

## 1C01

### キラルな金属ナノ構造が示す巨視および微視的な光学活性

(分子研<sup>\*</sup>, 総研大<sup>\*\*</sup>) ○成島哲也<sup>\*,\*\*</sup>, 橋谷田俊<sup>\*,\*\*</sup>, 岡本裕巳<sup>\*,\*\*</sup>

#### Macro and Microscopic Optical Activity Caused by Chiral Metal Nanostructures

(Inst. Mol. Sci.<sup>\*</sup>, The Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>\*\*</sup>)

○Tetsuya Narushima<sup>\*,\*\*</sup>, Shun Hashiyada<sup>\*,\*\*</sup>, Hiromi Okamoto<sup>\*,\*\*</sup>

[序] 金属ナノ微粒子は、プラズモン共鳴により光と強く相互作用し、その周辺に局在した増強光電場を発生する。この局在光電場の強度は粒子の形状や粒子間のギャップ間隔などに強く依存する[1]。一方、ナノ構造がキラルな形状を有した場合、キラル分子と同様に、光学活性を示すことが報告されている[2]。また、このキラルなナノ構造体の近傍に発生するねじれた光電場は、条件によっては通常の円偏光よりも、非常に強くキラル分子と相互作用することが指摘されている[3]。このキラルなナノ構造体による光学活性やねじれた光電場の特性評価には、光学活性の測定（円二色性(CD)や旋光性)が有効である。さらに、この巨視的な光学活性とナノ構造のキラルな形状の相関を微視的な視点から解明するには、電磁場計算等の手法に加え、ナノスケールの空間分解能を有した光学活性測定がより直接的な情報を与える。我々は、ナノ構造からのCD信号を近接場光で検出することにより、ナノスケールの局所CD分布の可視化を実現した[4]。この手法により、キラルな形状のどの部位が優勢に光学活性に寄与するかを明らかにできる。本研究では、2次元のキラリティをもつ金属ナノ構造試料について、CDのスペクトル測定及びイメージングを行った。

[実験] 試料には、電子線描画法によってガラス基板上に作製した、文字“S”の形状を有したキラルな2次元金ナノ構造を用いた。作製したナノ構造単体の高さ、横幅と文字の線の太さは、それぞれ1140, 640, 135 nmであった。また、金膜の厚みは35 nmとした。巨視的なCD測定では、個々のナノ構造の偶発的なエラーの光学測定への影響を避け、またS/N比を向上させるため、数十 $\mu\text{m}$ 四方の領域に多数の“S”型ナノ構造体を配置した配列構造を用い、CDスペクトルを得た。CD信号の局所分布測定は、集光モードの開口型近接場光学顕微鏡に光弾性変調器による偏光変調法を組み合わせで行った[4]。用いた近接場プローブの開口は100 nmであり、CD信号の局所分布のイメージングではそれと

同程度の空間分解能を得ることができる。CD 信号の値は、左・右円偏光に対する吸光度の差  $\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$  と定義され、値が正の場合には左円偏光に対する消光が優勢となる。

**[結果と考察]** ナノ構造が文字“S”と見える試料基板表面側から励起光を入射した場合、ナノ構造配列の巨視的なCDスペクトル(図1(a))は、500~900 nmの領域にわたり正の値を示した。このCD活性と微視的な構造との相関を調べるため、CDスペクトルがピークを示した波長付近(785 nm)での局所CD分布の観察を行った(図1(b))。その結果、ナノ構造単体の内部では単一の掌性のCD信号が発現するのではなく、正負のCD信号が混在して分布していた。また、このナノ構造単体上の局所的なCD信号は、大きなところでは巨視的に観測されたCD信号のおよそ100倍程度にもなった。この“S”字型ナノ構造のカーブに沿って得たラインプロファイルの値を積分して、“S”字構造全体の局所CD値の平均を見積もったところ、 $+5.8 \times 10^{-3}$  となり、巨視的なCD測定値と同符号でかつ近い値が得られた。

このことは、キラルな金属ナノ構造は局所的には大きなCD信号を示すが、各位置における光学活性の掌性(符号)が異なるため、巨視的にはそれらが平均化され打ち消し合い、巨視的に得られるCDの値は局所的な値の1%程度になったと考えられる。

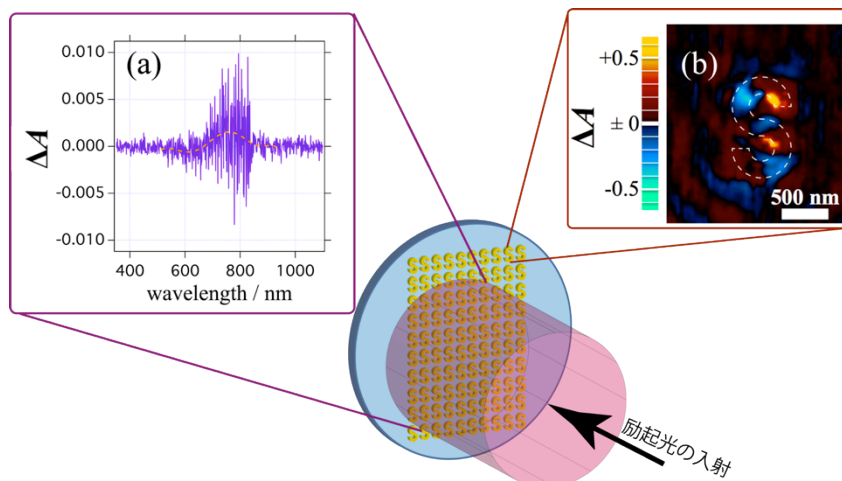


図1 キラルなナノ構造“S”の(a) CDスペクトルと(b)局所CD分布(785 nm 励起)

#### 参考文献

- 1 H. Okamoto & K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2230-2241 (2013).
- 2 V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sibilia & T. Verbiest, *Adv. Mater.* **25**, 2517 (2013).
- 3 E. Hendry, T. Carpy, J. Johnston, M. Popland, R. V. Mikhaylovskiy, A. J. Laphorn, S. M. Kelly, L. D. Barron, N. Gadegaard & M. Kadodwala, *Nat. Nano.* **5**, 783 (2010).
- 4 T. Narushima & H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013).