

## 金ナノ長方形のプラズモン共鳴励起に伴う 局所光学活性の偏光解析

(総研大<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>)

○橋谷田俊<sup>1,2</sup>, 成島哲也<sup>1,2,3</sup>, 岡本裕巳<sup>1,2</sup>

### Polarization analysis of local optical activity with excitation of plasmon resonances in gold nano-rectangles

(The Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>1</sup>, Inst. Mol. Sci.<sup>2</sup>, JST-PRESTO<sup>3</sup>)

○Shun Hashiyada<sup>1,2</sup>, Tetsuya Narushima<sup>1,2,3</sup>, Hiromi Okamoto<sup>1,2</sup>

【序】 S字型や卍型のような2次元でキラルな幾何構造を有する金属ナノ構造体は、プラズモン共鳴励起に伴い、ナノ空間に局在した強くねじれた光電場（キラルなプラズモン場）を発生する。このキラルなプラズモン場は、自由空間を伝搬する円偏光よりも効率良くキラル分子と相互作用するため、極微量分子のキラル光化学分析に応用できると期待されている[1]。これまで我々は、ナノ構造体が発生するプラズモン場のキラル光学特性（ねじれの大きさ、向き）を解明するため、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できる近接場CD分光法を開発し、それを様々な形状の金ナノ構造体に適用してきた[2]。その結果、巨視的にはCDがゼロになるアキラルな（キラルでない）長方形金ナノ構造体においても強い局所CDの存在が明らかとなり、これはアキラルなナノ構造体においてもキラルなプラズモン場が発生することを強く示唆する。

最近我々は、試料を局所励起する近接場光の偏光状態を制御し、かつ透過光の偏光状態を解析することで、試料周辺の光子場の偏光状態を可視化する近接場偏光解析（NF-P）法を開発した（図1）[3]。本研究では、NF-P法により、アキラルな金ナノ長方形をその長軸方向に沿って直線偏光した近接場光で局所励起した時に発生するキラルなプラズモン場の可視化を試みた。また、局所CDさえもゼロになる金ナノディスクを異なる方位角の直線偏光近接場で局所励起し、ディスクが発生するキラルなプラズモン場の空間構造の制御を試みた。

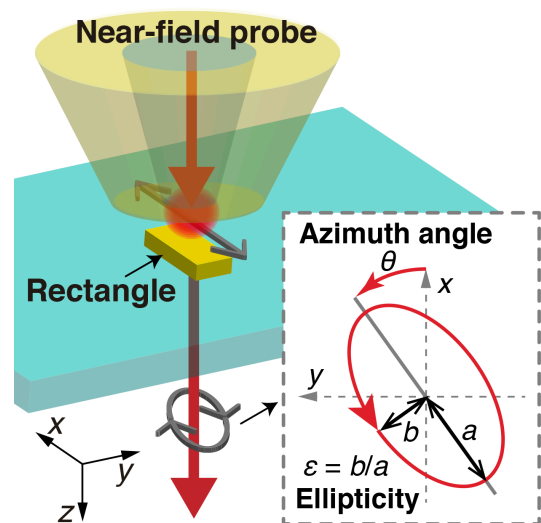


図1 近接場偏光解析（NF-P）法の光学配置の概略図と偏光状態の定義。

【実験】 試料には、電子線描画法によりガラス基板に作製した、金ナノ長方形 ( $145 \text{ nm}^l \times 65 \text{ nm}^w \times 55 \text{ nm}^t$ ) と金ナノディスク ( $100 \text{ nm}^d \times 20 \text{ nm}^t$ ) を用いた。光の偏光状態は、光弾性変調器による円偏光変調法を用いて解析し、楕円率  $\varepsilon$  と楕円方位角  $\theta$  で表現した。ここで、楕円率・楕円方位角ともに反時計回りを正と定義した (図 1)。直線偏光した近接場光の発生には、開口約  $100 \text{ nm}$  の近接場プローブを用いた。近接場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、プローブ先端で純粋な直線偏光 ( $\varepsilon = 0$  かつ  $\theta = 0^\circ$ ) が得られるよう調整した。

【結果】 金ナノ長方形、ディスクの中心付近で取得した近接場消光スペクトルにおいて、それぞれ波長  $790 \text{ nm}$ ,  $730 \text{ nm}$  付近にプラズモン共鳴に起因するピークが観測された。そこで、波長  $800 \text{ nm}$  の直線偏光 ( $\varepsilon \approx 0$ ,  $\theta \approx 0^\circ$ ) により金ナノ長方形の縦モードプラズモンを励起したところ、長方形の角周辺において大きな楕円率 ( $\varepsilon \approx \pm 0.3$ ) と楕円方位角 ( $\theta \approx \pm 10^\circ$ ) を持つキラルな楕円偏光が観測された (図 2 (a))。また、波長  $700 \text{ nm}$  の直線偏光 ( $\varepsilon \approx 0$ ,  $\theta \approx 0^\circ$ ) により金ナノディスクの双極子モードプラズモンを励起したところ、長方形で得られた楕円率分布とよく似た分布が得られた (図 2 (b))。さらに、入射直線偏光の方位角を  $\theta \approx +40^\circ$  に変えると、方位角の回転に伴って楕円率分布も回転するという状況が観測された。このことは、局所 CD が 0 となるナノディスクにキラリティのない光である直線偏光を

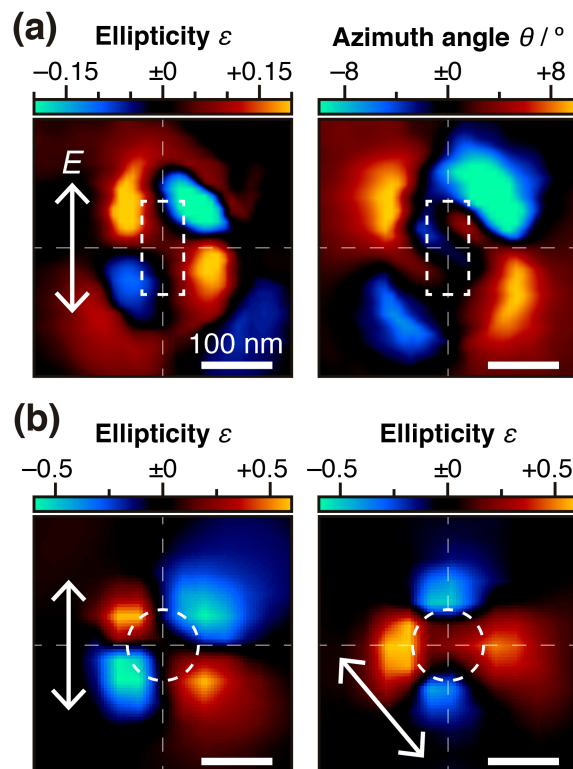


図 2 (a) 直線偏光励起した金ナノ長方形周辺の光子場の楕円率と楕円方位角の空間分布。(b) 異なる方位角の直線偏光を用いて励起した金ナノディスク周辺の光子場の楕円率の空間分布。両矢印は励起光の偏光方向を示している。

入射しても、プラズモンの共鳴励起によって局所的に円偏光電場が発生することを示している。当日は、電磁気学シミュレーションによる計算結果等を合せて、アキラルなナノ構造体におけるキラルなプラズモン場の発現メカニズムについて議論する。

- 1 E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 783 (2010); R. Tullius *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8380 (2015); C. Jack *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 10940 (2016).
- 2 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); *Chirality*, **28**, 540 (2016); S. Hashiyada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22229 (2014); H. Okamoto *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6192 (2015).
- 3 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, 「近接場光照射による新しい光学活性ナノイメージング法の開発」, 第 9 回分子科学討論会, 1P068 (2015).