

一般セッション(口頭講演) | 3 光・フォトンクス：3.11 ナノ領域光科学・近接場光学 (旧3.12)

■ 2023年9月22日(金) 9:00 ~ 11:30 | 会 A309 (熊本城ホール)

■ [22a-A309-1~9] 3.11 ナノ領域光科学・近接場光学 (旧3.12)

伊藤 民武(産総研)、岡本 敏弘(徳島大)

9:00 ~ 9:15

[22a-A309-1] 円偏光で作製したキラルAgナノ粒子アレイにおけるプラズモンカップリングの影響

○石田 拓也¹、黒木 秀起¹、立間 徹¹ (1.東大生研)

9:15 ~ 9:30

[22a-A309-2] プラズモニックチップを用いた高空間分解能SPRイメージング法の開発

○名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1.関西学院大生命環境)

9:30 ~ 9:45

[22a-A309-3] Kretschmann配置下の散乱光測定による金セシエル構造の光学的配置の計測

○渡辺 智貴¹、岡本 敏弘²、山口 堅三²、原口 雅宣² (1.徳島大院、2.徳島大pLED)

9:45 ~ 10:00

[22a-A309-4] 532nmレーザー照射下における銀フラクタル樹状構造の成長

○(M1)若槻 啓悟¹、武安 伸幸¹ (1.岡山大学)

10:00 ~ 10:15

[22a-A309-5] 銀/金フラクタル樹状結晶の作製と可視光学応答の比較

○(M1)本田 一志¹、武安 伸幸¹ (1.岡山大学)

10:30 ~ 10:45

[22a-A309-6] 銀ナノワイヤー2量体間隙の一次元ホットスポットにおける双極子・四重極子結合型プラズモン共鳴による電磁場増強

○伊藤 民武¹、山本 裕子² (1.産総研健医工、2.北陸先端大)

10:45 ~ 11:00

[22a-A309-7] ジグザググラフェンナノメッシュによるラマン散乱増強効果

○越智 太亮¹、横澤 峻元¹、鎌田 雅博¹、松井 朋裕¹ (1.アンリツ先端研)

11:00 ~ 11:15

[22a-A309-8] オンゲストローム粒子間制御金ナノ粒子二量体の作製プロセス最適化

○江刺家 恵子¹、斎木 敏治¹ (1.慶大理工)

11:15 ~ 11:30

[22a-A309-9] チップ増強非線形ラマン散乱による単一分子測定の理論解析

○五十川 弘行¹、田村 守^{1,2}、横山 知大¹、石原 一¹ (1.阪大院基礎工、2.大阪公大LAC-SYS研)

円偏光で作製したキラル Ag ナノ粒子アレイにおける プラズモンカップリングの影響

Effect of Plasmon Coupling on Chiral Ag Nanoparticle Arrays Fabricated by Circularly Polarized Light

東大生研 [○]石田拓也, 黒木秀起, 立間 徹

IIS, the Univ. of Tokyo, [○]Takuya Ishida, Shuki Kuroki, Tetsu Tatsuma

E-mail: tatsuma@iis.u-tokyo.ac.jp

キラルなプラズモニックナノ構造体は、エナント選択的なセンサーやメタサーフェスへの応用が期待されている。これまでに我々は、新たな Bottom-up 法として円偏光によるナノ粒子のキラル形状化を報告してきた¹⁻⁵。本研究では、三角形 Ag ナノプレートアレイを担持したガラス基板を作製し、Ag⁺とクエン酸を含む水溶液に浸漬した状態でこの基板に円偏光を照射し、熱電子による Ag⁺の還元反応を利用したキラル形状化を試みた (Fig. 1a)。得られた試料は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示し、その波長域で円偏光二色性 (CD) も示したことから、キラルプラズモニックナノ構造体である。しかし、その掌性の左右を SEM 像から判断することは困難であったため、SEM 像を用いて FDTD 解析を行った。その結果、スペクトルの再現に成功し (Fig. 1b)、ナノ粒子がキラル形状を持ち、~600 nm に双極子モード、~500 nm に四重極子モード、それより短波長側に複雑な高次モードを示すことがわかった。さらに 6 量体の CD シグナルが、それを構成する 6 つの単量体のシグナルを加算したよりも強いことから、プラズモンカップリングによりシグナル強度を改善し得ることが示唆された。

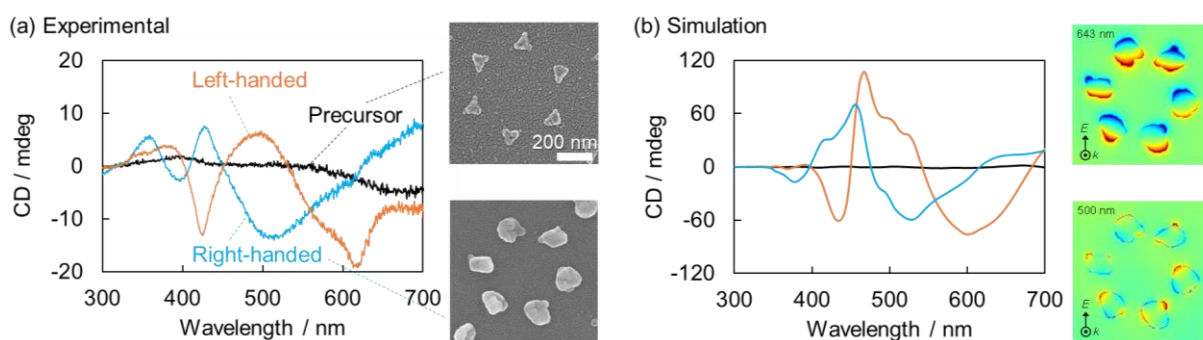


Figure 1. (a) Experimentally obtained and (b) simulated CD spectra (average of three hexamers for (b)).

References

1. K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).
2. K. Morisawa, T. Ishida, and T. Tatsuma, *ACS Nano* **14**, 3603 (2020).
3. K. Shimomura, Y. Nakane, T. Ishida, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 151109 (2023).
4. T. Homma, N. Sawada, T. Ishida, and T. Tatsuma, *ChemNanoMat* e202300096 (2023).
5. T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, and T. Tatsuma, submitted.

プラズモニックチップを用いた高空間分解能 SPR イメージング法の開発

Development of a high-spatial resolution SPR-imaging method

with a plasmonic chip

関西学院大生命環境¹, ○名和 靖矩¹, 田和 圭子¹

Kwansei Gakuin Univ.¹

E-mail: ynawa @kwansei.ac.jp

表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance: SPR)法は、蛍光標識せずに生体分子を高感度に検出できる方法である。金属界面に対する生体分子の脱吸着によって、界面近傍の媒質の屈折率が変化する。それを SPR 共鳴角の変化として検出できる。本研究では、検出感度の向上のために、高空間分解能を有する SPR 法の開発を目的とする。高い開口数を有する対物レンズを用いて回折限界程度の領域を照明することで、対象分子以外からの背景信号を抑制できることが利点である。また、本研究では任意の入射角に対して SPR を励起するために、金属薄膜で覆われた波長オーダーの格子(周期)構造を有する基板「プラズモニックチップ」を用いる。

Fig. 1 に本手法の測定原理を示す。レンズ中心から変位 x で入射した光は対物レンズで入射角 θ に変換される。対物レンズからプラズモニックチップへ入射した光の反射光を 2 次元検出器で検出し、 θ に対する反射光強度分布を示す反射像を取得した。さらに焦点を走査することで SPR イメージングが行える。

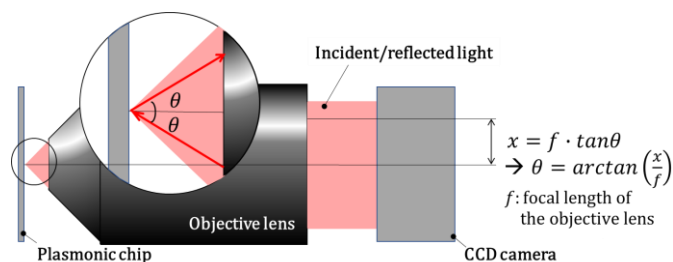


Figure 1. A high-spatial-resolution SPR imaging method using an objective lens and a plasmonic chip

Fig. 2 に示すように、反射像はレンズ中心を極座標中心として各方位角における入射角ごとの反射光強度分布を示した。挿入図は、破線で示した方位角における断面図の解析結果であり、プラズモニックチップの SPR 角が示された。また、DMSO と水の混合溶液における共鳴角を計測した。共鳴角から、混合比率に応じて変わる試料溶液の屈折率を求めることができた。これらの結果から、対物レンズで集光された領域における屈折率変化を高感度に検出できることが示された。今後、本手法を用いることで微小試料の高感度計測が期待できる。

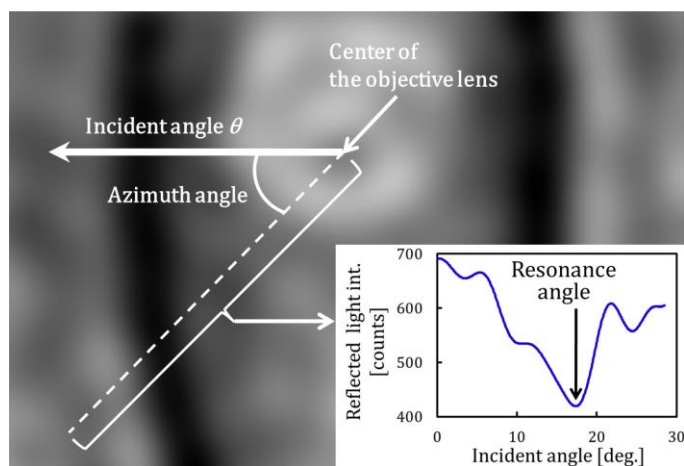


Figure 2. Reflection image and reflected light intensity spectra against the incident angle

謝辞 光硬化性樹脂を提供いただいた東洋合成工業に感謝します。

Kretschmann 配置下の散乱光測定による金セミシェル構造の光学的配置の計測 Optical Geometry Determination of a Gold Semi-Shell under Kretschmann Configuration

徳島大学大学院¹, 徳島大学 ポスト LED フォトニクス研究所² ○(D)渡辺 智貴¹, 岡本 敏弘², 山口 堅三², 原口 雅宜²

Graduate School of Tokushima Univ.¹, Institute of Post-LED photonics in Tokushima Univ.²,

○Tomoki Watanabe¹, Toshihiro Okamoto², Kenzo Yamaguchi², Masanobu Haraguchi²

E-mail: c502148002@tokushima-u.ac.jp

1. Introduction

誘電体ナノ微粒子上に金属をコーティングしたハーフシェル構造やセミシェル構造は、光学異方性や高い吸収断面積を持つ複合材料として注目を集めている[1,2]。構造のサイズが100 nm 程度になると、可視及び近赤外域でプラズモンモードが励起されるので、特異な光学特性を示す。入射面に対する構造の向きによって応答特性が変化するため、構造の向きを把握することは大変重要である。しかし、100 nm 程度のサイズの誘電体微粒子をコアとする場合、サイズとチャージアップの問題から導電性膜を成膜させるなど、試料に加工を施さない限り SEM での観察は難しい。そこで、非破壊で向きを決定可能な方法として、単一粒子構造の光学特性に着目した。

本研究では、Kretschmann 配置系に金属セミシェル構造(金属:金, 誘電体微粒子:シリカ)を配置し、散乱光スペクトルデータと FDTD 法を用いた数値計算を比較することで、単一構造の向きを光学的手法のみで判断できることを明らかにした。

2. Measurement system

金セミシェル構造の向きを光学的に評価するために、伝搬型表面プラズモンを利用した散乱光スペクトル測定を行った。Fig. 1 に本研究で用いた測定系の概略図を示す。伝搬型表面プラズモン励起に由来するエバネセント光の波長スペクトルの偏りが小さい方が良く考え、入射角 θ_i は 70° とした。構造からの散乱光を対物レンズに通し、分光器でスペクトル測定を行った。

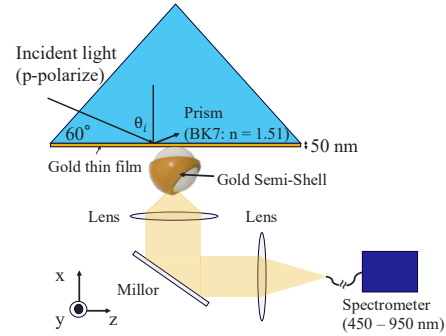


Fig 1. Schematic diagram of the measurement system.

3. Result and Discussion

Figure2 (a)に実測データ、Figure2 (b)にシミュレーション結果を示す。

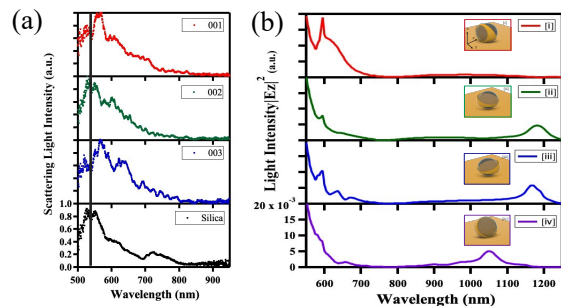


Fig 2. (a) Scattering light spectrum measurement results using the Kretschmann configuration (b) Far-field Light intensity in the Ez direction based on the optical geometry the modeled structure.

実験とシミュレーションでスペクトルを比較すると、本研究で提案した測定手法によって、金セミシェル構造の光学的配置による散乱光スペクトルの違いを観測可能であることを明らかにした。近赤外域においても特徴的なピークが現れることが予想され、広帯域に測定することでより精度良く構造の向きを決定できると考えられる。

Reference

¹ P. Cheng, et.al., Optik **152**, 100–105 (2018).

² N.A. Mirin, et.al., ACS Nano **4**(5), 2701–2712 (2010).

532nm レーザー照射下における銀フラクタル樹状構造の成長

Growth of silver dendritic structure under 532nm laser irradiation

岡大院¹ ○(M1)若槻 啓悟¹, 武安 伸幸¹

Okayama Univ.¹, Keigo Wakatsuki¹, Nobuyuki Takeyasu¹

E-mail: pp015qoo@s.okayam-u.ac.jp

銀イオン溶液とアスコルビン酸溶液を混合すると、溶液中で急速に銀イオンが還元され、先端にナノサイズの微細構造を持ち、全体のサイズが10 μm を超える銀樹状構造が成長する[1-3]。銀樹状構造は、構造内に様々なスケールの自己相似形を持つフラクタル構造であり、広帯域光学応答が期待されている。本構造はプラズモン形成を介して光と強く相互作用するため、光照射下で成長させた場合、光が銀樹状構造の形状やサイズに影響を及ぼすと考えた。そこで、405 nm のレーザー照射下で銀ナノシードから銀樹状構造を成長させたところ、銀ナノシード表面で優先的に銀イオンが還元され、光照射無しの場合と比べてより大きな銀樹状構造が成長した[4]。本研究では532 nm レーザーを用いて、成長する構造の形状およびサイズを調べた。

アセトンとエタノールの混合溶媒 (1:1) を用いて、532 nm レーザー (50 mW) 照射下で銀ナノシード ($\lambda_p=411$ nm)、硝酸銀 (2.0 M) とアスコルビン酸 (1.5 M) を混合し、銀樹状構造を成長させた。作製した銀樹状構造をアセトンで洗浄後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。532 nm レーザー照射下で成長した銀樹状構造の SEM 像を Fig. 1 に示す。全体サイズが約40 μm の銀樹状構造が確認された。405 nm レーザーを用いた場合には、100 μm を超える銀樹状構造も観測された。532 nm レーザーを用いた場合には、その成長の初期過程で、銀ナノシード表面において光が還元反応を誘起する効果が小さかったと考えた。その結果、競合反応である溶液中での自発的な銀核生成が進行し、より多くの銀樹状構造が成長した結果、個々のサイズが減少したと考えた。講演では、532 nm にプラズモン共鳴を持つ銀ナノシードを用いた場合の銀樹状構造の成長についても触れる。

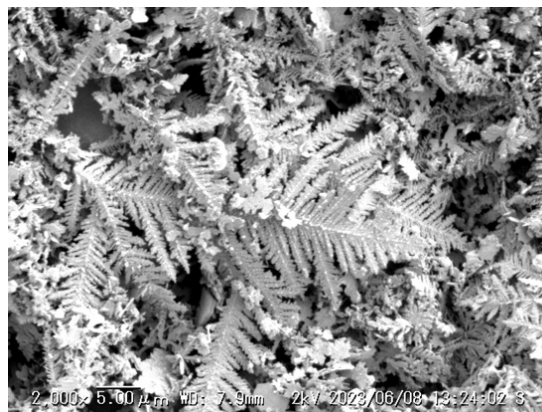


Fig. 1. SEM image of silver dendritic structures grown in acetone/ethanol solution under 532 nm irradiation.

謝辞 本研究の一部は科研費 (23H01881) により支援されました。

参考文献

- [1] N.Takeyasu, et al. APL Photon.**1**, 050801 (2016). [2] N.Taguchi, et al. Appl. phys. Express **11**, 025201(2018). [3] K. Nogami, et al. Appl. Phys. A **128**, 860 (2022). [4] 菱井有莉他, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-E502-7 (2023).

銀/金フラクタル樹状結晶の作製と可視光学応答の比較

Optical properties of silver/gold tree-like fractal structures at VIS region

岡大院¹ (M1) 本田一志¹, 武安伸幸¹

Okayama Univ.¹ (M1) Kazushi Honda¹, Nobuyuki Takeyasu¹

E-mail: p0ef2ufi@s.okayama-u.ac.jp

【背景】 溶液中で銀イオンを急激に還元すると、銀樹状結晶が成長する。得られた結晶は、全体の形状が様々なスケールに縮小された自己相似形を多数含む、フラクタル構造である。銀樹状結晶は局在プラズモン共鳴による電場増強効果を利用した表面増強ラマン散乱測定などに利用できる [1-3]。一方、金は、化学的安定性が高く、生体親和性に優れるため、生体計測に利用できる。本研究では、銀イオンを還元して作製した銀樹状構造を、テトラクロロ金酸イオンを用いて銀から金へ置換することにより、金樹状結晶の作製を目的とした。

【実験】 アセトンとエタノールの混合溶液中、2 M 硝酸銀と 1.5M アスコルビン酸を混合し、銀の樹状結晶を得た。その後、銀樹状結晶 500 μl に 0.25M HAuCl_4 1000 μl を攪拌しながら混合し、金樹状結晶を得た。暗視野顕微鏡を用いて、銀/金樹状結晶からのレイリー散乱光を観察した。さらに、PMMA（メタクリル酸メチルポリマー）に銀樹状結晶と金樹状結晶を分散させ、可視域において、その吸光度を測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 に観察した銀および金樹状結晶の暗視野顕微鏡像を示す。銀樹状結晶では、青色、緑色、赤色の明るいスポットが観られた。それに対し、金に置換後の樹状結晶では、黄色や赤色の明るいスポットは見られたが、青色や緑色のスポットはほとんど観られなかった。銀では、可視域全体に渡って局在プラズモンを励起できるが、金ではバンド間遷移により短波長側では局在プラズモンが励起されない。したがって、暗視野顕微鏡像から銀から金への置換が行えたことがわかる。講演では、さらに置換に用いる金イオンの量の違いがもたらす影響についても触れる。

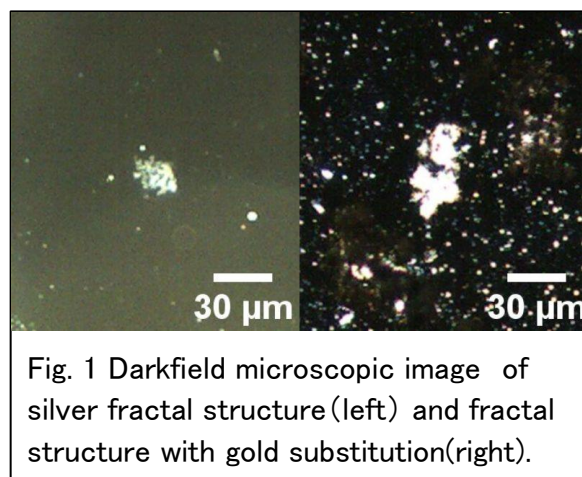


Fig. 1 Darkfield microscopic image of silver fractal structure(left) and fractal structure with gold substitution(right).

【謝辞】 本研究の一部は科研費（23H01881）により支援されました。

参考文献

- [1] K. Nogami, et al., Appl. Phys. A **128**, 860 (2022).
- [2] N. Taguchi, et al., Appl. Phys. Express **11**, 025201 (2018).
- [3] N. Takeyasu, et al., APL Photon. **1**, 050801 (2016).

銀ナノワイヤー2 量体間隙の一次元ホットスポットにおける 双極子・四重極子結合型プラズモン共鳴による電磁場増強

Electromagnetic enhancement by dipole-quadrupole coupled plasmon resonance through one dimensional hotspots of silver nanowire dimer junctions

産総研健医工¹, 北陸先端大², [○]伊藤 民武¹, 山本 裕子²,

AIST¹, JAIST², [○]Tamitake Itoh¹, Yuko S. Yamamoto²

E-mail: tamitake-itou@aist.go.jp

【序】金や銀のナノワイヤーの2量体の間隙に局在した増強電場と分子分極が相互作用することで、ナノ粒子2量体の場合では数ナノメートルに局在していた増強電場領域(ホットスポット HS)が 10^4 倍に一次元(1D)方向に拡張する[1]。この1D HSは表面増強ラマン散乱(SERS)や超高速蛍光等の多くの共振器電磁気学的現象に応用できる[2]。最近、ナノ粒子2量体について準放射型プラズモン共鳴の増強電場への寄与を検証した[3,4]。ナノワイヤー2量体についても粒径が大きい場合や非対称性がある場合には放射型ではなく準放射型のプラズモン共鳴でSERS等の増強スペクトルを評価する必要性が分かったので報告する。

【計算と実験】銀ナノナノワイヤー2量体からのSERS、レーリー散乱、光消滅の断面積スペクトルを顕微分光測定し、その結果を2量体のサイズや対称性を変化させつつ有限差分時間領域(FDTD)法で再現した[1]。

【結果と考察】FIG. 1に両方のナノワイヤー半径を増大した場合のレーリー散乱、電磁増強、吸収スペクトルの関係を示す。粒径の増大とともにレーリー散乱と電磁増強のスペクトル形状は乖離していくのに対して、吸収と電磁増強のスペクトル形状はよい一致を示す。この結果は吸収と電磁増強の起源が共振器電磁気学における A_p 項であることを示している(レーリー散乱の起源は A^2 項)。そしてこの乖離は増強電場の位相の解析によって双極子・四重極子結合型プラズモン共鳴の寄与であることが明らかになった。非対称なナノワイヤー二量体についても、非対称性が増大するとFig. 1と同様の結果を示した。実験結果は当日示します。

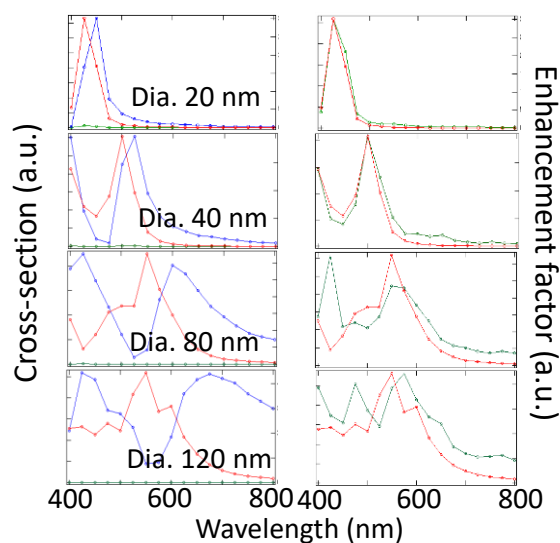


FIG.1 Spectra of Rayleigh scattering (blue), electromagnetic enhancement (red), absorption (green) for symmetric nanowire dimers, respectively. The diameters are indicated in panels.

[1] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, J. Balachandran, *Phys. Rev. B* **103**, 245425 (2021).

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, et al., *Chem. Rev.* **123**, 1552 (2023).

[3] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, *J. Phys. Chem. C* **127**, 5886 (2023).

[4] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B* **127**, 4666 (2023).

ジグザグ グラフェン ナノメッシュによるラマン散乱増強効果

Raman Scattering Enhanced on Zigzag Graphene Nanomeshes

アンリツ株式会社 先端技術研究所

〇越智 太亮, 横澤 峻元, 鎌田 雅博, 松井 朋裕

Advanced Research Laboratory, Anritsu corporation

〇T. Ochi, T. Yokosawa, M. Kamada, T. Matsui

E-mail: taisuke.ochi@anritsu.com

グラフェンはディラック点すなわちフェルミ準位近傍で状態密度が小さくなるが、ジグザグ(zz)端では副格子の対称性の破れに伴ってフェルミ準位に平坦バンドが現れる。これは端に局在した電子状態(zES)として観測され[1]、ジグザググラフェンナノリボン(zGNR)ではスピン偏極することでも予言されている[2]。従ってグラフェン上に吸着した分子は未加工(pristine)部分と zz 端上とで大きく異なる電荷やスピンの移動を示すと考えられる。そこで本研究では zz 端で囲まれた六角形ナノピットを周期的に配置したジグザググラフェンナノメッシュ(zGNM)を作製し、zES を介した電荷移動によるラマン散乱増強効果を調べた。局在表面プラズモン共鳴を利用した金属ナノ微粒子による一般的な表面増強ラマン散乱(SERS)と比べて、電荷移動に起因した増強ラマン散乱では局所的な発熱によるプローブ分子の損傷を抑えられる。加えて、グラフェンを用いることでフレキシブルな SERS 基板も可能となる。

図 1 に 1 μM のローダミン 6G(R6G)をプローブ分子として測定したラマンスペクトルを示す。zGNM は SiO_2 上の劈開グラフェンを水素プラズマエッチング法[3]を応用して微細加工した[4]。水素プラズマエッチングでは水素原子ひとつで終端された[5]、原子スケールで整った zz 端[6]が得られる。基板であるグラフェンの電子状態やプローブ分子の吸着量、ラマン測定時のレーザー強度などの実験条件を揃えるために、同一のグラフェンフレークに pristine 領域と zGNM 領域を用意し、同一の測定からそれぞれの領域におけるラマンスペ

クトルを抽出した。zGNM ではグラフェンの面積が小さくなっていることに伴って G-band ピークも小さくなるが、R6G 由来のピークはグラフェン面積の減少分を凌駕して大きくなる様子が観測された。講演では、ラマン散乱増強の R6G の濃度依存性を示し、zz 端とその zES によるラマン散乱断面積増加の可能性を議論する。

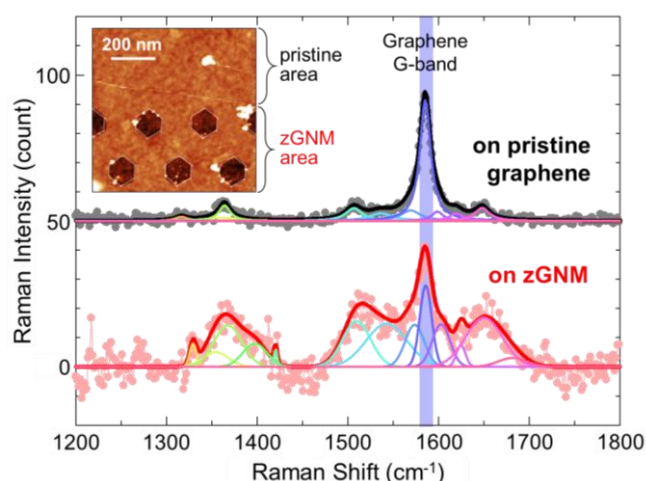


図 1. Pristine グラフェン上と zGNM 上の R6G(1 μM)のラマンスペクトルと、グラフェンと R6G に期待されるラマン散乱波数を基にしたフィッティング。挿入図は試料の原子間力顕微鏡像。同一フレーク内に pristine 領域と zGNM 領域がある。

- [1] Y. Niimi *et al.*, Appl. Surf. Sci. 241, 43 (2005). [2] M. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1920 (1996).
 [3] T. Matsui *et al.*, J. Phys. Chem. C, **123**, 22665 (2019). [4] T. Yokosawa, *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **20**, 139 (2022). [5] T. Ochi *et al.*, Carbon, **203**, 727 (2023). [6] A. E. B. Amend *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **16**, 72 (2018).

オングストローム粒子間制御金ナノ粒子二量体の作製プロセス最適化 Optimization of fabrication process for angstrom-scale gap controlled gold nanoparticle dimers

慶大理工 ○江刺家 恵子, 斎木 敏治

Keio Univ. °Keiko Esashika, Toshiharu Saiki

E-mail: esashika@saiki.elec.keio.ac.jp

金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に基づく光学特性を示し、LSPR 波長はその局所的な誘電環境に敏感である。粒子複合体においてもこの特性が顕著に現れ、さらに粒子間ナノギャップには強い電場増強 (ホットスポット) が発生するため、これを利用した表面増強ラマン散乱 (SERS) による単一分子検出が盛んに研究されている。

本研究では、アルキル鎖の $-(CH_2)-$ ユニット数 (n) の異なる末端カルボン酸アルカンチオールを金ナノ粒子 (AuNP) に修飾させることにより、液中において均一かつ粒子間距離を精密に制御した AuNP 複合体 (二量体・三量体) の作製を行っている。単体、二量体、三量体はアガロース電気泳動法により分離でき、それらを回収することでそれぞれの懸濁液を得ている。われわれはこれまで、AuNP の過度の凝集を回避しつつ、ラマン増強を最大にするため、TBE/pH8 溶媒中でアルキル鎖長 C_n ($n=1, 2, 3, 4, 5, 10$) のアルカンチオールを AuNP に十分に担持させ、その後分散溶媒環境を塩化ナトリウム (NaCl) 溶媒とすることで二量体を作製した¹。しかしこの方法では粒子間距離がユニット数に対して単調に変化せず、これはユニット数の偶奇による結合様式の違いを反映したものであると理解している。そこで本研究では、ユニット数に依存しないロバストな結合の誘起を目的として、分散溶媒環境を塩酸 (HCL) 溶媒中での二量体形成を試みた。消光スペクトルを図 1(a) に示す。NaCl 溶媒を用いて作製した二量体と比較して粒子間距離が単調に変化しており、精密なギャップ制御に適した作製法であると考えられる。また、縦モードがすべての C_n に対して長波長側にシフトしており、粒子間距離が縮小していることがわかる (図 1(b))。さらに、 C_2 を介して結合した二量体のラマンスペクトルを比較したところ (図 1(c))、ピーク構造に大きな差異が見られ、結合様式が本質的に異なることを示唆している。

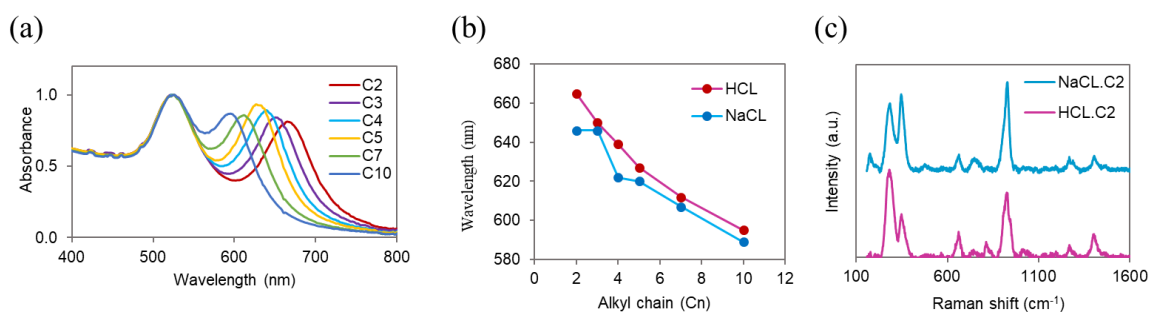


図.1 (a) absorbance spectra of dimer suspensions of HCL processes. (b) Plot of the perk wavelength of longitudinal mode as alkyl chain of dimer suspensions in the HCL and NaCl processes. (c) SERS spectra of dimer suspension in the NaCl and HCL processes with C2.

【参考文献】 1. K. Esashika and T. Saiki, Optical Materials Express **9**, 1667-1677 (2019).

チップ増強非線形ラマン散乱による単一分子測定の実験解析

Theoretical Analysis of Tip-Enhanced Nonlinear Raman Scattering for
Single Molecule Observation阪大院基礎工¹, 大阪公大 LAC-SYS 研²○(D)五十川 弘行¹, 田村 守^{1,2}, 横山 知大¹, 石原 一¹Grad. Sch. Eng. Sci. Osaka Univ.¹, RILACS Osaka Metro. Univ.²,○Hiroyuki Ikagawa¹, Mamoru Tamura^{1,2}, Tomohiro Yokoyama¹, Hajime Ishihara

E-mail: ikagawa.h@opt.mp.es.osaka-u.ac.jp

ナノスケールにおける物質の観察手段として近年チップ増強ラマン散乱 (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: TERS) 顕微鏡が注目されている[1]。TERS は金属プローブの先端に局在する近接場を利用することで回折限界を超えた空間分解能を実現しており、単一分子レベルの観察も報告されている[2]。さらに近年では、非線形光学応答を応用する測定も増えており、代表的なものではチップ増強コヒーレントアンチストークスラマン散乱(TE-CARS)が挙げられる[3]。CARS では、試料の自家蛍光などによる妨害の影響が少なく、またフェムト秒時間分解測定の技術も確立されており、それらの特徴は TE-CARS においても活かされ得ると考えられる。しかし、試料の量子力学的状態や様々な金属ナノ構造に応じて具体的にどのような CARS イメージが得られるのかは明らかにされていない。そこで本研究では、TE-CARS における光学応答を扱うための理論的枠組みの構築と分子を対象にした計算を実行した。

理論においては、サイズスケールが異なる分子と金属を同時に扱う必要がある。そこで、分子の応答を半古典論に基づいた非局所応答理論で記述し、その量子力学的情報を保ったまま、金属を含めた全系に渡って伝搬する古典的な電場を自己無撞着に計算した。具体的には、分子の CARS を記述する非局所感受率を計算し、Fig. 1 に示すモデルを用いて CARS シグナルを計算した。pentacene を試料分子に採用し、プローブチップとして金ナノ粒子を想定した。チップ位置を走査した際に得られた CARS イメージの計算結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a)と(b)はそれぞれ HOMO から LUMO、HOMO-1 から LUMO への電子遷移に関わるプロセスを経た CARS シグナルであるが、それぞれの遷移双極子モーメントに対応した像が得られている。特に後者の遷移は本来光学禁制であるが、局在した近接場の空間構造が分極の非局所な構成方程式に取り入れられることで、それに対応したシグナルが得られている。この結果は TE-CARS が禁制励起も含めた過程を通して分子の性質に迫ることができるという可能性を示唆している。より詳細な内容を講演にて議論する。

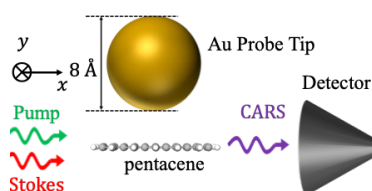


Fig. 1 Calculation model.

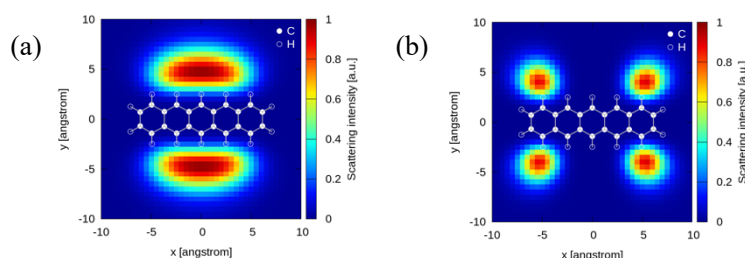


Fig. 2 CARS mapping of pentacene corresponding to the transition from (a) HOMO and (b) HOMO-1 to LUMO.

Reference

- [1] N. Hayazawa, *et al.*, *Opt. Commun.*, **183**, 333-336 (2000).
- [2] R. Zhang, *et al.*, *Nature*, **498**, 82-86 (2013).
- [3] X. Kou, *et al.*, *J. Innov. Opt. Health Sci.*, **12**, 1841003 (2019).