

ナノ光成形で拓く物理とその応用

笹木敬司

北海道大学電子科学研究所

Physics pioneered by optical nano-shaping and its applications

Keiji Sasaki

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

The optical vortex that possesses helical wave-front and doughnut beam profile has recently attracted significant attention because of the unique characteristics of carrying the orbital angular momentum. If the efficient transfer of the angular momentum from the optical vortex to materials is realized, forbidden transitions such as quadrupolar excitations in molecules can be freely induced. This breakdown of the selection rule will lead to dramatic improvement in controllability and diversity of photoreactions. Unfortunately, the angular momentum coupling between helically structured light and molecules is negligibly weak, because of extremely large mismatch in spatial extents of the optical vortex (micro-size) and the molecular electron wave-function (nano-size). We clarified that multipolar plasmons of metal nano-disks can be selectively excited by circularly-polarized optical vortex beams. The orbital and spin angular momenta are transferred from Laguerre-Gaussian-mode photons to localized surface plasmons. Unfortunately, the mode volume of this plasmonic nanodisk resonator is sub-micrometer dimension that is restricted by the diffraction limit of the surface plasmon wave. In order to realize single-nanometer-sized cavities, we design the tailored plasmonic structure consisting of metal multimer surrounding a nano-gap. This metal structure makes it possible to localize the optical vortex field into the gap space with conserving the orbital and spin angular momenta. We discuss on the relations between the degrees of freedom in the multimer structures and the transferable angular momenta. The transfer of orbital angular momentum from nano-vortex photons to molecules or nanoparticles induces rotational radiation pressure, i.e., optical torque, which induces nano-vortex flow of molecules/particles and may lead to chiral structuring of molecule/particle assemblies. We experimentally demonstrate rotational manipulation of a polymer nano-bead with a gold nano-prism trimer structure. The plasmonic structure is illuminated with a circularly polarized beam of a near-infrared laser, so that the nano-sized field with the angular momenta is formed within the gap. The result shows orbital rotational motion of the particle with 30-nm diameter. We will also show detailed analyses of the rotational motions and their relations to the chirality of the plasmonic fields.

1. はじめに

近年、局在プラズモンポラリトンを利用して光と物質の相互作用を増強する研究が活発に進められており、常温の分子系における光強結合状態の実現など新しい研究領域が拓かれつつある。光子と分子が相互作用は、分子の吸収断面積 (nm^2 オーダー) と光子のモード面積 (回折限界として $\sim \mu\text{m}^2$)

のサイズミスマッチにより極めて低い効率であるのに対し、金属ナノ構造体の電子集団振動と光のカップリングにより生成する局在プラズモンは、光をナノサイズの空間に絞り込む機能 (光ナノアンテナ効果) があり、分子の励起確率を5桁以上増強して発光過程、ラマン散乱、光反応プロセス、非線形光学過程、光圧発生等の超高効率化

を実現することができる。

しかし、光子と分子のサイズだけをマッチングしても、分子の励起ダイナミクスを自在に制御することはできない。電気双極子遷移（許容遷移）はサイズマッチングした光子によって高効率に誘起できるが、電気四重極子遷移や高次多重極子遷移（禁制遷移）は、光子と分子の「形状ミスマッチ」によって励起することはできない。最近、石原・村越らは、プラズモン局在場の急峻な電場勾配を利用して禁制遷移を励起することに成功している[1]。しかし、勾配だけでは許容遷移を完全に抑制して禁制遷移を選択的に励起することは不可能であり、選択則を完全に打ち破るためには光子と分子の「形状マッチング」が必要となる。

そこで我々は、金属アンテナにより光子をナノサイズまで小さくするとともに、光スポットにおける光電場振幅・位相分布をナノスケールで制御する、すなわち、光子の形状をナノ空間でコントロールする「光ナノ成形」の研究を進めている。アイデアとしては、デザインした金属ナノ構造体に角運動量を持つ光渦ビームを照射して多重極プラズモンモードを励振し、光渦のモードを制御して近接場干渉を制御することにより光ナノ成形を実現する。すなわち、光渦ビームの運動量（波数）・スピン角運動量（円偏光）・軌道角運動量（螺旋波面）を局在プラズモンに転写し、光形状情報を保持しながら回折限界を超えてナノへのダウンサイジングを実現している。

本講演では、光渦から金属ナノディスク構造へのスピン・軌道角運動量転写の解析、金属多量体ギャップ構造を用いたシングルナノ (<10 nm) 空間での光渦形成の解析、また、局在光渦場の光圧を利用して、ナノ空間における粒子の軌道回転運動を誘起し制御する実験を中心に最近の研究の進展について紹介する。

2. 光渦から金属粒子への角運動量転写

金属ナノ粒子に形成する多重極プラズモンモードは、ダークモードとも呼ばれ、双極子モードに比べて放射損失が小さい他、双極子モードとの干渉からファノ共鳴が観られるなどの特徴を有しており、光と分子の相互作用を増強することが可能である[2]。しかし、入射平面波と多重極モードの

電場の対称性が異なるため、多重極子を励振するためには、サンプル形状か照射光学系の対称性を崩す等の工夫が必要である。これに対して我々は、光渦ビームを用いて金属ナノディスクの多重極子モードを選択的かつ効率的に励振する手法を提案している[3, 4]。

図1は、金ディスク構造(直径 400 nm、厚さ 30 nm)に光渦を照射したときの電場分布を、有限要素法によりシミュレーション解析した結果である。図1 (a)~(f)は、照射する光渦の軌道角運動量 (l) とスピン角運動量 (s) が、それぞれ、 $(l, s) = (0, -1)$, $(-1, 1)$, $(-1, -1)$, $(-2, 1)$, $(-2, -1)$, $(-3, 1)$ の場合である。図から、励振されたプラズモンモードは、(a)双極子、(b)無し、(c)四重極子、(d)双極子、(e)六重極子、(f)四重極子であることがわかる。重要なポイントは、光渦の個々のモードに対して、1個ずつの多重極子モードが励振されることであり、そのとき全角運動量 ($J=l+s$) が保存されている。すなわち、光渦から局在プラズモンに全角運動量が転写されることが明らかになった。

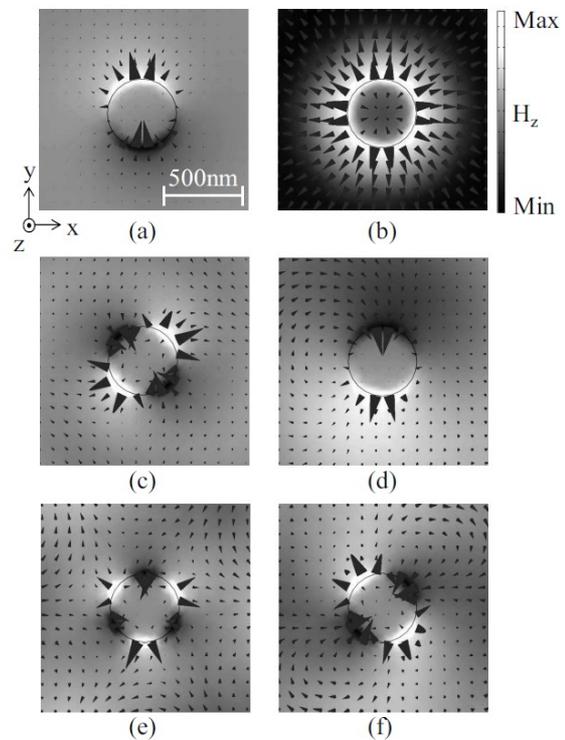


図1 光渦を照射した金ナノディスク構造の電場分布シミュレーション解析

また、金属ナノディスクの周期配列構造（プラズモニック結晶）に光渦ビームを照射すると、個々のディスクに多重極子モードが励振されて共鳴し、極めて大きな電場増強効果が得られることを、我々は明らかにしている[5]。

3. シングルナノスケール光渦場の形成

金属ナノディスク構造を用いて光渦からプラズモニック渦場に変換することにより、ダウンサイズが可能となる。しかし、そのサイズは数 100 nm であり、分子サイズとは大きく隔たっている。ディスク径を小さくすると、プラズモン共鳴が短波長シフトして減衰してしまい、局在場が生成できなくなるという限界がある。そこで我々は、シングルナノスケールの光渦場形成を実現するために、ギャップ局在プラズモンに着目し、金属多量体ナノ構造をデザインした。

図 2 (a) は、ギャップ構造として広く用いられている金属二量体構造（ボウタイアンテナ構造）に円偏光を照射したときのシングルナノサイズのギャップ部における電場分布をシミュレーション解析した結果である。円偏光で励起しているにもかかわらず、ギャップ部の局在場は直線偏光になっている。すなわち、光のスピンの角運動量を局在プラズモン場に転写できていない。これは、対向する金属先端部に局在する正負の電荷（2つの極）が形成する電場は直線偏光になるためである。形状の自由度を上げるために、金属三量体ギャップ構造を設計し、円偏光を照射すると、図 2 (b) に示すように、ギャップ局在場にも円偏光状態が保持できている。照射光に対する局在円偏光場の増強度は4桁に達している。

しかし、三量体構造を用いても光渦場を形成することはできない。そこで、形状自由度を更に上げて金属五量体ナノギャップ構造をデザインし、光渦 ($l=-1, s=-1$) 照射のシミュレーション解析を行った。図 2 (c) に示すように、ギャップ部にプラズモニック渦場が明瞭に形成できている。すなわち、スピン・軌道角運動量をナノ局在場に転写できることが実証されている。このとき、円偏光の場合より遥かに大きい7桁以上の光電場増強度が得られる。また、この五量体構造を用いれば、上記の光渦より次数が低い直線偏光 ($l=0, s=0$)、円偏光 ($l=0, s=\pm 1$)

も局在場として形成することができ、照射光のスピン・軌道角運動量を制御することにより、ギャップ局在プラズモン場の形状制御が実現できる。

シミュレーション解析では、現実的な微細加工技術の精度を考慮して、多量体構造の三角粒子の先端は 5 nm 径で丸めてある。先端を更に尖らせれば、局在光渦場は微小化することができ、光電場も増強するため、分子とのカップリングを更に向上させることが可能となる。

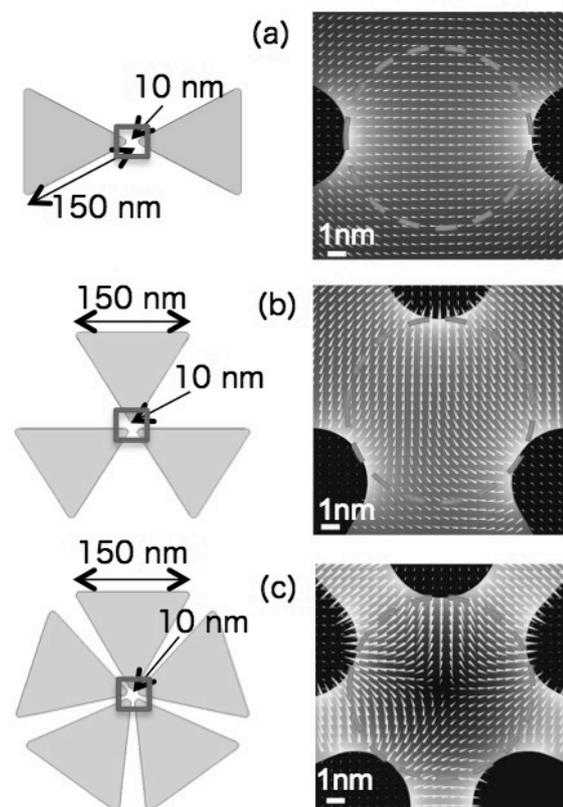


図 2 金多量体ギャップ構造に円偏光・光渦を照射したときのナノ局在光電場分布

4. ナノ空間における粒子の回転運動操作

我々は 1990 年代から、高分子鎖、ミセル、液晶等、 μm ~数十 nm の分子集合体・コロイド粒子の光トラッピングを実現するとともに、レーザー走査マニピュレーション法を開発し、微粒子のパターニング・フロー制御、微小構造体のアセンブリング・マイクロマシーニング等、自在に空間配列してダイナミックにパターンを制御し駆動する研究を展開してきた。しかし、数十 nm より微小な粒子の熱運動を極微弱な光圧で抑制し

て捕捉・操作することは困難であり、また、空間パターンングに伝搬光を用いる限り、波長スケールより微細な配列構造形成や集積化は実現できず、光圧による物質制御に向けたマイクロからナノへの展開には大きな壁があった。そこで最近注目されているのがプラズモニックトラッピングである。局在プラズモン場の極めて大きい電場勾配は強力な光圧を発生し、ナノ粒子に対しても熱運動を抑制して捕捉・操作することが可能となる。我々は、光スポットの微小化だけでなく、光ナノ成形を利用して分子や分子集団に働く光圧の強さや方向をナノ空間の各点毎に自在に制御することにより、如何に小さい物質を如何に高い精度で光マニピュレーションできるかという極限性能の追究を目指して研究を行っている[6-8]。

ここでは、金属多量体ナノギャップ構造が形成するプラズモニック渦場の角運動量をナノ粒子に転写することにより、粒子に光圧トルクを作用させてナノスケール回転運動を誘起した実験を紹介する。図3は、金三量体ナノギャップ構造に円偏光ビーム（波長 1064 nm）を照射し、直径 100 nm の高分子粒子を捕捉したときの粒子の運動を計測した結果である。ナノ粒子にドープした色素を励起（波長 532 nm）し、蛍光像を CCD カメラで観測して粒子位置の時間変化をナノメートル精度で解析している。実験結果から、ナノ粒子が直径 30 nm の円状に 0.5 Hz (30 rpm) の速度で軌道回転運動していることが示されている。照射光強度に依存して回転速度が変化することも確認している。前章のシミュレーション解析で示された光子から局在プラズモン場への角運動量転写が本実験により実証された。ただし、スピン角運動量を局在場に転写する三量体構造でナノ粒子の軌道回転運動が誘起されるのは、全角運動量を保存したままスピン角運動量から軌道角運動量への変換が起きる機構により理論的にも説明することができる。五量体構造に円偏光を照射した場合は、回転方向が逆転する現象も観測されている。このナノ局在場の光トルクを分子系に作用して操作すれば、分子のナノ空間回転運動（分子ナノ渦）を誘起し、分子集合体形成におけるキラリティー等の構造制御を実現することが期待できる。

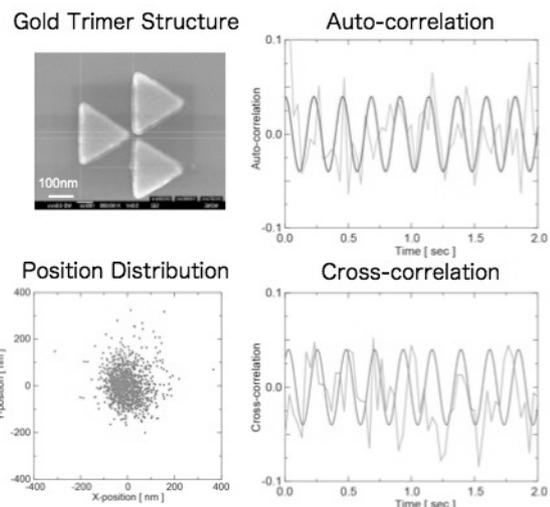


図3 円偏光を照射した金三量体ナノ構造によるナノ粒子の軌道回転運動操作

5. おわりに

分子設計・材料探索によって高効率的な発光過程、新規な光反応プロセスを開拓する光物性研究のアプローチに対し、光の側からナノスケールの光電場形状を制御して新奇な光遷移ダイナミクスの実現や光機能の発現・制御を目指した研究について本講演では紹介する。また、ナノ成形光の光圧を用いれば、分子間の相互作用を自在に制御して分子集合体の構造や分子プロセス・化学過程の制御を実現することが期待される。この目標に向かって現在進展中のいくつかの研究について本講演では紹介する。

参考文献

- 1) H. Ishihara, K. Murakoshi, et al.: *Nature Photonics*, **7**, 550 (2013).
- 2) Y. Tanaka, A. Sanada, and K. Sasaki: *Scientific Reports* **2**, 764 (2012).
- 3) 酒井 恭輔, 笹木 敬司: *光学* **46**, 80 (2017).
- 4) K. Sakai, K. Nomura, T. Yamamoto, and K. Sasaki: *Scientific Reports* **5**, 8431 (2015).
- 5) K. Sakai, K. Nomura, T. Yamamoto, T. Omura, K. Sasaki: *Scientific Reports* **6**, 34967 (2016).
- 6) 笹木 敬司, 田中 嘉人: *レーザー研究* **42**, 761 (2014).
- 7) Y. Tanaka, S. Kaneda, and K. Sasaki: *Nano Letters* **13**, 2146 (2013).
- 8) Y. Tanaka, M. Komatsu, H. Fujiwara, and K. Sasaki: *Nano Letters* **15**, 7086 (2015).