

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02798

研究課題名（和文）非対称プラズモニックナノ粒子複合系の超高速波長多重非線形ナノ光素子への展開

研究課題名（英文）Applications of asymmetric plasmonic nanoparticle hybrid systems to ultrafast multiplexed nonlinear nanophotonics

研究代表者

杉田 篤史（Sugita, Atsushi）

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：20334956

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では金属ナノ粒子複合系の非線形光学について研究した。一般的な表面プラズモン励起に利用される金属ナノ粒子は反転中心を持つ幾何形状がゆえ、偶数次非線形光学遷移禁制であるが、ナノレベルの近距離に複数の金属ナノ粒子を近接させることで、系の実効的な反転中心を破り、系のパリテイ変化に伴う偶数次非線形光学遷移の実現を狙った。研究の結果、標準的な孤立粒子系と比較して、作成した金ナノ粒子三量体構造から一桁高強度な第二高調波信号を発生させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合粒子系における粒子配列を調整することにより、偶数次非線形光学遷移に適した近接場をテラーメイドに創出するという着想は、先例のない本課題の独自の視点で、実際に作成した金属ナノ粒子複合系を用いてこの点を実証できたことは学術的な価値があると考えられる。今後、この研究で編み出した非線形ナノ光素子の設計戦略を実用化に向けた各種非線形光学デバイス作成技術へ展開すれば、光工学分野に大きく貢献ができるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We made researches about nonlinear optics of Au nanoparticle complex structures. In general, the metal nanoparticles for surface plasmon excitation are forbidden for even-order nonlinear susceptibilities because of their centrosymmetric geometries. In the study, we tried obtaining even-order nonlinear susceptibilities by approaching the metal nanoparticles in the close vicinities so as to break the centrosymmetry of the system. It was demonstrated that the SHG signal intensities from the designed nanotrimeric structures was approximately one-magnitude higher than those from the conventional centrosymmetric metal nanoparticle systems.

研究分野：応用光学

キーワード：非線形光学 表面プラズモン 金属ナノ粒子複合構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光波長よりも微小な金属ナノ粒子の光科学は長年にわたって多くの研究者が取り組んできた研究課題である。金属光沢という言葉の示す通り、通常光照射した金属物質は、すべての波長の光に対して高い反射特性を示す。ところが、金属ナノ粒子からは金属光沢が失われ、反対に鮮やかな色彩を呈す。この現象は表面プラズモン、すなわち、伝導電子の集団振動が光によって金属ナノ粒子表面に励起されたことに起因する。表面プラズモンが大きく注目される一つの理由として、その励起に伴い、金属表面に局在した高密度な光電場の発生することが挙げられる。表面プラズモン増強光電場の強度は入射光のその数桁も高強度であり、その空間広がりには粒子サイズ以下のサブ波長オーダーである。この閉じ込められた高密度な表面プラズモン増強光電場を光源応用すると、通常の光工学で利用される伝搬光では不可能なサブ波長空間で光操作することが可能となる。そして、この微小光源技術は光計測、センシング、物質改質、光化学をはじめとする幅広い光応用技術に展開され、一定の成果を収めてきた。

研究開始当時、リソグラフィによるナノ微細加工技術の進展にけん引され、ナノレベルに近接した金属ナノ粒子複合系に関する新たな光物性物理学が芽吹こうとしていた。金属ナノ粒子どうしがその粒子サイズ以下の近距離に接近すると、粒子間に強い近接場が働き、各粒子の表面プラズモン分極が連成振動する。そして、粒子形状や粒子配列を適切に制御すると、プラズモン分極どうしが干渉し合い、その結果、輻射場の制御効果、多重極子励起効果、磁気光学効果等の単一の金属ナノ粒子系では実現しがたい光波形が演じられる。今後、この連成プラズモン効果を利用した様々なナノ光工学技術の開拓が期待されるが、非線形光学効果への応用は最も注目すべき方向性の一つである。非線形光学効果とは、複数の光波が混合し、相互作用に関与した光波どうしの和周波、差周波の発生する現象で、その各種応用技術は現代の光工学を支える基盤技術の一つとして確固たる地位を築き上げている。将来の高密度高速光情報処理システムへの展開を見据え、ナノサイズの高性能な非線形光学素子を開発することは意義がある。

### 2. 研究の目的

本研究課題は、非対称型金属ナノ粒子複合構造体より構成されるプラズモニック非線形ナノ光素子の開発を目的として提案した。非線形光学効果は相互作用に関与する光子の数によって偶数次と奇数次の効果に二分され、非線形光学効果を誘起する物質構造に対してそれぞれ異なる対称性を要請する。奇数個の光子の関与する非線形光学効果の場合、すべての物質構造において許容となるのに対し、偶数個の光子の関与する効果は反転対称性の破れた物質構造においてのみ許容である。研究計画では構造敏感な偶数次非線形光学に対する要請を満たすため、系を構成する粒子間の粒径もしくは配列を非対称化し、粒子近傍の近接場分布を非対称化することに着目した。これにより系の実効的な反転対称性を破り、サブ波長空間でのパリティ変化に伴う偶数次非線形光学遷移の実現を狙った。そして、素子を構成する各粒子のプラズモン分極間の連成振動と非線形性との相関現象を解明することにも挑戦した。

### 3. 研究の方法

研究は最初に金属ナノ粒子複合構造体を製作し、続いて製作した構造体の線形及び非線形分光特性を評価した。そして、モデルシステムについて電磁界解析を実施し、実験結果と比較することにより連成プラズモンの関与する非線形光学を解明することを目指した。

金属ナノ粒子複合構造体は、電子線リソグラフィ法によって製作した。化学的な安定性や大きなプラズモン応答を示すこと等を鑑み、金属材料として金を選択した。基板上に成長するレジストの厚さ、電子線の照射量、分解したレジストを除去するための現像時間を適切に制御することにより、最小 25 nm 間隔での近接金ナノ粒子構造体を製作できるようになった。基板には同一設計の複数の金ナノ粒子複合系を一定の周期間隔にて二次元配置した。分光実験では、これらの多数の金ナノ粒子複合構造体に対して一括して光を照射した。多少加工精度による違いはあるものの、各構造体の分光学的性質は等価であると見なし、得られた信号は系全体の集団平均と仮定し、構造一個当たりの光学的性質を算出した。

線形光学応答は減光スペクトル測定によって評価した。光源はタングステンハロゲンランプより輻射される白色光を利用し、スペクトルデータとして記録した。一方、構造体の偶数次非線形光学挙動は第二高調波 (SHG) 分光によって評価した。SHG 効果とは入射した基本波光中の二光子が結合し、二倍の周波数、即ち半分の波長の光波に変換される二次の非線形光学効果であり、最も基本的な偶数次非線形光学効果の一つである。SHG 分光のための光源として、モードロックチタンサファイアーレーザーより発振するフェムト秒光パルスを用いた。発振波長は 730-920nm の広帯域な波長帯で可変である。励起波長を変えながら、SHG 信号を記録することにより、励起スペクトル、すなわち励起波長に対する SHG 信号強度、を測定した。また、金ナノ粒子複合構造体より発生した SHG 信号の偏光状態についても分解した。

電磁界解析は時間領域差分法により行った。最初に散乱スペクトルを数値計算し、実験的に得られたスペクトルの再現を試みた。続いて、構造体近傍の光電場分布を計算し、得られた光電場分布をもとに金属ナノ構造体表面での SHG 発生過程を推測した。そして金ナノ粒子複合構造体から遠方場への SHG 光の伝搬過程を追跡した。最後に、数値計算された SHG 信号と実験結果との比較を行い、金ナノ粒子複合構造体表面における連成プラズモン分極の関与するナノ空間での非線形光学過程を解明することを試みた。

#### 4. 研究成果

研究は、円柱ディスク状もしくは直方体ロッド状金ナノ粒子をユニットとし、これらを二もしくは三個組み合わせた複合構造体を試作するところより着手した。二個の粒子を組み合わせた構造体の設計では、幾何形状の異なる粒子を組み合わせるか、同一形状でかつ粒子サイズの異なる粒子を組み合わせるにより系を非対称化した。一方、三個の粒子を組み合わせた構造体の設計では、同一形状でかつ同一サイズの金ナノ粒子を用意し、これらの配列を適切に制御することにより、系を非対称化した。単純にプラズモン振動方向に対して垂直、平行に金ナノ粒子を配列した場合、減光スペクトル測定より明確な近接場相互作用の生じることを確認したものの、有意な形で非線形光学効果を増大するには至らなかった。

これに対して図 1(a)に示すドルマン型と呼ばれる三個のロッド状金ナノ粒子(AuNR)より構成される複合構造体においては孤立粒子系の場合と比較して、有意にSHG 信号発生効率の増大することを確認した。ドルマン型金属ナノ粒子構造体は、三個の AuNR より構成され、そのうち二個は平行に配列し、三番目の単量体粒子はこの二量体に対して垂直方向に配置する[1]。AuNR<sub>2</sub> 二量体と AuNR 単量体のギャップ間隔を調整することにより、粒子間相互作用を調整できる点もこの構造の特徴である。以下、このドルマン型金ナノ粒子(AuNR<sub>2</sub>AuNR) 構造体に関する研究成果について報告する。

図 1(b)に AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体の減光スペクトルおよび SHG 励起スペクトルを示す。いずれのスペクトル測定においても入射光の偏光は図 1(a)中で定義した座標系において x 方向、即ち AuNR 単量体の長軸方向とした。比較のために構成ユニットである AuNR 単量体及び AuNR<sub>2</sub> 二量体構造に関するスペクトルも示す(図 2(b))。

AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体の減光スペクトルには 700 および 930 nm に二つのピークが見られた。このスペクトル形状は、構成ユニットである AuNR<sub>2</sub> 二量体と AuNR 単量体及び両者の和スペクトルでは再現できないものであった。二つのピークの内、700 nm 付近のピークは AuNR<sub>2</sub> 二量体のそれとよく一致した。これに対して 930 nm 付近のピークは、AuNR 単量体のそれよりもずっと長波長側に現れた。これは、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体中では AuNR 単量体と AuNR<sub>2</sub> 二量体に励振されたプラズモン分極間に近接場相互作用が働き、三個の粒子全体にわたる連成振動効果の生じたことを示すものであった。

一方、SHG 励起スペクトルに注目すると、比較試料である AuNR 単量体及び AuNR<sub>2</sub> 二量体構造からも微弱な SHG 信号が観測されたが、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体からの SHG 信号の量は、これらを大きく上回るものであった。ドルマン型構造体 AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体からの信号量は、AuNR 単量体及び AuNR<sub>2</sub> 二量体のそれと比較して約六倍も高強度であった。金属ナノ粒子系では反転中心を持つ粒子形状であっても金属/誘電体界面における急激な光電場強度の変化に付随した高次の非線形光学相効果の生じることが知られている。AuNR<sub>2</sub> 二量体、AuNR 単量体構造から観測された微弱な SHG 信号はこの高次の非線形光学効果に伴うものである。今回得られた結果は、適切な連成プラズモン連成効果を利用することにより、反転中心を持つ幾何形状ゆえに二次非線形光学遷移禁制だった金属ナノ粒子構造を二次非線形遷移許容化することに成功したことを示すもので、これにより研究構想を実現することができた。

SHG 励起スペクトルと減光スペクトルを比較すると、そのピーク波長は若干異なっていることが分かる(図 1(b))。SHG 励起スペクトルのピーク波長は減光スペクトルのそれよりも 20 nm ほど短波長側に現れた。効率よく連成プラズモン分極を励起することが、必ずしも高効率な非線形光学動作にはつながらない。この連成プラズモン効果を介した非線形光学効果は、単純なプラズモン共鳴効果では説明できないものである。

実験は y 偏光した励起光、即ち二量体の長軸に対して平行方向に偏光した光、を用いても実施した。この偏光配置では有意な SHG 信号は観測されなかった。y 偏光配置での減光スペクトル測定では、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体のスペクトルは、AuNR 単量体と AuNR<sub>2</sub> 二量体の和スペクトルとよく一致した。この配置で励起しても AuNR 単量体と AuNR<sub>2</sub> 二量体との間には連成プラズモン効果は生じず、構成する各粒子は二次非線形光学遷移禁制のままであった。

より詳細なナノ空間での非線形光学動作について議論するため、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体より発生した SHG 信号の偏光状態を解析した。図 2(a)に偏光子を回転させながら SHG 信号を計測した結果を示す。ここで偏光方向は x 軸に対して定義した。実験結果は、SHG 光は 90 度方向、すなわち、y 軸方向に偏光していることを示すものであった。AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体は x 偏光した励起光に対し、90 度回転した方向の偏光を持つ SHG 信号に変換されたものと言える。

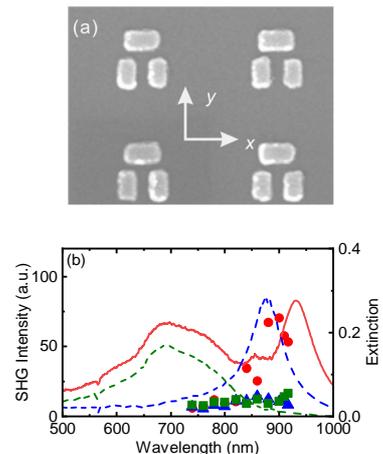


図 1 (a) ドルマン型金ナノ粒子三量体構造の SEM 画像。図には座標の定義も示す。(b) 散乱(赤線)および SHG 励起スペクトル(赤丸)。構成する単量体(緑)及び二量体構造(青)のスペクトルも示す。

続いて、粒子間相互作用の強さと非線形性との相関について検討するため、AuNR 単量体と AuNR<sub>2</sub> 二量体の間のギャップ間隔の異なる構造体を用意し、そのスペクトル測定を実施した。図 2 (b) に SHG 信号強度を粒子間隔の関数としてプロットした。比較のために、減光スペクトルのピーク波長も示した。粒子間隔が 50 nm よりも広がると SHG 信号量はほぼ一定であったが、それよりも粒子間隔が狭くなると信号量は単調に増大した。減光ピーク波長は、AuNR 単量体のそれと比較すると長波長側に現れた。ピーク波長の赤方偏移量も粒子間隔が 50 nm よりも広い場合にはほぼ一定であるのに対し、それより狭くなると偏移量は増大した。つまり、粒子間のギャップ間隔が 50 nm よりも近距離に接近すると、粒子間相互作用が有意に働いたものといえる。SHG 信号量と減光ピーク波長の粒子間隔依存性は良い一致を示したが、この結果もまたプラズモン連成効果が非線形光学動作の増大効果を直結していることを示すものである。

図 3(a) に電磁界解析した AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体表面における光電場分布の数値シミュレーションの結果を示す。増強光電場の分布は、AuNR 単量体の四つの頂点部分に集中しており、AuNR<sub>2</sub> 二量体部分にも広がっている様子を読み取ることができる。また、単量体部分の強い光電場分布は x 軸に対して対称であるのに対し、y 軸に対しては非対称なものであった。構造全体を見渡しても光電場は x 軸に対して対称、y 軸に対して非対称に分布している。比較のために孤立した AuNR 単量体構造の電場分布を計算したところ、同様に四つの頂点近傍で光電場が集中しているが、x、y 軸に対して対称的な分布であった。

図 3(a) では電場強度の絶対値を表示しているため露わに示していないが、シミュレーションでは光電場の位相についても分解した。その結果、AuNR<sub>2</sub> 二量体部分の二つの AuNR では、プラズモン分極の振動方向は互いに逆位相の関係にあった。これらの観測結果をもとに、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体に励振される連成プラズモンモードを図 3(b) に示す。このモデルでは、AuNR<sub>2</sub> 二量体のうち、左側の AuNR 粒子から、AuNR 単量体を経由して、二量体中の右側の AuNR 粒子へと各粒子におけるプラズモン分極は連成するものと説明した。

先行研究によると、表面プラズモン共鳴励起された金属ナノ粒子系での非線形光学効果は、粒子表面における伝導電子の非調和性に起因するものと説明されている [2]。また、一般的に非線形光学効果は、入射光及び波長変換光の偏光の組み合わせにより様々なテンソル成分の寄与が考えられる。流体力学モデルによる説明では、金属表面に垂直方向に振動する光電場から同じ方向に振動する SHG 光電場へ変換される。表面非線形分極の大きさが、光電場強度の二乗に比例することを考慮すると、強い表面プラズモン増強光電場の発生した空間領域において粒子表面に対して垂直方向に振動する SHG 光電場が放射されることになる。更にすべての SHG 光が遠方場へ伝搬するわけではない点に留意しなければならない。これは対向する粒子面より発生する SHG 光電場は互いに逆位相の関係にあり、伝搬過程で互いに破壊的に干渉し、打ち消し合うからである。

以上のような前提をもとに、図 3(a) に計算した光電場分布より AuNR<sub>2</sub>AuNP 構造体におけるナノ空間での SHG 変換現象について以下の通りに考察した。最初に単量体構造の四つの頂点近傍に集中する光電場分布に注目したい。光電場は、x 軸方向に平行な y-z 面に対して鏡映対称な分布をしている。そのため、x 軸方向の SHG 光電場は左右の粒子側面より等量、互いに逆位相で放射されるため、これらは伝搬する過程で打ち消し合い、遠方場では観測されない。一方、光電場は y 軸方向に平行な x-z 面に対しては非対称に分布する。粒子の上下の粒子側面より互いに逆位相の関係にある y 偏光した SHG 光電場が発生するが、発生量は等価ではないため互いに打ち消し合わず、遠方場まで到達できる。これにより SHG 信号が y 偏光しているという実験結果を説明できる。

二量体部分に注目すると、y 軸方向に互いに逆位相の関係にある光電場が発生する。SHG 信号が光電場強度の二乗に比例することに留意すると、二量体中の各粒子より放射される SHG 波は、同位相でかつ y 偏光をもって放射されることになる。従って、この領域で変換された SHG 光電場成分もまた遠方場で観測される信号に付加的に寄

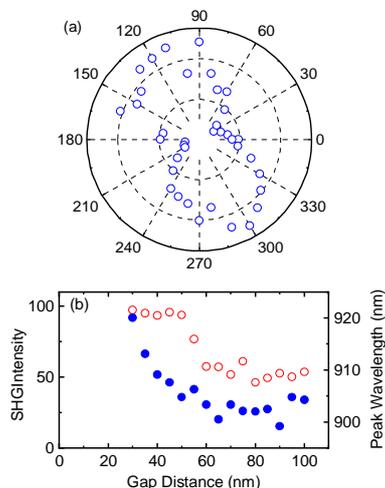


図 2: (a) 金ナノ粒子三量体より発生した SHG 信号の偏光状態。(b) 金ナノ粒子三量体より発生する SHG 信号量の粒子間隔に対する依存性(赤丸)。減光ピーク波長(青丸)も示す。

比較のために孤立した AuNR 単量体構造の電場分布を計算したところ、同様に四つの頂点近傍で光電場が集中しているが、x、y 軸に対して対称的な分布であった。

図 3(a) では電場強度の絶対値を表示しているため露わに示していないが、シミュレーションでは光電場の位相についても分解した。その結果、AuNR<sub>2</sub> 二量体部分の二つの AuNR では、プラズモン分極の振動方向は互いに逆位相の関係にあった。これらの観測結果をもとに、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体に励振される連成プラズモンモードを図 3(b) に示す。このモデルでは、AuNR<sub>2</sub> 二量体のうち、左側の AuNR 粒子から、AuNR 単量体を経由して、二量体中の右側の AuNR 粒子へと各粒子におけるプラズモン分極は連成するものと説明した。

先行研究によると、表面プラズモン共鳴励起された金属ナノ粒子系での非線形光学効果は、粒子表面における伝導電子の非調和性に起因するものと説明されている [2]。また、一般的に非線形光学効果は、入射光及び波長変換光の偏光の組み合わせにより様々なテンソル成分の寄与が考えられる。流体力学モデルによる説明では、金属表面に垂直方向に振動する光電場から同じ方向に振動する SHG 光電場へ変換される。表面非線形分極の大きさが、光電場強度の二乗に比例することを考慮すると、強い表面プラズモン増強光電場の発生した空間領域において粒子表面に対して垂直方向に振動する SHG 光電場が放射されることになる。更にすべての SHG 光が遠方場へ伝搬するわけではない点に留意しなければならない。これは対向する粒子面より発生する SHG 光電場は互いに逆位相の関係にあり、伝搬過程で互いに破壊的に干渉し、打ち消し合うからである。

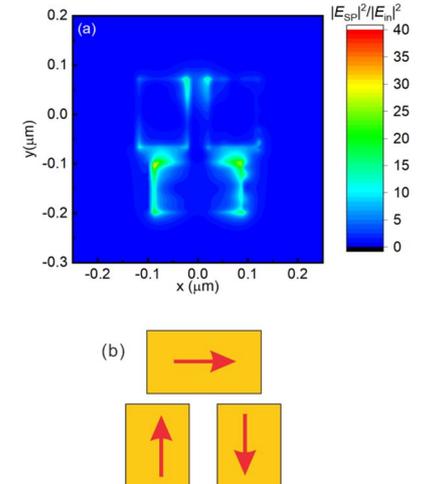


図 3: (a) 電磁界解析したドルマン型金ナノ粒子構造表面近傍での光電場の分布。(b) 連成プラズモンモードの概要。

与したものと見える。

ここまでは、金ナノ粒子構造体がすべて反転中心を持つロッド状粒子より構成される系に関する研究成果に関する報告で、この設計は研究開始時に提案したものである。研究では、反転中心の破れた正三角柱状プリズム形状の金ナノ粒子 (AuNP) を取り入れることによりさらに大きな非線形光学動作を実現できるものと期待し、新たな設計を進めた。図 4(a) に設計した金ナノロッド (AuNR) 単量体と金ナノプリズム二量体 (AuNP<sub>2</sub>) より構成されるドルマン型金ナノ粒子複合 (AuNP<sub>2</sub>AuNR) 構造体の SEM 画像を示す。

図 4(b) に製作した AuNP<sub>2</sub>AuNR 構造体の減光スペクトルおよび SHG 励起スペクトルを示す。比較のために、別途製作した AuNP<sub>2</sub> 二量体及び AuNR 単量体構造のスペクトルを示した。実験結果は図中の x 偏光、すなわち単量体部分の長軸方向に光励起した場合の結果である。AuNP<sub>2</sub>AuNR 構造体の減光スペクトルには 820 と 920 nm においてピークを取った。短波長側のピークは AuNP<sub>2</sub> 二量体のそれとよく一致した一方、長波長側のピークは、AuNR 単量体のピークに対応するものの、大きく赤方偏移していた。新たに設計した AuNP<sub>2</sub>AuNR 構造体でも AuNR 単量体と AuNP<sub>2</sub> 二量体との間に連成プラズモン効果を生じたことが分かる。

また、SHG 励起スペクトルに注目すると AuNP<sub>2</sub>AuNR 構造体の発生する SHG 信号量は、AuNR 単量体、AuNP<sub>2</sub> 二量体のそれよりも高強度であり、この場合もまた連成プラズモン効果により非線形動作を増大できることを確認した。しかも、前述の AuNP<sub>2</sub>AuNR 構造体からの SHG 信号量は、AuNR<sub>2</sub>AuNR 構造体のそれよりも 1.5 倍ほど高強度であった。つまり、連成プラズモン効果による非線形光学性の増大効果は、構成粒子形状に依存せず有効であり、偶数次非線形光学遷移許容な反転中心の破れた金ナノ粒子を構成要素として取り入れることにより、通常の孤立した金ナノ粒子系と比較して 10 倍以上高い SHG 信号を発生させることに成功した。

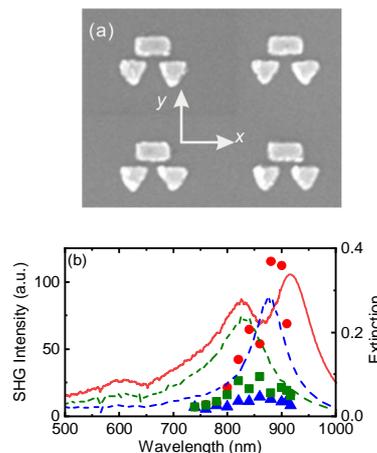


図 4 : (a) AuNP<sub>2</sub>AuNR 構造体の SEM 画像および (b) その散乱 (赤線) および SHG 励起スペクトル (赤丸)。構成する AuNP 単量体 (緑) 及び AuNP<sub>2</sub> 二量体構造 (青) のスペクトルも示す。

複数の金属ナノ粒子が近接すると、粒子どうしの対面するナノギャップ空間にホットスポットと呼ばれる高密度な光電場の集中した領域の生じることが古くより知られている。ホットスポットにおける表面増強光電場は、通常の孤立粒子系におけるそれと比較して、更に一、二桁も高強度であり、ラマン散乱断面積や蛍光量子収率を大きく引き上げる上で有効である。本構想はナノレベルに近接した金属ナノ粒子複合系より新たな光物性を探索するという点で一見するとこの古典的なスキームを踏襲したもののように思われる。しかし、粒子配列を能動的に制御し、偶数次非線形光学遷移を実現するためにテイラーメイドに光電場波形を成型するという視点は、従来の方法とは一線を画すもので、本構想独自の着想に基づくものである。ホットスポットが有効に働く粒子間距離は数ナノメートルスケールであるのに対して、50 nm という比較的長距離にわたってこの波形整形効果の働いたことは注目すべき発見であった。

スイス連邦工科大学の O. F. Martin らは、円柱状金ナノディスクを複数の金ナノディスクによって取り囲まれたコアシェル型複合金ナノ粒子構造を題材とし、連成プラズモン効果により輻射確率を制御することにより、金属ナノ粒子表面での SHG 変換効率が增大することを発表している [3]。しかし、先行研究では構成粒子のみならず、複合粒子系全体も反転中心を持った集合体構造であるためか、SHG 信号の増大効果は 4 倍にとどまっている。本研究課題では偶数次非線形光学に求められる系の対称性にまで踏む込んだ設計を行った結果、孤立粒子系と比較して SHG 信号の約 10 倍という増強効果の実績を残し、本提案の優位性を示すことができた。

本研究課題を含む、従来の非線形プラズモニクスの研究では励起光波長におけるプラズモン共鳴効果のみを注視した金属ナノ構造体の設計が行われてきた。近年、SHG 波を始め、非線形光学波長変換された光波の波長に対して表面プラズモン共鳴させることもまた、非線形動作効率の増大化に対して有効であることが指摘されている。この戦略は本研究課題で提案した素子設計指針とも両立しうる。そこで、引き続き、この指針を取り入れたより高性能なプラズモニク非線形ナノ光素子の開発を継続する計画である。

#### <引用文献>

- [1] N. Verellen, Y. Sonnefraud, H. Sobhani, F. Hao, V. V. Moshchalkov, P. V. Dorpe, P. Nordlander, and S. A. Maier, Nano Lett. 9 1663 (2009).
- [2] J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui, and G. I. Stegeman, Phys. Rev. B, 21, 4389 (1980).
- [3] K. Thyagarajan J. Butet and O. J. F. Martin, Nano Lett. 13, 1847 (2013).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ayaka Izumi, Kentaro Kumaoka, Masaru Shimomura, Atsushi Sugita	4. 巻 92
2. 論文標題 Title: Nonresonant and resonant surface-enhanced Raman scattering of N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo) aniline in poly (methyl methacrylate) on Ag films with surface roughness	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1268-1274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1246/bcsj.20190073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirofumi Yogo, Tatsuya Matsui, Shunsuke Nihashi, Takuma Hirabayashi, Wataru Inami, Atsushi Ono, Yoshimasa Kawata, and Atsushi Sugita	4. 巻 56
2. 論文標題 Polarized second harmonic generation spectroscopies from Au nanorods arrayed on SiO <sub>2</sub> substrates at localized surface plasmon resonances	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 122002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.56.122002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yu Masuda, Masashi Kamiya, Atsushi Sugita, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi	4. 巻 182
2. 論文標題 Spatial resolution and cathodoluminescence intensity dependence on acceleration voltage in electron beam excitation assisted optical microscopy using Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> film	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 212-215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2017.07.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Atsushi Sugita, Kazuma Ito, Yasuaki Sato, Ryota Suzuki, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase, Yasushi Takano, Tomonori Matsushita, Shigeru Tasaka, and Yoshimasa Kawata	4. 巻 340
2. 論文標題 The Role of Chemisorption for Push-Pull Chromophores on SiO <sub>2</sub> Surfaces in Non-Electrically Poling Host-Guest NLO Polymers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 35-45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2017.03.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Atsushi Sugita, Miwa Tsuruoka, Yuta Kinoshita, Yushi Futagami, Tomoyuki Yoshimura, Jun-ichi Matsuo	4. 巻 93
2. 論文標題 Orientation order of nonelectrically poled FTC-type chromophores in PMMA on SiO <sub>2</sub> surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 119-126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugita Atsushi, Kaname Suto, Mochizuki Kannta, Kikuchi Kohei, Ono Atsushi, Inami Wataru, Kawata Yoshimasa	4. 巻 101
2. 論文標題 Second harmonic conversions of surface-plasmon-polariton-enhanced optical fields in nonlinear optics polymer/Ag/glass structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045303/1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.045303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計34件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 杉浦真子、菊地康平、木下雄太、吉村智之、松尾淳一、杉田篤史
2. 発表標題 FTC非線形光学色素における無電界ポーリング現象に関する研究
3. 学会等名 2018年第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 泉彩加、熊岡健太郎、岸口光一、二橋俊介、杉田篤史
2. 発表標題 一次元・二次元金ナノ粒子配列系表面での有機色素分子のSERS現象
3. 学会等名 2018年第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浜田勝平、余語宏文、松井大海、小野篤史、居波渉、川田善正、吉澤雅幸、杉田篤史
2. 発表標題 金ナノディスク系のフェムト秒時間分解吸収分光
3. 学会等名 2018年第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村巧樹、蒔山拓海、佐藤光、小野篤史、居波渉、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 非線形光学ポリマー/金ナノ粒子複合系における非線形性の励起波長依存性
3. 学会等名 2018年第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉田篤史、余語宏文、浜田勝平、松井大海、小野篤史、居波渉、川田善正、吉澤正幸
2. 発表標題 表面プラズモン共鳴励起された金ナノディスクのフェムト秒時間分解吸収分光
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Sugita, K. Kishiguchi, S. Kohei, A. Ono, I. Wataru and Y. Kawata
2. 発表標題 Amplifying LSP-enhanced nonlinearities with NLO polymers
3. 学会等名 The 15th Conference on near-field optics, nanophotonics and related topics NF01 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Hirofumi Yogo, Shohei Hamada, Atsushi Ono and Yoshimasa Kawata
2. 発表標題 Excitation Light-Induced Anisotropies in LSP-Enhanced SHG from Au Nanoprisms
3. 学会等名 CLEO:2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉田篤史、浜田勝平、松井大海、小野篤史、居波涉、川田善正、吉澤雅幸
2. 発表標題 ドルマン型金ナノ粒子複合系のフェムト秒時間分解分光
3. 学会等名 第74回日本物理学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浜田勝平、松井大海、小野篤史、居波涉、川田善正、吉澤雅幸、杉田篤史
2. 発表標題 ドルマン型金ナノ粒子複合系の超高速時間分解吸収分光
3. 学会等名 2019年応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Hirofumi Yogo, Atsushi Ono, and Yoshimasa Kawata
2. 発表標題 Polarization dependent second harmonic generations of equilateral triangular Au nanotriangles at localized surface plasmon resonances
3. 学会等名 Plasmonics: Design, Materials, Fabrications, 10346-99, Characterization and Applications XV, SPIE.Optics+Photnics 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Tatsuya Matsui, Atsushi Ono, Yoshimasa Kawata
2. 発表標題 20-fold additional increases in LSP-enhanced SHG of Au nanoparticles with NLO polymers
3. 学会等名 CLEO/Europe-EQEC 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Hirofumi Yogo, Atsushi Ono, and Yoshimasa Kawata,
2. 発表標題 SHG spectroscopy for three-fold rotationally symmetric Au triangular nanoprism at LSP resonances
3. 学会等名 CLEO:2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉田篤史, 余語宏文, 浜田勝平, 小野篤史, 川田善正
2. 発表標題 金ナノ正三角柱における高密度励起条件下でのSHG現象
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村巧樹、余語宏文、小野篤史、川田善正、居波涉、杉田篤史
2. 発表標題 LSP共鳴励起した非対称金ナノロッド二量体系の二次非線形光学効果
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 泉彩加、熊岡健太郎、岸口光一、佐藤浩平、間瀬暢之、杉田篤史
2. 発表標題 非線形光学プッシュ-プル型色素の表面増強ラマン散乱現象
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉田篤史、奥村功樹、余語宏文、小野篤史、川田善正
2. 発表標題 非対称金ナノ粒子二量体系の第二高調波発生現象
3. 学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 余語宏文、小野篤史、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 SHG自己相関分光による局在表面プラズモン分極の動力学に関する研究
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 泉彩加、熊岡健太郎、岸口光一、佐藤浩平、杉田篤史
2. 発表標題 NLO色素の表面増強ラマン散乱に関する研究
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 奥村巧樹、余語宏文、小野篤史、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 非対称金ナノロッド二量体系の第二高調波現象
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岸口光一、松井達也、佐藤浩平、小野篤史、下村勝、間瀬暢之、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 表面プラズモン共鳴したNLOポリマー/金ナノ粒子系における二次非線形性増強機構に関する研究
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Takumi Makiyama, Hikaru Sato, Atsushi Ono, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata,
2. 発表標題 Boosting LSP-enhanced SHG from Au nanoprisms by using NLO polymers
3. 学会等名 CLEO:2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Kanta Mochizuki, Kohei Kikuchi, Atsushi Ono, Wataru Inami, and Yoshimasa Kawata
2. 発表標題 Amplifying SP-enhanced SHG with NLO polymers grown on Ag films
3. 学会等名 CLEO/Europe-EQEC Conference 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Kanta Mochizuki, Kohei Kikuchi, Atsushi Ono, Wataru Inami, and Yoshimasa Kawata
2. 発表標題 Amplifying conversion efficiencies of SP-enhanced SHG from Ag surface with nonlinear optical polymer films
3. 学会等名 Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XVII in SPIE Nanoscience + Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉田篤史、望月寛太、松井大海、小野篤史、居波涉、川田善正、吉澤雅幸
2. 発表標題 ドルマン型金ナノ粒子三量体系における超高速応答の粒子間隔依存性
3. 学会等名 第75回日本物理学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蒔山拓海、青島諒、小野篤史、居波涉、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 金ナノ粒子/NLOポリマー複合系における非線形性増大効果の考察
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中塚庸靖、小野篤史、川田善正、居波涉、杉田篤史
2. 発表標題 金ナノ粒子三量体構造体の第二高調波発生
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉田篤史、望月寛太、小野篤史、居波涉、川田善正、吉澤雅幸
2. 発表標題 ドルマン型金ナノ粒子構造体のフェムト秒過渡応答の粒子間隔依存性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 望月寛太、Juodokazis Saulius、小野篤史、居波涉、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 Auナノ粒子/SiO <sub>2</sub> /Si構造によるSP共鳴SHG現象の干渉増大効果
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蒔山拓海、青島諒、小野篤史、居波涉、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 二次元配列金ナノ三角プリズム系におけるSHG現象の粒子密度依存性
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中塚庸靖、奥村功樹、小野篤史、川田善正、居波涉、杉田篤史
2. 発表標題 金ナノロッド/金ナノ三角柱状複合構造体の第二高調波発生現象
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉田篤史、浜田勝平、望月寛太、松井大海、小野篤史、居波渉、吉澤雅幸、川田善正
2. 発表標題 金ナノディスク系のフェムト秒動力学における偏光依存性
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月寛太、ジウドカジス サウリス、居波渉、川田善正、杉田篤史
2. 発表標題 Auナノ粒子/SiO <sub>2</sub> /Si構造の第二高調波発生現象
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉田篤史、望月寛太、浜田勝平、松井大海、小野篤史、居波渉、川田善正、吉澤雅幸、
2. 発表標題 表面プラズモン共鳴励起した金ナノディスク系におけるフェムト秒緩和現象
3. 学会等名 2019年日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Sugita, Takumi Makiyama, Ryo Aoshima, Atsushi Ono, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata
2. 発表標題 Nonlinear plasmonics of NLO polymer/Au nanoparticle hybrid Systems
3. 学会等名 Micro + Nanomaterials, Devices, and Applications, Australian and New Zealand Conferences on Optics+Photonics, (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	松尾 淳一  (Matsuo Junnichi)  (50328580)	金沢大学・薬学系・教授   (13301)	
研究 分担者	川田 善正  (Kawata Yoshimasa)  (70221900)	静岡大学・電子工学研究所・教授   (13801)	