

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目： 基盤研究（B）
研究期間： 2007～2008
課題番号： 19360029
研究課題名（和文） 単一金属ナノ微粒子の非線形プラズモニクス
研究課題名（英文） Nonlinear Plasmonics of Single Metallic Nanoparticles
研究代表者
梶川 浩太郎(KAJIKAWA KOTARO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号：10214305

研究成果の概要：

単一微粒子における局在表面プラズモン共鳴（LSP）を理解するために金ナノ微粒子を1nm程度のギャップを介して金属基板上に固定化した構造（SIGN構造）からの光第二高調波発生（SHG）の観測に成功した。直径200nmの単一金ナノ微粒子からなるSIGN構造の像から1ピクセルあたり1.4cpsのSHG信号を得ることに成功し、LSPによる著しい信号の増強が起こっていることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,800,000	3,840,000	16,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用工学・量子光工学

キーワード：表面プラズモン、非線形光学、ナノ微粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、金属ナノ微粒子中の局在表面プラズモン(LSPs: localized surface plasmons)に対する関心が高まっている。ナノ光回路やバイオセンサなどへの応用が期待されるためである。これらの実現には、理論および実験の両面から金属ナノ構造とそこで生じるLSPによる光電場分布を理解することが不可欠である。これまで実験的には散乱光強度や吸収スペクトルによる検討が行われてきたが、増強電場を定量的に測定した結果はほとんどない。これは、周囲に発生する増強電場は微粒子近傍に局在するエバネッセント波

であり、直接的な測定が難しいためである。

我々は、これまで非線形光学効果の一種である光第二高調波発生(SHG: second-harmonic generation)を利用して、実験的に増強電場の定量的な評価を行ってきた。SHGを用いる理由は、ナノ構造近傍のLSPにより生じる増強電場(エバネッセント波)とそれから生じる第二高調波(SH: second harmonics)光の波長は異なるため、それらの区別が容易であり、かつ、SHGはコヒーレントな過程であるため光の進む方向や偏光方向が良く規定できるという特徴による。その結果、金ナノ微粒子を数ナ

ノメートル以下のギャップで金属基板上に固定化した構造（SIGN: surface immobilized nanoparticles）で、著しく大きな（金表面の 10^5 倍以上）SHGが発生することを見いだした。これは、金ナノ粒子と金属基板表面の間にLSPが起こり、ギャップ内では50-100倍に電場の増強が起こるためである。しかしながら、実験で得られた情報は多数のSIGN構造の平均であり、個々のナノ構造に由来するLSPと増強電場の間の関係が明らかにされたわけではなく、単一粒子の非線形分光が必要であるという結論に至った。

2. 研究の目的

本研究では、SIGN構造を形成する単一粒子のLSPを理解するために、単一粒子構造からのSHG光の観測に挑むこととした。本研究では粒子の大きさ、形状、ギャップの大きさなどが異なるSIGN構造を用意し、個々の構造からのSHGを観察することにより、構造毎の正確な増強係数を見積もることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 計算 得られるSHG光の強度を見積もるため、また、得られた結果の解析のため、金ナノ構造における電場増強度の理論計算を行っておくことは重要である。疑似静電近似のもと、光電場によって生じるポテンシャルを基板中の鏡像効果を考慮し多重極子まで含めて適当な境界条件を与えることにより解き、ポテンシャルの空間微分から局所的な電場を求め、局所場因子を計算した。局所場因子は、基本光および高調波光の波長に対して求め、得られるSHG光の強度を計算した。また、分極率を計算しその虚部より吸収スペクトルの理論計算をおこなった。

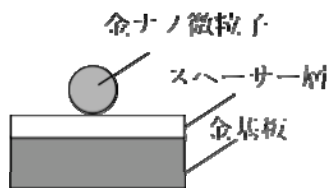


図1 SIGNの構造

(2) 試料 用いたSIGN構造を図1に示す。基板はガラス板に100nm厚の金の薄膜を体積したものを用いた。スペーサー分子にはアミノalkanチオール自己組織化単分子膜を用い金属基板上にSAMを形成した。この状態で表面はアミノ基で覆われており、その基板を浸漬させることにより表面上にさらに金ナノ粒子を結合する。SAMの厚さが

ギャップ長にほぼ相当する。金ナノ粒子が密に堆積した試料は単一粒子からの信号の観測が困難であるため、 $50\mu\text{m}$ 四方に数個の金ナノ粒子が堆積するように、金ナノ粒子への浸漬時間を最適化する必要がある。

(3) 測定系 (図2)

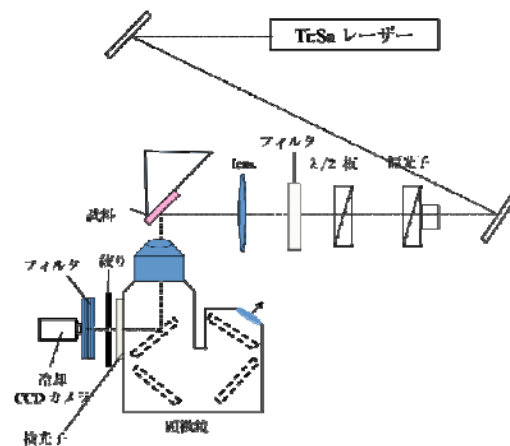


図2 光学系

個々の粒子の散乱スペクトルを顕微分光する。散乱スペクトル測定は冷却CCDを装備したポリクロメータを用いる。SHG測定は、現有設備のTi:Saレーザーを用いて透過方向および散乱方向の2種類の光学ジオメトリで検出を行う。Ti:Saレーザーの発振波長は700nm~900nmであり、SIGN構造のLSP共鳴波長(600nm~900nm)の大部分をカバーする。基本波をカラーフィルターなどで除いた後、顕微鏡を使ってSHG光を冷却CCD上に結像し、観測する。使用したCCDカメラは10分間の露光で、1ピクセルあたり、0.01cpsの信号まで観測が可能である、

4. 研究成果

(1) 計算 SHG光の強度の計算のための計算機コードを開発し、実際に計算を行うことができるようになった。基板上的球状の金ナノ粒子だけでなく、球を切り取った形の金ナノ粒子におけるSHG光や吸収スペクトルの計算も可能である。吸収スペクトルの実験結果と比較により計算の妥当性を確かめることができた。

(2) 単一金ナノ粒子像 図3(a)に金ナノ粒子の暗視野顕微鏡像を示す。各金ナノ粒子が明確に観測できていることがわかる。同じ場所をSHGを使って観測した結果が図3(b)である。ここに示すように直径200nm

の単一金ナノ微粒子のSHG像の観測に成功した。基本光の偏光はp-偏光、SHG光はp-偏光での観測が可能であり、基本光がs-偏光の場合には観測されなかったのは理論的に予測された結果と矛盾しない。図では10分間露光し約1.4cps程度の信号が得られている。これまで、単一のナノ微粒子からのSHGをはじめとする非線形光学顕微鏡像の報告は無く、これが初めての成功例であると考えられる。得られた金ナノ微粒子からの信号は予想された強度(0.7cps程度)より1桁程度大きい、ほぼ矛盾しない結果が得られていると考えている。

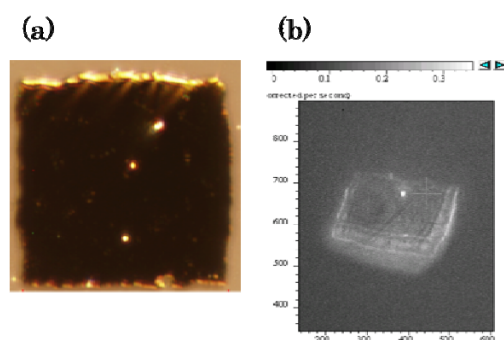


図3 (a)SIGNの暗視野顕微鏡像
(b)SHG顕微鏡 光学配置の都合で、(a)と(b)では左右が逆になっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. Fukui, R. Naraoka, K. Tsuboi and K. Kajikawa, “A new imaging method for gold-surface absorbates based on anomalous reflection”, *Optics Communications*, in press, 査読有
- ② G. Gupta, D. Tanaka, Y. Ito, D. Shibata, M. Shimojo, K. Fukuya, K. Mitsui and K. Kajikawa, “Absorption spectroscopy of gold nanoisland films: optical and structural characterization”, *Nanotechnology*, 20, 25703(2009), 査読有
- ③ T. Yamaguchi and K. Kajikawa, “Self-assembled monolayers on gold nanospheres studied by optical second-harmonic generation”, *Proceedings of SPIE* 2008, 7033, 703300(2008), 査読有
- ④ S. Fukuba, K. Tsuboi, S. Abe and K. Kajikawa, “Nonlinear Optical Detection of Proteins Based on Localized Surface Plasmons in Surface Immobilized Gold Nanospheres”, *Langmuir*, 24(15), 8367-8372(2008), 査読有
- ⑤ A. Sato, K. Tsuboi, T. Yamaguchi and K. Kajikawa, “Linear and nonlinear optical properties of aggregated spherical gold nanoparticles”, *Proceedings of Optics&Photonics2008*, 7033, 703324(2008), 査読有
- ⑥ 坪井一真, 梶川浩太郎 「金ナノ微粒子の非線形光学効果とバイオセンシングへの応用」 *応用物理*, 77(4), 421-425(2008), 査読有
- ⑦ K. Kajikawa, “Localized Surface Plasmon Sensing Platform”, *Plasmonic Nanoimaging and Nanofabrication SPIE*, 6642, 66420J/1-66420J/8(2007), 査読有
- ⑧ M. Inoue, M. Kimura, K. Mitsui and K. Kajikawa, “Plasmonic Optical Fiber Biosensor for Small Sample Volume”, 6642, 66421C/1-66421C/8(2007), 査読有

[学会発表] (計 6 件)

- ① 山口達矢, 梶川浩太郎、大川春樹、橋本一彦 「局在プラズモン共鳴時における金ナノ微粒子表面の増強電場の位相」 第56回応用物理学関係連合講演会(筑波大学)、2009.3.30~4.2
- ② 田中大輔, 梶川浩太郎、大川春樹、橋本一彦 「ドライブプロセス法により作製された金微粒子の非線形光学応答」 第56回応用物理学関係連合講演会(筑波大学)、2009.3.30~4.2
- ③ 内保裕一, 梶川浩太郎 「金薄膜上に固定された金微粒子層の光学応答の定式化」 第56回応用物理学関係連合講演会(筑波大学)、2009.3.30~4.2
- ④ 伊藤義貴、柴田大輔、下条正幸、古屋一夫, 梶川浩太郎 「蒸着により作製した金ナノ微粒子の形状」 第55回応用物理学関係連合講演会(日本大学理工学部・船橋キャンパス)、2008.3.27~30
- ⑤ 山口達矢, 梶川浩太郎 「局在プラズモン増強光第二次高調波発生における色

素分子の被覆角度の調査」 第 55 回応用物理学関係連合講演会(日本大学理工学部・船橋キャンパス)、2008. 3. 27～30

- ⑥ 福場伸哉、坪井一真、梶川浩太郎 「金ナノ微粒子固定化によるバイオセンシングの増感」 第 6 回プラズモニクスシンポジウム (つくば国際会議場・エポカルつくば)、2008. 6. 26～27

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶川 浩太郎 (KAJIKAWA KOTARO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号：1 0 2 1 4 3 0 5

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

山口 達也 (YAMAGUCHI TATSUYA)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・博士課程 1 年

内保 裕一 (UCHIHO YUICHI)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・博士課程 1 年