

2005年分子構造総合討論会奨励賞受賞記念 解説記事

## 金微粒子におけるプラズモン波動関数と光電場の近接場イメージング

## Near-Field Studies of Plasmon Wavefunctions and Optical Fields in Gold Nanoparticles

井村考平<sup>a</sup>

Kohei Imura

We studied single gold nanoparticles and aggregates by linear and non-linear optical methods combined with near-field optical microscopy. Near-field images of gold nanorods obtained show peculiar spatial patterns, and are strongly dependent on wavelength observed. The images are attributed to spatial characteristics of plasmon modes (wavefunctions), and are consistent with theoretical simulations. We also studied spatial distributions of optical fields by using near-field two-photon-induced photoluminescence and Raman imaging techniques. We revealed that optical fields are highly confined at interstitial sites in dimers of spherical gold nanospheres, and such an amplified electromagnetic field is one of the most important origins in single molecular sensitivity surface enhanced Raman scattering.

**Keywords:** surface Plasmon, scanning near-field optical microscope, wavefunction, optical field, surface enhanced Raman scattering

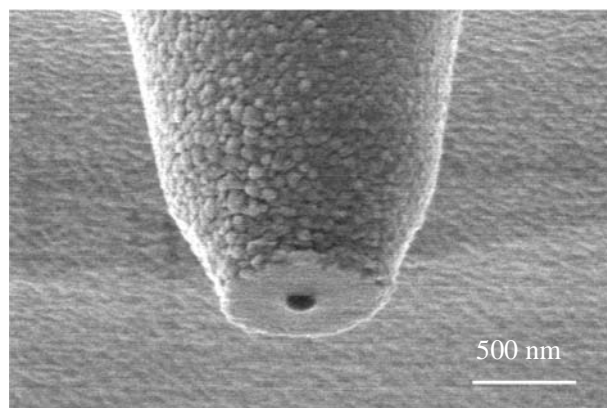
## 1. はじめに

ナノ物質に固有の光学的・電子的な性質は、その励起状態の特性と深い関わりがあり、ナノ物質の機能を理解し、制御するためには、ナノ物質に励起される素励起の波動関数の時間的・空間的挙動を高い分解能で解明することが不可欠である。しかし従来の光学装置では、光の回折限界のために空間分解能に限界（可視域でのサブ $\mu\text{m}$ 程度）<sup>1</sup>、ナノ物質の光学特性を実空間で評価することが不可能である。筆者は、光の回折限界による制限を受けない、近接場光学に基づく手法とレーザー分光法で発展した高度な技術を駆使して、ナノメートルスケールの空間分解能、フェムト秒の時間分解能で、ナノ物質の性質の理解と制御を可能とする新しい分光手法を確立した<sup>2,3</sup>。本稿では、これにより初めて明らかとなった、ナノ物質系、特に貴金属微粒子系の研究成果について解説する。

貴金属微粒子は、可視域から近赤外域において鮮やかな呈色を示すことから、古来よりステンドグラスなどの着色材料として用いられている。貴金属微粒子の特異な光学特性は、光電場により、伝導電子の集団電子振動が共鳴励起されることに起因する<sup>4,5,6</sup>。この電磁共鳴現象（局在プラズモン共鳴）は、光電場をナノ構造体に極めて効率的に閉じ込める。このため光電場は、微粒子近傍に局在し極めて大きな増強光電場となる。増強光電場は、表面増強ラマン散乱分光法<sup>7,8,9,10,11</sup>をはじめ、光導波路やその他の様々なナ

ノ光デバイスへの応用が考えられている<sup>12,13,14,15,16,17</sup>。

貴金属微粒子（局在プラズモン）の特性を本質的に理解しそれを利用するためには、プラズモンの波動関数や光電場の空間分布、またその動的な側面を同時に解明していく必要がある。しかし、波動関数や光電場の空間スケールは光の回折限界よりも小さいことが一般的であり、従来の光学顕微手法では、そうした情報を得ることが困難である。高い空間分解能を持つ静的および動的な近接場分光手法を確立することにより、貴金属ナノ構造の光学的・物理化学的性質に関して従来得ることが困難であった情報が得られるようになる。棒状（ナノロッド）の貴金属微粒子<sup>18,19,20,21,22</sup>や球形の金微粒子二量体<sup>10,23</sup>を用いた研究から、プラズモンの波動関数や光電場の空間形状、さらには表面増強分光のメカニズム等が明らかになってきた。本稿では、これらの研究成果の概要について解説する。尚、金微粒子



**Figure 1.** Scanning electron micrograph of an aperture of a gold-coated near-field (glass fiber) probe. The aperture is visible as a dark spot at the tip.

<sup>a</sup>自然科学研究機構 分子科学研究所 光分子科学研究領域  
総合研究大学院大学 物理科学研究科  
連絡先 〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中 38  
電子メール imura@ims.ac.jp

の合成法やコロイド溶液の分光特性については、文献<sup>24,6</sup>を参照されたい。

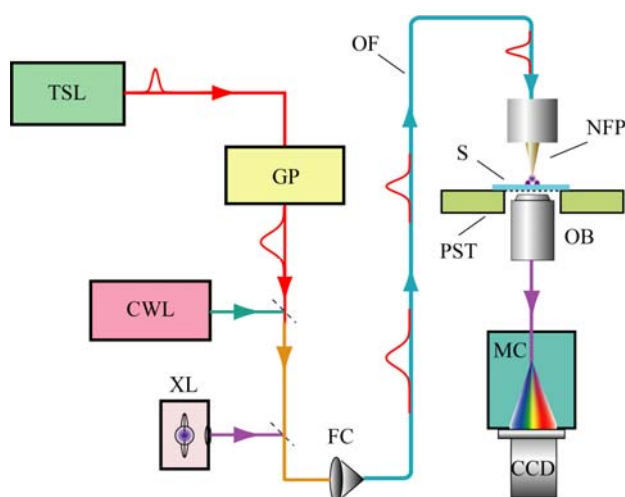
## 2. 近接場光学顕微分光装置

近接場光学顕微鏡は、光の回折限界による制限を受けない“近接場光”を利用する光学顕微鏡である。これまでに、近接場光の光源として、微小開口（図1）を利用する開口型と先鋭化した探針先端の増強光電場を用いる散乱型が開発されてきている<sup>5,24,25</sup>。いずれの方式も、回折限界を遥かに超える高空間分解能を達成することが可能であると共に、光学要素技術としても、その応用範囲を急速に拡大している。ナノ物質における、線形や非線形現象を高感度に捉えるためには、これらの方法をさらに、各種分光手法に発展させる必要がある。ここでは、筆者らがその目的のために開発した、開口型（線形及び非線形）近接場分光システム<sup>26,27</sup>について紹介する。

### 2.1 近接場透過分光装置

筆者らの開発した近接場光学顕微鏡を図2に示す。本装置では、光ファイバー（OF）先端部に微小開口をもつ開口型ファイバープローブ（NFP、以後近接場プローブと呼ぶ、図1）と試料走査機構に閉回路ピエゾステージ（PST）を採用している。近接場測定においては、近接場プローブと試料表面とを十分に近接させて試料を走査する必要があるため、シアフォース法<sup>28</sup>を用いた距離制御を行っている。この方法では、プローブ-試料表面間の距離を数 nm 程度に制御できる。また、制御信号から試料の形態像を得ることが可能である。これにより、光学像と形態像の同時測定を可能としている。開口型近接場光学顕微鏡の空間分解能は、近接場プローブの開口径（50 nm）程度である。

金微粒子は、比較的大きいアスペクト（長軸/短軸）比



**Figure 2.** Schematic illustration of experimental set-up. TSL: mode-locked Ti:sapphire laser, GP: grating pair, CWL: continuous wave laser, XL: Xe discharge lamp, FC: fiber coupler, OF: optical fiber, NFP: apertured near-field probe, S: sample substrate, PST: Piezo driven xyz stage, OB: objective lens, MC: monochromator, CCD: charge coupled device detector.

をもつロッド合成に適したシード法を用いて水溶液中に合成した<sup>29,30</sup>。近接場測定試料（S）は、ガラス基板上に合成した金微粒子をスピコートし作成した。測定では、単一の微粒子を近接場プローブの開口部より光照射し、透過・散乱した光を対物レンズ（OB）で集光後、分光し CCD で検出する。光源としてキセノンランプ（XL）を用いることで透過スペクトルを、また連続発振レーザー（CWL）を用いることで発光やラマン散乱スペクトルを測定することができる。透過及びラマン測定では、走査範囲のすべての点においてスペクトル測定を行う。このため、広い波長範囲の光学像およびスペクトルを、一度に測定することが可能である。

### 2.2 近接場非線形分光装置

近接場光学に基づく手法は、原理上、従来の光学顕微鏡と同様に、非線形分光法、時間分解分光法など、レーザー分光法で発展した高度な技術と組み合わせ、様々な情報を引き出す分光手法に拡張することが可能である。こうした手法は、ナノ物質に特有の非線形現象<sup>18,20</sup>やエネルギー伝播過程などの動的側面<sup>21</sup>を直接可視化する方法となる。

筆者らは、上記の近接場光学顕微鏡にモードロックチタンサファイヤレーザー（TSL）の非増幅出力（パルス幅 <100fs, 繰返し周波数 80 MHz, 発振波長 780-920 nm）を組み合わせ近接場非線形分光装置を構築した。この装置では、パルス光が光ファイバー内を伝搬することによる群速度の分散（パルス幅の広がり）を予め、回折格子対（GP）を利用して補償することで、近接場プローブ開口部において、入射パルス幅で決まる高い時間分解能を確保している<sup>27</sup>。これにより、高い空間分解能（50 nm）と時間分解能（<100fs）を同時に達成している。非線形現象を効率よく誘起するためには、パルス幅の狭い光を使う方が有利となるため、非線形計測においては群速度分散補償を行なうことが重要性を持つ<sup>20</sup>。

この装置を改変すればポンププローブ法による動的測定を行うことも可能である。誌面の都合上その具体例は省略するが、例えば、透過光強度の変化（過渡応答）をポンプ光とプローブ光の遅延時間の関数として測定することで、単一金微粒子の、さらにその内部の位置まで分解したエネルギー散逸過程を追跡することができる。これにより、プラズモン励起後、数百フェムト秒、数ピコ秒で起る電子緩和過程を実時間実空間で研究することが可能である。さらに、ポンプ光とプローブ光の時間遅延を固定して試料を走査することで、過渡応答イメージを得ることも可能である<sup>21</sup>。

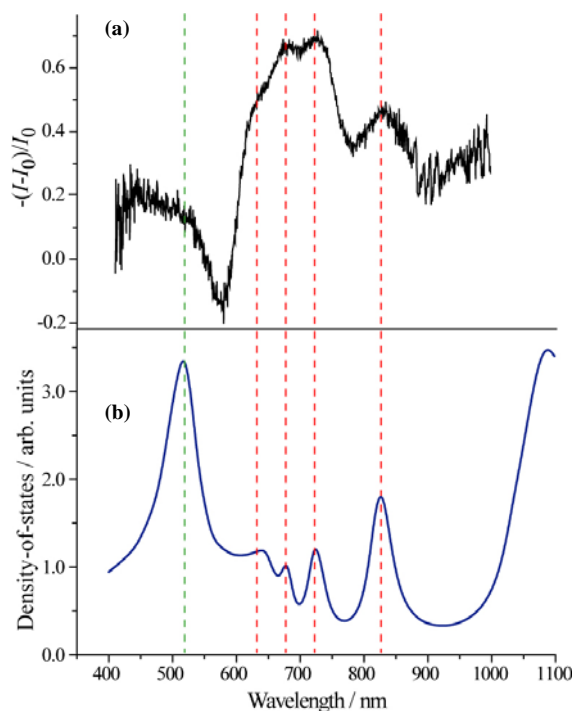
## 3. 近接場透過測定

筆者らの開発した近接場透過測定装置では、全走査範囲で透過スペクトルを測定するとともに、形状像も同時に測定する。これにより、微粒子一つ一つの内部まで空間位置

を規定した分光測定が可能となっている。また、本稿では、測定結果を正しく理解するために、電磁気学(グリーン関数)計算<sup>31,32,33,34,35</sup>により得られる微粒子の局所電磁状態密度(LDOS)との比較も合わせて行なっている。以下では、金ナノロッドに関する近接場透過測定(スペクトル及びイメージ)によって得られる情報と、それが局在プラズモンの特性とどのように関連づけられるかについて紹介する。

単一金ナノロッド(直径約 20 nm, 長さ約 510 nm)のロッド端で測定した近接場透過スペクトルを図 3(a)に示す。ここで縦軸の正負の符号は、それぞれ透過光強度の減少(吸収)と増加(近接場開口部に局在する近接場光が、微粒子の散乱により外部に取り出されることに起因する<sup>26</sup>)に対応する。図 3(a)から、幾つかの吸収バンドがあることが分かる。透過スペクトルの偏光依存性から、最も短波長側(~520 nm)で観測されるバンドは、自由電子がロッドの長軸と直交する方向に振動する横モードのプラズモンに、それ以外の残りの長波長側の吸収バンドは、電子がロッドの長軸方向に振動する縦モードのプラズモンに帰属できる。電磁気学計算で得られる状態密度スペクトル(図 3(b))と比較すると、観察されるプラズモンの共鳴波長が極めて良く再現されることが分かる。このことは、近接場分光法が電磁気学的な局所状態密度の計測法となることを示している。

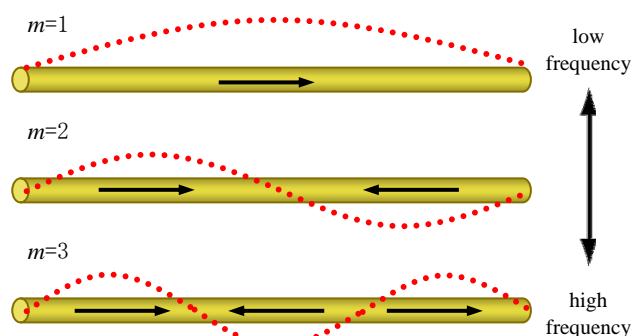
幾つかの形状の異なる金ナノロッドについて、同様の測定を行った結果、可視域から近赤外域において観察される縦モードプラズモンの共鳴波長と共鳴ピーク数がアスペ



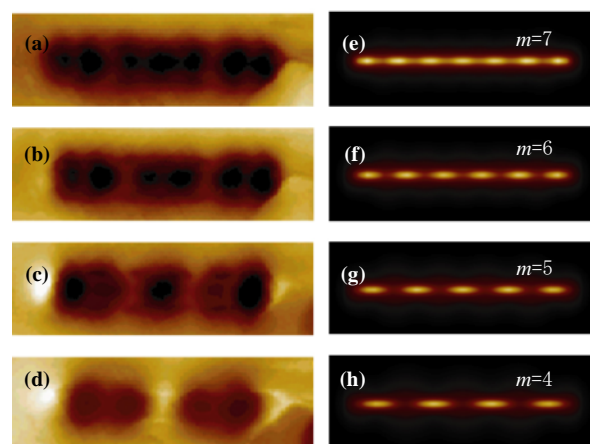
**Figure 3.** (a) Near-field transmission spectrum of a single gold nanorod (diameter 20 nm, length 510 nm) observed at the end-edge part. (b) Calculated density-of-states spectrum of a single gold nanorod (diameter 20 nm, length 520 nm). Dotted lines indicate resonance wavelengths of plasmon modes.

クト比とともに大きく変化することが明らかとなった。アスペクト比が 2 から 6 程度のナノロッドでは、最低次の縦モードプラズモンによる共鳴バンドのみが存在し、これがアスペクト比の増加とともに長波長側にシフトする。さらにアスペクト比が 7 以上になると、最低次の縦モードプラズモンに加えて、高次の縦モードプラズモンがスペクトル上に現れることが明らかとなった。プラズモンの次数の違いは、集団電子振動の形態(プラズモン波動関数の形状)の違いを反映していると考えられる(図 4)。例えば、縦モードプラズモンの中で最も低い共鳴振動数をもつ、最低次のモード( $m=1$ )では、ロッド全体で同じ方向に電子が振動する。一方、高次の縦モードプラズモン( $m>1$ )では、ロッド内部の位置によって電子の集団振動の方向が異なる。このような集団電子振動の形態の違いと共鳴波長の関係は、次に述べる回折限界を超えた高空間分解イメージングによりはじめて明らかとなる。

図 5(a-d)に、縦モードプラズモン共鳴バンドで観測した近接場透過像を示す<sup>36</sup>。図の暗部は、透過光の減少部分に相当する。図から、透過イメージが観測波長で大きく異なる



**Figure 4.** Longitudinal plasmon modes of metal nanorods. Arrows and dotted lines represent directions and amplitudes of collective electronic oscillations, respectively. A mode index of the plasmon mode is denoted as  $m$ .

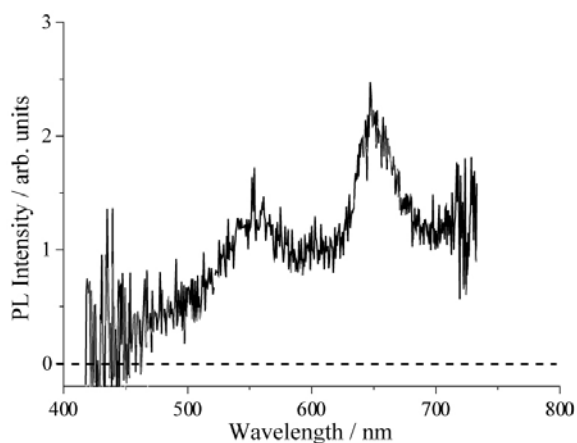


**Figure 5.** (a-d) Near-field transmission images of a single gold nanorod (diameter 20 nm, length 510 nm). The images were obtained at (a) 647-666 nm, (b) 666-686 nm, (c) 705-725 nm, and (d) 822-842 nm. (e-f) Simulated LDOS images of a nanorod (diameter 20 nm, length 520 nm). The images were calculated at (e) 636 nm, (f) 679 nm, (g) 722 nm, and (h) 829 nm. An image size of each panel is ca. 180 nm  $\times$  700 nm.

る、特徴的な空間パターンが見られることが分かる。これらの観測結果は、プラズモンの励起確率がロッドの長軸に沿って空間的に振動していることを示している。図 5(e-h) は、電磁気学計算でそれぞれの波長に対して計算された局所状態密度マップである。明部は局所状態密度の高い部分に相当し、実測の吸収確率の高い部分と対応している。また図 5(e-h)は、実測の波長によるイメージの違いや、長波長のバンドにおける空間振動構造をよく再現している。局所状態密度マップは、共鳴するプラズモンの波動関数の空間形状を反映しており、図 5 における透過像と局所状態密度マップとの一致は、得られた透過像がプラズモン波動関数（すなわち電子の集団振動）の空間形状（絶対値の二乗）であることを示している。プラズモン波動関数に節が存在するのは、電子の集団振動の方向が節の左右で逆転するためである（図 4）。このようにプラズモン波動関数を実空間で可視化することで、縦モードのプラズモンには、最低次のモード以外に位置によって電子の集団振動の“向き”が異なる高次モードが存在すること、またその振動数が観測波長の増加とともに低下することが明らかとなった。

#### 4. 近接場二光子誘起発光測定

前章で述べたように、金ナノロッドは、チタンサファイアレーザーの発振帯域（近赤外域、700-1000 nm）に縦モードプラズモン共鳴による吸収帯を示す。このため、尖頭出力の大きいパルスレーザーにより、金ナノロッドに二光子吸収を誘起することが可能である。筆者らは、非線形近接場分光装置を開発する過程で、孤立した金ナノロッドにおいて二光子吸収で効率的に発光が誘起されることを見いだした（観測される発光過程が二光子吸収過程であることは、発光強度の入射強度依存性が 2 次であることから確認される。）<sup>18</sup>。二光子過程における発光（二光子誘起発光）の励起確率は、微粒子近傍の光電場強度に敏感である。したがって、二光子誘起発光イメージングは、微粒子近傍に誘起される光電場分布の可視化に極めて有効である。金



**Figure 6.** Two-photon induced photoluminescence (TPI-PL) spectrum of a single gold nanorod. (Reproduced with permission from ref. 18. Copyright 2004, American Chemical Society.)

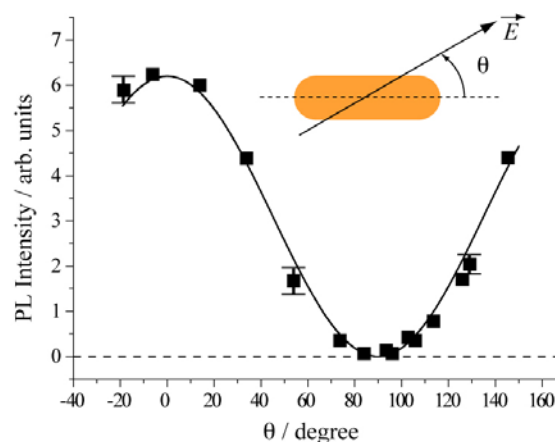
微粒子の二光子誘起発光は、この他にも、ナノ構造による白色光の発生<sup>37</sup>、さらには生体試料のイメージング<sup>38</sup>などに有効であることが分かってきている。ここでは、まず金微粒子の二光子誘起発光の分光特性と発光メカニズムについて述べ、次にこれを光電場（波動関数）のイメージングに利用した例について結果を紹介する。

#### 4.1 金ナノロッドの二光子誘起発光の特性

図 6 に、励起波長 780 nm で観測した、単一金ナノロッドの近接場二光子励起発光スペクトルの例を示す。多(二)光子過程を経ているため、励起波長よりも高エネルギーの可視域に発光帯を示すことが分かる。また、発光スペクトルに二つのピーク波長（約 550, 650 nm）が存在することも分かる。これらのピーク波長は、励起波長、また微粒子の形状やサイズに依存しない。これらの観測事実は、発光がラマン過程ではなく、金のエネルギー構造を反映する過程であることを示している。金のバンド構造計算との比較から<sup>39</sup>、これらの発光は、フェルミエネルギー面近傍の励起電子と d 軌道ホールとの再結合発光に帰属される。発光寿命の測定の結果もこの帰属と整合することが明らかとなっている。

図 7 に、励起波長 780 nm で観測した、金ナノロッド二光子誘起発光の入射偏光依存性を示す。図から、入射偏光の方向がロッドの長軸方向と一致する時に、効率的に発光が励起されること、偏光依存性が  $\cos^2\theta$  の関数でフィットできることなどが分かる。これらの結果は、入射波長において、プラズモン励起が重要であること、二光子励起がコレレンスを保った同時二光子励起過程でなく、中間状態での緩和を経た段階的二光子励起過程であることを示している。

一方、発光の偏光状態は、観測する波長やナノロッドの作成方法に依存することが明らかとなっている。様々な形状の金微粒子からの偏光状態を観測し、検討した結果、発光の偏光特性は、金のバンド構造（遷移律）と微粒子の結



**Figure 7.** Incident light polarization dependence of the PL intensity of a single gold nanorod, where  $\theta$  denotes the angle between the incident light field and the long axis of the nanorod. The solid curve shows a  $\cos^2\theta$  function.

晶構造を使って説明できることが明らかとなった<sup>20</sup>。

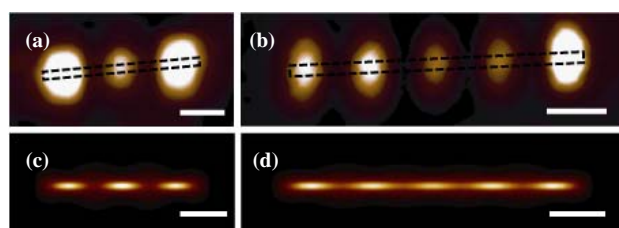
#### 4.2 金ナノロッドのプラズモンイメージ

近接場顕微鏡では、得られる光学像が近接場プローブ位置での励起確率を反映する。したがって、二光子発光をモニターしながら、近接場プローブを試料上で走査すれば、前節の近接場透過像測定同様に、プラズモンモードの波動関数の空間形状を可視化できる。図 8 は、励起波長 780 nm (入射偏光: ロッド長軸方向) で測定した、直径 20 nm の単一金ナノロッドの近接場二光子誘起発光励起像である (図中の破線は、形状像測定から見積もったロッドの形状を示す)。この観測から、二光子誘起発光法では、その非線形性のため、透過測定に比べて、ロッド内部の振動構造をより明瞭に可視化できることが分かる。透過イメージ測定や、電磁気学計算の結果との比較から、得られるイメージは励起波長に共鳴するプラズモンモードに帰属される。注目されるのは、明部間の間隔 (プラズモンの半波長,  $\lambda_{sp}/2$ ) がロッドの長さに依らず変化しないこと、ロッド上の明部 (ドット) の数がロッドの長さとともに増加することである。これらのことは、同一直径であれば、プラズモンが単一の分散特性をもつことを示している<sup>19</sup>。

ナノロッド以外の金微粒子の結晶<sup>40</sup>や金微粒子の集合構造<sup>41</sup>、化学的合成法では作製困難である金ナノ構造体<sup>42</sup> (ワイヤ形, 円板形, 二等辺三角形) を用いた二光子発光観測も行なっている。これらの観測結果から、プラズモン共鳴モードに加えて、微粒子近傍で増強される光電場の空間形状を強く反映する像が得られる場合があることなども明らかになっている。先述の通り、二光子誘起発光法は、光電場に敏感な方法である。本稿で示したナノロッドの二光子励起像は、ナノロッド近傍の光電場が、プラズモンの空間形状を強く反映していることを示している。つまり、ロッドにおいては、プラズモンの励起が、ナノロッド近傍での増強光電場の生成に本質的であることを示している。

#### 5. 金微粒子二量体における光電場の空間分布と表面増強ラマン散乱

表面増強ラマン散乱 (SERS) は、貴金属表面あるいはその微粒子近傍において色素分子のラマン散乱信号が増強される現象である<sup>43,44</sup>。孤立した微粒子での増強度は、

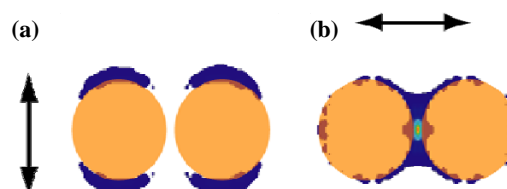


**Figure 8.** TPI-PL images for single gold nanorods: (a)  $20 \pm 5$  nm  $\times$   $330 \pm 30$  nm, (b)  $20 \pm 5$  nm  $\times$   $540 \pm 40$  nm. (c,d) Calculated LDOS maps for corresponding gold nanorods (a,b), respectively. Scale bars are 100 nm. (Reproduced with permission from ref. 20. Copyright 2005, American Chemical Society.)

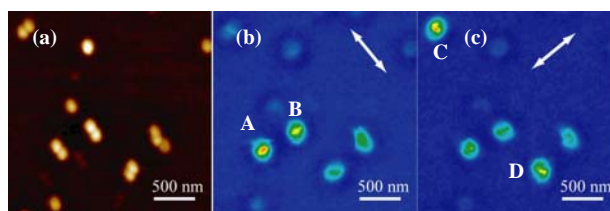
最大 6 桁程度であるが、微粒子凝集体構造では 10 桁以上の極めて大きな増強が起こることが知られている。特定の分子については、単分子感度での計測<sup>7,8</sup>や、連続光源による非線形ラマン散乱計測<sup>45</sup>も可能となってきている。しかし従来の手法では、凝集体の構造と光電場の構造を同時にかつ高い空間分解能で観察できないために、その増強機構については未解明のままであった<sup>46</sup>。単分子感度でのラマン分光計測や、さらには究極の分子センサーを実現するためには、その増強機構を解明することが本質的である。

貴金属凝集体の中でも、特に、微粒子二量体は単分子レベルの表面増強ラマン散乱の増強機構に対するモデル系として注目されている<sup>9,47,48</sup>。有限差分時間領域 (FDTD) 法<sup>49,50</sup>を用いて計算した金微粒子二量体の光電場分布 (図 9) から、二量体の結合軸方向の入射偏光を照射したときに、微粒子の接合界面 (ギャップ) において強い光電場が誘起されることが予想される。筆者らは、光電場とラマンの活性部位の両方を実空間で可視化することを目的に、ガラス基板上に金微粒子二量体 (ギャップの距離: 数 nm, 図 10(a)) を作製し、これに近接場二光子誘起発光およびラマン散乱イメージングを適用した。以下では、これらの近接場測定によって明らかとなったラマンの増強機構について紹介する<sup>10,23</sup>。

二光子誘起発光を用いた励起確率イメージングは、光電場強度に敏感であるためギャップに誘起される光電場分布を可視化する目的に有効である。図 10(b,c)に、球形金微粒子及びその凝集体の二光子励起確率イメージ (励起波長 780nm) を示す。図から凝集体構造、特に二量体において強い光電場 (発光) が誘起されることが分かる。また二



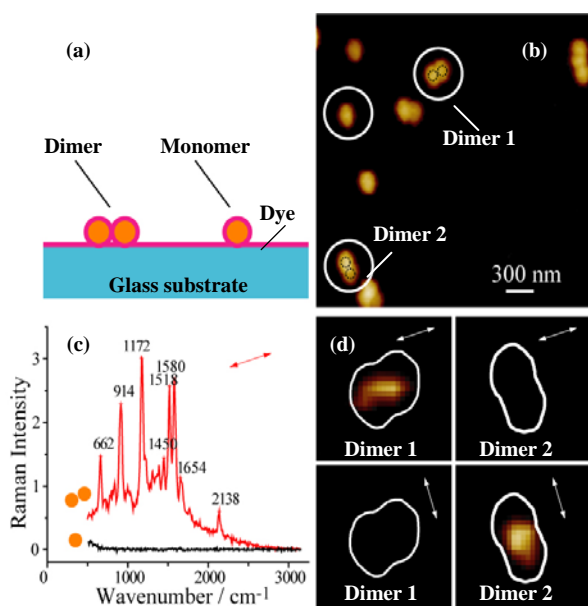
**Figure 9.** Calculated electromagnetic field distributions for a dimer of spherical gold nanoparticles (diameter 100 nm, brown circles) excited at 780 nm incidence photons. The gap distance between the particles is 5 nm. Incident polarization indicated by arrows is perpendicular (a) and parallel (b) to the interparticle axis of the dimer. In the calculation, the finite difference time domain method was used.<sup>49</sup> Electromagnetic field is stronger as the color appears brighter.



**Figure 10.** (a) Topography of dimeric aggregates and isolated gold nanoparticles. (b,c) TPI-PL images taken at different incident polarization directions (arrows). (Reproduced with permission from ref. 23. Copyright 2005, Chemical Society of Japan.)

量体では、入射光電場の方向が二量体の結合軸方向に一致するときに発光が増強し、微粒子間のギャップに光電場が集中していることがわかる。これは、個々の微粒子に励起されるプラズモンが接合界面近傍で相互作用することで、ギャップにおいて光電場の増強（二量体プラズモンの励起）が起こるためであると解釈される<sup>2</sup>。つまり図 10(b,c)の A-D は二量体プラズモンによる光電場分布を反映していることになる。一方、入射光電場の方向が二量体の結合軸方向に垂直な場合は、発光の強度は孤立微粒子の場合と同程度である。これは、それぞれの微粒子に励起されるプラズモンが相互作用せず、ギャップに光電場の集中が起こらないためと解釈される。

この微粒子凝集体試料にラマン活性な色素分子（ローダミン 6G）を共存させることで（図 11(a)）、ラマン散乱光による光電場分布（ラマン活性部位）のイメージングが可能となり、表面増強ラマン散乱の増強機構に関する直接的な情報を与え得る。金微粒子単量体および凝集体のラマン活性を調べた結果、二光子発光観測と同様に、単一の微粒子では、増強効果は小さい一方、二量体では極めて大きな信号増強が観測された（図 11 (c)）。特に、入射偏光方向が二量体の結合軸方向と一致するときにラマン信号の強度は大きく、微粒子がない場合に比べて、その増強度は 10-11 桁程度に達する。色素分子からのラマンバンド



**Figure 11.** (a) Schematic image of a prepared sample for Raman measurements. Gold spherical nanoparticles (diameter 100 nm, yellow) are self-assembled on a glass substrate (blue). Then dyes (pink) are spin-coated (several tens dye molecules/ $0.01 \mu\text{m}^2$ ). (b) Topography of aggregated and isolated gold nanoparticles. (c) Near-field Raman spectra at dimer 1 and a monomer. (d) Near-field Raman images at dimer 1 and dimer 2 obtained for the bands near  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . The images were measured at different incident polarizations indicated by the arrows. White lines indicate approximate shapes of the dimers. Image sizes are  $540 \text{ nm} \times 540 \text{ nm}$ . (Reproduced with permission from ref. 10. Copyright 2006, American Chemical Society.)

( $1580 \text{ cm}^{-1}$  近傍)の強度をモニターして得られるラマン励起像を図 11 (d) に示す。従来予測されていた通り、ギャップ近傍でラマン信号が極めて効率的に増強されることが分かる。これらの観測結果は、微粒子間のギャップに生じる光増強電場（二量体プラズモンの励起）が単分子感度の表面増強ラマン散乱において中心的な役割を果たしていることを示している。

以上のように、近接場分光を基礎とした研究により、従来の分光手法では実現不可能な空間分解能を達成し、これにより局所光電場や波動関数の実空間での観測を可能としている。ここで述べた波動関数の可視化は、正確には波動関数の二乗振幅の可視化である。現在、波動関数の位相の可視化についても検討している。今後は、時間分解能をさらに高め、プラズモンの位相緩和の直接観測や、波動関数の時空間特性の観測、さらには制御に向かうことを計画している。これらの研究成果は、ナノ物質の物理化学・分光学の基礎としてばかりでなく、プラズモンの様々な応用にも広く波及しうるものである。

## 謝辞

本研究は、分子科学研究所岡本裕巳教授のもと、分子科学研究所の永原哲彦博士（現広島大）、物質材料研究機構／筑波大学の北島正弘教授、ホサインモハメドカマル博士らの協力により可能となったものである。ここに謝意を表す。本研究は、科学研究費補助金（16350015, 16750017, 17655011, 17034062, 18685003, 18205004）により行なわれた。

## 引用文献

- (1) Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- (2) 井村考平, 岡本裕巳, 分光研究 **2006**, *55*, 161-172.
- (3) Okamoto, H.; Imura, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3920-3928.
- (4) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- (5) Kawata, S. *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*; Springer-Verlag: Berlin, 2001.
- (6) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York, 1998.
- (7) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- (8) Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102-1106.
- (9) Xu, H.; Aizpurua, J.; Käll, M.; Apell, P. *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 4318-4324.
- (10) Imura, K.; Okamoto, H.; Hossain, M. K.; Kitajima, M. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2173-2176.
- (11) 丸山芳弘, 二又政之, 分光研究 **2007**, *56*, 3-14.
- (12) Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Wolff, P. A. *Nature* **1998**, *391*, 667-669.
- (13) Lezec, H. J.; Degiron, A.; Devaux, E.; Linke, R. A.; Martin-Moreno, L.; Garcia-Vidal, F. J.; Ebbesen, E. W. *Science* **2002**, *297*, 820-822.
- (14) Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A. G.; Atwater, H. A. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1501-1505.

- (15) Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. *Nature* **2003**, *424*, 824-830.
- (16) Ozbay, E. *Science* **2006**, *311*, 189-193.
- (17) 岡本隆之, 分光研究 **2005**, *54*, 225-237.
- (18) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12730-12731.
- (19) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154701.
- (20) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13214-13220.
- (21) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16344-16347.
- (22) Lim, J. K.; Imura, K.; Nagahara, T.; Kim, S. K.; Okamoto, H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 41-45.
- (23) Imura, K.; Okamoto, H.; Hossain, M. K.; Kitajima, M. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 78-79.
- (24) Ohtsu, M. *Near-Field Nano/Atom Optics and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1998.
- (25) 齋木敏治, 戸田泰則, ナノスケールの光物性; オーム社: 東京, 2004.
- (26) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 500-505.
- (27) Nagahara, T.; Imura, K.; Okamoto, H. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4528-4533.
- (28) Betzig, E.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Weiner, J. S.; Kostelak, R. L. *Science* **1991**, *251*, 1468-1470.
- (29) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065-4067.
- (30) Busbee, B. D.; Obare, S. O.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 414-416.
- (31) Girard, C.; Dereux, A. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 657-699.
- (32) Greffet, J.-J.; Carminati, R. *Prog. Sur. Sci.* **1997**, *56*, 133-237.
- (33) Yaghjian, A. D. *Proc. IEEE*. **1980**, *68*, 248-263.
- (34) Economou, E. N. *Green's Function in Quantum Physics*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- (35) Morse, P. M.; Feshbach, H. *Methods of Theoretical Physics*; McGraw-Hill: New York, 1953.
- (36) Imura, K.; Okamoto, H. *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 1474-1476.
- (37) Mühlischlegel, P.; Eister, H. -J.; Martin, O. J. F.; Hecht, B.; Pohl, D. W. *Science* **2005**, *308*, 1607-1609.
- (38) Wang, H.; Huff, T. B.; Zweifel, D. A.; He, W.; Low, P. S.; Wei, A.; Cheng, J.-X. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **2005**, *102*, 15752-15756.
- (39) Rosei, R. *Phys. Rev. B*. **1974**, *10*, 474-483. Guerrisi, M.; Rosei, R.; Winsemius, P. *Phys. Rev. B*. **1975**, *12*, 557-563.
- (40) Imura, K.; Nagahara, T.; Okamoto, H. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 023104.
- (41) Hossain, M. K.; Shimada, T.; Kitajima, M.; Imura, K.; Okamoto, H. *J. Microsc.* **2007**, in press.
- (42) 電子線リソグラフィとリフトオフ技術を使ってナノ構造を作製。例えば, Ueno, K. Juodkazis, S.; Mizeikis, V.; Sasaki, K.; Misawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14226-14227.
- (43) Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 783-826.
- (44) Schatz, G. C.; Van Duyne, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Wiley, 2002.
- (45) Itoh, T.; Ozaki, Y.; Yoshikawa, H.; Ihama, T.; Masuhara, H. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 084102.
- (46) Baumberg, J. J.; Kelf, T. A.; Sugawara, Y.; Cintra, S.; Abdelsalam, M. E.; Barlett, P. N.; Russell, A. E. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2262-2267.
- (47) Hao, E.; Schatz, G. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 357-366.
- (48) Talley, T. E.; Jackson, J. B.; Oubre, C.; Grady, N. K.; Hollars, C. W.; Lane, S. M.; Huser, T. R.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1569-1574.
- (49) 有限差分時間領域法: *Poynting for Optics*; Fujitsu, 2006.
- (50) 市川裕之, 光学 **2006**, *35*, 340-347.

(受理日 2007年6月8日)

井村考平氏は、2005年の分子構造総合討論会（東京）における研究発表、「金ナノロッド・ナノプレートのプラズモンモードイメージングと二光子誘起発光」などの業績によって奨励賞を受賞され、翌2006年の分子構造総合討論会（静岡）において奨励賞招待講演「静的および動的近接場分光法による貴金属微粒子の波動関数イメージング」を行われました。本稿は、その研究内容の解説です。



井村考平 (いむらこうへい)

所属: 自然科学研究機構 分子科学研究所助手

専門分野: 物理化学, 連絡先: 〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中 38

電子メール: imura@ims.ac.jp, URL: <http://www.ims.ac.jp/indexj.html>