

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

2025年3月14日(金) 9:00 ~ 11:45 皿 K506 (講義棟)

[14a-K506-1~10] 3.11 ナノ領域光科学・近接場光学

田口 敦清(北大)、杉田 篤史(静岡大)

9:00 ~ 9:15

[14a-K506-1]

北斎ブルーでSERS測定

○北濱 康孝^{1,2}、唐 旭科¹、于 杏杏¹、董 俊余¹、鄧 雲傑¹、斎藤 光浩³、高 章磊⁴、パンコロボ パブロ マルチネス¹、丸見 真智子¹、ピーターソン ウォーカー¹、張 環環¹、岸本 直樹⁴、アロドハイブ アブ ドウラ⁵、ドゥイベディ プラブハット⁶、幾原 雄一³、肖 廷輝^{1,7,8}、合田 圭介^{1,2,7,9,10} (1.東大理、2.LucasLand、3.東大工、4.東北大理、5.キングサウド大、6.インド工科大カーンプル校、7.量研機構、8.鄭州大、9.武漢大、10.カリフォルニア大)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

9:15 ~ 9:30

[14a-K506-2]

New Sensing Technique with Dual Probes of SERS/SEIRA: Raman and Infrared SPR Control on Tungsten Oxides

○(D)Yan Ding¹, Jiaqi Yang¹, Tang Dang¹, Hitoshi Tabata¹, Hiroaki Matsui¹ (1.The Univ. of Tokyo)

9:30 ~ 9:45

[14a-K506-3]

NEMSアクチュエータを用いたナノ構造光共鳴とラマン散乱光の動的制御

○山口 堅三^{1,2}、de Nijs Bart²、Mertens Jan²、藤井 正光³、Baumberg Jeremy² (1.徳島大pLED、2.ケンブリッジ大、3.鳥羽商船高専)

9:45 ~ 10:00

[14a-K506-4]

リモートプラズモニックラマン分光法におけるプラズモン-分子遠隔共鳴カップリングの実験的検証

○南川 丈夫¹、田口 翔汰¹、居村 拓弥¹、加藤 遼¹、川崎 昌博²、川崎 三津夫² (1.阪大院基礎工、2.京大院工)

10:00 ~ 10:15

[14a-K506-5]

垂直入射で励起するクレッチマン型表面プラズモンセンサー

○金 デヒョン¹、辻口 雅人²、藤田 直樹²、Oguchi Maria Vanessa¹、梶川 浩太郎¹ (1.科学大工、2.日本電気硝子)

10:30 ~ 10:45

[14a-K506-6]

銀ナノワイヤーと銀ナノ粒子の接点におけるプラズモン増強2光子励起発光の電磁解析

○伊藤 民武¹、山本 裕子² (1.産総研、2.北陸先端大)

10:45 ~ 11:00

[14a-K506-7]

BICメタサーフェスにおける10万を越えるQ値の実現と単一粒子センシング応用

○渡邊 敬介¹、長尾 忠昭^{1,2}、岩長 祐伸¹ (1.物材機構、2.北大院理物)

11:00 ~ 11:15

[14a-K506-8]

キラル配列を有する等方性金ナノディスクが示すキラル光学応答

○押切 友也^{1,2}、松尾 保孝²、新家 寛正¹、中川 勝¹ (1.東北大多元研、2.北大電子研)

11:15 ~ 11:30

[14a-K506-9]

近接場光触媒反応による半導体ナノ粒子のキラル形状化

○LEE SEUNGHYUK¹、堀内 元稀¹、立間 徹¹ (1.東大生研)

11:30 ~ 11:45

[14a-K506-10]

アルミニウムナノ構造のトポロジ最適化と深紫外キラルプラズモニックナノアンテナ設計

○田口 敦清¹、笹木 敬司¹ (1.北大電子研)

北斎ブルーで SERS 測定

SERS measurements using Hokusai-blue

東大理¹, LucasLand², 東大工³, 東北大理⁴, キング Saud 大⁵, インド工科大カーンプル校⁶,
量研機構⁷, 鄭州大⁸, 武漢大⁹, カリフォルニア大¹⁰, °北濱康孝^{1,2}, 唐旭科¹, 于杏杏¹, 董
俊余¹, 鄧雲傑¹, 斎藤光浩³, 高章磊⁴, パブロマルチネス パンコロボ¹, 丸見真智子¹, ウォ
ーカー ピーターソン¹, 張環環¹, 岸本直樹⁴, アブドゥラ アロドハイブ⁵, プラブハット ド
ウイベディ⁶, 幾原雄一³, 肖廷輝^{1,7,8}, 合田圭介^{1,2,7,9,10}

Univ. of Tokyo (Sci.)¹, LucasLand², Univ. of Tokyo (Eng.)³, Tohoku Univ.⁴, King Saud Univ.⁵, IIT
Kanpur⁶, QST⁷, Zhenzhou Univ.⁸, Wuhan Univ.⁹, Univ. of California¹⁰, °Yasutaka Kitahama^{1,2},
Xuke Tang¹, Xingxing Yu¹, Jun-Yu Dong¹, Yunjie Deng¹, Mitsuhiro Saito³, Zhanglei Gao⁴, Pablo
Martinez Pancorbo¹, Machiko Marumi¹, Walker Peterson¹, Huanhuan Zhang¹, Naoki Kishimoto⁴,
Abdullah N. Alodhayb⁵, Prabhat K. Dwivedi⁶, Yuichi Ikuhara³, Ting-Hui Xiao^{1,7,8}, Keisuke
Goda^{1,2,7,9,10}

E-mail: kitahama@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

表面増強ラマン散乱 (SERS) は、単一分子測定も可能な超高感度の振動分光法であるが、電磁場機構に基づいた金属 SERS 基板では、光熱変換によって生体分子の変性を引き起こすため生体適合性や耐久性に乏しい上に、超微細な増強電磁場から SERS が生じるので均一性や再現性も乏しいという欠点があった。近年、このような問題を解決するために、化学増強機構に基づく非金属材料が提案されているが、SERS 性能を制御するのが困難という問題があった。

今回、北斎ブルー・広重ブルーとも呼ばれたプルシアンブルーに異なる金属を添加した類似体ナノ粒子が優れた SERS 性能を示すことを発見した (Fig. 1) [1]。金属を添加することで生成した結晶欠陥が SERS の発現に大きく寄与していると考えられる。実際に量子化学計算を行い、通常のプルシアンブルーではなく、類似体へ分子が吸着した場合に SERS の原因となる共鳴ラマン効果を引き起こす電子準位の変化が見られることを確認した。このように、配位金属錯体化合物であるプルシアンブルー類似体の結晶欠陥を生成する異種金属の添加によって、SERS 性能の制御ができるものと考えられる。

このプルシアンブルー類似体ナノ粒子の SERS 基板は、信号強度の空間的均一性、長時間測定における耐久性、高い蛍光消光性、長期に渡る保存性、生体適合性の向上を示した。実際に、さまざまな蛍光性色素分子だけでなくヘミンといった生体分子の SERS 測定にも成功し、「どこでも・誰でも・簡便・その場・低コスト化学分析」という新たな領域の開拓への可能性を示すことができた。

[1] X. Yu *et al.*, *ACS Nano*, **18**, 30987–31001 (2024).

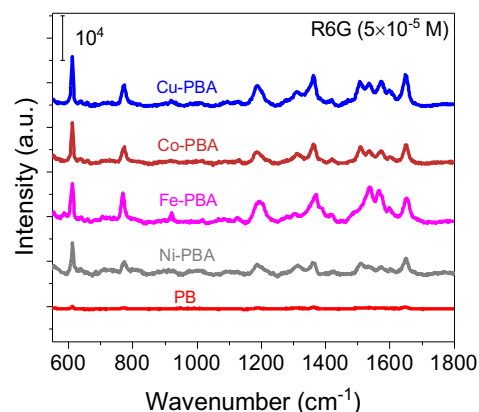


Fig. 1 SERS spectra of R6G (50 μ M) on various metal-doped Prussian blue analogues (PBAs). Adopted from [1].

SERS/SEIRA の二重プローブを兼ね備えた新しいセンシング技術: 酸化タングステインの Raman 及び赤外 SPR 制御

New Sensing Technique with Dual Probes of SERS/SEIRA:

Raman and Infrared SPR Control on Tungsten Oxides

東大工¹, °(D)丁彦¹, 楊佳麒¹, 党棠¹, 田畑仁¹, 松井裕章¹

The Univ. of Tokyo.¹, °(D) Yan Ding¹, Jiaqi Yang¹, Tang Dang¹, Hitoshi Tabata¹, Hiroaki Matsui¹

E-mail: hmhiroma@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Raman scattering and infrared absorption detections are limited by low cross-sections, but surface-enhanced techniques (SERS/SEIRA) enhance vibrational signatures for non-destructive, label-free molecular analysis. SERS and SEIRA differ in vibrational excitation, offering complementary insights, and simultaneous measurements enable comprehensive biological analysis. Optical advancements now enable simultaneous Raman and IR measurements. Current platforms have focused on Au nanostructures for dual resonances in the visible and IR range. Dual resonances rely on surface plasmon resonances (SPRs), where in-plane polarization and nano-gap control are crucial for excitation. However, these strategies often provide limited enhancement in either the visible or IR range, making it challenging to achieve comparable SPR performance across both optical regions.

Here we present the first dual spectroscopic platform using Cs-hexagonal tungsten bronze (Cs-HTB), enabling both SERS and SEIRA via charge transfer (CT) and SPRs. Cs-HTB films fabricated via pulsed laser deposition showed tunable optical properties by Cs doping, which enhanced CT efficiency for SERS in the visible range and free carriers for SPRs in the IR range. Preliminary SERS tests [Fig. 1a] on Rhodamine 6G demonstrated an enhancement factor (EF) $\sim 10^4$ and a detection limit (LOD) $\sim 10^{-5}$ M for SERS, with the mechanism primarily driven by photoinduced CT through polaron states created by Cs doping, which enhance Raman signal by enabling efficient electrons transfer between Cs-HTB and probe molecules. By contrast, the SEIRA arises from SPRs induced by free carriers in Cs-HTB, as characterized by metallic dielectric functions in the mid-IR range. FDTD simulations of square microdot arrays structures demonstrated mid-IR SPR excitations on Cs-HTB [Fig. 1b].

This study develops dual SERS/SEIRA probes using CT and SPR in chemically controlled tungsten oxides. This leads to new optical techniques to vibrational spectroscopy applications. Our dual probes enable multi-target molecular analysis for early disease detection via simultaneous Raman and IR measurements. In this presentation, we present SERS and SEIRA detection on Cs-HTB from experimental and theoretical approaches.

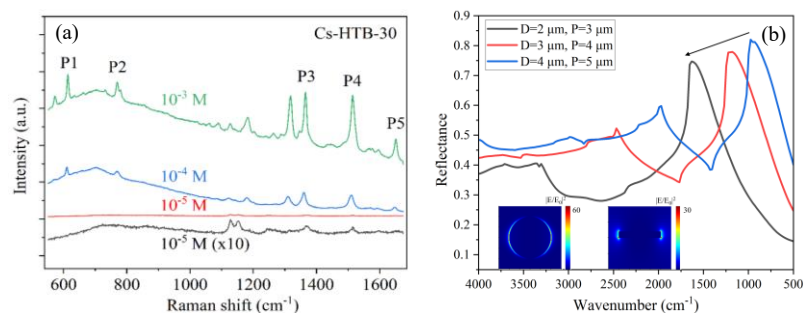


Fig. 1 (a) SERS spectrum of R6G on Cs-HTB; (b) FDTD Simulation of Cs-HTB dot array. Inset indicates the field distribution.

References

- [1] J. Yang and H. Matsui et al. Plasmon-Free Surface Enhanced Raman Spectroscopy Using *a*-type MoO₃ Semiconductor Nanorods with Strong Light Scattering in the Visible Regime, *ACS Appl. Mater. Inter.* 16, 41257 (2024)
- [2] J. Yang and H. Matsui et al. Light Polarization Effects of Chemical Sensing in the Mid-Infrared Region Using ZnO: Ga-Based Plasmonic Surface Lattice Resonances, *J. Phys. Chem. C* 128, 12227 (2024)

NEMS アクチュエータを用いたナノ構造光共鳴とラマン散乱光の動的制御

Control of plasmons and Raman scattering using nano-electromechanical systems

徳島大¹, ケンブリッジ大² ◯山口 堅三^{1,2}, B. de Nijs², J. Mertens², 藤井 正光³, J. J. Baumberg²

Tokushima Univ.¹, Univ. of Cambridge², Toba College³

◯Kenzo Yamaguchi^{1,2}, Bart de Nijs², Jan Mertens², Masamitsu Fujii³, Jeremy J. Baumberg²

E-mail: yamaguchi.kenzo@tokushima-u.ac.jp

微小電気機械システム (nano-electromechanical systems 以下、NEMS) のアクチュエータ機構を用いたナノ構造の制御から光共鳴やその伝搬の可変化を実現した [1-4]。提案した構造は、フィルタやセンサ、レンズ、導波路を構成する可変光ナノデバイスの基本要素となる。しかし、ナノメートルスケールの空間を高精度に制御し、光機能を能動的に操作することは依然として難しい。

厚さ 100 nm の窒化シリコンを支持膜とする基板を用い、厚さ 300 nm の金を蒸着した後、集束イオンビームでメカニカルプラズモニック素子 (以下、グレーティング) を直接加工した。作製したグレーティングは、中空状に形成した長さ 15 μm 、構造幅 250 nm、ギャップ幅 400 nm の 12 周期からなる NEMS アクチュエータで構成される。これに、0~9.6 V (閾値) の電圧を印加し、明・暗視野顕微鏡下での偏光依存反射および散乱光スペクトルから可視域におけるプラズモン共鳴の機械的な制御を実証した。さらに、ビフェニル-4-チオールのラマン散乱を計測し、選択的な分子検出の可能性も見出した (Fig. 1 参照)。本手法は、ナノギャップの簡便かつ最適解を迅速に提供できることから、高分解能な光イメージングや物質の選択的かつ高精度な検出を可能にする。

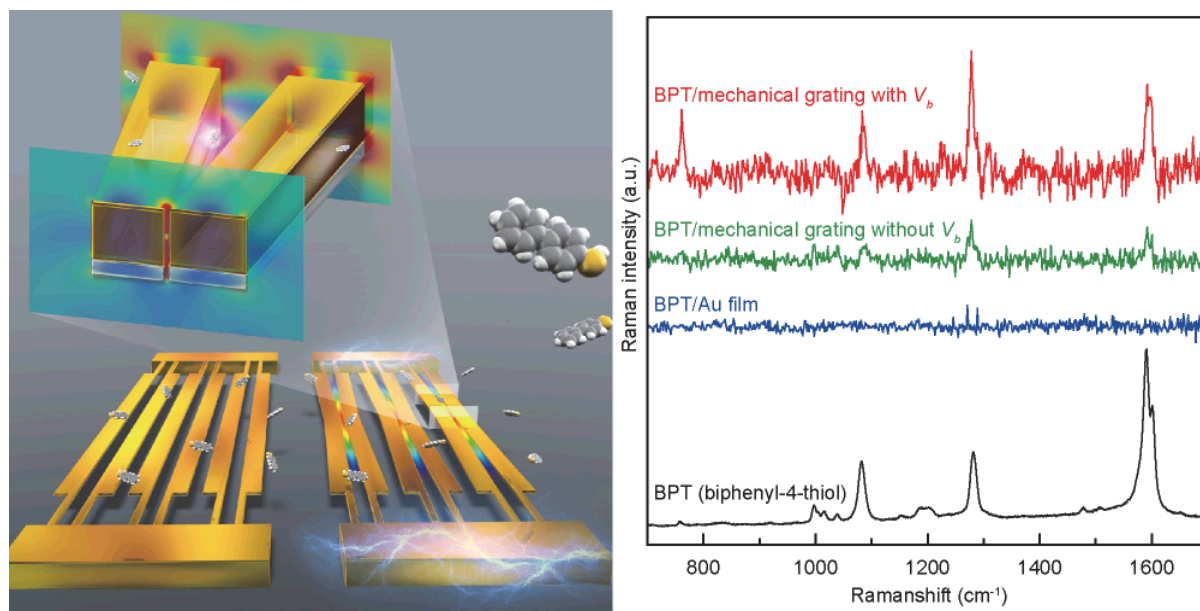


Fig. 1 Raman spectra enhancement and tuning using a mechanical plasmonic grating.

[1] *Appl. Phys. Express* **7** (1), 012201 (2014)., [2] *Appl. Phys. A* **121**, 1353-1357 (2015)., [3] *Appl. Phys. Lett.* **108** (11), 111903 (2016)., [4] *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (8S2), 08PC02 (2018).

本研究は、JSPS 科研費 JP24K08184、JP16KK0150 の助成を受けた。

リモートプラズモニックラマン分光法における プラズモン-分子遠隔共鳴カップリングの実験的検証

Experimental Verification of Remote Plasmon-Molecule Resonant Coupling in Remote Plasmonic-Enhanced Raman Spectroscopy

阪大院基礎工¹, 京大院工², [○]南川 丈夫¹, 田口翔汰¹, 居村拓弥¹,
加藤遼¹, 川崎昌博², 川崎三津夫²

Osaka Univ.¹, Kyoto Univ.², [○]Takeo Minamikawa¹, Shota Taguchi¹, Takumi Imura¹,
Ryo Kato¹, Masahiro Kawasaki², and Mitsuo Kawasaki²

E-mail: minamikawa.takeo.es@osaka-u.ac.jp

ラマン分光法は、試料分子の分子振動に由来するラマンスペクトルを基に、分子種や分子の構造変化を解析する分光法であり、広く分子センシングやバイオイメージングなどに応用されている。しかし、ラマン散乱光は非常に微弱であるため、分子検出感度には制限が伴う(～mM オーダー)。この課題に対し、金属ナノ構造の光励起によって生じるプラズモンを利用した表面増強ラマン散乱(SERS)分光法が用いられているが、金属ナノ粒子を測定分子の 10 nm 以下に配置する必要があるため、分子変性や金属構造の劣化が問題となる。

そこで我々は、金属ナノ構造との直接接触を必要としないリモートプラズモニック増強ラマン散乱(RPERS)現象を実証してきた[1]。RPERS 現象では、銀ナノ粒子上に柱状シリカ(高さ 100 nm 程度)を構築した基板において、シリカ上部に滴下した分子に対し $10^2 \sim 10^7$ オーダーのラマン増強が観測される。

本研究では、RPERS 現象がシリカ柱状構造を介したプラズモン-分子共鳴カップリングに起因することを実験的に検証した。図 1 に RPERS の分光特性を示す。RPERS 現象は銀プラズモンが活性化した場合のみ発現し(図 1a, b), SERS とは異なる分子種依存性を示した(図 2c, d)。また、励起波長によって増強度や最大検出濃度が変化し、低濃度では励起・検出方向への依存性が小さく、高濃度では方向依存性や自家蛍光に対する相対的なラマン信号の減弱が確認された(図 1f)。

以上の結果から、RPERS 現象はプラズモンの活性が重要であり、SERS とは異なるメカニズムによってラマン増強が生じることが示唆された。また、波長依存性や分子濃度依存性から、分子との共鳴カップリングに起因する可能性が高いことが明らかとなった。すなわち、RPERS 現象を促進するプラズモン-分子遠隔共鳴カップリングが生じている可能性を実験的に示すことができた。なお、プラズモンと分子は 100 nm 以上離れていることから、共鳴カップリングはシリカ柱状構造を介して媒介されていると考えられる。

本研究の成果は、プラズモンと分子の新たな相互作用の可能性を示すものであり、プラズモニクスを理解を深化させるとともに、様々な分野における分子フォトニクスの応用拡大に寄与するものである。

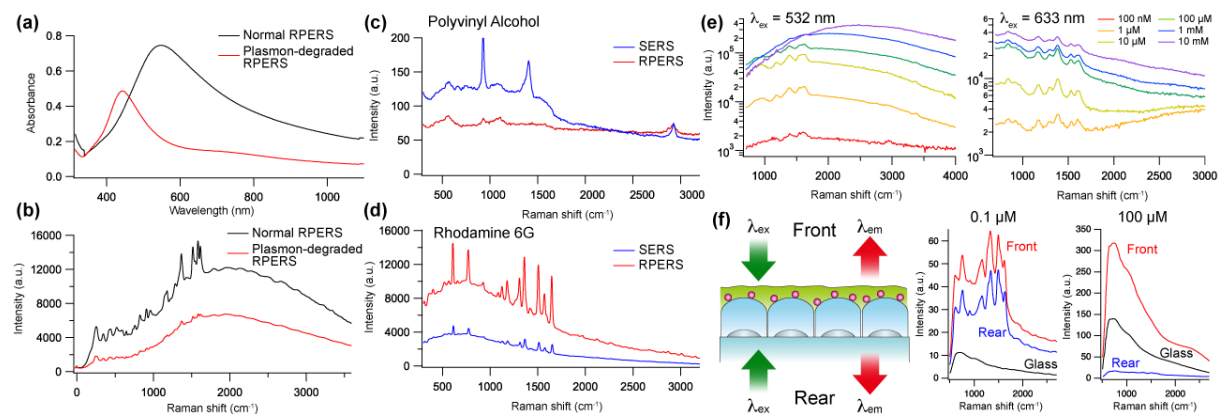


図 1 プラズモン-分子の遠隔共鳴カップリングを示唆する RPERS 分光特性. 通常の RPERS 基板と銀プラズモン特性が異なる RPERS 基板の(a)吸光度と(b)フクシン分子のラマンスペクトル. 銀ナノ粒子のみ (SERS) と RPERS 基板で測定した (c)ポリビニルアルコール, (d)ローダミン 6G 分子のラマンスペクトル. (e) フクシン分子の RPERS 分光スペクトルの励起波長および分子濃度依存性. (f) ローダミン 6G 分子の RPERS 分光スペクトルの濃度および励起方向依存性.

[1] T. Minamikawa et al. *Light: Science & Applications*, **13** (1), 299 (2024).

垂直入射で励起するクレッチマン型表面プラズモンセンサー

Kretschmann-type surface plasmon sensor excited at normal incidence

科学大工¹, 日本電気硝子²

○(M2) 金 デヒョン¹, 辻口 雅人², 藤田 直樹², Maria Vanessa Oguchi, 梶川 浩太郎¹

Dept. Electron., School of Engineering, Science Tokyo¹, Nippon Electric Glass²

○(M2) Daehyun Kim,¹ Masato Tsujiguchi,² Naoki Fujita,²

Maria Vanessa Oguchi¹ and Kotaro Kajikawa¹

E-mail: kajikawa@ee.e.titech.ac.jp

伝搬型の表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance: SPR) は、金薄膜が蒸着されたプリズム底面で光が全反射する際、特定の入射角で共鳴が生じる現象である。励起にはプリズム底面に膜厚 50 nm 程度の金や銀薄膜を堆積したクレッチマン光学配置が使われる。この場合、斜めに光を入射し、入射角 θ を変えながら反射光の強度を測定したり、白色光を入射光としてその反射光の分光測定をしたりするが、いずれの場合にも図 1(a) に示すような光学系を用いる。この場合、精度の高い $\theta - 2\theta$ の可動機構 (ゴニオメーター) が必要である。もし、プリズム底面に対して垂直に光を入射して SPR を励起できれば、光学系や光学装置の簡略化が可能となり、超小型のバイオセンサーや SPR 顕微鏡が実現できる。我々はこのような光学配置を実現したので報告する。

図 1(b) に示すようなプリズム底面に対して、垂直に光が入射する光学配置を考える。斜面における光の屈折を考慮し、屈折率 n が異なるプリズムに対して、垂直入射で SPR の励起が可能なプリズムの頂角 α と共鳴波長の関係を図 2 に示す。金薄膜の厚さは 47 nm で周辺媒質は水 (屈折率 1.33) とした。プリズムの斜面への照射面積を確保する必要性から、 α は 30° 以上必要である。従って、可視光 (赤) 領域で SPR を実現するためにはプリズムの屈折率は約 2.0 以上必要である。

図 2 の矢印で示した条件を満たすように設計した、 $n = 2.0$ のガラスを使った等脚台形型 (頂点部分を切断) のプリズム ($\alpha = 30^\circ$) を作製し、白色光を入射して反射光の分光測定を行った。試料が水の場合、650 nm 付近に共鳴吸収が観測された。試料を水とエタノールの混合溶液にすると、長波長側にピークがシフトし、エタノール濃度が 80 vol% の時に最大のシフト量が観測された。この測定から屈折率感度は 2450 nm/RIU と見積もられた。これは通常の斜め入射の SPR センサーと同等の感度であり、屈折率センサーとして良好に動作することがわかった。また、自己組織化単分子膜の形成過程が観測できたことから、生体由来分子のセンサーとして用いることも可能である。

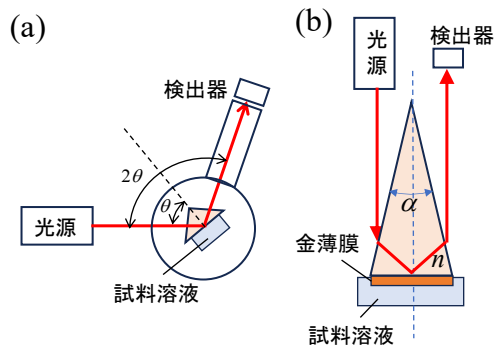


図1 (a)一般のSPR光学系 (b) 垂直入射で励起するクレッチマン型表面プラズモン共鳴センサー

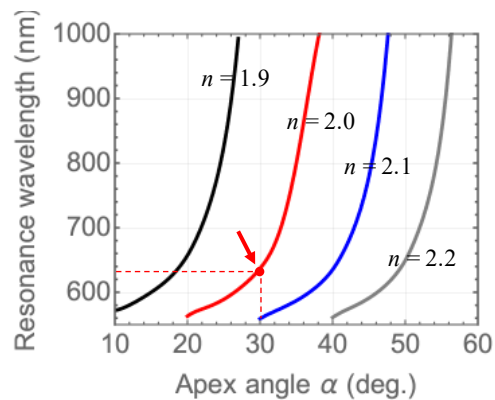


図2 様々なプリズムの屈折率における、垂直入射でSPRの励起が可能な頂角 α と共鳴波長の関係

銀ナノワイヤーと銀ナノ粒子の接点における プラズモン増強 2 光子励起発光の電磁解析

Electromagnetic analysis of two-photon excited emission generated at junctions
between silver nanowires and nanoparticles

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】金や銀のナノ粒子(NP)やナノワイヤー(NW)の 2 量体の間隙にはプラズモン共鳴増強電場領域(ホットスポット HS)が存在している[1]。HS では高い電場増強因子(F)により連続(cw)光励起でも非線形光学効果が生じる [2]。前回、NW と NP の接点に形成された HS を近赤外(NIR) cw 光で励起した時、表面に吸着した色素のハイパーラマン散乱光等の増強 2 光子励起発光する現象を見出した[3]。今回はその現象を電磁解析法(FDTD 法)を用いて再現し実験と比較したので報告する。

【実験】実験で求められた銀 NW と銀 NP(平均直径 70, 200 nm)に基づいて NW と NP の HS における F の FDTD 計算を行った。計算ではハイパーラマン散乱光の電磁増強因子($F_{\text{SEHRS}} \sim F(550 \text{ nm}) \times F(1050 \text{ nm})^2$)を励起偏光角、銀 NP と銀 NW の直径、NP の励起光に対する傾き角などをパラメータとして算出し実験結果と比較した。

【結果と考察】FIG. 1(a)は NW 上の NP からのレーリー散乱スペクトルを示している。スペクトルの振動構造は NW の表面プラズモン(SP)モードと NP の局在プラズモン(LP)モードが結合モードを形成した結果として現れる。FIG. 1(b)は励起偏光角が NW 長軸と垂直の時に F_{SEHRS} が最大となることを示している。FIG. 1(c) and 1(d) は NP と NW の直径の増大とともに F_{SEHRS} が増加すること示している。FIG. 1(e) and 1(f)から励起光軸の傾き角が少し NP 側にズレた時に F_{SEHRS} が最大値を取ることが分かる。当日はこれらの結果を F_{SEHRS} の SP と LP の結合効率の依存性として考察する。

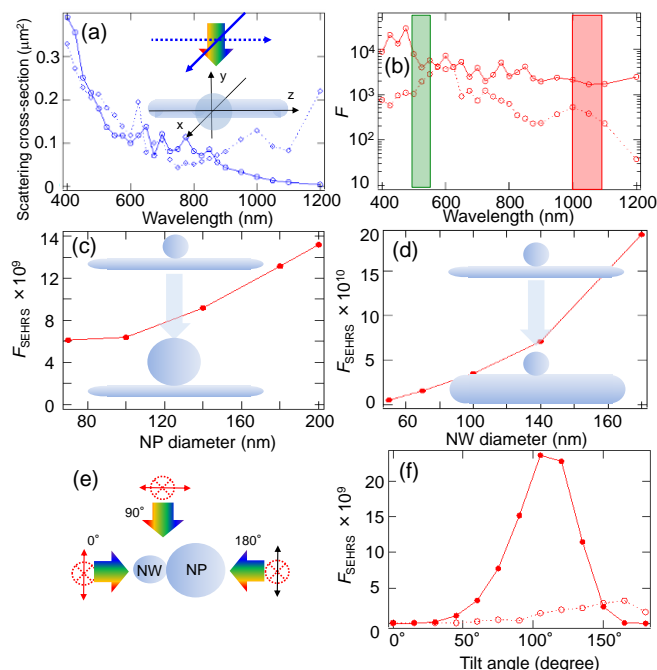


FIG.1(a) and (b) Polarization dependence of Rayleigh scattering and F spectra. Green and red panels indicate $F(550\text{nm})$ and $F(1050\text{nm})$. (c) and (d) NP and NW diameter dependence of F_{SEHRS} . (e) and (f) Image of tilt angle and tilt angle dependence of F_{SEHRS} .

[1] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **160**, 024703 (2024).

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **161**, 164704 (2024).

[3] 伊藤 民武, 山本 裕子, 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 18p-A33-3

BIC メタサーフェスにおける 10 万を超える Q 値の実現と 単一粒子センシング応用

BIC metasurfaces with quality factors exceeding 100,000 and their single particle sensing applications

物材機構¹, 北大院理物² °渡邊 敬介¹, 長尾 忠昭^{1,2}, 岩長 祐伸¹

NIMS¹, Hokkaido Univ.², °Keisuke Watanabe¹, Tadaaki Nagao^{1,2}, and Masanobu Iwanaga¹

E-mail: watanabe.keisuke@nims.go.jp

ナノフォトニクス材料に光をどれだけ強く閉じ込めるかという指標である Q 値は、高感度なセンサを含め様々な応用上重要なパラメータである。実験的に得られる Q 値の増大のためには、ナノ構造の放射 Q 値を大きくするような設計が重要であり、近年、Bound state in the continuum (BIC) という特異的な光の共鳴状態が注目されている [1]。特に、単位胞の中心対称性をわずかに破ることにより生じる準 BIC 条件では、放射 Q 値が有限の値となり、垂直励起によってシャープな共振ピークをもつ放射成分を実験的に観測可能となる。一方、準 BIC を用いたメタサーフェスは製作誤差に起因する散乱ロスの影響を受けやすく、実験的に得られる Q 値は典型的にはおおよそ 1000 程度であった [2, 3]。

本研究では、この限界を突破するため、光が閉じ込められるシリコン層に浅堀のナノ構造を形成し、10 万を超える高い Q 値をもつ BIC メタサーフェスを提案、実現したので報告する。図 1(a)に製作した構造の電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。シリコン厚さ 400 nm の SOI (Silicon-on-Insulator) ウエハを加工し、周期 $P = 760$ nm のペアロッドを厚さ d だけエッチングした浅堀構造とした。上下の浅堀ロッドの長さをそれぞれ $L + 2\Delta L$, $L - 2\Delta L$ と変化させることで構造の対称性を破り、放射ロスを制御した。このような構造では、ナノ構造に閉じ込められた局在電場と周囲のナノ構造の側壁とのオーバーラップが小さく、製作の際に生じるナノ構造側壁の表面荒れによる散乱損失の影響が小さくなる。この結果、エッチング深さが浅いほど散乱 Q 値の上限が増大していき、実験 Q 値も増大することを確認した。特に、エッチング深さが約 83 nm、非対称パラメータ ($\alpha = 2\Delta L/L$) が 1% のとき、図 1(b) に示すように最大の Q 値 1.01×10^5 が得られた。また、本メタサーフェスを重水中に浸漬したときの波長揺らぎはサブ pm であり、周囲の液体屈折率変化に対しての検出限界は 3.0×10^{-5} と評価された。さらに、

直径 200 nm 以下の非修飾単一ポリスチレン粒子の分散液に対して離散的な波長シフトを観測し、類似の誘電体メタサーフェスにおいて初となる単一粒子検出を実現した。これは、本メタサーフェスが高い Q 値と小さなモード体積を併せもち、周囲の局所的な屈折率変化に対して大きく相互作用した結果と考えられる。

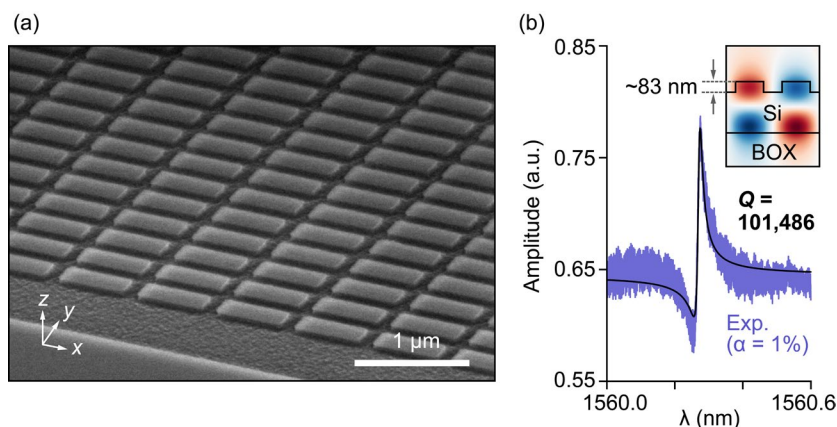


Figure. 1 (a) A tilted SEM image of the fabricated low-contrast BIC metasurfaces with the etching depth $d \sim 83$ nm. (b) Representative transmittance spectrum and the Fano fitting of metasurface with $\alpha = 1\%$. The inset shows the corresponding cross-sectional E_x distribution.

[1] C. W. Hsu et al., Nat Rev Mater **1**(9), 16048 (2016). [2] J. Kühne et al., Nanophotonics **10** (17), 4305–4312 (2021). [3] K. Watanabe et al., Nanophotonics **12**(1), 99 (2023).

キラル配列を有する等方性金ナノディスクが示すキラル光学応答

Chiroptical response of isotropic plasmonic particles having a chiral arrangement

東北大多元研¹, 北大電子研² ○押切 友也^{1,2}, 松尾 保孝², 新家 寛正¹, 中川 勝¹

Tohoku Univ.¹, Hokkaido Univ.², °Tomoya Oshikiri^{1,2}, Yasutaka Matsuo², Hiromasa Niinomi¹,

Masaru Nakagawa¹

E-mail: tomoya.oshikiri.c1@tohoku.ac.jp

【序】金属ナノ構造に誘起される局在プラズモン (LSPR) は、その近傍に極めて強い近接場を生じ、そのキラル光学応答を増強・変調可能であることがわかっている[1,2]。最近、複数のプラズモンナノ粒子が平面型のファブリ・ペロー (FP) 共振器とモード結合することにより、集団的なモード形成をすることが発見された[3,4]。本研究では、金ナノディスク構造を FP 共振器の上に二次元キラル状に配列し、その遠方場・近接場におけるキラル光学応答について議論した[5]。

【実験】金 100 nm を成膜したガラス基板上に、四塩化チタンおよび水を前駆体として原子層堆積装置を用いて酸化チタン層を 60 nm 成膜した (TiO₂/Au)。その上に、電子線描画・リフトオフ法を用いてキラル配列を有する金ナノディスク配列体を作製した。ナノ構造の形態評価は、電荷放射形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で行った。左右円偏光照射下での反射スペクトル測定は、落射光学系で W-ハロゲン光を 1/4 波長板を介して入射光を照射し、対物レンズで反射光を捕集し、分光検出器でスペクトルを取得することにより行った。電磁界シミュレーションは、時間領域差分法を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 に、独立した金ナノディスクがキラル配列を有する AC-Au-NWs と、金ナノディスク同士が融合し、単一の構造として二次元キラリティを有する SC-Au-NWs を TiO₂/Au 上に作製して計測した左右円偏光照射下での差吸収スペクトルを示す。比較として示した金ナノ構造体を含まない FP 共振器である TiO₂/Au のスペクトルと比較して、AC-Au-NWs/TiO₂/Au では 845 nm、SC-Au-NWs/TiO₂/Au では 925 nm 近傍に明確な負の

差吸収スペクトルを示した。このことから、プラズモン粒子のキラル配列が LSPR と FP 共振器とのモード結合により集団的に振る舞い、キラル光学応答が増強されることが実証された。

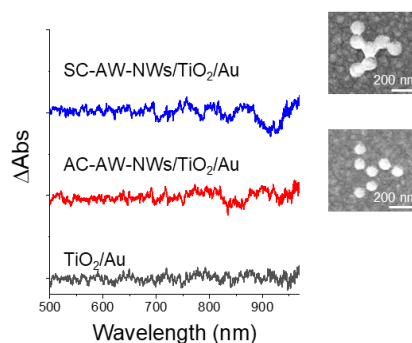


Figure 1. Differential absorption spectra of SC-Au-NWs/TiO₂/Au (blue), AC-Au-NWs/TiO₂/Au (red), TiO₂/Au (black). Insets are FE-SEM images of SC-Au-NWs and AC-Au-NWs.

[1] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 22229. [2] T. Oshikiri, Q. Sun, H. Yamada, S. Zu, K. Sasaki, H. Misawa, *ACS Nano* 2021, 15, 16802-16810. [3] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.* 2018, 13, 953. [4] Y.-E. Liu, X. Shi, T. Yokoyama, S. Inoue, Y. Sunaba, T. Oshikiri, Q. Sun, M. Tamura, H. Ishihara, K. Sasaki, H. Misawa, *ACS Nano* 2023, 17, 8315. [5] T. Oshikiri, Y. Matsuo, H. Niinomi, M. Nakagawa, *Photochem. Photobiol. Sci.* published on the web. doi: 10.1007/s43630-024-00667-7

近接場光触媒反応による半導体ナノ粒子のキラル形状化

Chiral shaping of semiconductor nanoparticles by near-field photocatalytic reactions

東大生研, °イ スンヒョク, 堀内 元稀, 立間 徹

IIS, The Univ. of Tokyo, °Seung Hyuk Lee, Genki Horiuchi, Tetsu Tatsuma

E-mail: sh0530@iis.u-tokyo.ac.jp

近接場光を利用すれば、回折限界を超えたナノスケールでの観察や加工が可能である。それによって化学反応を引き起こせば、析出反応や溶解反応などをナノ加工に活用できる。我々は、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を利用することで、金属ナノ粒子の垂直方向への異方成長¹や、光触媒への助触媒の部位選択的導入²、キラルナノ構造の作製³などに応用してきた。近接場光は金属ナノ粒子の LSPR に限らず、半導体や誘電体の Mie 共鳴においても生じる。もし半導体光触媒ナノ粒子において近接場光を局所的に生じさせ、それによって半導体ナノ粒子を局所的に励起でき、かつ励起電子と正孔が非局在化する前に反応に利用できれば、局所的な酸化または還元反応を駆動でき、部位選択的な光触媒反応が可能だと考えられる。最近、我々は UV 直線偏光を照射することで部位選択的な Ag の還元析出や ZnO の自己酸化溶解が起こる、つまり近接場光触媒反応による光ナノ加工が可能であることを報告した⁴。

本研究では、円偏光を用いた近接場光触媒反応による、ZnO ナノプレートのキラル形状化を目的とした (Fig. 1)。まず、六角形 ZnO ナノプレートに紫外円偏光を照射した際に、粒子の周囲に生じる近接場光 (振動電場) について有限差分時間領域 (FDTD) 法により計算すると、円偏光の向きに応じてねじれた分布になることがわかった。次に、六角形 ZnO ナノプレートを合成してガラス基板に吸着させ、1 mM ベンゾキノン水溶液中で円偏光 (9.1 mW cm⁻², 365 nm) を照射することで自己酸化溶解によるキラル形状変化を試みた。また、10 mM Co(NO₃)₂ 水溶液中での、円偏光照射によるキラル ZnO-Co₃O₄ ヘテロナノ構造の作製も試みた。いずれの試料も円偏光 2 色性 (CD) を示し、走査型電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) による観察ではスパイラルなナノ構造がみられた。さらに、SEM、AFM 画像に基づいたモデルを用いる FDTD シミュレーションにより、CD スペクトルを概ね再現することができた。

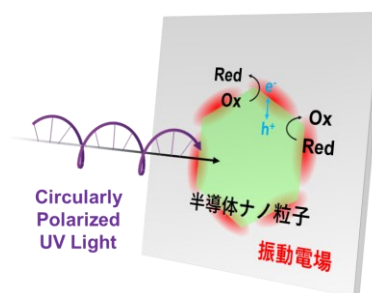


Fig. 1 近接場光触媒反応による半導体ナノ粒子のキラル形状化

参加文献

1. K. Saito and T. Tatsuma, *Nanoscale*, 9, 18624 (2017).
2. K. Kim, H. Nishi, and T. Tatsuma, *J. Chem. Phys.*, 157, 111101 (2022).
3. K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.*, 18, 3209 (2018).
4. Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, 128, 827 (2024).

アルミニウムナノ構造のトポロジー最適化と深紫外キラルプラズモニックナノアンテナ設計

Designing DUV Chiral Plasmonic Nanostructures via Aluminum-Based Topology Optimization

北大電子研¹ ○ 田口 敦清¹、笹木 敬司¹

Hokkaido Univ.¹, ○Atsushi Taguchi¹, Keiji Sasaki¹

E-mail: taguchi@es.hokudai.ac.jp

トポロジー最適化は、所望の物理条件を満足する形状を機械的に導き出す構造設計技術で、近年、光学において導波路問題等に活用されている [1]。我々はトポロジー最適化をキラルナノアンテナ構造の設計に応用し、円偏光を照射した際にナノギャップでの電場強度を最大化する誘電体キラルギャップアンテナ構造を導出した [2, 3]。このナノギャップアンテナの近接場強度は、入射する円偏光の左右の向きに対して高い非対称性を示し、近接場強度の異方性因子 (g 因子) は約 1.7 となった [3]。また、ナノスケールの誘電体ギャップ構造内で、光学的キラリティ密度が著しく増大することを示した [3]。

本講演では、トポロジー最適化に基づくキラルアンテナ構造設計をプラズモニック金属に拡張することを目的とする。材料の誘電関数は、誘電体では実数値であるのと異なり、金属材料では複素数となる。この違いにより、最適化の対象材料が金属になった場合、トポロジー最適化アルゴリズムの収束性が悪化するという問題があった。そこで、この課題を克服すべく、本研究では、誘電率ではなく屈折率に基づいて設計変数を補間するアプローチを採用した [4]。その結果、収束の停滞を上手く回避し、金属のキラルギャップアンテナのトポロジー設計に成功した。特に、深紫外領域で表面プラズモン共鳴を示すアルミニウムを用い [5, 6]、266 nm の波長に最適化された金属キラルギャップアンテナ構造を導出した。本成果により、深紫外光領域で顕著な吸収を示すタンパク質や薬剤分子に対し、円二色性分光法の高感度化が期待される。

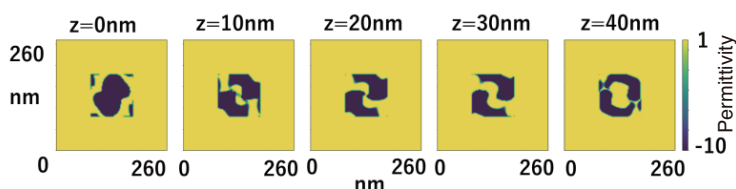


図1 Topology-optimized aluminum chiral nanogap structure designed for r -CPL at a wavelength of 266 nm.

参考文献

- [1] J. Lu, and J. Vučković, “Nanophotonic computational design,” *Opt. Exp.* **21**, 13351–13367 (2013).
- [2] A. Taguchi, Y. Fukui, K. Sasaki, “Inverse design finds chiral nanogap antennas,” *Proc. SPIE* **12606**, doi: 10.1117/12.3008330 (2023).
- [3] A. Taguchi, Y. Fukui, K. Sasaki, *arXiv:2402.10742*, doi: 10.48550/arXiv.2402.10742 (2024).
- [4] R.E. Christiansen, *et. al.* “A non-linear material interpolation for design of metallic nano-particles using topology optimization,” *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.* **343**, 23–29 (2019).
- [5] A. Taguchi, *et. al.* “Deep-UV tip-enhanced Raman scattering,” *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1324–1330 (2009).
- [6] A. Taguchi, *et. al.* “Tailoring plasmon resonances in the deep-ultraviolet by size-tunable fabrication of aluminum nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.* **101**, 081110 (2012).