

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 21 日現在

機関番号：57403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560045

研究課題名（和文）超音波放射圧による金属ナノ粒子の周期構造化と局在表面プラズモンの励起

研究課題名（英文）Periodic arrangement of metal nanoparticles by use of radiation pressure of ultrasonic waves and the excitation of localized surface plasmons

研究代表者

松田 豊稔 (MATSUDA TOYONORI)

熊本高等専門学校・情報通信エレクトロニクス工学科・教授

研究者番号：00157322

研究成果の概要（和文）：

金属ナノ粒子の周期構造の局在表面プラズモンを調べるために、金属ナノ粒子クラスタの 2 次元周期構造による光散乱問題の多重極展開法による数値解法を導き、各粒子に励起する局在表面プラズモンの集団的励振による Collective Plasmon Resonance を数値的に確かめた。また、金属ナノ粒子を含む液体中に超音波の定在波を形成し、その放射圧により金属ナノ粒子を周期的に配置することを試みたが、まだ周期構造による回折光は確認できていない。

研究成果の概要（英文）：

To investigate localized surface plasmons excited on periodically arranged metal nanoparticles, we develop a numerical algorithm for solving the light scattering by a two-dimensional periodic array of clusters consisting of nanoparticles having arbitrary shapes, and we numerically confirm the collective surface plasmon resonance associated with the periodicity of metal nanoparticle arrays. We try to periodically arrange metal nanoparticles in a liquid by use of the radiation pressure of ultrasonic waves, but we have not yet confirmed the diffracted light by the periodic structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：応用光学・量子光工学

キーワード：ナノ金属粒子，局在表面プラズモン，多重極展開法，超音波

1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの伸展の中で、金属ナノ粒子における光散乱吸収が注目されている。粒径がナノサイズの金属粒子では、一定の条件下で局在表面プラズモンと呼ばれる共鳴モード（ウイスパリング・ギャラリー・モード）が励起され、光の局在化と電場

増強が起こる。このナノ金属粒子における局在表面プラズモンは、近接場光学、非線形光学、そしてセンシングデバイスなどへの応用が期待されている。そして、多層構造のナノ粒子、複数個の金属ナノ粒子クラスタ、金属ナノ粒子の周期構造など種々の金属ナノ粒子の構造が考案され、盛んに研究されている。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子の列（集まり）の周期的な配置における局在表面プラズモンの光学特性を調べることが目的として、次の研究を行った：(1) 金属ナノ粒子を含む液体中に超音波の定在波を形成し、その放射圧により金属ナノ粒子列を周期的に配置することを検討する；(2) 複数の金属ナノ粒子からなるクラスタによる光散乱問題を多重極展開法に基づく数値解法を導き、局在表面プラズモンの光学特性を調べる；(3) 金属ナノ粒子クラスタの2次元周期構造による光散乱問題を解析するための多重極展開法による数値解法を導く。

3. 研究の方法

(1) 超音波による金属ナノ粒子列の周期構造化の実験

図3-1に示すように、金属ナノ粒子を含む液体中に圧電素子を用いて超音波の定在波を形成すると、その放射圧により間隔Dの周期的な金属ナノ粒子の密度の粗密が形成され、一次元の周期構造を得ることができると期待される。

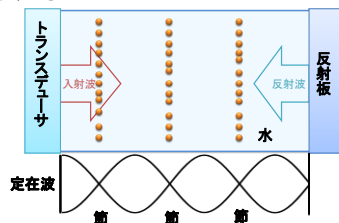


図3-1 定在波による粒子の捕捉

① 超音波放射圧によるナノ金属粒子列の周期構造形成のためのデバイス製作

通常はZnOなどの圧電薄膜を利用するところだが、高周波で高耐圧特性を得るために、本実験ではLiNbO₃圧電単結晶基板を研磨して薄層化してトランスジューサを形成することとし、図3-2のデバイスを作製する。

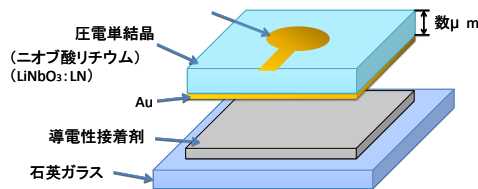


図3-2 デバイスの模式図

② 超音波放射圧によるナノ金属粒子列の周期構造形成のためのデバイス製作と測定

図3-3に示すように、デバイスにスペーサを設け、反射板とトランスジューサの間にナノ金コロイド溶液を入れた状態で超音波を

発生させ、その回折光を観測することで周期構造が形成されているかを確認する。ガラス板表面で反射される0次光を分離するために光源側と受光側に直交するように偏光板を挿入し、超音波入射によって偏波方向が変化した成分のみを観察することとする。

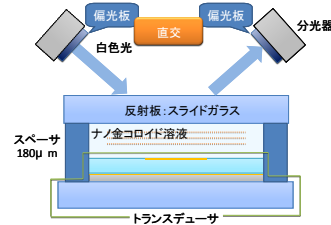


図3-3 測定方法

③ 実験結果

LiNbO₃圧電単結晶基板を研磨して薄層化してトランスジューサを形成した。インピーダンス特性からトランスジューサの動作を確認し2μm以下の厚さまで薄く研磨することで中心周波数2.1GHzのトランスジューサを得ることができることを確認した。

水中に放射した超音波によって作製される定在波によって、微小粒子を周期的に配列する実験を行った。まず、基礎実験として光学顕微鏡で観察可能な40μmのナイロン球での実験を行い、周期構造が得られていることを確認した(図3-4)。

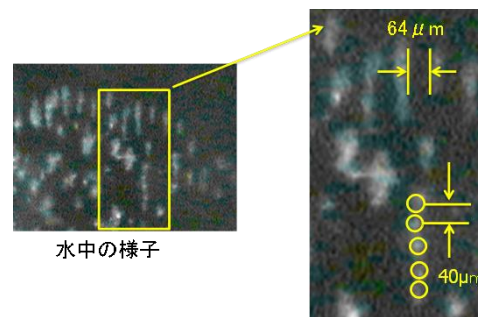


図3-4 超音波によるナイロン球の周期構造の形成

次に、図3-3のデバイスおよび測定装置を構成し、直径100nmのナノ金粒子の周期構造形成の実験を行った。実験装置を図3-5に示す。

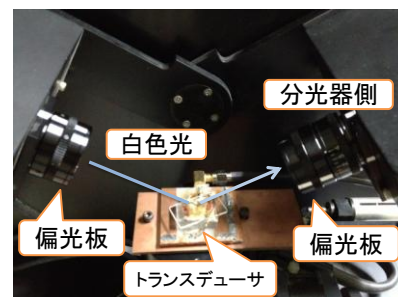


図3-5 実験装置

本実験で用いたデバイスでは、現状では約 $23\mu\text{m}$ の膜厚までのデバイスしか作製できておらず、実験では周波数 115MHz の超音波を用いている。この周波数では、金属ナノ粒子の周期構造は $6.63\mu\text{m}$ の間隔で並ぶことになるので、スペーサ $180\mu\text{m}$ の間に 27 個の格子面ができると思われる。本実験では、超音波の周波数が低いため周期の間隔が光の波長に対して広く、ブラッグ回折を観測することはできなかったが、超音波を入射したときのみ、微弱な光を観測することができた。その結果を図 3-6 に示す。これは、超音波により偏光状態が変化したことを示している。図 3-7 は、偏光板を平行にして、超音波を入射せずに測定した結果である。

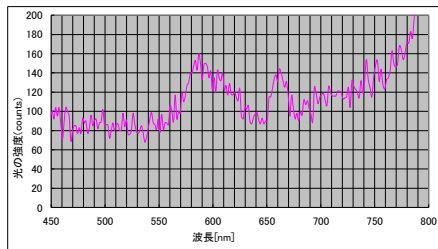


図 3-6 超音波印加時の反射光

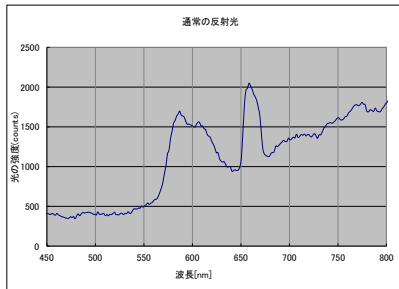


図 3-7 偏光板直交させず測定したとき
反射光強度 (超音波印加なし)

図 3-6 と図 3-7 を比較すると、光の反射強度のピークを持つ波長の強度の大小関係が逆になっている。また、別の実験で、 100nm のナノ金粒子のコロイド溶液は $520\sim 620\text{nm}$ 付近で吸収が大きくなることを確かめており、その波長付近の反射強度が超音波入射により強まったとも読み取れる。しかし、これについては、更に実験を行い検討する必要がある、この結果から結論づけることは現状ではできていない。

(2) 金属ナノ粒子クラスタによる光散乱吸収の電磁界解析

金属粒子に励起する局在表面プラズモンの特性を調べるために、本研究では多重極展開法 (Generalized Multipoles Technique) に基づく数値解法を導く。多重極展開法は、任意形状を持つナノ金属粒子が複数個または周期構造に配置された問題において、真の

解への収束が保証された近似解を与える数値解法である。

① 複数個のナノ金属粒子の散乱問題の数値解法

複数個のナノ金属粒子による光散乱問題の多重極展開法による数値解法を導く。図 3-8 は、一様な媒質中にある L 個のナノ金属粒子に、平面光 ($\mathbf{E}^{\text{in}}, \mathbf{H}^{\text{in}}$) が入射する散乱問題を示している。

多重極展開法では、散乱波を各ナノ粒子 ($l=1, 2, \dots, L$) による散乱波の和

$$\mathbf{E}_N^{\text{sc}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{l=1}^L \mathbf{E}_{iN}^{\text{sc}}(\mathbf{r}_i) \quad (1)$$

$$\mathbf{E}_{iN}^{\text{sc}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \{a_{nm}^{\ell}(N) \mathbf{m}_{nm}^{(\ell)}(k\mathbf{r}_i) + b_{nm}^{\ell}(N) \mathbf{n}_{nm}^{(\ell)}(k\mathbf{r}_i)\}$$

として、また各ナノ粒子内の透過波を

$$\mathbf{E}_{iN}^{\text{tr}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \{c_{nm}^{\ell}(N) \mathbf{m}_{nm}^{(\ell)}(k\mathbf{r}_i) + d_{nm}^{\ell}(N) \mathbf{n}_{nm}^{(\ell)}(k\mathbf{r}_i)\} \quad (2)$$

で表す。ここで、 $\mathbf{m}_{nm}^{(\ell)}$ 、 $\mathbf{n}_{nm}^{(\ell)}$ はハンケル関数から構成される、また $\mathbf{m}_{nm}^{(1)}$ 、 $\mathbf{n}_{nm}^{(1)}$ はベッセル関数で構成される球ベクトル波動関数である。近似解にある未知の展開係数 $a_{nm}^{\ell}(N)$ 、 $b_{nm}^{\ell}(N)$ 、 $c_{nm}^{\ell}(N)$ 、 $d_{nm}^{\ell}(N)$ は、散乱波及び透過波が各粒子表面上での電磁界の境界条件を最小二乗的に満足するように決定する。本研究では、この多重極展開法の数値計算のためのアルゴリズムを導き、シミュレーションを行う。

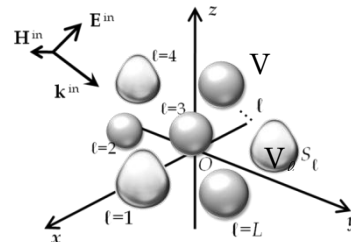


図 3-8 任意形状を持つ複数個のナノ粒子

次に、本研究で提案する数値解法により得られた数値解析の結果を示す。

(a) 金ナノ粒子の局在表面プラズモン

図 3-9 は、 $l=1$ 個の金ナノ粒子に可視光が入射したときの消光断面積 C_{ext} の波長特性を示している。金ナノ粒子は、表面形状が

$$\rho = a[1 + \delta \cos(2\pi\nu\theta)] \quad (3)$$

の回転体であり、図中の (a) は $a=30\text{nm}$ 、 $\delta=0$ で直径 60nm の球を、(b) と (c) [及び (d)] は $a=30\text{nm}$ 、 $\delta=0.2$ で ν がそれぞれ 3 と 2 の粒子である。図 3-9 で (a) 金ナノ球の場合は、 $\lambda=512\text{nm}$ で消光断面積 C_{ext} が最大となり、(b) から (d) のように球から形状がずれると C_{ext} のピーク値の変化及びピーク波長のシフトが観測される。このことは、局在表面プラズモンが粒子形状に強く依存することを示唆している。このことを実際に調べるために、各粒子のピーク波長における粒子近傍の電界分布を計算すると図 3-10 となり、これは

粒子に励起した局在表面プラズモンの電界分布を示している。次に、(a)直径 60nm のナノ金球に対して、多重極展開の第 $(n, m) = (1, \pm 1)$ 次の展開係数 $b_{1\pm 1}$ の波長特性を調べると図 3-11 となり、 C_{ext} が増大する波長において $b_{1\pm 1}$ の共振特性（つまり絶対値が最大となり位相の急な変化）が観測される。この展開係数 $b_{1\pm 1}$ の共振特性は、粒子形状が球からずれた(b)から(d)においても観測される。

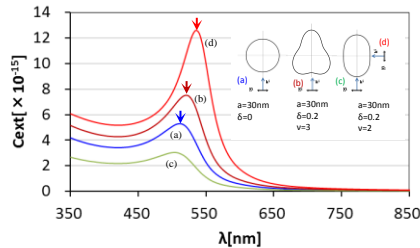


図 3-9 金ナノ粒子の消光断面積の波長特性

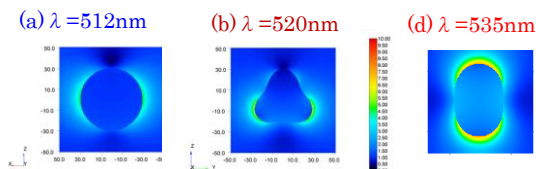


図 3-10 局在プラズモンの電界分布

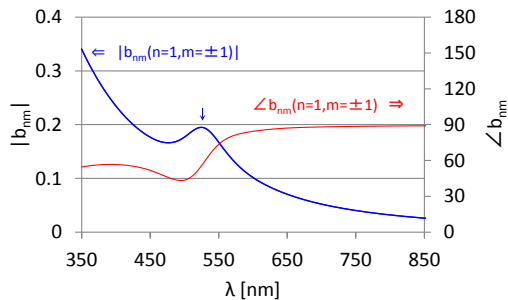


図 3-11 多重極展開の展開係数 b_{nm} の波長特性

局在表面プラズモンは、TM 型のウイスパリング・ギャラリー・モードであることが知られており、本研究においても多重極展開 $\mathbf{n}^{(4)}_{nm}$ の展開係数 $b_{1\pm 1}$ の共振として局在表面プラズモンが発生していることが示された。

② 局在表面プラズモンの相互作用の解析

ナノ金属粒子に励起する局在表面プラズモンは相互に作用することが知られている。本研究では、多重極展開法によって、各粒子に励起する局在表面プラズモンの相互作用について調べた。図 3-12 は、粒径 60nm の金ナノ球を中心距離 d だけ離して x 軸上に 2 個配置して、 z 軸の負方向から可視光を入射したときの消光効率 $Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}} / (2\pi a^2)$ を示している。図に示すように、 $d=65\text{nm}$ つまり粒子間ギャップが 5nm のとき $Q_{\text{ext}}=5$ となり、金ナノ粒子が $L=1$ 個の $Q_{\text{ext}}=1.8$ の倍以上の光散乱・

吸収が生じる。このように、粒子間ギャップをコントロールすることにより、局在表面プラズモンに基づく消光効率（消光断面積）を増大することができる。また、2 個の金ナノ粒子で d を 150nm 以上にすると Q_{ext} は、1 個の金ナノ粒子の Q_{ext} とほぼ一致する。従って、直径 60nm の金粒子では、中心間距離が 150nm 以上離れておけば、消光断面積は、単球つまり 1 個の金ナノ球として取扱うことができる。

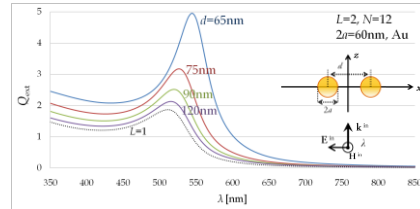


図 3-12 粒子間距離 d をパラメータとする 2 個の金ナノ球の消光効率

③ 金ナノロッドクラスターの局在表面プラズモン

図 3-13 は、ロッド状 (式 (3) で $\delta=0.2, \nu=2$) のナノ金粒子で、粒子数を $L=1, 2, 3$ のときの消光断面積 C_{ext} の波長特性を示したものである。この数値例ではナノロッドの長軸方向に偏光した光を入射し、ロッド間のギャップを 5nm としている。粒子数を増やすとピーク波長は長波長側にシフトし、消光断面積が増大する。なお、図にはピーク波長における粒子近傍での局在表面プラズモンの電界分布を示しており、ギャップ間にホットスポットと呼ばれる局在した強い電場が存在する場所が確認される。

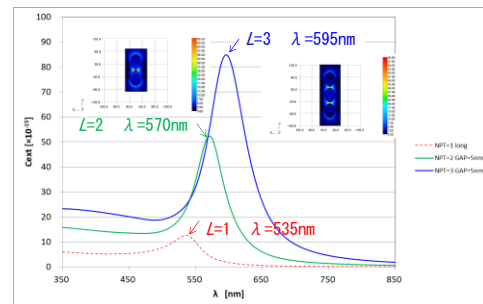


図 3-13 金ナノロッドクラスターの消光断面積の波長特性

④ 金ナノコロイド溶液の吸光度との比較

本研究で用いているシミュレーション結果の妥当性を確かめるために、金ナノコロイド溶液の吸光度の測定値 A_{bs} と多重極展開法により求めた消光断面積 C_{ext} を図 3-14 に比較して示す。実験で用いた金ナノコロイド溶液の粒子密度が正確に分からないため、吸光度の値と消光断面積の値を直接比較することはできないが、吸光度や消光断面積が増大するピーク波長において局在表面プラズモンが

励起することは確認することができる。半径が 50nm までの金ナノ粒子では消光断面積のピーク波長は吸光度のそれより若干長波長側にシフトする。また、半径が $a=75\text{nm}$ の粒子では、ピークが 2 か所に表れ、これは $\lambda=620\text{nm}$ のピークは $n=1$ 次 (dipole) 局在表面プラズモン, $\lambda=530\text{nm}$ のピークは $n=2$ (quadrupole) 局在表面プラズモンに対応している。このように、金ナノコロイド溶液の吸光度が、多重極展開によるシミュレーションにより調べられることが確かめられた。

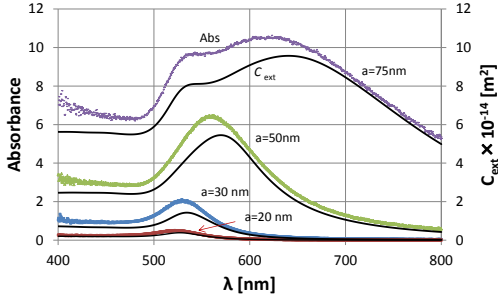


図 3-14 金ナノコロイド溶液の吸光度と 同じ粒径サイズの金ナノ球の消光断面積

(3) ナノ金属粒子クラスタの周期構造による光散乱問題の数値解法

図 3-15 に示すような x - y 面内に配置されたナノ粒子クラスタの 2 次元周期構造について考える。各セル内には L 個のナノ金属粒子があり、このセルが x 方向に間隔 D_x で、 y 方向に間隔 D_y で周期的に配置されている。

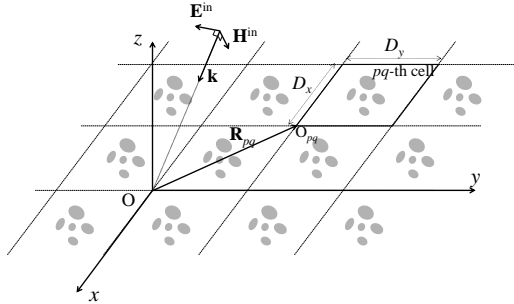


図 3-15 ナノ粒子クラスタの周期構造

この周期構造に、波数ベクトル $\mathbf{k}=[k_x, k_y, k_z]$ の平面波が入射したときの散乱問題を多重極展開法により解析する。第 (p, q) 番目のセルの l 番目の粒子からの散乱波を多重極展開して

$$\mathbf{E}_{pq,l}^{sc}(\mathbf{r}_{pq,l}) = \exp(i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{R}_{pq}) \sum_{n=1}^N \sum_{m=-n}^n \{a_{nm}^{(l)}(N) \mathbf{m}_{nm}^{(l)}(k_l, \mathbf{r}_{pq,l}) + b_{nm}^{(l)}(N) \mathbf{n}_{nm}^{(l)}(k_l, \mathbf{r}_{pq,l})\} \quad (4)$$

と表す。ここで $\mathbf{k}_{//} = k_x \mathbf{i}_x + k_y \mathbf{i}_y$ であり、式(4)の右辺の位相項 $\exp(i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{R}_{pq})$ は、散乱波が周期条件を満足するように付加されている。同様に、粒子内の透過波も多重極展開により次式で表す。

$$\mathbf{E}_{pq,l}^{tr}(\mathbf{r}_{pq,l}) = \exp(i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{R}_{pq}) \sum_{n=1}^N \sum_{m=-n}^n \{c_{nm}^{(l)}(N) \mathbf{m}_{nm}^{(l)}(k_l, \mathbf{r}_{pq,l}) + d_{nm}^{(l)}(N) \mathbf{n}_{nm}^{(l)}(k_l, \mathbf{r}_{pq,l})\} \quad (5)$$

ナノ粒子クラスタの周期構造の場合は、一つのセル内の L 個の粒子の表面において電磁界の境界条件が満足されるように、展開係数 $a_{nm}^{(l)}(N)$, $b_{nm}^{(l)}(N)$, $c_{nm}^{(l)}(N)$, $d_{nm}^{(l)}(N)$ を決定すれば良い。本研究では、この境界条件を最小二乗的に満足するように決定すればよい。しかし、周期構造の問題では、散乱波を求める時に、無限個の粒子からの散乱和を計算する必要がある。そこで、本研究ではこの無限個の散乱波の和を

$$\mathbf{E}_{l'}^{sc}(\mathbf{r}_{00,l'}) = \mathbf{E}_{00}^{sc}(\mathbf{r}_{00,l'}) + \bar{\mathbf{E}}_{l'}^{sc}(\mathbf{r}_{00,l'}) \quad (6)$$

$$\bar{\mathbf{E}}_{l'}^{sc}(\mathbf{r}_{00,l'}) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=-n}^n \{A_{nm}^{l'} \mathbf{m}_{nm}^{(l)}(k_{00,l'}) + B_{nm}^{l'} \mathbf{n}_{nm}^{(l)}(k_{00,l'})\}$$

と変形する。ここで、 $A_{nm}^{l'}$ と $B_{nm}^{l'}$ は、

$$A_{nm}^{l'} = \sum_{n'=1}^N \sum_{m'=-n'}^{n'} \{Q_{nm,n'm'}^{l'a} a_{n'm'}^{l'}(N) + Q_{nm,n'm'}^{l'b} b_{n'm'}^{l'}(N)\}, \quad (7)$$

$$B_{nm}^{l'} = \sum_{n'=1}^N \sum_{m'=-n'}^{n'} \{Q_{nm,n'm'}^{l'a} a_{n'm'}^{l'}(N) + Q_{nm,n'm'}^{l'b} b_{n'm'}^{l'}(N)\}$$

と定義され、その係数は lattice sums により計算される。

金ナノ粒子クラスタからなる周期構造による光散乱問題の多重極展開法による数値解析の結果を示す。図 3-16 は、半径が $a=30\text{nm}$ の 2 個の金ナノ球をギャップ間隔 20nm だけ離して y 軸方向に配置し、この金ナノ粒子クラスタを x 軸と y 軸方向に周期 $D_x=D_y=600\text{nm}$ で配置した 2 次元周期構造の吸光度である。図中の破線は、半径 30nm の金粒子 1 個が周期的に配置されたときの吸光度であり、 $\lambda=600\text{nm}$ 付近で急激に増大する。この現象は Collective Plasmon Resonance と呼ばれ、急峻な共振特性を持ち、ナノ粒子の形状やそれを含む媒質に強く依存することが知られている。多重極展開法のシミュレーションにより金ナノ粒子の周期構造において CPR の出現を確認される。そして、図 3-16 に示す 2 個の金粒子周期構造では、入射光の偏光により CPR を起こす波長及び共振の鋭さが変化することが示される。

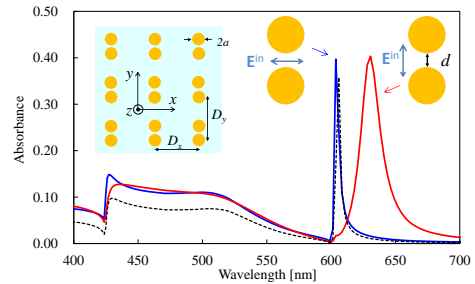


図 3-16 ナノ粒子クラスタの周期構造の吸光度の波長特性

4. 研究成果

本研究では、金属ナノ粒子の集まりを周期的に配置した構造における局在表面プラズモンの振舞いと機能性を調べる研究を行い、下記の成果が得られた：

(1) 金属ナノ粒子を含む液体中に超音波の定在波を形成し、その放射圧により金属ナノ粒子列を周期的に配置するために、超音波トランスジューサを製作し、周期構造の実現を試みた。ナノ金コロイド溶液を用いて測定を行った結果、ナノ金コロイド溶液に超音波を印加すると、入射光の偏光状態を変化させる特性が得られた。しかし、現段階ではナノ金粒子の周期構造による効果であるのか、その他の要因であるかの判断ができていない。今後、本来の目的の1~2GHzの周波数の超音波トランスジューサを用いたデバイスを実現させ測定する予定である。

(2) 金属ナノ粒子クラスタによる光散乱問題の多重極展開法に基づく数値解法を導いた。本研究では、多重極展開法における境界条件の整合に最小二乗法を導入することで、複数個でまた任意形状のナノ粒子の解析が可能となった。また、局在表面プラズモンは、多重極展開の共振モード（ウイスパリング・ギャラリー・モード）であり、局在表面プラズモンの特性解析に有効である。

(3) 金属ナノ粒子クラスタの2次元周期構造による光散乱吸収を解析するための多重極展開法による数値解法を導いた。金属ナノ粒子クラスタを周期構造にすると、各粒子に励起する局在表面プラズモンの集団的励振に基づく Collective Plasmon Resonance が発生する。本研究の多重極展開法による数値解析においてもCPRの出現を確認することができた。CPRは、その急峻な共振特性からセンサデバイスなどへの応用が期待されているが、その発生メカニズムなど詳細な特性についてはまだ解明されていない部分も多い。これから、本研究で導いた多重極展開法を用いてCPRの特性解析及び工学的応用のための基礎的データを収集していく予定である。

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2件)

- ① 松田豊稔, 小田川裕之, 川野光則：“任意形状を持つナノ金属粒子クラスタにおける局在プラズモンの数値解析,” 電子情報通信学会技術研究報告 (OCS2012-48), 査読無, vol.112, No. 258, pp. 41-46 (2012-10).
- ② 松田豊稔, 小田川裕之, 歌丸集, 川野光則：“複数のナノ金属粒子による光散乱の数値解析,” 電子情報通信学会技術研究報告

(OCS2011-90-48), 査読無, vol.111, No. 265, pp. 187-192 (2011-10).

[学会発表] (計10件)

- ① T. Matsuda, H. Odagwa, M. Kawano：“Numerical analysis of light scattering from two dimensional periodic arrays of nanoparticles clusters,” The Papers of Technical Meeting on Electro-magnetic Theory, IEE Japan, EMT-13-063 (2013-6).
- ② 川野光則, 松田豊稔, 小田川裕之：“ナノ粒子クラスタの周期構造による光散乱の数値解析,” 2013 電子情報通信学会総合全国大会 C-1-9(平成25年3月岐阜大学).
- ③ T. Matsuda, H. Odagwa, M. Kawano：“Numerical analysis of absorption and scattering of light by a cluster of nano-sized gold particles,” The Papers of Technical Meeting on Electro-Magnetic Theory, IEE Japan, EMT-12-074 (2012-5).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 豊稔 (MATSUDA TOYONORI)

熊本高等専門学校・情報通信エレクトロニクス工学科・教授

研究者番号：00157322

(2) 研究分担者

小田川 裕之 (ODAGAWA HIROYUKI)

熊本高等専門学校・PBL 総合教育センター・教授

研究者番号：00250845

(3) 連携研究者

無し ()

研究者番号：