

# PRESS RELEASE (2016/3/10)



北海道大学  
HOKKAIDO UNIVERSITY



筑波大学  
University of Tsukuba

北海道大学総務企画部広報課  
〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目  
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092  
E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp  
URL: <http://www.hokudai.ac.jp>

筑波大学広報室  
〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
TEL 029-853-2039 FAX 029-853-2014  
E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp  
URL: <http://www.tsukuba.ac.jp>

## ナノサイズの金微粒子に生じた2つの異なるタイプの電子の集団運動の観測にはじめて成功

### 研究成果のポイント

- ・ ナノ光アンテナ構造へのより長い時間光閉じ込めを実現し、その観測に成功。
- ・ 金ナノ微粒子に誘起される電子の集団運動の継続時間を追跡することにより解明。
- ・ 高効率な光アンテナの設計指針の解明と可視・近赤外光による光エネルギー変換への応用が期待。

### 研究成果の概要

北海道大学電子科学研究所の三澤弘明教授らの研究グループ、及び筑波大学数理物質系の久保 敦講師らは、極めて短い光を出すレーザーと金属から外に飛び出した電子を可視化することができる顕微鏡を組み合わせ、金ナノ微粒子表面に引き起こされる2つの異なるタイプの電子の集団運動の継続時間を観測することに世界ではじめて成功しました。金のサイズを小さくして数ナノメートル程度の大きさにすると、色は黄金色ではなく赤色になります。これは金ナノ微粒子に光が当たると、金表面近くに存在する電子の集団運動が引き起こされ、赤色の光が強く吸収・散乱されるため、表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象です。ステンドガラスの赤色もこの現象を利用しており、最近では、金ナノ微粒子は妊娠検査薬にも応用されるなど、様々な分野に広く用いられています。

この光により引き起こされる金ナノ微粒子表面の電子の集団運動は、極めて短い時間だけ継続する現象と考えられてきましたが、あまりの短さに実測することは困難でした。当研究グループでは、数フェムト秒（1フェムト秒： $1 \times 10^{-15}$ 秒）という極めて短い光を出すレーザーと、金属から飛び出す電子を高い空間分解能で可視化できる顕微鏡を組み合わせることにより、金ナノ微粒子表面で引き起こされる電子の集団運動の継続時間を計測する方法論を開発しました。本装置を用いて、電子の集団運動の継続時間を測定したところ、集団運動の仕方によりそれらは異なり、5フェムト秒と9フェムト秒の2つの異なる集団運動があることを明らかにしました。

金のナノ微粒子は、現在、太陽電池や、水を分解して水素を得る人工光合成のシステムに光を捕まえるアンテナとして用いられる研究が進められており、表面プラズモンによる電子の集団運動の継続時間の計測に成功したことは、これらのシステムの開発に有用な指針を与えるものと考えられます。

本成果は、2016年2月15日（月）にアメリカ化学会のACS Nanoのオンライン版に掲載されました。

## 論文発表の概要

研究論文名 : Dissecting the Few-Femtosecond Dephasing Time of Dipole and Quadrupole Modes in Gold Nanoparticles Using Polarized Photoemission Electron Microscopy (数フェムト秒で減衰する双極子と四重極子プラズモン共鳴の継続時間に関して光電子顕微鏡を用いた計測により解明)

著者 : 孫 泉<sup>1,2</sup>, 上野貢生<sup>1</sup>, 于 瀚<sup>1</sup>, 久保 敦<sup>3</sup>, 松尾保孝<sup>1</sup>, 三澤弘明<sup>1,4</sup>

(<sup>1</sup>北海道大学電子科学研究所, <sup>2</sup>北海道大学創成研究機構, <sup>3</sup>筑波大学, <sup>4</sup>台湾国立交通大学)

公表雑誌 : ACS Nano (アメリカ化学会)

公表日 : 米国東部時間 2016年2月15日(月) (オンライン公開)

## 研究成果の概要

### (背景)

近年、二酸化炭素の排出量の増加や原子力発電の撤廃など地球規模の環境・エネルギー問題が顕在化しつつあり、光触媒や色素増感太陽電池など、光をエネルギー源・駆動源とする光化学の研究は一段とその重要性が増しています。したがって、環境負荷を低減し、真の低炭素社会を実現するためには、光エネルギーを余すところなく利用できる「光反応場」の構築が強く求められています。北海道大学電子科学研究所の三澤教授は、この「光子の有効利用」の概念を世界にさきがけて提唱し、金属ナノ構造が示す光アンテナ効果<sup>\*</sup>により光エネルギーを高効率に利用する「光-分子強結合反応場の創成」を目的として、本分野を世界的に牽引してきました。

すでに構築した1種類の電子の集団運動が減衰する過程を観測する装置を用い<sup>1,2</sup>、今回、レーザー照射系を改良することによって金ナノ微粒子表面に引き起こされる2つの異なるタイプの電子の集団運動の位相緩和時間を観測することに世界ではじめて成功しました。

### (研究手法)

光アンテナ構造として基板上に髪の毛の太さの1000分の1程度のサイズの金のナノ構造を配列した基板を作製し、極めて短い光を出すレーザーと、金属から外に飛び出した電子を可視化することができる顕微鏡を組み合わせ(北海道大学と筑波大学による構築)、金ナノ構造に誘起される局在表面プラズモン共鳴の位相緩和時間(電子の集団運動の継続時間)を高い時間分解能、及び空間分解能で追跡しました。

### (研究成果)

金ナノ微粒子表面に引き起こされる2つの異なるタイプの電子の集団運動の位相緩和時間を観測することに世界ではじめて成功しました。金ナノ微粒子は、光と相互作用することにより局在表面プラズモン共鳴という金表面の電子の集団運動による波と光が結合した状態を形成し、呈色します。通常、金属ナノ微粒子は、光を吸収するだけではなく、外部に光を放射します(散乱)。それは、金属ナノ微粒子表面に電子の集団運動によって双極子と呼ばれる電荷の偏りが1つのものが形成され、それが電磁波(光)を放射するためです。しかし、もし四重極子と呼ばれる、1つの金属ナノ微粒子内において電子の集団運動により形成される電荷の偏りが逆向きのもものが接近して並べば、外部への放射が抑制され、高い光閉じ込め効果が得られると期待されます。四重極子は、金属ナノ微粒子に対してナノメートルサイズの光が纏わりついた構造を近接させたり、微粒子に対して光を斜めから入射して電荷の偏りを増大させたりすることにより引き起こされます(ただし、入射光電磁波の電場の向きは基

板に対して水平（図 1(b)参照））。本研究では、電子の集団運動によって引き起こされる電子波が双極子の場合は 5 フェムト秒、四重極子の場合は 9 フェムト秒と位相緩和時間が異なること（図 2）、四重極子を選択的に誘起すれば、より高い光閉じ込め効率を示すことを明らかにしました。

#### （今後への期待）

表面プラズモン共鳴に基づく電子の集団運動は、光が通過した後も位相緩和時間の数フェムト秒の間継続し、それによって近接場という新たな光が金属表面に発生するため、光を効果的に金属ナノ粒子表面に閉じ込めたこととなります。今回の計測は、より効果的に光閉じ込めを可能にする金属ナノ構造の設計指針を確立するために重要であり、優れた光閉じ込め機能を有する革新的な太陽電池や人工光合成などの光エネルギー変換システムへの応用・展開が期待されています。

#### お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学電子科学研究所 教授 三澤 弘明（みさわ ひろあき）

TEL：011-706-9358 FAX：011-706-9318 E-mail：misawa@es.hokudai.ac.jp

ホームページ：<http://misawa.es.hokudai.ac.jp/>

所属・職・氏名：筑波大学数理物質系 講師 久保 敦（くぼ あつし）

TEL& FAX：029-853-2918 E-mail：kubo.atsushi.ka@u.tsukuba.ac.jp

#### [用語説明]

光アンテナ効果：金属ナノ構造によって光を捕集し、光のエネルギーを金属ナノ構造の限定されたナノ空間に局在させる効果。

#### 参考文献

1. Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy, Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, *Light: Science & Applications*, 2, e118 (2013).
2. プレスリリース「ナノの世界の電子のさざ波を見ることに成功」2013年12月20日  
[https://www.hokudai.ac.jp/news/131220\\_pr\\_es.pdf](https://www.hokudai.ac.jp/news/131220_pr_es.pdf)

【参考図】

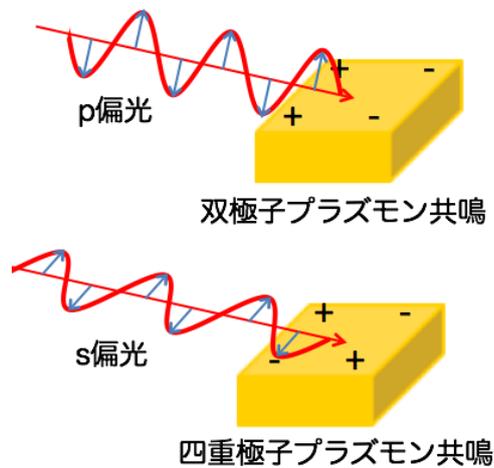


図1 入射光の波の向き（偏光）によって誘起される双極子プラズモン共鳴と四重極子プラズモン共鳴の略図。生じる+と-の位置関係により双極子と四重極子は区別される。

(a) p 偏光（TM 偏光，電界成分が入射面に平行な光），(b) s 偏光（TE 偏光，電界成分が入射面に垂直な光）

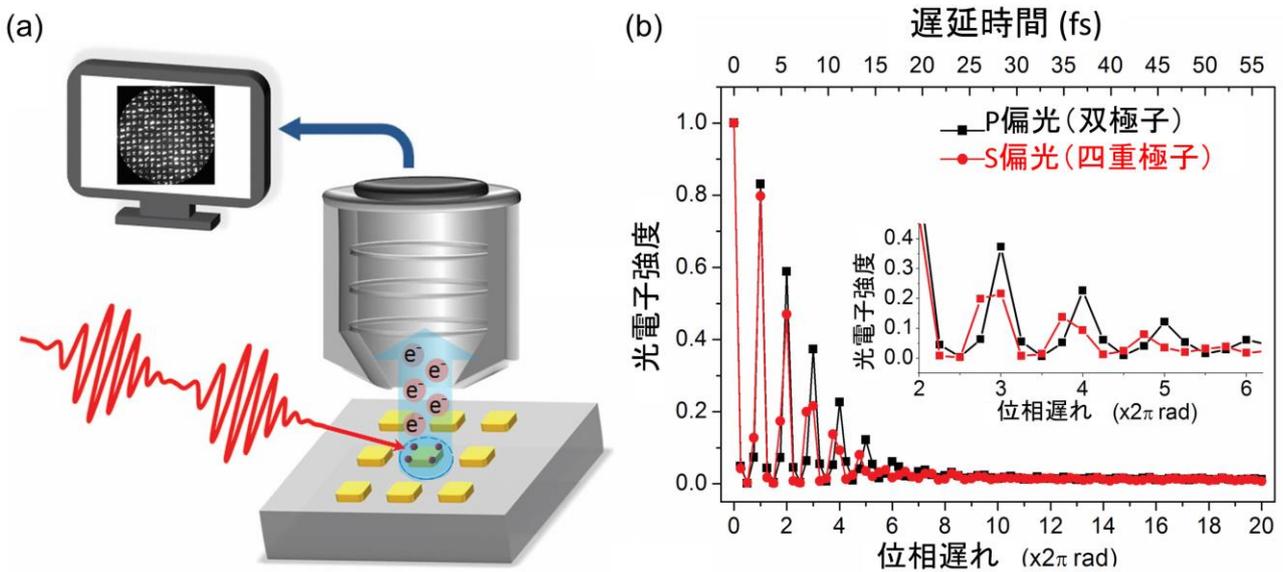


図2 (a) 金ナノ微粒子から飛び出した電子を高分解能で画像化できる顕微鏡にレーザー光線を2つの光線に分割し、2つ目の光線を時間遅延させることにより、コマ撮り写真の要領で電子の集団運動が減衰する過程を観測する計測系の略図。

(b) 双極子，及び四重極子プラズモン共鳴における光電子強度のレーザー光パルス（プローブ光）の遅延時間依存性。この結果から p 偏光照射と s 偏光照射で異なる位相緩和時間を持つ双極子，及び四重極子プラズモン共鳴が存在することがわかる。