

氏 名 吴 慧军(WU HUIJUN)

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1539 号

学位授与の日付 平成24年9月28日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Excited-state Dynamics of Metal Nanostructures Studied by
Ultrafast Near-field Spectroscopy

論文審査委員 主 査 教授 大島 康裕
教授 岡本 裕巳
教授 横山 利彦
准教授 藤 貴夫
教授 和田 昭英 神戸大学

The authors have developed an apparatus for ultrafast near-field microscopic measurements based on a SNOM with an apertured optical-fiber probe. The grating pair - DFM combination setup, and the prism pair - grating pair - DFM combination setup were examined. They found that the former two setups could not fully remove the GVD arising from the optical elements, the optical fiber for the near-field probe in particular.

This is probably because precise pre-compensation of the third-order GVD as well as the second-order one is difficult, after transmitting through 150-mm optical fiber medium, if they install only the prism pair or the grating pair. They have found that the combination of the prism pair, the grating pair, and DFM have capability to (nearly) fully remove the GVD and almost recover the original pulse width at the probe tip.

The near-field pulse duration observed was ~ 17 fs, which is the shortest pulse duration ever obtained in an aperture-type SNOM system.

Very recently, another group achieved generation of ~ 16 -fs optical pulses with a sharp spatial confinement (~ 10 nm) by using a gold tip with a grating structure [81]. Time resolution is the same order to as that in the present study. In this method, the shortest pulse duration may be limited by the dephasing time of plasmons at the tip, since the spatial confinement is based on the plasmonic excitations. Similar result was also reported for a gold-coated glass fiber tip [82]. The present method does not have, in principle, such a limitation in the pulse width if the coating material of the probe is appropriately selected, and may have the potential to achieve near-field microscopy with an even higher time resolution (< 10 fs).

They applied this high time-resolution SNOM system to observe ultrafast dephasing of SPR in a gold nanoparticle, based on the time-correlated TPI-PL measurement. The dephasing time constant of the order of ~ 10 fs was obtained by the fitting procedure, which is in good agreement with the result previously reported based on the scattering spectral profile analysis.

This is the fastest dynamics of a single-particle material ever observed directly in the time-domain by SNOM. Since the dephasing time of SPR is affected by the surface scattering, spatially resolved dephasing measurements for single nanostructures may yield fundamental information on the decay mechanism. As a next step, they are now conducting space-resolved plasmon dynamics measurements in individual metal nanoparticles.

物質の機能発現には様々な形での励起状態の特性が関与し、物質励起とそれに続く動的過程の解明が、機能解明と新機能開拓の基礎として重要である。電子励起とその後続過程の最も初期の素過程はフェムト秒の時間スケールで起こり、超高速レーザー一分光学の発展に伴ってその解明が大きく進展した。一方で、ナノ物質科学の進展により、更に物質機能の可能性が拡大し、ナノメートルの空間スケールで構造や物質特性を顕微計測する必要性が増してきた。通常の光学顕微鏡では光の回折による限界のため、可視域の光でナノメートルの空間分解能を得ることはできない。一方、走査型近接場光学顕微鏡は、回折限界の制限を受けず、可視光で最高10 nmオーダーの空間分解能が実現可能である。近接場光学顕微鏡に超高速分光法を組み合わせることで、ナノ物質の電子励起状態の素過程に関する多くの情報が得られると期待される。Wu氏の申請論文は、近接場超高速分光計測装置を開発し、それを用いて金属ナノ構造体の超高速電子ダイナミクスの研究を行ったことを主な内容とする。

論文は5章で構成されている。第1章では、上記のような計測法の必要性とその歴史的な背景、実験手法の概略、また金属における伝導電子の集団振動であるプラズモンの動的過程について要約されている。この中で、プラズモンの動的過程を直接観測するには20 fsを切る極めて高い時間分解能で近接場光学観測を実現する必要があるため、近接場光学顕微鏡で用いられる光ファイバーで主に発生する、光学媒質の波長分散特性に起因する群速度分散の影響を取り除く実験手法の開発が必要であることが述べられている。第2章では、顕微鏡光学系で発生する群速度分散の大きさの評価と、それを補償するための素子（プリズム対、回折格子対）の特性評価、更に高次の分散を補償するためのパルス波形整形システムについてまとめられている。

第3章では、実際の超高速近接場光学測定装置の構築について述べられている。励起・計測のための光源はパルス幅約15 fsの近赤外モードロックレーザーを用い、これに分散補償素子、パルス波形整形システム、近接場光学顕微鏡を組み合わせた計測装置を開発した。近接場光学顕微鏡は、開口型と呼ばれる方式のもので、偏光特性の計測等の面で他の方式よりも有利な方式である。装置性能を実験的に評価した結果、光学系で発生する群速度分散の効果を十分補償するためには、プリズム、回折格子対とパルス波形整形システムを全て用いた装置構成が必要であることを明らかにした。この結果、近接場開口プローブの位置でパルス幅約17 fsを実現することに成功した。この成果は、20 fs、100 nmを超える時間・空間分解能を同時に実現するという、装置性能に関する当初目標を十分に達成したものであり、開口型近接場光学顕微鏡として現時点で世界最高性能である。

第4章では開発した装置を用いて、金ナノ構造試料の電子ダイナミクスに関する研究を行った結果について述べられている。金ナノ構造に近赤外パルス光を照射した時に放出される二光子励起発光を用いて、試料の電子励起に関する超高速時間分解計測を行った。単一の楕円平板状金ナノ微粒子についてプラズモンを励起した後の位相緩和過程を測定した結果、約 8 ± 3 fsという極めて高速のプラズモンの緩和過程が実時間で観測された。貴金属ナノ構造体では局所的な光電場の増強が起こるとされ、その増強度と位相緩和時間との関連が議論されており、本論文でも上述の結果と電場の増強の関連について考察されている。第5章では全体をまとめ、今後の研究の方向性について述べられている。

以上のように、本論文は、20 fs, 100 nm を切る極めて高い時間・空間分解能の観測手法を開発し、それを用いてナノ構造物質の電子励起の特性に関する情報を得たものであり、物質科学の新たな方向を先導するものとして高く評価できる。本論文の成果の一部は査読付国際学術誌に公表されている。以上より、本論文は博士論文に値するものであると審査員全員一致で結論した。