

2P027

アキラルな2次元金ナノ構造体における局所光学活性

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

Local Optical Activity in Achiral Two-Dimensional Gold Nanostructures (The Graduate Univ. for Advanced Studies*, Inst. Mol. Sci.**)

○Shun Hashiyada**, Tetsuya Narushima**, Hiromi Okamoto**

【序】 自然界に存在する分子の多くはキラリティを持つが、それは左・右円偏光に対する光吸収の差として定義される円二色性 (CD) により評価できる。CD 活性の発現には分子構造のキラリティが必須であると考えられている。この CD 活性の選択則は、分子だけでなく2次元金属ナノ構造の巨視的な CD 活性においても成り立つ、即ちキラルな構造は CD 活性を示すが、アキラルな(キラルでない)構造は示さない[1]。

キラルな金属ナノ構造は、キラルなプラズモンが励起されることにより興味深い現象を示す。即ち、ナノ構造自体が巨視的に大きな CD 活性を示す[1]だけでなく、共存する分子のキラリティの検出感度を何桁も向上させる[2]。一方、巨視的には CD 活性がゼロになるアキラルなナノ構造でも、局所的にはキラルなプラズモン場が発生することが理論計算に基づき示唆されている[3]。従って、アキラルなナノ構造でも局所的には CD 活性を示す可能性がある。そこで本研究では、近接場光学顕微鏡を用いた CD イメージング手法[4]により、対称性の高いアキラルな金ナノ構造体における局所 CD 活性の実測を試みた。

【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、長方形の2次元金ナノ構造 ($310 \times 170 \times 50 \text{ nm}^3$) を用いた。ナノスケールでの局所 CD 信号の空間分布の測定は、近接場光学顕微鏡 (SNOM) 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]。近接場像の空間分解能は、用いた近接場

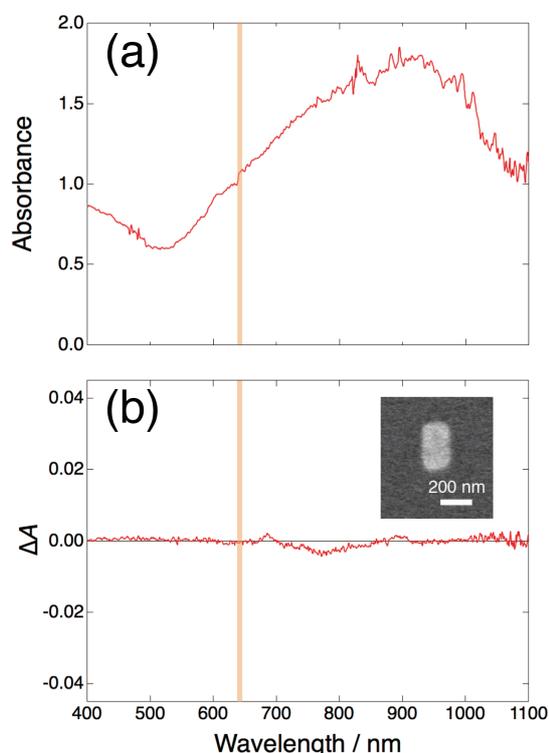


図1 金ナノ長方形の巨視的な消光 (a) および CD (b) スペクトル。挿入図は長方形試料の電子顕微鏡像。垂直な線は近接場測定で用いた励起光の波長 (633 nm) を示している。

プローブの開口（約 100 nm）と同程度になる。CD 信号は、左・右円偏光に対する吸光度の差 $\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$ で定義され、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】 図 1 に巨視的な光学測定により得られた金ナノ長方形の消光(図 1(a)) および CD (図 1(b)) スペクトルを示す。消光スペクトルでは、プラズモン共鳴に起因するブロードなピークが約 900 nm を中心として観測された。一方、CD スペクトルでは、測定した全波長域において有意な CD は観測されず、アキラルな形状から予想される通り、系全体としては CD 不活性であることが確認された。

図 2 に SNOM により取得した近接場消光像 (図 2(a)) と近接場 CD 像 (図 2(b)) を示す。励起光の波長には、プラズモン励起が可能でかつ巨視的な CD 信号がほぼゼロとなる 633 nm を選んだ (図 1)。近接場消光像では、長方形の 4 つの角周辺において強い消光が観測された。この局所的な消光はプラズモンが励起されたことを示している。また、同時に取得した近接場 CD 像では、4 つの角周辺において CD 信号の極値が観測された。また、正・負の CD 信号が長方形内部に混在し、その分布は中心に対して対称的になっていた。この中心対称性により構造全体の CD の総和が正・負で打ち消し合い近似的にゼロ、即ち巨視的に CD が現れないと考えられる。また、観測された局所 CD 信号の大きさは、典型的なキラル分子の CD よりも 2 桁程度大きい。従って、金ナノ長方形において、巨視的には CD 活性を示さないのにもかかわらず、局所的には大きな CD 活性があることが明確に示された。つまり、アキラルなナノ構造においても局所的には CD 活性であることを実験的に示すことに成功した。当日は、電磁気学シミュレーションによる左・右円偏光に対するナノ構造近傍の光電場の空間分布の計算結果を合わせてアキラルなナノ構造の局所 CD 活性についてより詳細な議論をする。

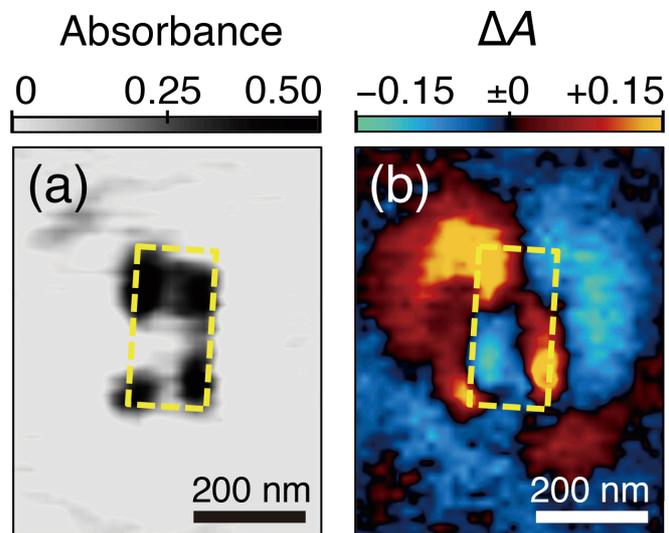


図 2 金ナノ長方形の消光 (a) と CD (b) の近接場光学像。観測した光の波長は 633 nm。点線はナノ構造の位置を示している。

参考文献

- 1 M. Kuwata-Gonokami *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 227401 (2005).
- 2 E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **25**, 783 (2010).
- 3 M. Schäferling, X. Yin, and H. Giessen, *Opt. Express*, **20**, 26326 (2012).
- 4 T. Narushima and 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).