



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Exploring the near-field properties on coupled plasmonic nanostructures by photoemission electron microscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	于, 瀚
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第12817号
Issue Date	2017-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/66529
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Han_Yu_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学) 氏名 于 瀚

審査担当者 主 査 教 授 三澤 弘明

副 査 教 授 橋本 守

副 査 教 授 笹木 敬司

副 査 准教授 上野 貢生

学位論文題名

Exploring the near-field properties on coupled plasmonic nanostructures by photoemission electron microscopy

(光電子顕微鏡によるプラズモン結合モードの近接場特性に関する研究)

金属ナノ微粒子に光が照射されると局在プラズモン共鳴が誘起され呈色する。局在プラズモンの共鳴波長は、金属ナノ微粒子のサイズや形状だけではなく、周囲の誘電率や構造間の距離にも鋭敏に応答する。そのため、タンパク質の結合に基づく誘電率変化、または金属ナノ微粒子の凝集によって誘起される共鳴波長のシフトや発色を利用してインフルエンザや妊娠などの簡易検査キットにも応用されている。共鳴波長が構造間距離 (ナノギャップ幅) に依存する理由については、局在プラズモンの近接場相互作用に基づくことが主に電磁場計算や、遠視野場におけるスペクトル計測により明らかにされている。しかし、近接場に強く依存する現象を明らかにするためには近接場スペクトルの計測が不可欠であるが、これまでほとんど行われてこなかった。

そのような背景から、著者は複数のナノギャップが存在する複雑な金属ナノ構造の近接場スペクトル特性を明らかにするために、波長可変フェムト秒レーザーと光電子顕微鏡を組み合わせ、近接場によって生じる光電子の強度の波長依存性を測定する多光子光電子顕微鏡計測を提案し、プラズモン結合モードの近接場特性を明らかにする研究成果を挙げた。

著者は、2つの平行に配置された直方体の金ナノロッドにナノギャップを介して1つの金ナノロッドを垂直に配置した金 dolmen 型構造を精緻に作製した。金 dolmen 型構造に関しては、これまで遠視野場スペクトル計測から、位相緩和時間の異なる2つのモード間の干渉によりスペクトルに凹みが観測されることが報告されている。その原理は以下のように考えられてきた。1つの金ナノロッドの長軸に対して平行な直線偏光の光を入射した場合、長軸モードに由来する局在プラズモン共鳴が誘起される。これは、双極子共鳴であり許容なモードでスペクトル幅は広い。一方、生成した金ナノロッドの双極子共鳴に基づき、近接場相互作用により2つの平行な金ナノロッドに逆位相のプラズモン共鳴 (四重極子共鳴) が誘起される。四重極共鳴は禁制なモードであり、放射減衰が抑制されることから位相緩和時間は双極子共鳴に比べて長くスペクトル幅は狭い。これらのことから遠視野場スペクトルにおいて観測される凹みは、双極子と四重極子のモード間の干渉による Fano 共鳴と説明されてきた。

しかし、著者は、金 dolmen 型構造の遠視野場スペクトルの凹みが通常の Fano 共鳴で観測される凹みのようにシャープではなく、また非対称性もないことから別な相互作用が存在すると考えた。この仮説を検証するために、多光子光電子顕微鏡計測を用いて近接場スペクトルを計測した

ところ、遠視野場のスペクトルと同様に2つのピークが観測されることが明らかになった。また、ギャップ幅依存性を計測したところ、ギャップ幅の減少に伴って2つのピーク間隔が広がったことから、スペクトル上の凹みはFano共鳴によるものではなく、2つの異なるモードが存在するためであることを明らかにした。さらに、電磁場計算から、これらはプラズモンハイブリダイゼーションに基づく結合性と反結合性のモードであることが示された。一方、Fano共鳴を示す構造として知られる7つの金ナノディスクの1つを中心として残りの6つを正六角形状に配列した金heptamer構造を作製して同様の計測を行ったところ、近接場スペクトルでは遠視野場スペクトルに生じる凹みの波長付近において1つのピークのみが観測され、近接場強度の大きい四重極子共鳴のみが選択的に観測されることを確認した。このことから、著者は近接場スペクトル計測により、局在プラズモンの双極子と四重極子が干渉して生じるFano共鳴(弱結合)と、局在プラズモンのモードがより強く結合することによって生じるハイブリダイゼーション(強結合)を区別する方法論を見出し、複数のナノギャップが存在する複雑な金属ナノ構造に誘起されるプラズモン結合モードの近接場特性を明らかにすることに成功した。

さらに、著者は遠視野場における相互作用の1つとして知られるグレーティング効果を用いてプラズモン結合モードの近接場特性を検討した。グレーティング効果は、金属ナノ構造が周期的に配列されている場合、主に1次の回折光が隣接する金属ナノ構造と相互作用することにより共鳴波長が構造周期によりシフトすることとして知られている。著者は、金dolmen型構造と金heptamer構造を用いて近接場スペクトルの構造周期依存性を測定したところ、金dolmen型構造の2つのピークは理論通り波長シフトを示すが、金heptamer構造の1つのピークは波長シフトを示さないことを明らかにした。このことから、プラズモンハイブリダイゼーションに基づく結合性・反結合性の2つのモードは放射を示す許容なモードであるが、金heptamer構造の四重極子モードは放射が抑制される禁制なモードであることをグレーティング効果により検証した。

これを要するに、著者は複数のナノギャップが存在する複雑な金属ナノ構造が示す局在プラズモン結合モードに関して、多光子光電子顕微鏡を用いた近接場スペクトル測定より明らかにする研究成果を挙げた。これらの成果は、従来の遠視野場スペクトル計測から考察されてきた局在プラズモンの結合状態を覆すものであり、当該研究分野の進展に大きく貢献した。よって著者は、北海道大学博士(情報科学)の学位を授与される資格のあるものと認める。