

# PRESS RELEASE (2013/12/20)



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 029-853-2801 FAX 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

URL: <http://www.tsukuba.ac.jp>

## ナノの世界の電子のさざ波を見ることに成功

### 研究成果のポイント

- ・金ナノ微粒子に誘起される電子のさざ波の動きを観測することに成功。
- ・光アンテナを利用した可視・近赤外光による光-エネルギー変換系の原理解明に期待。

### 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の研究グループ、および筑波大学数理物質系の久保 敦講師らは、わずか $\sim 10^{-14}$ 秒 ( $\sim 10$  フェムト秒)の短い時間内しか発生しない、ナノの世界にできる電子のさざ波の動きを観測することに成功しました。髪の毛の太さの1000分の1程度の極めて小さいサイズの金の微粒子は、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波と光が結合した状態を形成し、赤色を呈することが知られています。この局在表面プラズモン共鳴による発色は、数百年経過しても色褪せることがないことから、古くは中世ヨーロッパの建築物のステンドグラスや日本でも江戸切子や薩摩切子などの伝統工芸品に利用されてきました。しかし、それぞれの金ナノ微粒子に誘起される共鳴状態の寿命は短く（共鳴の寿命は短いが何度でも共鳴状態を形成できるため永遠の色を示す）、1つの金ナノ微粒子に誘起される電子のさざ波の減衰過程を観測することは、測定対象物も小さく難しいと考えられてきました。三澤・久保らは、わずか $7 \times 10^{-15}$ 秒の間だけ光るレーザー光線を金ナノ粒子に照射し、微粒子から放出される光電子を高分解能に画像化できる顕微鏡を用いて共鳴状態を可視化するとともに、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、コマ写真の要領で電子のさざ波の動きを観測することに成功しました。最近、金ナノ微粒子は半導体基板と組み合わせることにより、可視光や赤外光を高効率にエネルギーに変換する太陽電池や人工光合成系の光アンテナとして注目されつつあり、本観測はこれらの原理の解明や構造設計の最適化を導出する方法論として期待されます。

### 論文発表の概要

研究論文名: Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy (光電子顕微鏡を用いたプラズモン共鳴状態の直接イメージングとダイナミクスの観測)

著者: 氏名(所属) 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</sup>

(1 北海道大学電子科学研究所 2 北海道大学創成研究機構 3 筑波大学)

公表雑誌: Light: Science & Applications (Nature Publishing Group)

公表日: 日本時間(現地時間) 2013年12月20日(金) 午後5時(英国時間12月20日(金) 午前8時)

## 研究成果の概要

**(背景)** 近年、二酸化炭素の排出量の増加や石油価格の高騰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、文部科学省の科学研究費補助金特定領域研究（領域代表：平成19～22年度）を推進し、本分野を世界的に牽引してきました。また、平成23年度から、新たにプラズモニック化学研究会を立ち上げ、金属ナノ構造が示すプラズモン共鳴に基づく光アンテナ効果を太陽電池や人工光合成など種々の光エネルギー変換系に適用し、多数の研究者との共同による高効率な光エネルギー変換デバイスの創製とプラズモニック化学研究を産業界に広く浸透させる啓蒙活動を行っています。

**(研究手法)** 透明な半導体として知られる酸化チタン単結晶基板上に、光アンテナ構造として髪の毛の太さの1000分の1程度のサイズの金のナノ構造を高密度に配置した基板を作製し、筑波大学久保敦講師と共同で組み立てたフェムト秒レーザー（パルス幅：7 fs）を励起光源とした光電子顕微鏡（空間分解能：7 nm）により、金ナノ構造に誘起される局在表面プラズモン共鳴の光電場強度分布や位相緩和過程をポンプアンドプローブ法により追跡しました。

**(研究成果)** 本研究成果では、光アンテナ機能を有する金属ナノ構造体が光電場と強くカップリングすることにより光を微小空間に束縛し、閉じ込める物理現象を高い空間分解能で計測することに成功しました。一例として、ナノギャップを有する金構造体の光電子顕微鏡像を示しますが（図1参照）、図の輝点は、金属ナノ構造がアンテナとなって光エネルギーを捕獲し、それを超微細な領域である「ナノギャップ」に凝集させる事が実現できていることを示しています。これには光子の有効利用を促進する効果があります。また、光の速度が高速のために、このようなナノ構造体に光はわずか $\sim 10^{-15}$ 秒以下の時間帯しか相互作用できませんが、プラズモンの波は光が通り過ぎた後もしばらく継続し、 $\sim 10^{-14}$ 秒ほどで減衰する様子が本実験結果から観測されました。計測された光電子顕微鏡像を2つ目のレーザー光パルスの遅延時間を変化させて測定し、コマ写真の要領で並べると（図2上段参照）、プラズモンの波と光の波の位相の重なり程度により明滅を繰り返し、減衰する過程が観測されました。

**(今後への期待)** 近年、金ナノ微粒子は半導体基板と組み合わせることにより、可視光や赤外光を高効率にエネルギーに変換する太陽電池や人工光合成系の光アンテナとして注目されています。本研究成果は、金ナノ構造が示すプラズモン増強による光電場強度分布やそのダイナミクスを明らかにしたものであり、本測定法は金属から半導体への電子移動反応サイトの解明や素過程の追跡において有用な方法になると考えられます。今後、プラズモン光アンテナを用いた光エネルギー変換デバイスの高効率化に向け、本方法論が活用されていくものと期待されます。

## 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）

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）

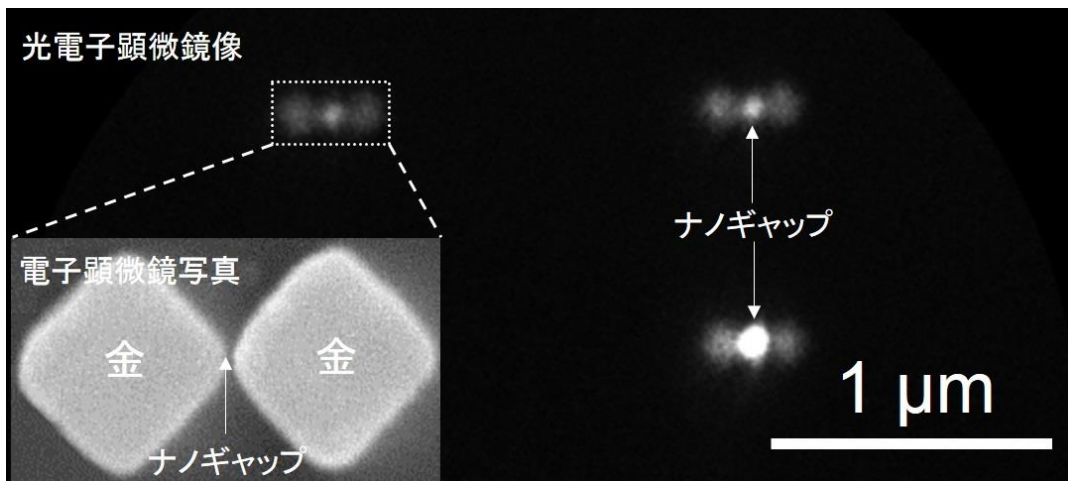


図1 ナノギャップを有する金構造体の光電子顕微鏡像（水銀ランプ+フェムト秒レーザー励起）  
 挿入図は、典型的なナノギャップ金構造体の電子顕微鏡写真

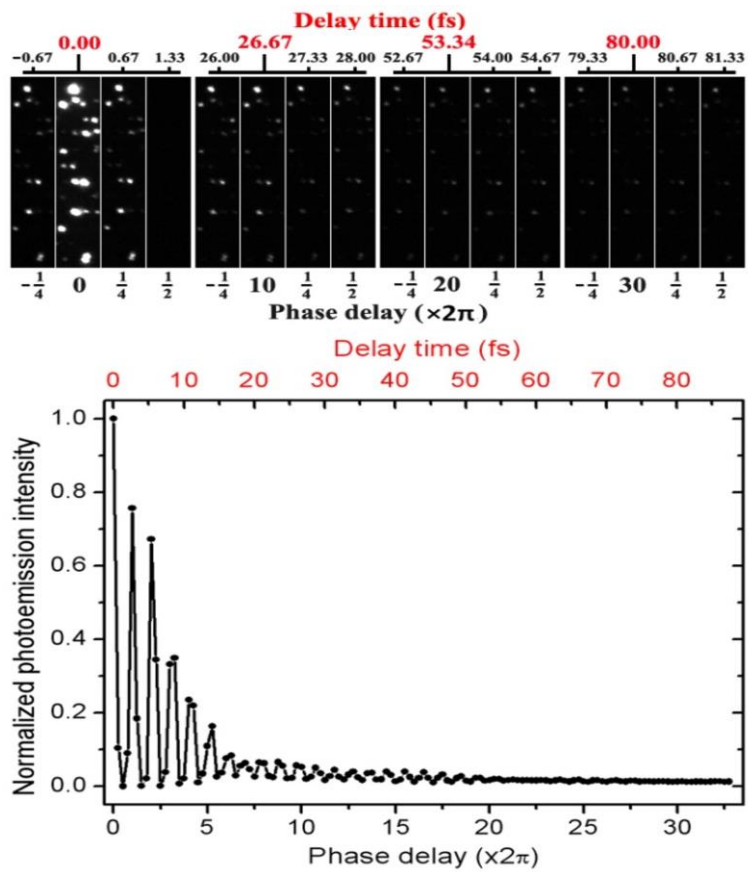


図2 光電子顕微鏡像および光電子強度のレーザー光パルス（プローブ光）の遅延時間依存性