

金属ナノ構造体のキラリティ獲得に伴う
ナノスケール局所光学活性の変化

(分子研*, 総研大**) ○成島哲也^{*,**}, 橋谷田俊^{*,**}, 岡本裕巳^{*,**}

Changes in local optical activity
induced by increasing chirality of metallic nanostructures
(Inst. Mol. Sci. *, The Graduate Univ. for Advanced Studies **)

○Tetsuya Narushima^{*,**}, Shun Hashiyada^{*,**}, Hiromi Okamoto^{*,**}

【序】 金属ナノ構造体は、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ナノ構造体の形状や内在する空隙の大きさなどの構造因子に強く依存する[1]。近年、ナノ構造体がキラルな形状を有した場合に、光学活性が発現することが報告されている[2]。我々は、構造のキラリティによって光学活性が発現する機構を解明するため、近接場光を用いた顕微手法により、ナノ構造体内部の局所的な円二色性(CD)の空間分布を可視化し、ナノ構造体の形状やサイズと光学活性の関連を調べている[3]。今回は、複数のアキラルな原子・官能基の会合によりキラルな分子を形成するように、二つのアキラルな“C”型ナノ構造体を2次元平面内で接近させてキラルな“S”型ナノ構造体を形成し、系がキラリティを獲得するに伴い変化する局所的なCD分布を調べた結果について報告する[4]。個々には光学活性を発現しないアキラルなナノ構造体が、接近し会合することによって光学活性を発現する過程を観察することにより、光学活性発現のプロセスに関するキラルな電磁気学的相互作用についての知見が期待される。

【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“C”型と“S”型の形状を有する二種類の2次元金ナノ構造体を用いた。C型構造は円環(リング)の4分の3の形状に相当し、実際に作製したC型ナノ構造体の外径、内径、金膜の厚みはそれぞれ、750 nm, 375 nm, 35 nmであった。このアキラルなC型ナノ構造体二つの端点同士を接近させ接続することにより、キラルな構造であるS型ナノ構造体を構築した。本報告では、これらのナノ構造体が示すCDについて、通常のCD分散計を用いた巨視的な測定とナノ構造体内部の局所的なCD分布の観察により検討を行った。局所的なCD分布の観察では、二つのC型ナノ構造体の端点間の距離(d)を段階的に減少させることによりアキラルからキラルに形状を遷移させ、それに伴い光学活性が発現する過程を追跡した。CD信号の値には、左・右円偏光に対する吸光度の差 $\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$ と定義したものをを用いた。

【結果と考察】 図1にC型，S型そしてSの鏡文字型ナノ構造体の巨視的なCDスペクトルを示す。アキラルなC型ナノ構造体では顕著な大きさのCD信号が確認されなかったが，キラルなSとその鏡文字型ナノ構造体では700 nm以長の波長域で互いに $\Delta A=0$ に対して対称な（反転した）CD信号が現れた。この巨視的な光学活性の起源を明らかにするため，ナノ構造体内部の局所的なCD分布を観察した結果を図2に示す。単体のC型ナノ構造体では，文字Cの書き始めの点と終点において，それぞれ正と負のCDが観察された（図2(a)）。すなわち，正と負のCD信号がナノ構造の対称軸に対して反対称に分布していた。このC型ナノ構造体二つの始点同士を接近させてSの鏡文字型ナノ構造体を段階的に形成したところ（図2(b-f)），二つのC型ナノ構造体が近接する領域において正のCD信号が増強した。この局所CD信号はC型構造体の端点間が物理的に接続していない比較的遠方($d \geq 350$ nm)より単調に増加することが分かった。このことは，CD信号の増大が，金属内の伝導電子が二つのC型構造間を行き来することで生じるのではなく，二つのC型構造の間の遠隔的な電磁相互作用に起因していることを示唆する。

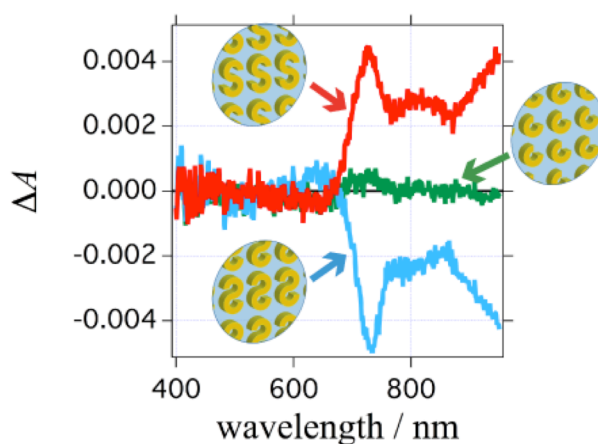


図1 C型とS型ナノ構造体のCDスペクトル
Reprinted with permission from [4]. Copyright 2014 American Chemical Society.

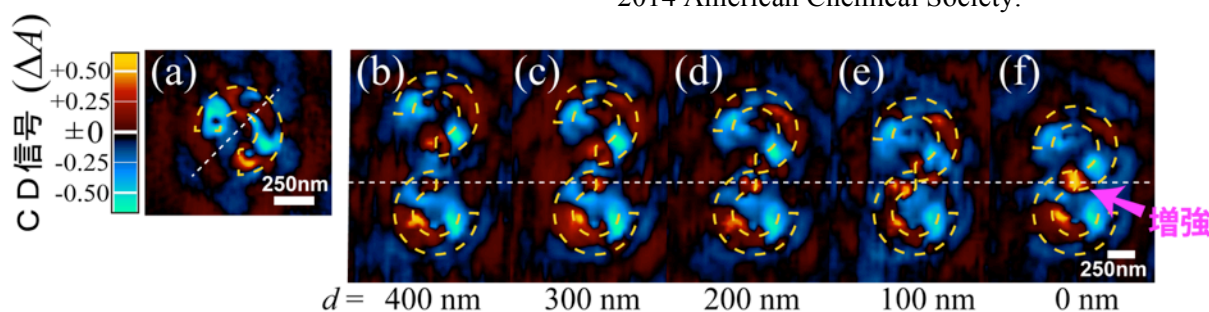
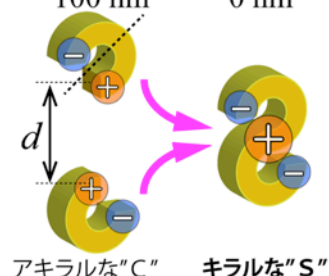


図2 (a)アキラルなC型ナノ構造体単体と(b-f)その会合によるキラルなS型ナノ構造体の形成過程における局所CD分布の変化。励起波長は785 nm。

Reprinted with permission from [4]. Copyright 2014 American Chemical Society.



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 T. Narushima & H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013), *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013), 成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, *表面科学*, **35**, 312 (2014).
- 4 T. Narushima, S. Hashiyada & H. Okamoto, *ACS Photonics*, accepted (DOI: 10.1021/ph500171t).