

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：11101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810001

研究課題名(和文)金ナノ粒子一次元配列構造に閉じ込められた光電場の空間構造の可視化とその起源の解明

研究課題名(英文) Visualization of the spacial distribution of electromagnetic field of low dimensional gold nanoparticle arrays

研究代表者

島田 透 (Shimada, Toru)

弘前大学・教育学部・講師

研究者番号：40450283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金ナノ粒子が並んだ低次元配列構造に着目し、金ナノ粒子に閉じ込められた光電場の空間構造の可視化や電場増強機構の解明を行った。球状金ナノ粒子一次元配列構造や金ナノ四角柱二次元周期配列構造作製法を確立し、球状金ナノ粒子一次元配列構造に対しては、走査近接場光学顕微鏡を用いた光電場の空間分布の可視化、第二高調波発生顕微鏡を用いた第二高調波発生の空間分布の可視化を行った。金ナノ四角柱二次元周期配列構造に対しては、表面増強赤外吸収現象の増強機構の解明を目指す研究に取り組んだ。これらにより、金ナノ粒子低次元配列構造に光が照射されたときの、電場の振る舞いについて深く理解できるようになった。

研究成果の概要(英文)：I have developed the fabrication methods of one-dimensional arrays and two-dimensional periodic arrays of metal nanoparticles. I visualized the spatial distribution of the electromagnetic field and second harmonic generation of one-dimensional gold nanoparticle arrays by using a scanning near-field optical microscopy and a second harmonic generation microscopy. I also investigated the enhancement mechanism of surface enhanced infrared absorption for gold nano-square columnar arrays with periodicity. We successfully gained deeper insight into the behavior of the electric field around nanoparticles induced by light.

研究分野：分光学

キーワード：金ナノ粒子 近接場光学顕微鏡 第二高調波発生顕微鏡 表面増強赤外吸収 低次元 周期配列

1. 研究開始当初の背景

貴金属のナノ粒子集合体に光を照射すると、表面付近の自由電子の集団運動(表面プラズモン共鳴)により、粒子近傍に強い光電場が閉じ込められる。閉じ込められた増強光電場は、表面増強ラマン散乱(SERS)や表面増強赤外吸収(SEIRA)などの増強の原因と考えられ、高感度な分光分析への利用が進められている。また、この増強光電場が新規な化学反応場を提供する可能性があることも報告され(低フォトンフラックスによる多光子吸収や双極子禁制遷移による反応開始など)、貴金属ナノ粒子集合体の重要性は益々高まっている。

このような貴金属ナノ粒子集合体と光との相互作用の分光分析手法への利用をさらに進めるためには、貴金属ナノ粒子集合体における電場の分布やその増強機構の解明は必要不可欠なものである。研究代表者らは、走査近接場光学顕微鏡を用いることで、球形金ナノ粒子二次元集合体における光電場の空間構造の可視化に成功し、増強電場が均一には分布していないことを明らかにした。より詳細な電場分布や増強機構の解明には、粒子数を制御した金属ナノ粒子一次元配列や二次元周期配列構造などの金属ナノ粒子低次元配列構造における電場分布の可視化や増強機構の解明が必要と考え研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究は、金ナノ粒子が並んだ低次元配列構造に着目し、金ナノ粒子に閉じ込められた光電場の空間構造の可視化や電場増強機構の解明を行うことを目的とした。このため、本研究では、つぎのような項目の研究を順次実施した。

(1) 金ナノ粒子低次元配列構造作製法の確立

粒子数を制御した金ナノ粒子一次元配列構造作製法の確立

金ナノ粒子二次元周期配列構造作製法の確立

(2) 金ナノ粒子低次元配列構造の評価

球形金ナノ粒子一次元配列構造における光電場の空間構造の励起波長依存性: 走査近接場光学顕微鏡による

球形金ナノ粒子一次元配列構造における第二高調波発生

金ナノ四角柱周期配列構造を用いた表面増強赤外吸収の増強機構の検討

3. 研究の方法

(1) 金ナノ粒子低次元配列構造作製法の確立

粒子数を制御した金ナノ粒子一次元配列構造作製法の確立は、長さを変えた微細な直線パターンを施した基板に、研究代表者らが開発した金属ナノ粒子二次元単層構造作製法を適用することで行った。基板への長さを

変えた微細な直線パターンの微細加工は、ナノテクノロジープラットフォーム事業の東京大学拠点の電子線描画装置と汎用性プラズマエッチング装置を用いて行った。

金ナノ粒子二次元周期配列構造作製法の確立は、ナノテクノロジープラットフォーム事業の東京大学拠点の電子線描画装置と超高真空蒸着装置を用いてリフトオフ法により行った。

(2) 金ナノ粒子低次元配列構造の評価

球形金ナノ粒子一次元配列構造における光電場の空間構造の励起波長依存性を可視化する手段として、分子科学研究所の開口光ファイバプローブを用いた走査近接場光学顕微鏡を使用した。励起光の波長は750 nmから950 nmの範囲で変えて観察した。

球形金ナノ粒子一次元配列構造における第二高調波発生の観察を、防衛大学の第二高調波発生顕微鏡を用いて行った。光源から出射した基本光をファラデーローテータ、偏光子、ローパスフィルタを通した後、対物レンズ(Nikon LU plan $\times 100$, NA 0.9)を通して試料に照射した。試料から発生した第二高調波発生光は、ハイパスフィルタ、偏光子を通して後、分光器で分光し、光電子増倍管で検出した。球形金ナノ粒子一次元配列構造の試料には800 nmの基本光を ~ 1 mW照射した。観察結果の検討は、xFDTDパッケージを用いて行った。金ナノ粒子にはDebye-Drudeモデルを採用し、誘電率などのパラメータは金ナノ粒子単量体の実験結果を再現する値を用いた。

金ナノ四角柱周期配列構造を用いた表面増強赤外吸収の増強機構の検討では、ナノ構造を作製した基板表面にポリアクリル酸をスピンコートしたものを試料として用いた。赤外吸収の測定は、弘前大学のフーリエ変換型分光光度計を用いて行った。増強機構の検討は、マクスウェル方程式と四角柱モデルに基づいたシミュレーションをMATLABを用いて自作して行った。

4. 研究成果

(1) 金ナノ粒子低次元配列構造の作製結果

粒子数を制御した金ナノ粒子一次元配列構造作製法の確立

図1に確立を行った作製法で、作製を行った金ナノ粒子一次元配列構造の走査電子顕微鏡像を示す。用いた金ナノ粒子の直径は100 nmのものである。金ナノ粒子2個、3個、4個、6個、10個が直線状に並んでいることが確認できる。

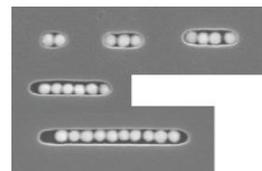


図1 金ナノ粒子一次元配列構造の走査電子顕微鏡像。金ナノ粒子直径は100 nm。

金ナノ粒子二次元周期配列構造作製の確立

図2に確立を行った作製法で、作製を行った金ナノ四角柱周期配列構造の走査電子顕微鏡像を示す。さまざまな粒子サイズと粒子間隔を組み合わせた周期配列構造の作製に成功した。

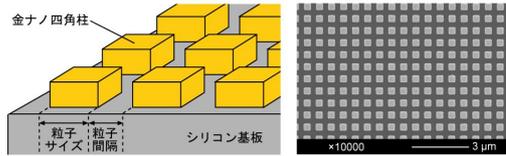


図2 (左) 金ナノ四角柱周期配列構造の模式図と(右)典型的な走査電子顕微鏡像。金ナノ四角柱の粒子サイズは400 nm、粒子間隔は250 nm。

(2) 金ナノ粒子低次元配列構造の評価

球形金ナノ粒子一次元配列構造における光電場の空間構造の励起波長依存性：走査近接場光学顕微鏡による

走査近接場光学顕微鏡を用いて、球形金ナノ粒子一次元配列と思われる構造に対し、二光子発光の空間分布の観察を行った。二光子発光の空間分布は、その発光メカニズムから、光電場の空間分布に対応したものとして考えることができる。図3は同一の一次元配列構造に対して観察を行った二光子発光の空間分布を示している。励起波長(800 nm、875 nm、950 nm)によって、その空間分布が異なっていることが分かる。すなわち、800 nmの光で励起した場合は二光子発光は一次元配列の両端で効率的に起こるのに対し、950 nmの光で励起した場合には一次元配列の中心付近で二光子発光が効率的に起きていることが分かる。

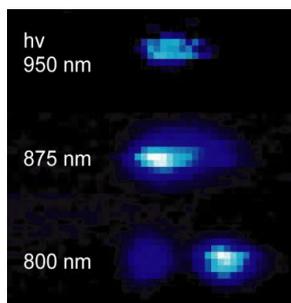


図3 走査近接場顕微鏡を用いて観察を行った球形金ナノ粒子一次元配列構造の二光子発光の空間分布。

球形金ナノ粒子一次元配列構造における第二高調波発生

図4に球形金ナノ粒子一次元配列に対し、第二高調波発生顕微鏡を用いて、第二高調波発生信号強度の観察を行った結果を示す。図4下側の図は、観察を行った球形金ナノ粒子一次元配列の走査電子顕微鏡像である。球形金ナノ粒子の直径は100 nmである。実線、

点線は配列方向に対してそれぞれ平行及び垂直偏光のときの結果を示している。それぞれの偏光の向きで、金ナノ粒子がカップリングする粒子の数が変化し、第二高調波発生信号強度が変化する様子が観察された。

この信号応答をFDTD計算によって解析した。実験では平行偏光のときのSHG強度分布では殆どの一量体が観測されず、二量体が強く、三量体になると弱くなる傾向が観測された。FDTD計算結果からこの傾向は局在プラズモン共鳴波長の粒子個数依存性が関与していることが分かった。一方、垂直偏光では二量体の信号が大きく減衰し、代わりに三量体の信号が増幅した。これは三量体の配列形状及びその形状におけるプラズモン結合による共鳴波長が関与していることを示唆していると考えられる。

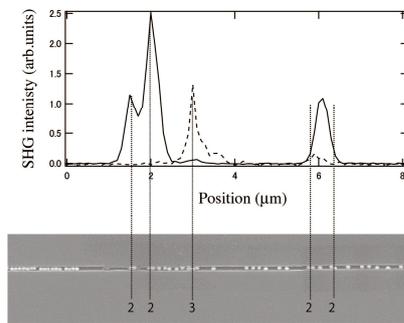


図4 (上) 第二高調波発生顕微鏡で観察を行った球形金ナノ粒子一次元配列構造における第二高調波発生信号強度。実線は入射電場の偏光が一次元配列に平行、点線は垂直なときの結果である。(下) 観察を行った球形金ナノ粒子一次元配列構造の走査電子顕微鏡像。金ナノ粒子の直径は100 nmである。

金ナノ四角柱周期配列構造を用いた表面増強赤外吸収の増強機構の検討

図2で示すような金ナノ四角柱周期配列構造を作製した基板表面に、ポリアクリル酸薄膜をスピンコート法により作製し、顕微赤外吸収分光測定を行った。得られた赤外吸収スペクトルにおける(C=O)バンドのピーク強度から増強率を見積り、粒子間隔/粒子サイズ比に対して増強率をプロットしたものを図5にマーカーで示す。粒子サイズと粒子間隔によらず、増強率が一つの曲線に並ぶという驚くべき結果が得られた。マクスウェル方程式と有効媒質近似を基本とする四角柱モデルに基づいて計算を行った結果、実験結果を再現する曲線を得ることができた(図5破線)。これらの結果から、SEIRAの増強率は粒子間隔と粒子サイズの比で決定され、(2)その増強率の大部分はプラズモン共鳴を考慮しない非共鳴型の電磁気学的な増強機構で説明できるということが明らかとなった。

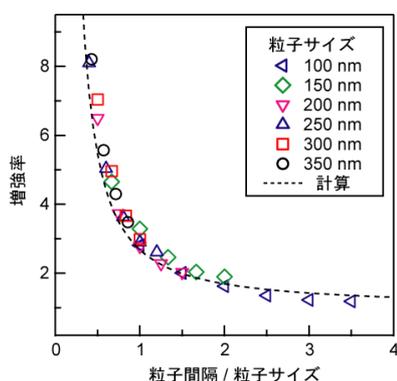


図 5 粒子間隔 / 粒子サイズ比と赤外吸収増大率の関係。実験結果のプロットおよび四角柱モデルに基づくシミュレーション結果（破線）。

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 1 件)

Toru Shimada, Hiroshi Nakashima, Yuta Kumagai, Yuta Ishigo, Masamichi Tsushima, Akihiko Ikari, and Yushi Suzuki, "What is the Key Structural Parameter for Infrared Absorption Enhancement on Nanostructures?", *J. Phys. Chem. C* 査読有, Vol. 120, 2016, 534-541. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b09315

〔学会発表〕(計 16 件)

島田 透、長谷川 健、プロモチモールブルーの水素イオン指数に応じた構造の推定、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 26 日、同志社大学（京都）

宮内良広、佐藤 庄、相馬翔太、梅村泰史、澤井真也、田中弘和、島田 透、北島正弘、K.T.T. Hien、水谷五郎、田中正俊、鈴木隆則、2 次元配列した金ナノ微粒子からの光第二高調波の偏光角依存性、日本物理学会第 71 回年次大会（2016 年）、2016 年 3 月 21 日、東北学院大学（宮城）

津島将導、中嶋 洋、石郷侑汰、沢田拓希、千葉 豪、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 20 日、東京工業大学（東京）

石郷侑汰、中嶋 洋、津島将導、沢田拓希、千葉 豪、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 20 日、東京工業大学（東京）

久保田景輔、宮内良広、日下実沙子、鈴木隆則、北島正弘、島田 透、1 次元配列した金ナノ微粒子の SHG 顕微法による観察と FDTD による解析、第 26 回光物性研究会、2015 年 12 月 11 日、神戸大学（兵庫）

島田 透、中嶋 洋、熊谷遊太、石郷侑汰、津島将導、碓 亜紀彦、鈴木裕史、表面増

強赤外吸収における非共鳴型電磁場増強機構、第 35 回表面科学学術講演会、2015 年 12 月 2 日、つくば国際会議場（茨城）
Toru Shimada, Hiroshi Nakashima, Yuta Kumagai, Yuta Ishigo, Masamichi Tsushima, Akihiko Ikari, Yushi Suzuki, Electrostatic Effects for Enhancement on Surface-enhanced Infrared Absorption, First International Symposium of Institute for Catalysis – Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society, 2015 年 10 月 14 日、Hokkaido University（Hokkaido, Japan）

石郷侑汰、中嶋 洋、津島将導、碓 亜紀彦、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、表面増大赤外吸収現象に応用可能な金ナノ粒子サイズの最大値、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 15 日、名古屋国際会議場（愛知）

津島将導、中嶋 洋、石郷侑汰、碓 亜紀彦、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、表面増大赤外吸収現象における金ナノ粒子アスペクト比の影響、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 15 日、名古屋国際会議場（愛知）

中嶋 洋、碓 亜紀彦、石郷侑汰、津島将導、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、金ナノ粒子配列における赤外吸収増大電場シミュレーション、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 15 日、名古屋国際会議場（愛知）

熊谷遊太、中嶋 洋、石郷侑汰、津島将導、碓 亜紀彦、鈴木裕史、島田 透、金ナノ粒子周期配列における表面増強赤外吸収現象、平成 27 年度化学系学協会東北大会化学教育研究協議会東北大会、2015 年 9 月 12 日、弘前大学（青森）

日下実沙子、宮内良広、鈴木隆則、北島正弘、島田 透、1 次元配列した金ナノ微粒子の SHG 顕微法による観察、平成 27 年度化学系学協会東北大会 化学教育研究協議会東北大会、2015 年 9 月 12 日、弘前大学（青森）

島田 透、長谷川 健、多変量解析による酸塩基指示薬の可視吸収スペクトル解析、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 29 日、日本大学（千葉）

中嶋 洋、碓 亜紀彦、石郷侑汰、津島将導、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、金ナノ粒子配列における赤外吸収増大スペクトルのシミュレーション、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日、東海大学（神奈川）

中嶋 洋、碓 亜紀彦、石郷侑汰、津島将導、熊谷遊太、島田 透、鈴木裕史、電子線リソグラフィ法を用いて作成した金ナノ粒子配列薄膜における赤外吸収増大現象、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 19 日、北海道大学（北海道）

Toru Shimada、Coherent phonon
measurements and its applications、
Joint seminars on time-resolved
molecular dynamics on surface science、
2014年7月3日、GIST (Korea)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島田 透 (SHIMADA, Toru)

弘前大学・教育学部・講師

研究者番号： 40450283