

# 局在プラズモン共鳴

岡 本 隆 之

## Localized Plasmon Resonance

Takayuki OKAMOTO

Localized plasmon resonances in isolated metallic nanoparticles, pairs of metallic nanoparticles, and metallic nanoparticles above metallic substrates are described in this article. Biosensors, optical waveguides, surface enhanced Raman scattering, and near-field optical microscopy are reviewed as applications of localized plasmon resonances. Localized plasmon resonances in metallic nanoshells and the fabrication techniques for metallic nanoparticles with various shapes are also reviewed. Localization of plasmons in plasmonic crystals and random rough metallic surfaces are shown as non-particle localized plasmon. Only gold and silver are treated as metals in this article.

**Key words:** surface plasmon, localized plasmon, plasmonics, nanoparticle, near-field optics

当時そのような言葉はまだなかったが、局在プラズモン共鳴の最初の応用は17世紀に遡る。Andreas Cassius(1605?~1673)は「カシウスの紫」とよばれる顔料を発明し、Johann Kunckel(1630~1703)はルビー色のステンドガラスを完成させた。そのはるか後、Michael Faradayが塩化金酸ナトリウムの水溶液に黄燐の二硫化炭素溶液を加えて金イオンを還元し、赤色の金コロイド懸濁液を作製している<sup>1)</sup>。さらに、Richard Zsigmondyがカシウスの紫が化合物の色ではなく、金コロイドの色であることを示した。彼は、このことを含めて、コロイドの研究により1925年のノーベル化学賞を受賞している。

表面プラズモンは、金や銀などの貴金属と誘電体界面を伝搬する表面電磁波としてよく知られている。これに対して、金や銀などの金属ナノ粒子に局在し、伝搬しないプラズモンは局在プラズモンとよばれている。この局在プラズモンは平面界面での伝搬型プラズモンと異なり、振動数さえ一致すれば、プリズムなどを用いた波数整合なしに、伝搬光と結合する(局在プラズモン共鳴)。近年、近接場光学に関する研究が進むにつれて、局在プラズモンおよび、局

在プラズモン共鳴が大きな役割を果たすようになってきた。本報告では、この局在プラズモン共鳴の性質とその応用について述べる。

### 1. 局在プラズモン共鳴

#### 1.1 孤立金属ナノ粒子における局在プラズモン共鳴

均一媒質中の孤立した球形金属粒子における局在プラズモンの振る舞いは、マクスウェルの方程式を解くことによって、完全に記述できる<sup>2)</sup>。しかしながら、球の直径が波長より十分小さいときは、遅延が無視できるため、より単純な準静電近似が使える。準静電近似の意味は、空間的には遅延がなく一様であるが、時間的には $e^{-i\omega t}$ で振動する場を考えるためにある。ポテンシャルに関するラプラスの方程式を解き、境界条件を適用すると、球は、次の分極率

$$\alpha = 4\pi r_1^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \quad (1)$$

をもつ双極子とみなすことができる。ここで、 $r_1$ は球の半径、 $\epsilon_1$ および $\epsilon_2$ はそれぞれ、球および周囲の媒質の誘電率である。この双極子が $e^{-i\omega t}$ で振動しているときには双極

子輻射が生じる。それによって生じる場は、球の中心からの距離を  $r$  としたとき、 $r^{-3}$  に比例する静電場、 $r^{-2}$  に比例する誘導電場、および  $r^{-1}$  に比例する放射電場の和で表される。放射電場だけが、無限遠まで伝搬する成分で、前 2 つが伝搬しない近接場成分である。 $r \ll 1/k$  では静電場が支配的となる。ただし、 $k$  は波数である。

ここで、注意すべきことは、この電場強度分布のプロファイルは球の中心からの距離だけに依存し、球の半径には依存しないことである。しかし、距離の基準を球の表面にとって、球表面からの電場強度が指數関数的であると近似すると、その減衰長は球の半径に比例する。

散乱場強度を、粒子を中心とする半径  $r$  の球面上で積分したものを一般化散乱面積  $C(r)$  と定義すると、

$$C(r) = \frac{|\alpha|^2}{6\pi} \left( \frac{3}{r^4} + \frac{k^2}{r^2} + k^4 \right) \quad (2)$$

となる<sup>3)</sup>。この式を用いると、散乱面積は  $C_{\text{sca}} = C(r \rightarrow \infty)$  で、近接場散乱面積（粒子表面での積分値）は  $C(r_1)$  で表される。この式から、近接場では、エネルギーの流れはなくとも、大きな電場が存在することがわかる。一方、消光断面積は  $C_{\text{ext}} = k \text{Im}(\alpha)$  で与えられる。なお、遅延が無視できない一般の場合の近接場散乱面積は Messinger ら<sup>4)</sup> によって求められている。

式(1)において、分母がゼロになるとき、すなわち、 $\text{Re}[\varepsilon_1(\omega)] + 2\varepsilon_2 = 0$  のとき、分極率は非常に大きくなる。この状態が、局在プラズモン共鳴である。また、この条件を満たす振動数はしばしば、Fröhlich 振動数<sup>5)</sup> とよばれる。金および銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴は、空气中ではそれぞれ 510 nm と 360 nm 付近で起こる。

計算等において最もよく用いられている金および銀の誘電率は Johnson と Christy<sup>6)</sup> による測定値であるが、これらの値をナノ粒子に対して用いるときには、サイズ効果<sup>7)</sup> を考慮しなくてはならない。金属のサイズが数十 nm になると、粒子の径が電子の平均自由行程より短くなり、電子がその距離を行く前に粒子の表面に衝突し、散乱されるためである。

## 1.2 金属ナノ粒子対における局在プラズモン共鳴

静電近似のもとで 2 粒子が近接している場合の解を、bispherical 座標系を用いて最初に求めたのは Levine<sup>8)</sup> である。ただし、この計算では、球は完全導体であると仮定している。さらに、同様の手法を用いて、Goyette<sup>9)</sup> が誘電体球に対する解を導いている。ただし、計算に際して摂動を用いている。その後、Aravind ら<sup>10)</sup> は同じ座標系を用いて、厳密な解を求めている。次に述べる Wind ら<sup>11)</sup> の方法において、多重極子の鏡像のかわりに実際の粒子を置くこ

とでも、同様の解が得られる。また、遅延を考慮した一般の場合の解も得られている<sup>12,13)</sup>。

この系においては、外部電場が 2 つの球を結ぶ軸に垂直な場合には、球の距離が小さくなるに従って局在プラズモンによる吸収ピークが増大するとともにピークは長波長側にシフトし、2 つ、3 つに分裂していく。これに対して、外部電場が軸に垂直な場合、共鳴は球の距離にほとんど依存しない。

## 1.3 基板上の金属ナノ粒子における局在プラズモン共鳴

基板上に微小球がある場合、Mie<sup>2)</sup> の公式に相当する解析解は存在しない。また、粒子と基板との距離が近い場合、双極子近似は成り立たない。なぜならば、基板によって粒子からの散乱光が反射されるため、もはや粒子を感じる場は一様ではなくなるからである。したがって、この系では双極子だけではなく、多重極子も考慮に入れる必要がある。

準静電近似ではこの効果が含まれる。準静電近似のものでの解が Aravind ら<sup>14)</sup> と Wind ら<sup>11)</sup> によって求められている。Aravind らの方法では、bispherical 座標系<sup>15)</sup> を用いているため、球と基板との距離をゼロにすることはできない。それに対して、Wind らの方法では通常の極座標系を用いているため、このような制限がなく、球が基板表面によって切り取られたような系さえ計算が可能である。さらに、球の分極率が容易に得られるという利点もある。しかし、球と基板との距離が小さくなるに従って、収束に必要な項数が多くなるという点は Aravind らの方法と同様である。この系の特徴は、基板が金や銀の場合、ナノ粒子対の場合とほぼ同じである。この系における共鳴波長のギャップ依存性は Okamoto ら<sup>16)</sup> によって実測されている。

## 2. 応用

### 2.1 表面増強ラマン散乱

粗さのある金属表面において、表面プラズモン共鳴の働きにより、表面増強ラマン散乱 (SERS) 光が観測されるることはよく知られている<sup>17)</sup>。通常のラマン散乱光と比較したときの SERS の増強度は  $10^{10} \sim 10^{11}$  である。これに対して、Nie ら<sup>18)</sup> によって、銀微粒子表面に吸着した分子から  $10^{14} \sim 10^{15}$  の増強度を示すラマン散乱光が観察された。この強い散乱光はすべての粒子で観測されるのではなく、10% 程度に非常に限られた粒子でのみ観測される現象で、彼らはこの場所を hot site と名づけた。近年、この hot site における増強が複数の粒子の会合によって起こっていることが、Xu ら<sup>19)</sup> の実験で示された。彼らは、2 個の銀粒子で挟まれたヘモグロビン分子からのラマン散乱光が非常に強

いことを観測し, hot site が粒子と粒子の結合部分であることを示した。

## 2.2 センサー

金属ナノ粒子における局在プラズモン共鳴は, その粒子を取り巻く環境に依存している。共鳴条件において, ナノ粒子の消光断面積は粒子を取り巻く媒質の屈折率の3乗に比例する。また, 共鳴波長は, 媒質の屈折率が大きくなるに従って長波長側にシフトする。この性質を用いたセンサーが提案されている。Okamoto ら<sup>20)</sup>は, 直径数十 nm の金ナノ粒子をアミノプロピルトリメトキシシランを用いてガラス基板に固定したセンサーを提案している。この基板を用いて液体セルを作製し, 種々の屈折率をもつ液体を満たしてその吸収スペクトルを測定し, 液体の屈折率が高くなるに従ってピーク吸光度が上昇し, 共鳴波長も長波長側に移動することを実験的に示している。さらに, この基板に PMMA 薄膜をスピンドルコートしたとき, その膜厚に対しても同様に, ピーク吸光度と共鳴波長が変化することを確認している。また, 感度がある膜厚範囲は粒径と同程度で, 金ナノ粒子による近接場が存在する領域と一致している。この系を実際にバイオセンサーに応用した例が, Nath ら<sup>21)</sup>によって示されている。

Himmelhaus ら<sup>22,23)</sup>は, 帽子状金微粒子を用いたセンサーを提案している。このセンサーは, 透明基板上に真空蒸着した 20 nm 程度の金薄膜上に直径数百 nm の誘電体微小球を固定し, その上に再び金薄膜を真空蒸着した構成になっている。このセンサーは, 基本的には基板側の金薄膜と, 微粒子に堆積した金薄膜で構成するファブリー・ペロー干渉計からなっている。したがって, その反射率は, 微粒子間およびその外側の空間に存在する物質の屈折率に敏感である。本センサーの特徴は, バイオセンサーに応用了したときに表れる。タンパク等が金表面に堆積したとき, 局在プラズモン共鳴の効果により, 干渉計として表れる反射率の変化より大きな変化を与える。

2 粒子の結合による局在プラズモン共鳴周波数のレッドシフトの応用として, Mirkin ら<sup>24)</sup>の DNA のハイブリダイゼーションの検出がある。彼らの実験では, 一方の金ナノ粒子に一本鎖の DNA (オリゴマー) を固定し, もう一方の金ナノ粒子に別の一本鎖 DNA を固定する。この 2 種類の粒子を混合したとき, もしこれらの DNA が相補的であるならば, これらの DNA は二本鎖を形成する。その結果, 2 つのナノ粒子の間隔が小さくなり, 共鳴波長はレッドシフトする。この反応は肉眼で確認でき, 結合前に赤色を呈していたナノ粒子は結合により, 青紫色を呈する。

## 2.3 近接場顕微鏡

局在プラズモン共鳴を近接場顕微鏡に応用するという提案は古く, Wessel<sup>25)</sup>は 1985 年に, 銀のラグビーボール型ナノ粒子をチップとして用いることで, ラマン散乱光, 二光子過程, 第二高調波などの非線形光学信号を増強し, 近接場顕微鏡の空間分解能でそれらの信号を画像化する方法を提案した。しかし, 実際の実験で信号が得られたのは, 後で述べるように 1999 年になってからである。線形領域において, 最初に局在プラズモン共鳴を明示的に近接場顕微鏡に用いたのは Fischer ら<sup>26)</sup>である。彼らは, ガラス基板上にポリスチレン微粒子を固定し, その表面に金薄膜を堆積したプローブで像を得ている。さらに, Inouye ら<sup>27)</sup>は, 金属チップからの散乱光による近接場像を得ており, 散乱型近接場顕微鏡の可能性をはじめて示した。

その後, 近接場顕微鏡技術の発達により, 非線形過程も観察されるようになってきた。1999 年に Inouye ら<sup>28)</sup>は, 近接場顕微鏡で銀をコートしたチップを用いて, プラズモン増強されたラマン散乱光をはじめて観察している。最近では, Hartschuh ら<sup>29)</sup>がシングルウォールカーボンナノチューブの二次元近接場顕微鏡像を出している。Sanchez ら<sup>30)</sup>は, 金のチップとフェムト秒レーザーを用いた近接場顕微鏡により, 二光子蛍光像を得ている。Zayats ら<sup>31)</sup>は, 金属チップ先端での強い場による第二高調波を近接場顕微鏡の微小光源として使うことを提案している。その後, Takahashi ら<sup>32)</sup>は, 金属チップ先端での第二高調波発生を観察している。

## 2.4 光メモリー

Ditlbacher ら<sup>33)</sup>は, ラグビーボール型の銀ナノ粒子を光メモリーの記憶単位として用いることを提案している。この形状の粒子では, 入射光の偏光方向が粒子の長軸と平行な場合と垂直な場合で, そのプラズモン共鳴の波長が大きく異なる。偏光方向が長軸と平行なとき, 共鳴波長は梢円率が大きくなるほど長波長側にシフトする。一方, 偏光方向が長軸に垂直なときは, 共鳴波長は逆方向にわずかにシフトする。この粒子をガラス基板上に, 長軸が入射偏光と平行になるように配置するか垂直になるように配置するかで, 0, 1 の情報に対応させている。読み出しは, 共鳴波長, すなわち散乱光スペクトルのピーク波長により行っている。用いられている粒子サイズは 30~150 nm である。本メモリーの記憶単位は小さいが, 記録密度を上げたときには, 何らかの超解像を用いて読み出す必要がある。

## 2.5 光導波路

光導波路といえば, これまで, 高屈折率誘電体を低屈折率誘電体でくるんだ全反射を利用した構造を指すものと決

まっていた。しかし、このタイプの導波路のサイズは波長によって制限を受け、数  $\mu\text{m}$  以下には小さくならない。また、導波路を曲げようすると、その曲率はセンチメートルオーダーになってしまう。近年、フォトニック結晶の欠陥モードを利用して、波長オーダーの幅をもつ導波路が提案され、直角に曲がった導波路も低損失で透過することが理論的に示されている<sup>34)</sup>。局在プラズモンを用いると、さらに小さい導波路が期待できる。Takahara ら<sup>35)</sup>は、断面が円形である金属ワイヤーを導波路に用いることを提案している。この金属ワイヤー導波路の直径は、原理的には無限小にできる。

その後、Quinten ら<sup>36)</sup>は金属ナノ粒子列による光導波路を提案し、直径 50 nm の銀のナノ粒子が種々の間隔で直線上に並んでいる場合の減衰長を計算した。そして、粒子間隔が 25 nm のとき、最も伝搬長が長くなり、その距離は 900 nm になることを示した。Brongersma ら<sup>37)</sup>はさらに、金属ナノ粒子列による直角コーナーと T 字型分岐においても、導波光が高効率で伝わることを計算によって示した。また、Krenn ら<sup>38)</sup>は、近接場顕微鏡により、直径 100 nm、高さ 40 nm の金ナノ粒子列に全反射照明により電磁場が集中することを実験で確かめた。

金属ナノ粒子導波路において伝搬長を測定するためには、1 個の粒子にのみプラズモンを励起し、近接場顕微鏡によりその減衰の様子を測定する必要がある。Maier ら<sup>39)</sup>は、電子ビームリソグラフィーにより  $90 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$  の銀微粒子をその短軸方向に 50 nm 間隔で並べた導波路を ITO 基板上に多数作製し、その上に蛍光染色した直径 110 nm のポリスチレン球をばらまいている。そして、近接場顕微鏡により局在プラズモンを励起し、蛍光ビーズからの蛍光強度を測定している。蛍光強度の蛍光粒子と近接場プロープ間距離依存性から、金属ナノ粒子導波路の伝搬長を求めている。

### 3. 特殊な構造をもつ粒子

#### 3.1 ナノシェル

誘電体微粒子を金属でコートした粒子（ナノシェル）における局在プラズモンの共鳴周波数は、金属ナノ粒子の共鳴モードと金属ナノ空洞（ナノキャビティ）の共鳴モードとの結合により、定性的に求めることができる<sup>40)</sup>。これは、金属薄膜が同じ誘電率をもつ誘電体で挟まれている場合の表面プラズモン共鳴<sup>41)</sup>の振る舞いに似ている。

ナノシェルの大きな特徴は、その共鳴波長を、主として長波長側に自由に制御できることにある。棒状粒子（ナノロッド）を用いても、その共鳴波長を長波長側にのばすこ

とができるが、ナノロッドの場合、著しい偏光依存性をもつ。それに対して、ナノシェルの場合、等方的であることが特徴で、入射偏光に対して粒子の方向をそろえる必要がない。

このナノシェルの応用のひとつとして、Hale ら<sup>42)</sup>は、ナノシェルを用いて EL 素子の色素の褪色を抑制する方法を提案している。褪色の原因となる三重項励起状態からナノシェルに、速やかにエネルギー移動が起こるように共鳴周波数を同調させたナノシェルを用いている。このナノシェルを色素に配合することで、三重項状態の寿命を短くし、褪色を抑えている。

いくつかのナノシェルの作製方法が報告されている<sup>43-45)</sup>。Zhou ら<sup>43)</sup>は、硫化金を還元することで、硫化金をコアとした金ナノシェルを作製している。また、Oldenburg ら<sup>45)</sup>は、シリカのナノ粒子をアミノプロピルトリメトキシランで修飾し、その表面に直径 1~2 nm の金ナノ粒子を堆積することにより、金ナノシェルを作製している。シェルの厚さは、金粒子を成長させることで制御している。

類似の構造として、ナノリング<sup>46)</sup>とナノカップ<sup>47)</sup>がある。これらの構造の特徴は、コア部分への物質の出入りが自由であるという点であり、センサー応用に適していると考えられる。

#### 3.2 種々の形状をもつ金属ナノ粒子の合成

近年、金属微粒子は電子線リソグラフィーを用いることで、比較的自由な形状のものが得られる。ただし、最小分解能はまだ数十 nm 程度であり、しかも微粒子は基板に固定され、収量もそれほど多くない。より興味がもたれるのは、化学的に微粒子を大量に合成する方法である。ここでは、球以外の形状をもつナノ粒子の合成法を紹介する。

Esumi ら<sup>48)</sup>は、棒状のミセル中で金イオンを光還元することにより、はじめて棒状の金ナノロッドを得た。Wang らのグループ<sup>49,50)</sup>は新たに、電気化学的な合成法を開発し、アスペクト比 7 までの金ナノロッドを合成している。Murphy らのグループ<sup>51-53)</sup>は、最初、強い還元剤によって金属イオンを還元することで単分散の球形金属ナノ粒子を作製し、その後、この粒子を種に界面活性剤と弱い還元剤を用いて金属イオンを還元することで、高いアスペクト比をもつ金ナノロッド、銀ナノロッドを作製している。ナノロッドのアスペクト比は、種と金属イオンの濃度比で調整でき、長さ 2~4  $\mu\text{m}$  のナノワイヤーも作製している。

Sun ら<sup>54)</sup>は、エチレングリコール中の硝酸銀をポリビニルピロリドンの存在下で還元することによって、一辺が 50~175 nm の銀の立方体を収率よく合成している。さらに、この銀を鋳型にして、金イオンを還元することにより、

14面体（6面の四角形と8面の三角形）の金ナノ粒子を得ている。

一方、Jin ら<sup>55)</sup>は、硝酸銀を還元して得られた直径 8 nm の銀ナノ粒子に 40 W の蛍光灯を 70 時間照射し続けることで、平均が一辺 100 nm、厚さ 16 nm の板状の三角形粒子（ナノプリズム）を得ている。この粒子でのプラズモン共鳴波長は 670 nm である。さらに、Jin ら<sup>56)</sup>は、この粒子に共鳴波長の光を照射することで、4 枚のナノプリズムがその辺で融合され、4 倍の面積をもつナノプリズムが形成されることを示している。

#### 4. 表面ナノ構造による局在プラズモン

##### 4.1 プラズモニック結晶

フォトニック結晶においては、三次元的にどの方向にも光が伝搬できない。また、点欠陥を設けることにより、その部分に光を局在させることができ。しかしながら、光領域で三次元フォトニック結晶を作製するのは非常に困難であり、完成された技術はいまだない。これに対して、二次元フォトニック結晶の作製は、従来の微細加工技術が利用できるため比較的容易である。しかしながら、三次元的に光を閉じこめるためには、残る一次元方向（法線方向）に導波路構造を採用する必要がある。プラズモニック結晶は、法線方向の閉じこめに表面プラズモンを用いたものである。

Ritchie ら<sup>57)</sup>は、金およびアルミの一次元回折格子の回折効率の入射角依存性を測定し、表面プラズモンの分散曲線をプロットしている。そして、そこにバンドギャップが生じることをはじめて示している。その後、Kitson ら<sup>58)</sup>によって、二次元プラズモニック結晶（六方格子）において、完全バンドギャップの存在が確かめられた。

プラズモニック結晶の応用例としてナノ光回路がある。Bozhevolnyi ら<sup>59)</sup>は、金薄膜上に金の二次元ドット列で導波構造を作製し、その観測を近接場顕微鏡で行っている。また、Ditlbacher ら<sup>60)</sup>は、銀の二次元ドット列を用いて反射鏡やビームスプリッターを実現している。どちらも、プラズモニック結晶がそのバンドギャップにおいて導波光（表面プラズモン）を反射することを利用している。

もうひとつの応用例として、発光素子がある。Gifford ら<sup>61,62)</sup>は、一方の電極を銀のプラズモニック結晶で置き換えた EL 素子で、外部量子効率の増大を観測している。また、Lezec ら<sup>63)</sup>は、中心に微小開口を設けた銀の同心円状プラズモニック結晶からのビーム状の光放射を観測している。この系では、中心開口は点欠陥として働いている。

##### 4.2 アンダーソン局在

フォトニック結晶における欠陥モードによるエネルギーの局在化の対極にあるのが、ランダムな散乱体による電磁場の局在である<sup>64)</sup>。これは、電磁場におけるアンダーソン局在とよばれることもある。同じような考え方で、金属表面にランダムな表面粗さを導入することにより、表面プラズモンの局在が生じる<sup>65)</sup>。また、類似の構造として、ふるい状の金属膜（島状蒸着膜をもう少し成長させた膜）における表面プラズモンの局在に関しても議論がなされている<sup>66)</sup>。また、Gresillon ら<sup>67)</sup>は、近接場顕微鏡により実験的にその局在の存在を確認している。

本報告で述べてきたように、局在プラズモン共鳴は非常に興味深い特性を備えている。ただ、金属を用いるということで、たとえ銀を用いた場合でも、誘電率の虚部は無視することのできない値をもっている。これは、導波路においてはその伝搬長を制限する。最も単純な構造である平坦な金属-誘電体界面での表面プラズモンの伝搬長はたかだか数十 μm であり、これは、光ファイバーにおけるそれと比較するとゼロに等しい。しかしながら、近年の近接場光学、ナノ光学の発展により、この短い伝搬長がハンディキャップにならない領域が現ってきた。また、誘電率の虚部は共鳴の Q 値を下げるが、たったひとつの金属ナノ粒子において共振器構成されるという局在プラズモン共鳴は、従来の波長以上のサイズを必要とする光共振器では得られない大きな特徴である。これらの理由により、局在プラズモン共鳴は今後のナノ光学の分野において、大きな役割を果たしていくものと考える。

#### 文 献

- 1) M. Faraday: "The bakerian lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to light," Philos. Trans., **147** (1857) 145-181.
- 2) G. Mie: "Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen," Ann. Phys., **25** (1908) 377-445.
- 3) T. Okamoto: "Near-field spectral analysis of metallic beads," *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, ed. S. Kawata (Springer, Berlin, 2001) pp. 97-122.
- 4) B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang and P. W. Barber: "Local field at the surface of noble-metal microspheres," Phys. Rev. B, **24** (1981) 649-657.
- 5) H. Fröhlich: *Theory of Dielectrics* (Oxford University Press, London, 1949).
- 6) P. B. Johnson and R. W. Christy: "Optical constants of the noble metals," Phys. Rev. B, **6** (1972) 4370-4379.
- 7) W. Kreibig and M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995) pp. 78-99.
- 8) H. B. Levine and D. A. McQuarrie: "Dielectric constant of

- simple gases," *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 4181-4187.
- 9) A. Goyette and A. Navon: "Two dielectric spheres in an electric field," *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 4320-4327.
  - 10) P. K. Aravind, A. Nitzan and H. Metiu: "The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres," *Surf. Sci.*, **110** (1981) 189-204.
  - 11) M. M. Wind, J. Vlieger and D. Bedeaux: "The polarizability of a truncated sphere on a substrate I," *Physica*, **141A** (1987) 33-57.
  - 12) K. A. Fuller: "Optical resonances and two-sphere systems," *Appl. Opt.*, **30** (1991) 4716-4731.
  - 13) D. W. Mackowski: "Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters," *J. Opt. Soc. Am. A*, **11** (1994) 2851-2861.
  - 14) P. K. Aravind and H. Metiu: "The effects of the interaction between resonances in the electromagnetic response of a sphere-plane structure; applications to surface enhanced spectroscopy," *Surf. Sci.*, **124** (1983) 506-528.
  - 15) P. Moon and D. E. Spencer: *Field Theory Handbook* (Springer-Verlag, Berlin, 1961) pp. 110-112.
  - 16) T. Okamoto and I. Yamaguchi: "Optical absorption study of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles immobilized onto a gold substrate by self-assembly technique," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 10321-10324.
  - 17) K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari and M. S. Feld: "Surface-enhanced Raman scattering and biophysics," *J. Phys. Condens. Matter*, **14** (2002) R597-R624.
  - 18) S. Nie and S. R. Emory: "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *Science*, **275** (1997) 1102-1106.
  - 19) H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll and L. Börjesson: "Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering," *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 4357-4360.
  - 20) T. Okamoto, I. Yamaguchi and T. Kobayashi: "Local plasmon sensor using gold colloid monolayers deposited on glass substrates," *Opt. Lett.*, **25** (2000) 372-374.
  - 21) N. Nath and A. Chilkoti: "A colorimetric gold nanoparticle sensor to interrogate biomolecular interactions in real time on a surface," *Anal. Chem.*, **74** (2002) 504-509.
  - 22) M. Himmelhaus and H. Takei: "Cap-shaped gold nanoparticles for an optical biosensor," *Sens. Actuators B*, **63** (2000) 24-30.
  - 23) H. Takei, M. Himmelhaus and T. Okamoto: "Absorption spectrum of surface-bound cap-shaped gold particles," *Opt. Lett.*, **27** (2002) 342-344.
  - 24) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic and J. J. Storhoff: "A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials," *Nature*, **382** (1996) 607-609.
  - 25) J. Wessel: "Surface-enhanced optical microscopy," *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (1985) 1538-1540.
  - 26) U. C. Fischer and D. W. Pohl: "Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 458-461.
  - 27) Y. Inouye and S. Kawata: "Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip," *Opt. Lett.*, **19** (1994) 159-161.
  - 28) Y. Inouye, N. Hayazawa, K. Hayashi, Z. Sekkat and S. Kawata: "Near-field scanning optical microscope using a metallized cantilever tip for nanospectroscopy," *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **3791** (1999) 40-48.
  - 29) A. Hartschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie and L. Novotny: "High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 95503.
  - 30) E. J. Sanchez, L. Novotny and S. Xie: "Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips," *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 4014-4017.
  - 31) A. Zayats and V. Sandoghdar: "Apertureless scanning near-field second-harmonic microscopy," *Opt. Commun.*, **178** (2000) 245-249.
  - 32) S. Takahashi and A. V. Zayats: "Near-field second-harmonic generation at a metal tip apex," *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3479-3481.
  - 33) H. Ditlbacher, J. R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner and F. R. Aussenegg: "Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles," *Opt. Lett.*, **25** (2000) 563-565.
  - 34) A. Mekis, J. C. Chen, I. Kurland, S. Fan, P. R. Villeneuve and J. D. Joannopoulos: "High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides," *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3787-3790.
  - 35) J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto and T. Kobayashi: "Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter," *Opt. Lett.*, **22** (1997) 475-477.
  - 36) M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn and F. R. Aussenegg: "Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles," *Opt. Lett.*, **23** (1998) 1331-1333.
  - 37) M. L. Brongersma, J. W. Hartman and H. A. Atwater: "Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit," *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 16356-16359.
  - 38) J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg and C. Girard: "Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 2590-2593.
  - 39) S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel and A. A. G. Requicha: "Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides," *Nat. Mater.*, **2** (2003) 229-232.
  - 40) E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas and P. Nordlander: "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures," *Science*, **302** (2003) 419-422.
  - 41) H. Raether: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
  - 42) G. D. Hale, J. B. Jackson, O. E. Shmakova, T. R. Lee and N. J. Halas: "Enhancing the active lifetime of luminescent semiconducting polymers via doping with metal nanoshells," *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1502-1504.
  - 43) H. S. Zhou, I. Homma, H. Komiyama and J. W. Haus: "Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles," *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 12052-12056.
  - 44) H. S. Zhou, T. Wada, H. Sasabe and H. Komiyama: "Synthesis and optical properties of nanocomposite silver-polydiacetylene," *Synth. Met.*, **81** (1996) 129-132.
  - 45) S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas: "Nanoengineering of optical resonances," *Chem. Phys. Lett.*, **288** (1998) 243-247.

- 46) J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant and F. J. Garcia de Abajo: "Optical properties of gold nanorings," *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 57401.
- 47) C. Charnay, A. Lee, S.-Q. Man, C. E. Moran, C. Radloff, R. K. Bradley and N. Halas: "Reduced symmetry metal-dielectric nanoparticles: Chemical synthesis and plasmonic properties," *J. Phys. Chem.*, **107** (2003) 7327-7333.
- 48) K. Esumi, K. Matsuhisa and K. Torigoe: "Preparation of rodlike gold particles by UV irradiation using cationic micelles as a template," *Langmuir*, **11** (1995) 3285-3287.
- 49) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee and C. R. C. Wang: "Gold nanorod: Electrochemical synthesis and optical properties," *Phys. Chem.*, **101** (1997) 6661-6664.
- 50) S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai and C. R. C. Wang: "The shape transition of gold nanorods," *Langmuir*, **15** (1999) 701-709.
- 51) N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy: "Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio," *Chem. Commun.* (2001) 617-618.
- 52) C. J. Murphy and N. R. Jana: "Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires," *Adv. Mater.*, **14** (2002) 80-82.
- 53) B. D. Busbee, S. O. Obare and C. J. Murphy: "An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods," *Adv. Mater.*, **15** (2003) 414-416.
- 54) Y. Sun and Y. Xia: "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles," *Science*, **298** (2002) 2176-2179.
- 55) R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng: "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms," *Science*, **294** (2001) 1901-1903.
- 56) R. Jin, Y. Cao, E. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz and C. A. Mirkin: "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation," *Nature*, **425** (2003) 487-490.
- 57) R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan and R. N. Hamm: "Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction," *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968) 1530-1533.
- 58) S. C. Kitson, W. L. Barnes and J. R. Sambles: "Full photonic band gap for surface modes in the visible," *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 2670-2673.
- 59) S. I. Bozhevolnyi, J. Erland, K. Leosson, P. M. W. Skovgaard and J. M. Hvam: "Waveguiding in surface plasmon polariton band gap structures," *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 3008.
- 60) H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner and F. R. Aussenegg: "Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons," *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1762-1764.
- 61) D. K. Gifford and D. G. Hall: "Extraordinary transmission of organic photoluminescence through an otherwise opaque metal layer via surface plasmon cross coupling," *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3679-3681.
- 62) D. K. Gifford and D. G. Hall: "Emission through one of two metal electrodes of an organic light-emitting diode via surface-plasmon cross coupling," *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4315-4317.
- 63) H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux, R. A. Linke, L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, and T. W. Ebbesen: "Beaming light from a subwavelength aperture," *Science*, **297** (2002) 820-822.
- 64) D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk and R. Righini: "Localization of light in a disordered medium," *Nature*, **390** (1997) 671-673.
- 65) A. A. Maradudin, I. Simonsen, T. A. Leskova and E. R. Mendez: "Localization of surface plasmon polaritons on a random surface," *Physica B*, **296** (2001) 85-97.
- 66) V. M. Shalaev and A. K. Sarychev: "Nonlinear optics of random metal-dielectric films," *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 13265.
- 67) S. Gresillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev and V. M. Shalaev: "Experimental observation of localized optical excitations in random metal-dielectric films," *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 4520-4523.

(2003年12月17日受理)