3B02

近接場非線形 CD イメージングによる金ナノロッドにおける局所光学活性の観測 (分子研⁻¹, 総研大²) ○西山 嘉男⁻¹, 成島 哲也^{-1,2}, 岡本 裕巳^{-1,2}

Local optical activity of gold nanorods by near-field nonlinear CD imaging (Institute for Molecular Science¹, The Graduate Univ. for Advanced Studies²) ^OYoshio Nishiyama¹, Tetsuya Narushima^{1,2}, Hiromi Okamoto^{1,2}

[序] 貴金属ナノ構造はプラズモン励起が関与することによって、近傍のナノスケールの空間に 光を閉じ込め、局所的に増強した光電場を発生させる。一方、近年ではこの局所的な光電場が円 二色性(CD)のようなキラル光学的な性質からも注目を集めている。プラズモン励起によって強 くねじれた光電場が局所的に発生しうることが理論的に指摘されているだけでなく[1]、プラズモ ン共鳴を利用することで分子のキラル光学測定においても検出感度が向上したという実験的報告 もなされている[2]。

そのようなプラズモンのキラル光学的な特性を理解し、さらに活用する上では、金属ナノ構造 における局所的な光学活性を特徴づけることは重要であり、その基盤となるナノ計測手法の確立 も不可欠である。これまで、我々の研究グループでは近接場光学顕微鏡(SNOM)と CD 測定を 組み合わせたナノ CD イメージング測定を実現し、金ナノ構造における局所的な光学活性の特徴 を明らかにしてきた[3,4]。一方、非線形光学信号を検出する近接場イメージング測定(=近接場 二光子励起イメージング測定)はプラズモン共鳴の空間構造を可視化する上で強力な手法となっ ており[5]、新たなナノ CD イメージング測定法への展開が可能である。本研究では、金の二光子 誘起発光(TPI-PL)の検出による近接場非線形 CD イメージング測定を金ナノロッドに適用し、 ロッドの縦プラズモン共鳴を励起した際の局所的な光学活性を観測した結果を報告する。

[実験]本研究で用いた近接場非線形 CD イメージング測定では、開口照射型の SNOM において 左もしくは右円偏光の近接場光パルスを交互に照射することで試料を局所的に励起し、その後に 生じる TPI-PL (500-650 nm)を検出する。そのために、励起光源として波長可変チタンサファ イアレーザー(波長 680-1080 nm, スペクトル幅<5 nm)の狭帯域フェムト秒パルスを用い、SNOM 直前に置かれた半波長板および 1/4 波長板により照射パルスの偏光を制御した。また、実験試料 として長さの異なる 2 つの金ナノロッド a, b を電子線描画法により作成した。サイズはロッド a: 長さ 120 nm, 幅 60 nm, 厚さ 20 nm, ロッド b:長さ 240 nm, 幅 70 nm, 厚さ 20 nm であった。

[結果・考察] 長さの短い金ナノロッ ド a は波長 820 nm 近傍に双極子プラ ズモン共鳴を示し、その空間構造はロ ッドの長軸方向に沿った直線偏光パル スで共鳴励起した際の二光子励起像で 確認される(図1(a))。励起パルスの偏 光特性を変化させた二光子励起像を得



図1 金ナノロッド a における近接場二光子励起像。励起 波長は 820nm。 偏光はそれぞれ(a) ロッドの長軸に沿っ た直線偏光、 (b) 45° 偏光、 (c) 左円偏光、 (d) 右円偏 光。点線はロッドの概形。スケールバーは 100 nm。

たところ、直線偏光時には偏光方向を回転させてもその空間的な特徴が変化しなかった。一方、円偏光照射時にはロッドの軸に対しパターンが傾き、左右円偏光でその傾きは逆であった。(図1(b-d))。 また、ロッドbにおいて二次のプラズモン共鳴を励起したときの二光子励起像においても、同様に円偏光時にはパターンの傾きが観測された(図2)。試料上の各点における左右円偏光照射時のTPI-PL



図 2 金ナノロッド b における近接場二光子励起像。 励起波長は 840nm。偏光はそれぞれ(a) ロッドの長軸 に沿った直線偏光、(b) 左円偏光、(c) 右円偏光。 点線はロッドの概形。スケールバーは 100 nm。

強度の差から非対称性因子gを以下で定義される式(1)で得ることによって、近接場非線形 CD 像を得た(*I*_{LCP}および*I*_{RCP}はそれぞれ左円偏光、右円偏光パルス照射時の TPI-PL 強度)。

$$g = 2\frac{I_{LCP} - I_{RCP}}{I_{LCP} + I_{RCP}}$$
(1)

その結果、得られた非線形 CD 像はロッド a, b において 二光子励起像における発光強度の極大点近傍で、極大点 を中心としたほぼ点対称な分布を示した(図3)。電磁気 学シミュレーションに基づいて評価した金ナノロッド 近傍の局所的な光電場のキラル特性は同様の空間分布 を示しており、観測された CD 像が長方形の縦プラズモ ンモードのキラルな特性に由来することを示している。

以上の結果より、本研究で実施した近接場非線形 CD イメージングが金属ナノ構造の局所的な光学活性を特 徴づける上で有効な手法となることが実証された。



図3(a) 金ナノロッドaおよび(b) 金ナ ノロッド b における近接場非線形 CD 像。点線はロッドの概形。スケールバ ーは100 nm。

- [1] M. Schäferling, D. Dregely, M. Hentschel, H. Giessen, Phys. Rev. X, 2, 031010 (2012).
- [2] E. Hendry et al. Nat. Nanotechnol., 5, 783 (2010).
- [3] T. Narushima, H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013).
- [4] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, J. Phys. Chem. C, 118, 22229–22233, (2014)
- [5] H. Okamoto, K. Imura, J. Phys. Chem. Lett, 4, 2230-2241 (2013).