

局在プラズモン増強光第二次高調波発生

梶川 浩太郎*,**

Localized Plasmon Resonance Enhanced Optical Second-Harmonic Generation

Kotaro KAJIKAWA

We have performed quantitative analysis of localized surface plasmon resonance enhanced second-harmonic generation (SHG) from monolayers adsorbed on gold nanoparticles fixed on a silica substrate. The enhancement factor obtained in the present study was about 25, which corresponds to the 625-fold SHG intensity from the monolayers. Use of the plasmon resonance is a promising way for nonlinear optical study because the enhancement due to the plasmon resonance is effective for nonlinear optical processes.

Key words: localized plasmon resonance, surface plasmon resonance, second-harmonic generation, nonlinear optics, gold nanoparticles, self-assembled monolayer

表面プラズモンは表面近傍に局在する電子の表面波であり、光と相互作用を起こすことができる。このプラズモン波は自由空間中を伝播する光とは異なる分散関係をもつため、その励起には全反射減衰法 (attenuated total reflection: ATR) や回折格子を用いるなどの工夫が必要である¹⁻³⁾。表面近傍には距離とともに指数関数的に減衰するエバネセント場とよばれる光電場が存在し、共鳴時には著しく増強（数倍～10数倍）される。この現象はラマン散乱や蛍光の増強等に用いられている。また、共鳴条件は表面状態に敏感であるため、これを用いたバイオセンサーは広く研究が行われており、いくつかの市販品もある。

一方、金属ナノ微粒子や表面の微細なナノ構造を利用した局在化した表面プラズモン共鳴 (localized plasmon resonance: LPR) が近年注目を集めている。LPR は、金属ナノ微粒子や金属表面のナノ構造等に適当な波長の光を照射すると生じる表面プラズモン共鳴の一種である。これを用いると光のエネルギーを数十ナノメートルオーダーの狭い領域に閉じ込めることができるために、ナノ光導波路や微細なセンサーを構築する手法として期待されている。このよ

うな金属ナノ構造を利用した光学技術をプラズモニクスとよぶ。

筆者らは、LPR による光電場の増強に注目し、これを二次の非線形光学効果の一種である光第二次高調波発生 (second-harmonic generation: SHG) を用いて、その増強度を直接観測することを試みた。表面処理剤を用いて基板上に金ナノ微粒子を固定し、その微粒子表面を有機非線形光学色素単分子膜で修飾して、そこから発生する光第二次高調波 (second-harmonic: SH) 光を観測した。SH 光の偏光依存性と強度を観測して、LPR による電場の増強について定量的な議論を行ったので、本稿で紹介する。

1. 金微粒子における LPR

金属ナノ微粒子のほかにも粗い金属表面や金属クラスター構造中等で LPR を励起することができるが⁴⁾、ここでは、最もシンプルで定量的な解析が可能な球状金微粒子の光学応答について簡単にまとめてみる^{4,5)}。図 1 に示すように、誘電率 $\epsilon_1(\Omega)$ の金属微小球が誘電率 $\epsilon_2(\Omega)$ の媒質中に存在し、角周波数 Ω の光電場 $E(\Omega)$ が印加されている

*東京工業大学大学院総合理工学研究科物理情報システム創造専攻 (〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259)

E-mail: kajikawa@ip.titech.ac.jp

**科学技術振興機構さきがけ研究「光と制御」

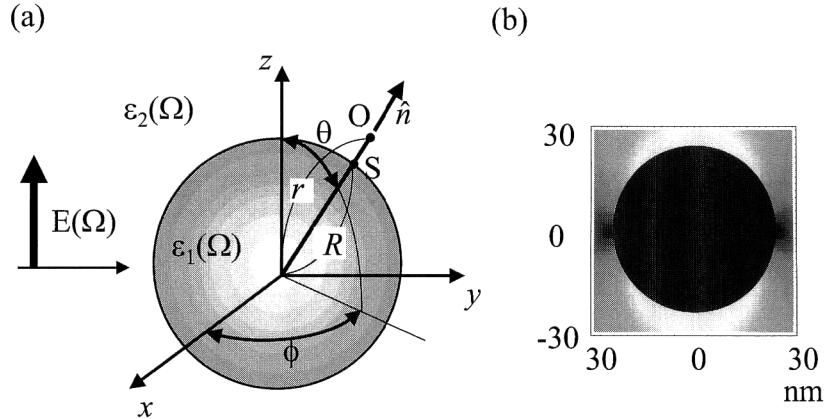


図1 計算に用いた金微粒子のジオメトリー (a) と微粒子近傍の電界分布 (b). (b) では電場が強いほど白色に表示されている。 $\theta=0^\circ$ の極付近で電場強度は最大 (約 5.11 倍) となる。

場合を考える。微小球の半径 R が光の波長 λ に対して十分小さい場合には、静電近似が成立すると考えられるので、微小球の分極 $\mathbf{p}(\Omega)$ は下記の式で表される。

$$\mathbf{p}(\Omega) = \varepsilon_2(\Omega) \alpha(\Omega) \mathbf{E}(\Omega) = 4\pi\varepsilon_2 R^3(\Omega) A(\Omega) \mathbf{E}(\Omega) \quad (1)$$

ただし、

$$A(\Omega) = \frac{\varepsilon_1(\Omega) - \varepsilon_2(\Omega)}{\varepsilon_1(\Omega) + 2\varepsilon_2(\Omega)} \quad (2)$$

である。分極率 $\alpha(\Omega)$ が波長の関数であることに注意すると、式(2)の分母の絶対値が最小になったときに $\alpha(\Omega)$ は最大となり、共鳴状態と考えることができる。この状態がLPRである。一般に $\varepsilon_2(\Omega) \geq 1$ であるから、LPRが起こる

ためには $\varepsilon_1(\Omega)$ の実部は負でなければならない。さらに細かい議論のためには、マクスウェル方程式を適当な境界条件のもとに解いてポテンシャルを計算し、その勾配をとることにより、微小球周辺の任意の場所における電場について知ることができる。これらの計算では、図1(a)で示した極座標を用いて表記するのが便利である。得られた結果を整理して、外部電場 $\mathbf{E}(\Omega)$ を印加した場合の微小球外側の任意の位置 $Q(r, \theta, \phi)$ における電場 $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\Omega)$ は、

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\Omega) = \mathbf{L}\mathbf{E}(\Omega) \quad (3)$$

と表すことができる。ここで $\mathbf{L}(\Omega)$ は局所場因子とよばれるテンソルであり、その形は次のように記述される。

$$\mathbf{L}(\Omega) = \begin{pmatrix} 3A'(\Omega)\sin^2\theta\cos^2\phi - A'(\Omega) + 1 & 3A'(\Omega)\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi & 3A'(\Omega)\sin\theta\cos\theta\cos\phi \\ 3A'(\Omega)\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi & 3A'(\Omega)\sin^2\theta\sin^2\phi - A'(\Omega) + 1 & 3A'(\Omega)\sin\theta\cos\theta\sin\phi \\ 3A'(\Omega)\sin\theta\cos\theta\cos\phi & 3A'(\Omega)\sin\theta\cos\theta\sin\phi & 1 - A'(\Omega) + 3A'(\Omega)\cos^2\theta \end{pmatrix} \quad (4)$$

ただし、

$$A'(\Omega) = A(\Omega) \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (5)$$

であり、微粒子表面上では $A'(\Omega) = A(\Omega)$ である。微小球を地球に見たてたときに、その赤道方向から光を入射した場合に生じる表面の局所電場の大きさを明るさで示したものが図1(b)である。微粒子の極部分で 5 倍以上の電場の著しい増強がみられるのに対して、赤道部分ではほとんど電場が増強しない。これを利用すると、入射角や偏光の組み合わせにより、微小球のどの部分でどのような光学現象が起こっているかを詳細に調べることができる。

2. LPR 増強 SHG

SHG は、角周波数 ω の光が 2ω の光に変換される現象である。二次の非線形光学過程であるため、電子双極子近似のもとでは、反転中心をもつ系では禁制である。SHG はコヒーレントな過程であるため、反射や透過、あるいは干渉が起こる。また、蛍光と異なり金属表面近傍であってもエネルギー移動など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の配向やその振る舞いを定量的に考察することが可能である。

筆者らの実験では、図2(a)に示したようなシリカ基板上に堆積した金微粒子表面を非線形光学色素で修飾したものを用いた。図2(a)に示したように、あらかじめシリカ基板の表面を親水化しておき、末端にアミノ基を有するシラ

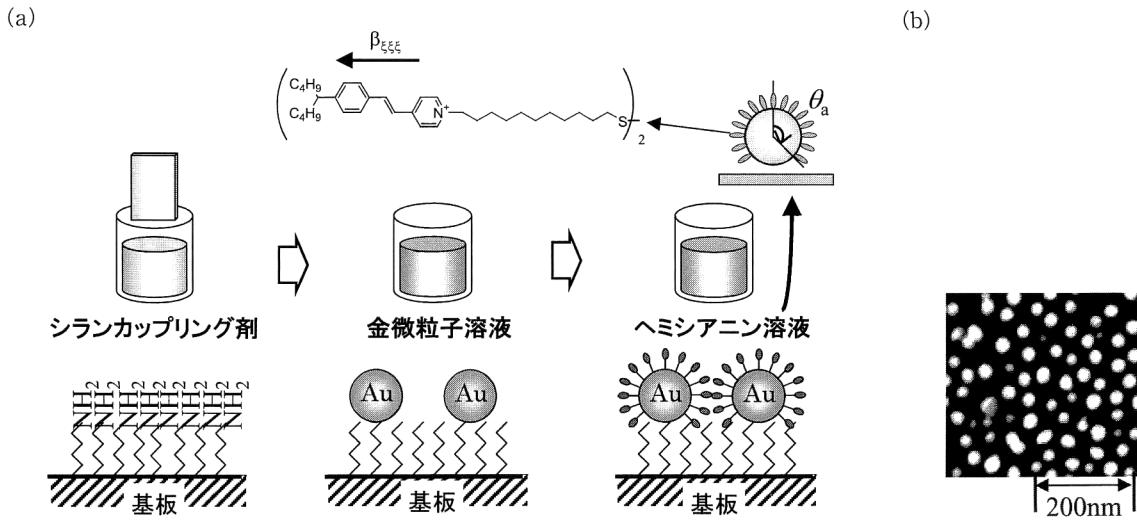


図2 試料の作製方法 (a) と試料表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像 (b).

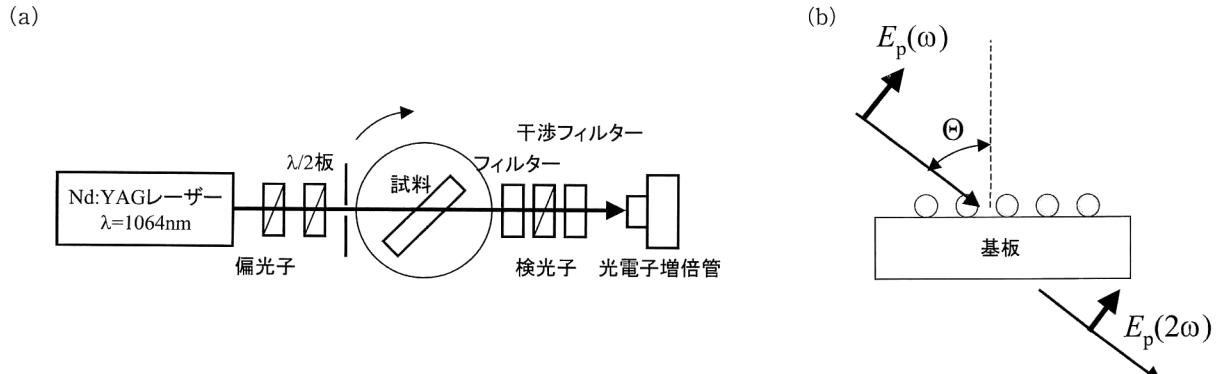


図3 用いた光学系 (a) と試料付近の光学ジオメトリー (b).

ンカップリング剤溶液中に浸漬して表面処理を行い表面がアミノ基で覆われるようにした。次に、金微粒子が分散している溶液に浸漬し、表面にその微粒子を堆積した^{6,7)}。表面のアミノ基と金微粒子の親和性から、数時間の浸漬で表面上への金微粒子の堆積が飽和し終了する。金微粒子が単分散状態で吸着していることは、吸収スペクトルや走査型電子顕微鏡 (SEM) 像 (図2(b)) から確かめることができる。SEM 像から得られる微粒子の表面数密度 N_p と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から求めた微粒子サイズから見積もった金微粒子の表面被覆率 σ は、飽和状態でだいたい 15~20% 程度である。さらに、末端を非線形光学色素 (ヘミシアニン色素) で置換したアルカンジスルフィド溶液にその基板を数時間浸漬することにより、図2(a) に示したような表面を非線形光学色素で修飾した金ナノ微粒子層を構築した。

図3(a) に示した光学系を用いて図3(b) のような光学配置で SHG の観測を行うと、金微粒子上にヘミシアニン自

己組織化单分子膜を吸着させた試料から、強い SH 光が観測される。もし、この非線形光学色素が金微粒子全体を覆っているのであれば、反転対称性をもつため SH 光は観測されないはずである。図2(a) に示したように、色素单分子膜が覆っている極角を θ_a とすると、この結果から θ_a が 0° や 180° ではないこと、つまり金微粒子全体がその色素单分子膜で覆われているわけではないことが結論される。また、金微粒子が堆積されていない基板を色素溶液に浸漬しても SH 光は観測されないことや、金微粒子だけの試料では観測される SH 光は非常に弱いことから、色素は金微粒子表面上のみに吸着していることがわかる。SH 光のコヒーレンスを確かめるために、基板の両面に非線形光学色素で覆われた金微粒子を堆積した試料からの SH 光強度の入射角依存性を計測した。その結果、基板中の屈折率分散に起因する明瞭な干渉プロファイルが得られた (図4(a))。このことは SH 光のコヒーレンスがよいことを示しており、20 nm 程度の微粒子が均一に分散し (図2(b))、その微

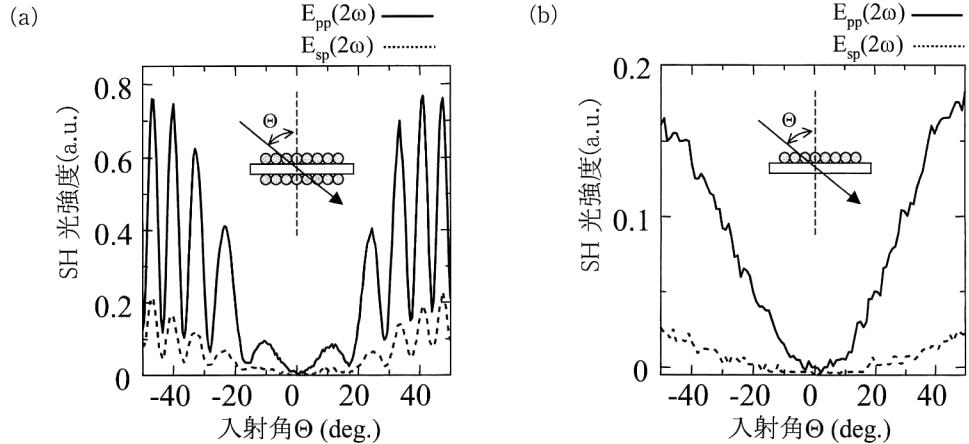


図4 SH 光強度 $|E(2\omega)|^2$ の入射角 Θ 依存性。試料の両面に金ナノ微粒子が堆積されている場合 (a) と試料の片面のみに金微粒子が堆積している場合 (b)。

粒子表面上に色素がよく配向して吸着していることを示唆している。また、p 偏光や s 偏光の入射光で励起すると s 偏光の SH 光が観測されないことや、入射角 0° においてどの偏光の組み合わせを用いても SH 光が観測できないことから、試料の対称性は基板表面に回転軸をもつ $C_{\infty v}$ であることがわかる^{8,9}。

次に、基板の片面のみに金微粒子を堆積した試料を用いて SH 光強度の入射角依存性の測定を行った結果を図 4 (b) に示す。実線で示したのが p 偏光の基本光で励起された p 偏光の SH 光の強度依存性であり、破線で示したのが s 偏光の基本光で励起された p 偏光の SH 光の強度依存性である。基板内での多重反射に起因する干渉縞が弱く重畳しているが、これは試料の光学品質が良好であることを示しており、以降の解析に用いるために十分な質のよいデータが得られていることがわかる。

3. 定量的な解析

3.1 θ_a の算出

LPR で増強された SHG 強度を見積もってみよう。電場 $\mathbf{E}(\omega)$ を入射させた際に誘起される非線形分極の 2ω 成分 $\mathbf{P}(2\omega)$ と二次の非線形感受率 $\boldsymbol{\chi}$ との間には

$$\mathbf{P}(2\omega) = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi} : \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (6)$$

のような関係がある (: はテンソルの演算を表す)。有機分子からの非線形光学応答では、 $\mathbf{P}(2\omega)$ は個々の分子の非線形分子分極の $\mathbf{p}(2\omega)$ 総和として与えられるため、二次の分子分極率 $\boldsymbol{\beta}$ を定義することができる。微粒子表面上の点 S (θ, ϕ) における分子 i の分子分極率を $\boldsymbol{\beta}_i$ と記述すると、 $\mathbf{p}_i(2\omega)$ は、分子 i が感じる局所場 $\mathbf{E}_{loc,i}(2\omega)$ を用いて

$$\mathbf{p}_i(2\omega) = \boldsymbol{\beta}_i : \mathbf{E}_{loc,i} \mathbf{E}_{loc,i} = \boldsymbol{\beta}_i : (\mathbf{L}_i \mathbf{E}(\omega)) (\mathbf{L}_i \mathbf{E}(\omega)) \quad (7)$$

と表すことができる。ただし、 $\mathbf{L}_i(\omega)$ は点 S における局所場因子である。観測される高調波 $\mathbf{E}(2\omega)$ はこの非線形分極から発生する高調波の総和であるから、

$$\mathbf{E}(2\omega) = B \sum_i \mathbf{L}_i(2\omega) \mathbf{p}_i(2\omega) \quad (8)$$

となる。ただし、 B は定数である。式(8)を積分に置き換えると、入射角 Θ における p 偏光の基本波により発生した p 偏光の透過 SH 光の電場の大きさ $E_{pp}(2\omega)$ は、金表面上のヘミシアニン色素分子の表面数密度 N_d と金微粒子の表面数密度 N_p を用いて、

$$\begin{aligned} E_{pp}(2\omega) &= BN_d N_p \int_0^{\theta_a} \int_0^{2\pi} \hat{e}_p(2\omega) \cdot \mathbf{L}(2\omega) \mathbf{p}(2\omega) r^2 \sin\theta d\phi d\theta \\ &= E^2(\omega) BN_d N_p \int_0^{\theta_a} \int_0^{2\pi} \hat{e}_p(2\omega) \cdot \mathbf{L}(2\omega) (\mathbf{T}\boldsymbol{\beta}\mathbf{T}^{-1}) : [(\mathbf{L}(\omega) \hat{e}_p(\omega)) (\mathbf{L}(\omega) \hat{e}_p(\omega))] r^2 \sin\theta d\phi d\theta \end{aligned} \quad (9)$$

と記述できる。ただし、ここで $\hat{e}_p(\Omega)$ は、角周波数 Ω の光の電場方向 $q (= p, s)$ の単位ベクトルであり、これらは入射角 Θ と偏光子や検光子の方向で決まる。また、 \mathbf{T} は分子座標系からサンプル座標系への変換行列を表す。一般に棒状の有機色素分子では分子内の電荷移動などにより分子内の電子の分布に偏りをもつため、二次の非線形分子分極率 $\boldsymbol{\beta}$ は大きく、その長軸方向 ξ の対角成分 $\beta_{\xi\xi\xi}$ が支配的となる^{8,9}。簡単のため、図 2(a) のように色素分子は球面の法線方向に配向しており、微粒子表面を θ_a まで覆っていると考えると、式(9) は

$$\begin{aligned} E_{pp}(2\omega) &= E^2(\omega) BN_d N_p \int_0^{\theta_a} \int_0^{2\pi} \hat{e}_p(2\omega) \cdot \mathbf{L}(2\omega) \hat{n} (\beta_{\xi\xi\xi} (\hat{n} \cdot \mathbf{L}(\omega) \hat{e}_p(\omega))^2) r^2 \sin\theta d\phi d\theta \end{aligned} \quad (10)$$

と書き直すことができる。ここで \hat{n} は r 方向の単位ベクト

ルであり,

$$\hat{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (11)$$

である。これを計算すると

$$E_{pp}(2\omega) = E^2(\omega) BN_d N_p \cdot \frac{\pi r^2}{4} (3 \cos^2 \Theta \sin \Theta \sin^4 \theta_a - 2 \sin^3 \Theta \cos^4 \theta_a + 2 \sin^3 \Theta) A_{total} \beta_{\text{eff}} \quad (12)$$

となる。ここで A_{total} は

$$A_{total} = (1 + 2A(2\omega)) (1 + 2A(\omega))^2 \quad (13)$$

であり、全体としての増強の度合を表す。同様に、s 偏光の基本波により発生した p 偏光の透過 SH 光の電場の大きさ $E_{sp}(2\omega)$ は、下記のように表される。

$$E_{sp}(2\omega) = E^2(\omega) BN_d N_p \cdot \frac{\pi r^2}{4} \sin \Theta \sin^4 \theta_a A_{total} \beta_{\text{eff}} \quad (14)$$

これらより、入射角 $\Theta=45^\circ$ における $E_{sp}(2\omega)$ と $E_{pp}(2\omega)$ の比 V は

$$V = \left| \frac{E_{pp}(2\omega)}{E_{sp}(2\omega)} \right| = \frac{1}{\sin^4 \theta_a} - \frac{1}{\tan^4 \theta_a} + \frac{3}{2} \quad (15)$$

のようになり、 V から θ_a を求めることができる。この関係を示したものが図5である。 $\theta_a=90^\circ$ で V は最小値 2.50 をもつ。金微粒子の北半球から発生した SH 光の一部と南半球から発生した SH 光の一部が干渉して弱めあうことから、 $\theta_a > 90^\circ$ では V は θ_a とともに大きくなり、1つの V に対して 2 つの θ_a の可能性が生じる。これを一意的に決めるためには、吸収スペクトルの結果などを用いて分子の吸着量を特定する必要がある。実際の実験結果から求められた V は 2.5 であり、 $\theta_a=90^\circ$ と一意的に決めることができた。つまり、微粒子の北半球のすべてが非線形光学色素単分子膜で覆われていることを意味している。これは、基板を溶液に浸漬した際に表面張力のため基板と微粒子の隙間部分には溶液が入らず、南半球部分 ($90^\circ < \theta_a < 180^\circ$) にはヘミシアニン自己組織化単分子膜が吸着しなかったためと考えられる。

3.2 増強度の算出

θ_a が得られたので、電場の増強度を求めることができる。入射角 $\Theta=45^\circ$ における $E_{pp}(2\omega)$ は、式(10)と表面被覆率 $\sigma = N_p \pi r^2$ から

$$E_{pp}(2\omega) = E^2(\omega) BN_d N_p \cdot \frac{\pi r^2}{8\sqrt{2}} (\sin^2 \theta_a (5 - \cos^2 \theta_a)) A_{total} \beta_{\text{eff}} \\ = E^2(\omega) BN_d \cdot \sigma \frac{1}{8\sqrt{2}} (\sin^2 \theta_a (5 - \cos^2 \theta_a)) A_{total} \beta_{\text{eff}} \quad (16)$$

となる。また、金蒸着膜表面上に構築されたヘミシアニン自己組織化単分子膜の反射方向への SH 光強度は、

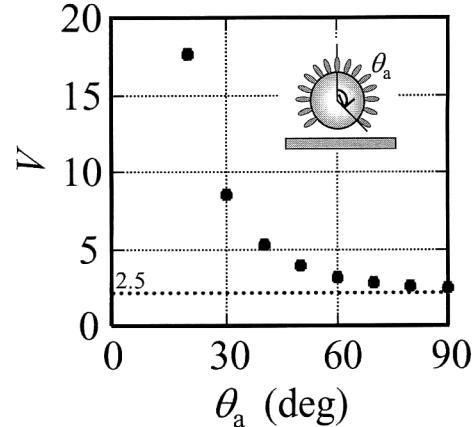


図5 θ_a と V の関係。実験的に得られた $V=2.5$ から $\theta_a=90^\circ$ であることが求められた。

$$E_{pp}(2\omega) = BE^2(\omega) N_d \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta_{\text{eff}} = B\chi^s E^2(\omega) \quad (17)$$

と表される。 χ^s は二次元の非線形感受率、つまり表面非線形感受率であり、一般に用いられる三次元（バルク）の非線形感受率 χ と χ^s の間には膜厚 d を用いて

$$\chi^s = \chi \cdot d \quad (18)$$

の関係がある。実験で用いた試料では、膜厚を定義することが難しいため χ^s で議論を行うほうが本質的である。金薄膜表面上に構築されたヘミシアニン自己組織化単分子膜のバルクの非線形感受率は $\chi = 2.77 \times 10^{-7}$ esu (116 pm/V) であるが、この計算で用いた単分子膜の膜厚は $d = 1.2$ nm なので、その表面非線形感受率は $\chi^s = 3.32 \times 10^{-14}$ esu (1.39×10^{-19} m²/V) となる¹⁰⁾。一方、図4(b) に示した結果から、参照試料である石英結晶からの SH 光強度と比べることにより試料の χ^s を求めることができる。SH 光電場 $E_{pp}(2\omega)$ と入射電場 $E_{pp}(\omega)$ には

$$E_{pp}(2\omega) = B\chi^s E^2(\omega) \quad (19)$$

の関係があるため、式(16)と比べることにより、これを与える χ^s は

$$\chi^s = N_d \cdot \sigma \frac{1}{8\sqrt{2}} (\sin^2 \theta_a (5 - \cos^2 \theta_a)) A_{total} \beta_{\text{eff}} \quad (20)$$

と記述される。今回行った SHG の実験結果からは、 $\chi^s = 12.4 \times 10^{-14}$ esu (5.18×10^{-19} m²/V) と見積もられた。この値と $\rho = 1.15$ と $\theta_a = 90^\circ$ 、金蒸着薄膜上のヘミシアニン自己組織化単分子膜の結果を使って、式(17)から求めた $BN_d \beta_{\text{eff}}$ を用いると、全体としての増強度 $A_{total} = 25.9$ を実験的に得ることができた。一方、式(2)と式(13)を使うと、金の誘電率から理論的に A_{total} の大きさを求めることができ、その値は $A_{total} = 51.2$ である。両者の間には、2倍程度の違いがあるが、原因として下記のことが考えられる。

- (i) 上述の計算ではフレネル係数を無視していること
 - (ii) A_{total} の計算で用いた金の誘電率としてバルクの値を用いていること
 - (iii) 金ナノ微粒子を真球として計算したが、実際の真球度は必ずしもよくないこと
 - (iv) ヘミシアニン自己組織化单分子膜の吸着密度 N_d を金蒸着薄膜上の N_d と同じであると仮定していること
 - (v) ヘミシアニン分子はすべて表面法線方向に配向していると仮定していること
- (i), (ii), (v) に関しては、計算方法に検討の余地が残っており、これから課題としたい。また、(iii) は実験的に真球度の高い金ナノ微粒子を用いることにより解決することができる。これらをすべて解決すれば、逆に (iv) に関する知見を得ることができるはずである。

金ナノ微粒子上に吸着した非線形光学色素单分子膜からの LPR 増強 SHG についての定量的な議論を行った。実験から得られた電場の増強度は約 25 倍であり、これを高調波光強度に直すと約 625 倍となる。非線形光学効果ではプラズモンによる増強が効果的に現れるため、プラズモニクスの応用分野として有力であると考えている。

文 献

- 1) H. Raether: *Surface Plasmons* (Springer-Verlag, Berlin, 1988) pp. 4-90.
- 2) W. Knoll: "Optical characterization of organic thin films and interfaces with evanescent waves," *MRS Bull.*, **94** (1991) 29-39.
- 3) 梶川浩太郎：“有機超薄膜の表面プラズモン共鳴測定”，表面科学，**21** (2000) 630-634.
- 4) C. F. Bohren and D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983) pp. 130-165.
- 5) T. Okamoto: "Near-field spectral analysis of metallic beads," *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, ed. S. Kawata (Springer-Verlag, Berlin, 2001) pp. 97-122.
- 6) T. Okamoto, I. Yamaguchi and T. Kobayashi: "Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates," *Opt. Lett.*, **25** (2000) 372-374.
- 7) J. Schmitt, P. Machtle, D. Eck, H. Möhwald and C. A. Helm: "Preparation and optical properties of colloidal gold monolayers," *Langmuir*, **15** (1999) 3256-3266.
- 8) Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984) pp. 479-504.
- 9) K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Symmetry and second-order susceptibility of hemicyanine monolayer studied by surface second-harmonic generation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 1050-1062.
- 10) R. Naraoka, G. Kaise, K. Kajikawa, H. Okawa, H. Ikezawa and K. Hashimoto: "Nonlinear optical properties of hemicyanine self-assembled monolayers on gold and its adsorption kinetics probed by optical second-harmonic generation and surface plasmon resonance spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, **362** (2002) 26-30.

(2003 年 11 月 19 日受理)