

近接場光照射による 新たな光学活性ナノイメージング手法の開発

(総研大¹, 分子研², JST さきがけ³)

○橋谷田俊^{1,2}, 成島哲也^{1,2,3}, 岡本裕巳^{1,2}

Development of a new method of nano-imaging of optical activity with near-field illumination

(The Graduate Univ. for Advanced Studies¹, Inst. Mol. Sci.², JST-PRESTO³)

○Shun Hashiyada^{1,2}, Tetsuya Narushima^{1,2,3}, Hiromi Okamoto^{1,2}

【序】 キラルな金ナノ構造体は、光照射によりキラルなプラズモンが励起されるため、特異な光学特性を示す。具体的には、ナノ構造体が巨視的に大きな光学活性（円二色性（CD）や旋光性）を示す[1]だけでなく、その近傍にキラル分子と効率良く相互作用する強くねじれた光を発生させる[2]。これらは負の屈折率物質の作成[3]や生体分子の高感度検出[2]などに応用できるため、キラルなナノ構造体は広い分野にわたり注目を集めている。これまで我々は、構造のキラリティによって発現する局所的な光学活性の構造とその発現機構の解明を目的として、CD計測系の検出部分に近接場光学顕微鏡（SNOM）を用いることでナノ空間のCD信号を検出できる近接場CD分光法（図1(a))を開発し、ナノ構造の形状やサイズと局所CDの相関関係を実験的に明らかにしてきた[4]。これにより巨視的にCD不活性な長方形ナノ構造体において局所CD活性が観測されるなど、ユニークな結果が得られている。

本研究では、局所CDの発現に寄与するプラズモンモードに関してさらなる情報を得るため、SNOMにより直線偏光した近接場光をナノ構造体に照射し、その透過光を左・右円偏光成分に分離し検出する新たな光学活性評価手法（図1(b))の開発を試みた。これにより、プラズモンモード励起に伴うCDの発現機構の解析が進み、強くねじれた光を選択的に発生させるための基盤構築が可能になると期待される。

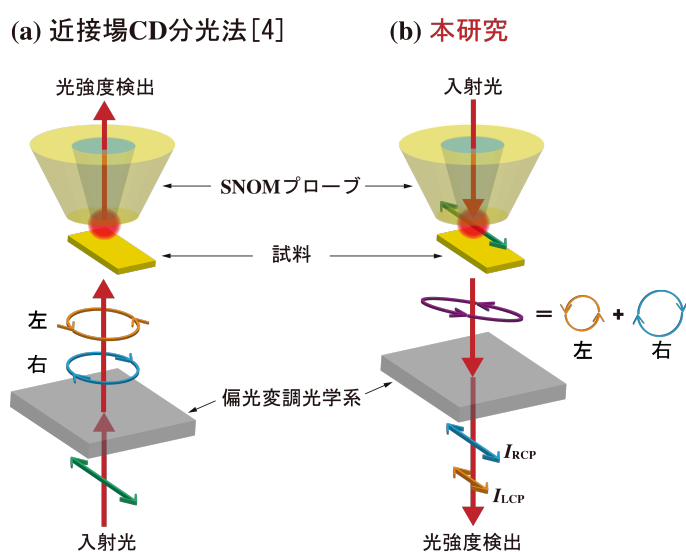


図1 近接場CD分光法(a)と本研究で開発したキラル分光法(b)の概念図。

【実験】 今回開発した円偏光分離による光学活性ナノイメージング装置の概略図を図 1 (b)に示す。直線偏光した近接場光の発生には、開口約 100 nm の SNOM プローブを用いた。SNOM プローブの開口形状の歪み等によってしばしば偏光状態が乱されるため、プローブへの光の入射前に偏光状態を予め直線偏光子および $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板により補償し、プローブ先端でなるべく純粋な直線偏光が得られるよう調整した。試料を透過した光は、光弾性変調器と直線偏光子で構成される光学系を用いて左・右円偏光成分に分離し、各成分の光強度 (I_{LCP} , I_{RCP}) を光電子増倍管で検出した。検出した信号における左・右円偏光成分の非対称性を $g = 2(I_{LCP} - I_{RCP}) / (I_{LCP} + I_{RCP})$ で定義すると、透過光が完全な直線偏光の場合は $g = 0$ 、左円偏光が優勢な場合には $g > 0$ となる。

本装置の有効性を示すため、プラズモンモードに関する知見が豊富な金ナノロッドの円偏光非対称性の局所分布測定を試みた。金ナノロッド試料は電子線描画法を用いてガラス基板上に作製し、その長さと同幅はそれぞれ 760, 65 nm であった (図 2 (a))。また、金膜の厚さは 60 nm とした。

【結果】 開発した装置を用いて測定した金ナノロッドの局所的な円偏光非対称性の空間分布を図 2 (b)に示す。金ナノロッドの内部では、正・負の円偏光非対称性信号が混在し、その分布はロッドの中心に対して対称的になっていた。この測定において、励起光の波長は 785 nm を

用いたが、この波長は金ナノロッドにおける 2 つの縦モードプラズモン共鳴バンドの間に位置する (図 2 (c))。そのため、金ナノロッドの示す対称的な局所円偏光非対称性分布の発現には、2 つ以上の縦モードプラズモンが関与している可能性がある。当日は、近接場透過スペクトルとプラズモンモードの対応関係も含めて、金ナノロッドの局所円偏光非対称性についてより詳細な議論をする。

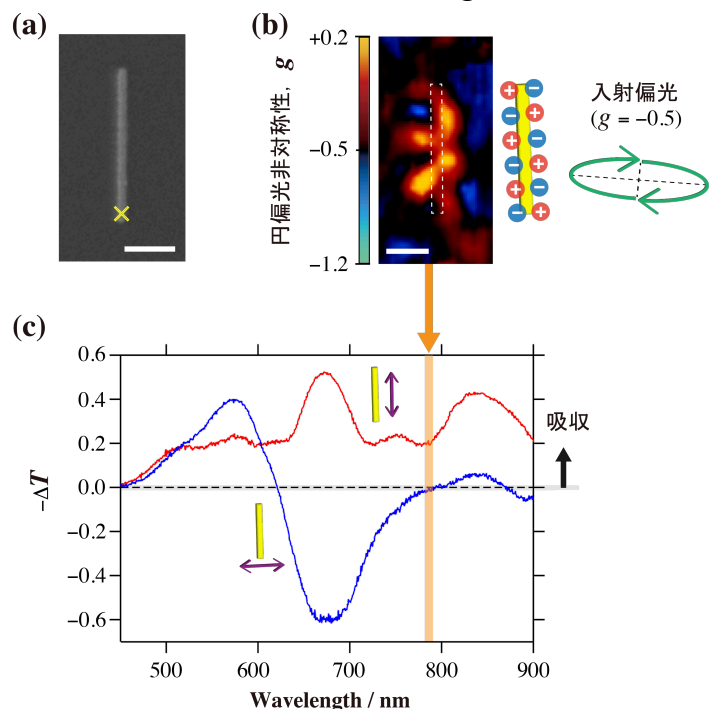


図 2 (a) 金ナノロッドの電子顕微鏡像。スケールバーは 250 nm。(b) 金ナノロッドの局所円偏光非対称性像 (励起波長: 785 nm)。(c) (a)の×の位置で取得した近接場透過スペクトル。両矢印は検出した光の偏光方向を示している。

1 M. Kuwata-Gonokami *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 227401 (2005).

2 E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 783 (2010).

3 J. B. Pendry, *Science*, **306**, 1353 (2004); S. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 023901 (2009).

4 T. Narushima *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013); *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013); *表面科学*, **35**, 312 (2014); *ACS Photonics*, **1**, 732 (2014); S. Hashiyada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22229 (2014); H. Okamoto *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6192 (2015).