

相関計測暗視野顕微鏡を用いたフェムト秒プラズモンの応答関数計測

Measurement of Plasmon Response Functions with Femtosecond Laser Cross-correlation Microscopy

大井潤(M1), 松石圭一郎(M2), 大西秀太郎(B4), 原田卓弥(D3)

Abstract

We experimentally demonstrate a new characterization method of ultrafast plasmon generated in nanostructures: electrical-field cross-correlation imaging using dark-field microscopy. One of the split femtosecond laser beam simultaneously irradiates gold nanostructures with different shape and the scattered light is collected by the object lens, while the other beam directly reaches to the CCD camera with variable optical delay. A series of image shots by varying the time delay between the pump and the reference pulses were obtained, and the fringe-resolved cross-correlation images are analyzed for the nanostructures.

1. はじめに

ナノ構造をもった金や銀などは、紫外から近赤外域の波長の光電場とカップリングして局在プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) を起こす。このような現象を用いることで、光の回折限界を超えたナノメートル領域に光エネルギーを閉じ込めることができるため、ナノスケールの光導波路、光スイッチ、イメージセンサーなどへの応用が可能となる。こういった背景から近年、プラズモニクス(Plasmonics)に関する研究が盛んに行われている。

超高速パルスで励起された局在プラズモンの時空間特性に関しては、PEEMを用いて複素電界計測をした例や[1]、励起フェムト秒レーザーパルスのベクトル波形整形を用いて時空間制御する提案[2]などがこれまでに報告されている。我々はプラズモンの時空間特性を計測・制御するために、周波数応答関数を求め、決定論的に制御する手法の開発を行っている。今回、フェムト秒暗視野型電界相互相関計測を用いて同一の励起光源において、異なる光学応答を示す金ナノ構造の応答関数を求めることに成功した。この手法を用いれば、プラズモン場の時間波形の振幅位相成分

を取得することが可能となる。

2. 理論

電界相互相関 $\tilde{M}(\omega)$ は局在プラズモン応答関数 $R(r, \omega)$ を用いて以下のように表せる。

$$\tilde{M}(\omega) = \tilde{E}(r, \omega) \tilde{E}_{ref}^*(\omega) = [\tilde{R}(r, \omega) \tilde{E}_{pump}(\omega)] \tilde{E}_{ref}^*(\omega) \quad (1)$$

$\tilde{E}(r, \omega)$ は局在プラズモン電界波形を表し、 $\tilde{E}_{pump}(r, \omega)$ は励起光電界波形、 $\tilde{E}_{ref}(r, \omega)$ 参照光電界波形をそれぞれ表している。式(1)によると局在プラズモン電界応答関数 $\tilde{R}(r, \omega)$ は、 $E_{pump}(\omega) = E_{ref}(\omega)$ のとき、参照光スペクトルと相互相関波形の結果から以下の式で表される。

$$R(r, \omega) = \frac{\tilde{M}(\omega) / \tilde{E}_{ref}^*(\omega)}{\tilde{E}_{pump}(\omega)} = \frac{\tilde{M}(\omega)}{|\tilde{E}_{ref}(\omega)|^2} \quad (2)$$

波形整形された局在プラズモン波形 $\tilde{E}_{shape}(r, \omega)$ は波形整形された参照光 $\tilde{S}_{shape}(\omega)$ を用いて、

$$\tilde{E}_{shape}(r, \omega) = \tilde{R}(r, \omega) \tilde{S}_{shape}(\omega) = \frac{\tilde{M}(\omega)}{|\tilde{E}_{ref}(\omega)|^2} \tilde{S}_{shape}(\omega) \quad (3)$$

と表せる。

3. 実験結果

本実験で用いた試料の暗視野顕微鏡画像を Fig.1(a) に示す。A~E 点におけるそれぞれのナノロッドのアスペクト比とそれに対応するプラズモン共鳴波長を、FDTD 法を用いて計算した結果を Fig.1(b) に示す。シミュレーションモデルは金ナノロッドが、ガラス基板にあるときの計算結果となっている。中央の 2 行 8 列の光点において十字構造で作られた Au ナノロッドが 2 つお互い直行する十字形状で作られている。

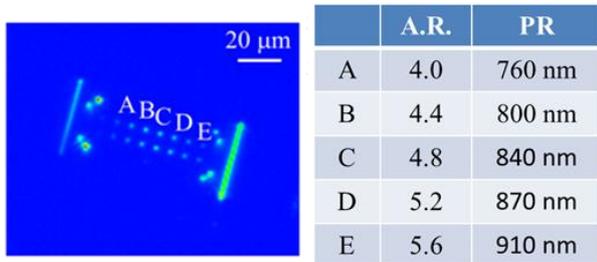


Fig.1 (a)CCD image of gold nanorods using the dark-field microscopy.(b)The simulation result of plasmon resonance (PR)at each nanorod placed on a SiO₂ substrate in the CCD image(Fig.1(a)) using FDTD method.

またその外側の線上の部分はガラスの溝が掘られており、試料を CCD 上で確認するための目印として用いている。しかしながら、このガラスの溝の光は励起光の反射成分によるものが直接的に CCD の露光面に入射しているため、ナノロッドによる散乱光より強い光強度を示す。したがって Fig.1(a)のようになるべくガラスの溝による反射光強度を小さくするよう、ガラスの溝の角度を調整しなければならない。これによって相互相関計測を行う場合には、それぞれのナノロッドにおける励起パルスの到達に時間差が生じるようになってしまい、相互相関波形に 1 次分散が乗る。またガラスの溝は測定の性質上、それぞれのナノロッドの相互相関波形に影響を与えることを相互相関計測の CCD 画像から確認した。

次に実験に用いたレーザー光源について記述する。実験に用いた励起光源は超広帯域レーザー (VENTEON, $\Delta\lambda = 650\sim 1100$ nm)を用いており、波形整形器の SLM において帯域制限しているため透過後の帯域は 750 nm~920 nm となっている。その帯域における励起光源のスペクトルおよび位相を測定したものを Fig.2 に示す。

スペクトルは分光器を用いて測定し、位相は VENTEON の分散を 2 次分散と 3 次分散のみと仮定し、SLM と 2 光子フォトダイオードを用いて検出強度が最も強くなる 2 次分散および 3 次分散の値のときにフーリエ限界パルスであるとして測定したものである。それぞれ測定値は 2 次分散 190 fs², 3 次分散 400 fs³ となった。

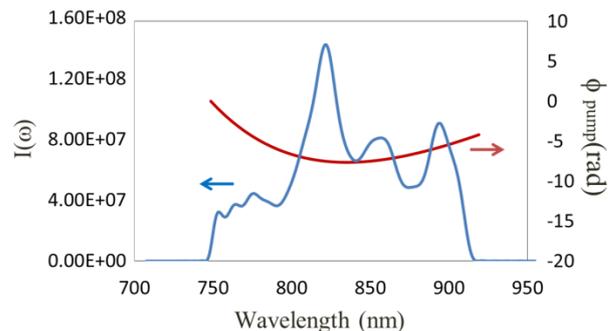


Fig.2 Amplitude and phase of excitation light (VENTEON).

次に、相互相関計測の実験セットアップを Fig.3 に示す。

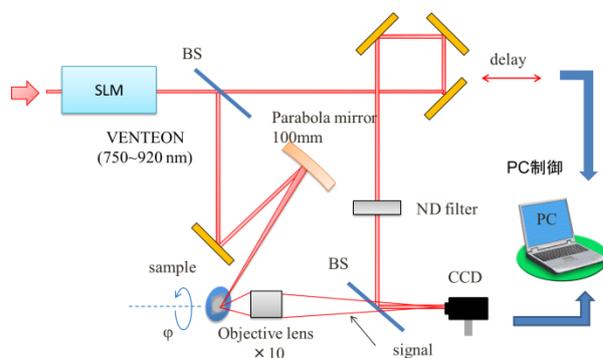


Fig.3 Experimental setup of cross-correlation measurement.

超広帯域レーザー (VENTEON, $\Delta\lambda = 650\sim 1100$ nm)を励起光源とし、signal 光を凹ミラー ($f=100$ mm)を用いて集光し試料に照射した。試料上に作製した金ナノロッドの散乱場成分を対物レンズ ($\times 10$, N.A.=0.25)を用いて CCD に入射させ光を検出した。参照光パルスは直接 CCD に入射させた。測定は CCD を露光時間 0.033 s で連続的に画像を取得し、その間にピコモーターを一定速度で動作させる方法で行い、これにより短い測定時間と高い時間分解能 (0.033 fs) で測定できる実験系を確立した。またこの方法では CCD 上の任意の数点における相関波形を一度に取得するマルチポイント測定が可能である。

Fig.4 に相互相関計測結果を示す。

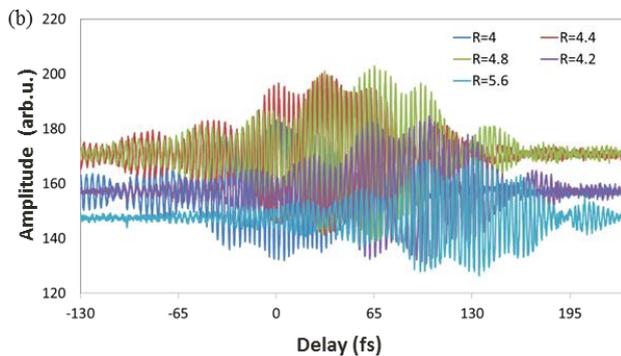


Fig.4 Experimental result of cross-correlation measurement for five different nanorods.

Fig.4 の相互相関波形は Fig.1(a)上の A~E の光点の相互相関波形を表している。これら 5 つのフリンジ分解相互相関波形は 5 つのアスペクト比の異なるナノロッド(R=4~5.6)をフェムト秒レーザーで同時に励起したものである。この相互相関波形をフーリエ変換し、Fig.2 で示した参照光パルスのスペクトルで割ったものを Fig.5 に示す。Fig.5 からそれぞれのナノロッドでの共鳴波長の異なりを確認できる。

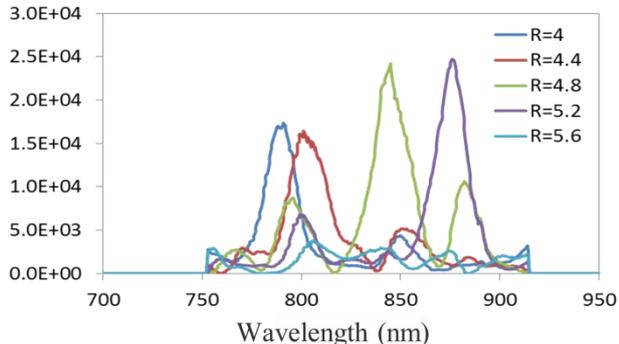


Fig.5 Plasmon spectra of various nanorods.

相互相関波形をフーリエ変換することで金ナノロッド散乱光と参照光の位相差も取得することができる。位相差には対物レンズと ND フィルターによる 2 次分散が含まれているため、これらを補償する必要がある。一例として、R=5.2 の金ナノロッドにおけるスペクトルと、対物レンズと ND フィルターの分散を補償した位相を Fig.6 に示す。

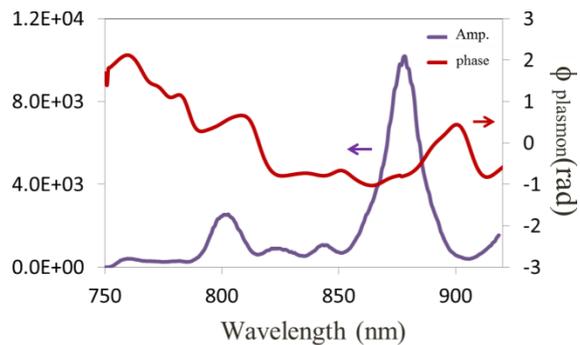


Fig.6 Amplitude and phase of frequency domain at R=5.2.

周波数領域におけるプラズモン共鳴の位相と振幅を取得できたため、これらを用いて逆フーリエ変換することで時間域における位相と振幅も表すことができる。それぞれのナノロッドにおけるプラズモン時間波形を Fig.7 に示す。

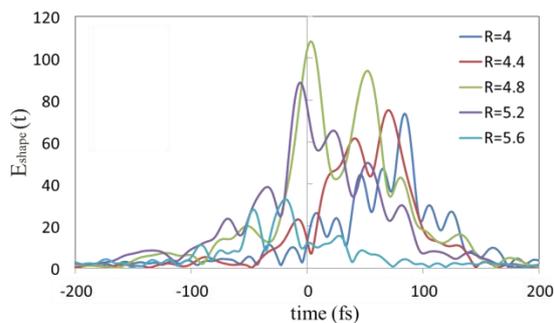


Fig.7 Plasmon waveforms of various Au nanorods.

Fig.7 を見ればわかるように、同一光源で励起されたアスペクト比の異なる Au ナノロッドにおいて、それぞれ異なった光学応答を示すことを実証した。これは元の励起光源が Fig.2 で示したように 2 次分散を持っていることが一つの要因である。しかしながら、それぞれのナノロッドの位置の違いによって励起パルスがナノロッドに到達するのに時間差があるため、Fig.7 には 1 次分散の影響も含まれている。そのためこれらを補償する必要がある。

一例として、R=5.2 の金ナノロッドの時間領域における位相と振幅を表したものを Fig.8 に示す。このように相互相関計測により時間領域における位相と振幅を示すことができた。

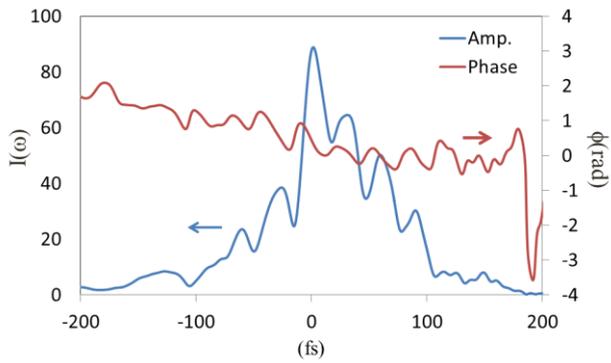


Fig.8 Amplitude and phase of time domain at R=5.2.

Fig.8 では時間波形振幅成分は左右非対称なグラフとなっており、これはプラズモン共鳴によって励起パルスが通過したのちも Au ナノロッド内の自由電子が振動しているためであると考えられる。

まとめ

我々は前年度行った自己相関計測をさらに発展させ、相互相関計測に移行することで個々のナノロッドのスペクトルだけでなく位相情報も取得できる実験系を確立した。またこれにより同一励起光源における複数のナノロッドの時間波形を同時に計測することが可能となった。これを可能としたのは、超広帯域なパルスレーザと独自の実験系を用いたためである。今後はこの方法を用いることで、励起光源を光変調し金微粒子の周囲の電磁場を時空間制御していきたい。

References

- [1] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, and H. K. Kim, Nano Lett. 5 (2005) 1123.
- [2] M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. Javier Garcia de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler and F. Steeb, Nature, 446 (2007) 301.