

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	非球形光機能性ナノ粒子アレイの光学特性
Title(English)	
著者(和文)	田中大輔
Author(English)	Daisuke Tanaka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8801号, 授与年月日:2012年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:梶川 浩太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8801号, Conferred date:2012/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 非球形光機能性ナノ粒子アレイの光学特性

東京工業大学 大学院 総合理工学研究科  
物理電子システム創造専攻 梶川研究室

田中 大輔

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 金属ナノ粒子.....	1
1.2 非金属ナノ粒子.....	1
1.3 非球形ナノ粒子の理論計算.....	2
1.4 研究目的と論文構成.....	5
第2章 非球状金ナノ粒子の解析的理論計算と形状評価.....	11
2.1 緒言.....	11
2.2 目的.....	12
2.3 理論.....	12
2.2 実験.....	18
2.2.1 ドライブプロセス法による金ナノ粒子アレイ基板の作製.....	18
2.2.2 ウェットプロセス法による金ナノ粒子アレイ基板の作製.....	18
2.2.3 透過吸収分光測定.....	19
2.3 結果と考察.....	20
2.4 まとめ.....	25
第3章 非線形光学応答による非球状金ナノ粒子の形状角度.....	27
3.1 緒言.....	27
3.2 目的.....	27
3.3 理論.....	27
3.3.1 光第2高調波発生(SHG: Second harmonic Generation).....	27
3.3.2 ナノ粒子表面に形成された色素分子からの SHG.....	28
3.4 実験.....	33
3.4.1 ヘミシアニン自己組織化単分子膜.....	33
3.4.2 SHG 測定.....	33
3.5 結果と考察.....	34
3.6 まとめ.....	37
参考文献.....	38
第4章 ポリジアセチレンナノ粒子薄膜の光・電子重合による位置選択的固定化.....	39
4.1 緒言.....	39
4.2 目的.....	39
4.3 ポリジアセチレン.....	39
4.2 実験.....	41
4.2.1 Poly-DCHD ナノ粒子の作製法.....	41
4.2.2 試料の作製手順.....	41

4.2.3	poly-DCHD ナノ粒子薄膜の位置選択的固定化 .....	42
4.3	結果と考察 .....	43
4.3.1	PDA ナノ粒子サブモノレイヤーの作製と分光測定・SEM 像観察 .....	43
4.3.2	紫外線照射による PDA ナノ粒子薄膜の位置選択的固定 .....	44
4.3.3	電子線照射による PDA ナノ粒子薄膜の位置選択的固定 .....	45
4.5	まとめ .....	47
第 5 章	ポリジアセチレンナノ粒子の電気光学特性 .....	50
5.1	緒言 .....	50
5.2	目的 .....	50
5.3	電気光学効果 .....	51
5.4	理論計算 .....	52
5.4.1	解析モデルと有効媒質近似 .....	52
5.4.2	各解析モデルにおける解析式と非線形光学特性への展開 .....	53
5.5	実験 .....	54
5.5.1	作製基板の構造評価 .....	54
5.5.2	SPR による電気光学効果測定 .....	54
5.5.3	SHG 測定 .....	56
5.6	結果と考察 .....	56
5.6.1	構造評価 .....	56
5.6.2	吸収スペクトル .....	57
5.6.3	SPR 測定・電気光学効果測定 .....	58
5.7	まとめ .....	66
第 6 章	結論 .....	69
	謝辞 .....	71
	発表論文 .....	72
	学会・研究会等への発表 .....	72

## 第1章 序論

### 1.1 金属ナノ粒子

近年、金属ナノ粒子の電子と光波との共鳴現象である局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)に関する研究が盛んに行われている[1-6]。LSP共鳴条件は、ナノ粒子の周辺媒質の屈折率変化に対して敏感であるためバイオセンサ等への応用が期待され、一部で実用化されている。また、共鳴時には強い光電場の増強効果が起こることから、非線形光学効果や蛍光分光、表面増強ラマン分光などの効果増強に利用されている[7-13]。さらに、光波長に比べて十分狭い領域であるナノ粒子内への光閉じ込め効果も特徴の一つでありここ数年で、この光閉じ込め効果を利用したナノレーザやスパーザー(SPASER: Surface Plasmon Amplified Emission Radiation)に関する多数の研究報告がある[14-18]。おもにこれら金属ナノ粒子のLSPRを利用した研究は、粒子形状が球形の場合についてである。しかし、合成技術の発展に伴い、球形でない金属ナノ構造の作製が容易になってきており、今後、非球形ナノ粒子の基礎・応用研究が今以上にさかんに行われることが考えられる。その要因の一つに、非球状金属ナノ粒子特有の光学特性があげられる。球形ナノ粒子はその対称性から線形光学応答には偏光依存性やサイズによる光学応答の違いなどはあまり見られない。しかし、対称性の保たれていないプリズム型やロッド型の金属ナノ粒子にはそれらの影響による顕著な光学特性の違いが見られ、同時にそれに伴うLSP共鳴時の増強電場や条件の敏感さも変化する[19-24]。そのため、非球状ナノ粒子の光学特性を有効に活用することで、これまで以上にプラズモニクスや光ナノ分野の発展が期待できる。

### 1.2 非金属ナノ粒子

1.1章では主にプラズモニック特性を持つ金属ナノ粒子について述べたが、ここでは、プラズモニック特性が得られない非金属のナノ粒子について述べる。非金属ナノ粒子には金属とは異なる魅力的な特性をもつ材料が数多く存在する。代表的な光機能性無機材料であるカドミウム化合物、および光機能性有機材料である高分子材料のポリジアセチレンについて述べる。

カドミウムセレン(CdSe)やカドミウムテルル(CdTe)は古くから半導体材料や非線形光

学材料として広く研究が行われ、実用化される多くの光学機器やデバイスに用いられてきた、近年、大きさが1~100nmのカドミウム化合物のナノ粒子に関する研究が盛んに行われてきている。ナノ粒子はテトラポット[25, 26]やナノロッド[27]、ナノ球[28]などさまざまな形状のコロイド溶液が合成可能である。量子サイズ効果により粒子サイズによって吸収や蛍光などの線形光学特性が大きさに依存して変化する材料であることが報告され[29-32]、得られるスペクトルの強度や単色性、安定性の高い材料である。また、線形光学特性だけでなく非線形光学特性においても大きな2次の非線形感受率[33-35]を持っている。そのため、バイオセンサやディスプレイ、太陽電池や非線形光学デバイスなど幅広い分野で応用が期待されている。しかし、カドミウム化合物は有毒材料であるため、表面処理が必要となる。また、デバイス応用された場合には廃棄・処理についての取り扱いが非常に面倒である。カドミウム化合物の有毒性に関して、その原因や毒性について未だに議論される問題となっており、魅力的な光学特性を持つ一方で、必ずしも扱いやすい材料とは言えない。

有機系高分子材料であるポリジアセチレン(PDA: Polydiacetylene)は大きな非線形感受率[36-38]やフェムト秒レベル[39, 40]での光応答速度を持っており、再枕法[41, 42]によりナノ粒子とすることで光透過性が向上することから、PDAナノ粒子は光ナノスイッチングデバイスとして有用な材料となる。また、PDAベシクルなどは化学吸着や熱により相転移を起こすことが報告されており[43-45]、バイオセンサなどへの応用に関する研究が行われている。PDAは、トポケミカルに重合をする材料であり、モノマー結晶と同サイズ・同形状のポリマー結晶を得ることができる稀な高分子材料である。高分子材料では、3次の非線形感受率を持つ材料として最初に注目された材料であるが、加工性に問題がある。

### 1.3 非球形ナノ粒子の理論計算

非球形ナノ粒子となる例として金属薄膜を熱処理[46-49]やレーザー照射[50, 51]することによって作製される部分球の金属ナノ粒子がある。これまで、部分球状金属ナノ粒子の光学特性を解析的手法に基づき理論計算が行われる場合には、形状を回転楕円体とし仮定されてきた[52-54]。

一般にナノ粒子のコロイド溶液を合成すると、作製されるナノ粒子の形状は球形かそれに類似した回転楕円体などの形状となる。これは、合成されるナノ粒子の形状がエネ

ルギー的に低い状態で安定となるためである。しかし近年の合成技術の向上に伴い、非球形ナノ粒子のコロイド溶液も作製可能となってきており、多くの研究報告がある。例えば、プラズモニック特性が表れる金属ナノ粒子に着目してみると一般的に合成される球形のナノスフィアのみでなく、ナノプリズム[19-21]やナノロッド[22-24]、ナノキューブ[55, 56]などについての報告があり、また同時にこれら非球状金属ナノ粒子は、球状の金属ナノ粒子では得られない光学特性を示すことも報告されている。ナノ粒子のサイズが光の波長に比べて十分に小さい場合には、光電場によって誘起される真空中のナノ粒子の分極は静電近似下では以下の式で表される[57]。

$$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{NP}} - \epsilon_a}{L(\epsilon_{\text{NP}} - \epsilon_a) + \epsilon_a}$$

ここで $\epsilon_{\text{NP}}$ 、 $\epsilon_a$ はそれぞれナノ粒子、周辺媒質の誘電率である。 $L$ はナノ粒子の形状によって決まるパラメータであり、反電場係数と呼ばれる。球や回転楕円体などの場合にはこの反電場係数は解析的に求めることができ、球の場合には $L=1/3$ である。しかし、対称性の悪い形状の場合には、反電場係数を解析的に求めることはできない。この式より、ナノ粒子の形状が球の場合には、誘電率の実部が可視光領域で負となり、また大きな波長分散を持っている金属において、ある特定波長で分極率が極端に大きくなることが考えられる。真空中の金ナノ粒子の場合、510nm付近に共鳴波長が存在する。誘電体の場合、可視光領域での誘電率の実部は常に正であり、波長分散の有無に関わらず共鳴現象は見られない。

近年の CPU 処理速度の向上に伴い、これまで高い計算能力を必要としスーパーコンピュータ等でなければ有用な理論計算結果を得ることが難しかった時間領域差分(FDTD : Finite Difference Time-Domain)法や離散双極子近似(DDA: Discrete Dipole Approximation)などによる数値計算が一般的な PC でも可能となり、ナノ構造の理論計算に広く利用されている。

FDTD 法は、1996年に Yee によって提案された電磁場の数値計算手法である[58]。マクスウェル方程式であるアンペールの法則とファラデーの法則を用いることにより、電場か磁場の一方の領域微分から得られた値を次のセルで利用し、またそこで他方の領域微分を行っていくという作業を繰り返すことにより入射光に対しての、試料の反射や屈折・吸収や散乱などの光学応答について計算する手法である。この手法では計算誤差がそのまま次のセルでの計算にまで持ちこされてしまうという問題があるが、モデリング

に依存しない、光学特性の時間応答を求めることができる、プログラミングが容易であるなどの特徴を持っている。

DDA は分子の集合体について、それが光波長に比べて十分小さく、構造の場所による遅延効果などを考慮する必要のない場合における光学応答の理論計算手法として 1964 年に DeVoe が提案[59]しその後、Purcell と Pennypacker によって遅延効果までを含んだ計算法に展開されている[60]。ナノ構造でも利用されるようになった数値計算手法であり、現在では主に局在プラズモン共鳴による散乱や吸収の理論計算によく用いられる[61, 62]。

DDA は対象となるナノ構造がさらに小さな微小球の集合から構成されていると仮定して計算を行い、入射光による電場により各微小球を双極子を持つ過程での計算を行う。ある位置における実効的な局所電場は、入射光電場と各微粒子の双極子による電場の総和として扱い、遅延の効果を取り入れたナノ構造の光学応答について理論計算を行う手法である。構成している微小球がナノ構造に比べて十分に小さいことが必要となるが、小さくしすぎると膨大な計算を行うことが必要となり時間がかかってしまうため、計算条件の最適化が必要となる。DDA は測定データの解析として利用するだけでなく、所望の局在プラズモン共鳴波長をもつナノ構造を得る方法としても有用である。

田丸らは、Mie 理論による解析的計算法による計算結果と FDTD 法による計算結果を実験結果と比較することで、FDTD 法による計算結果が測定値とよく一致するために必要な条件パラメータの算出法についての提案している[63]。実験としては、ナノロッドやナノプリズムに近い形状の金属ナノ粒子を合成し、各粒子について散乱スペクトルとを測定し、Mie 理論から得られたスペクトル、FDTD により得られたスペクトルのピーク波長、Q 値について考察している。結果として、FDTD による計算結果は、ナノ粒子半径の  $1/10$  以下にセルの大きさを区切ることが必要であり、 $1/20$  に区切ると双極子近似による値とは一致することが述べられている。但し、多重極の項による影響までを含んだ場合には、FDTD 法により解析での一致は難しいと結論づけている。またナノ粒子サイズが波長に比べて十分小さい場合に、Rayleigh 近似の下で、FDTD 法により得られたパラメータを利用することで、非球形ナノ粒子の散乱・吸収スペクトルの測定結果とよく一致する計算式の導出が可能であるとも述べている[64]。

Yurkin らは金属ナノ構造の理論数値計算によく利用される DDA と FDTD による計算結果や条件について比較・検討している[65, 66]。

いずれの数値的理論計算においても形状や条件による誤差や計算量の点では、解析的手法の方が優れており、また、非線形光学応答の理論計算への展開等の自由度も解析的手法の方が高い。但し、ナノ粒子の形状や粒子間距離、大きさの分布までを考慮した解析モデルに相当する計算手法の構築や複雑な解析コードが必要となる。

## 1.4 研究目的と論文構成

本論文では、解析的手法により理論計算がまだまだ未発達な非球形状の光機能性ナノ粒子の線形・非線形光学応答の解析的理論計算手法の提案、および測定結果に基づく光学特性の評価と解析手法の妥当性について考察し、球形ナノ材料の場合との光学的取り扱いの違いについて比較することを目的とする。特に非球形ナノ粒子の非線形光学特性については数値計算法がまだまだ確立しておらず、解析的手法による理論計算の妥当性や可能性が示されれば、光学特性の理論シミュレーションやデバイス設計において非常に有用となる。

論文の構成は、第2章で島状構造薄膜を熱処理することで作製できる対称性の悪い非球状金属ナノ粒子の光学応答について、理論計算手法と結果を示し、分光学的なナノ粒子の形状評価手法について述べる。理論計算は、準静電近似のもとでの多重極展開により行い、そこから導いたナノ粒子の形状と吸収ピーク波長の関係を示す。また、実験から得られる吸収ピーク波長を理論計算結果と比較することで形状評価が可能であることを示す。さらに、断面透過電子顕微鏡像と比較することで多重極展開による理論計算結果の妥当性について考察する。第3章では、非球状金ナノ粒子表面に形成した色素分子膜の被覆角度について、2次の非線形光学応答である光第2高調波発生による評価手法を示し、測定結果と理論計算から見積もった被覆角度と形状の関係について示す。理論計算は、第2章で妥当性を示した静電近似下の多重極展開により求めた分極係数から、ナノ粒子表面の各点におけるポテンシャルを計算し、結果を積算することでナノ粒子表面の分子膜の被覆状態によるSH光強度比を求めた。実験は、ナノ粒子表面に大きな2次の非線形感受率をもつヘミシアニン単分子膜を形成させた試料を作製し、そこから発生するSH光の偏光強度比の測定を行った。第4章では、再枕法により作製されたジアセチレン(DA: Diacetylene)および、ポリジアセチレン(PDA: Polydiacetylene)ナノ粒子のコロイド溶液を用いた基板表面へのサブモノレイヤーの作製法、DAナノ粒子薄膜の光・電子線重合によるPDAナノ粒子薄膜の位置選択的固定化手法の提案・実験による確認、

および今後の課題について述べる。自己組織化単分子膜を基板上に修飾させたことによるナノ粒子の吸着状態について反射吸収分光測定および走査電子顕微鏡像観察により調査した。また、紫外線・電子線照射により基板上の任意の領域のみを重合させた後、DAのみが溶解であるアセトンでリンスすることで基板上に PDA ナノ粒子薄膜が固定化できること、リンス後もポリマーとなったナノ粒子のみが分子膜によって固定され続けることがわかった。第 5 章では、再枕法により作製した非球形の PDA ナノ粒子について、吸収ピーク付近のそれぞれ異なる波長の光源を用い、多波長での電気光学特性測定、および非線形感受率の算出方法について述べる。電気光学効果は表面プラズモン共鳴特性を利用することで高感度測定を行った。形状が非球形の場合、球形の場合とは異なる解析モデルをたてることが必要であり、一般的に利用される Maxwell Garnet の有効媒質近似とは異なる 2 つのモデル(PC モデル, Bruggeman の有効媒質近似モデル)を採用し、さらにそのモデルを非線形光学にまで展開した解析法を示す。これらの実験結果・解析手法により PDA ナノ粒子の 2 次, 3 次非線形感受率を見積もり、また、これまでに報告のない 1 次の電気光学効果の起源についての考察を述べる。以上の結果を踏まえ、第 6 章で本研究の結論をまとめる。

## 参考文献

- [1] C. F. Bohren, and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley NewYork (1983)
- [2] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668
- [3] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424** (2003) 824
- [4] S. Abe, and K. Kajikawa, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 035416
- [5] S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, *Nature Photon.* **1** (2007) 641
- [6] M. A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 283001
- [7] W. -H. Park, and Z. H. Kim, *Nano Lett.* **10** (2010) 4040
- [8] J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **298** (2001) 1
- [9] T. V. -Dinh, H. -N. Wang and J. Scaffidi, *J. Biophoton.* **3** (2010) 89
- [10] K. Tsuboi, S. Abe, S. Fukuba, M. Shimojo, M. Tanaka, K. Furuya, K. Fujita, and K. Kotaro, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 174703
- [11] T. Yamaguchi, H. Okawa, K. Hashimoto, and K. Kajikawa, *Langmuir* **26** (2010) 14543
- [12] J. Zhu, *Mater. Lett.* **59** (2005) 1413
- [13] P. P. Pompa, L. Martiradonna, A. Della Torre, F. Della Sala, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani, and R. Rinaldi, *Nature Nanotech.* **1** (2006) 126
- [14] D. J. Bergman, and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 027402
- [15] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007)
- [16] D. E. Chang, A. S. Sorensen, E. A. Demler, and M. D. Lukin, *Nature Phys.* **3** (2007) 807
- [17] M. I. Stockman, *Nature Photo.* **2** (2008) 327
- [18] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, *Nature* **460** (2009) 1110
- [19] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5312
- [20] A. K. Singh, D. Senapati, A. Neely, G. Kolawole, C. J. Hawker, and P. C. Ray, *Chem. Phys. Lett.* **49** (2009) 94
- [21] J. Zhang, S. Li, J. Wu, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 7787
- [22] K. S. Tapan, and J. M. Catherine, *Langmuir* **20** (2004) 6414

- [23] K. G. Thomas, S. Barazzouk, B. I. Ipe, S. T. Shibu Joseph, and Prashant V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004)13066
- [24] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy, and A. V. Zayats, *Nature Mater.* **8** (2009) 867
- [25] L. Manna, D.J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, *Nature Mater.* **2** (2003) 382
- [26] Y. Yin, and A. P. Alivisatos, *Nature* **437** (2005) 664
- [27] W.U. Huynh, X. Peng, and A.P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **11** (1999) 923
- [28] N. C. Greenham, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17628
- [29] M. Bawendi, M.L. Steigerwald, and L.E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990) 477
- [30] L. Li, J. Hu, W. Yang, and A.P. Alivisatos, *Nano Lett.* **1** (2001) 349.13
- [31] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2854
- [32] D. J. Milliron, I. Gur, and A. P. Alivisatos, *MRS BULLETIN* **30** (2005) 41
- [33] G. D. Boyd, E. Buehler, and F. G. Storz, *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971) 301
- [34] JaeTae Seo, S. Ma, K. Lee, P. Muhoro, B. Tabibi, W. Yu, S. S. Jung, and R. Hyun
- [35] T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, and A. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **117** (1992) 603
- [36] F. Kajzar, and J. Messier: in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, ed. D. S. Chemla, and J. Zyss (Academic Press, New York, 1987) **2**, 57.
- [37] T. Manaka, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and. A. Fukuda, *Synth. Met.* **84** (1997) 963
- [38] R. Quintero-Torres, and M. Thakur, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 401
- [39] S. Molyneux, H. Matsuda, A. K. Kar, B. S. Wherret, S. Okada, and H. Nakanishi, *Nonlinear Opt.* **4** (1993) 299
- [40] H. Nakanishi, and H. Kasai, *Photonic and Optoelectronics Polymers*, Chapter 13 (1997) 183
- [41] H. Nakanishi, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1132
- [42] V. Dentan, Y. Levy, M. Dumont, P. Robin, and E. Chanstaing, *Opt. Comm.* **169** (1989) 379
- [43] G. Ma, and Q. Cheng, *Langmuir*, **21** (2005) 6123

- [44] S. Okada, S. Peng, W. Spevak, and D. Charych, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 229
- [45] H. Tanaka, M. A. Gomez, A. E. Tonelli, and M. Thakur, *Macromolecules* **22** (1989) 1208
- [46] M. Harsdorff, *Thin Solid Films* **90** (1982) 1
- [47] G. Gupta, D. Tanaka, Y. Ito, D. Shibata, M. Shimojo, K. Furuya, K. Mitsui, and K. Kajikawa, *Nanotechnology* **20** (2009) 025703
- [48] F. Meriaudeau, T. R. Downey, A. Passian, A. Wig, and T. L. Farrell *Apply. Phys.* **37** (1997) 8030
- [49] T. Yamaguchi, S. Yishida, and A. Kinbara, *J. Opt. Soc. Am.*, **64** (1974) 1563
- [50] Y. Kojima, and T. Kato, *Nanotechnology* **19** (2008) 255605
- [51] C.-Y. Chen, J.-Y. Wang, F.-J. Tsai, Y.-C. Lu, Y.-W. Kiang, and C. C. Yang, *Opt. Express*, **17** (2009) 14186
- [52] S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack, and T. L. Rerrell, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2926
- [53] R. J. Warmack, and S. L. Humphrey, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2246
- [54] R. Chauvaux, and A. Meessen, *Thin Solid Film* **62** (1979) 125
- [55] J. Zhang, M. R. Langille, M. L. Personick, K. Zhang, S. Li, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14012
- [56] Y. Sun, and C. An, *Front. Mater. Sci.* **5** (2011) 1
- [57] 岡本隆之・梶川浩太郎 プラズモニクス -基礎と応用 (講談社)
- [58] P. Yang, and K. N. Liou, "Finite difference time domain method for light scattering by nonspherical and inhomogeneous particles," in *Light Scattering by Nonspherical Particles, Theory, Measurements, and Applications*, M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis, eds. (Academic Press, New York, 2000), pp. 173-221
- [59] H. DeVoe, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 393
- [60] E. M. Purcell, and C. R. Pennypacker, *Astrophys. J.* **186** (1973) 705
- [61] M. A. Yurkin, and A. G. Hoekstra, *J. Quant. Spectro. Radiat. Trans.* **106** (2007) 558
- [62] S. B. Singham, and G. C. Salzman, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 2658
- [63] 田丸 博晴 “金属微小構造におけるプラズマ共鳴を記述する有限差分時間領域法の開発”, 博士論文 (2005) 東京大学
- [64] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, and K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4625

- [65] M. A. Yurkin, A. G. Hoekstra, R. Scott Brock, and J. Q. Lu, *Opt. Express* **26** (2007) 17902
- [66] M. A. Yurkin, A. G. Hoekstra, R. Scott Brock, and J. Q. Lu, *Tenth International Conference on Light Scattering by Non-spherical Particles, Proceedings*, 249

## 第 2 章 非球状金ナノ粒子の解析的理論計算と形状評価

### 2.1 緒言

金属ナノ粒子中の電子と特定波長の光波とが共鳴する現象は、局在プラズモン共鳴(LPR: Localized Plasmon Resonance)と呼ばれ、その共鳴条件はナノ粒子の形状やサイズ、周辺媒質の屈折率に依存する[1-4]。

ボトムアップ方式による金属ナノ粒子の作製方法は大きく分けて 2 つある。1 つは塩化金酸をクエン酸もしくはタンニン酸で還元合成することで作製した金ナノ粒子のコロイド溶液を用いて、基板等の表面に堆積させるウェットプロセス法[5-7]であり、もう 1 つはドライプロセス法[8-10]である。質量膜厚が 10nm 以下の金属蒸着膜は、連続的で一様な膜ではなく、島状構造薄膜となることが知られている。その島状構造薄膜を高温で熱処理することで、金属の熱運動による凝集効果を利用し、基板上に金属ナノ粒子を作製する手法をドライプロセス法と呼ぶ。他に、基板上に作製された金属薄膜にレーザー照射することにより、金属ナノ粒子を基板上に作製したという報告もある[11,12]。

金属ナノ粒子を利用したバイオセンサにおいて、ナノ粒子の形状は測定感度に直接関わってくる重要なパラメータである。また、センサ設計においても同様に、形状について考慮することが必要となってくる。これまでドライプロセス法により作製された金属ナノ粒子の形状は、回転楕円体と仮定して理論計算[13-15]が行われてきた。これは、ナノ粒子の形状が対称性の悪い場合には、解析的な理論計算式や形状因子パラメータが一意的に決まらず、理論式の中に組み込むことが非常に複雑で困難となるためである。しかし、表面エネルギーの点から、ドライプロセス法により作製されるナノ粒子の形状は回転楕円体とはならず、図 2.1 に示すような半球や球、それに類似した部分球やキャップ状になることが考えられる。実際に我々の研究グループの Gupta らは作製された金ナノ粒子の形状について断面 TEM 像の撮影に成功し、形状が部分球となることを報告している[16]。図 2.2 に熱処理前後の厚さ数 nm の金薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)像、および熱処理により形成されたナノ粒子の断面透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)像を示す。

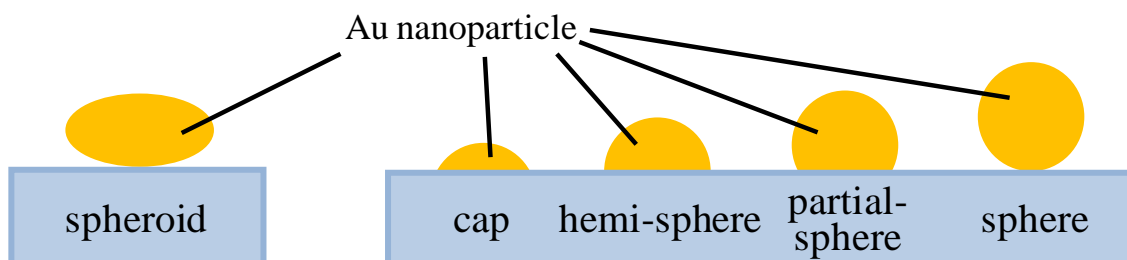


図 2.1 金ナノ粒子の形状

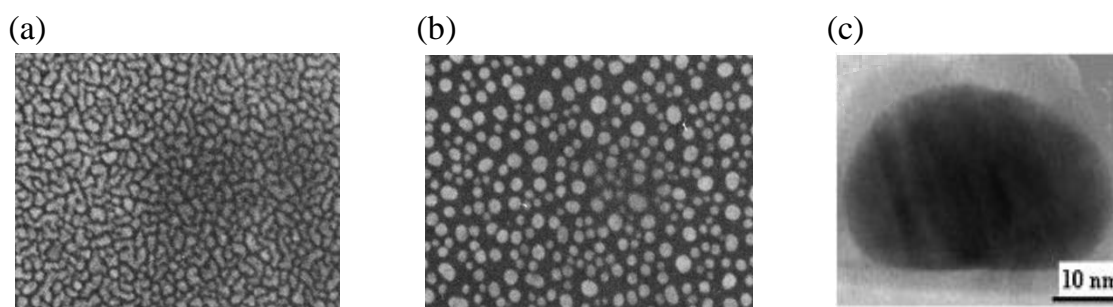


図 2.2 (a)島状構造の金薄膜の SEM 像, (b)ドライプロセスにより作製された金ナノ粒子アレイの SEM 像と(c)断面 TEM 像

## 2.2 目的

本研究では、ドライプロセス法により作製された対称性の悪い非球状の金ナノ粒子について、静電近似下での多重極展開による解析的理論計算から得られたナノ粒子の形状に依存した吸収ピーク波長と作製ナノ粒子の吸収スペクトル測定から得られたピーク波長とを比較することで、作製ナノ粒子の平均的な形状についての分光学的評価を提案し、理論解析の妥当性について考察することを目的とする。

## 2.3 理論

局在プラズモン共鳴(LPR)とは、金属ナノ粒子中に存在する自由電子と特定波長光の共鳴現象である。金属ナノ粒子の粒径が光の波長に比べて十分小さい場合、誘起される分極の遅延成分を無視できるようになり、静電近似が成り立つ。その結果、光入射により金ナノ微粒子に誘起される分極を計算することができる。

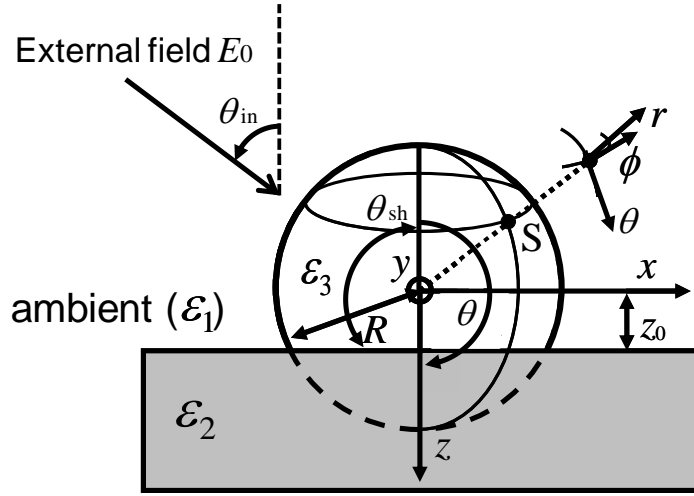


図 2.3. 分極係数計算のモデルと各パラメータ

今、基板上的のナノ粒子に光が入射することにより角度  $\theta_0 (= \theta_{\text{in}} + 90^\circ)$  で電場が印加された場合のナノ粒子の周辺媒質における、電場強度  $E_0$  と粒子半径  $R$  で規格化したポテンシャル  $\psi_1$  は、

$$\psi_1 = r \cos \theta \cos \theta_0 + r \sin \theta \sin \theta_0 \cos \phi + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_{1j} P_j^0(\cos \theta) + B_{1j} P_j^1(\cos \theta) \cos \phi}{r^{j+1}} + \overline{A}_{1j} V_j^0(r, \cos \theta) + \overline{B}_{1j} V_j^1(r, \cos \theta) \cos \phi \right\} \quad (2.1)$$

で与えられる。  $A_{1j}$ ,  $\overline{A}_{1j}$  は基板に対して垂直方向、  $B_{1j}$ ,  $\overline{B}_{1j}$  は基板に対して平行方向の多重極係数であり、  $r$  は粒子原点からの距離を粒子半径  $R$  で規格化した値である。  $\overline{A}_{1j}, \overline{B}_{1j}$  はナノ粒子が基板内につくる鏡像の  $j$  次の多重極係数であり、言い換えれば基板による影響を考慮するための係数である。  $\overline{A}_{1j}, \overline{B}_{1j}$  は  $A_{1j}, B_{1j}$  を用いてそれぞれ、

$$\overline{A}_{1j} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (-1)^j A_{1j} \quad (2.2a)$$

$$\overline{B}_{1j} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (-1)^{j+1} B_{1j} \quad (2.2b)$$

と表させる。  $A_{1j}, B_{1j}$  は外部電場によってナノ粒子の周辺媒質に誘起される  $j$  次の多重極によるポテンシャルへの寄与を考慮するための係数(多重極係数)である。  $P_j^m(\cos \theta)$  は以下の式(2.2)で与えられるルジャンドル陪関数である。

$$P_j^m(\eta) = \frac{(1-\eta^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{d\eta^{l+m}} (\eta^2 - 1)^l, \quad (m \geq 0) \quad (2.3)$$

$V_j^m(r, \cos\theta)$ ,  $W_j^m(r, \cos\theta)$  はそれぞれ,

$$V_m^j(r, \cos\theta) = \frac{P_m^j\left(\frac{r \cos\theta - 2r_0}{\sqrt{r^2 - 4rr_0 \cos\theta + 4r_0^2}}\right)}{\sqrt{(r^2 - 4rr_0 \cos\theta + 4r_0^2)^{(j+1)}}}, \quad (m=0,1) \quad (2.4a)$$

$$W_m^j(r, \cos\theta) = (r^2 - 4rr_0 \cos\theta + 4r_0^2)^{j/2} \times P_m^j\left(\frac{r \cos\theta - 2r_0}{\sqrt{r^2 - 4rr_0 \cos\theta + 4r_0^2}}\right), \quad (m=0,1) \quad (2.4b)$$

で定義されるルジャンドル陪関数を含む式であり, 基板に形成された鏡像によりナノ粒子に誘起されるポテンシャルである。 $r_0$ はナノ粒子の半径 $R$ を基板からの距離 $d$ で割った値である。式(2.1)より, 直行座標方向 $x$ ,  $y$ ,  $z$ にそれぞれ単位電場が印加された際の各方向成分のポテンシャルはそれぞれ,

$$\psi_x = r \sin\theta \cos\phi + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{B_{1j} P_j^1(\cos\theta) \cos\phi}{r^{j+1}} + \bar{B}_{1j} V_j^1(r, \cos\theta) \cos\phi \quad (2.5a)$$

$$\psi_y = r \sin\theta \sin\phi + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{B_{1j} P_j^1(\cos\theta) \sin\phi}{r^{j+1}} + \bar{B}_{1j} V_j^1(r, \cos\theta) \sin\phi \quad (2.5b)$$

$$\psi_z = r \cos\theta + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{A_{1j} P_j^0(\cos\theta)}{r^{j+1}} + \bar{A}_{1j} V_j^0(r, \cos\theta) \quad (2.5c)$$

で表すことができる。ナノ粒子表面や基板・周辺媒質間の境界条件に基づいて, 各領域でのポテンシャルについて計算することにより, 多重極係数 $A_{1j}$  は,

$$\sum_{j=1}^{\infty} C_{kj} A_{1j} + \sum_{j=1}^{\infty} D_{kj} A_{3j} = E_k \quad (k=1,2,3,\dots) \quad (2.6a)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} F_{kj} A_{1j} + \sum_{j=1}^{\infty} G_{kj} A_{3j} = H_k \quad (k=1,2,3,\dots) \quad (2.6b)$$

により求めることができることが導かれる。各パラメータはそれぞれ,

$$C_{kj} = \frac{4\varepsilon_1 \delta_{kj}}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(2k+1)} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^0(t) (P_j^0(t) - (-1)^{-j} V_j^0(1,t)) \quad (2.7a)$$

$$D_{kj} = -\frac{4\varepsilon_3 \delta_{kj}}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(2k+1)} - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^0(t) (P_j^0(t) - (-1)^{-j} W_j^0(1,t)) \quad (2.7b)$$

$$E_k = -\frac{2\varepsilon_1\delta_{k1}}{3\varepsilon_2} - (1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}) \int_{-1}^{r_0} dt P_k^0(t-r_0) \quad (2.7c)$$

$$F_{kj} = -\frac{4\varepsilon_1\varepsilon_2(k+1)\delta_{kj}}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(2k+1)} - \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_1+\varepsilon_2} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^0(t)((j+1)P_j^0(t) - (-1)^{-j} \frac{\partial V_j^0(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=1}) \quad (2.7d)$$

$$G_{kj} = -\frac{4\varepsilon_2\varepsilon_3k\delta_{kj}}{(\varepsilon_2+\varepsilon_3)(2k+1)} + \frac{\varepsilon_3(\varepsilon_2-\varepsilon_3)}{\varepsilon_2+\varepsilon_3} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^0(t)(jP_j^0(t) + (-1)^{-j} \frac{\partial W_j^0(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=1}) \quad (2.7e)$$

$$H_k = -\frac{2\varepsilon_1\delta_{k1}}{3} \quad (2.7f)$$

である。ここで $\delta_{kj}$ はクロネッカーデルタである。多重極係数 $B_{1j}$ は、

$$\sum_{j=1}^{\infty} J_{kj} B_{1j} + \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} B_{3j} = L_k, \quad (k=1,2,3,\dots) \quad (2.8a)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} M_{kj} B_{1j} + \sum_{j=1}^{\infty} N_{kj} B_{3j} = P_k, \quad (k=1,2,3,\dots) \quad (2.8b)$$

により求めることができ、各パラメータはそれぞれ、

$$J_{kj} = \frac{4\varepsilon_1k(k+1)\delta_{kj}}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(2k+1)} - \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^1(t)(P_j^1(t) + (-1)^{-j} V_j^1(1,t)) \quad (2.9a)$$

$$K_{kj} = -\frac{4\varepsilon_3k(k+1)\delta_{kj}}{(\varepsilon_2+\varepsilon_3)(2k+1)} - \frac{\varepsilon_2-\varepsilon_3}{\varepsilon_2+\varepsilon_3} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^1(t)(P_j^1(t) + (-1)^{-j} W_j^1(1,t)) \quad (2.9b)$$

$$L_k = -\frac{4\delta_{k1}}{3} \quad (2.9c)$$

$$M_{kj} = -\frac{4\varepsilon_1\varepsilon_2k(k+1)^2\delta_{kj}}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)(2k+1)} - \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}{\varepsilon_1+\varepsilon_2} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^1(t)((j+1)P_j^1(t) + (-1)^{-j} \frac{\partial V_j^1(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=1}) \quad (2.9d)$$

$$N_{kj} = -\frac{4\varepsilon_2\varepsilon_3k^2(k+1)\delta_{kj}}{(\varepsilon_2+\varepsilon_3)(2k+1)} + \frac{\varepsilon_3(\varepsilon_2-\varepsilon_3)}{\varepsilon_2+\varepsilon_3} \int_{-1}^{r_0} dt P_k^1(t)(jP_j^1(t) - (-1)^{-j} \frac{\partial W_j^1(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=1}) \quad (2.9e)$$

$$P_k = -\frac{4\varepsilon_2\delta_{k1}}{3} - (\varepsilon_1-\varepsilon_2) \int_{-1}^{r_0} dt P_k^1(t)P_1^1(t) \quad (2.9f)$$

である。式(2.6a), (2.6b), (2.8a), (2.8b)から得られる多重極係数により、基板に垂直方向と平行方向の分極率はそれぞれ、

$$\alpha_{\perp} = -4\pi\varepsilon_2R^3A_{11} \quad (2.10a)$$

$$\alpha_{\parallel} = -4\pi\varepsilon_2R^3B_{11} \quad (2.10b)$$

と表すことができ、光電場の入射角が $\theta_0(=\theta_{in}+90)$ での吸収 $Q$ の $p$ -偏光成分、 $s$ -偏光成分はそれぞれ、

$$Q_p \propto \frac{\sqrt{(\text{Im}[\alpha_{\perp}] \sin \theta_0)^2 + (\text{Im}[\alpha_{\parallel}] \cos \theta_0)^2}}{\lambda} \quad (2.11a)$$

$$Q_s \propto \frac{\sqrt{(\text{Im}[\alpha_{\parallel}])^2}}{\lambda} \quad (2.11b)$$

と与えられる。 $\lambda$ は入射光の波長である[18,19]。

図 2.4(a)に形状角度 $\theta_{sh}$ が $100^\circ$ 、(b)に形状角度 $\theta_{sh}$ が $120^\circ$ の場合における、金ナノ粒子の多重極係数 $A_{11}$ 、 $B_{11}$ の虚数部を理論計算した結果を示す。形状ごとに図に示すような多重極係数を計算し、式(2.10a)、(2.10b)より得られた各方向の分極率を用いて、式(2.11a)、(2.11b)により各偏光での吸収ピーク波長を求めることができる。

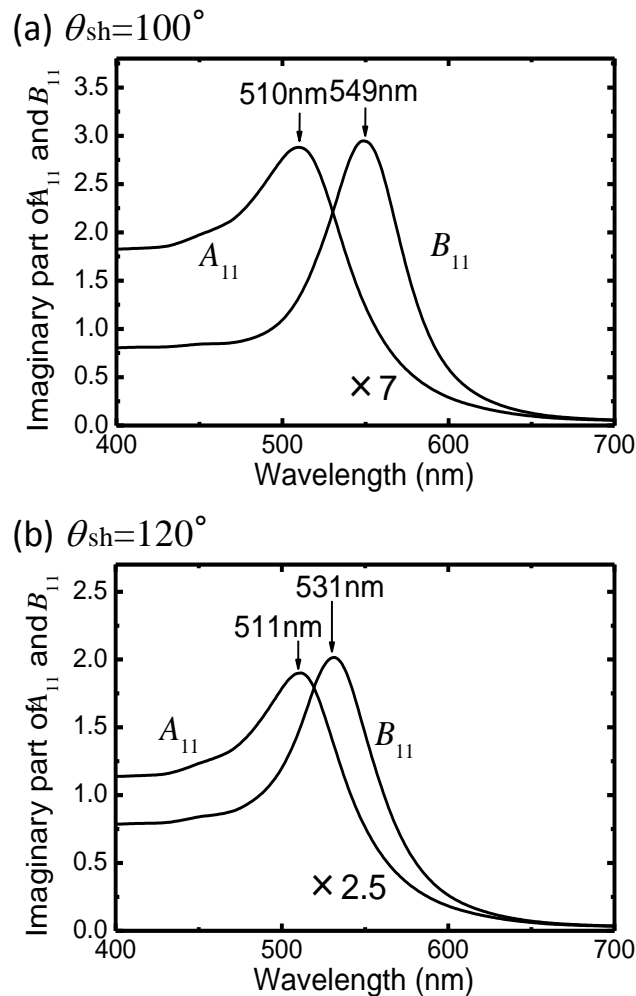


図2.4 (a) $\theta_{sh}=100^\circ$ 、(b) $\theta_{sh}=120^\circ$ における多重極係数の理論計算結果

図2.5 に各形状角度における金ナノ粒子の吸収ピーク波長の計算結果を示す。各波長における金の誘電率は Johnson and Christy の値を利用した[20]。

基板に対して平行方向の光電場に対する吸収ピーク波長が粒子形状に依存して大きく変化していることがわかる。理論計算より半球, 球での吸収ピーク波長はそれぞれ 569nm, 511nm と見積もられた。基板に対して垂直成分の光電場に対する吸収ピーク波長はほぼ一定である。垂直方向に対するピーク波長の多少の違いは基板による影響によるものであることが考えられる。

この計算結果より, 対称性の悪い非球上の金ナノ粒子の形状を, 基板に対して平行な電場成分をもつ光を利用した分光測定より得られる吸収ピーク波長によって見積もることが可能であることが示された。

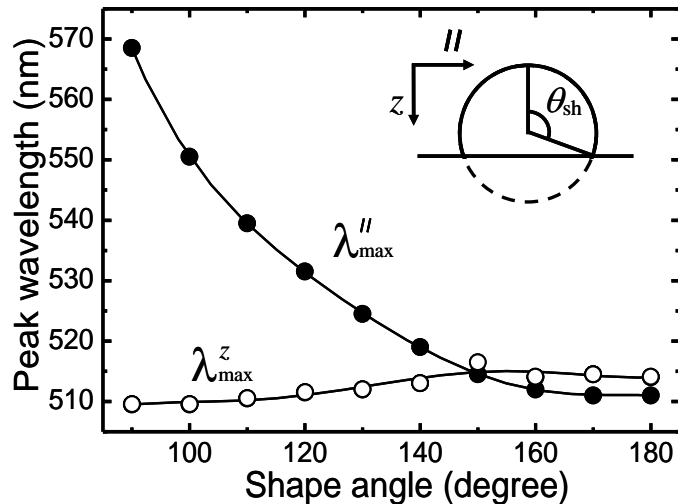


図 2.5(a). 形状角度  $\theta_{sh}$  と吸収ピーク波長の関係(基板の屈折率: 1.5)

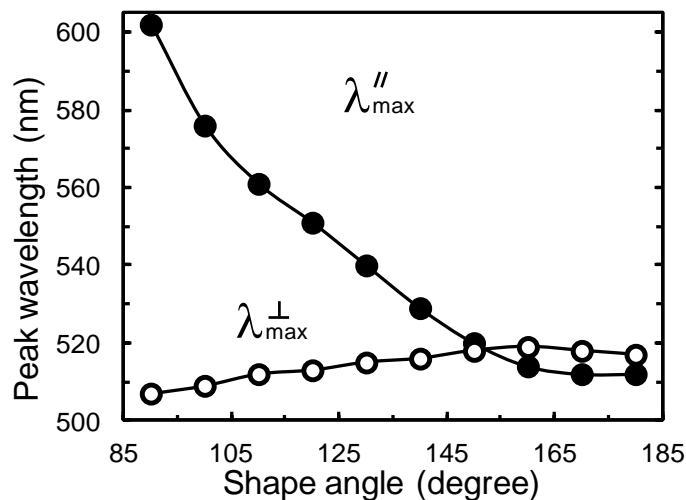


図 2.5(b). 形状角度  $\theta_{sh}$  と吸収ピーク波長の関係(基板の屈折率: 1.8)

## 2.2 実験

### 2.2.1 ドライプロセス法による金ナノ粒子アレイ基板の作製

本研究では、真空蒸着法により作製した島状構造薄膜を電気炉(アズワン株式会社 MMF-1) で熱処理することにより、基板上に金ナノ粒子アレイを作製した。金は田中貴金属より購入した純度99.99%のものを用い、タングステンボートに乗せて蒸着した。基板には石英基板(ピュアーオプティックス株式会社) を用いた。以下にドライプロセス法による金ナノ粒子アレイ基板の作製手順を示す。

- I. 合成石英基板をエキシトラン洗浄液で超音波洗浄し、その後、純水による超音波洗浄を数回行った。さらにイソプロパノールでリンスした。リンス後、ドライオープンにより乾燥した。
- II. 質量膜厚2 nm, 5 nm, 7 nmの金薄膜を洗浄・乾燥後の石英基板上に真空蒸着した。真空度 $10 \times 10^{-4}$  Pa 以上とし、タングステンボートに電流約40 A を流し、蒸着速度0.2 ~0.5 A/s で蒸着を行った。真空蒸着装置は、株式会社真空デバイスのVE-2030を用いた。
- III. 作製した金蒸着膜基板を電気炉により500, 700, 900 °Cでそれぞれ1時間熱処理した。30分かけて電気炉内を設定温度にした。

### 2.2.2 ウェットプロセス法による金ナノ粒子アレイ基板の作製

ドライプロセス法により作製された金ナノ粒子アレイとは別に、ウェットプロセス法でも金ナノ粒子アレイ基板を作製した。以下に手順を示す。

- I. スライドガラス(松浪硝子工業株式会社) をダイヤモンドカッターで切り、20 mm×20 mmのガラス基板を作成した。ガラス基板をエキシトラン洗浄液で超音波洗浄し、その後、純水による超音波洗浄を数回行った。さらにイソプロパノールでリンスした。リンス後、ドライオープンにより乾燥した。
- II. ガラス基板に金ナノ粒子を修飾する為にシランカップリング剤を用いた。図2.6にシランカップリング剤作製に用いたトリメトキシシロプロピルエチレンジアミン(N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine)(SILA-ACE, S320, Chisso Corp., Japan)

の構造を示す。エタノール47.5 ml をスターラーで攪拌しながら、酢酸2.5 ml を滴下し、さらにトリメトキシプロピルエチレンジアミンをゆっくり滴下し、シランカップリング剤を作成した。シランカップリング剤中にガラス基板を10 分間浸漬させた後、エタノールでリンスし、ドライオーブンで120 °C、30 分間加熱・乾燥した。

- III. 粒径50nmの金ナノ粒子コロイド溶液(田中貴金属工業株式会社) にシラン化したガラス基板を2 時間浸漬した。その後、純水でリンスし自然乾燥した。

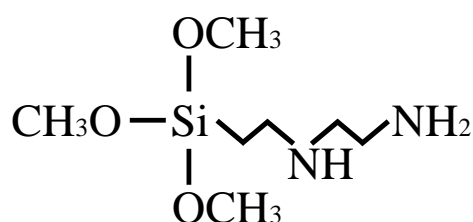


図2.6 トリメトキシプロピルエチレンジアミンの化学構造式

### 2.2.3 透過吸収分光測定

ドライプロセス法および、ウェットプロセス法により作製した金ナノ粒子アレイの偏光透過吸収スペクトル測定を行った。光源にはハロゲンランプ(PhL-150, MEJIRO PRECISION) を用い、光ファイバを経由して、レンズで集光した光を試料に入射した。試料は回転ステージ上に固定し、試料への光入射角度は回転ステージによって制御した。図2.7 に光学系を示す。測定は瞬間マルチ測定システム(MCPD-3000M, 大塚電子)により行い、測定条件は、積算回数30回以上、露光時間は30 ms 以上とした。

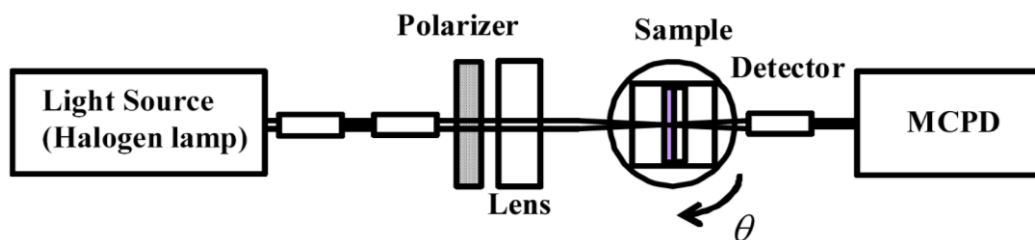


図 2.7 透過吸収分光測定の光学系

## 2.3 結果と考察

図2.8 に例として、質量膜厚2 nm の金薄膜を700 °Cで1 時間熱処理して作製した金ナノ粒子アレイについて、入射角を20° ずつ変化させた時の(a)*p*-偏光入射、(b)*s*-偏光入射の吸収スペクトル測定の結果を示す。*p*-偏光入射時に、入射角度が高角度側へ行くに従って、吸収ピーク波長がブルーシフトしていることがわかる。これは、基板に対して垂直な分極成分と平行な分極成分の吸収ピーク波長が異なるためであり、作製した試料の形状が非球状であることを示している。*s*-偏光入射時については、入射角によるピーク波長の変化は見られず、吸光度のみが変化している。これは、*s*-偏光入射時には、基板に対して並行な分極成分のみが吸収に寄与するためである。吸光度が $1/\cos \theta$  で増大していることがわかり、入射角によって、光が試料を透過する距離が長くなることによるものである。

図2.9に、質量膜厚2 nm の金薄膜を(a)BK7基板、(b)LaSF15基板上に蒸着し、500 °Cで2 時間熱処理することで作製した金ナノ粒子アレイについて、入射角を変化させた時の吸収スペクトル測定の結果を示す。BK7の屈折率は可視光領域でおよそ1.5であり、LaSF15はおよそ1.8である。図2.4(a), (b)の理論計算の結果より、基板の屈折率によって半球と球の場合の吸収ピーク波長差が異なることが示された。実験結果では、基板がBK7、LaSF15の場合にそれぞれ2つのピーク波長があらわれることが入射角度70° のスペクトルより確認できる。また、BK7の場合には垂直方向と平行方向の場合の吸収ピーク波長の差が小さいことから2つのピークが重なり合い、ブロードな1つのスペクトルに見える。基板がLaSF15の場合には、垂直、平行成分のピーク波長差が大きいことから各ピークが独立しており、入射角の増加に伴い、長波長ピークが減衰しており、短波長ピークが増大していくことがわかる。

質量膜厚 2, 5, 7nm の金薄膜を真空蒸着した基板を 500, 700, 900°Cでそれぞれ1 時間熱処理することで作製した金ナノ粒子アレイについて、入射角度 45° で *s*-偏光光を入射した際の吸収ピーク波長の測定結果を図 2.10 に示す。破線はそれぞれ球、半球での理論計算から得られた吸収ピーク波長(半球では 569nm, 球では 511nm)である。すべての試料の吸収ピーク波長は 511nm~569nm 内に入っており、本研究により作製された金ナノ粒子の平均的な形状は全て、半球から球の間の部分的な球(非球状)であることがわかった。ウェットプロセス法により作製された金ナノ粒子の吸収ピーク波長の測定結果

は、512.2 nm となり、理論計算から得られた球状金ナノ粒子の吸収ピーク波長とほぼ一致した。質量膜厚 2 nm と 5 nm で作製した金ナノ粒子については、熱処理温度の上昇に伴って吸収ピーク波長が短波長側へシフトしていることがわかり、温度に依存して粒子形状が球形に近づいていることがわかる。しかし、質量膜厚 7 nm で作製した金ナノ粒子については、熱処理温度の上昇によって吸収ピーク波長が短波長側へシフトする傾向は見られなかった。質量膜厚 7 nm で金ナノ粒子を再度作製し、吸収スペクトル測定からピーク波長を求めたが 1 度目の実験と同様の結果が得られ、粒子形状が球形に近づく傾向が見られないことが、測定誤差や作製試料のばらつきによるものではないことが確認された。そこで、質量膜厚 7 nm の金薄膜を 500, 700, 900 °C で 10 時間熱処理し、金ナノ粒子を基板上に作製した。図 2.11 に作製した金ナノ粒子の吸収ピーク波長を示す。比較のために、熱処理を 1 時間施した試料の測定結果も示す。熱処理を 10 時間施した試料については、熱処理温度の上昇に伴いピーク波長が短波長側へシフトしていく傾向が見られた。このことから、質量膜厚 7nm の試料は、2, 5 nm の試料に比べて膜が厚いため、1 時間の熱処理では、粒子が球形に近い形状ではなく歪な形状になっていることが考えられる。そのため本研究では、質量膜厚 2nm と 5nm の金薄膜を 1 時間熱処理することで作製した金ナノ粒子アレイを対象とし、粒子形状を評価する。測定結果による吸収ピーク波長を理論計算と比較し、作製した金ナノ粒子の形状を見積もった。図 2.3 に示すように金ナノ粒子の形状を表すパラメータとして、形状角度  $\theta_{sh}$  を定める。質量膜厚 2, 5 nm で作製した金ナノ粒子の形状角度を見積もった結果を表 2.1 に示す。

図 2.12 に質量膜厚 5nm の金薄膜を(a)500°C, (b)900°Cで 2 時間熱処理したことにより作製した金ナノ粒子の断面 TEM 像(Gupta らが撮影)と形状角度の一例を示す[18]。熱処理温度の違いの 2 つの金ナノ粒子について、粒子形状が半球から球の間の部分球となっていることがわかる。熱処理温度 500, 900°C で作製した金ナノ粒子の形状角度は断面 TEM 像からそれぞれ 130° , 150° であることがわかり、熱処理温度の上昇によって金ナノ粒子の形状が球形に近づくことがわかる。吸収スペクトル測定、および解析的理論計算から見積もられた形状角度に比べて、断面 TEM 像から得られた形状角度の方が 180° に近い値となった。ドライプロセス法により作製される金ナノ粒子は形状や大きさに分散をもっており、すべての金ナノ粒子について断面 TEM 像観察することは困難である。今回の撮影で得られた断面 TEM 像は一例であり、熱処理時間も 2 時間と本研究での作製条件よりも長いことを考慮すれば、吸収ピーク波長と理論計算から得られた形状角度

と断面 TEM 像から得られた形状角度はよく一致しているといえる。

図 2.13 にドライプロセス法(質量膜厚 2nm, 加熱温度 500°C, 加熱時間 2 時間), およびウェットプロセス法(粒径 30nm, 浸漬時間 2 時間)により作製された金ナノ粒子アレイの垂直透過吸収スペクトルの測定結果を示す。ドライプロセス法により作製されたナノ粒子アレイはサイズや形状に分布を持つ。一方, ウェットプロセス法により作製されたナノ粒子アレイは形状, サイズともよくそろっている。2つの作製法によるナノ粒子アレイの吸収スペクトルを比べると, ドライプロセス法により作製されたナノ粒子のスペクトルがブロードとなっていることがわかる。ナノ粒子の形状分布はスペクトルの半値幅で評価できると我々の研究グループの Gupta は報告しており[16], 形状分布について, 吸収スペクトルと理論計算結果をフィッティングすることで評価することが可能である。しかし, ナノ粒子の形状分布を考慮し, 半値幅と形状分布の関係やサイズ項を考慮した計算は, 現実的には難しい。現在, corei7 の CPU, メモリ 4GB を搭載したパソコンで, 1 個のナノ粒子のある形状角度についての光学特性のスペクトル計算に 30 分~1 時間を要するため, 形状分布を考慮した計算にはスパコンなどが必要となる。本研究の計算と実験結果をピーク波長について比較することによって平均的なナノ粒子の形状について評価することが可能であり, 形状分布についてもフィッティングにより可能であると考えられる。

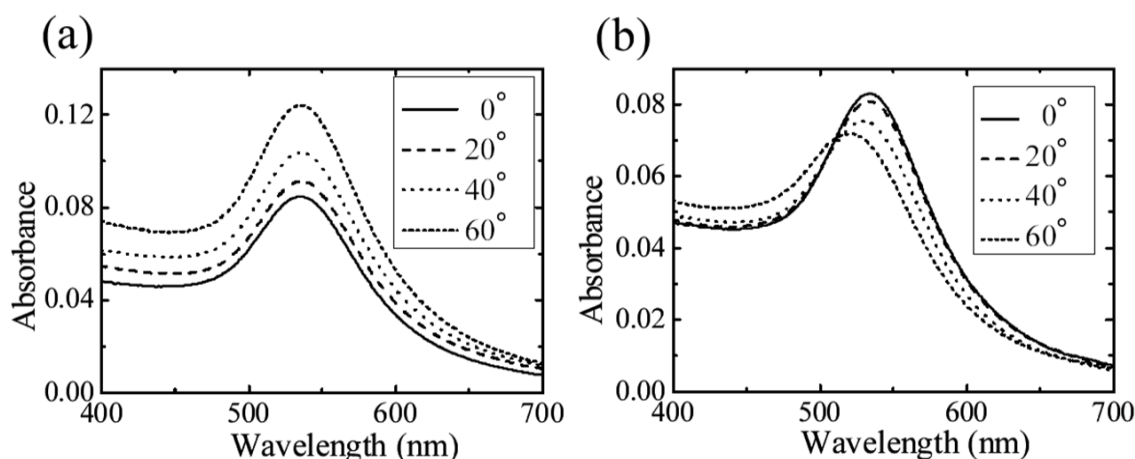


図 2.8 透過吸収スペクトル測定結果(a) *s*-偏光, (b) *p*-偏光

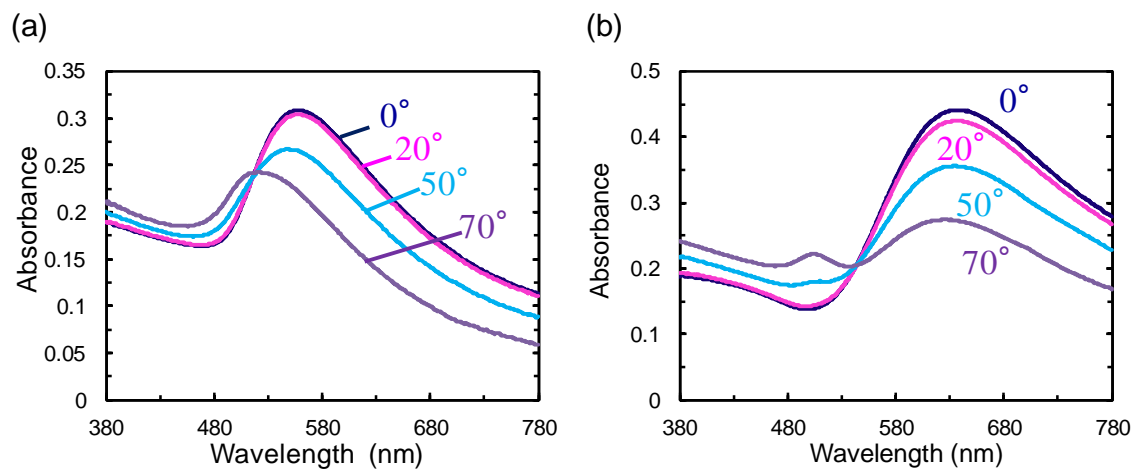


図 2.9 質量膜厚 2nm を 500°C で熱処理した試料の透過過吸収スペクトル特性  
(a) 基板 : BK7(n:約 1.5) , (b)LaSF15(n:約 1.8)

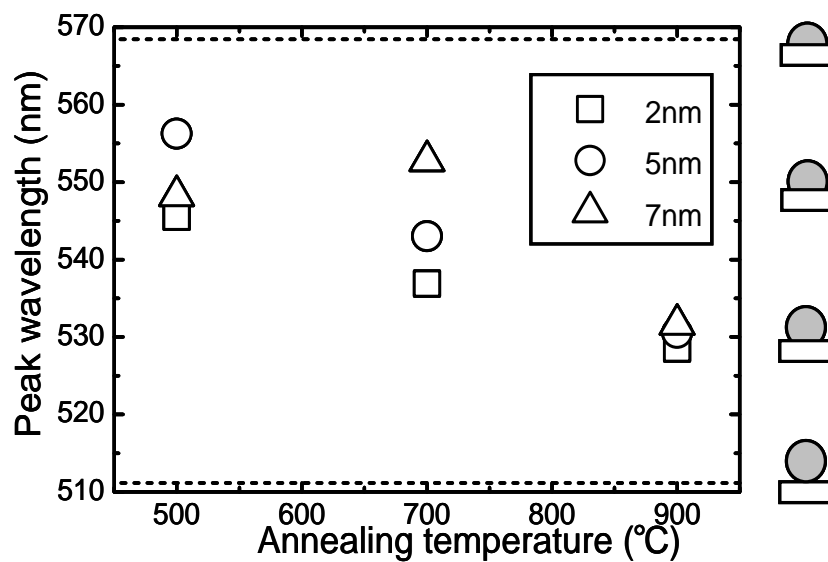


図 2.10 作製した金ナノ粒子アレイの *s*-偏光入射での吸収ピーク波長

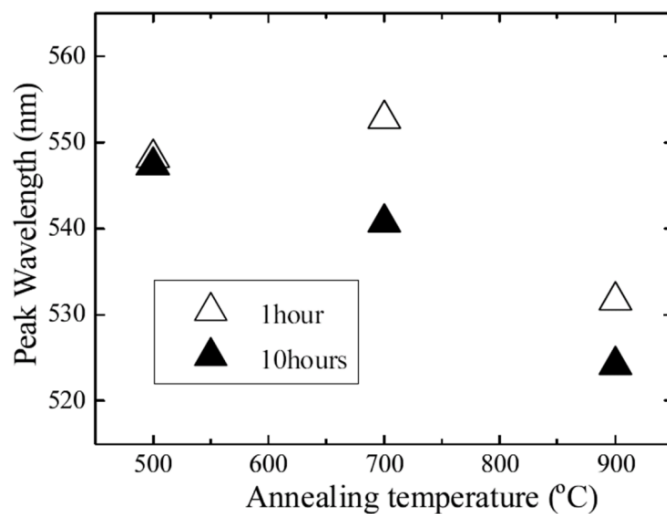


図 2.11 吸収スペクトル測定による質量膜厚 7 nm の金ナノ粒子アレイの *s*-偏光入射での吸収ピーク波長

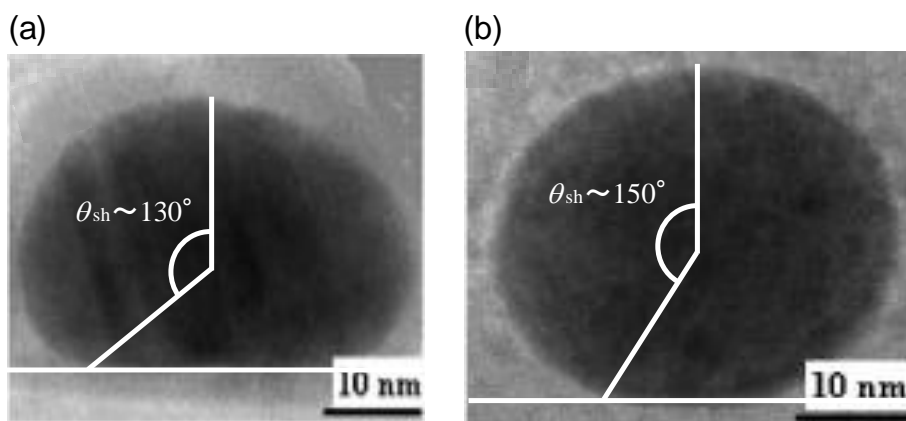


図 2.12 質量膜厚 5nm の金薄膜を(a)500°C, (b)900°Cで熱処理により作製した金ナノ粒子の断面 TEM 像および, 形状角度

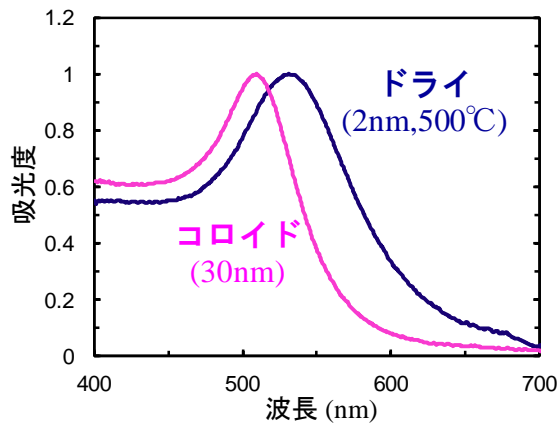


図 2.13 ナノ粒子形状とスペクトルの半値幅

表 2.1 各試料のピーク波長と形状角度

質量膜厚 (nm)	熱処理温度 (°C)	ピーク波長 (nm)	形状角度 (°)
2	500	545.5	104
	700	536.9	113
	900	528.5	124
5	500	556.3	97
	700	543.0	106
	900	530.5	121

## 2.4 まとめ

本研究では、ドライプロセス法により作製された対称性の悪い非球状金ナノ粒子の形状について分光学的な評価手法を提案した。ナノ粒子の形状は原子間力顕微鏡や走査型電子顕微鏡により評価することは難しい。断面 TEM による形状評価は大型機器を必要とし、さらに観察に多くの労力が必要となる。解析的理論計算から得られたナノ粒子形状と吸収ピーク波長の関係から形状評価を行った結果については断面 TEM 像からも妥当であることが示され、本研究による計算結果と実験から得られる吸収ピーク波長を比較することにより対称性の悪い非球状金属ナノ粒子の形状が評価可能となった。

## 参考文献

- [1] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668
- [2] S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, *Nat. Photon.* **1** (2007) 641
- [3] W. L. Barnes, A. Dereu, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424** (2003) 824
- [4] M. A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 283001
- [5] T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **25** (2000) 372
- [6] A. Doron, E. Katz, and I. Willner, *Langmuir*, **11** (1995) 1313
- [7] K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, D. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, A. P. Guthrie and M. J. Natan, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 1148
- [8] M. Harsdorff *Thin Solid Films* **90** (1982) 1
- [9] F. Meriaudeau, T. R. Downey, A. Passian, A. Wig, and T. L. Farrell, *Apply. Opt.* **37** (1997) 8030
- [10] T. Yamaguchi, S. Yishida, and A. Kinbara, *J. Opt. Soc. Am.* **64** (1974) 1563
- [11] Y. Kojima, and T. Kato, *Nanotechnology* **19** (2008) 255605
- [12] C.-Y. Chen, J.-Y. Wang, F.-J. Tsai, Y.-C. Lu, Y.-W. Kiang, and C. C. Yang, *Opt. Express* **17** (2009) 14186
- [13] S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack, and T. L. Rerrell, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2926
- [14] R. J. Warmack, and S. L. Humphrey, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2246
- [15] R. Chauvaux, and A. Meessen, *Thin Solid Film* **62** (1979) 125
- [16] G. Gupta, Y. Nakayama, K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Shimojo, and K. Kajikawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Rapid Comm.* **48** (2009) 080207
- [17] M. M. Wind, J. Vlieger, and D. Bedeaux, *Physica* **141A** (1987) 33
- [18] G. Gupta, D. Tanaka, Y. Ito, D. Shibata, M. Shimojo, K. Furuya, K. Mitsui, and K. Kajikawa, *Nanotechnology* **20** (2009) 025703
- [19] T. Okamoto, and I. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 10321
- [20] P. B. Johnson, and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370

## 第3章 非線形光学応答による非球状金ナノ粒子の形状 角度

### 3.1 緒言

レーザー光などの強い光電場によって現象が確認できる非線形光学効果は、電場のべき乗に依存した現象であり、表面プラズモン共鳴時の増強電場を利用することにより大きな非線形光学効果の観測が可能となる[1-4]。代表的な2次の非線形光学効果に光第2高調波発生(SHG: Second Harmonic Generation)がある。SHGは角周波数 $\omega$ の光が $2\omega$ の光に変換される現象である[5-8]。双極子近似のもとでSHGは反転対称性のある系では禁制であるため、反転対称性のくずれた試料表面や界面近傍から発生する高調波光のみについて議論することができ、分子膜の形態観察などに利用されてきた[9-12]。また、伝搬型のプラズモン共鳴や局在表面プラズモン共鳴による増強電場によってSHGシグナル[13, 14]やインコヒーレントな2次の非線形光学効果であるハイパーレイリー散乱(HRS: Hyper Rayleigh Scattering)[15-19]が増強されることが報告されており、プラズモン共鳴を利用することでさらに高感度に分子膜やナノ構造の形態評価が可能となる。

### 3.2 目的

本研究では、ドライプロセス法により作製される対称性の悪い非球状金ナノ粒子表面に色素分子の単分子膜を溶液浸漬によって形成させた試料について、局在プラズモン共鳴(LSPR)により増強された偏光光第2高調波発生(SHG)光の測定結果、および解析的理論計算の結果から色素分子膜の被覆状態とナノ粒子形状の関係を調査する事を目的とする。理論計算は、第2章で妥当性の示された静電近似下での多重極展開により行う。ナノ粒子の形状ごとに多重極係数を求め、そこから各点におけるポテンシャル、局所場の計算を行い、積算することで分子膜の被覆状態によって発生SH光強度比がどのように振舞うのか計算する。

### 3.3 理論

#### 3.3.1 光第2高調波発生(SHG: Second harmonic Generation)

SHGは基本周波数 $\omega$ の光が物質に入射した際に、入射光の一部が基本周波数の2倍の

周波数 $2\omega$ の光に変換される現象である。SHG は、電気双極子近似のもとで反転対称のある系では禁制であるため、反転対称性のくずれた、試料表面や界面近傍からの信号を区別して取り出すことができる。光の電場 $\vec{E}$ とそれによって誘起される分極 $\vec{P}$ は近似的には線形的な関係にあり、線形電気感受率 $\vec{\chi}^{(1)}$ を用いて、 $\vec{P} = \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E}$ のように表される。しかし、レーザー光のような強い光電場が物質に入射されると2次以降の非線形項が無視できなくなる。この時誘起される分極 $\vec{P}$ と電場 $\vec{E}$ の関係は非線形項まで考慮すると、

$$\vec{P} = \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (3.1)$$

と表され、2次以上の項が非線形光学効果に起因する。非線形感受率 $\vec{\chi}^{(n)}$ は $n$ 次の電気感受率であって $(n+1)$ 階のテンソルで表される。非線形光学効果の起源が分子の場合、この巨視的な分極の起源は分子内の電子分極を起源とするため、分子内分極(微視的分極) $\vec{p}$ を分子分極率 $\vec{\alpha}$ ,  $\vec{\beta}$ ,  $\vec{\gamma}$ を用いて

$$\vec{p} = \vec{\alpha} : \vec{E}_{\text{loc}} + \vec{\beta} : \vec{E}_{\text{loc}}\vec{E}_{\text{loc}} + \vec{\gamma} : \vec{E}_{\text{loc}}\vec{E}_{\text{loc}}\vec{E}_{\text{loc}} + \dots \quad (3.2)$$

と表すことができ、その総和として巨視的な分極 $\vec{P}$ が現れる。 $\vec{E}_{\text{loc}}$ は分子における局所場である。偶数次非線形光学効果は対称性の要請により反転対称のある系では起こらない。この事を利用したのがSHGによる表面観測である。入射光として $\omega$ の角周波数を持つ光を考え、式(3.1)の2次の項だけを取り出し代入すると分極 $P$ には $\omega + \omega = 2\omega$ 、つまり、入射光の2倍の周波数成分が生じ、入射光の2倍の振動数の光が放射される。この過程は蛍光などとは異なりコヒーレントな過程であり、透過や反射、回折や干渉を起こす。また、金属表面近傍であってもエネルギー移動による消光が起こらないため金属表面に吸着した色素分子についての定量的な評価が可能である[4,5,6]。

### 3.3.2 ナノ粒子表面に形成された色素分子からのSHG

ここでは、実際の系でのSHGについて定式化を行う。今、金ナノ微粒子表面に被覆角度 $\theta_{\text{cap}}$ で色素分子が吸着していると考え、このときの色素分子からの非線形光学応答を図3.1で示すような極座標系を用いて計算する。

ナノ粒子に光電場 $E_{\text{in}}$ が入射された際に誘起されるナノ粒子表面の局所的な電場 $E_{\text{loc}}(\theta, \phi)$ は、ナノ粒子表面のある点 $S(r, \theta, \phi)$ における局所電場によって以下のように表される。

$$E_{\text{loc}}(\theta, \phi) = \vec{L}(r, \theta, \phi) E_{\text{in}} \Big|_{r=R} \quad (3.3)$$

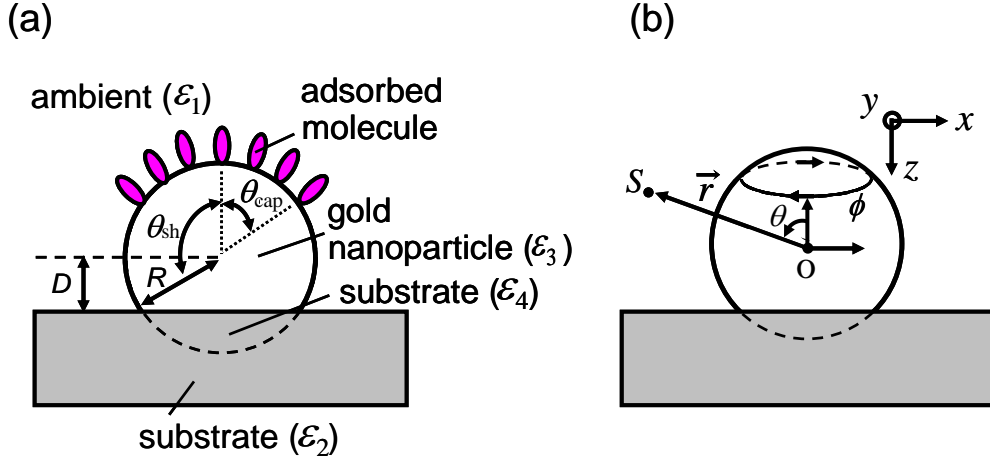


図 3.1. (a)理論計算の各種パラメータと(b)光学配置・座標系

ここで、点 $S(r, \theta, \phi)$ における角周波数 $\omega$ の局所場因子 $\vec{L}_{\text{loc}}^\omega(r, \theta, \phi)$ は、各方向成分のポテンシャル $\psi_x, \psi_y, \psi_z$ を用いて以下の式で表すことができる。

$$\vec{L}_{\text{loc}}^\omega(r, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_x}{\partial r} & \frac{\partial \psi_y}{\partial r} & \frac{\partial \psi_z}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_x}{\partial \theta} & \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_y}{\partial \theta} & \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_z}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi_x}{\partial \phi} & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi_y}{\partial \phi} & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi_z}{\partial \phi} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$A_{1j}, \overline{A}_{1j}, B_{1j}, \overline{B}_{1j}$  および、 $\psi_x, \psi_y, \psi_z$  については第2章の2.3項で示した基板に対して垂直方向，平行方向の多重極係数およびポテンシャルであり， $r$ は粒子原点からの距離を粒子半径 $R$ で規格化した値である。

試料に光電場 $E_{\text{in}}$ が入射された際に誘起されるナノ粒子表面の局所的な電場 $E_{\text{loc}}(\theta, \phi)$ は、ナノ粒子表面のある点 $S(r, \theta, \phi)$ における局所電場によって以下のように表される。

$$E_{\text{loc}}(\theta, \phi) = \vec{L}(r, \theta, \phi) E_{\text{in}}|_{r=R} \quad (3.5)$$

ある点 $S(r, \theta, \phi)$ における2次の非線形分極 $\vec{P}_{\text{loc}}^{2\omega}(\theta, \phi)$ は、

$$\vec{P}_{\text{loc}}^{2\omega}(\theta, \phi) = \epsilon_0 \vec{\chi} : \vec{E}_{\text{loc}}(\theta, \phi) \vec{E}_{\text{loc}}(\theta, \phi) \quad (3.6)$$

で与えられる。ここで、 $\vec{\chi}$ はナノ粒子表面を覆っている分子の2次の非線形感受率テンソルである。本研究で用いたヘミシアニン分子の場合には、 $r$ 方向に沿った回転軸対して $C_{\infty v}$ の対称性を持っているので、非線形感受率テンソル $\vec{\chi}$ は、成分 $\chi_{rrr}$ と

$\chi_{r\theta\theta} = \chi_{r\phi\phi} = \chi_{\phi\phi r} = \chi_{\theta r\theta}$  の2成分から成る [9,21,22]。図3.1(a)示すような形状角度  $\theta=0$  から  $\theta=\theta_{sh}$  までの角度を色素分子が覆っている ( $\theta_{cap}=\theta_{sh}$ ) 仮定の下で、ナノ粒子表面に形成された分子膜全体から発生する透過SH光  $\vec{E}^{2\omega}$  は、

$$\vec{E}^{2\omega} = N_p N_s \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_{sh}} \sin\theta d\theta \vec{e}^{2\omega} \cdot \vec{\alpha}^{2\omega} \vec{T}_{xyz}^{r\theta\phi} \vec{P}_{loc}^{2\omega}(\theta, \phi) \quad (3.7)$$

と表される。ここで、 $\vec{T}_{xyz}^{r\theta\phi}$  は極座標系から直交座標系への変換行列であり、 $\vec{e}^{2\omega}$  は出射方向の単位ベクトルである。 $N_p$ ,  $N_s$  はそれぞれレーザ光照射領域に存在するナノ粒子数、およびナノ粒子表面に吸着した色素分子数である。 $\vec{\alpha}^{2\omega}$  はナノ粒子の分極テンソルであり、

$$\vec{\alpha}^{2\omega} = -4\pi\epsilon_1 R^3 \begin{pmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & B_{11} & 0 \\ 0 & 0 & A_{11} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

で与えられる。

図3.2にナノ粒子表面に形成された色素分子から発生する偏光別のSH光強度について、ナノ粒子の頂点からの極角度依存性についての形状角度  $100, 120, 140, 160^\circ$  の理論計算結果を示す。透過SH光強度比が、被覆角度が広がっていくに従って減少していき、ナノ粒子のエッジ付近に近付くと増加していく傾向を示している。これは、ナノ粒子と基板との接触点付近で  $I_{pp}$  の強い増加、もしくは  $I_{sp}$  の減少が起こっているためであると考えられ、ナノ粒子の頂点に近い位置とエッジ近傍で電場の状態が大きく異なっていることが伺える。

今、色素分子膜が非球状ナノ粒子全体を一様に覆っていると仮定し、ナノ粒子の形状ごとの偏光別透過SH光強度の理論計算結果を図3.3に示す。 $I_{pp}$  は  $90^\circ$  から徐々に増加していき、 $120^\circ$  で最大となったあと減少していく傾向となることがわかった。また  $I_{sp}$  は、 $110^\circ$  で最大となりその後、減少していく傾向にあることがわかった。これらのことから、SH光強度は形状角度に依存するが、その傾向は単調増加や減少ではなく、形状の対称性に強く依存していることがわかる。また、偏光SH光強度比についても形状により異なる値をとることから、ナノ粒子の形状評価を理論計算と実験値とを比較することで可能であることが示された。

図3.4に(a)s-偏光、(b)p-偏光光が角度  $45^\circ$  で入射した際に金ナノ粒子表面  $\phi=0$  における

各偏角点での局所電場についての理論計算結果を示す。 $s$ -偏光光による局所場については、基本的には偏角(ナノ粒子表面の場所)に依存せずにはほぼ一定であることがわかる。 $p$ -偏光光による局所場については偏角が $0^\circ$  の位置から高角度側に行くに従ってなだらかに減少していき、偏角が $\sim\theta_{sh}$ 付近になって増加していることがわかる。この結果より図3.2での考察が裏付けられ、ナノ粒子と基板の接触領域付近では強い電場が発生しているため、分子膜の被覆角度が粒子の形状角度 $\theta_{sh}$ に限りなく近づくと、 $I_{pp}/I_{sp}$ が大きくなることがわかる。

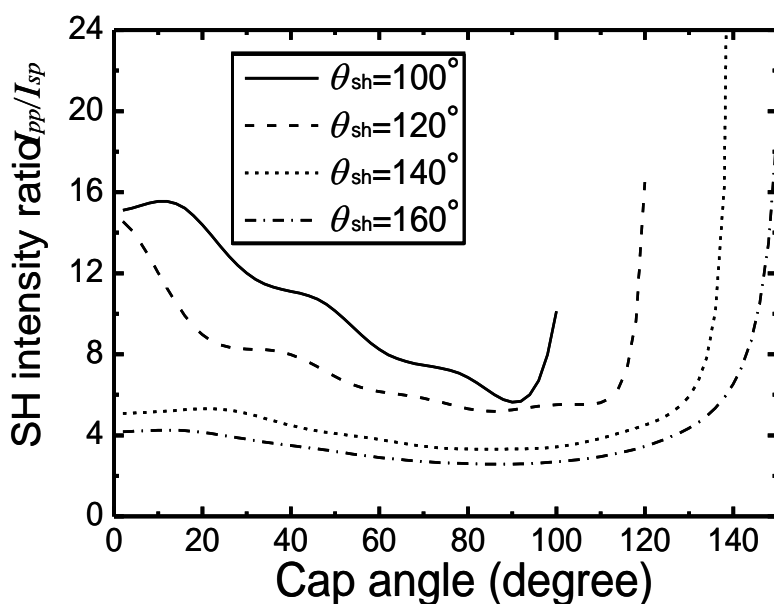


図 3.2 形状角度ごとの偏光 SH 光強度比  $I_{pp}/I_{sp}$  の被覆角度依存性

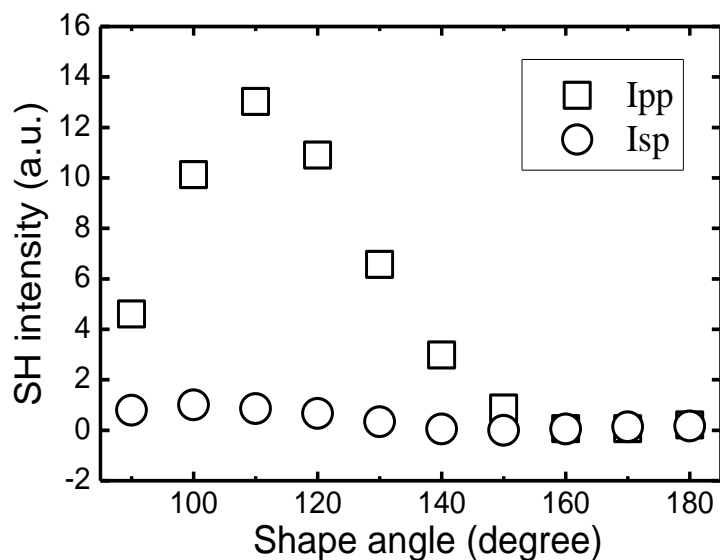


図 3.3 色素分子が粒子全体を覆っている場合の透過 SH 光  $I_{pp}$ ,  $I_{sp}$  の形状依存性

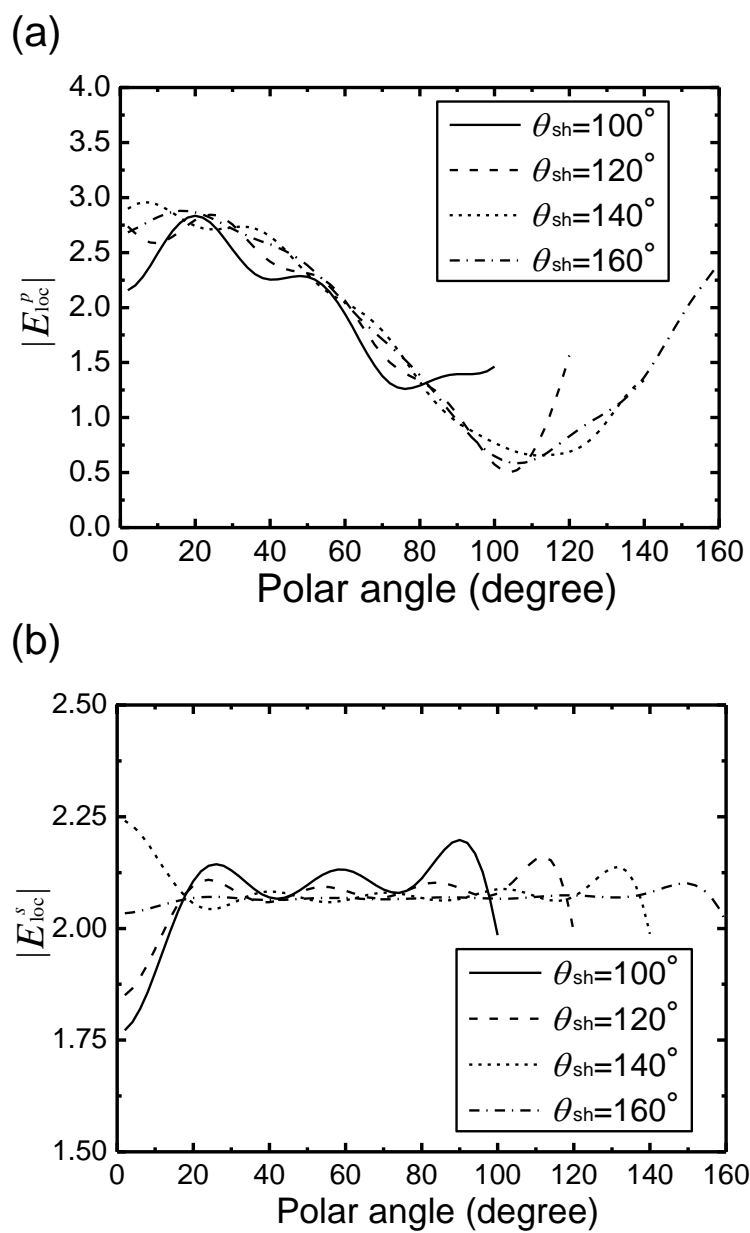


図 3.4 (a) $p$ -偏光, (b) $s$ -偏光入射時の局所電場強度の偏角度依存性

## 3.4 実験

### 3.4.1 ヘミシアニン自己組織化単分子膜

本研究で用いたヘミシアニンはジスルフィドを形成しているため、作製基板をヘミシアニン溶液中に浸漬することで、金ナノ粒子や金基板表面に自己組織化単分子膜 (SAM: Self Assembled Monolayer: ) が形成される。ヘミシアニンは $\pi$ 共役の両端に電子供与体と受容体を持つことによって分子内の電荷移動による強い非線形分子分極率 $\beta_{ccc}$ をもつ。また、高密度で配向性の良いヘミシアニン SAM が試料表面に形成されることから、SHG の測定試料として適しているといえる。図 3.5 に本研究で用いたヘミシアニンの構造式を示す。本研究では、質量膜厚 2, 5, 7nm の金薄膜を蒸着した石英基板を 500, 700, 900°C でそれぞれ熱処理し、濃度 0.01mM のヘミシアニン・エタノール溶液中に 1 時間浸漬させた後、化学結合していない余分な分子をエタノールでリンスすることで、ドライプロセス法により作製した非球状金ナノ粒子表面にヘミシアニン SAM を形成した。

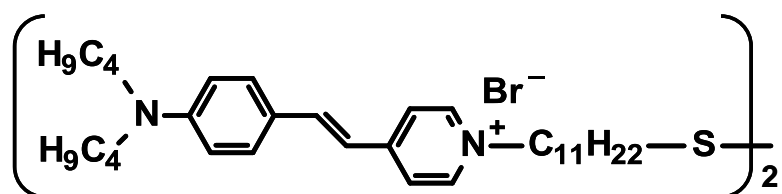


図 3.5 ヘミシアニンの構造式

### 3.4.2 SHG 測定

図3.6に透過SHG 測定に用いた光学系を示す。Nd:YAG レーザ(LS-2135, LOTIS TII, 波長1064 nm, 繰り返し周波数10 Hz,) を光源に用い、波長532 nm のSH 光シグナルを観測する。NDフィルタを用いることで、試料表面に照射するパワー密度が $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下になるように調節した。入射光の偏光はグランレーザプリズムと $\lambda/2$  板を用いて調整した。試料表面にスポット径5 mm, 入射角 $45^\circ$  でレーザー光を入射させ、発生したSH 光を光電子増倍管(PMT: Photo Multitude)(R955, 浜松ホトニクス) で測定した。各光学部品の界面から微弱なSH光が発生するため試料の直前に基本波のみが通過するカラーフィルタと干渉フィルタを挿入した。試料表面から発生したSH 光はフィルタを通して基本波を取り除いた後、偏光子を用いて任意の偏光成分のみを選択する。光電子増倍管からの信号はボックスカー積分器(SR250, Stanford Research Systems) で積算し

た。

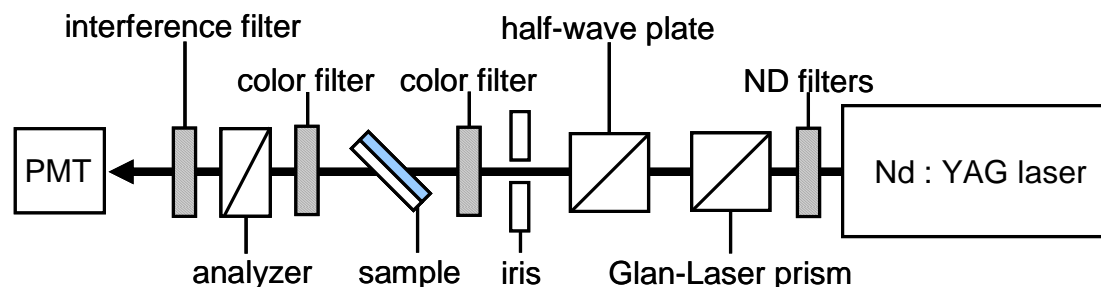


図 3.6 透過 SHG 測定系

### 3.5 結果と考察

図3.7に各試料における透過SH光強度比の測定結果を示す。金ナノ粒子表面に色素分子を吸着していない試料についても透過SH 光強度測定を行ったが、シグナルが測定できないほど小さかった。そのため、本研究により測定された透過SH 光は、非球状金ナノ粒子表面に吸着しているヘミシアニン色素分子のみから発生していると考えられる。

測定結果は第2章で示した金ナノ粒子のs偏光入射時の光吸収ピーク波長と同様の傾向が見られる。アニール温度の上昇に伴って偏光SH光強度比が増加傾向を示している。この結果から、各試料について、今、ナノ粒子の形状を吸収分光によって見積もられている形状であると仮定すると、ナノ粒子表面を色素分子がどの程度までを覆っているかについて議論することができる。球形の金ナノ粒子についてはすでにナノ粒子頂点から $140^\circ$ 程度までを分子膜が覆うことが報告されている[21]が、形状が球形の場合にはナノ粒子と基板間に溶液浸漬時に空隙ができることなどが考えられ、粒子全体を分子が覆うことが難しい状況にある。しかし、本研究で作製した非球状金ナノ粒子の形状はもともと球形に近い試料でも形状角度が約 $120^\circ$ であることから浸漬時に空隙等ができることは考えにくく、ナノ粒子表面のほぼ全面に溶液が接触し、分子膜が形成されることが予想される。実際に実験結果と理論計算を比較し、ナノ粒子表面に形成されたヘミシアニン色素分子の被覆角度について調査した結果を図3.8に示す。ここでも、第2章と同様、質量膜厚7nmの試料については形状が対象としているモデルでは議論できないと考えられるため、省くことにする。図3.8(a), (b), (c)がそれぞれ膜厚2nmの金蒸着膜を500, 700, 900°Cで熱処理した試料に関する結果であり、(d), (e), (f)が質量膜厚5nmの同条件の試料

に関する結果である。試料の形状に関わらず、ナノ粒子表面のほぼ全面をヘミシアニン色素分子が覆っていることがわかる。このことから粒子形状に限らず球形に近い場合や、部分球のモデルからかけ離れている場合を除けば、ドライプロセス法により作製される非球状金ナノ粒子表面を色素分子膜がほぼ全面を被覆することがわかった。また、分子膜の被覆状態が既知の場合には、粒子形状の評価も可能であることが示された。但し、分子膜が完全にナノ粒子表面全体を覆うと仮定してしまうと、理論曲計算結果と実験値と一致する点がなくなる。金ナノ粒子と基板との接触領域付近では、分子膜が形成されないことが考えられる。

金ナノ粒子と基板の接触領域では、 $p$ -偏光光による局所電場の大きな増強が見られ、それにより $I_{pp}/I_{sp}$ の値が非常に大きくなる。半球や部分球の場合にもSAMはあくまでもナノ粒子表面のほぼ全面を覆い、完全に全面を覆っているわけではないことがわかる。さらに、SAMの密度にばらつきや分布がある場合には、本手法により得られた理論モデルとは異なるため、ナノ粒子の形状やSAMの被覆角度について定量的に評価することは困難になる。

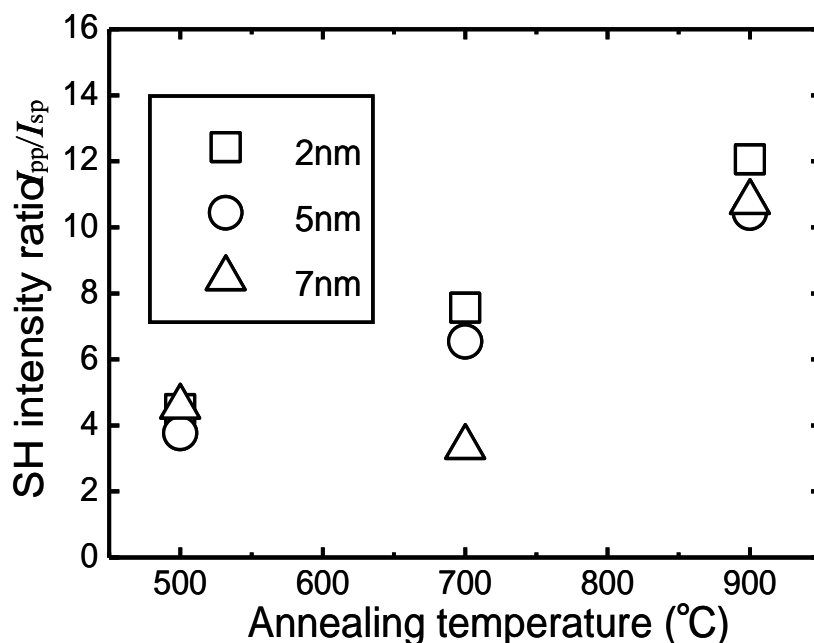


図 3.7 各試料の透過偏光 SH 光強度比

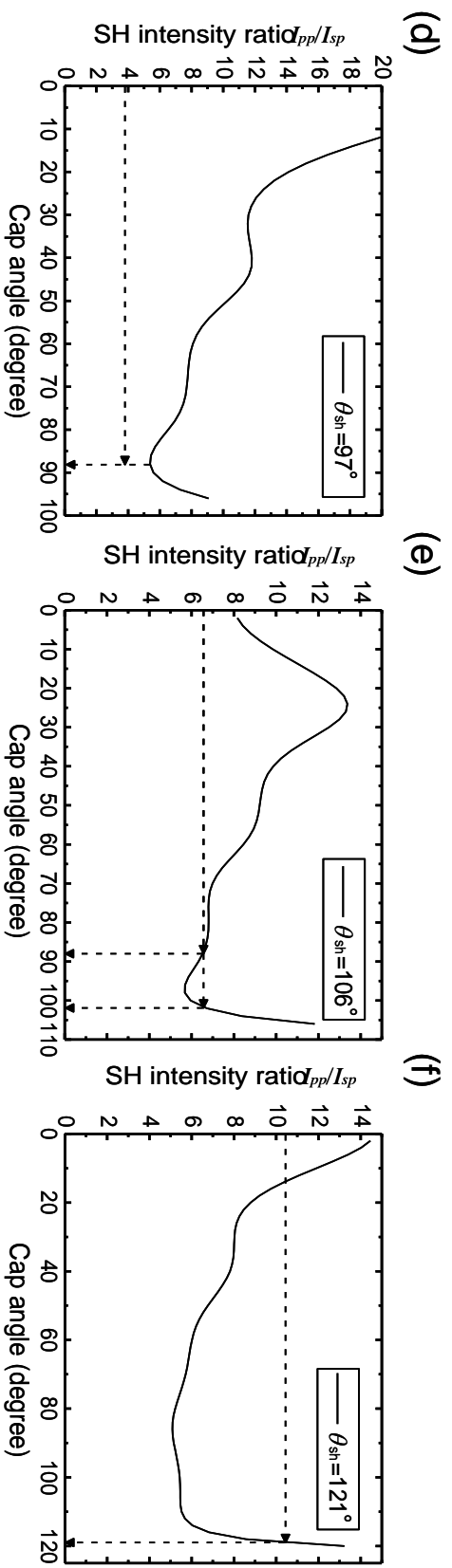
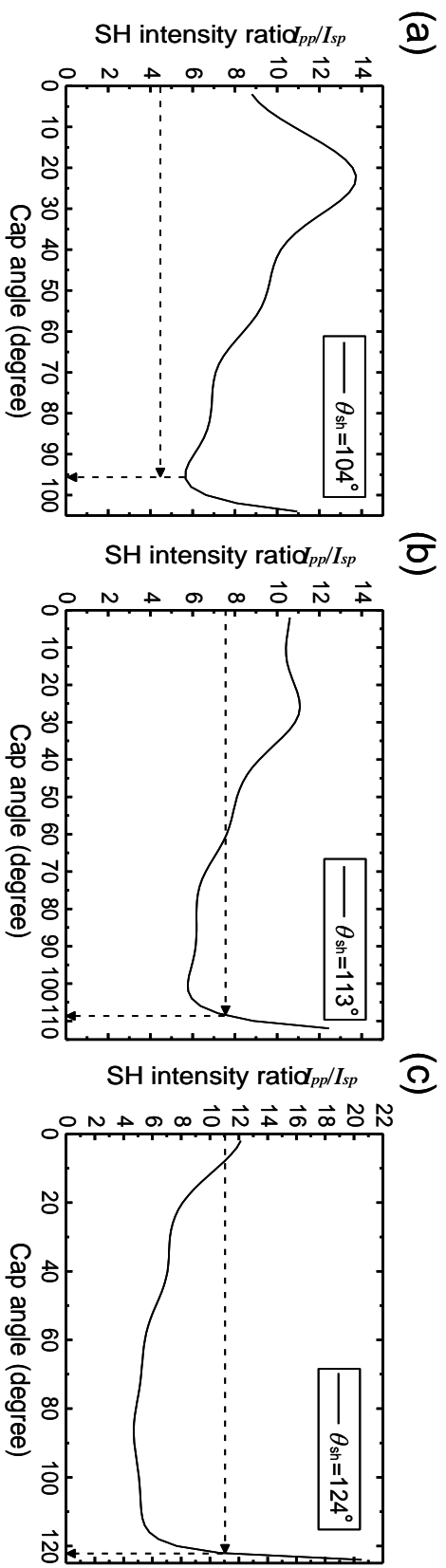


図3.8 膜厚2nmの金蒸着膜を(a)500, (b)700, (c)900°Cで熱処理した試料, 膜厚5nmの金蒸着膜を(d)500, (e)700, (f)900°Cで熱処理した試料の  $I_{pp}/I_{sp}$  の理論計算と測定結果

### 3.6 まとめ

本研究ではドライプロセス法により作製された非球状金ナノ粒子について、2次の非線形光学効果である SHG によるナノ粒子表面に形成した SAM の被覆角度評価を行った。ドライプロセス法により作製した非球状金ナノ粒子アレイ基板をヘミシアニン溶液中に浸漬されることで、ナノ粒子表面に非線形光学色素分子であるヘミシアニンの SAM を形成した。

ウェットプロセス法により作製された金ナノ粒子アレイ基板を溶液中に浸漬されることにより形成されるヘミシアニン SAM は粒子極点から基板方向におよそ  $140^\circ$  までを覆うという報告があり、基板と粒子間の隙間に溶液浸漬時に空隙が出来てしまうため、その領域に SAM が形成されないという考察がされている。

本研究により作製された非球状金ナノ粒子はもっとも球状に近い試料でも形状角度  $\theta_{sh}$  は  $120^\circ$  程度であることから球状ナノ粒子の場合とは異なり、ヘミシアニン溶液への浸漬によりナノ粒子表面のほぼ全体を分子膜が覆うことが予想される。実験と解析的理論計算の結果から、ヘミシアニン色素分子膜が非球状金ナノ粒子表面のほぼ全面を覆うことがわかった。また、非線形光学応答の測定結果、および解析的手法により理論計算結果から色素分子膜の被覆率を 90%程度に仮定することで、非球状金ナノ粒子の形状評価が可能となり、解析的理論計算が妥当であることも示された。

また、作製ナノ粒子の吸収ピークから見積もられた形状をもとに、ヘミシアニン SAM の被覆角度の違いについて比較した結果、形状に依存することなく SAM がナノ粒子のほぼ全面を覆うことがわかった。

## 参考文献

- [1] V. M. Agranovich, and D. L. Mills, Ed. *Surface Polaritons*, (North-Holland,1982)
- [2] H. J. Simon, D. E. Mitchell, and J. G. Watson, *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974)1531
- [3] H. J. Simon, R. E. Benner, and J. G. Rako, *Opt. Comm.* **23** (1977) 245
- [4] J. C. Quail, J. G. Rako, H. J. Simon, and R. T. Deck, *Phys. Rev. Lett* **50**(1983) 1987
- [5] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, (New York, 1965)
- [6] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John. Wiley a Sons, Inc., (New York, 1988)
- [7] N. Bloembergen, and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **128** (1962) 606
- [8] Y. R. Shen, *Nature* **337** (1989) 519
- [9] G. Marowsky, and R. Streinhoff, *Opt. Lett.*, **13** (1988)9
- [10] Th. Rasing, Y. R. Shen, M. W. Kim, and S. Grubb, *Phys. Rev. Lett.*, **55**,(1985) 2903
- [11] K. Kajikawa, I. Yoshida, K. Seki, and Y. Ouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **308** (1999)310
- [12] R. Naraoka, and K. Kajikawa, *Opt. Comm.* **248** (2005) 249
- [13] H. Yoshida, R. Naraoka, and K. Kajikawa, J. Hwang, S. Young Park, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **406** (2003) 129
- [14] K. Kajikawa, H. Takezoe, and A. Hukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1050
- [15] K. Kajikawa, I. Yoshida, K. Seki, and Y. Ouchi, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 310
- [16] J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz, *J. Opt. Soc. Am. B* **21** (2004)1328
- [17] I. Russier-Antoine, E. Benichou, G. Bachelier, C. Jonin, and P. F. Brevet, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 9044
- [18] J. I. Dadap, J. Shan, K .B. Eisenthal, and T. H. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4045
- [19] J. Shan, J. I. Dadap, I. Stiopkin, G. A. Reider, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. A* **73** (2006) 023819
- [20] M. Chandra, S. S. Indi, and P. K. Das, *Phys. Chem. C* **111** (2007) 10652
- [21] T. Yamaguchi, H. Okawa, K. Hashimoto, and K. Kajikawa, *Langmuir* **26** (2010) 14543
- [22] T. Tamaguchi, H. Okawa, K. Hashimoto M. Shimojo, and K. Kajikawa, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 085425

## 第4章 ポリジアセチレンナノ粒子薄膜の光・電子重合による位置選択的固定化

### 4.1 緒言

近年、光ナノスイッチをはじめとする各種光ナノデバイスに関する多くの研究報告がある[1-4]。光ナノデバイス材料の一種に、有機ナノ光機能性材料であるポリジアセチレンがあり、フェムト秒レベルの光応答速度[5, 6]と大きな非線形感受率[7-9]を持っている。また、ポリジアセチレンは蛍光特性[10, 11]や、熱処理や分子結合によって構造変化を起こす[12-14]などの特性をもっており、バイオセンサなどへの応用も期待される材料である。

これまでに深紫外線リソグラフィによるポリジアセチレン薄膜の導波路作製[15]やポリマー中に分散させたポリジアセチレンの光パターンニング[10]など用途に応じた形状・構造にポリジアセチレン薄膜をパターンニングしたという報告が多数ある。また、STMによるポリジアセチレンの極微領域パターン形成も報告されている[16]。

### 4.2 目的

本研究では、有機非線形光学材料であるポリジアセチレンの光ナノデバイス作製に有用となるシンプルな作製スキームを提案し、実験を行うことで提案手法の特徴等について考察することを目的とする。また、再枕法により作製されたポリジアセチレンのナノ粒子コロイド溶液を用いて、表面処理を施した基板表面に容易にナノ粒子アレイを作製する手法についても提案・実験し、確認することを目的とした。

### 4.3 ポリジアセチレン

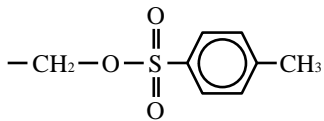
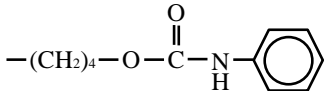
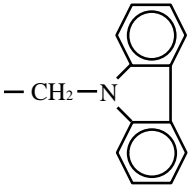
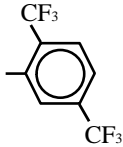
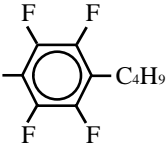
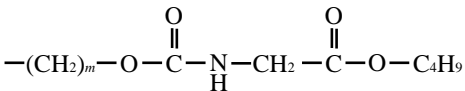
ポリジアセチレン(PDA: polydiacetylene)は、ジアセチレンモノマーを固相重合して得られる共役系ポリマーの総称である。分子構造を図4.1に示す。ポリマー化することで主鎖方向に沿って擬1次元 $\pi$ 電子共役系が形成され、大きな3次の非線形光学特性を示す。主鎖の構造にはアセチレン型とブタトリエン型があるが、大部分はアセチレン型の構造である。また、側鎖基の種類によっても異なる物性を示す。

ジアセチレン化合物  $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$  は置換基R, R' を適当に選ぶことによって単

結晶が得られ、さらに紫外線、 $\gamma$ 線、熱等で励起することで、固相重合しポリジアセチレン単結晶となる。重合はトポケミカルに起こるため、モノマー単結晶と同サイズ、同形状のポリマー単結晶が得られる。また、主なポリジアセチレンは共役ポリマーとして極めて安定であり、多くの単結晶状ポリジアセチレンは不溶、不揮発性であるが、側鎖基の種類によってはそうでないものもある。よって側鎖基の種類により溶液や薄膜や結晶とさまざまな形態でポリジアセチレンが得られ、用途によって分子設計をすることが可能である。ポリジアセチレンの主な誘導体を表4.1に示す[17]。

本研究ではジアセチレン系の中でも非線形光学感受率の大きい化合物の1つである1,6-dicarbozoyl-2,4hexadiyne (DCHD)を利用した。以下で説明する再沈法によりDCHDの微結晶化を行い、Poly-DCHD ナノ粒子を作製した。

表 4.1 ポリジアセチレンの主な誘導体と非線形感受率

	R, R'	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-11}$ esu)
PTS		23.0 ( $\lambda=1.83 \mu\text{m}$ ) (resonance) 9.1 ( $\lambda=1.94 \mu\text{m}$ ) 4.0 ( $\lambda=2.10 \mu\text{m}$ )
TCDU		7.0 ( $\lambda=1.89 \mu\text{m}$ ) 3.7 ( $\lambda=2.62 \mu\text{m}$ )
DHC		7.0
DFMP		17.0 ( $\lambda=1.83 \mu\text{m}$ ) (resonance) 8.5 ( $\lambda=1.94 \mu\text{m}$ ) 4.5 ( $\lambda=2.10 \mu\text{m}$ )
BTFP		77.0 ( $\lambda=1.83 \mu\text{m}$ ) (resonance) 43.0 ( $\lambda=1.94 \mu\text{m}$ ) (near-resonance) 18.0 ( $\lambda=2.10 \mu\text{m}$ )
<i>m</i> BCMU		<i>m</i> =3 2.7 ( $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ ) <i>m</i> =4 6.0 ( $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ )

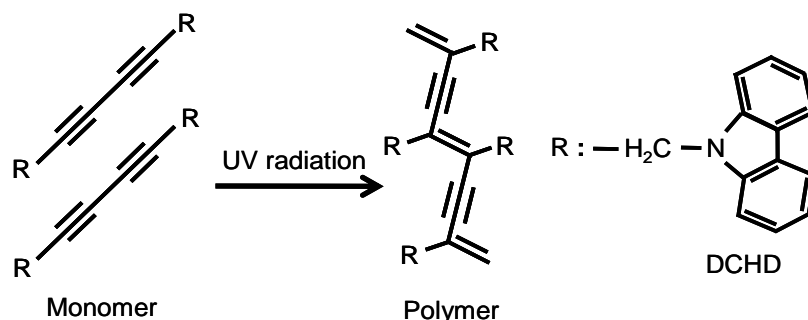


図 4.1 ポリジアセチレン分子の固層重合と poly-DCHD 分子構造

## 4.2 実験

### 4.2.1 Poly-DCHD ナノ粒子の作製法

無機・半導体ナノ粒子の場合、真空蒸着法による基板上への半導体量子ドットの形成やガラスマトリックス中での熔融析出法が一般的であるが、いずれも高温・加熱操作を伴い、熱に不安定な有機物には適用できない。そこで本研究では笠井らが提案した再枕法を採用し、DCHDおよびpoly-DCHDナノ粒子コロイド溶液を作製した[6, 18,19]。再枕法は、DCHDのアセトン溶液を貧溶媒中に滴下する再沈殿を利用したナノ粒子分散溶液の作製法である。この再沈法は加熱を必要としないため、熱的に不安定な有機化合物に利用可能である。また、微結晶は溶液中に均一に分散されているため、そのままの状態ですべての吸収スペクトルの測定が可能である。本研究では、再枕法により作製したDCHD、およびpoly-DCHDのナノ粒子溶液をシラン化基板やAUT-SAMを修飾した金基板表面に固定化することで、基板表面にPDAナノ粒子のサブモノレイヤーを形成した。

### 4.2.2 試料の作製手順

本研究では、シラン化したSi基板表面にジアセチレン、およびポリジアセチレンのナノ粒子薄膜を形成した。シラン化基板をナノ粒子溶液中に浸漬させることにより表面にDCHD、およびpoly-DCHDナノ粒子薄膜を作製した。DCHDは和光純薬工業株式会社から購入した。本研究でのpoly-DCHDナノ粒子薄膜の基板表面へ作製手順を以下に示す。

- I. P型Siウェハを基板に採用した。基板はエキシトラン洗浄液(濃度5%)を用いて超音波洗浄し、その後、純水で超音波洗浄を数回行いリンスした。リンス後にドライオーブン中で乾燥した。
- II. 洗浄し、乾燥したSi基板を第2章2.2.2 IIと同様にシラン化処理を行った。
- III. 激しく攪拌した水温50°Cの純水10mL中に、濃度5mMのDCHDアセトン溶液0.3mLを注入し、その後10分間保持することでDCHDナノ粒子のコロイド溶液を作製した。作製溶液を2時間、紫外線照射することでpoly-DCHDナノ粒子のコロイド溶液を作製した。
- IV. IIで作製した基板をIIIで作製したDCHDナノ粒子コロイド溶液、poly-DCHDナノ粒子コロイド溶液中に浸漬させ、その後純水リンスすることで基板表面にそれぞれDCHDナノ粒子、poly-DCHDナノ粒子を固定化し、作製条件に応じてサブモノレイヤー等を形成した。

### 4.2.3 poly-DCHD ナノ粒子薄膜の位置選択的固定化

本研究で提案するシンプルな poly-DCHD ナノ粒子薄膜の位置選択的固定化手法の手順を図 4.2 に示す。シラン化基板上を溶液中に浸漬することで基板表面に DCHD ナノ粒子薄膜を作製する。作製基板の任意の領域のみを紫外線や電子線で重合させることでジアセチレンが固相重合によりポリジアセチレンとなる。その後、DCHD のみがアセトンに溶解であることから基板をアセトンリンスすることで基板の任意領域のみを位置選択的に poly-DCHD ナノ粒子薄膜を形成することができる。

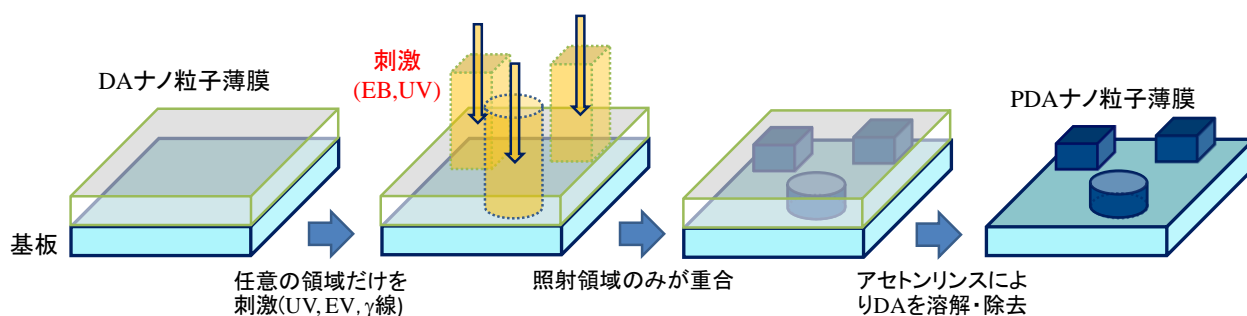


図 4.2 位置選択的な PDA 薄膜の固定化手順

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 PDA ナノ粒子サブモノレイヤーの作製と分光測定・SEM 像観察

本研究では, AUT-SAM を修飾した Au 基板を PDA ナノ粒子溶液中に浸漬させることで基板表面に PDA ナノ粒子のサブモノレイヤーを作製した。浸漬時間を 2, 5, 10, 24 時間とした場合の金基板表面に形成された PDA ナノ粒子膜の SEM 像を図 4.3 に示す。また, 同試料にさらに浸漬時間を 48, 72 時間の試料を加え, 条件ごとの垂直反射吸収スペクトル測定の結果を図 4.4 に示す。SEM 像および反射吸収スペクトル測定の結果より, 浸漬時間に依存して PDA ナノ粒子の吸着量が増加していることがわかる。また, スペクトル測定結果より 24 時間以上の浸漬で吸着量が飽和状態になることがわかった。

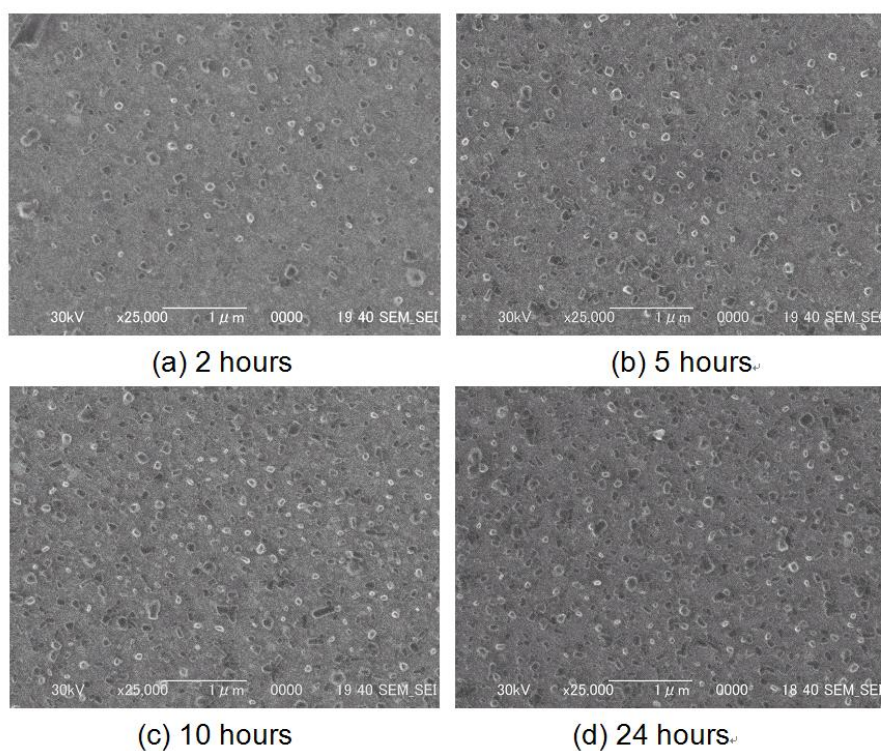


図 4.3 浸漬時間(a) 2, (b)5, (c)10, (d)24 時間で作製した PDA ナノ粒子の SEM 像

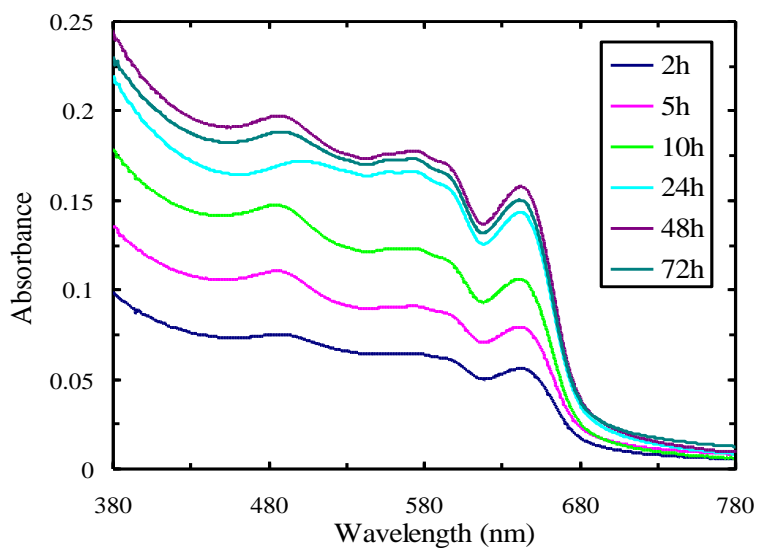


図 4.4 浸漬時間の異なる PDA ナノ粒子サブモノ  
レイヤーの反射吸収スペクトル

#### 4.3.2 紫外線照射による PDA ナノ粒子薄膜の位置選択的固定

本研究では、DA ナノ粒子を SAM により基板表面に固定化することで作製した DA ナノ粒子薄膜の任意の位置のみを紫外線や電子線照射により重合させることで基板表面にナノ結晶薄膜のパターンを作製した。図 4.5 に紫外線照射により作製した PDA ナノ結晶薄膜のパターンの光学顕微鏡像を示す。1000 メッシュと 2000 メッシュの Grid をマスクとして利用し、10 分間の紫外線照射後にアセトンでリンスすることでパターンニングを行った。基板とマスクとの圧着が弱かったために紫外線の回折により、用いたグリッドよりも大きなパッチが形成された。紫外線照射によって分解能  $1.1 \mu\text{m}$  のパターンニングまでは可能であることが確認された。図 4.6 に作製した試料の反射吸収スペクトル測定結果を示す。PDA 特有のピークがそれぞれ、 $597\text{nm}$ 、 $662 \text{nm}$  に表れていることから、紫外線照射により基板表面に固定化された薄膜が重合し、PDA となっていることが確認できる。

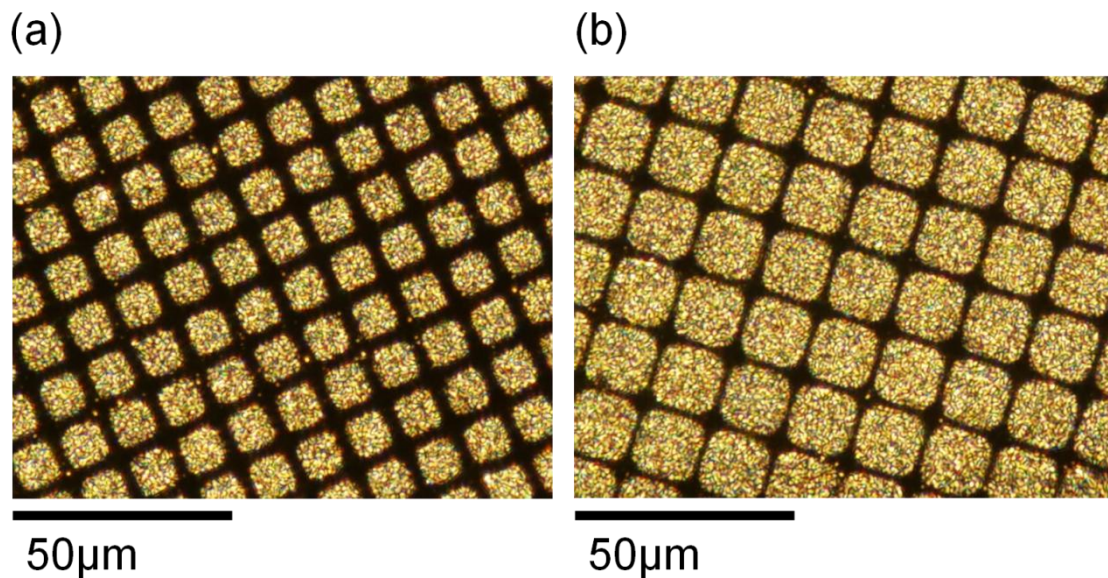


図 4.5 光重合による位置選択固定化された poly-DCHD ナノ粒子薄膜の光学顕微鏡像

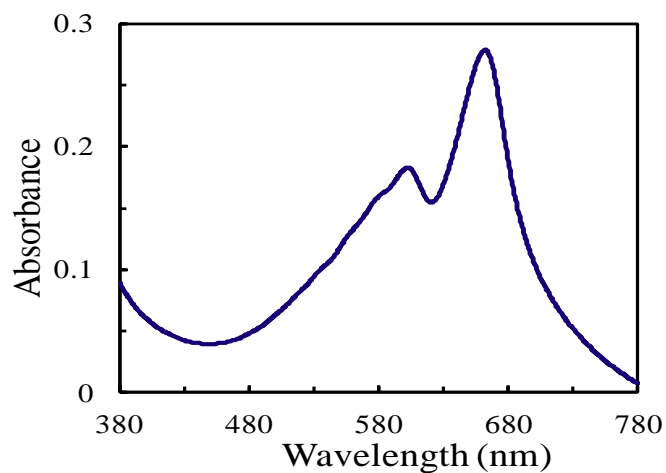


図 4.6 紫外線照射により作製した poly-DCHD ナノ粒子薄膜の反射スペクトル特性

#### 4.3.3 電子線照射による PDA ナノ粒子薄膜の位置選択的固定

本研究ではさらに電子線照射により基板表面に形成した DA ナノ粒子薄膜が重合するかどうかの実験を行った。電子線による重合が可能であれば、紫外線照射に比べてより分解能の高いパターンニングが可能となる。これまで、電子線照射による PDA の重

合に関する報告はほとんどなく、基板表面に形成された DA 薄膜に電子線照射により変化についてらが報告している[20]。本研究では、作製したパターンの反射吸収スペクトル測定により基板表面に固定化されたナノ粒子膜が電子線照射により重合し、PDA となったかについても確認した。

電子線照射は走査型電子顕微鏡(JEOL JIB-4500)より行った。DA ナノ粒子薄膜を形成した基板を SEM 内に設置し、加速電圧 10kV、照射時間 1 秒で DA ナノ粒子薄膜の任意の領域に電子線を照射した。その後、基板を SEM から取り出し、アセトンリンスを行った後、反射吸収スペクトル測定を行った。測定結果を図 4.7 に示す。紫外線照射と同様、PDA 特有の吸収ピークがそれぞれ 605nm, 667nm に表れており、電子線照射によってもはっきり PDA に重合していることを確認することが出来た。PDA ナノ粒子の吸収ピーク波長は作製されたナノ粒子の平均的な大きさに依存しているため、作製条件の多少の違いにより DA ナノ粒子のサイズが変化し、ピーク波長の変化が見られる。そのため、紫外照射線により作製したパターンを吸収ピークが多少異なっている。

その後再度、SEM 内に基板を設置し、基板の顕微鏡像を観察した結果を図 4.8 に示す。最小で直径が  $2.2\mu\text{m}$  のパターンが電子線照射により作製可能であることが確認できた。電子線の直径は数 nm であるため、理論的には紫外線の波長に比べて十分狭いパターンの形成が理論的には可能である。しかし、導電性材料でない DA, PDA の任意のポイントのみの重合には、焦点・非点とはじめとする調整や照射時間や加速電圧などの条件の最適化が難しく、現在はまだ分解能が  $2.2\mu\text{m}$  となった。

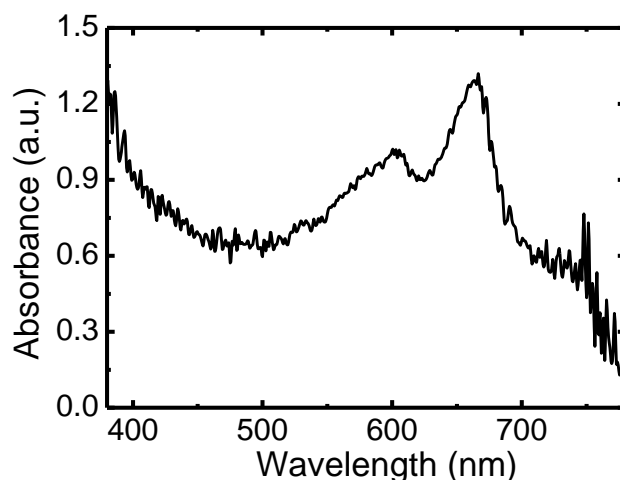


図 4.7 電子線照射により基板に固定化された薄膜の垂直反射吸収スペクトル

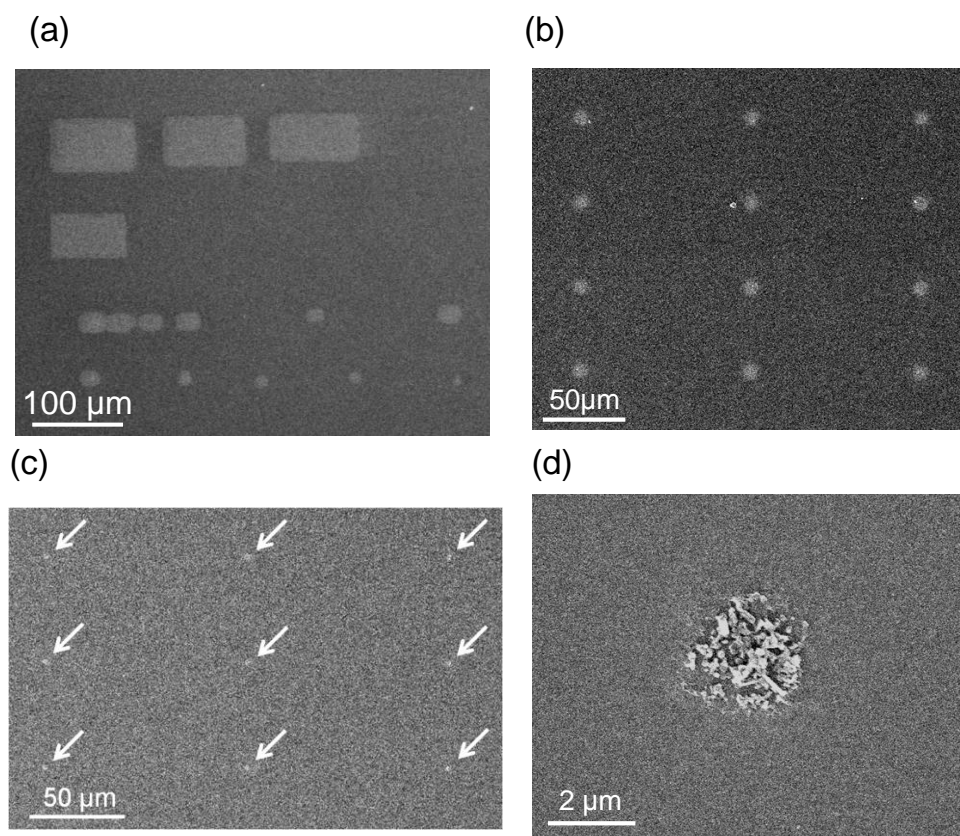


図 4.8 さまざまな照射領域での電子線重合により位置選択的に固定化した PDA ナノ粒子薄膜の SEM 像

## 4.5 まとめ

本研究では、再枕法により作製された poly-DCHD ナノ粒子コロイド溶液を用いて基板表面にナノ粒子のサブモノレイヤーを作製する手法、およびシンプルな poly-DCHD ナノ粒子薄膜の位置選択的手法を提案し、実際に実験を行うことで確認を行った。

Poly-DCHD ナノ粒子サブモノレイヤーについては浸漬時間によってナノ粒子の吸着量が増加していき、27 時間程度で飽和することが、反射吸収スペクトル測定および走査型電気顕微鏡像観察によって明らかにした。

位置選択的固定化手法では、紫外線照射によって分解能  $1.1 \mu\text{m}$  で固定化が出来ることを示した。また、電子線照射によっても基板上の DCHD ナノ粒子薄膜を重合させられることをスペクトル測定から明らかにし、また、電子線によって分解能  $2.5 \mu\text{m}$  程度の固定化が出来ることを確認した。電子線による重合においては今後、条件の最適化を行うことが必要であり、最適化によってより高分解能に固定化が可能であることが考えられる。

## 参考文献

- [1] W. Hu, H. Nakashima, K. Furukawa, Y. Kashimura, K. Ajito, Y. Liu, D. Zhu, and K. Torimitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 2804
- [2] Z. Li, X. Hu, Y. Zhang, Y. Fu, H. Yang, and Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 141105
- [3] T. Okamoto, M. Haraguchi, and M. Fukui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 3977
- [4] G. Margheri, T. D. Rosso, S. Sottini, S. Trigari, and E. Giorgetti, *Opt. Express* **16** (2008) 9869
- [5] S. Molyneux, H. Matsuda, A. K. Kar, B. S. Wherret, S. Okada, and H. Nakanishi: *Nonlinear Opt.* **4** (1993) 299
- [6] H. Nakanishi and H. Kasai, *Photonic and Optoelectronics Polymers*, Chapter 13 (1997) 183
- [7] F. Kajzar, and J. Messier: in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, ed. D. S. Chemla, and J. Zyss (Academic Press, New York, 1987) Vol. 2, p. 57.
- [8] T. Manaka, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Hukuda, *Synth. Met.* **84** (1997) 963
- [9] R. Quintero-Torres, and M. Thakur, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 401
- [10] S. Wu, F. Shi, Q. Zhang, and C. Bubeck, *Macromolecules* **42** (2009) 4110
- [11] J. H. Baek, H. Ahn, J. Yoon, and J.-M. Kim, *Macromol. Rapid Comm.* **29** (2008) 117
- [12] K. W. Kim, M. K. Park, H. Choi, D. J. Ahn, and M.-K. Oh, *Proceedings of the 2010 5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)* (2010) 865
- [13] Y. K. Jung, H. G. Park, and J.-M. Kim, *Biosensors and Bioelectronics* **21** (2006) 1536
- [14] O. Yarimaga, S. Lee, J.-M. Kim, and Y.-K. Choi, *Macromol. Rapid Comm.* **31** (2010) 270
- [15] G. L. Baker, C. F. Klausner, J. A. Shalburne III, N. E. Schlotter, J. L. Jackel, P. D. Townsend, and S. Etemad, *Synth. Met.* **28** (1989) D639
- [16] R. Grigharagopal, and K. F. Kelly, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6161
- [17] 雀部 博之 有機フォトニクス -光エレクトロニクスのリード役- (アグネ承風社)
- [18] H. Nakanishi, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L1132
- [19] V. Dentan, Y. Levy, M. Dumont, P. Robin, and E. Chanstaing, *Opt. Comm.*, **169** (1989) 379

- [20] T. Kato, M. Yasumatsu, C. Origuchi, K. Tsutsui, Y. Ueda, and C. Adachi, *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 091601

## 第5章 ポリジアセチレンナノ粒子の電気光学特性

### 5.1 緒言

2 次の非線形光学材料としては無機強誘電体結晶である KTP, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub> などが用いられてきた。近年, 2 次の非線形光学材料として MNA(2-methyl-4-nitroaniline)をはじめとする有機化合物が上記の無機材料をしのぐ非線形光学定数を示す[1]ことが報告されて以来, 有機非線形光学材料が注目され盛んに研究が行われている[2]。

3 次の非線形光学材料としては, 多重量子井戸構造, 半導体ドーブ硝子,  $\pi$ 電子共役系材料がある。材料作製が容易であり分子設計による特性の制御が可能, フェムト秒レベルでの光応答速度などの点から  $\pi$ 電子共役系材料がデバイス応用に大きく期待されている。構成分子を有する 3 次の超分子分極率  $\gamma$  が大きな分子として, 共役二重結合のような  $\pi$ 電子共役系は有望な材料で, ポリアセチレンやポリジアセチレン等の 1 次元的な  $\pi$ 電子共役系ポリマー, フタロシアニンやアヌレン等の 2 次元環状共役系分子などがある。

ポリジアセチレン薄膜は, Langmuir-Brodgett(LB)膜[3, 4]をはじめ, 蒸着膜[5]やポリマー内で分散されたマトリックス構造膜[6]など, さまざまな種類に製膜され, 研究が行われてきた。

### 5.2 目的

これまでにポリジアセチレン(PDA: polydiacetylene)ナノ粒子の光第 3 次高調波発生[7, 8]や光 Kerr 効果[9, 10]に関する報告があり, それらの測定結果により見積もられた 3 次非線形感受率が報告されている。しかしこれまでに報告されている PDA の 3 次の非線形感受率は, ポリマー中に PDA ナノ粒子を分散させたコンポジット膜や, 蒸着膜での算出値である。

ポリマー中の PDA ナノ粒子は, 3 次元に分散した粒子間の相互作用による影響を考慮した上で, 粒子の非線形感受率を厳密に求めることは難しく, また, 充填率等による補正を行った場合でも, 作製膜中での粒子分散が一様でないことなどが考えられ, それらを正確に考慮した上でのナノ粒子の光学定数を見積もることは非常に難しい。

蒸着膜から PDA ナノ粒子の非線形感受率を厳密に見積もることは, 膜の状態がよく規定されておらず, また, 膜質もきれいではないため, やはり難しい。

ナノ粒子の単結晶についての研究報告も数件あるが、単結晶を作製し、扱うのは容易ではない[11, 12]。

そのため、PDA ナノ粒子の非線形感受率についての形状や大きさ、粒子間相互作用等を考慮し、正確な非線形感受率を算出したという報告はまだない。

2次の非線形光学効果である光第2高調波発生(SHG)をPDAで観測したという報告がある[13]が、その起源についての考察が主であり、2次の非線形感受率の見積もりは行っていない。

本研究では、再沈法により作製された非球形ナノ材料であるPDAナノ粒子について、表面プラズモン共鳴を利用した1次、2次の電気光学効果の測定を行い、測定結果とTransfer Matrix法による理論フィッティング、2つの有効媒質近似を非線形光学に展開することで導出した式から、各モデルにおけるPDAナノ粒子1個の2次、3次の非線形感受率を見積もることを目的とする。

### 5.3 電気光学効果

ガラスや中心対称性を持つ結晶のような等方的な光学媒質に電場が印加されると複屈折が生じる。これを電気光学効果と呼び、多くの固体で見られる現象である。この現象は、中心対称性を持たない媒質の場合には電場に比例する屈折率の変化がおこる。この非線形光学効果を1次の電気光学効果(ポッケルス効果)という。また中心対称性のある媒質の場合には、電場の2乗に比例する屈折率変化がおこる。これを2次の電気光学効果(カー効果)という。これら電気光学効果は、電気光学変調器をはじめ、電界センサやテラヘルツ波の検出などへ応用され、各々2次、3次の非線形光学効果と深い関係を持つだけでなく、光エレクトロニクス幅広い用途において、きわめて重要な現象である。

媒質内に誘起される分極 $\vec{P}$ と電場 $\vec{E}(\omega)$ の関係は、一般に線形の関係で表すことができる。しかし、大きな静電場 $\vec{E}(0)$ の印加により分極が誘起される場合、高次の非線形成分が無視できなくなる。

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\overset{\leftarrow(1)}{\chi} + \overset{\leftarrow(2)}{\chi} \vec{E}(0) + \overset{\leftarrow(3)}{\chi} \vec{E}(0)\vec{E}(0) + \dots) \vec{E}(\omega) \quad (4.1)$$

ここで、 $\overset{\leftarrow(1)}{\chi}$  は線形、 $\overset{\leftarrow(2)}{\chi}$ 、 $\overset{\leftarrow(3)}{\chi}$  は2次、3次の媒質の非線形感受率を表しており、 $\epsilon_0$

は真空中の誘電率である。以下、特定方向成分に注目し、スカラーで示すと、(4.1)式は、

$$\frac{P}{\varepsilon_0} = \chi^{(1)}E(\omega) + \chi^{(2)}E(\omega)E(0) + \chi^{(3)}E(\omega)E(0)E(0) + \dots \quad (4.2)$$

となり、

$$\begin{aligned} E(\omega) + \frac{P}{\varepsilon_0} &= (1 + \chi^{(1)})E(\omega) \\ &= n^2E(\omega) \end{aligned} \quad (4.3)$$

の関係から、

$$n^2E(\omega) = (1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E(0) + \chi^{(3)}E(0)E(0) + \dots)E(\omega) \quad (4.4)$$

が求まる。そこで、 $1 + \chi^{(1)} = n_0^2$ 、 $n = n_0 + \Delta n$  の屈折率  $n$  と電気感受率  $\chi^{(1)}$  の関係から、

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= n^2E(\omega) \\ &= (n_0 + \Delta n)^2E(\omega) \\ &\approx n_0^2 + 2n_0\Delta n \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$(\text{右辺}) = (n_0^2 + \chi^{(2)}E(0) + \chi^{(3)}E(0)^2 + \dots)E(\omega) \quad (4.6)$$

となり、印加電場に対する屈折率変化の関係式

$$2n_0\Delta n = \chi^{(2)}E(0) \quad (4.7a)$$

$$2n_0\Delta n = \chi^{(3)}E(0)^2 \quad (4.7b)$$

が導かれる。印加電場  $E(0)$  に対して屈折率変化  $\Delta n$  が比例する(4.7a)式が、1 次の電気光学効果であるポッケルス効果を表し、印加電場  $E(0)$  の 2 乗に対して屈折率変化  $\Delta n$  が比例する(4.7b)式が、2 次の電気光学効果であるカー効果を表している[8, 9]。

## 5.4 理論計算

### 5.4.1 解析モデルと有効媒質近似

本研究では、再枕法により作製された非球形 PDA ナノ粒子の非線形光学特性について評価を行う。一般に、形状・サイズの良く規定された分散系において、光学特性を理論的に解析するモデルとして Maxwell Garnett による有効媒質近似が用いられる。しかし、本研究で扱い構造は、Maxwell Garnett のモデルとはかけ離れており、他のモデルを採用する必要がある。本研究では、作製されるナノ粒子の形状を立方体と仮定し、コン

デンサと仮定するモデル(PC model: parallel capacitor model), および媒質中にある体積分率で2種類の材料が存在するモデル(Bruggemanの有効媒質モデル)を採用した。各モデルにおける線形解析の式を非線形光学感受率の導出式に展開し, 測定結果等からPDAナノ粒子基板の吸収ピーク波長付近の数波長におけるPDAナノ粒子の2次, 3次の非線形感受率を算出した。図4.1にそれぞれの解析モデルを示す[14-16]。

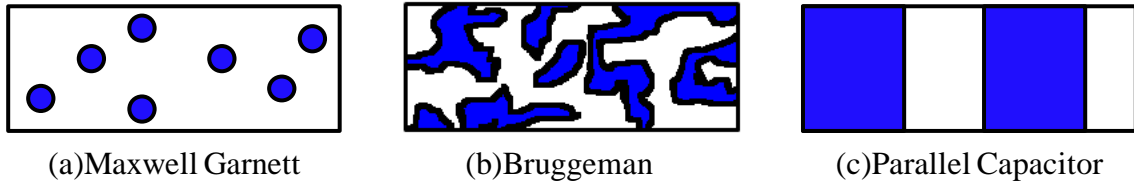


図 4.1 媒質近似モデル図

#### 5.4.2 各解析モデルにおける解析式と非線形光学特性への展開

Bruggemanの有効媒質近似式は,

$$(\xi - 1) \frac{1 - n_{\text{eff}}^2}{1 + 2n_{\text{eff}}^2} = \xi \frac{n_{\text{NP}}^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{NP}}^2 + 2n_{\text{eff}}^2} \quad (4.8)$$

で表させる。ここで $\xi$ はナノ粒子の充填率であり,  $n_{\text{eff}}$ ,  $n_{\text{NP}}$ はそれぞれ実効的な膜および, ナノ粒子の屈折率である。今, 2次の電気光学効果によりそれぞれの誘電率(屈折率の2乗)が $n_{\text{eff}}^2 \rightarrow n_{\text{eff}}^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2$ ,  $n_{\text{NP}}^2 \rightarrow n_{\text{NP}}^2 + \chi_{\text{NP}}^{(3)} E(0)^2$ と変化したと仮定すると(4.8)式は,

$$(\xi - 1) \frac{1 - (n_{\text{eff}}^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2)}{1 + 2(n_{\text{eff}}^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2)} = \xi \frac{(n_{\text{NP}}^2 + \chi_{\text{NP}}^{(3)} E(0)^2) - (n_{\text{eff}}^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2)}{(n_{\text{NP}}^2 + \chi_{\text{NP}}^{(3)} E(0)^2) + 2(n_{\text{eff}}^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2)} \quad (4.9)$$

と書くことができる。ここで, (4.8)式, (4.9)式を連立されることで,

$$\begin{aligned} & (\xi - 1)(1 - n_{\text{eff}}^2)(2\chi_{\text{eff}}^{(3)} + \chi_{\text{NP}}^{(3)})E(0)^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)}(\xi - 1)(n_{\text{NP}}^2 + 2n_{\text{eff}}^2 + (2\chi_{\text{eff}}^{(3)} + \chi_{\text{NP}}^{(3)})E(0)^2)E(0)^2 \\ & = \xi(\chi_{\text{NP}}^{(3)} - \chi_{\text{eff}}^{(3)})E(0)^2(1 + 2n_{\text{eff}}^2) + 2\xi\chi_{\text{eff}}^{(3)}E(0)^2((\chi_{\text{NP}}^{(3)} - \chi_{\text{eff}}^{(3)})E(0)^2 + n_{\text{NP}}^2 - n_{\text{eff}}^2) \end{aligned} \quad (4.10)$$

が得られる。今,  $n_{\text{eff}}^2 \gg \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2$ より式(4.10)からナノ粒子の3次非線形感受率 $\chi_{\text{NP}}^{(3)}$ は,

$$\chi_{\text{NP}}^{(3)} = \frac{\chi_{\text{eff}}^{(3)}(n_{\text{NP}}^2(1 - 3\xi) + 3\xi + 4n_{\text{eff}}^2 - 2)}{1 - n_{\text{eff}}^2(1 - 3\xi)} \quad (4.11a)$$

という外部印加電場 $E(0)$ に依存しない関係式で書き表すことができる。また, 同様に2次非線形感受率 $\chi_{\text{NP}}^{(2)}$ についても

$$\chi_{\text{NP}}^{(2)} = \frac{\chi_{\text{eff}}^{(2)}(n_{\text{NP}}^2(1-3\xi) + 3\xi + 4n_{\text{eff}}^2 - 2)}{1 - n_{\text{eff}}^2(1-3\xi)} \quad (4.11b)$$

という関係式が導かれる。

PC モデルでは,

$$n_{\text{eff}}^2 - 1 = \sigma(n_{\text{NP}}^2 - 1) \quad (4.12)$$

と表される。ここでも誘電率が  $n_{\text{eff}}^2 \rightarrow n_{\text{eff}}^2 + \chi_{\text{eff}}^{(3)} E(0)^2$ ,  $n_{\text{NP}}^2 \rightarrow n_{\text{NP}}^2 + \chi_{\text{NP}}^{(3)} E(0)^2$  と変化したと仮定すると 2 次, 3 次の非線形感受率  $\chi_{\text{NP}}^{(2)}$ ,  $\chi_{\text{NP}}^{(3)}$  はそれぞれ,

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \sigma \chi_{\text{NP}}^{(2)} \quad (4.13a)$$

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \sigma \chi_{\text{NP}}^{(3)} \quad (4.13b)$$

と書き表すことができる。

## 5.5 実験

### 5.5.1 作製基板の構造評価

本研究で作製した PDA ナノ粒子のサイズ, 基板への吸着率, 形状について電子顕微鏡像観察(S4700, Hitachi), および垂直反射吸収スペクトル測定により評価した。再枕法により作成される粒子形状は球形ではなく, 立方体や直方体に類似した形状となることが報告されている[7,8]。しかし, 作製される粒子のサイズや形状は作製条件に大きく依存するため, 本研究で作製されたナノ粒子の形状やサイズ, 基板への吸着率についての評価が必要になる。

### 5.5.2 SPR による電気光学効果測定

本研究では, 伝搬型の表面プラズモン共鳴条件が, 金属薄膜表面の屈折率変化に対して非常に敏感であることを利用して PDA ナノ粒子の 1 次, 2 次の電気光学の測定を行った。図 4.2 に光学系を示す。真空蒸着により作製した金薄膜表面に AUT-SAM を介して PDA ナノ粒子のサブモノレイヤーを形成した試料をマッチングオイルによってプリズム底面に固定化した。作製基板から距離  $10 \mu\text{m}$  程度を隔てた上部に ITO ガラス基板を設置する。基板と ITO 電極間の距離は反射スペクトルの干渉縞から見積もった。Au 薄膜-ITO 間に交流電場を印加し, 交流電場に同期する反射光シグナルのみをロックイ

ンアンプ(SR-830, Standard Research Inc., USA)によって測定することにより印加電場に依存した反射率変化の測定を行うことができる。もし、印加電場によって金薄膜表面の屈折率変化が起こらなければ同期される反射光内のシグナルは存在しない。光の波長に比べて十分、低い周波数の交流電場を印加すれば光電場から見た場合には静電場として考えることができ、電気光学効果の測定を行うことができる。また、印加電場周波数の2倍の周波数で同期すると、交流電場波の2乗の波形に同期したシグナルを得られる。今、周波数 $f$ の正弦波を交流電場として印加していると考えると、正弦波の2乗波は $2f$ の波となるため、PDA ナノ粒子が印加交流電場の2乗に依存して屈折率変化を起こしたことによる反射光変化成分を測定することが出来る。本研究では、ITO 電極-Au 薄膜間に電圧 100V、周波数 809Hz の交流電場を印加した。SPR 測定のレーザー光源には波長 635, 655, 670nm の半導体レーザーと 612, 633nm の He-Ne レーザを用いた。

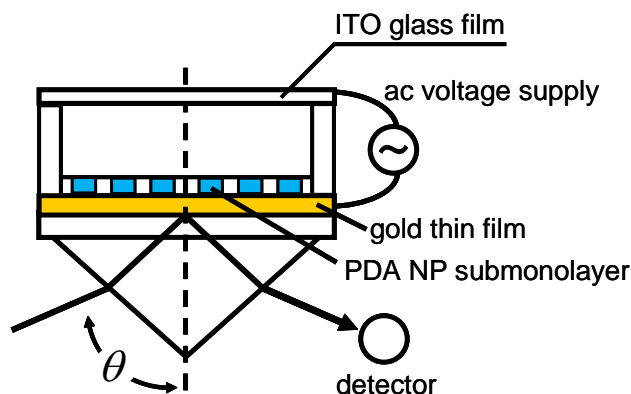


図 4.2 SPR を利用した電気光学特性測定系

### 5.5.3 SHG 測定

本研究では電気光学効果の他に、2次の非線形光学効果である光第2高調波発生(SHG)の測定も行った。作製試料に波長1064nmのNd:YAGレーザを入射させ、SPR測定系でSHGの測定を行った。測定系を図4.3に示す。

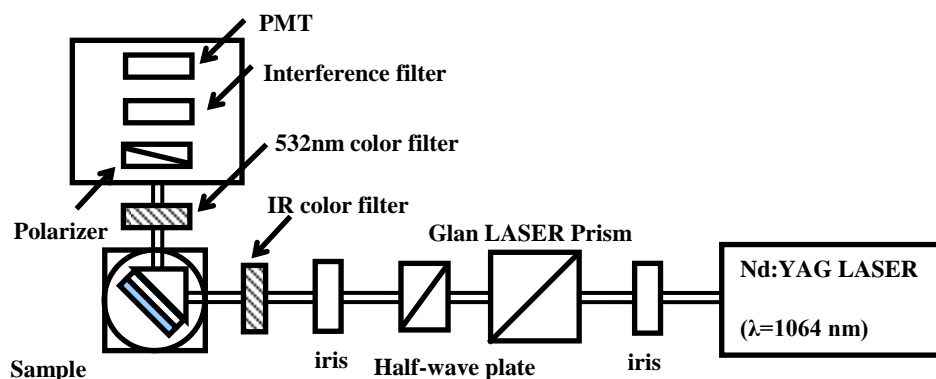


図 4.3 SHG 測定系

## 5.6 結果と考察

### 5.6.1 構造評価

本研究では、真空蒸着法により質量膜厚45nmの金薄膜をガラス基板の上にクロム1nmを介して作製した。濃度0.1mMのAUTエタノール溶液中に浸漬させることで表面にAUT-SAMを形成した金基板を、再枕法により作製したPDAナノ粒子コロイド溶液中に30時間浸漬させることで金表面にPDAナノ粒子のサブモノレイヤーを形成した。

図4.4に作製した基板の電子顕微鏡像を示す。作製されたナノ粒子が凝集せずに基板表面にサブモノレイヤーを形成していることがわかる。また、サイズや形状にばらつきがあることもわかる。図4.5にSEM像から求めた、作製したナノ粒子の一边の長さのヒストグラムを示す。一边の長さは25~50nmが最も多いことがわかった。また、作製されたナノ粒子のサイズはガウス分布などとはならず、偏りがあることもわかった。本研究で作製されたナノ粒子の平均の一边長は85.5nmであり分散は49.6nmであった。また、ナノ粒子が基板表面積を占める割合はSEM像から0.084であった。また、実効的な膜厚を平均長85.5nmとした時の、膜内のナノ粒子の充填率も0.084となった。充填率は、実効的な膜厚が85.5nmの膜の面積をSEMの撮影面積とし、その中に存在するナノ粒子の体積を下記に示す式によって求めた。

$$\bar{v} = \frac{1}{8N} \sum_k \sum_j \sum_i l_i l_j l_k \quad (4.14)$$

$\bar{v}$ はナノ粒子の平均体積， $N$ はナノ粒子数， $l_i, l_j, l_k$ はナノ粒子を直方体と仮定した時の各辺の長さである。

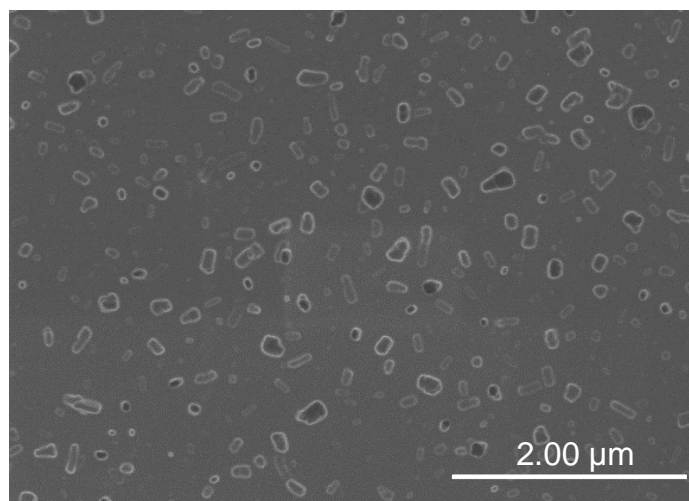


図 4.4 金薄膜表面に固定化した PDA ナノ粒子薄膜の SEM 像

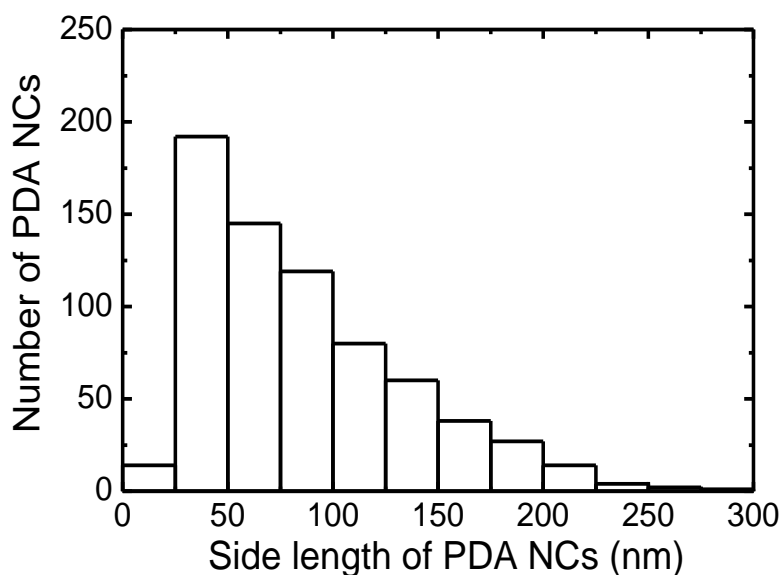


図 4.5 作製した PDA ナノ粒子サイズのヒストグラム

### 5.6.2 吸収スペクトル

作製溶液の透過吸収スペクトル，および作製基板の垂直反射吸収スペクトルの測定結

果をそれぞれ図 4.6(a), (b)に示す。作製溶液の吸収ピーク波長は 640nm であり，作製した PDA ナノ粒子アレイの吸収ピーク波長は 653nm であった。溶液に比べ，金基板上に固定化したナノ粒子のピーク波長が 10nm 程度レッドシフトしている。条件を変えて再作製・再測定を行ってもやはり吸収ピーク波長のシフトは確認され，また，基板がガラス場合には顕著なピークシフトは見られないことも確認している。そのため，基板による影響である可能性が高く，基板に固定することでナノ粒子の鏡像が金属膜中に形成されるにことによる影響などが考えられる。

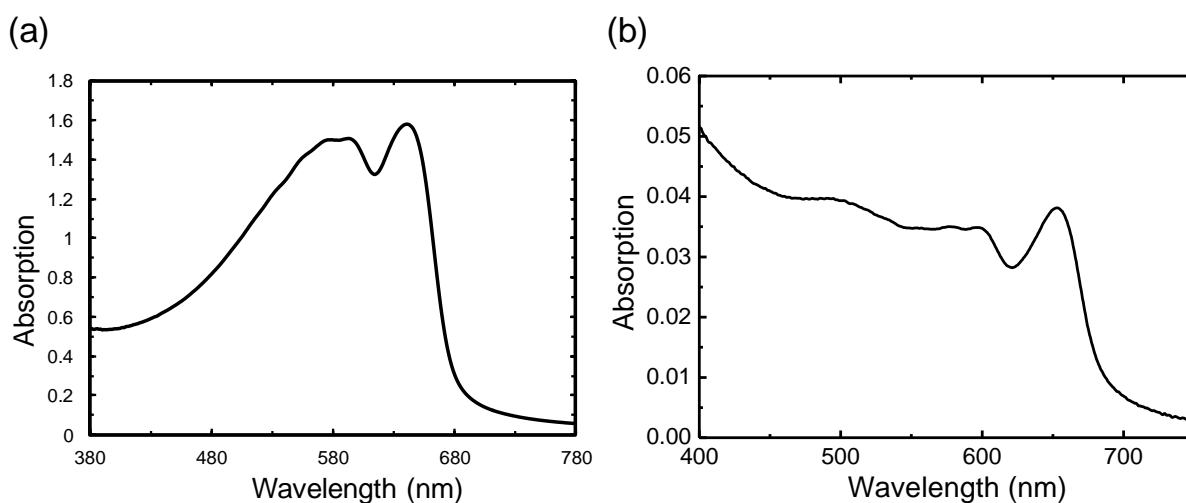


図 4.6 (a)作製した PDA ナノ粒子溶液の透過吸収スペクトル (b)金薄膜表面に固定化した PDA ナノ粒子の反射・吸収スペクトル特性

### 5.6.3 SPR 測定・電気光学効果測定

図 4.7 に波長 670 のレーザー光を PDA/Au 薄膜の SPR 共鳴角度付近で入射した際に，金表面に固定化された PDA ナノ粒子の屈折率変化に伴って変化した反射率の印加電場周波数  $f$  に対してそれぞれ  $f$ ,  $2f$  に同期する成分を測定した結果である。周波数  $f$  で同期したシグナルは，印加電場強度に対して線形特性を示すことがわかった。また， $2f$  で同期したシグナルは印加電場強度に対して 2 乗特性を示すことがわかった。このことから，測定された反射率変化がそれぞれ印加電場に線形，印加電場の 2 乗に線形であることがわかり，それぞれの測定結果より本研究で PDA ナノ粒子の 1 次，2 次の電気光学効果が測定できていることがわかった。

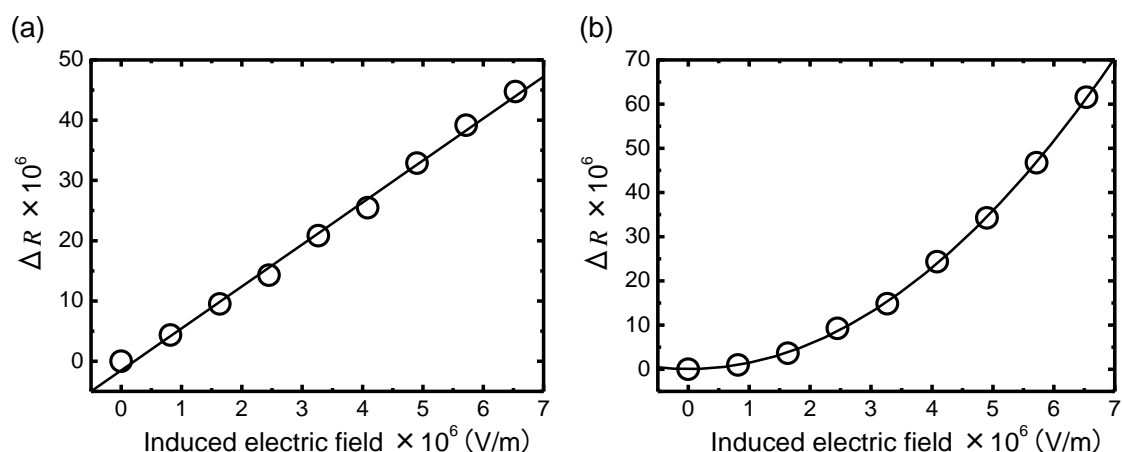


図 4.7 周波数  $f$  に対して (a)  $f$ , (b)  $2f$  で同期した反射率変化の電場強度依存性

図 4.8(a)-(e)に波長 612, 633, 635, 655, 670nm のレーザ光入射に対する Au 薄膜, PDA/Au 薄膜の ATR 測定結果, (f)-(j)にカー効果の測定結果と理論フィッティングカーブ, (k)-(o)にポッケルス効果の測定結果と理論フィッティングカーブを示す。カー効果, ポッケルス効果の測定結果は, 波長 655nm で他の波長とは異なる特性を示している。これは, PDA ナノ粒子の吸収ピーク波長に 655nm が非常に近いため, 屈折率の虚部が支配的に変化していることによる特性であることが考えられる。他の波長では, 屈折率の実部が支配的である, もしくは実部・虚部に対して同等に依存していることが考えられる。また, 波長 633nm と 635nm の特性が非常に近いこともわかり, 波長が近い領域では反射率変化の傾向が同様となることが示された。入射光波長 612nm, 670nm の場合と, 633nm, 635nm では同様の反射率変化の傾向を示しているが, その符号が逆となっており, 測定結果では位相が反転した状態になっている。これは, 吸収スペクトルの傾きと同様の傾向があらわれており, 傾きが負の場合には 612nm や 670nm のような特性となり, 傾きが正の場合には 633nm や 635nm のような特性となっている。これらのことから電気光学効果による屈折率変化, つまり非線形感受率の符号が材料の吸収スペクトルに大きく依存していることがわかる。

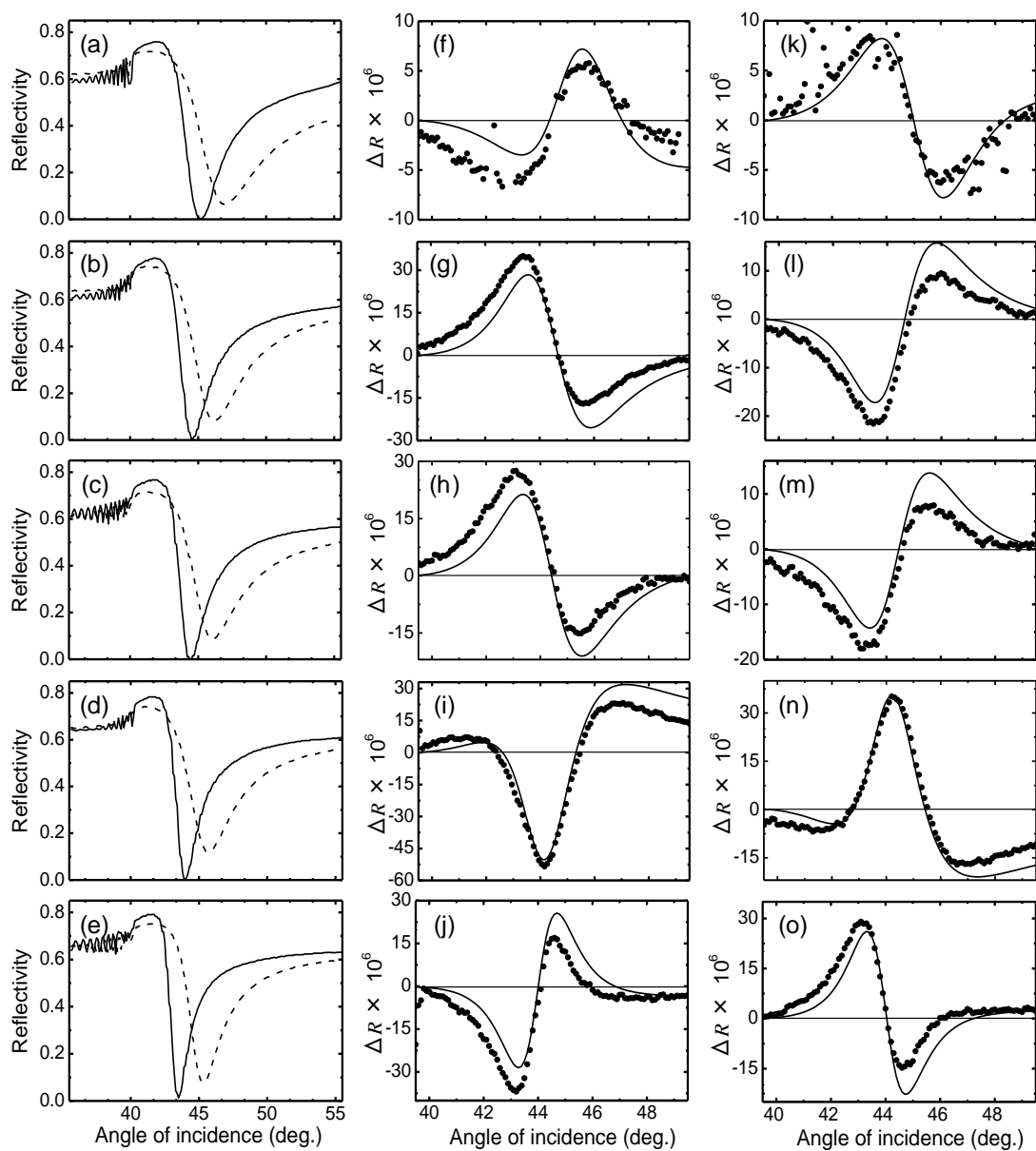


図 4.8. 波長 612, 633, 635, 655, 670nm のレーザ光源での(a)-(e)Au 薄膜(実線)および PDA/Au 薄膜(破線)の ATR 測定結果, (f)-(j) $2f$ に同期した反射率変化, (k)-(o) $f$ に同期した反射光率変化の測定結果(プロット)と理論フィッティング曲線(実線)

図 4.8 に示した測定結果を Transfer Matrix 法による解析することで PDA ナノ粒子の各波長における実効的な屈折率, および式(4.12)の PC モデル, 式(4.8)の Bruggeman の有効媒質近似モデルより求めた PDA ナノ粒子の各測定波長での屈折率を表 4.1 および図 4.9 に, Transfer Matrix 法, および式(4.9), (4.11a), (4.11b), (4.13a), (4.13b)から得られた 3 次, および 2 次の PDA ナノ粒子膜の実効的な非線形感受率および PDA ナノ粒子 1 個の非線形感受率をそれぞれ表 4.2, 4.3 に示す。金薄膜の膜厚は 45nm, クロムの膜厚は 1nm, PDA ナノ粒子サブモノレイヤーの実効的な膜厚を, PDA ナノ粒子の一辺の平均長 85.5nm とした。また, 金, クロムの屈折率は Johnson and Christy の値を参考にした[17,18]。図 4.9 より理論解析によるフィッティングおよび PC モデル, Bruggeman の EMA により得られた PDA ナノ粒子の屈折率の波長分散関係が, 吸収スペクトルとよく一致していることが確認でき, 理論解析により求められた PDA ナノ粒子の屈折率について, 傾向として正しい光学定数が算出できていることがわかる。

表 4.2 より求められた PDA ナノ粒子の 3 次非線形感受率  $\chi_{\text{NP}}^{(3)}$  は, 最大で  $10^9$ (esu)であることがわかり, これまでポリマー中に分散された PDA ナノ粒子の非線形感受率に関して電気吸収測定により算出された報告値よりも 1~2 桁ほど大きな値となっている[19,20]。但し, PDA ナノ粒子がマトリックス構造中に存在する試料から見積もられた非線形感受率値と, 本研究で扱った相互作用のないサブモノレイヤーの試料から求められた粒子 1 個の非線形感受率を単純に比較することはできない。本研究で見積もられた値がこれまでの報告値よりも大きいことは, より厳密に PDA ナノ粒子 1 個の非線形感受率が算出されているためであると考えられる。印加電場強度のパラメータを含まない近似式(4.12)から求めた感受率が, 式(4.11)から求めた感受率を差異 1%以内となっており, 近似式により同様の算出結果が得られることがわかった。

表 4.3 より PDA ナノ粒子の 2 次非線形感受率  $\chi_{\text{NP}}^{(2)}$  は, 最大で  $10^2$ (pm/V)であり, 一般的な非線形光学材料と同程度の非線形感受率をもつことがわかった。これまで, PDA について 1 次の電気光学効果であるポッケルス効果の測定を行ったという報告はない。反転対称性の保たれている PDA ナノ粒子について双極子近似下での理論では考慮しない高次項までを考えることで理論的にも発生が予想される光第 2 高調波発生の観測については Manaka らが報告している[13]。高次の過程による SHG は,

$$\vec{P}_{2\omega} = \Gamma \vec{E}_{\omega} (\nabla \vec{E}_{\omega}) \quad (4.15)$$

とあらわすことができる。ここで,  $\vec{P}_{2\omega}$  は周波数  $2\omega$  の第 2 高調波分極,  $\vec{E}_{\omega}$  は基本周波

数 $\omega$ の光電場， $\Gamma$ は高次の非線形感受率テンソルをそれぞれ表している。ポッケルス効果について考えて見ると，周波数 $\omega$ の非線形分極 $\vec{P}_\omega$ は，

$$\vec{P}_\omega = \Gamma_1 \vec{E}_0 (\nabla \vec{E}_\omega) + \Gamma_2 \vec{E}_\omega (\nabla \vec{E}_0) = \Gamma_1 \vec{E}_0 (\nabla \vec{E}_\omega)$$

と書くことができ，ポッケルス効果も SHG 同様に反転対称性の保たれた系でも高次の効果により起こることが考えられる。また，PDA ナノ粒子を基板と結合させている SAM の伸縮によってポッケルス効果が起こることが考えられる。交流の印加電場は光の周波数に対しては十分，静電場としてみなすことができるが，この交流電場の周波数に依存して SAM の伸縮が起こると，金薄膜表面の屈折率変化が起こることが考えられる。図 4.10 に印加電場によって SAM の伸縮が起きた場合の反射率変化についての計算結果を示す。本研究で測定データに基づいて SAM の伸縮が原因である場合の伸縮長を見積もると，およそ 0.0005nm の伸縮が起きていればこのような変化が起きることが考えられる。これを SAM の傾きとして考えると傾き角度はおよそ 1.53° となった。これは参考文献 21 に示される式から算出した伸縮長 0.00018 と同程度の結果あり，ポッケルス効果が SAM の伸縮により観測された可能性もある。

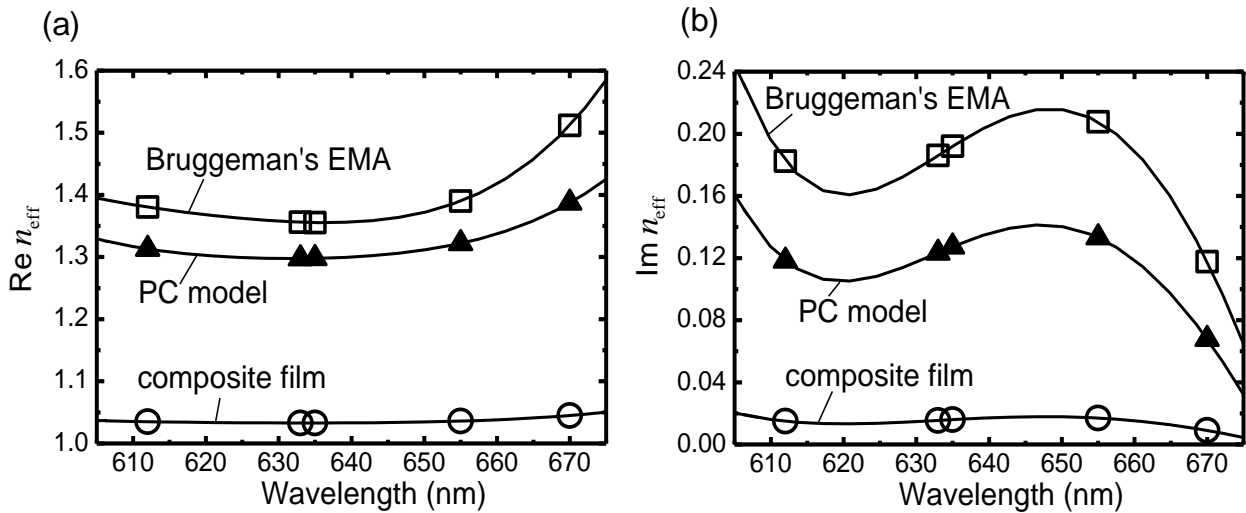


図 4.9 各モデルから算出した PDA 薄膜および PDA ナノ粒子の屈折率の(a)実部，(b)虚部

表4.1 PDAナノ粒子薄膜の実効的な屈折率とPDAナノ粒子の屈折率

Wavelength (nm)	refractive index				
	Cr thin film	Au thin film	PDA NP layer	PC model	EMA
612	3.177 + 3.300 <i>i</i>	0.190 + 3.223 <i>i</i>	1.038 + 0.017 <i>i</i>	1.393 + 0.151 <i>i</i>	1.484 + 0.255 <i>i</i>
633	3.138 + 3.316 <i>i</i>	0.229 + 3.417 <i>i</i>	1.036 + 0.018 <i>i</i>	1.376 + 0.161 <i>i</i>	1.453 + 0.265 <i>i</i>
635	3.135 + 3.318 <i>i</i>	0.207 + 3.416 <i>i</i>	1.033 + 0.019 <i>i</i>	1.351 + 0.173 <i>i</i>	1.408 + 0.272 <i>i</i>
655	3.098 + 3.336 <i>i</i>	0.209 + 3.618 <i>i</i>	1.038 + 0.020 <i>i</i>	1.396 + 0.177 <i>i</i>	1.477 + 0.298 <i>i</i>
670	3.080 + 3.352 <i>i</i>	0.241 + 3.869 <i>i</i>	1.050 + 0.010 <i>i</i>	1.492 + 0.084 <i>i</i>	1.686 + 0.169 <i>i</i>

表4.2 カー効果によるPDAナノ粒子薄膜の屈折率変化とPDAナノ粒子の3次の非線形感受率

Wavelength (nm)	$\Delta n_{\text{eff}} \times 10^{-5}$	$\chi_{\text{eff}}^{(3)} \times 10^{-11}(\text{esu.})$	PC model		EMA		EMA(approximate)	
			$\chi_{\text{NP}}^{(3)} \times 10^{-11}(\text{esu.})$	$\chi_{\text{NP}}^{(3)} \times 10^{-11}(\text{esu.})$	$\chi_{\text{NP}}^{(3)} \times 10^{-11}(\text{esu.})$	$\chi_{\text{NP}}^{(3)} \times 10^{-11}(\text{esu.})$		
612	0.3 + 0.9 <i>i</i>	0.99 + 3.15 <i>i</i>	11.82 + 37.50 <i>i</i>	0.14 + 71.06 <i>i</i>	0.15 + 71.05 <i>i</i>			
633	2.4 - 2.6 <i>i</i>	8.49 - 8.89 <i>i</i>	101.12 - 105.80 <i>i</i>	224.74 - 120.37 <i>i</i>	224.72 - 120.29 <i>i</i>			
635	1.6 - 2.5 <i>i</i>	5.70 - 8.56 <i>i</i>	67.87 - 101.87 <i>i</i>	160.16 - 123.28 <i>i</i>	160.16 - 123.22 <i>i</i>			
655	-4.0 - 4.5 <i>i</i>	-13.56 - 15.84 <i>i</i>	-161.53 - 188.59 <i>i</i>	-154.36 - 420.33 <i>i</i>	-154.22 - 420.52 <i>i</i>			
670	-1.3 + 2.6 <i>i</i>	-4.66 + 8.92 <i>i</i>	-55.58 + 106.23 <i>i</i>	-172.89 + 218.46 <i>i</i>	-172.87 + 218.53 <i>i</i>			

表4.3 ボツケルス効果によるPDAナノ粒子薄膜の屈折率変化とPDAナノ粒子の2次の非線形感受率

Wavelength (nm)	$\Delta n_{\text{eff}} \times 10^{-5}$	$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ (pm/V)	PC model		EMA		EMA(approximate)	
			$\chi_{\text{NP}}^{(2)}$ (pm/V)	$\chi_{\text{NP}}^{(2)}$ (pm/V)	$\chi_{\text{NP}}^{(2)}$ (pm/V)	$\chi_{\text{NP}}^{(2)}$ (pm/V)		
612	0.3 - 1.1 <i>i</i>	1.01 - 3.48 <i>i</i>	12.03 - 41.41 <i>i</i>	43.09 - 64.94 <i>i</i>	43.09 - 64.93 <i>i</i>			
633	-1.4 + 1.7 <i>i</i>	-4.53 + 5.31 <i>i</i>	-53.95 + 63.24 <i>i</i>	-123.57 + 75.40 <i>i</i>	-123.58 + 75.42 <i>i</i>			
635	-1.1 + 1.6 <i>i</i>	-3.57 + 4.99 <i>i</i>	-42.50 + 59.45 <i>i</i>	-97.98 + 70.35 <i>i</i>	-97.98 + 70.37 <i>i</i>			
655	2.5 + 3.5 <i>i</i>	7.73 + 11.27 <i>i</i>	91.98 + 134.17 <i>i</i>	70.77 + 283.36 <i>i</i>	70.86 + 283.28 <i>i</i>			
670	1.3 - 2.2 <i>i</i>	4.24 - 7.03 <i>i</i>	50.53 - 83.68 <i>i</i>	150.60 - 165.23 <i>i</i>	150.61 - 165.18 <i>i</i>			

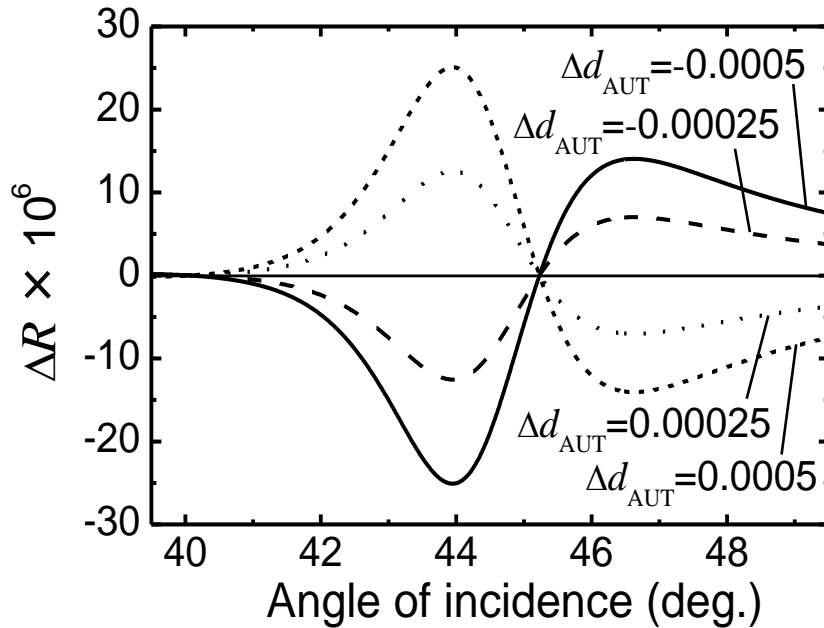


図 4.10 AUT SAM の伸縮により反射率変化の計算結果

図 4.11 に Au 薄膜(実線), PDA/Au 薄膜(破線)の ATR 光学系による SPR および SHG 測定結果を示す。両試料において SPR ディップで大きな SH 光が観測されている。Au 薄膜のみの場合に比べて, PDA/Au 薄膜の SH 光強度は約 1.5 倍であった。位相について本研究では考慮していないが, PDA ナノ粒子によって SH 光シグナルが大きくなっていることがわかり, 反転対称性の保たれた PDA ナノ粒子で SHG が観測されることが示された。

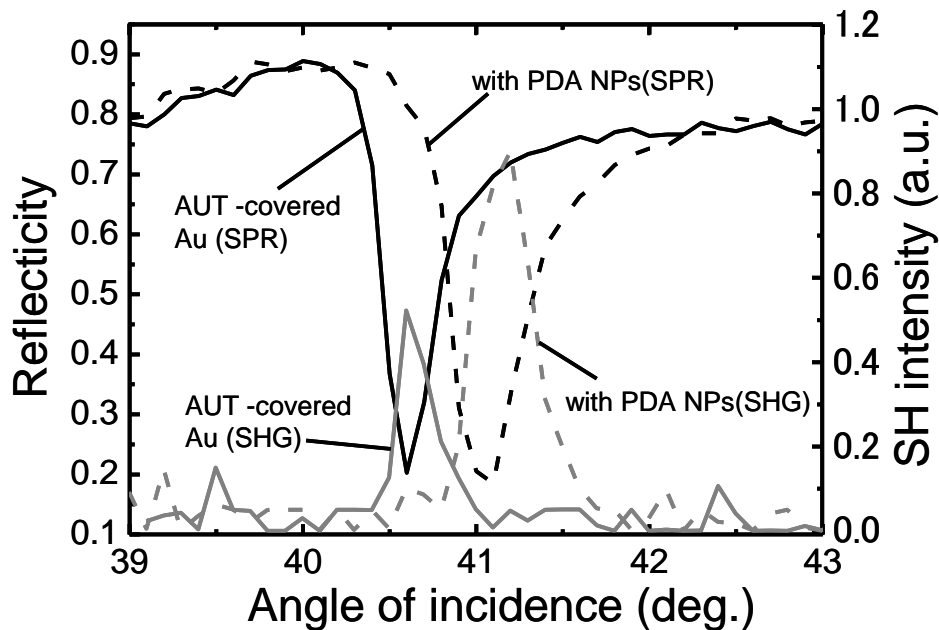


図 4.11 Au 薄膜(実線), PDA/Au 薄膜(破線)の SPR, SHG 測定結果

## 5.7 まとめ

再枕法により作製された非球形 PDA ナノ粒子のコロイド溶液中に浸漬させること金基板表面に作製した PDA ナノ粒子のサブモノレイヤーについて、作製基板の吸収ピーク付近の波長 612, 633, 635, 655, 670nm のレーザ光源を用い、SPR 測定と SPR 特性を利用した 1 次, 2 次の電気光学効果の測定をおこなった。Transfer Matrix 法による測定結果のフィッティングおよび、PC モデル、Bruggeman の有効媒質近似モデルおよび、それらのモデルを非線形光学に展開することで導出した式による解析から PDA ナノ粒子膜、および PDA ナノ粒子単体の線形、非線形光学定数を算出した。各波長について見積もられた値から、非線形感受率の大きさや符号は吸収スペクトルのピーク位置や傾きに大きく依存していることが示された。

3 次の非線形感受率については過去の報告より 1~2 桁程度大きな値が見積もられた。2 次の非線形感受率についてはこれまでに報告がなく比較できないが、 $10^2$  pm/V 程度の値が見積もられ、一般的な非線形光学材料と同程度の感受率が見積もられた。PDA ナノ粒子が対称性の保たれた系であるにもかかわらず、1 次の電気光学効果が観測された。同じく 2 次の非線形光学効果である光第 2 高調波発生の測定を波長 1064nm の光源を用いて行った結果、Au 薄膜のみの場合に比べ、およそ 1.5 倍の SHG 強度が測定された。本測定により金表面に形成した PDA ナノ粒子サブモノレイヤーにおいて、2 次の非線形光学効果が現れることを改めて示された。

2 次の非線形光学効果であるポッケルス効果が反転対称性の保たれた PDA ナノ粒子で観測される要因として、双極子近似下では予想されない高次の過程による現象である可能性と AUT-SAM の伸縮による可能性があると考えた。

## 参考文献

- [1] J. P. Hermann, D. Ricard, and J. Ducuing, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 178
- [2] 雀部博之 有機フォトニクス -光エレクトロニクスのリード役- (アグネ承風社)
- [3] A. Tsumura, T. Karuta, S. Suzuki, H. Nobutoki, H. Koezuka, and T. Morizaki, *Thin Solid Films* **178** (1989) 393
- [4] E. Shirai, Y. Urai, and K. Itoh, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3765
- [5] T. Manaka, H. Kohn, Y. Oshima, E. Lim, and M. Iwamoto, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171119
- [6] F. D'Amore, S. M. Pietralunga, M. Martinelli, M. Alloisio, D. Cacallo, C. Cuniberti, C. Dell'Erba, and D. Dellapiane, *Synth. Metals* **138** (2003) 363
- [7] T. Kanetake, K. Ishikawa, T. Hasegawa, T. Koda, K. Takeda, M. Hasegawa, K. Kubodera, and H. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2287
- [8] H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, and M. Kato, *Polymer. Adv. Tech.* **1** (1990) 75
- [9] E. Giorgetti, G. Toci, M. Vannini, D. Cavallo, and G. Dellepiane, *Synth. Met.* **127** (2002) 139
- [10] A. D. Slepikov, F. A. Hegmann, Y. Zhao, R. R. Tykwinski, and K. Kamada, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 3834
- [11] D. M. Kroll, and M. Thakur, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1406
- [12] M. R. Drury, and D. Bloor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** (1990) 108
- [13] T. Manaka, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Synth. Metals* **95** (1998) 155
- [14] John E. Sipe, and Robert W. Boyd, *Optical Properties of Nanostructured Random Media*, *Topics Appl. Phys.* **82**, (2002) 1
- [15] J. C. Maxwell Garnett *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385 (1904); *ibid* **205**, 237 (1906)
- [16] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935)
- [17] P. B. Johnson, and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370
- [18] P. B. Johnson, and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 5056
- [19] J. -A. He, K. Yang, J. Kumar, S. K. Tripathy, L. A. Samuelson, T. Oshikiri, H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 11050

- [20] K. Yang, J. -A. He, J. Kumar, L. A. Samuelson, T. Oshikiri, H. Katagiri, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, and S. K. Tripathy, *J. Opt. Soc. Am. B* **22** (2005) 623
- [21] Y. Uchiho, M. Shimojo, and K. Kajikawa, *J. Phys. D* **43** (2010) 495101

## 第6章 結論

本論文では、金属、誘電体の非球形光機能性ナノ粒子の光学特性に注目し、その解析手法や応用について述べた。

第1章では序論について述べた。

第2章では、ドライプロセス法により作製された対称性の悪い金ナノ粒子の光学特性について、準静電近似のもとでの多重極展開による理論計算を行い、作製試料の分光測定により得られた各作製条件のナノ粒子アレイの吸収ピーク波長と理論計算結果を比較することで分光的な粒子形状の評価手法を提案し、断面 TEM 像との比較することにより多重極展開による理論計算の妥当性について実証した。これまで、対称性の悪い非球状金属ナノ粒子の理論解析は簡単のために回転楕円体と仮定して行われてきたが、表面エネルギーの観点から回転楕円体となることは考えにくく、また、断面 TEM 像からも回転楕円体ではなく、半球や球に類似した部分球となることが報告されている。本研究による理論計算は、静電近似のもとで、ナノ粒子の形状ごとに高次の多重極係数を求め、そこからナノ粒子の形状ごとの吸収ピーク波長を見積もっている。解析コードは複雑であるが、FDTD や DDA 等による数値計算に比べて誤差の少ない解析結果を得られるという特徴をもっている。本研究より多重極展開による理論計算の妥当性が示され、今後、分光的な手法より作製された非球状金属ナノ粒子の形状評価が可能となった。

第3章では、ドライプロセス法により作製された金ナノ粒子表面に、極性基の長軸方向に強い非線形分子分極をもつヘミシアニンの自己組織化単分子膜を溶液浸漬により形成させた試料について、その分子膜の被覆状態を2次の非線形光学効果である光第2高調波発生(SHG)により評価した結果について述べた。金ナノ粒子表面の各位置における多重極係数から与えられる局所場の計算を行い、それらを積算することで分子の被覆状態と発生 SH 光強度、偏光別の強度比の関係についての理論計算結果が示され、測定結果との比較により分子膜の被覆状態が評価可能であることを示した。また、評価結果は粒子形状が球形の場合とは異なると述べ、形状による被覆状態の違いについて考察した。

第4章では、誘電体材料であり有機非線形光学材料である非球形ポリジアセチレン(PDA)ナノ粒子について、基板表面へのサブモノレイヤーの作製手法の確立、光・電子線重合による位置選択的固定化手法の提案と実験による確認・評価について述べた。

PDA には金属の様なプラズモン共鳴に付随した光学特性はないが、フェムト秒の光応答速度や非線形光学特性、分子設計による特性制御のしやすさなど、金属ナノ材料とは異なる特徴を持っている。表面処理をほどこした基板を再枕法により作製したナノ粒子コロイド溶液中に浸漬させることでサブモノレイヤーを作製できることを示し、作製条件と吸着量の関係について述べた。また本章内で提案した PDA 薄膜のシンプルな位置選択的固定化手法により、電子線、紫外線照射により基板上に任意の薄膜パターンが作製できることを示した。さらに、高い位置分解能を持つ作製条件の解明が、今後の課題である。

第 5 章では、PPDA ナノ粒子の線形光学定数である屈折率、非線形光学定数である 2 次、3 次の非線形感受率について表面プラズモン共鳴 (SPR) 測定および、SPR 特性を利用した高感度な電気光学効果測定の結果と Transfer matrix 法による理論フィッティング、解析モデルの設計、有効媒質近似の非線形光学への展開による各光学定数の見積もりについて述べた。PDA ナノ粒子 1 個の 3 次の非線形感受率は過去の文献値よりも大きな値と見積もられて、蒸着膜やコンポジットでの見積もりよりも厳密にナノ粒子の非線形感受率が見積もられている。また、対称性の保たれている PDA ナノ粒子で観測されたポッケルス効果の起源について考察した。この章では特に誘電体ナノ粒子の理論解析手法を提案し、見積もった光学定数を過去の報告値と比較することでその妥当性について考察し、結果について述べた。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり，終始懇切なる御指導，御鞭撻を賜りました東京工業大学大学院総合理工学研究科物理電子システム創造専攻 梶川 浩太郎 教授に心より感謝申し上げます。

また，本論文に関し御指導と御助言を賜りました東京工業大学像情報工学研究所 宗片 比呂夫 教授，東京工業大学像情報工学研究所 半那 純一 教授，東京工業大学理工学研究科電子物理工学専攻 間中 孝彰 准教授，東京工業大学物質電子化学専攻 林 智広 准教授，茨城工業高等専門学校電気電子システム工学科 若松 孝 准教授に深く感謝いたします。さらに，ヘミシアニンを提供してくださった工学院大学工学部 橋本 和彦 教授，大川 春樹 准教授，電子顕微鏡像観察およびご助言いただいた芝浦工業大学材料工学科 下条 雅幸 准教授に深く感謝いたします。

最後に東京工業大学総合理工学研究科物理電子システム創造専攻 梶川研究室の方々に感謝します。

2012年3月

## 発表論文

### 関連論文

1. G. Gupta, D. Tanaka, Y. Ito, D. Shibata, M. Shimojo, K. Furuya, K. Mitsui, and K. Kajikawa, “Absorption spectroscopy of gold nanoisland films: optical and structural characterization”, *Nanotechnology* **20** (2009) 25703
2. D. Tanaka, T. Yamaguchi, G. Gupta, H. Okawa, K. Hashimoto, and K. Kajikawa, “Second harmonic generation from hemicyanine self-assembled monolayer on near-hemispherical gold nanoparticles”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 425301
3. D. Tanaka, H. Karube, M. Shimojo, and K. Kajikawa, “Micropatterning of polydiacetylene nanoparticle monolayer based on ultraviolet or electron beam polymerization”, *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 121604
4. D. Tanaka, O. Kuraishi, K. Ozaki, and K. Kajikawa, “Electrooptic properties of submonolayer polydiacetylene nanoparticle film probed by surface plasmon resonance spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* (accepted)

### その他

1. R. Uzawa, D. Tanaka, H. Okawa, K. Hashimoto, and K. Kajikawa, “Optical rectification in self-assembled monolayers probed at surface plasmon resonance condition”, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 021107
2. G. Ramakrishnan, N. Kumar, P. C. M. Planken, D. Tanaka, and K. Kajikawa, “Surface plasmon-enhanced terahertz emission from a hemicyanine self-assembled monolayer”, *Opt. Express* **20** (2012) 4067

## 学会・研究会等への発表

### 国内学会・研究会

1. 田中 大輔, 梶川 浩太郎, 大川 春樹, 橋本 和彦, 「ドライ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回応用物理学会関係連合講演会』, 1p-H-18, 筑波大学 筑波キャンパス, 2009年4月 (口頭)

2. 田中 大輔, 梶川 浩太郎「ドライプロセス法により作製された金ナノ微粒子の非線形光学応答」, 『第10回ナノデバイス研究会』, 東京工業大学 すすかけ台キャンパス, 2009年5月(口頭)
3. 田中 大輔, 鶴澤 良平, 大川 春樹, 橋本 和彦, 梶川 浩太郎「表面プラズモン共鳴を利用した自己組織化単分子膜の光整流」, 『第70回応用物理学会学術講演会』, 9a-ZM-3, 富山大学 五福キャンパス, 2009年9月(口頭)
4. 倉石 央騎, 田中 大輔, 下条 雅幸, 梶川 浩太郎「表面プラズモン共鳴を利用したPDA ナノ結晶の Kerr 効果の測定」, 『第71回応用物理学会学術講演会』, 14a-ZF-6, 長崎大学 文教キャンパス, 2010年9月(口頭)
5. 田中 大輔, 倉石 央騎, 下条 雅幸, 梶川 浩太郎「PDA ナノ結晶の光・電子線リソグラフィ」, 『第58回応用物理学会関連連合講演会』, 24p-KH-7, 神奈川工科大学, 2011年3月(口頭)
6. 田中 大輔, 梶川 浩太郎「PDA コア Au シェル構造のプラズモン共鳴特性」, 『第9回プラズモニクスシンポジウム』, 九州大学 箱崎キャンパス, 2012年1月(口頭)
7. 田中 大輔, 梶川 浩太郎「表面プラズモン共鳴を利用した PDA ナノ結晶のポッケル効果の測定」, 『第59回応用物理学会関連連合講演会』, 16p-GP1-12, 早稲田中・高等学校大学 興風館, 2011年3月(ポスター)

## 国際学会

1. D. Tanaka, and K. Kajikawa, “Optical properties of PDA nanocrystals on Au substrates”, Global COE PICE International Symposium, P-21, Cerulean Tower Tokyu Hotel, Tokyo, Japan, March 9-10, 2010 (Poster)
2. D. Tanaka, R. Uzawa, H. Okawa, K. Hashimoto and K. Kajikawa, “Optical rectification in self-assembled monolayers probed at surface plasmon resonance condition”, OSA Nanophotonics Conference 2010, P-A30, Tsukuba International Congress Center(EPOCAL TSUKUBA), Tsukuba, Japan, May 30– June 3, 2010 (Poster)
3. D. Tanaka, R. Uzawa, H. Okawa, K. Hashimoto and K. Kajikawa, “Optical rectification in self-assembled monolayers probed at surface plasmon resonance condition”, The 5th International Conference of Surface Plasmon Photonics(SPP5), ThH-7, BEXCO, Busan, Korea, May 15-20, 2011 (Oral)