig. 5.1(a,b)に示すように、既報の手法[20]に従って作製した金ナノロッドと銀ナノプレートと[21,22]を用いてプラズモン-エキシトンハイブリッド構造を作製した。金属ナノ構造体を含んだ溶液をガラス基板上に分散し乾燥させた。上から TPPS のメタノール溶液をスピコートした。

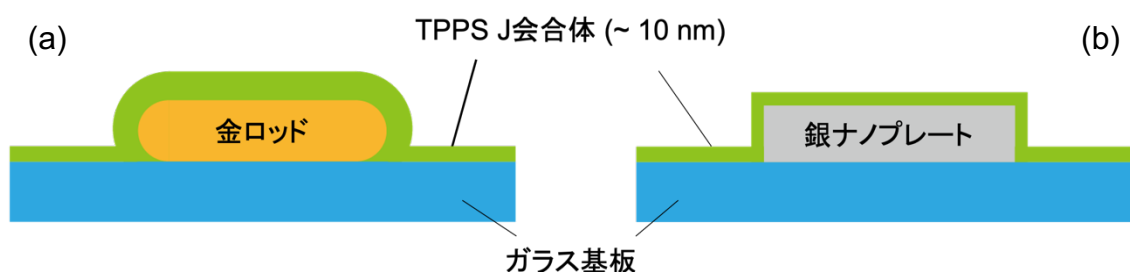


Figure 5.1. Schematic illustrations of hybrid structure between (a) gold nanorod, (b) silver nanoplate and TPPS J-aggregate.

5.2.2 近接場透過および発光測定

近接場透過測定および近接場発光測定を行った。近接場透過測定は、2.2.2 節で述べた開口型 SNOM のセットアップに加えて、検出器の前に偏光子を導入し、特定の偏光成分のみを検出した。近接場発光測定では、近接場透過測定のセットアップから励起光源を波長 532 nm の CW レーザーに変更した。レーザーを光ファイバーに導入する前に、1/2 波長板および 1/4 波長板を通し、プローブからの光が直線偏光になるように調整した。また、検出器の前に波長 532 nm のエッジフィルターを導入し、励起光を取り除いた。

5.3 結果および考察

5.3.1 測定試料評価

Figure 5.2(a)に化学合成によって作製した金ナノロッドの TEM 像, Fig. 5.2(b)に銀ナノプレートの SEM 像を示す。それぞれの観測結果から, 金ナノロッドは長軸 82 ± 5 nm, 直径 32 ± 3 nm であり, 銀ナノプレートの 1 辺は 200~700 nm であることが明らかとなった。

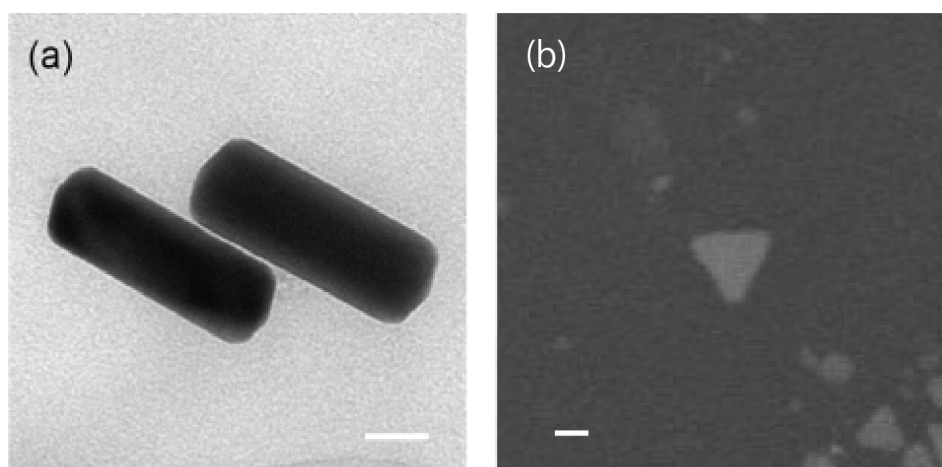


Figure 5.2. (a) TEM image of the chemically synthesized gold nanorods. Scale bar: 20 nm. (b) SEM image of chemically synthesized silver nanoplates. Scale bar: 200 nm.

Figure 5.3 に TPPS メタノール溶液および TPPS を分散したガラス基板の吸収スペクトルを示す。図中の黒線および赤線は, それぞれメタノール溶液中およびガラス基板上で測定したスペクトルに対応する。ガラス基板上で測定したスペクトルは, メタノール溶液中で測定したスペクトルに比べてレッドシフトし急峻なピークを示すことが明らかとなった。これは, ガラス基板上で TPPS が J 会合体を形成したことを示す。ガラス基板上で測定したスペクトルに観測された 490, 700 nm 近傍のピークはそれぞれ J 会合体の Soret 帯, Q 帯に帰属される。また, 吸光度からハイブリッド体の TPPS 分子層が約 10 nm であることが明らかとなった。

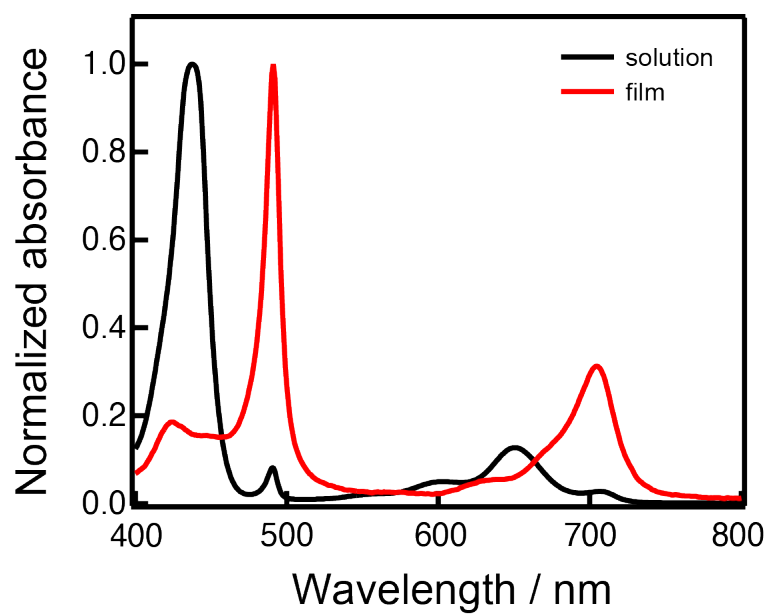


Figure 5.3. Absorption spectra of TPPS monomer (black) and J-aggregate (red).

5.3.2 暗視野散乱測定

Figure 5.4 (a,b)にサイズの異なる金ナノロッドとハイブリッド体の暗視野散乱スペクトルを示す。図中の点線は TPPS J 会合体のエキシトン共鳴エネルギーを表す。Figure 5.4 (a,b)のスペクトル比較から、J会合体によってスペクトルがレッドシフトし、エキシトンのエネルギーを中心にピークが二つに分裂することがわかる。スペクトルのレッドシフトは、J会合体による金ナノロッド近傍の実効的な屈折率変化に起因する。また、スペクトルの分裂はプラズモンとエキシトンの相互作用に起因すると考えられる。同様の測定を、暗視野散乱測定を複数の金ナノロッドに対して行い解析した。高エネルギー側および低エネルギー側のピークが観測されたエネルギーを相互作用する前のプラズモン共鳴エネルギーの関数としてプロットした結果を Fig. 5.4 (c)に示す。横軸は相互作用する前のプラズモンの共鳴エネルギー、縦軸は分裂したピークが観測されたエネルギーを表す。また、図中の点線および一点鎖線は、プラズモンの共鳴エネルギーおよびエキシトンの共鳴エネルギーを表す。図から、分裂したピークの共鳴エネルギープロットは半交差的振る舞いを示すことが明らかとなった。強結合によって生じる新たな電子状態のエネルギーは、二つの Lorentz 共振器をバネで繋いだ結合共振器モデルで計算できることが報告されている[8]。結合共振器モデルから計算される新たな状態のエネルギーは、式 (5.1)で書き表される。

$$E_{\pm} = \frac{E_{\text{pl}} + E_{\text{ex}}}{2} \pm \left\{ (\hbar\Omega/2)^2 + \frac{1}{4}(E_{\text{pl}} - E_{\text{ex}})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

ここで、 E_{+} 、 E_{-} はそれぞれ新たに生成した状態のうち高エネルギー側と低エネルギー側のエネルギー、 E_{pl} はプラズモンの共鳴エネルギー、 E_{ex} はエキシトンの共鳴エネルギー、 $\hbar\Omega/2$ は Rabi 分裂幅を表している。フィットした結果を Fig. 5.4 (c)中の赤線で示す。このフィッティングから、この系の Rabi 分裂幅は 160 ± 20 meV であることが明らかとなった。また、Rabi 分裂幅 $\hbar\Omega/2$ 、プラズモンのバンド幅 γ_{pl} 、エキシトンのバンド幅 γ_{ex}

が式 (5.2)を満たす場合、系は強結合状態にあることが知られている[8]。

$$\hbar\Omega/2 > \{\gamma_{\text{pl}}^2 + \gamma_{\text{ex}}^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

本実験では、 $\gamma_{\text{pl}}=170$ meV, $\gamma_{\text{ex}}=80$ meV であることから、(左辺)=160 meV, (右辺) = 130 meV となり、式 (5.2)を満たす。このことから、本実験で用いた金ナノロッドに励起されるプラズモン共鳴と J 会合体に励起されるエキシトンが強結合状態にあることが示唆される。しかし、観測されたピーク分裂が、エキシトンの吸収による可能性があるため、引き続き近接場透過測定を行った。

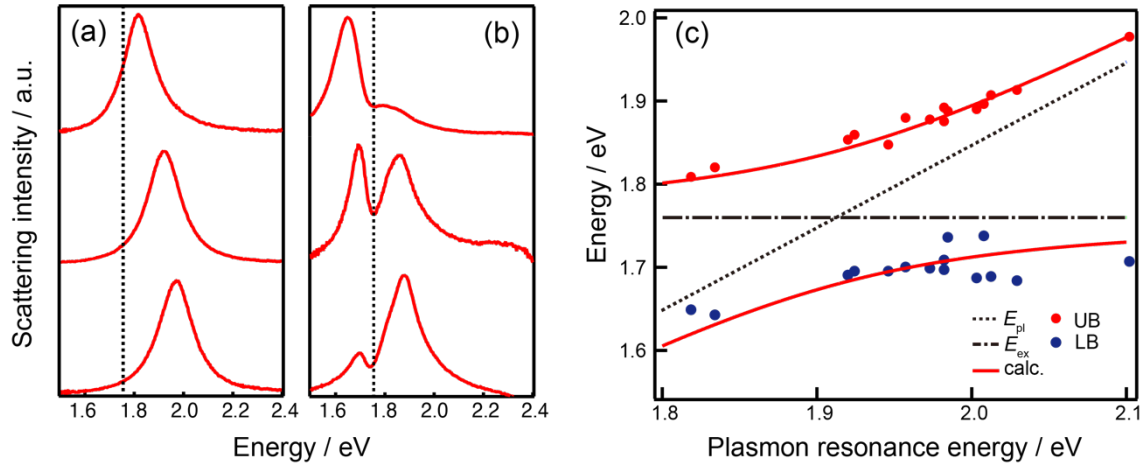


Figure 5.4. Dark-field scattering spectra of (a) gold nanorod and (b) hybrid structure. Dotted lines indicate exciton resonance energy. (c) The relationship between higher and lower resonance energies of split scattering spectra shown in (b) and plasmon resonance energy. Higher and lower resonance energies compared to that of exciton represent upper branch (UB) and lower branch (LB). Dot-dash line: exciton resonance energy. Dotted line: plasmon resonance energy. Solid line: resonance energies of UB and LB simulated by coupled oscillator model.

5.3.3 近接場透過測定

次に、ハイブリッド体の近接場透過測定について述べる。近接場透過測定では、近接場プローブ先端に形成される近接場光を励起源として測定を行った。また、検出器前に偏光子を導入し、特定の偏光成分のみを観測した。試料上で測定した透過光強度 I および、J 会合体上で測定した透過光強度 I_{agg} を用いて、近接場透過スペクトルを $(I - I_{\text{agg}}) / I_{\text{agg}}$ から求めた。エキシトンの共鳴波長付近の波長 700 nm 近傍で測定した近接場透過像を Fig. 5.5(a,b)に示す。図中の矢印は検出偏光方向を表す。また、スケールバーは 200 nm である。図のカラースケールは、透過光強度に対応しており、赤は透過光が強い位置を、紫は透過光が弱い位置を表す。図中の点線で囲った場所に金ナノロッドが存在する。図から、金ナノロッドが存在する場所において、検出偏光方向に依存して透過光の増強が観測されることが明らかとなった。プラズモンとエキシトンが強結合状態にあるとき、両者の電子状態が結合そして分裂し元の電子状態における吸収が消失する。その結果、金ナノロッド上では周囲の J 会合体と比較して吸収が弱くなり、透過光増強として観測される。この観測結果から、本実験で用いたハイブリッド体が強結合状態にあることが明らかとなった。このような強結合を起こすのは、エキシトンと共鳴波長が重なる金ナノロッドの長軸モードのみである。長軸モードは金ナノロッドに沿って分極するため、ロッドと同じ向きの偏光成分を観測した場合のみ透過光増強が観測される。それゆえ、Fig. 5.5 (a,b)の左上の金ナノロッドは横向き、右下の金ナノロッドは縦向きであると推測される。

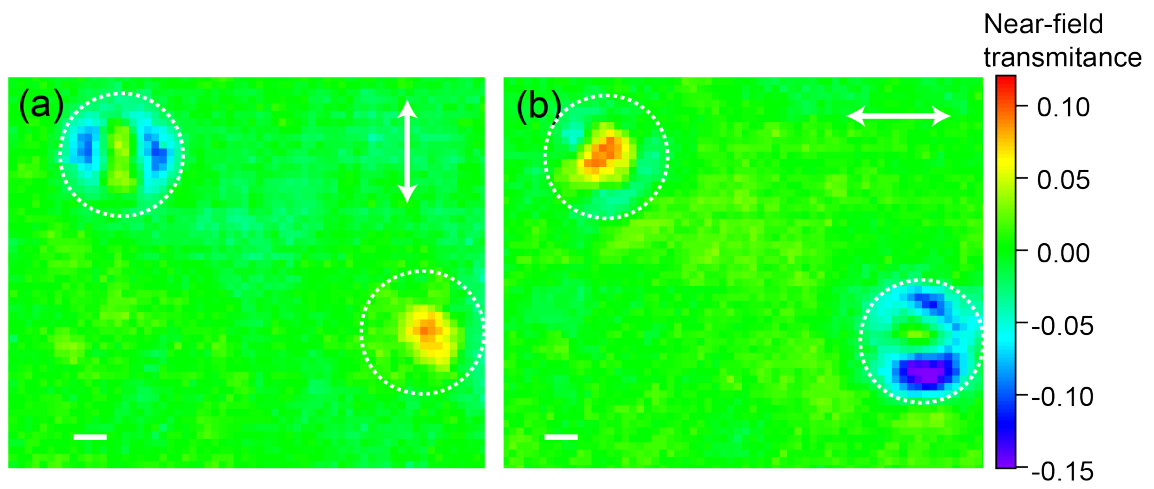


Figure 5.5. Near-field transmission images of hybrid structures taken at near exciton resonance energy (704 nm). White arrows: detection polarization. Dotted circle: position of nanorods. Scale bar: 200 nm.

5.3.4 近接場発光測定

次に、近接場発光測定を行いハイブリッド体の発光特性を評価した。波長 720 nm から 760 nm で得られた近接場発光像を示す。図のカラースケールは発光強度に対応し、スケールバーは 200 nm である。5.5 μm \times 5.5 μm の領域に複数の輝点が観測された。これらの輝点のうち、白丸で囲んだ A,B,C の輝点で観測された発光スペクトルをそれぞれ Fig. 5.7 (a-c)の黒線に示す。図中の赤線はガラス基板上で測定した TPPS J 会合体の発光スペクトルを表す。TPPS J 会合体の発光スペクトルでは、波長 650 nm および 710 nm 付近に発光ピークが観測された。先行研究から、これらのピークはそれぞれ TPPS 分子のモノマーおよび J 会合体の発光ピークに帰属される[23]。一方、ハイブリッド体上ではガラス基板上に比べて増強したスペクトルが観測された。Fig. 5.7 (a-c)に示すハイブリッド体の発光スペクトルを J 会合体の発光スペクトルで割ったスペクトルをそれぞれ Figure 5.7 (d-f)に示す。割り算によって得られたスペクトルは、発光増強度に対応する。スペクトルにおいて、エキシトンの共鳴波長 (704 nm) を中心に分裂したピークが観測された。観測されたピークは、モノマーおよび J 会合体の発光ピークと一致しない。このことから、これらのピークは強結合の形成によって生じた新たな状態からの発光であることが示唆される。

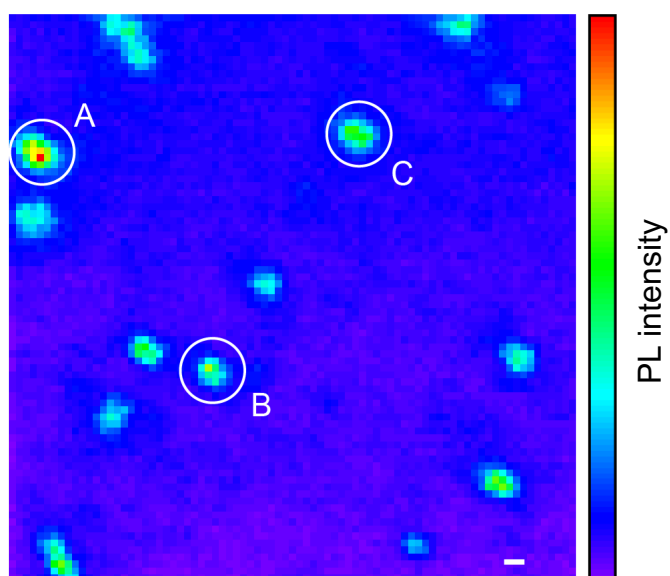


Figure 5.6. PL image of the hybrid structures taken from wavelength from 720 to 760 nm. Excitation wavelength: 532 nm. Scale bar: 200 nm.

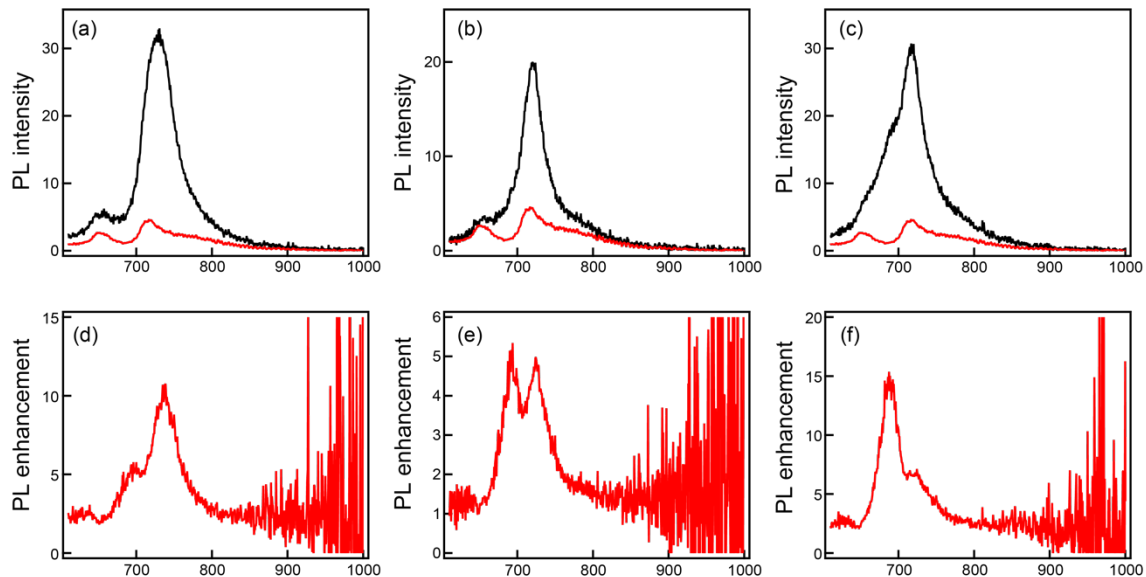


Figure 5.7. (a-c) Near-field PL spectra of hybrid structures (black) of A, B, C in Fig. 5.6 and TPPS J-aggregate (red), respectively. (d-f) PL enhancement spectra of hybrid structures of (a-c).

観測された発光増強度と波長の関係をプロットした結果を Fig. 5.8 に示す。図中の縦

点線はエキシトンの共鳴波長 (704 nm), 横点線は増強度 1 を表す。エキシトン共鳴波長両側の波長 690 および 770 nm 近傍において, 強度にばらつきがあるものの 15 倍を超える大きな発光増強が観測された。この波長域はエキシトンの共鳴エネルギーに比較的近いことから, 観測された大きな発光増強は新たに生成した電子状態に起因すると考えられる。また, 発光増強度のばらつきは, 金ナノロッドと J 会合体の配向の違いに由来する結合強度のばらつきで説明される。一方, エキシトンの共鳴波長から遠い領域では, 増強度は約 5 倍となった。この波長域はプラズモンとエキシトンの共鳴エネルギーの差が大きいことから, 観測された発光増強はプラズモンによるもので説明される。

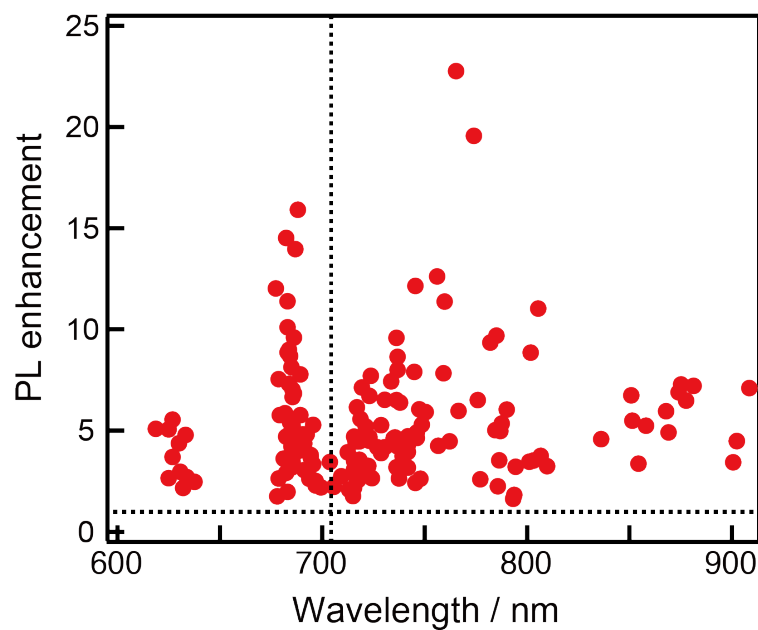


Figure 5.8. The relationship between peak energies and PL enhancement. The vertical dotted line: the exciton resonance energy (704 nm). The horizontal dotted line: 1.

次に, 観測された発光増強度スペクトルのピーク分割を行った。代表的なスペクトルとして Fig. 5.7(f)で示した発光増強スペクトルのピーク分割結果を Fig. 5.9 に示す。図中の赤線は実験で得られたスペクトル, 緑線はベースライン, 黒線は分割した Lorentz 関数, 青線はフィット結果を示す。三つの Lorentz 関数を用いてフィットを実行した (図

中 1~3)。このうち 2 および 3 のピークは、エキシトンの共鳴エネルギーに近いことから、新たに生成した電子状態に帰属されることが示唆される。両者の半値全幅はそれぞれ、約 85 meV と 75 meV であった。これは、暗視野散乱スペクトルから見積もられるプラズモンの半値全幅 (約 170 meV) と発光スペクトルから見積もったエキシトンの半値全幅 (約 60 meV) の間の値を示す。スペクトルの線幅は、励起状態のコヒーレンス時間に反比例する。そのため、新たに生成した電子状態はプラズモンよりも長いコヒーレンス時間を示す。ハイブリッド体は、プラズモンに比べて長い時間光を閉じ込めるため、プラズモンよりも高い発光増強を示すと考えられる。

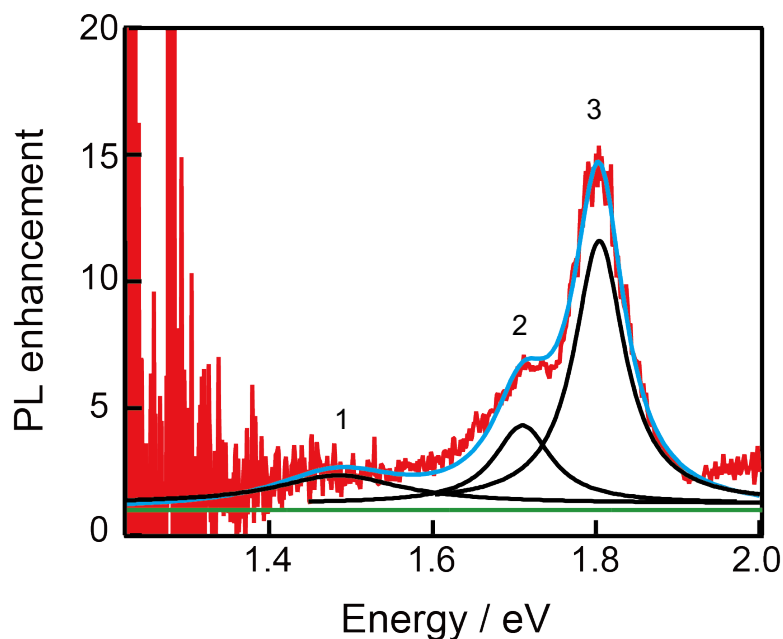


Figure 5.9. FL enhancement spectrum shown in Fig. 5.7 (c) fitted by three Lorentz curves. Green line: base line. Black lines: fitted Lorentz curves. Blue line: result of the multipole analysis. Numbers above the Lorentz curves: indices of the Lorentz curves.

次に、銀ナノプレートを用いたハイブリッド体の近接場発光測定の結果について述べる。Figure 5.10(a)に銀ナノプレート（一辺約 540 nm）と TPPS J 会合体のハイブリッド体の発光スペクトル（黒線）とガラス基板上で測定した TPPS J 会合体（赤線）の発光スペクトルを示す。TPPS J 会合体の発光スペクトルは波長 720 nm 近傍に単一のピークを示す。これは、J 会合体のエキシトンからの発光に帰属される。その一方、ハイブリッド体の発光スペクトルにおいても、波長 720 nm 近傍にブロードなピークが観測された。詳細な解析を行うため、ハイブリッド体の発光スペクトルを TPPS J 会合体の発光スペクトルで規格化したスペクトルを Fig. 5.10 (b)に示す。規格化スペクトルは、660, 760, 840 nm 近傍に 3 つのピークを、J 会合体の発光波長 720 nm 近傍にディップを示した。先行研究において、銀ナノプレートに励起されるプラズモン共鳴と J 会合体のエキシトンは強結合状態を生成することが報告されており[9]、エキシトンの発光波長におけるディップ、660, 760 nm 近傍におけるピークはプラズモンとエキシトンの強結合相互作用に帰属されることが示唆される。波長 840 nm 近傍のピークは、エキシトンの共鳴波長から離れていることから、銀ナノプレートに励起される低次のプラズモンによる発光増強由来することが示唆される。以上の考察から、銀ナノプレートを用いた発光測定でもプラズモンとエキシトンの相互作用が可視化されることが明らかとなった。

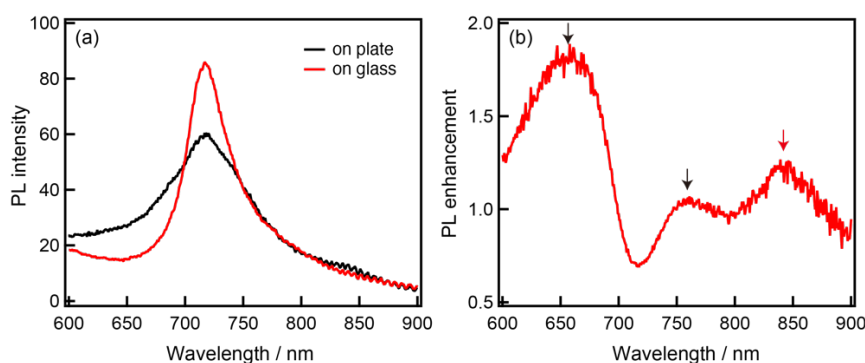


Figure 5.10. Near-field PL spectra of a hybrid structure of a silver nanoplate (side length: 540 nm) and TPPS J-aggregate(black) and TPPS J-aggregate (red). (b) Near-field PL enhancement spectrum of (a).

5.4 結論

本章では、金ナノロッドおよび銀ナノプレートと TPPS J 会合体のハイブリッド構造のプラズモン-エキシトン相互作用系の光学特性について述べた。暗視野散乱測定で得られたスペクトルでは、プラズモンとエキシトンの相互作用に由来する明瞭なピーク分裂が観測された。分裂したピークを結合共振器モデルでフィットし、Rabi 分裂幅を約 160 meV と見積もった。また、ハイブリッド体の近接場透過測定を行い、ハイブリッド体上で検出偏光に依存して透過光が増強することを明らかにした。この透過光増強は、プラズモン-エキシトン強結合状態の生成に帰属される。そして、近接場発光測定を行い、ハイブリッド体上における発光増強スペクトルを取得した。発光増強スペクトルはエキシトンのエネルギーを中心に二つのピークを示す。このピークは、強結合によって新たに生成した電子状態に帰属されることが示唆される。ピーク分割解析から、新たに生成した電子状態は長いコヒーレンス時間を示し、それが発光増強の起源であることが示唆された。本章で述べた近接場特性測定を用いた強結合状態の観測は、従来の暗視野散乱測定を用いた手法に比べて複数のロッドに対して測定を行う必要がないという利点がある。そのため、この手法は強結合系に関する研究の進展に利用されることが期待される。

参考文献

- [1] Cao, E.; Lin, W.; Sun, M.; Liang, W.; Song, Y. Exciton-Plasmon Coupling Interactions: From Principle to Applications. *Nanophotonics* **2018**, *7*, 145–167.
- [2] Manuel, A. P.; Kirkey, A.; Mahdi, N.; Shankar, K. Plexcitonics-Fundamental Principles and Optoelectronic Applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 1821–1853.
- [3] Thomas, A.; Lethuillier-Karl, L.; Nagarajan, K.; Vergauwe, R. M. A.; George, J.; Chervy, T.; Shalabney, A.; Devaux, E.; Genet, C.; Moran, J.; Ebbesen, T. W. Tilting a Ground-State Reactivity Landscape by Vibrational Strong Coupling. *Science* **2019**, *363*, 615–619.
- [4] Hutchison, J. A.; Schwartz, T.; Genet, C.; Devaux, E.; Ebbesen, T. W. Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1592–1596.
- [5] Raimond, J. M.; Brune, M.; Haroche, S. Colloquium: Manipulating Quantum Entanglement with Atoms and Photons in a Cavity. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 565–582.
- [6] Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410.
- [7] Wang, W.; Vasa, P.; Pomraenke, R.; Vogelgesang, R.; Sio, A. D.; Sommer, E.; Maiuri, M.; Manzoni, C.; Cerullo, G.; Lienau, C. Interplay between Strong Coupling and Radiative Damping of Excitons and Surface Plasmon Polaritons in Hybrid Nanostructures. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1056–1064.
- [8] Törmö, P.; Barnes, W. L. Strong Coupling between Surface Plasmon Polaritons and Emitters: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2015**, *78*, 013901.
- [9] Yokozawa, A.; Hasegawa, S.; Imaeda, K.; Imura, K. Visualization of Plasmon–Exciton

- Interactions by Scanning Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 24515–24520.
- [10] Balci, S.; Kucukoz, B.; Balci, O.; Karatay, A.; Kocabas, C.; Yaglioglu, G. Tunable Plexcitonic Nanoparticles: A Model System for Studying Plasmon–Exciton Interaction from the Weak to the Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 2010–2016.
- [11] Wang, K.; Seidel, M.; Nagarajan, K.; Chervy, T.; Genet, C.; Ebbesen, T. Large Optical Nonlinearity Enhancement under Electronic Strong Coupling. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1–9.
- [12] Wersäll, M.; Cuadra, J.; Antosiewicz, T. J.; Balci, S.; Shegai, T. Observation of Mode Splitting in Photoluminescence of Individual Plasmonic Nanoparticles Strongly Coupled to Molecular Excitons. *Nano Lett.* **2016**, *17*, 551–558.
- [13] Schlather, A. E.; Large, N.; Urban, A. S.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Near-Field Mediated Plexcitonic Coupling and Giant Rabi Splitting in Individual Metallic Dimers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3281–3286.
- [14] Wersäll, M.; Munkhbat, B.; Baranov, D. G.; Herrera, F.; Cao, J.; Antosiewicz, T. J.; Shegai, T. Correlative Dark-Field and Photoluminescence Spectroscopy of Individual Plasmon–Molecule Hybrid Nanostructures in a Strong Coupling Regime. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 2570–2576.
- [15] Bitton, O.; Gupta, S. N.; Houben, L.; Kvapil, M.; Křápek, V.; Šikola, T.; Haran, G. Vacuum Rabi Splitting of a Dark Plasmonic Cavity Mode Revealed by Fast Electrons. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 487.
- [16] Murata, N.; Hata, R.; Ishihara, H. Crossover between Energy Transparency Resonance and Rabi Splitting in Antenna-Molecule Coupled Systems. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25493–25498.

- [17] Wei, H.; Yan, X.; Niu, Y.; Li, Q.; Jia, Z.; Xu, H. Plasmon–Exciton Interactions: Spontaneous Emission and Strong Coupling. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100889.
- [18] Jiang, Y.; Wang, H.; Wen, S.; Chen, H.; Deng, S. Resonance Coupling in an Individual Gold Nanorod–Monolayer WS₂ Heterostructure: Photoluminescence Enhancement with Spectral Broadening. *ACS Nano* **2020**, *14*, 13841–13851.
- [19] Melnikau, D.; Esteban, R.; Savateeva, D.; Sánchez-Iglesias, A.; Grzelczak, M.; Schmidt, M. K.; Liz-Marzán, L. M.; Aizpurua, J.; Rakovich, Y. P. Rabi Splitting in Photoluminescence Spectra of Hybrid Systems of Gold Nanorods and J-Aggregates. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 354–362.
- [20] Ye, X.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y.; Murray, C. B. Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 765–771.
- [21] Wijaya, Y. N.; Kim, J.; Choi, W. M.; Park, S. H.; Kim, M. H. A Systematic Study of Triangular Silver Nanoplates: One-Pot Green Synthesis, Chemical Stability, and Sensing Application. *Nanoscale* **2017**, *9*, 11705–11712.
- [22] Kim, M. H.; Yoon, D. K.; Im, S. H. Growth Pathways of Silver Nanoplates in Kinetically Controlled Synthesis: Bimodal versus Unimodal Growth. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 14266–14272.
- [23] Li, J.; Ueno, K.; Uehara, H.; Guo, J.; Oshikiri, T.; Misawa, H. Dual Strong Couplings Between TPPS J-Aggregates and Aluminum Plasmonic States. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2786–2791.

第6章 総括

本論文では、貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性を明らかにすること、プラズモンと分子の近接場効果（弱結合状態および強結合状態）における光学特性を明らかにすることを目的とした。これらの目的に対して、プラズモンの空間特性については第2章で述べた。弱結合状態における蛍光消光効果、励起および放射過程の蛍光増強特性については、第3,4章で述べた。また、強結合状態にあるプラズモンとエキシトンの光学特性については、第5章で述べた。

各章の総括を以下に述べる。

第2章では、金ナノプレートに励起されるプラズモンの空間特性を解明する手法について述べた。実験との比較から、ナノプレートと同形の二次元井戸型ポテンシャル中に閉じ込められた粒子の固有関数を用いて、プレートに励起されるプラズモン空間特性を再現可能であることを明らかにした。また、固有関数の群論を用いた解析から、対応するプラズモンの光学選択則を明らかにした。これらの手法は、ナノプレートの概形に依存しない手法であることを明らかにした。

第3章では、金ナノロッドに吸着させたポリジアリールエテン分子からの蛍光特性について述べた。報告されていた金ロッドに吸着させた分子からの蛍光の消光効果[1]を電磁気学計算を用いて解析した。ロッド近傍にある双極子の輻射および無輻射緩和速度計算から、分子が吸着するロッド表面から5 nmの領域では、無輻射緩和が支配的となり発光が消光することが明らかとなった。また、ロッド近傍の電場増強度計算から、ロッドのプラズモン共鳴波長付近で電場増強効果があり、消光効果の波長依存性は蛍光の放射過程の増強に起因することを明らかにした。

第4章では、金ナノプレート近傍における蛍光増強について述べた。プレート上に蛍光色素（ローダミン 6G）を分散した試料近傍のプラズモン誘起発光増強場の空間特性

を明らかにする目的で近接場時間分解発光イメージングを行った。得られた二光子励起像および発光寿命像の空間特性は異なることを明らかにした。また、それぞれの空間特性は、励起波長および発光波長でプレートに励起されるプラズモン共鳴の空間特性を反映することが明らかとなった。

第5章では、金ナノロッドおよび銀ナノプレート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分子のJ会合体に励起されるエキシトンとの強結合状態の光学特性について述べた。貴金属ナノ構造体上に分子のJ会合体を分散した試料対して、強結合の生成を確認する目的で暗視野散乱および近接場透過測定を行った。また、発光特性を明らかにする目的で近接場発光測定を行った。暗視野散乱および近接場透過測定と解析から、試料が強結合状態にあることが明らかとなった。そして、発光測定から、新たに生成した電子状態のエネルギー近傍で発光が増強しすることを明らかにした。また、発光増強の起源は新たに生成した電子状態の高い光閉じ込め効果であることが示唆された。

上記を踏まえた総括を以下に述べる。

蛍光やラマン増強、光化学反応の増強や触媒能の増強といったプラズモンが形成する増強光近接場の応用は、今後活発に研究が行われていくと考えられる。これらの応用において、増強光近接場の空間特性の理解は非常に重要である。増強光近接場の空間特性が明らかになることで、位置選択的な蛍光の増強や化学反応速度の向上が実現可能となる。第2章で述べた固有関数を用いたプラズモンの解析手法は、増強光近接場の空間特性を理解する上で非常に有用な手法である。本手法は、ナノプレート以外の構造体に対しても適用できる可能性がある。そのため、本手法を適用することで、あらゆる形状のナノ構造体に励起されるプラズモンおよび増強場の空間特性を解明することが期待できる。また、ナノ構造体近傍における光化学反応の増強や触媒能の増強の空間特性が可視化された際に、本手法を用いることでどのような空間特性を示すプラズモンが増強場

に關与しているかを明らかにできる可能性がある。先に述べた、プラズモンが形成する増強光近接場を用いた応用において、構造体近傍の分子との相互作用（近接場効果）も非常に重要となる。弱結合状態における Purcell 効果による蛍光の変調は、ナノ構造体と分子の相対位置や距離、分子の共鳴波長や配向に依存する。そのため、これらを理解することで、蛍光消光効果を抑えた効率的な増強場の利用が可能となる。第3章で明らかにした蛍光消光効果のナノ構造体からの距離依存性や Purcell 効果の波長依存性に関する知見は、これらの基礎的理解への貢献がある。また、第4章で明らかにしたナノ構造体近傍における励起場および放射場の蛍光増強場の空間特性に関する知見も、位置選択的な蛍光の増強や化学反応速度の向上を実現するにあたり重要な知見を含む。強結合系では、元の状態とは異なるエネルギーを持つ新たな電子状態が生成するため、化学反応に関わるエネルギー障壁が変化する。これを利用した、化学反応制御が研究されている。また、強結合状態にあるプラズモンと分子間でやり取りされる光子は量子もつれ状態にあり、これを利用した情報伝達技術も研究されている。第5章で述べた近接場透過測定を用いた強結合状態の観測は、従来の暗視野散乱測定を用いた手法に比べて複数のロッドに対して測定を行う必要がない、周囲の非結合領域の影響が小さくより正確な評価が可能といった利点がある。このことから、本手法が強結合状態の研究に利用されることが期待される。近接場発光測定から得られた新たに生成した電子状態のスペクトルおよびコヒーレンス時間に関する知見は、その発光過程を明らかにする上で重要な知見を含む。

このように、本論文で得られた知見はプラズモンの空間特性と近接場効果に関する基礎的知見を含み、プラズモンの応用研究へ貢献することが期待される。

参考文献

- [1] 野田祥吾, 修士論文, 早稲田大学 先進理工学研究科 化学・生命化学専攻 (2016).

謝辞

本研究を行うにあたり、指導教員である井村考平教授には、研究の進め方、解析方法、データのまとめ方といった手法だけでなく、研究に向かう心構えや、誠実であること、公平であること、実験結果と真摯に向き合うことといった研究者としてのあり方について多くのご指導をいただきました。研究室に配属されてから今日まで、本当に多くのことを学ばせて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

副査である古川行夫教授、中井浩巳教授、清野淳司准教授には、本論文を執筆するにあたり、貴重なご助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

第3章の研究を行うに際して、大阪市立大学の小畠誠也教授に試料を提供していただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

また、本研究では、北海道大学の今枝佳祐助手、野田祥吾氏に試料作製、解析、実験結果に関してご協力を頂きました。この場を借りて心より感謝申し上げます。

最後に、学位取得まで支えてくれた家族に深く感謝申し上げます。

研究業績

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>

研究業績

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>

研究業績

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 洗羽，<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>