

ナノ空間のキラル電磁場制御と高感度分子キラ  
リティ検出

橋谷田 俊

博士（理学）

総合研究大学院大学

物理科学研究科

構造分子科学専攻

平成28（2016）年度



博士論文

ナノ空間のキラル電磁場制御と  
高感度分子キラリティ検出

総合研究大学院大学

物理科学研究科 構造分子科学専攻

橋谷田 俊



# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b> .....	<b>1</b>
1.1.	研究背景 .....	1
1.1.1.	ナノ物質のキラリティの分光法 .....	1
1.1.2.	プラズモンとキラル分光法 .....	3
1.2.	解決すべき問題 .....	4
1.2.1.	ナノ物質の光学特性の局所計測の問題 .....	4
1.2.2.	プラズモン場の掌性制御の問題 .....	4
1.3.	解決方策 .....	5
1.3.1.	走査型近接場光学顕微鏡の利用 .....	5
1.3.2.	キラリティの無いナノ物質のプラズモン場の利用 .....	5
1.4.	本研究の目的と方法 .....	6
1.5.	本論文の構成 .....	6
<b>第2章</b>	<b>光学活性理論</b> .....	<b>9</b>
2.1	光学活性とは .....	9
2.2	キラル物質による光学活性の発現メカニズム .....	10
2.2.1	螺旋分子モデル .....	10
2.2.2	Born-Kuhn 分子モデル .....	11
2.3	円二色性と光のキラリティ .....	15
2.4	三次元キラリティと二次元キラリティ .....	17
<b>第3章</b>	<b>実験・計算原理</b> .....	<b>21</b>
3.1	走査型近接場光学顕微鏡 .....	21
3.1.1	光の回折限界を超えた空間分解能の実現 .....	22
3.1.2	走査型近接場光学顕微鏡を用いたナノイメージングの原理 .....	24
3.2	偏光変調法を用いた円二色性測定と偏光解析 .....	26
3.2.1	光弾性変調器 .....	26
3.2.2	円二色性信号の測定方法 .....	27
3.2.3	光の偏光状態の測定方法 .....	29
3.3	電子線リソグラフィ/リフトオフ法 .....	31
3.4	電磁場解析手法 .....	32

3.4.1	FDTD 法 .....	32
3.4.2	RCWA 法 .....	33
<b>第 4 章</b>	<b>アキララなナノ物質における局所円二色性 .....</b>	<b>35</b>
4.1	円二色性の選択則 .....	35
4.2	試料構造 .....	36
4.3	巨視的な消光と円二色性 .....	36
4.4	局所的な消光と円二色性 .....	38
4.5	局所的な円二色性の発現メカニズム .....	41
4.5.1	定性的な説明 .....	41
4.5.2	FDTD 法による電磁場分布の解析 .....	43
<b>第 5 章</b>	<b>アキララなナノ物質周辺におけるキララ光電場の発生 .....</b>	<b>45</b>
5.1	円二色性の発現とキララ光電場の発生 .....	45
5.2	実験方法 .....	45
5.2.1	局所的な消光スペクトル測定 .....	46
5.2.2	偏光解析ナノイメージング測定 .....	47
5.3	金ナノ長方形周辺の光電場の偏光解析 .....	47
5.3.1	試料構造 .....	47
5.3.2	プラズモン特性 .....	47
5.3.3	偏光解析結果 .....	49
5.4	キララ光電場の発生メカニズム解明 .....	50
5.4.1	計算モデル .....	50
5.4.2	計算結果 .....	52
5.5	金ナノディスク周辺の光電場の偏光解析 .....	52
5.5.1	試料構造 .....	53
5.5.2	プラズモン特性 .....	54
5.5.3	偏光解析結果 .....	55
<b>第 6 章</b>	<b>周期構造を持つアキララなナノ物質による</b>	
	<b>光電場の掌性制御と分子キラリティの高感度検出 .....</b>	<b>57</b>
6.1	プラズモニックキララ分光法 .....	57
6.2	アキララなナノ物質による光電場の掌性制御 .....	58
6.3	試料構造 .....	59
6.3.1	キララ光電場の発生源：金ナノ長方形格子構造 .....	59

6.3.2	分子キラリティ検出対象：Cowpea Mosaic Virus (CpMV) .....	60
6.4	屈折率センサー性能の評価.....	60
6.5	超分子のキラリティの高感度検出.....	62
6.6	分子キラリティ検出感度に関する考察 .....	65
<b>第7章</b>	<b>まとめと社会的意義 .....</b>	<b>69</b>
<b>付録A</b>	<b>キラル媒質中における波動方程式の導出.....</b>	<b>71</b>
<b>付録B</b>	<b>偏光変調法における検出信号の導出 .....</b>	<b>73</b>
B.1	等方性キラル媒質 .....	73
B.2	異方性キラル媒質 .....	74
B.3	偏光子として働く近接場プローブの効果 .....	74
B.4	楕円率・楕円方位角信号の導出 .....	75
<b>参考文献</b> .....		<b>77</b>
<b>研究発表等のリスト</b> .....		<b>81</b>
<b>謝辞</b> .....		<b>85</b>







# 第1章

## 序論

本章では、まず研究背景について述べる。即ち、これまで行われてきたナノ物質のキラリティの分光法の研究およびプラズモンの利用によるキラル分光法の高感度化の研究について概説する。次に解決すべき問題を指摘し、その解決方策を提案する。続いて本研究の目的と方法を述べ、最後に本論文の構成を述べる。

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 ナノ物質のキラリティの分光法

対象物の鏡像体が自身と重ならない構造を持つ場合、その物体はキラル(chiral)であるという(図 1.1)。キラルな物体には左と右の二つの形が存在する。一方で、左も右も無い物体はアキラル(achiral)であるという。自然界には素粒子の内部構造から宇宙の構造に至るまで様々なキラリティがあるが、ナノ物質(例えば分子)でもキラリティは重要な物質の特性であることは周知である。生体を構成する分子のほとんどがキラルであり、これが生命機能の発現と密接に関係している。光にも左向き・右向きにねじれた光があり、これを円偏光と言う。円偏光



図 1.1: キラリティの定義。対象物(左手)と鏡像体(右手)は重ならない。

を用いると物質のキラリティ（左 or 右）の情報が得られるが、そこで一般に用いられる方法が円二色性（CD: Circular Dichroism）分光法である。CD とはキラル物質が左・右円偏光に対して異なる光吸収を示す性質のことである。しかし、CD 分光法はキラル物質の検出感度が極めて低い。この一つの大きな要因は、光の波長に比べてキラル物質のサイズが通常数百分の一程度と極めて小さく、円偏光電場のねじれを物質が感じるできないためだと考えられている（図 1.2）。そのため、従来の CD 分光法を用いて、キラル物質を十分な感度で検出するためには、相当量（ $\geq \mu\text{g}$ ）のキラル物質が必要となる[1][2]。

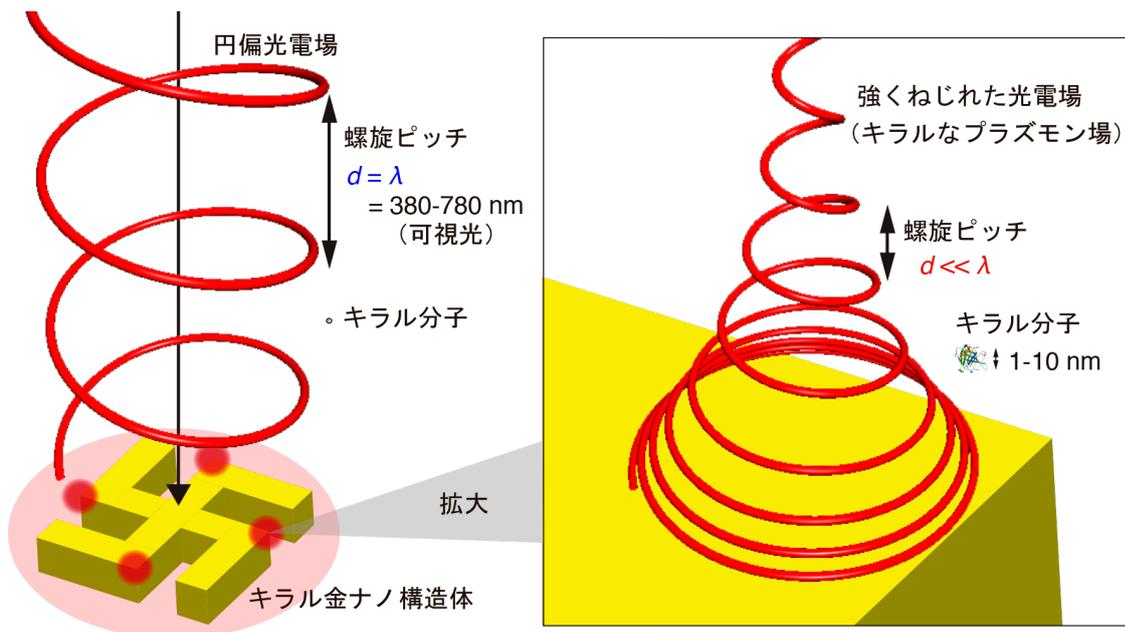


図 1.2: 円偏光とキラルなプラズモン場，キラル分子の空間スケールの違い。

これまで、キラル分光法を高感度化する試みが多くの研究者によって行われてきた。例えば、光共振器を用いて光と物質の相互作用の時間を稼ぐ方法[3]や光ヘテロダイナミクス干渉法[4][5][6]を用いることで、キラル物質の検出感度が 1-2 桁程度改善できる可能性が示されたが、光を精密に制御するための複雑な光学系が必要となる。基礎研究の現場では、特定の試料の光学特性について精密かつ幅広いスペクトル領域で定量することが求められるが、その場合、上記の手法は有効である。しかし一方で、医療等の生体計測（バイオセンシング）の現場では、様々な生体試料を精密かつ迅速・簡便に定量することが求められる[7]。高い感度と測定の簡便性を兼ね備えた新しいキラル分光法が開発できれば、それは基礎から医療まで様々な現場で有効な手法となることが期待できる。最近、金属ナノ構造体に励起されるプラズモンを利用することにより、非常に高感度かつ簡便なキラル物質検出手法が開発できる可能性がでてきた。

### 1.1.2 プラズモンとキラル分光法

プラズモンとは、金属中に多数存在する自由電子が集団的に振動している状態のことを言う。光でプラズモンを共鳴励起した場合、光はプラズモンと結合した状態で金属表面に局在し、そこでは光の波長が圧縮されるという特異な現象が起こる[8]。前者と後者の効果はそれぞれ光の群速度と位相速度がプラズモンとの相互作用により遅くなることに起因する。プラズモン共鳴時には金属表面で大きな分極が生じ、局所的に屈折率が増大することによって、光の群速度と位相速度が小さくなったと考えることができる。この局在光電場（プラズモン場）を用いることにより、光と物質の空間スケール・ミスマッチが改善できる可能性がある。実際にプラズモン場は、光と物質の相互作用効率を向上させる光化学反応場として機能することが実証されている（図 1.3）。具体的には、2008年に K. Ueno らは、微弱光照射により金ナノ構造の集合体のギャップ領域に発生したプラズモン場を用いた場合でも、分子の二光子吸収と二光子誘起光重合反応が誘起できることを示した[9]。これまで、分子の二光子応答は高強度なレーザー光を用いない限り誘起できないと考えられていた。

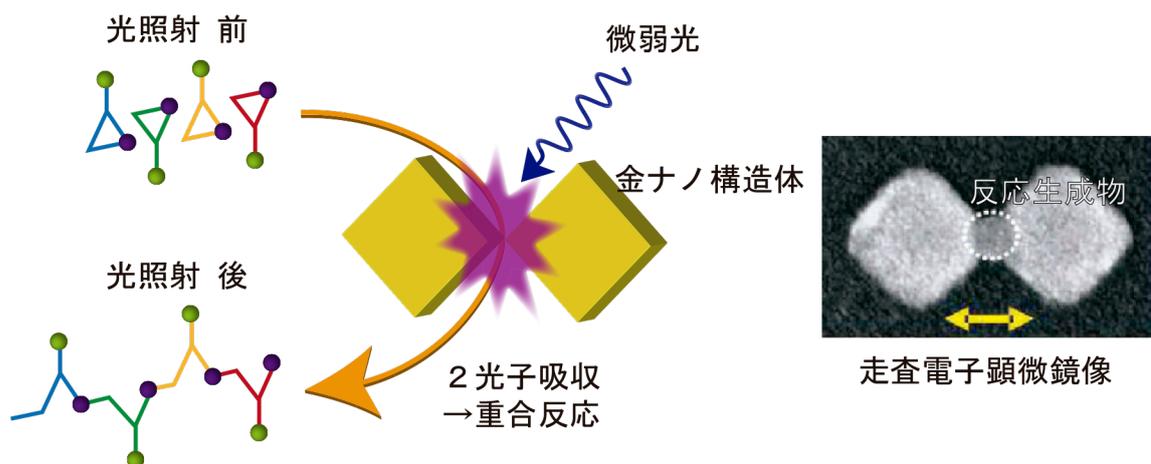


図 1.3: 高効率な光化学反応場として機能する金属ナノ構造体のプラズモン場。

ここで、本題のプラズモンを利用したキラル分光法の高感度化の話に戻す。2010年に E. Hendry と M. Kadodwala らは、二次元でキラルな金ナノ構造体を用いることで、プラズモン共鳴条件下では、タンパク質などの生体分子のキラリティを従来よりも六桁程度も高感度に検出 ( $\leq \text{pg}$ ) できることを実験的に示した[10]。この高感度化の鍵を握っているのは、ナノ構造近傍に発生すると理論的に予測されている強くねじれた光電場（キラルなプラズモン場）である（図 1.2）。キラルなプラズモン場は、その螺旋ピッチが自由空間を伝搬する円偏光よりも遥かに短くなるため、光と物質の空間スケール・ミスマッチが改善され、従って、キラル

物質と強く相互作用したと考えられる。

プラズモン場のキラルな光学特性を制御することができれば、高効率にキラル物質を検出・識別できるキラル分光分析場の創出が期待できる。さらにプラズモン場が高効率な光化学反応場として機能することを考慮すれば、キラルな光化学反応を高効率に誘起するキラル光化学反応場を創出できる可能性もある。

## 1.2 解決すべき問題

プラズモン場のキラル光学特性を理解し制御するためには二つの問題、即ちナノ物質の光学特性の局所計測の問題とプラズモン場の掌性 (handedness) 制御の問題を解決することが必要である。以下にその意味を述べる。

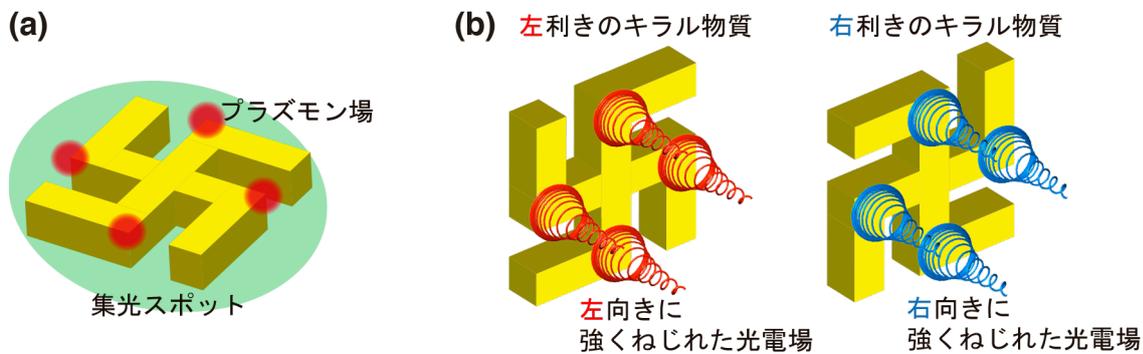


図 1.4: (a) レンズを用いる従来の光学顕微鏡の空間分解能 ( $\approx$  集光スポットサイズ, 緑色の部分) とプラズモン場 (赤色の部分) の空間スケール。(b) ナノ物質のキラル幾何構造デザインによるプラズモン場の掌性制御。

### 1.2.1 ナノ物質の光学特性の局所計測の問題

金属ナノ構造を光照射することにより発生するプラズモン場の空間スケールは、本質的に照射した光の波長 (可視光領域では 380-780 nm) よりも小さくなる。そのため、波長よりも小さい構造を見ることのできない従来の光学顕微鏡では、プラズモン場の光学特性を評価できない (図 1.4(a))。

### 1.2.2 プラズモン場の掌性制御の問題

これまでプラズモン場のキラル光学特性 (空間構造やねじれの大きさ, 向き) の研究は、主に電磁気学理論シミュレーションに依存していた。キラルな幾何構造の金属ナノ構造体は、キラルなプラズモン場の有効な発生源として考えられ、様々な形状のナノ構造について理論解析が進められてきた[11][12][13]。しかし、

従来の多くの研究では、ナノ構造のキラル幾何構造のデザイン（鏡像構造の設計と作製）によりプラズモン場のねじれの向き（掌性）を制御しており、ナノ構造作製後に場の掌性を自在に制御できない（図 1.4(b)）。プラズモン場の掌性のより自由な制御法があれば、より自由度の高いキラリティ検出法の開発につながる。

## 1.3 解決方策

前述した二つの問題に対する解決方策を述べる。

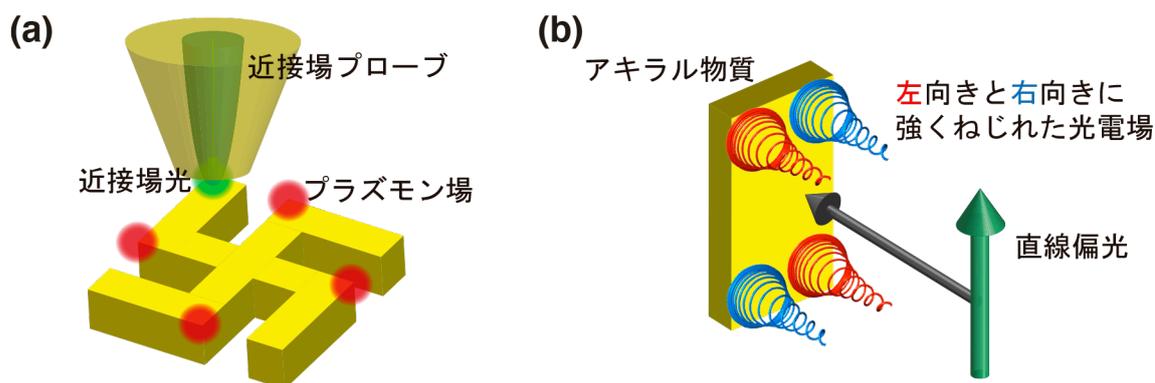


図 1.5: (a) SNOM の空間分解能（ $\approx$ 近接場光サイズ，緑色の部分）とプラズモン場の空間スケール。(b)アキラル物質近傍に発生するキラルなプラズモン場。

### 1.3.1 走査型近接場光学顕微鏡の利用

走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM: Scanning Near-field Optical Microscope) とは、回折限界を超えた空間分解能で分光イメージングができる光学顕微鏡である（図 1.5(a)）。筆者の所属する研究室には、SNOM を用いて約 100 nm の高空間分解イメージを高精度に得るノウハウがあり、CD をナノスケールで計測できる CD ナノイメージング装置が既に開発されている[14]。また、CD ナノイメージング装置を用いて、キラル金ナノ構造体内部の CD の空間構造を可視化することに成功している[15][16][17]。この装置を基礎として偏光状態をナノスケールで計測できる装置を開発することにより、プラズモン場のキラル光学特性の解析が可能になる。

### 1.3.2 キラリティの無いナノ物質のプラズモン場の利用

最近、アキラルな（キラリティのない）長方形金属ナノ構造体においても、長方形の角周辺では局所的にキラルなプラズモン場が発生することが理論計算で示された（図 1.5(b)）[18][19]。長方形はキラルでないため、長方形の光励起方法を工夫することにより、プラズモン場の掌性を能動的に制御できる可能性がある。

## 1.4 本研究の目的と方法

これまでの研究背景から、筆者は【アキラルな金ナノ長方形を用いれば、高い感度と測定の簡便性を兼ね備えたキラル物質検出手法が開発できる】と考えた。本研究の目的は、以下に示す三つの研究課題を段階的に実行することで上記のアイデアを実験的に検証することである。

- 研究課題(A) アキラルな金ナノ長方形においても局所的にはキラリティがあること、CDがあることを示す。
- 研究課題(B) 直線偏光照射した金ナノ長方形が局所的にはキラルな光電場を発生することを示す。
- 研究課題(C) 金ナノ長方形が発生するキラルな光電場の掌性を能動的に制御することで、キラル物質が高感度に検出できることを示す。

筆者は、主に自ら実験装置や測定手法を改良・開発し、場合によっては電磁気学理論計算を併用することにより、上記の課題を解決した。課題(A)では、筆者の所属研究室が開発した CD ナノイメージング装置を用いたが、筆者は装置を改良し CD 信号へのアーティファクト混入を減少させた。課題(B)では、この装置を基礎として筆者が自ら開発した偏光解析ナノイメージング装置を用いた。課題(C)は英国グラスゴー大学との共同研究であるが、筆者は実験に用いた偏光顕微鏡および計測プログラムを改良し、キラル分子を高感度かつ簡便に検出できる計測スキームを独自に開発した。

## 1.5 本論文の構成

本論文の構成を以下にまとめる。

第2章では、まずキラル分光法の基礎である光学活性について説明し、次に光学活性の発現メカニズムについて定性的に説明する。螺旋分子モデルを用いた説明では、光学活性の発現メカニズムの直感的理解を試み、Born-Kuhn 分子モデルではその物理の詳細を理解することを試みる。また、キラル物質が示す CD 信号と光のキラリティ（プラズモン場のキラル光学特性を特徴づけるパラメータ）の関連性について説明し、キラル物質の検出感度を向上させる方法を述べる。最後に、三次元キラル物質と二次元キラル物質の光学活性の発現メカニズムの違いについて説明する。

第3章では、ナノ物質の局所的な光学特性を評価する上で重要な SNOM の原

理についてまず説明する。次に、CD 信号の取得方法と未知の光の偏光状態の決定方法について説明する。また、本研究で用いた電磁場解析手法の原理の概要も述べる。

第4章では、研究課題(A)の成果について述べる。即ち、キラル物質のみがCDを示すと考えられていた従来の常識に反して、アキラルな金ナノ長方形の近傍で局所的に強いCDが発現することを実験的に示す。

第5章では、研究課題(B)の成果について述べる。即ち、直線偏光を照射したアキラルな金ナノ長方形が、局所的にはキラルな光電場を発生することを実験的に示す。

第6章では、研究課題(C)の成果について述べる。即ち、金ナノ長方形が発生するキラルな光電場の掌性を能動的に制御することで、キラル物質が高感度に検出できることを実験的に示す。

第7章では、本研究のまとめを述べる。

また、計算の詳細は付録として巻末に掲載する。



## 第2章

### 光学活性理論

本章では、三次元でキラルな幾何構造を有する物質がなぜ光学活性を示すのか、そのメカニズムを理論的に説明する。また、キラル物質の円二色性 (CD) 信号を増幅し、キラル物質の検出感度を向上させる上で、励起光の光のキラリティ (optical chirality) が重要な役割を担うことを説明する。最後に、三次元キラル物質と二次元キラル物質の光学活性の発現メカニズムの違いについて説明する。

#### 2.1 光学活性とは

物質が左円偏光 (LCP) と右円偏光 (RCP) に対して異なる光応答を示す場合、その物質には光学活性があるという。LCP と RCP に対する物質の屈折率 ( $n_{L/R}$ ) が異なる性質を円複屈折<sup>1</sup> (CB: Circular Birefringence), 吸光度 ( $A_{L/R}$ ) が異なる性質を円二色性 (CD: Circular Dichroism) と言い、これらの総称が光学活性である。

$$\text{CB: } \Delta n = n_L - n_R \quad (2.1a)$$

$$\text{CD: } \Delta A = A_L - A_R \quad (2.1b)$$

図 2.1 に示されているように、光電場の位相を CB が、振幅を CD が変調する。

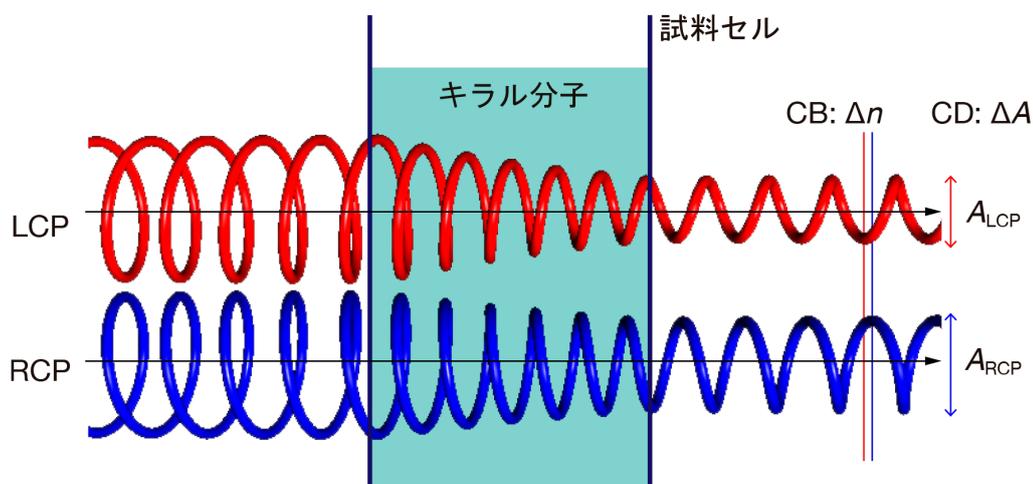


図 2.1: 光学活性の概念図。

<sup>1</sup> 旋光性 (OR) という呼び名の方が一般的である。

このため、LCP と RCP の重ね合わせである直線偏光が光学活性物質を透過した場合、透過光の偏光状態は CB により偏光面が回転し、さらに CD により楕円偏光になる。このような偏光変化は、未知の試料に光学活性物質が含まれるか否かの判断や、光学活性物質の含有量の推定にしばしば利用される。しかし、光の偏光状態の変化は、物質の光学活性だけでなく、異方性によっても誘起される。例えば、長方形の縦と横では直線偏光に対する屈折率と吸光度が異なるため、長方形に対して  $45^\circ$  傾いた直線偏光が透過すると、偏光面が回転し楕円偏光になる。偏光面の回転は直線二色性 (LD: Linear Dichroism) に、楕円偏光となるのは直線複屈折 (LB: Linear Birefringence) に起因する。通常、光学活性 (CB, CD) に比べて異方性 (LB, LD) による偏光変化の効果は大きいため、異方性のある試料の光学活性を調べる場合には注意が必要である。

## 2.2 キラル物質による光学活性の発現メカニズム

1848 年に Louis Pasteur によって分子構造のキラリティが発見されて以来、キラル物質のみが光学活性を示すと考えられてきたが、そのメカニズムを直感的に理解することは難しい。ここでは光学活性の発現メカニズムについて、まず螺旋分子モデルを用いて直感的に理解することを試み、次に Born-Kuhn 分子モデルを用いてその物理の詳細を述べる。

### 2.2.1 螺旋分子モデル

DNA のような螺旋構造を持つ分子は典型的なキラル物質である。そこで、螺旋分子中の電子が螺旋軌道に沿って運動するというモデルを考える (図 2.2) [20]。

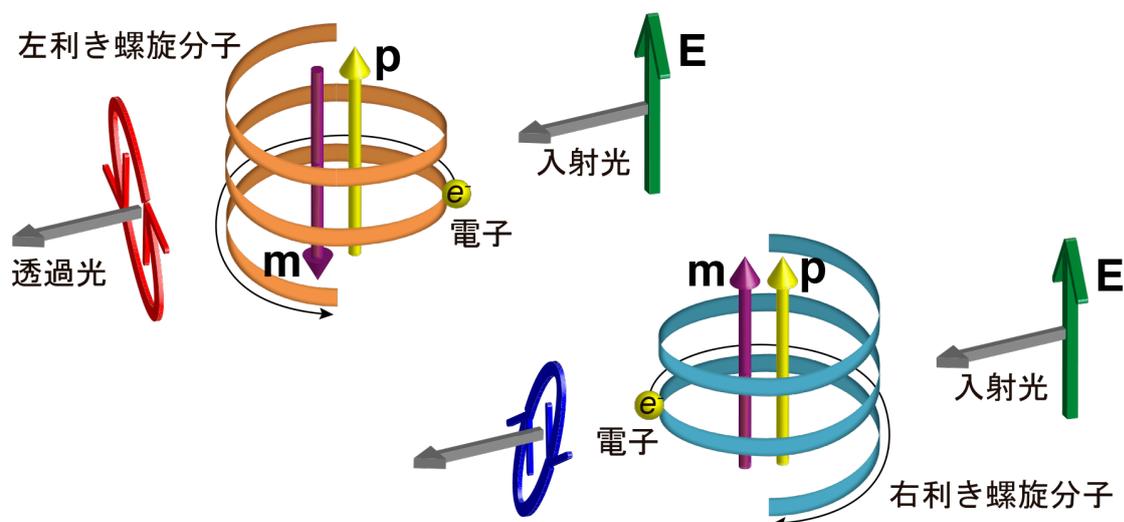


図 2.2: 螺旋分子モデル。

螺旋分子によって入射光の偏光状態が変化するメカニズムを光電場に注目して説明する。螺旋軸と平行に振動する光電場  $\mathbf{E}$  によって電子は螺旋軸と平行に振動し、螺旋分子に時間変動する電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$  が誘起される。それと同時に、電子は螺旋軸に垂直な面内で回転し、円形電流が誘起される。円形電流は螺旋軸に沿った磁場を発生するが、これは螺旋軸と平行な磁気双極子モーメント  $\mathbf{m}$  が創る磁場と等価である。従って、これは螺旋分子に時間変動する磁気双極子モーメント  $\mathbf{m}$  が誘起されたとみなせる。この時間変動する  $\mathbf{m}$  が放射する光電場 ( $\propto \partial \mathbf{B} / \partial t$ ) は入射光電場と直交するため、螺旋分子を透過した直線偏光の偏光面は回転する。入射光が螺旋分子を共鳴励起した場合には、入射光に対する  $\mathbf{p}$  と  $\mathbf{m}$  の振動の位相が遅れるため、透過光は楕円偏光になる。また、入射光電場によって流れる円形電流 ( $\mathbf{m}$ ) の向きは螺旋分子の掌性で決まるため、偏光面の回転の向きと電場ベクトルの回転の向きは螺旋の掌性に依存する。このように光学活性現象は物質の幾何構造のキラリティと結びつく。光磁場に注目した場合でも、同様の説明で螺旋分子による光学活性現象が説明できる。

通常、分子の電気（磁気）双極子モーメント  $\mathbf{p}$  ( $\mathbf{m}$ ) は光の電場（磁場）によってのみ誘起される。一方、螺旋分子の場合、 $\mathbf{p}$  は光の電場だけでなく磁場でも誘起され、また  $\mathbf{m}$  は光の磁場だけでなく電場でも誘起される。このことは

$$\tilde{\mathbf{p}} = \tilde{\alpha} \tilde{\mathbf{E}} - \tilde{G}_{\pm} \frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial t} \quad (2.2a)$$

$$\tilde{\mathbf{m}} = \tilde{\chi} \tilde{\mathbf{B}} + \tilde{G}_{\pm} \frac{\partial \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (2.2b)$$

と書くことができる。ここで、チルダ ( $\sim$ ) は複素関数を表す。また、 $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\chi}$ ,  $\tilde{G}_{\pm}$  はそれぞれ電気分極率、磁気分極率、キラルな電気磁気結合分極率である。 $\tilde{G}_{\pm}$  の符号は物質の掌性に依存する。このキラルな電気磁気結合の項が、キラル物質における光学活性の発現において重要な役割を担う。

## 2.2.2 Born-Kuhn 分子モデル

ここでは Born-Kuhn 分子モデルを用いて、キラル物質が示す光学活性現象の詳細を理解することを試みる。Born-Kuhn 分子とは、固有振動数  $\omega_0$  で単振動をしている 2 個の電子がキラルな配置で結合したものである (図 2.3) [21]。電子の有効質量を  $m$ 、2 個の電子の  $z$  方向の距離を  $d$ 、結合パラメータを  $\omega_c$  とする。

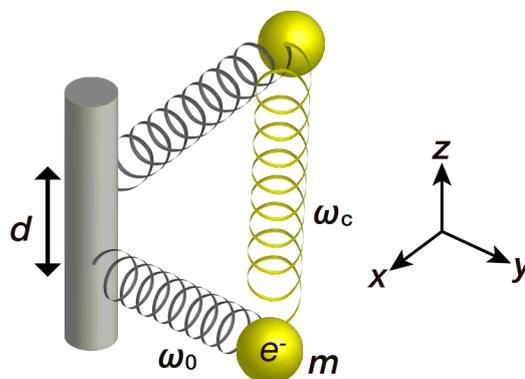


図 2.3: Born-Kuhn 分子モデル。

物質中における光の振る舞いは、巨視的な Maxwell 方程式を用いて記述できる。

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.3a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.3c)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (2.3d)$$

ここで、 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{H}$  はそれぞれ電場、磁場の強度であり、また  $\mathbf{B}$  は磁束密度、 $\mathbf{D}$  は電束密度である。電荷密度  $\rho$  と電流密度  $\mathbf{j}$  は電磁場の発生源として働く。本章では自発的に光を発生しない物質を対象として議論するため  $\rho, \mathbf{j}$  共にゼロとする。物質の光応答は  $\mathbf{B}, \mathbf{D}$  と  $\mathbf{E}, \mathbf{H}$  の関係を表す構成方程式により記述される。

Born-Kuhn 分子の光学特性を調べるために、まず構成方程式を導出する。振動数  $\omega$  の光電場を照射した Born-Kuhn 分子の運動方程式は、電子の  $x, y$  方向の変位をそれぞれ  $\tilde{u}_x, \tilde{u}_y$  とし、速度に比例する減衰パラメータを  $\gamma$  とすると

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial t} + \omega_0^2 \tilde{u}_x + \omega_c^2 \tilde{u}_y = -\frac{e}{m} E_{0,x}^{\text{ext}} \exp\left(ik\left(z_0 + \frac{d}{2}\right) - i\omega t\right) \quad (2.4a)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial t} + \omega_0^2 \tilde{u}_y + \omega_c^2 \tilde{u}_x = -\frac{e}{m} E_{0,y}^{\text{ext}} \exp\left(ik\left(z_0 - \frac{d}{2}\right) - i\omega t\right) \quad (2.4b)$$

で与えられる。これら 2 つの方程式は、以下の 2 式

$$\tilde{u}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{u}_x \pm \tilde{u}_y) \quad (2.5a)$$

$$\tilde{E}_{\pm}^{\text{ext}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( E_{0,x}^{\text{ext}} \exp\left(ik\frac{d}{2}\right) \pm E_{0,y}^{\text{ext}} \exp\left(-ik\frac{d}{2}\right) \right) \quad (2.5b)$$

を用いることにより、1 つの式にまとめることができる。

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}_{\pm}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \tilde{u}_{\pm}}{\partial t} + (\omega_0^2 \pm \omega_c^2) \tilde{u}_{\pm} = -\frac{e}{m} \tilde{E}_{\pm}^{\text{ext}} e^{i(kz_0 - \omega t)} \quad (2.6)$$

この方程式の解は

$$\tilde{u}_{\pm} = -\frac{e}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 \pm \omega_c^2) - i\gamma\omega - \omega^2} \tilde{E}_{\pm}^{\text{ext}} e^{i(kz_0 - \omega t)} \quad (2.7)$$

である。式(2.5a,b)を用いて  $\tilde{u}_x, \tilde{u}_y$  を別々に導出すると

$$\tilde{u}_x = -\frac{e}{m} \left( \frac{\Omega^2 E_{0,x}^{\text{ext}} \exp\left(ik\frac{d}{2}\right) - \omega_c^2 E_{0,y}^{\text{ext}} \exp\left(-ik\frac{d}{2}\right)}{\Omega^4 - \omega_c^4} \right) e^{i(kz_0 - \omega t)} \quad (2.8a)$$

$$\tilde{u}_y = -\frac{e}{m} \left( \frac{\Omega^2 E_{0,y}^{\text{ext}} \exp\left(-ik\frac{d}{2}\right) - \omega_c^2 E_{0,x}^{\text{ext}} \exp\left(ik\frac{d}{2}\right)}{\Omega^4 - \omega_c^4} \right) e^{i(kz_0 - \omega t)} \quad (2.8b)$$

$$\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - i\gamma\omega - \omega^2} \quad (2.8c)$$

となる。式(2.8a,b)から、 $N$ 個の Born-Kuhn 分子の集合体の分極率  $\tilde{\mathbf{P}} = -Ne\tilde{\mathbf{u}}$ は

$$\tilde{\mathbf{P}} = -\varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\Omega^4 - \omega_c^4} \begin{pmatrix} \Omega^2 & -\omega_c^2 e^{-ikd} & 0 \\ -\omega_c^2 e^{ikd} & \Omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tilde{\mathbf{E}}_0^{\text{ext}} e^{-i\omega t} \quad (2.9)$$

と書ける。ここで、 $\omega_p = \sqrt{Ne^2/\varepsilon_0 m}$  はプラズマ周波数である。Born-Kuhn 分子が光の波長に対して十分小さいと仮定すると ( $kd \ll 1$ )、 $e^{\pm ikd} \approx 1 \pm ikd$  が成立し

$$\tilde{\mathbf{P}} = -\varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\Omega^4 - \omega_c^4} \left[ \begin{pmatrix} \Omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \omega_c^2 & 0 \\ \omega_c^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - d\omega_c^2 \begin{pmatrix} 0 & -ik & 0 \\ ik & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \tilde{\mathbf{E}}_0^{\text{ext}} e^{-i\omega t} \quad (2.10)$$

と書き直せる。ここで、全方向から光を入射した時の平均的分極率  $\langle \tilde{\mathbf{P}} \rangle$  を考えると、式(2.10)の右辺第 1,3 項は  $z$  軸周りの回転操作に対して不変であるため、平均の過程でゼロにならず

$$\langle \tilde{\mathbf{P}} \rangle = -\varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\Omega^4 - \omega_c^4} \left[ \frac{2}{3} \Omega^2 - \frac{1}{3} d\omega_c^2 \nabla \times \right] \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.11a)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = \begin{pmatrix} 0 & -ik & 0 \\ ik & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.11b)$$

となる。式(2.11a)の右辺第 1 項の係数  $2/3$  と第 2 項の係数  $1/3$  は、Born-Kuhn 分子がそれを構成する 2 つの電子の振動方向に対して垂直に入射した光には応答しないことに起因する。Born-Kuhn 分子の電場に対する構成方程式  $\tilde{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} + \langle \tilde{\mathbf{P}} \rangle$  は、

$$\tilde{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon}_{\text{BK}} \tilde{\mathbf{E}} + \varepsilon_0 \tilde{\Gamma} \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.12a)$$

$$\tilde{\varepsilon}_{\text{BK}} = 1 + \frac{2}{3} \frac{\omega_p^2 \Omega^2}{\Omega^4 - \omega_c^4} \quad (2.12b)$$

$$\tilde{\Gamma} = \frac{d}{3} \frac{\omega_p^2 \omega_c^2}{\Omega^4 - \omega_c^4} \quad (2.12c)$$

と書ける。同様に、磁場に対する構成方程式は、

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mu_0 \tilde{\mu}_{\text{BK}} \tilde{\mathbf{H}} + \mu_0 \frac{\tilde{\mu}_{\text{BK}}}{\tilde{\varepsilon}_{\text{BK}}} \tilde{\Gamma} \nabla \times \tilde{\mathbf{H}} \quad (2.13)$$

と書ける。 $\tilde{\mu}_{\text{BK}}$  は Born-Kuhn 分子の透磁率であるが、一般に光領域では  $\tilde{\mu}_{\text{BK}} \approx 1$  となる。計算の便宜上、以下の簡略化した構成方程式を用いる。

$$\tilde{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \tilde{\mathbf{E}} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \tilde{\mathbf{H}} \quad (2.14a)$$

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mu_0 \tilde{\mu} \tilde{\mathbf{H}} + \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.14b)$$

ここで、係数は

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\tilde{\varepsilon}_{\text{BK}}}{1 - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\tilde{\mu}_{\text{BK}}}{\tilde{\varepsilon}_{\text{BK}}} \tilde{\Gamma}^2} \quad (2.15a)$$

$$\tilde{\mu} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{BK}}}{1 - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\tilde{\mu}_{\text{BK}}}{\tilde{\varepsilon}_{\text{BK}}} \tilde{\Gamma}^2} \quad (2.15b)$$

$$\tilde{\kappa} = \frac{\frac{\omega}{c} \tilde{\mu}_{\text{BK}} \tilde{\Gamma}}{1 - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\tilde{\mu}_{\text{BK}}}{\tilde{\varepsilon}_{\text{BK}}} \tilde{\Gamma}^2} \quad (2.15c)$$

である。

次に、Maxwell 方程式(2.3b,d)と構成方程式(2.14a,b)を用いて、Born-Kuhn 分子で構成される等方的なキラル媒質中の光の振る舞いを調べる。キラル媒質中の波動方程式は

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{\tilde{n}^2 - \tilde{\kappa}^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} - 2\frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (2.16)$$

と書くことができる<sup>2</sup>。ここで、 $\tilde{n}$ は媒質の複素屈折率の偏光に依らない成分である。また、等方性媒質であるため、 $\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = \nabla(\nabla \cdot \tilde{\mathbf{E}}) - \nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} = \nabla^2 \tilde{\mathbf{E}}$  が成り立ち

$$\left( \nabla^2 - 2\frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times - \frac{\tilde{n}^2 - \tilde{\kappa}^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \tilde{\mathbf{E}} = 0 \quad (2.17)$$

となる。ここで、 $+z$  方向に伝播する平面波の光がキラル媒質に入射することを考えると

$$\begin{pmatrix} k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} (\tilde{n}^2 - \tilde{\kappa}^2) & -2i\tilde{\kappa} \frac{\omega}{c} k \\ 2i\tilde{\kappa} \frac{\omega}{c} k & k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} (\tilde{n}^2 - \tilde{\kappa}^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

となる。この固有方程式の解は

$$k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} (\tilde{n}^2 - \tilde{\kappa}^2) \pm 2\tilde{\kappa} \frac{\omega}{c} k = 0 \quad (2.19a)$$

<sup>2</sup> 導出の詳細は付録 A 参照。

$$k_{\pm} = \frac{\omega}{c} (\tilde{n} \pm \tilde{\kappa}) = \frac{\omega}{c} \tilde{n}_{\pm} \quad (2.19b)$$

$$\tilde{n}_{\pm} = \tilde{n} \pm \tilde{\kappa} \quad (2.19c)$$

となる。これら2つの固有複素屈折率  $n_{\pm}$  に対応する電場  $\tilde{\mathbf{E}}$  の成分は

$$\pm i \tilde{E}_x = \tilde{E}_y \quad (2.20)$$

となり、固有偏光は円偏光となる。ここで、+と-の符号はそれぞれ LCP, RCP に対応する。前述したように、キラル物質の光学活性現象は LCP と RCP に対するキラル物質の複素屈折率の差  $\Delta\tilde{n} = \tilde{n}_L - \tilde{n}_R = 2\tilde{\kappa}$  に起因する。ここで、複素屈折率の実部と虚部はそれぞれ光の位相と振幅に影響を与えるため、CB の周波数特性は  $\text{Re}(\tilde{\kappa})$  から、CD は  $\text{Im}(\tilde{\kappa})$  で決まる。図 2.4(a,b) に  $\text{Re}(\tilde{n})$  と  $\text{Im}(\tilde{n})$ ,  $\text{Re}(\tilde{\kappa})$  と  $\text{Im}(\tilde{\kappa})$  の周波数依存性の計算結果を示す。計算には以下のパラメータを用いた。 $\omega_0 = 500$  THz,  $\omega_c/\omega_0 = 0.005$ ,  $\omega_p/\omega_0 = 0.1$ ,  $\gamma/\omega_0 = 0.01$ ,  $d = 1$  nm。図 2.4 に示されているように、 $\tilde{n}$  の実部は分散型、虚部は山型のスペクトルを示すが、一方で  $\tilde{\kappa}$  の実部 (CB) は山型、虚部 (CD) は分散型のスペクトルを示す。CD における2つのピークは、Born-Kuhn 分子を構成する2つの電子が同位相、逆位相で振動するモードに対応すると考えられている。

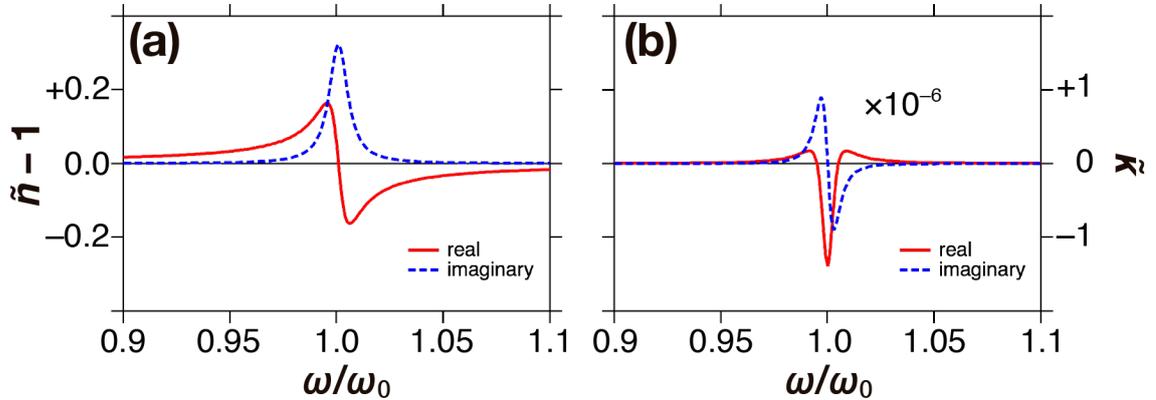


図 2.4: Born-Kuhn 分子モデルを用いて計算した  $\tilde{n} - 1$  (a) と  $\tilde{\kappa}$  (b) の周波数依存性。

## 2.3 円二色性と光のキラリティ

これまでの議論から、物質固有のキラル非対称性パラメータ  $\tilde{\kappa}$  と光学活性信号  $\Delta\tilde{n}$  に比例関係があることがわかった。ここでは、CD 信号の大きさと励起光のキラル非対称性パラメータである光のキラリティ  $C$  の関係性を議論する[22][23]。

$$C = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{B} \quad (2.21)$$

このパラメータは、角周波数  $\omega$  の単色光の円偏光の場合  $C_{L/R} = \pm \varepsilon_0 \omega |\tilde{\mathbf{E}}|^2 / (2c)$ 、直線偏光の場合  $C = 0$  である。強い電場強度の光や高周波数（短波長）の光の場合にパラメータ  $C$  が大きくなることから、これは光のねじれ具合を表す物理量と考えられている。

キラル分子に角周波数  $\omega$  の単色光を照射することを考える。分子に誘起される電気・磁気双極子モーメントは、式(2.2a,b)から

$$\tilde{\mathbf{p}} = \tilde{\alpha} \tilde{\mathbf{E}} + i\omega \tilde{G}_{\pm} \tilde{\mathbf{B}} \quad (2.22a)$$

$$\tilde{\mathbf{m}} = \tilde{\chi} \tilde{\mathbf{B}} - i\omega \tilde{G}_{\pm} \tilde{\mathbf{E}} \quad (2.22b)$$

と書ける。ここで、 $\tilde{\mathbf{E}}$  と  $\tilde{\mathbf{B}}$  はそれぞれ分子の位置における局所的な複素電場、磁場であり、 $\mathbf{E} = \text{Re}(\tilde{\mathbf{E}})$  の関係がある。キラル分子の電気・磁気双極子モーメントによって吸収される左・右にねじれた光 ( $\mathbf{E}_{L/R}$ ,  $\mathbf{B}_{L/R}$ ) のエネルギーの割合  $A_{L/R}$  は

$$A_{L/R} = \frac{1}{T} \int_0^T dt (\tilde{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}_{L/R} + \tilde{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B}_{L/R}) = \frac{\omega}{2} \text{Im} (\tilde{\mathbf{p}} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_{L/R}^* + \tilde{\mathbf{m}} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_{L/R}^*) \quad (2.23)$$

と書ける。ここで、式(2.22a,b)を用いると

$$\tilde{\mathbf{p}} \cdot \tilde{\mathbf{E}}_{L/R}^* + \tilde{\mathbf{m}} \cdot \tilde{\mathbf{B}}_{L/R}^* = \tilde{\alpha} |\tilde{\mathbf{E}}_{L/R}|^2 + \tilde{\chi} |\tilde{\mathbf{B}}_{L/R}|^2 - 2\omega \tilde{G}_{\pm} \text{Im} (\tilde{\mathbf{E}}_{L/R}^* \cdot \tilde{\mathbf{B}}_{L/R}) \quad (2.24)$$

このように展開できるため、 $A_{L/R}$  は

$$A_{L/R} = \frac{\omega}{2} \left( \text{Im}(\tilde{\alpha}) |\tilde{\mathbf{E}}_{L/R}|^2 + \text{Im}(\tilde{\chi}) |\tilde{\mathbf{B}}_{L/R}|^2 \right) - \omega^2 \text{Im}(\tilde{G}_{\pm}) \text{Im} (\tilde{\mathbf{E}}_{L/R}^* \cdot \tilde{\mathbf{B}}_{L/R}) \quad (2.25)$$

と書ける。式(2.25)の右辺第3項は光のキラリティを用いて

$$\omega \text{Im} (\tilde{\mathbf{E}}_{L/R}^* \cdot \tilde{\mathbf{B}}_{L/R}) = \dot{\mathbf{B}}_{L/R} \cdot \mathbf{E}_{L/R} - \dot{\mathbf{E}}_{L/R} \cdot \mathbf{B}_{L/R} = -\frac{2C_{L/R}}{\varepsilon_0} \quad (2.26)$$

と書き直せる。 $C_L = -C_R = C$  とすると、 $\Delta A = A_L - A_R$  で定義される CD 信号は

$$\Delta A = \frac{4\omega \text{Im}(\tilde{G}_{\pm})}{\varepsilon_0} C \quad (2.27)$$

となり、CD 信号の大きさが光のキラリティ  $C$  に比例することがわかる。このことから、 $C$  が大きな光を用いればキラル分子の CD 信号は増幅し、検出感度が向上すると予測できる。

2010年に M. Kadodwala らのグループは、キラルな金属ナノ構造体近傍には円偏光よりも光のキラリティが大きなスーパーキラル光 ( $|C/C_{\text{CPL}}| > 1$ ) が発生する可能性があるとして指摘し、実験的に実証した[10]。このスーパーキラル光はプラズモン共鳴波長で発生するため、キラル分子の共鳴が無い可視・近赤外光でも CD 信号を増幅できる。この先駆的な研究を皮切りに、プラズモンを利用してキラル分子の検出感度を向上させる研究が世界中で精力的に行われるようになった。

## 2.4 三次元キラリティと二次元キラリティ

これまで、三次元でキラルな幾何構造を有する物質の光学活性について議論してきた。2.2 節で明らかとなったように、三次元キラル物質の固有偏光状態は LCP と RCP であり、それらに対する光応答が異なる。このため、三次元キラル物質に LCP と RCP の重ね合わせである直線偏光を入射すると、例えば屈折率のキラル非対称性により偏光回転が起こる。この偏光回転の向きは、光の伝搬ベクトル（波数ベクトル）の向きに対して決まるため、三次元キラル物質を透過した光を鏡によって戻すと、偏光方向も元に戻る（相反性）。

このことは、三次元キラル物質の偏光応答を表すジョーンズ行列  $\chi^{3D}$  を考えることによって理解できる。円偏光基底で記述した場合、 $\chi^{3D}$  は対角行列となる。

$$\chi^{3D} = \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{LL} & \tilde{\chi}_{LR} \\ \tilde{\chi}_{RL} & \tilde{\chi}_{RR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{LL} & 0 \\ 0 & \tilde{\chi}_{RR} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

ここで  $\tilde{\chi}_{ij}$  の下付き文字  $i, j$  はそれぞれ透過光と入射光の偏光状態を表している。式(2.28)から、三次元キラル物質に  $+z$  方向に伝播する直線偏光 ( $\tilde{\mathbf{E}}_L + \tilde{\mathbf{E}}_R$ ) が入射した場合、偏光方向が傾いた楕円偏光 ( $\tilde{\chi}_{LL} \tilde{\mathbf{E}}_L + \tilde{\chi}_{RR} \tilde{\mathbf{E}}_R$ ) が透過する。ここで、鏡を用いて透過光を反射させると、 $+z$  方向に伝播する LCP (RCP) は  $-z$  方向に伝播する RCP (LCP) になる ( $\tilde{\chi}_{LL} \tilde{\mathbf{E}}_R + \tilde{\chi}_{RR} \tilde{\mathbf{E}}_L$ )。この光がもう一度、三次元キラル物質に入射すると、入射光と平行な直線偏光 ( $\tilde{\chi}_{LL} \tilde{\chi}_{RR} \tilde{\mathbf{E}}_R + \tilde{\chi}_{LL} \tilde{\chi}_{RR} \tilde{\mathbf{E}}_L$ ) が透過する。従って、光の入射方向を逆にしても、三次元キラル物質による偏光変化の振る舞いは変わらない。

一方で、二次元キラル物質は光の入射方向によって偏光変化の振る舞いが逆になることが Fedotov と Zheludev らによって明らかにされた[24]。ここで二次元キラル物質とは、“L” と “Γ” のように三次元空間ではキラリティは無いが、二次元空間ではキラリティが有る物質のことである。“L” と “Γ” に対して垂直に光が入射した場合、これらは三次元キラル物質と同様に偏光変化を引き起こし、その振る舞いは物質の掌性で決まる。しかし、“L” に対して入射する直線偏光が紙面の表から裏に伝播する場合と紙面の裏から表に伝播する場合で偏光変化の効果は逆になる。このことは直感的に理解できる。“L” は紙面の表から見れば“L”であるが、紙面の裏から見ると“L”ではなく鏡像体の“Γ”である。従って、二次元キラル物質の場合、見る方向によって物質の掌性が逆になり、それに伴って偏光変化の振る舞いも逆になる。

三次元キラリティと二次元キラリティの光学活性の発現メカニズムの違いは、二次元キラル物質のジョーンズ行列  $\chi^{2D}$  を考えることによって定性的に理解できる。円偏光基底で記述した場合、 $\chi^{2D}$  は対角行列とはならず

$$\chi^{2D} = \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{LL} & \tilde{\chi}_{LR} \\ \tilde{\chi}_{RL} & \tilde{\chi}_{RR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} \\ \tilde{\gamma} & \tilde{\alpha} \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

となる。ここで、 $\tilde{\chi}_{LL} = \tilde{\chi}_{RR} = \tilde{\alpha}$ 、 $\tilde{\chi}_{LR} = \tilde{\beta}$ 、 $\tilde{\chi}_{RL} = \tilde{\gamma}$  かつ  $\tilde{\beta} \neq \tilde{\gamma}$  である。注目すべきは、光学活性の発現メカニズムが三次元キラル物質の場合はジョーンズ行列の対角成分の違いに起因しているのに対して、二次元キラル物質の場合は非対角成分の違いに起因している点である。このことから、Fedotov らは二次元キラル物質による偏光変化を円二色性 (CD) ではなく円偏光変換二色性 (CCD: Circular Conversion Dichroism) と呼んでいる。

実は、式(2.29)のように二次元キラル物質のジョーンズ行列  $\chi^{2D}$  の非対角成分が同一にならないのは ( $\tilde{\beta} \neq \tilde{\gamma}$ )、物質がキラルかつ二回回転対称以下の低い対称性を有する場合に限られる。このことは、対称性の議論から導くことができる。二次元キラル物質が  $n$  回回転対称性を有すると仮定すると、そのジョーンズ行列  $\chi^{2D}$  は  $\theta = 360/n$  度の回転操作に対して不変である。即ち、回転操作のオペレーターを  $R(\theta)$  とすると、 $\chi^{2D} = R(\theta) \chi^{2D} R(-\theta)$  が成り立つ。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{LL} & \tilde{\chi}_{LR} \\ \tilde{\chi}_{RL} & \tilde{\chi}_{RR} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} \\ \tilde{\gamma} & \tilde{\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\theta} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\beta}e^{-2i\theta} \\ \tilde{\gamma}e^{2i\theta} & \tilde{\alpha} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.30)$$

式(2.30)から、 $\theta$  が 180 度か 360 度、即ち二次元キラル物質が二回回転対称か一回回転対称な場合のみ  $\tilde{\beta} \neq \tilde{\gamma}$  となることがわかる。また、二次元キラル物質である場合、常に  $\chi^{2D}$  の対角成分は同一になる ( $\tilde{\chi}_{LL} = \tilde{\chi}_{RR} = \tilde{\alpha}$ )。xy 平面にある二次元キラル物質の掌性は、y 軸に関するパリティ変換 (鏡に映す) 操作によって変わるはずである。即ち、パリティ変換のオペレーターを  $P(y)$  とすると、 $\chi^{2D} = P(y) \chi_{\text{enant}}^{2D} P^{-1}(y)$  が成り立つと考えられる。まず、 $\chi^{2D}$  を直線偏光基底で書き直すと

$$\begin{aligned} \chi^{2D} &= \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{xx} & \tilde{\chi}_{xy} \\ \tilde{\chi}_{yx} & \tilde{\chi}_{yy} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\beta} \\ \tilde{\gamma} & \tilde{\alpha} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2\tilde{\alpha} + \tilde{\beta} + \tilde{\gamma} & i(-\tilde{\beta} + \tilde{\gamma}) \\ -i(\tilde{\beta} - \tilde{\gamma}) & 2\tilde{\alpha} - \tilde{\beta} - \tilde{\gamma} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.31)$$

となる。掌性が逆の二次元キラル物質のジョーンズ行列  $\chi_{\text{enant}}^{2D}$  は

$$\chi_{\text{enant}}^{2D} = \begin{pmatrix} \tilde{\alpha} & \tilde{\gamma} \\ \tilde{\beta} & \tilde{\alpha} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

であるから

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \chi_{\text{enant}}^{2D} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2\tilde{\alpha} + \tilde{\beta} + \tilde{\gamma} & -i(-\tilde{\gamma} + \tilde{\beta}) \\ i(\tilde{\gamma} - \tilde{\beta}) & 2\tilde{\alpha} - \tilde{\beta} - \tilde{\gamma} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

となり、確かに対角成分が同一の場合、 $\chi^{2D} = P(y) \chi_{\text{enant}}^{2D} P^{-1}(y)$  が成り立つ。

以上の議論から、 $\Gamma$ のような四回回転対称な二次元キラル物質の場合、 $\chi^{2D}$ の対角成分だけでなく非対角成分も同一となり ( $\tilde{\beta} = \tilde{\gamma}$ )、光学活性を示さない。一方で、Kuwata-Gonokamiらはガラス基板上に作製した $\Gamma$ 型金ナノ構造体には光学活性があることを実験的に実証している[25]。彼らは、ガラス基板が光の進行方向の対称性を破るため、 $\Gamma$ 型金ナノ構造体は三次元キラリティを獲得し、ジョーンズ行列の対角成分が同一でなくなり、光学活性 (CCDではなくCD) が発現したと考察している。実際、 $\Gamma$ 型金ナノ構造体は光の入射方向を逆向きにしても偏光変化の振る舞いは不変であるという三次元キラリティの特徴的な光学応答を示した。しかし、ガラス基板が物質の偏光変化に与える影響がどのようなものかについては未だ明らかにされていない。



## 第3章

### 実験・計算原理

本章では、まずナノ構造体の局所的な光学特性を計測するための必須ツールである走査型近接場光学顕微鏡（SNOM）の原理について説明する。次に、偏光変調法による円二色性（CD）信号の取得方法と光の偏光状態の決定方法について説明する。最後に、実験結果を解析するために用いた電磁場解析手法の原理について説明する。

#### 3.1 走査型近接場光学顕微鏡

肉眼では見るできない小さな物体は、顕微鏡を使う事によって見ることができる。顕微鏡には電子顕微鏡やプローブ顕微鏡など様々あるが、最もポピュラーなのは光学顕微鏡であろう。光学顕微鏡の利点の一つは、試料の電子状態と密接に関係する色（スペクトル）の情報が得られるということである。光学顕微鏡では、まず試料にレンズによって集光した光を照射し、試料によって透過・反射・散乱した光や試料が発する蛍光などをレンズによって集め、カメラなどで検出することで小さな対象物を観察する。ここで重要なことは、集光スポットのサイズを小さくすればするほど、小さな対象物をより明瞭に観察できるということである。しかし、従来の光学顕微鏡において像がはっきり見える大きさは用いる光の波長で決まってしまう（光の回折限界）。像がはっきり見えるとは、二つの点光源を二つと認識できることを意味しており、その点光源間の距離のことは空間分解能と呼ばれる。これは Rayleigh の基準によれば

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (3.1)$$

となる[26]。ここで、 $\lambda$ は用いた光の波長である。また、NAは対物レンズの開口径数であり、光の入射角である $\theta$ および試料とレンズの間の媒質の屈折率 $n$ を用いて $NA = n \sin\theta$ で与えられる。NA = 0.9 ( $n = 1$ ,  $\theta \approx 64.2^\circ$ )の場合、可視光（波長380-780 nm）領域における空間分解能は260-530 nm程度になる。100 nm程度の大きさのナノ構造が孤立している場合、従来の光学顕微鏡を用いてもナノ構造全

体としての光学特性を計測することは可能であるが，ナノ構造の端や中央といった局所的な光学特性を計測することは不可能である。

従来の光学顕微鏡を超えたナノスケールの空間分解能での光学測定を実現するためには，本質的に異なる原理に基づく手法が必要であり，SNOMはその一つである。高い空間分解能を有する SNOM を使えば，本研究の研究課題であるナノ構造体の局所的な光学応答の直接測定が可能になる。以下に，SNOM の原理について具体的に説明する。

### 3.1.1 光の回折限界を超えた空間分解能の実現

レンズを用いる従来の光学顕微鏡の空間分解能が波長で制限されてしまう原因は光の回折限界にある。光の回折限界には，光の波としての性質の一つの「回折」が関係する。光の回折とは，例えば，光ビームが不透明な板に開けた円形の小さな孔を通ると，孔を通り抜けた後にビームが広がる現象である。レンズで集光する際，レンズの寸法が有限であるために小さな孔の役割も兼ねてしまう。回折は光を広げるため，集光面で光は点にならず，ぼやけてしまう。つまり，レンズで集光できるサイズには限界があり，これが光の回折限界である。

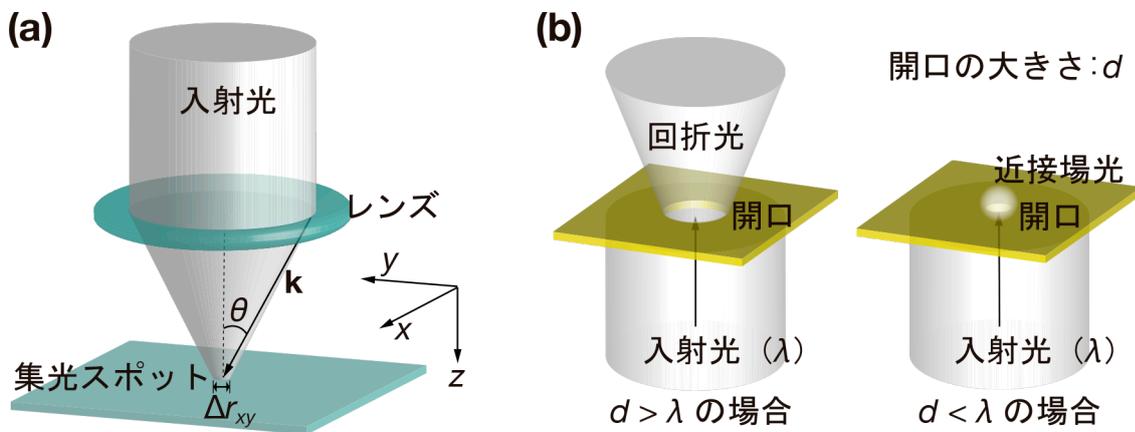


図 3.1: (a) レンズを用いた場合の集光スポットサイズ。(b) 微小開口を用いた近接場光の発生。

この事は，運動量  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}/2\pi$  の光子に対する Heisenberg の不確定性関係  $\Delta\mathbf{r}\cdot\Delta\mathbf{p} \sim \hbar$  を用いて定性的に説明できる ( $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{p}$  はそれぞれ光子の位置と運動量である)。ここで， $\hbar$  はプランク定数， $\mathbf{k}$  は空間周波数ベクトルである。不確定性関係を  $\mathbf{k}$  により書き換えると

$$\Delta\mathbf{r}\cdot\Delta\mathbf{k} \sim 2\pi \quad (3.2)$$

となる。図 3.1(a)に示されているように， $xy$  方向の光子の存在領域，即ち，集光

スポットサイズは $\Delta r_{xy}$ と書ける。また、自由空間を伝播する光子の $xy$ 方向の空間周波数 $k_{xy}$ は $[-|\mathbf{k}|\sin\theta, \dots, +|\mathbf{k}|\sin\theta]$ の範囲を持つため、 $\Delta k_{xy} = 2|\mathbf{k}|\sin\theta$ である。よって

$$\Delta r_{xy} \cdot \Delta k_{xy} = \Delta r_{xy} \cdot 2|\mathbf{k}|\sin\theta \sim 2\pi \quad (3.3a)$$

$$\Delta r_{xy} \sim \frac{0.5\lambda}{\text{NA}} \quad (3.3b)$$

となる。ここで、 $|\mathbf{k}| = 2\pi n/\lambda$ である。つまり、集光スポットサイズは、 $\Delta k_{xy}$ で決まり、光の波長で制限されることがわかる。もし、 $\Delta k_{xy}$ を十分大きくすることができれば、もはや集光スポットサイズは波長に制限されず、光の波長を大きく超えた空間分解能を実現できる。しかし、 $\Delta k_{xy}$ は試料に対する光の入射角度 $\theta$ と関係している。入射角度の最高値は原理的に $90^\circ$ であるため、空間を伝播する光を用いる限り $\Delta k_{xy}$ の大きさは $2|\mathbf{k}|$ 以下に限られる。

どのような状況であれば波長の制限を受けずに $\Delta k_{xy}$ を十分大きくできるのだろうか。それは、光が物質の表面に局在し、表面から離れると急激に光強度が減衰するような状況で実現される。このような光は近接場光と呼ばれ、波長よりも小さなナノ開口やナノ粒子を用いて発生できることが知られている(図 3.1(b)) [27]。以下に、このことを数式で説明する。空間周波数ベクトル $\mathbf{k}$ を持つ光電場は $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ と表現できる。ここで、 $\mathbf{E}_0$ は振幅ベクトル、 $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ は位相を表す。 $|\mathbf{k}|$ は、 $xy$ 方向の空間周波数 $k_{xy}$ と $z$ 方向の空間周波数 $k_z$ を用いて、 $|\mathbf{k}|^2 = k_{xy}^2 + k_z^2$ と書くことができるため、これを変形すると、

$$k_z = \sqrt{|\mathbf{k}|^2 - k_{xy}^2} \quad (3.4)$$

となる。 $k_z$ が実数である時、光電場の $z$ 方向の位相項は $\exp(ik_z z)$ となり、 $z$ 方向に沿って振動しながら光が空間を伝播する。この場合、 $|\mathbf{k}| > |k_{xy}|$ が成り立ち、 $\Delta k_{xy}$ の大きさは $2|\mathbf{k}|$ 以下に限られる。一方で、 $k_z$ が虚数である時、光電場の $z$ 方向の位相項は $\exp(-k_z z)$ となり、 $z$ 方向に沿って光電場の振幅が指数関数的に減衰する、つまり光が空間的に局在する。この場合、 $|\mathbf{k}| < |k_{xy}|$ が成り立ち、 $\Delta k_{xy}$ の大きさは $2|\mathbf{k}|$ 以上となる。また、 $|k_z|$ の大きさが大きいほど、つまり空間的な局在が強いほど、 $\Delta k_{xy}$ はより大きな値を取ることができる。

ここで特筆すべきは、近接場光のサイズが光の波長に依らず、近接場光の発生源(ナノ開口、ナノ粒子)のサイズで決まるということである。従来の光学顕微鏡では、レンズの屈折率が波長によって異なるため、波長によって集光位置が変わってしまう色収差があった。近接場光を用いれば、色収差はなく、高い空間分解能で幅広いスペクトル領域の情報を得ることができる。

### 3.1.2 走査型近接場光学顕微鏡を用いたナノイメージングの原理

SNOM は伝搬光ではなく近接場光を用いるため、光の回折限界を超えた高い空間分解能で分光イメージングが可能になる。前述したように、SNOM の要である近接場光の発生には、ナノ開口やナノ探針を用いる方法がある。本研究では、化学エッチングにより先鋭化された光ファイバーの開口近傍に金コートを施した開口型近接場プローブを日本分光株式会社から購入し、用いた。近接場プローブの典型的な開口サイズは 100 nm であり、従って、SNOM で得られる空間分解能も 100 nm 程度である。

近接場光は空間を伝播しない光であるが、物質と相互作用すると散乱光となって空間を伝播するため、光検出器を使って検出できる。しかし、近接場プローブ先端で発生する近接場光のサイズは開口サイズ程度であるため、試料をプローブに十分に近づける必要がある。

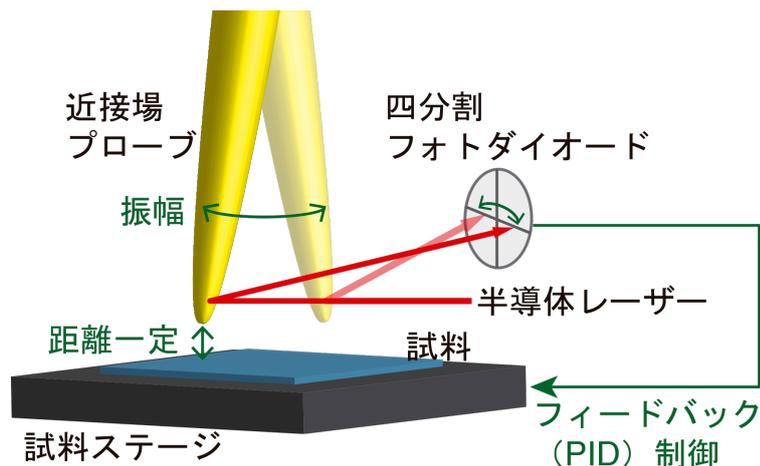


図 3.2: シア・フォースを利用した試料-プローブ間距離の制御の模式図。

本研究では、シア・フォース (shear-force) 法に基づいた光学フィードバックを用いて試料-プローブ間の距離を 1-10 nm 程度に保った (図 3.2)。また、フィードバック制御には PID (Proportional-Integral-Differential) 制御法を使用した (比例ゲイン: -0.0012, 積分ゲイン:  $20 \text{ sec}^{-1}$ , 微分ゲイン: 120 sec, PID 制御間隔: 1 msec)。以下に、具体的な方法について説明する。まず近接場プローブの機械的な共鳴周波数 (35-45 kHz) でプローブを水平方向に振動させる。試料とプローブが近づくにつれて両者の間にシア・フォースと呼ばれる一種の摩擦力が働き、これがプローブの振幅を変化させる。プローブの振幅をフィードバック信号として利用し、プローブの振幅が一定になるように試料ステージの鉛直方向 ( $z$  方向) の位置を微調整することで、試料-プローブ間の距離を一定に保つ。プローブの振幅は、プローブにレーザー光を照射し、その反射光を四分割フォトダイオードで検出し、プローブの共振周波数でロックイン検出することで計測する (Stanford Research Systems のロックインアンプ (SR830) を使用)。さらに試料ステージを水平方向 ( $xy$  方向) で二次元的に走査することで二次元の光学イメージと三次元の形態イメージを構築できる ( $xy$  方向のピエゾコントローラーは Queensgate の NPS3330,  $z$  方向は MESS-TEK の M-2655 を使用)。

SNOM の測定モードには大きく分けて三つある (図 3.3)。測定モード毎に長所・短所があるため、研究目的によって測定モードを選ぶ必要がある。特に、近接場プローブは、その開口形状の歪み等によってしばしば偏光状態を乱すため、偏光計測をする上では注意が必要である。

#### (1) 照射モード

これは近接場プローブ先端に発生した近接場光で試料を局所励起し、透過光や蛍光などを対物レンズ集め、検出する方法である。透明試料基板にのみ適用可能である。検出光の解析方法に自由度がある。例えば、高精度に偏光状態を決定することが可能である。

#### (2) 集光モード

これは伝播光で試料を励起し、試料近傍に発生する近接場光を近接場プローブで集め、検出する方法である。透明試料基板にのみ適用可能である。試料の光励起方法に自由度がある。例えば、高純度の偏光を用いて試料を励起することが可能である。

#### (3) 照射-集光モード

これは近接場プローブ先端に発生した近接場光で試料を局所励起し、試料近傍に発生する近接場光を近接場プローブで集め、検出する方法である。不透明試料基板にも適用可能である。しかし、励起と検出を同じプローブを用いて行うことが多く、この場合、入射光が背景光として信号に混入するため、信号対雑音比を向上させるための工夫が必要になる。

本研究において、筆者はナノ物質の局所的な CD 測定では集光モードを用いた (第4章参照)。これは、試料の純粋な CD 測定には高純度の円偏光を用いる必要があったためである。また、ナノ物質近傍の光の偏光状態の測定には照射モードを用いた (第5章参照)。これは、試料を透過した光の偏光状態を精度良く解析する必要があったためである。

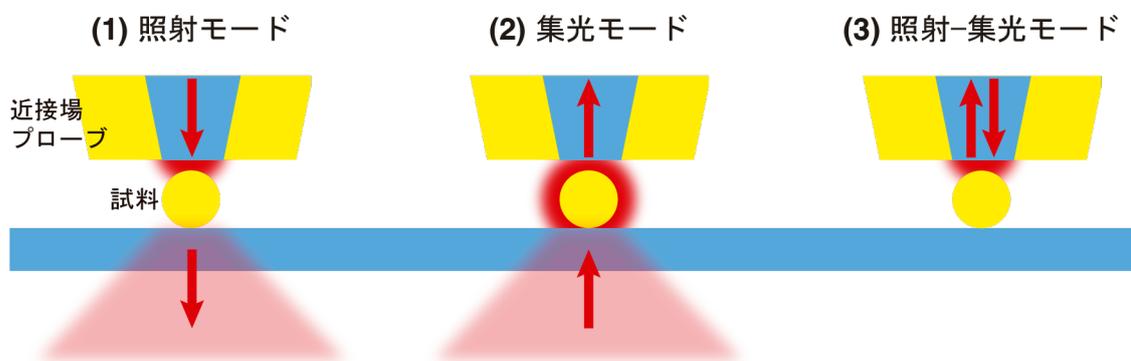


図 3.3: SNOM の測定モード。

## 3.2 偏光変調法を用いた円二色性測定と偏光解析

本研究におけるナノ空間の CD 測定と偏光解析は光弾性変調器 (PEM: Photo Elastic Modulator) を使った偏光変調法を用いて行った。PEM の共振周波数は数十 kHz と高いため、ロックインアンプを用いて短時間で高感度な計測ができ、一般的な偏光測定では検出困難な微弱な偏光変化の検出も可能になる。特に、偏光解析においては楕円率と楕円方位角を同時計測できる点で優れている。

### 3.2.1 光弾性変調器

PEM とは、合成石英など透明な等方性光学材料でできた光学媒体のブロックに圧電振動子を接着したものである。圧電振動子に電場を印加し、その光学媒体ブロックの機械的な共鳴角周波数  $p$  で伸長させて光学媒体に周期的に応力を加えると、その内部に数十 kHz で変化する異方性、つまり直線複屈折 (LB) が発生する。図 3.4 に示されているように、PEM の  $y$  方向に応力を加える事で、PEM を通過する光電場の  $y$  方向の ( $x$  方向の光電場に対する) 位相を変化させる。この位相差  $\delta = \delta_0 \sin(pt)$  は、PEM コントローラーを用いて制御でき、任意波長において PEM を  $\lambda/4$  板 ( $\delta_0 = \pi/2$ ) や  $\lambda/2$  板 ( $\delta_0 = \pi$ ) として機能させることができる。本研究では、HINDS Instruments の PEM の光学ヘッド (II/FS42A :  $p = 42$  kHz) とコントローラー (PEM-100 Controller) を用いた。

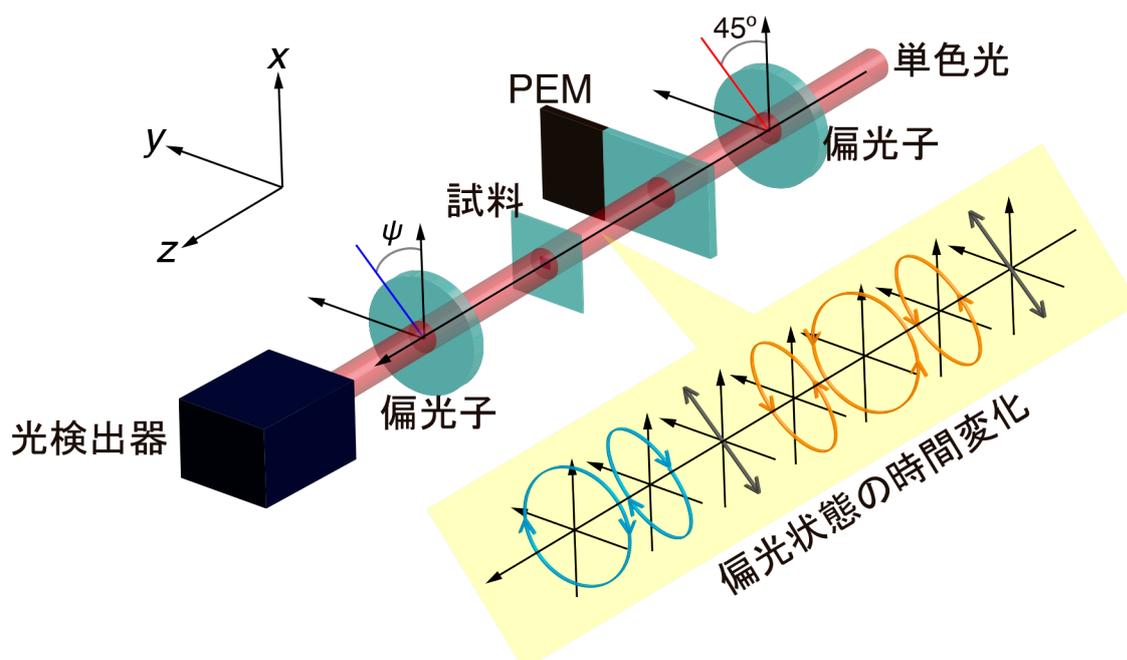


図 3.4: 偏光変調法を用いた CD 信号検出の光学配置の模式図。

### 3.2.2 円二色性信号の測定方法

図 3.4 に、偏光変調法を用いた CD 信号検出の光学配置の模式図を示す。x 軸から 45° 傾いた向きの直線偏光子と PEM を用いて、円偏光の掌性が PEM の変調角周波数  $p$  で入れ替わる偏光状態 (LCP $\leftrightarrow$ RCP) を生成する。生成した円偏光を試料に照射し、その透過光を角度  $\psi$  傾いた向きの直線偏光子および光検出器を用いて検出する。従って、角周波数  $p$  でロックイン検出すれば、LCP と RCP に対する試料の吸光度の差、即ち、CD 信号を測定できる。通常の CD 測定では、光検出器の前に偏光子は設置しないが、ここでは計算の便宜上設置する。また、角度  $\psi$  を 0° から 360° まで変化させた時の信号の平均値を計算結果として示す。

まず、試料を等方性キラル媒質として考える (例えば、ランダムな方向を向いた螺旋分子の集合体)。即ち、試料は光学活性 (CD と CB) を示すが、LB と LD は示さない。この場合、検出する光強度  $I_{\text{det}}$  は、

$$I_{\text{det}} \propto (I_L + I_R) + (I_L - I_R) \sin \delta \quad (3.5)$$

と書くことができる<sup>3</sup>。LCP と RCP の透過光強度  $I_{L/R}$  は、試料の吸光度  $A_{L/R}$  と入射光強度  $I_0$  を用いて、 $I_{L/R} = I_0 10^{-A_{L/R}}$  と書ける。 $I_{\text{det}}$  の直流信号  $S_{\text{DC}}$  はローパスフィルターを通して検出し、角周波数  $p$  の交流信号  $S_{\text{AC1st}}$  はロックインアンプを用いて検出すると、信号  $S_{\text{DC}}$ 、 $S_{\text{AC1st}}$  の比は

$$\frac{S_{\text{AC1st}}}{S_{\text{DC}}} = \xi \frac{-2J_1(\delta_0)(I_L - I_R)}{I_L + I_R} = -\xi 2J_1(\delta_0) \tanh\left(\frac{\ln 10}{2} \Delta A\right) \quad (3.6)$$

となる。ここで、 $\xi$  は比例定数、 $\Delta A = A_L - A_R$  は CD 信号、 $J_n(\delta_0)$  は  $n$  次の第一種 Bessel 関数である。また、 $\Delta A$  が十分小さいと仮定すれば、 $\tanh(\ln 10 \Delta A / 2) \approx \ln 10 \Delta A / 2$  が成立するため、

$$\Delta A = -\frac{1}{\xi J_1(\delta_0) \ln 10} \frac{S_{\text{AC1st}}}{S_{\text{DC}}} \quad (3.7)$$

となり、検出信号の直流成分に対する角周波数  $p$  の交流成分の比から CD 信号 ( $\Delta A$ ) が求められる。

次に、試料を異方性キラル媒質として考える (例えば、全てが同じ方向を向いた螺旋分子の集合体)。即ち、試料は光学活性 (CD と CB) だけでなく、LB と LD も示す。試料の異方軸は、x 軸から  $\theta$  傾いた向きにあるとする。この場合、検出する光強度  $I_{\text{det}}$  は、

$$I_{\text{det}} \propto (I_L + I_R) \{ (I_{\parallel} + I_{\perp}) + (I_{\parallel} - I_{\perp}) \sin 2\theta \cos \delta \} \\ - (I_L - I_R) \left\{ 2\text{Im} \left( \tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp} \right) \cos 2\theta \cos \delta + 2\text{Re} \left( \tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp} \right) \sin \delta \right\} \quad (3.8)$$

<sup>3</sup> 計算の詳細は付録 B.1 参照。

と書くことができる<sup>4</sup>。ここで、 $\tilde{E}_{\parallel}$ と $\tilde{E}_{\perp}$ はそれぞれ異方軸に平行，垂直方向の直線偏光の透過光の複素電場である。検出信号の直流成分に対する角周波数  $p$  の成分の比は，

$$\frac{S_{AC1st}}{S_{DC}} = \xi \frac{-2J_1(\delta_0) \frac{2\text{Re}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp})}{(I_{\parallel} + I_{\perp})} \frac{(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)}}{1 + J_0(\delta_0) \left\{ \frac{(I_{\parallel} - I_{\perp})}{(I_{\parallel} + I_{\perp})} \sin 2\theta - \frac{(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)} \frac{2\text{Im}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp})}{(I_{\parallel} + I_{\perp})} \cos 2\theta \right\}} \quad (3.9)$$

となる。ここで，式(3.9)の分母に注目すると， $S_{DC}$  信号には  $\theta$  依存性があることがわかる。これは，試料に照射される光の偏光状態が周波数  $2p$  で直線偏光状態になっており，これが試料と異方的な相互作用をすることに起因する（図 3.4）。 $S_{DC}$  信号の  $\theta$  依存性をなくすためには，次の三つの方法のどれかを行えば良い。

1. 試料を回転させて測定し，その平均を取る。
2. 試料と PEM の間に回転する  $\lambda/2$  板を挿入して測定し，その平均を取る。
3.  $\delta_0 \approx 2.405$  (rad) と設定し， $J_0(\delta_0) = 0$  となるようにする。

$\theta$  依存性を無くした場合，

$$\Delta A = -\frac{1}{\xi J_1(\delta_0) \ln 10} \frac{(I_{\parallel} + I_{\perp})}{2\text{Re}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp})} \frac{S_{AC1st}}{S_{DC}} \quad (3.10)$$

となり，検出信号の交流成分と直流成分の比から CD 信号 ( $\Delta A$ ) が求められる。式(3.7)と比較すると明らかなように，式(3.10)では CD 信号に LD と LB に起因するアーティファクトが混入する。このアーティファクトは比例定数として働くため，CD 信号の大きさにのみ寄与し，符号には影響を与えない。真の CD 信号の大きさを得るためには，試料の LD と LB の大きさを別の測定で見積もる必要がある。

最後に，偏光子として働く近接場プローブを用いて異方性を持つキラル物質試料の CD を測定することを考える。近接場プローブの開口形状が歪んでいる場合，偏光子として働く可能性がある。図 3.4 の検出器前に設置されている偏光子を近接場プローブとみなして計算すると，検出信号の交流成分と直流成分はそれぞれ

$$S_{DC} = (I_L + I_R)(I_{\parallel} + I_{\perp}) + 2(I_{\parallel} - I_{\perp}) \left\{ \text{Re}(\tilde{E}_L^* \tilde{E}_R) \cos 2\psi - \text{Im}(\tilde{E}_L^* \tilde{E}_R) \sin 2\psi \right\} \quad (3.11a)$$

<sup>4</sup> 計算の詳細は付録 B.2 参照。

$$\frac{S_{AC1st}}{\zeta 4J_1(\delta_0)} = \quad (3.11b)$$

$$-(I_L - I_R) \operatorname{Re}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp}) - 2 \operatorname{Im}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp}) \left\{ \operatorname{Im}(\tilde{E}_L^* \tilde{E}_R) \cos 2\psi + \operatorname{Re}(\tilde{E}_L^* \tilde{E}_R) \sin 2\psi \right\}$$

と書くことができる<sup>5</sup>。この場合、信号の  $\psi$  依存性を解消することは難しい。従って、あらかじめ開口の真円度が高い近接場プローブを選ぶ必要がある。

### 3.2.3 光の偏光状態の測定方法

図 3.5(a)に、偏光変調法を用いた偏光解析の光学配置の模式図を示す。前述したように、PEM は光電場の  $y$  成分の位相を変調するため、PEM の変調角周波数の基本波  $p$  と倍波  $2p$  でロックイン検出すれば、PEM に入射する未知の光電場の  $x, y$  成分の位相差が測定できる。また、 $-45^\circ$  傾いた向きの偏光子を用いているため、未知の光電場の  $x, y$  成分の振幅の比も同時に測定できる。光電場の  $x, y$  成分の位相差と振幅の比が分かれば、その偏光状態（楕円率  $\varepsilon$ 、楕円方位角  $\theta$ ）が計算で求められる。ここで、 $\varepsilon$  は楕円偏光の太り具合を表し、 $\theta$  は楕円偏光の長軸の傾き角を表す。 $\varepsilon, \theta$  とともに光を迎えるように見た時の反時計回りの回転を正と定義する（図 3.5(a)の挿入図参照）。

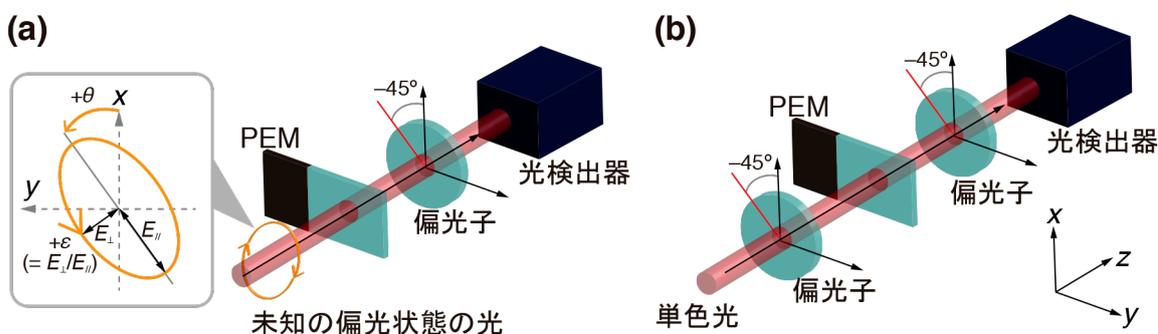


図 3.5: 偏光解析の光学配置(a)と係数  $\zeta$  の測定に用いた光学配置(b)の模式図。

未知の複素光電場の  $x, y$  成分をそれぞれ  $\tilde{E}_x, \tilde{E}_y$  とした場合、光検出器で検出する光強度  $I_{\text{det}}$  は、

$$I_{\text{det}} \propto (I_x + I_y) - 2 \cos \delta \operatorname{Re}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y) + 2 \sin \delta \operatorname{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y) \quad (3.12)$$

と書くことができる<sup>6</sup>。検出信号の各周波数成分の比は、

<sup>5</sup> 計算の詳細は付録 B.3 参照。

<sup>6</sup> 計算の詳細は付録 B.4 参照。

$$\frac{S_{AC1st}}{S_{DC}} = \xi \frac{2J_1(\delta_0) 2\text{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{(I_x + I_y) - J_0(\delta_0) 2\text{Re}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)} \quad (3.13a)$$

$$\frac{S_{AC2nd}}{S_{DC}} = \xi \frac{-2J_2(\delta_0) 2\text{Re}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{(I_x + I_y) - J_0(\delta_0) 2\text{Re}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)} \quad (3.13b)$$

となる。ここで、 $\delta_0 \approx 2.405$  (rad) と設定し、 $J_0(\delta_0) = 0$  となるようにすれば、

$$\alpha = \frac{2\text{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{(I_x + I_y)} = \frac{1}{\xi 2J_1(\delta_0)} \frac{S_{AC1st}}{S_{DC}} \quad (3.14a)$$

$$\beta = \frac{2\text{Re}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{(I_x + I_y)} = -\frac{1}{\xi 2J_2(\delta_0)} \frac{S_{AC2nd}}{S_{DC}} \quad (3.14b)$$

となる。式(3.14a,b)の  $\alpha$  と  $\beta$  を用いて

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{1 + \sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (3.15a)$$

$$\theta = \frac{1}{2} \sin^{-1} \left( \frac{-\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \right) \quad (3.15b)$$

と書くことができ<sup>7</sup>、検出信号の各周波数成分の比から未知の光電場の楕円率  $\varepsilon$  と楕円方位角  $\theta$  が求められる。

未知の光電場の  $\varepsilon$ ,  $\theta$  の値だけでなく、 $\Delta A$  の値も正確に算出するためには、係数  $\xi$  を別の実験から求める必要がある。図 3.5(b)に、係数  $\xi$  の測定に用いた光学配置の模式図を示す。入射光に  $-45^\circ$  傾いた直線偏光 ( $I_x = I_y = I_0/2$ ) を用いているため、光検出器で検出する光強度  $I_{\text{det}}$  は、式(3.12)より

$$I_{\text{det}} \propto I_0 + I_0 \cos \delta \quad (3.16)$$

となる。検出信号の直流成分と交流の倍波成分の比  $\gamma$  は、

$$\gamma = \frac{S_{AC2nd}}{S_{DC}} = \xi \frac{2J_2(\delta_0)}{1 + J_0(\delta_0)} \quad (3.17)$$

となる。図 3.6(a,b)に、それぞれ波長 700 nm, 800 nm の光 (バンド幅 10 nm) を用いて実験的に測定した  $\gamma$  の  $\delta_0$  依存性を示す。青線は実験結果であり、赤線は実験結果を式(3.17)でフィットしたものである。フィッティングの結果、 $1/\xi \approx 0.145$  という値が得られた。

<sup>7</sup> 計算の詳細は付録 B.4 参照。

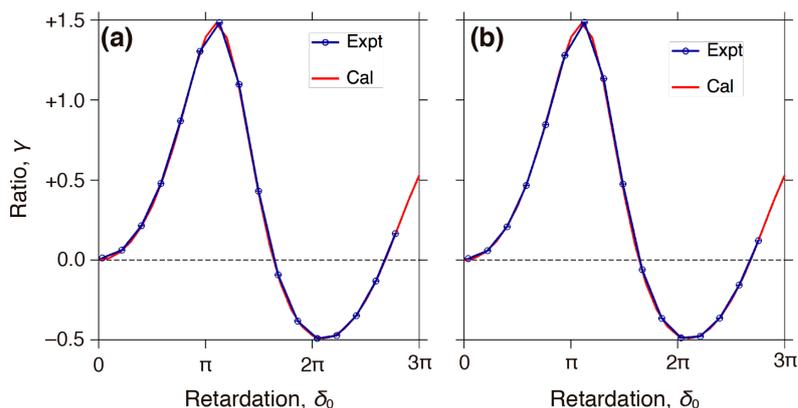


図 3.6: 波長 700 nm (a) と 800 nm (b) の光を用いて測定した  $\gamma$  の  $\delta_0$  依存性。

### 3.3 電子線リソグラフィー/リフトオフ法

本研究で用いた金ナノ構造体試料は、全て電子線 (EB: Electron Beam) リソグラフィー/リフトオフ法を用いて作製した<sup>8</sup>。これは、EB を照射すると物性が変化する材料であるレジストを用いてナノサイズの型を作り、それを利用して金属ナノ構造を作製する技術である。型のサイズは EB の照射スポットサイズに依存するが、印加電圧が 1 kV 程度で EB の de Broglie 波長は約 0.1 nm と非常に短いため、数 nm オーダーの微細な型を作ることが可能である。以下に、具体的なナノ構造の作製方法を述べる (図 3.7)。

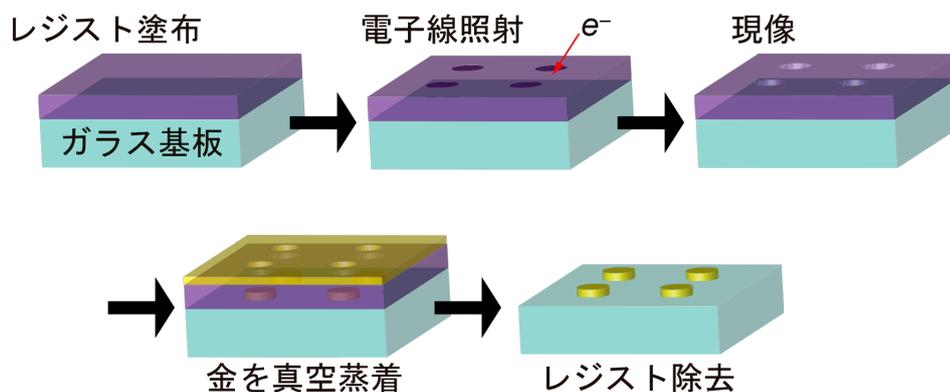


図 3.7: 電子線リソグラフィー/リフトオフ法の概念図。

1. ガラス基板 (厚さ $\sim$ 0.17 mm) にレジストをスピコートし (500 rpm / 10 sec  $\rightarrow$  2000 rpm / 70 sec), 一様の膜厚にした。用いたレジストは, 二種類のポジ型高解像度電子線レジスト (ZEP520A と ZER-A) を ZEP520A : ZER-A = 1 : 1.5

<sup>8</sup> 4 章と 5 章で用いた試料の作製は分子科学研究所岡本研究室の石川晶子氏, 6 章で用いた試料の作製は Glasgow 大学 Kadodwala 研究室の Affar S. Karimullah 博士による。

の比率で配合したものである。レジストの塗布後、レジストに含まれる溶媒を蒸発し、固化させるため、ホットプレートを用いてプリベークを行った (180 °C / 2 min)。

2. レジストに EB を照射し、ナノ構造のパターンを書き込んだ (EB 描画)。
3. 基板を 22 °C の現像液に 30 sec 浸し、EB を照射した部位のレジストを除去した (現像)。
4. ガラス基板と金を接着させるための粘着層としてクロムを厚さ約 2 nm だけ真空蒸着した後、金を真空蒸着し成膜した。
5. 基板に残ったレジストを溶媒などで除去した。

### 3.4 電磁場解析手法

本研究において、筆者は実験により金属ナノ構造体の局所的な光学特性を調べたが、結果の解析には Maxwell 方程式を近似無しで解く FDTD (Finite-Difference Time-Domain) 法, RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis) 法と呼ばれる電磁場解析手法を用いた。RCWA 法は周期的な構造を持つ系にしか適用できないが、計算効率は高いという特徴を持つ周波数領域での計算手法である。一方、FDTD 法はモデルによる原理的な適用制限はないが、計算規模が大きくなるという特徴を持つ時間領域での計算手法である。以下に、FDTD 法と RCWA 法の原理の概要を述べる。

#### 3.4.1 FDTD 法

FDTD 法は Maxwell 方程式を時間領域で解くものである。これは、微分方程式である Maxwell 方程式を差分形式で表し、時間発展に伴う電磁場の伝播の計算を行うことを意味する。

まず、電磁場の発生源および電磁場と相互作用する物体等を囲むように解析領域をとり、解析領域全体を多数のセルと呼ばれる微小領域に分割する (図 3.8)。ここで電場と磁場は、それぞれ異なる場所において中心差分した Maxwell 方程式によって計算される。中心差分を用いることにより、電場と磁場の時間・空間の演算ステップは 1/2 だけずれる。電場と磁場を交互に繰り返し計算していくことで、電磁場の伝播が計算できる。

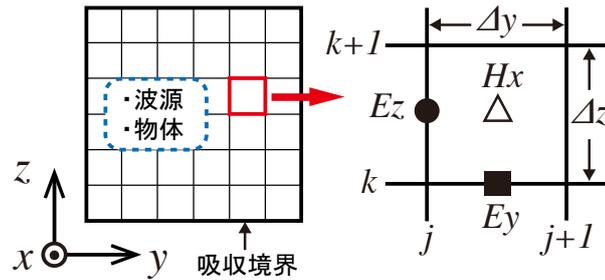


図 3.8: 二次元デカルト座標系における系の分割と電磁場配置。

本研究における FDTD 計算は、市販の FDTD 計算ソフトである Poynting for Optics（富士通株式会社）を用いて行った。第 4 章では、FDTD 法を用いて単一の金ナノ長方形周辺の電磁場分布を計算した。この際、ナノ構造が孤立した状況を模擬するため、吸収境界条件には完全整合層（PML: Perfectly Matched Layer）を用いた。これは境界で電磁場の反射をほぼ完全に抑制するが、計算機負荷がかなり大きい。第 6 章では、金ナノ長方形格子構造の電磁場分布を計算した。この際、周期的な構造を模擬するために、水平方向の吸収境界条件には周期境界条件（PBC: Periodic Boundary Condition）を、鉛直方向には PML を用いた。また、金の複素誘電率は Drude モデルの値を用いた。このモデルには、波長 500 nm 付近に存在する金のバンド間遷移の効果が考慮されていないため、可視光領域では精度が悪い。一方、近赤外かそれより長波長では有効なモデルである。

### 3.4.2 RCWA 法

RCWA 法では、対象となる構造の誘電関数と構造中の電磁場ベクトルを構造の周期に応じたフーリエ級数で展開し、周波数空間においてベクトル形式の Maxwell 方程式を解くことによって、回折効率や透過率そして電磁場分布を計算する。

本研究における RCWA 計算は、市販の GSOLVER 計算ソフト（Grating Solver Development Co.）を用いて行った。これは、関西学院大学の田和圭子教授によるものである。第 6 章では、RCWA 法により金ナノ長方形格子構造の反射スペクトルを計算した。金の複素誘電率は、FDTD 法と同様に Drude モデルの値を用いた。



## 第4章

# アキラルなナノ物質における局所円二色性

本章では，研究課題(A)の成果について述べる。即ち，アキラルな金ナノ長方形においても局所的にはキラリティがあること，円二色性（CD）があることを実験的に示す。本章の研究成果は，CDを示すのはキラル物質であるという従来の常識に，ナノスケールでは修正が必要であることを実験的に示したものである。

### 4.1 円二色性の選択則

1848年に Louis Pasteur によってキラル分子の存在が発見されて以来，分子が CD を示すためには，分子構造のキラリティが必須であると考えられてきた。即ち，キラル分子は CD を示し，アキラル分子は示さない。この CD の選択則は，二次元金属ナノ構造体においても成り立つことが実験的に示されている（図 4.1）[25]。また，CD スペクトルのピークはナノ構造体のプラズモン共鳴波長域に現れ，この CD がプラズモン共鳴の効果であることが明らかとなっている[28]。

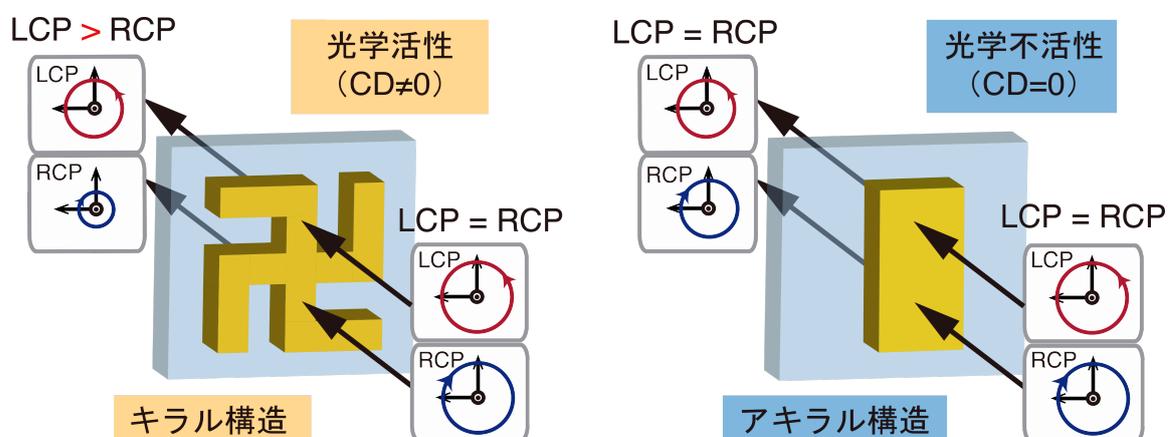


図 4.1: CD の選択則

## 4.2 試料構造

本章の研究では、電子線リソグラフィ/リフトオフ法を用いてガラス基板上に作製した長方形金ナノ構造体試料を用いた (図 4.2(a), 図 4.3(a))。試料の設計寸法は縦 300 nm, 幅 150 nm, 金膜の厚さ 50 nm とした。この寸法を選んだ理由は、先行研究においてこの寸法の長方形金ナノ構造体が可視～近赤外の波長域でプラズモン共鳴を示したためである[29]。実験上の都合から、筆者は金ナノ長方形の巨視的な光学測定用の試料と局所的な測定用の試料を別々に作製し、用いた。

ナノ構造の巨視的な光学特性を十分な確度で評価するためには、ナノ構造のガラス基板に対する面積密度を高める必要がある。そこで巨視的な光学測定用の試料として、 $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  の領域に約 700 nm の間隔で長方形を配列した試料を作製した (図 4.2(a))。この試料における、ナノ構造の占める面積密度は約 5.3 % となる。作製した長方形の寸法は走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, SU6600, 日立製作所) のイメージから縦幅~290 nm, 横幅~170 nm となっており、また原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope, NaioAFM, Nanosurf Inc.) のイメージから金膜の厚さ~50 nm となっていることがわかった。

一方、ナノ構造の局所的な光学特性を近接場計測により評価する場合、近隣にあるナノ構造による回折や散乱の影響を受ける事なく、単一のナノ構造を測定する必要がある。そのため、局所測定用の試料として、 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  の領域に約 1600 nm の間隔で長方形を配列した試料を作製した (図 4.3(a))。この試料における、ナノ構造の占める面積密度は約 1.1 % となる。作製した長方形の寸法は SEM 像から縦幅~310 nm, 横幅~170 nm, AFM 像から金膜の厚さ~50 nm となっていることがわかった。

## 4.3 巨視的な消光と円二色性

まず金ナノ長方形の巨視的な消光スペクトルと CD スペクトルを測定した。

図 4.2(b)に、消光スペクトル測定に用いた実験系の光学配置の模式図を示す。キセノンショートアークランプ (ウシオ電機株式会社) から発生した白色光を対物レンズ (NA = 0.7, 株式会社ニコン) で集光し、試料に照射した。試料によって吸収または散乱された光を別の対物レンズ (NA = 0.8, 株式会社ニコン) で集め、分光検出器 (BlueWave-VIS, Sterllarnet Inc.) で検出した。

図 4.2(c)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スペクトルを示す。図 4.2(c)の縦軸は、実測した吸光度にナノ構造の面積密度の逆数をかけて補正してある。波長 500 nm より短波長に見られる光吸収は、バルクの金のバ

バンド間遷移 (d バンドから sp バンドへの遷移) に起因するものである[30]。一方、金のナノ構造においては、光吸収が 500 nm より長波長の領域で観測される場合があり、これはバンド間遷移ではなくプラズモン共鳴に起因する。本章の研究で用いた金ナノ長方形の場合、波長 $\sim 900$  nm 付近においてプラズモン共鳴に起因するブロードなピークが観測された (図 4.2(c))。図 4.2(c)のオレンジ色の縦線は局所測定で使用する光の波長 633 nm の位置を示しているが、この光を金ナノ長方形に照射する事により、プラズモン励起が可能であることがわかった。

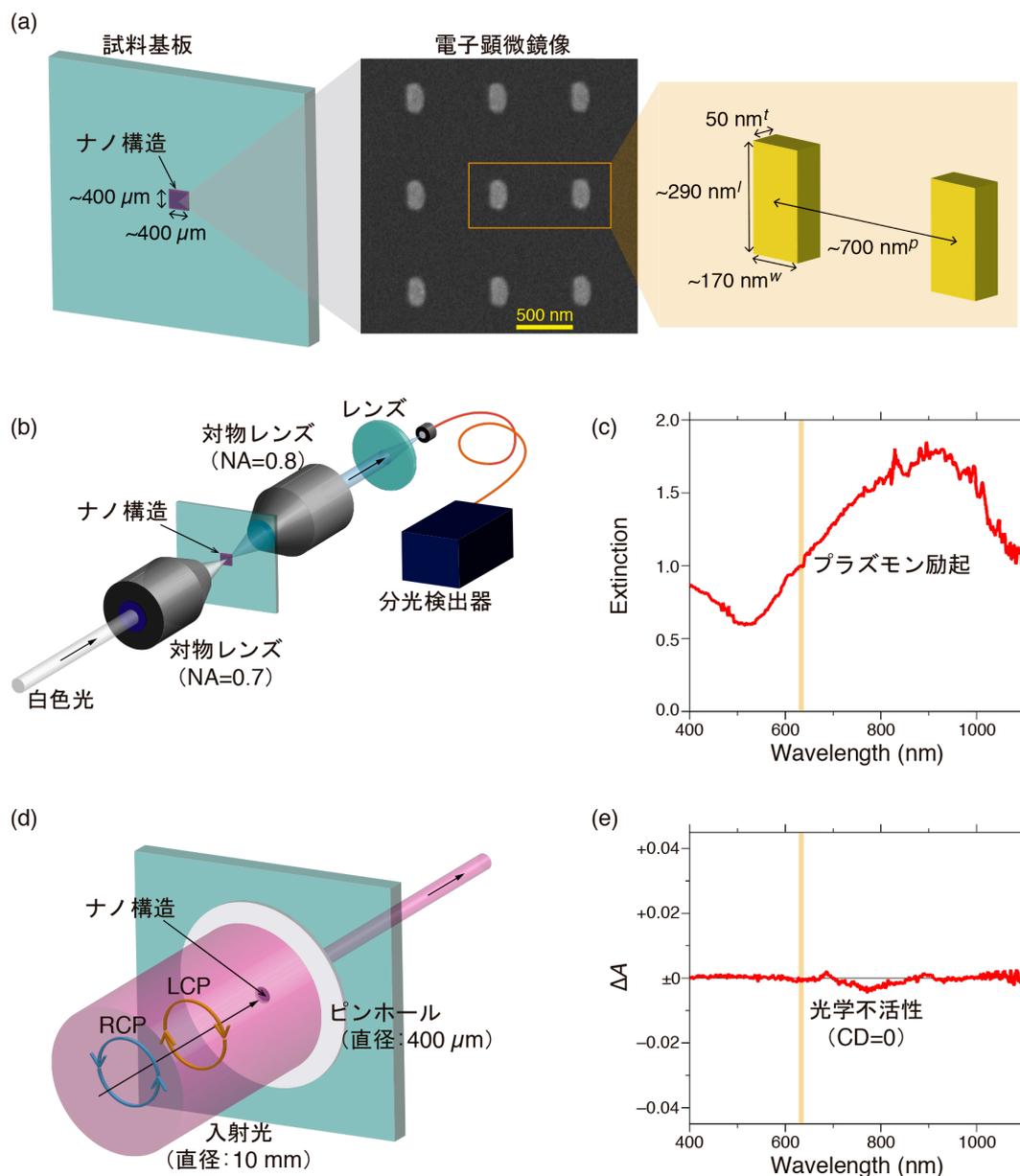


図 4.2: (a) 巨視的な光学測定に用いた金ナノ長方形試料。(b) 消光スペクトル測定の光学配置の模式図。(c) 実験で得られた金ナノ長方形の消光スペクトル。(d) CD スペクトル測定において信号強度 (及び信号対雑音比) を向上させる方法の概念図。(e) 実験で得られた金ナノ長方形の CD スペクトル。

CD スペクトルは市販の CD 分散計 (J-720WI, JASCO Corp.) を用いて測定した。CD の測定原理は第 3 章で示したとおりである。市販の CD 分散計は大きなビーム径 ( $\sim 10$  mm) の平行光を用いている。一方、測定試料は、 $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  の限られた範囲にのみ作製されているため、大口径ビームによる測定では、十分な信号が得られない。そこで、ナノ構造由来の CD 信号の割合を向上させるために、直径  $400 \mu\text{m}$  のピンホール<sup>9</sup>を用いて照射領域を制限して測定した (図 4.2(d))。また、PEM を使った CD 測定においては、ナノ構造に異方性があることによって CD 信号にアーティファクトが混入する可能性がある。アーティファクトの混入を減少させるために、 $45^\circ$  ずつ試料を回転させて四回 ( $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ ) CD スペクトルを測定し、その平均を計算した (第 3 章を参照)。

図 4.2(e)に、巨視的な光学測定により得られた金ナノ長方形の CD スペクトルを示す。図 4.2(e)の縦軸は、実測した CD 信号にナノ構造の面積密度の逆数をかけて補正してある。この CD スペクトルから、測定した全ての波長において有意な CD は観測されず、アキラルな金ナノ長方形は巨視的に CD を示さないことが確認された。また、局所測定で使用する光の波長  $633 \text{ nm}$  において、CD 信号の値は  $|\Delta A| < 10^{-3}$  となり、長方形金ナノ構造全体としては CD 不活性であることがわかった (図 4.2(e), オレンジ色の縦線)。

## 4.4 局所的な消光と円二色性

次にプラズモン励起が可能な波長  $633 \text{ nm}$  の He-Ne レーザー (Votex Inc.) を用いて、金ナノ長方形の局所的な消光と CD の空間分布を可視化した。以下に示す通り、巨視的な測定では CD は観測されなかったのにもかかわらず、驚くべきことに、SNOM による局所測定では長方形の角周辺において局所的に強い CD が実験的に観測された。

個々の金ナノ長方形における局所的な CD を測定するために、筆者は集光モードの SNOM に PEM による偏光変調法を組み合わせた CD ナノイメージング装置を用いた (図 4.3(b)) [14]。CD 信号の検出には、ロックインアンプ (7270 General Purpose DSP Lock-in Amplifier, AMETEK Inc.) とローパスフィルター (Multichannel HR filter 3314, 株式会社 NF 設計ブロック), 光電子増倍管 (H10723-20, 浜松フォトニクス株式会社) を用いた。また、レーザーパワーコントローラー (LPC, Brockton Electro-Optics Corp.) を用いて入射光パワーを安定化させ、ノイズを低減させた。CD ナノイメージング装置も PEM を使用するため、信号にアーティファ

<sup>9</sup> 分子科学研究所装置開発室にて作製。

クトが混入する場合がある。信頼できる情報を抽出するため、様々な角度 ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$ ) で配向した長方形ナノ構造を一つの基板に混ぜた試料を測定した (図 4.3(a))。また、筆者は信号へのアーティファクトの混入を減少させるため、200 Hz の周波数で回転する半波長板 (WPH05M-633, Thorlabs) を PEM と試料の間の光路に導入した。回転機構には、中空シャフトモーター (HM0835E8H, Technohands Co.) を用いた。この回転する半波長板は直線偏光成分を 400 Hz で回転させる。もし信号を取得する周期が偏光の回転周期に比べて十分長ければ、時間平均の結果、ナノ構造の配向に起因するアーティファクトの混入は減少できるはずである (第 3 章を参照)。そこで、筆者は信号を取得する周期を約 200 msec とし、信号を 12,000 回積算して取得した。これは偏光の回転周期 (2.5 msec) よりも十分長い。

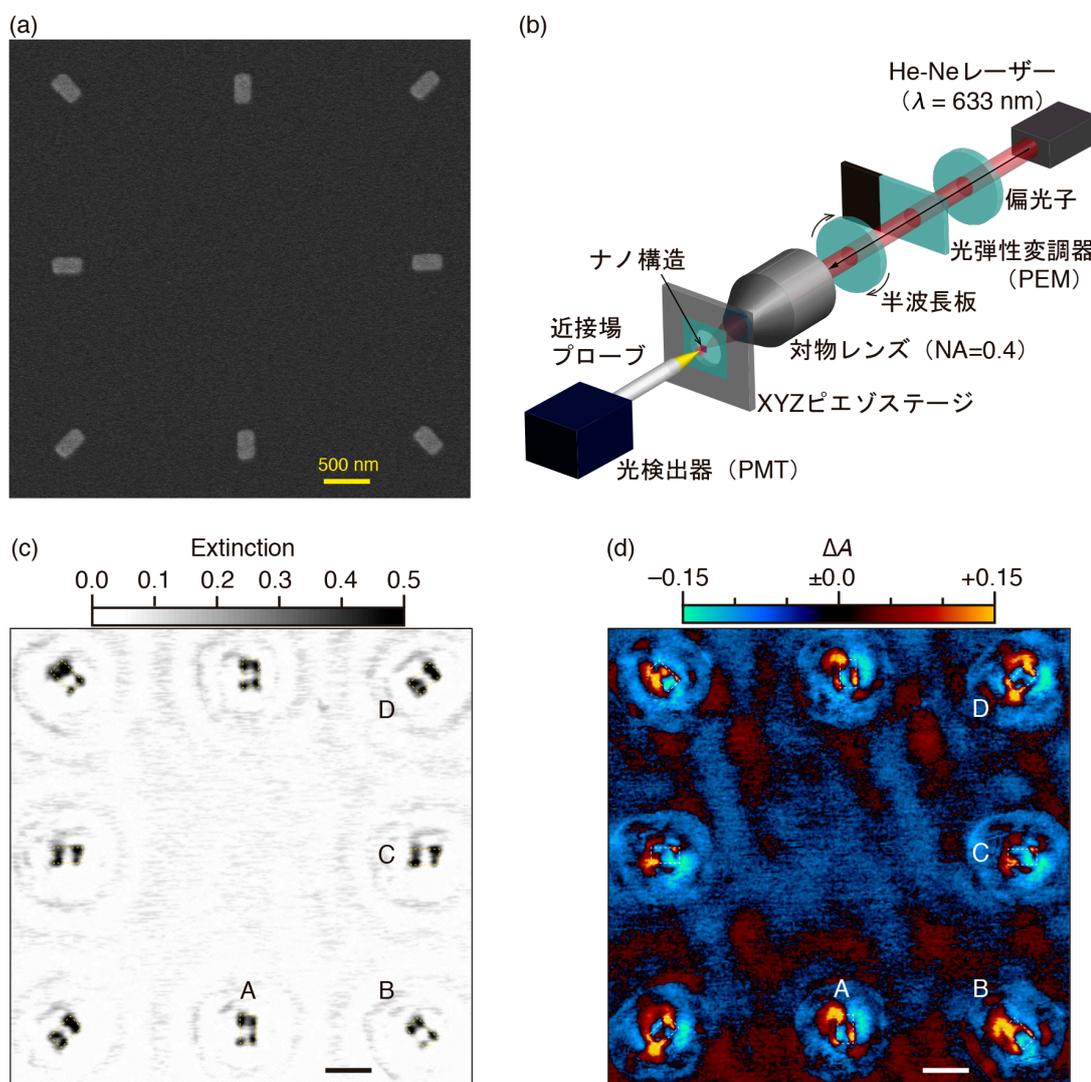


図 4.3: (a)局所光学測定に用いた金ナノ長方形試料の SEM 像。(b) CD ナノイメージング装置の光学配置の模式図。(c,d) 実験で得られた金ナノ長方形の局所消光イメージ(c)と局所 CD イメージ(d)。

図 4.3(c,d)に、CD ナノイメージング装置を用いて同時に取得した金ナノ長方形の局所的な消光像と CD 像をそれぞれ示す。また、図 4.3(c,d)において A-D とマークされた金ナノ長方形の消光、CD 像の拡大図を図 4.4(a,b)に示す。図 4.3(c,d)と図 4.4 に示されているように、金ナノ長方形の向きに依らない特徴的な消光、CD 信号のパターンが観測された。即ち、長方形の角周辺において強い消光が観測されたのと同時に、CD 信号の極値も観測された。また、金ナノ長方形の内部において、長方形の軌跡に沿ってラインプロファイルを取得したところ、一周するまでの間に CD 信号は正と負の値を二度振動していた (図 4.4(c))。また、金ナノ長方形の向きに関係なく、正の CD 信号は長方形の左上と右下の角周辺に、負の CD 信号は右上と左下の角周辺において現れていた。このことから、この信号のパターンは長方形の異方性由来のアーティファクトではないと考えられる。

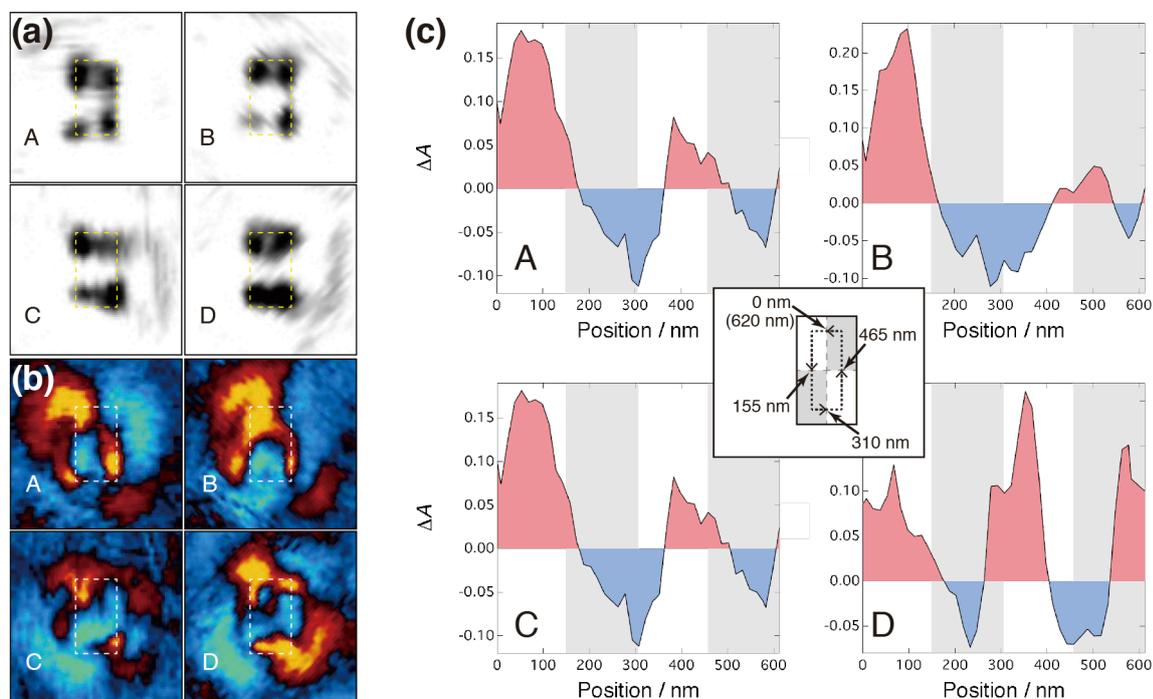


図 4.4: (a)局所消光イメージの拡大図。(b)局所 CD イメージの拡大図。(c) 挿入図に描かれている軌跡に沿って取得した CD 信号のラインプロファイル。

強い消光はプラズモン励起が起きていることを示しており、観測された局所 CD もプラズモン共鳴の効果であることがわかった。局所的な CD 信号は、構造の中心点に対して点対称に分布し、長方形ナノ構造の対称性を反映している。即ち、CD 信号の極値は、長方形構造の対角線上において同じ符号を示し、隣り合う角において反対の符号を示した。この局所 CD 信号の対称性により、長方形ナノ構造全体としては正と負の信号が打ち消し合い、その積分値は近似的にゼロに

なる。この結果は巨視的に得られた CD 信号がゼロである結果と整合する。

一方、金ナノ長方形の局所的な CD 信号の極値は一般的なキラル分子の CD 信号に比べてかなり大きい。このことを、CD 信号を吸光度で規格化したものを用いて示す。金ナノ長方形の場合、その角周辺において CD 信号の大きさは $|\Delta A| \sim 0.15$ であり、また吸光度は $A \sim 0.5$ であるから、 $|\Delta A/A| \sim 0.3$ となった。一方、キラル分子である flavin mononucleotide (FMN) の場合[31]、波長 450 nm で $|\Delta A| \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 、 $A \sim 0.5$ であるから、 $|\Delta A/A| \sim 2.0 \times 10^{-3}$ となる。この結果は、金ナノ長方形の局所的な CD の値は典型的なキラル分子の巨視的な値と比べて二桁程度も大きいことを意味する。従って、金ナノ長方形は巨視的には CD を示さないのにもかかわらず、局所的には極めて大きな CD がある事が明確に示された。つまり、アキラルなナノ物質においても局所的には CD があることを実験的に示すことに成功した[32]。

## 4.5 局所的な円二色性の発現メカニズム

前述した通り、アキラルな金ナノ長方形において巨視的な CD は観測されず、CD を示すのはキラル物質であるという従来の常識 (CD の選択則) と矛盾しない。しかし、金ナノ長方形において局所的に CD が観測されたことは、従来の常識とは異なり、ナノ領域の局所的な CD の議論では選択則が修正されるべきことを示している。ここでは、本研究で観測された局所的な CD の発現メカニズムについて考察する。

### 4.5.1 定性的な説明

まず、長方形の左上の角 A (右下の角 A') と右上の角 B (左下の角 B') における円偏光に対する光応答が互いに異なることを説明する (図 4.5)。長方形に右円偏光 (RCP) を照射する状況を考える。RCP の光電場ベクトルは、ある時刻 ( $t=0$ ) に  $x$  方向を向き、それから時計回りに回転して最終的に元の位置に戻る ( $t=T$ ) (図 4.5(a))。この RCP 電場により誘起される分極の振る舞いを図 4.5(b) に示す。誘起される分極ベクトルは RCP 電場ベクトルに同期して時計回りに回転する。しかし、時間発展によって分極および RCP 電場ベクトルが描く軌跡は大きく異なる (図 4.5(a,c))。この軌跡の違いは、誘起される分極の大きさが光電場ベクトルの方向によって異なる事に起因する。ここで、角 A において誘起される分極を考える。例えば、時刻  $t=0$  と  $t=T/2$  において RCP 電場ベクトルは同じ大きさで互いに逆方向を向く。一方、分極については、界面の存在によって分極率の空間反転対称性が破れるため、RCP 電場ベクトルの方向によって分極の大きさが変わる。同様に、時刻  $t=0$  と  $t=T/4$  における分極の大きさは異なるが、これは長方形の

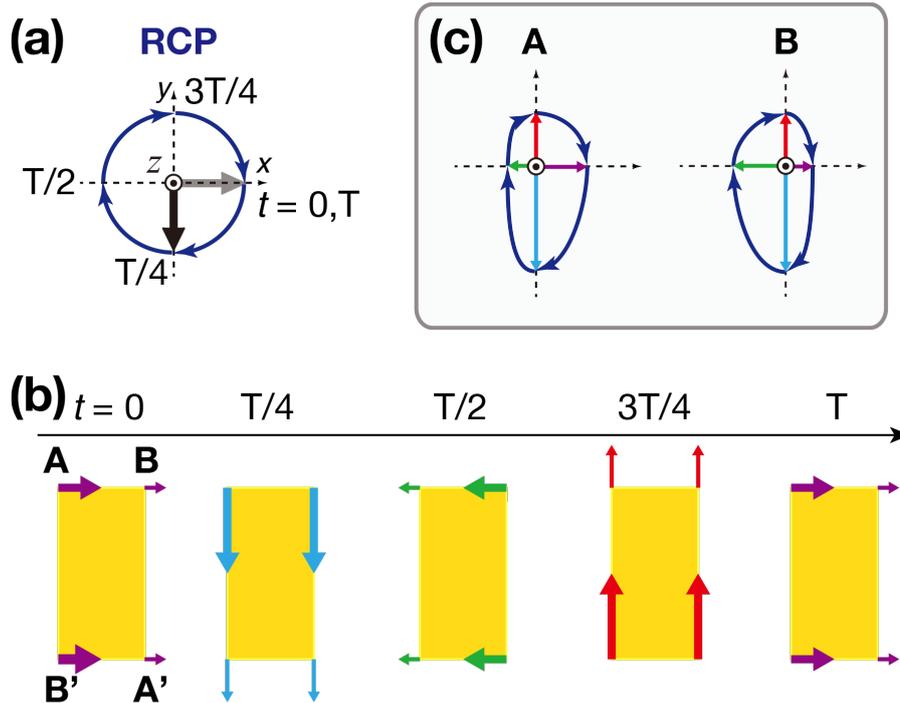


図 4.5: (a)右円偏光 (RCP) の電場ベクトル (黒い矢印) の時間発展。(b) RCP 照射によって誘起される分極ベクトルの時間発展。(c)角 A と角 B における分極ベクトルの軌跡。分極ベクトルはキラルな軌跡を描き, 角 A と角 B とでその軌跡は互いに鏡像の関係になっている。

辺の長さが異なる事に起因する。また図 4.5(c)に示してある通り, 角 A (A') と角 B (B') においてそれぞれ誘起される分極ベクトルはキラルな軌跡を描き, 互いに鏡像の関係になる。これは角 A (A') と角 B (B') とで, 界面の位置が左右 (上下) 逆転しており, それが軌跡に反映されたためである。このように, 長方形の角 A (A') と角 B (B') における円偏光に対する光応答は互いに異なる。

次に, 長方形の角周辺において CD が生じる起源を説明する。CD は LCP と RCP に対する物質の光吸収が異なる事により発現する。長方形に LCP を照射した場合, 分極ベクトルの回る方向は RCP を照射した場合と逆になる。系に時間反転対称性がある場合, エネルギー散逸は起きないため, 分極ベクトルの軌跡の形状は同一になり, CD は発現しない。しかし, もし金ナノ長方形においてプラズモンが励起されれば, エネルギー散逸が起こり, 系の時間反転対称性が破れ, LCP 照射時と RCP 照射時で軌跡の形状に違いが生じる。従って, プラズモン励起が可能な波長の光を使うことによって, 金ナノ長方形の角周辺では LCP と RCP に対する光吸収が異なり, CD を発現する。このようにして, 長方形がその角周辺において CD を示す事と CD 信号の空間分布が構造の対称性を反映する事を定性的に理解できる。

#### 4.5.2 FDTD 法による電磁場分布の解析

次に、FDTD 法により金ナノ長方形周辺の定常状態の電磁場強度分布を計算することで、局所 CD の発現メカニズムについて議論する。実験で用いた試料と同じ寸法の金ナノ長方形を用いて計算した。また、励起波長も実験で使用したのと同じ 633 nm とした。図 4.6 (a)に FDTD 計算モデルの概念図を示す。SNOM で取得した実験結果と計算結果を対応させるために、ここでは金ナノ構造の上面から上方 20 nm の位置で計算した。図 4,6(b,c)はそれぞれ、金ナノ長方形に対して LCP と RCP を照射した時の電磁場強度の計算結果である。図 4,6(b)に示されているように、金ナノ長方形に LCP を照射した場合、長方形の左上と右下の角周辺に増強光電場が局在していた。一方、金ナノ長方形に RCP を照射した場合、右上と左下の角周辺に増強光電場が局在していた (図 4,6(c))。つまり、図 4,6(b)を鏡に映したものは図 4,6(c)と一致する。このように、金ナノ長方形に円偏光を照射する事により、空間対称性の低下したキラルな電磁場強度分布が形成される事が明らかとなった。長方形の角周辺において、LCP と RCP に対する応答が異なることから、局所的に CD が発現したと考えられる。

FDTD 計算では、金ナノ長方形の角周辺において増強光電場が局在していた。電磁場が増強しているサイトは局所電磁状態密度 (LDOS: Local Optical Density of States) が高いと考えられる。そのようなサイトでは、波長にもよるが励起光がよく吸収され、透過光が弱められるという現象がしばしば観測される[33][34]。これを考慮すると、実験的に観測された金ナノ長方形の角周辺における強い消光だけでなく、強い CD も定性的に説明する。

この計算結果は、局所的な CD 活性にはナノ構造のキラルな形状は必要ないが、光と相互作用した時の電磁場強度分布にはキラルな構造が必要であることを意味する。キラルな電磁場分布の形成にどのようなプラズモンモードが関わっている

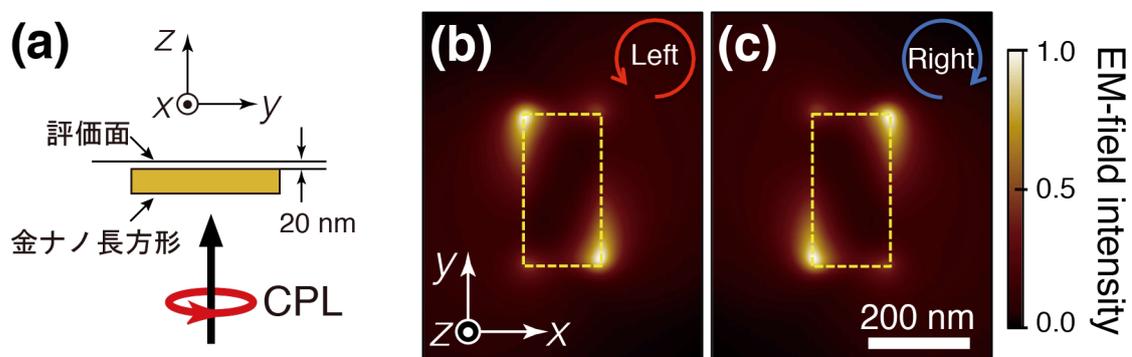


図 4.6: (a)計算モデルの概念図。(b,c)波長 633 nm の円偏光照射下で計算した定常状態の電磁場強度分布。LCP 照射した場合(b)と RCP 照射した場合(c)の計算結果。電磁場強度は各々のパネルの最大値で規格化した。

かは現時点で明らかではない。このことは、長方形金ナノ構造のサイズや、励起波長を制御し、それらに対する局所的な CD 活性の依存性を体系的に調べる事で明らかにされるであろう。今回の計算には観測系（近接場プローブその他）を考慮していないため、計算結果がそのまま実験結果に対応するわけではない。それらを含めた理論解析は今後の課題である。

## 第5章

# アキラルなナノ物質周辺におけるキラル光電場の発生

本章では、研究課題(B)の成果について述べる。即ち、直線偏光照射した金ナノ長方形の近傍で局所的にキラルな光電場が発生することを実験的に示す。筆者はアキラルなナノ構造近傍に発生するキラル光電場を実測し、その発生メカニズムを解明し、さらに空間構造を制御した。本章の研究成果は、光電場のねじれ(掌性)をナノスケールで操作する手法の基礎を確立する上で重要な成果と位置付けられる。

### 5.1 円二色性の発現とキラル光電場の発生

第4章の研究において、筆者らはアキラルな金ナノ長方形において局所的に強いCDを実測した。CDが発現した長方形の角周辺では、LCPとRCPに対する光吸収が異なる。LCPとRCPの重ね合わせである直線偏光を長方形に照射した場合、角周辺では直線偏光に含まれるLCPかRCPのどちらかがより強く吸収・散乱されるため、キラルな光電場が発生することが期待できる。本章の研究では、直線偏光を照射したアキラルな金ナノ構造体周辺の光の偏光状態を計測することで、ナノ構造が発生するキラル光電場の実測を試みた。

### 5.2 実験方法

本章の研究では、照射モードのSNOMを用いてナノ構造試料の局所的な光学特性を調べた。試料に対するSNOMによる近接場消光スペクトル測定でプラズモン特性を評価し、近接場偏光解析イメージング測定により試料近傍の光の偏光状態を可視化した。以下に具体的な測定方法を述べる。

### 5.2.1 局所的な消光スペクトル測定

図 5.1(a)に、ナノ構造試料の局所的な消光スペクトル測定に用いた実験系の光学配置の模式図を示す。白色レーザー光 (WhiteLase Micro-460, Fianium Inc.) を、ファイバー結合器 (NA = 0.4) を用いて近接場プローブに導入した。近接場プローブの破壊を回避するために、ND フィルター (シグマ光機株式会社) と 1100 nm 以長の光をカットするショートパスフィルター (47592, Edmund) を用いて光強度を下げた。プローブ先端に発生した近接場光を試料に照射し、試料によって吸収・散乱された透過光を対物レンズ (NA = 0.4) で集め分光器で検出した。

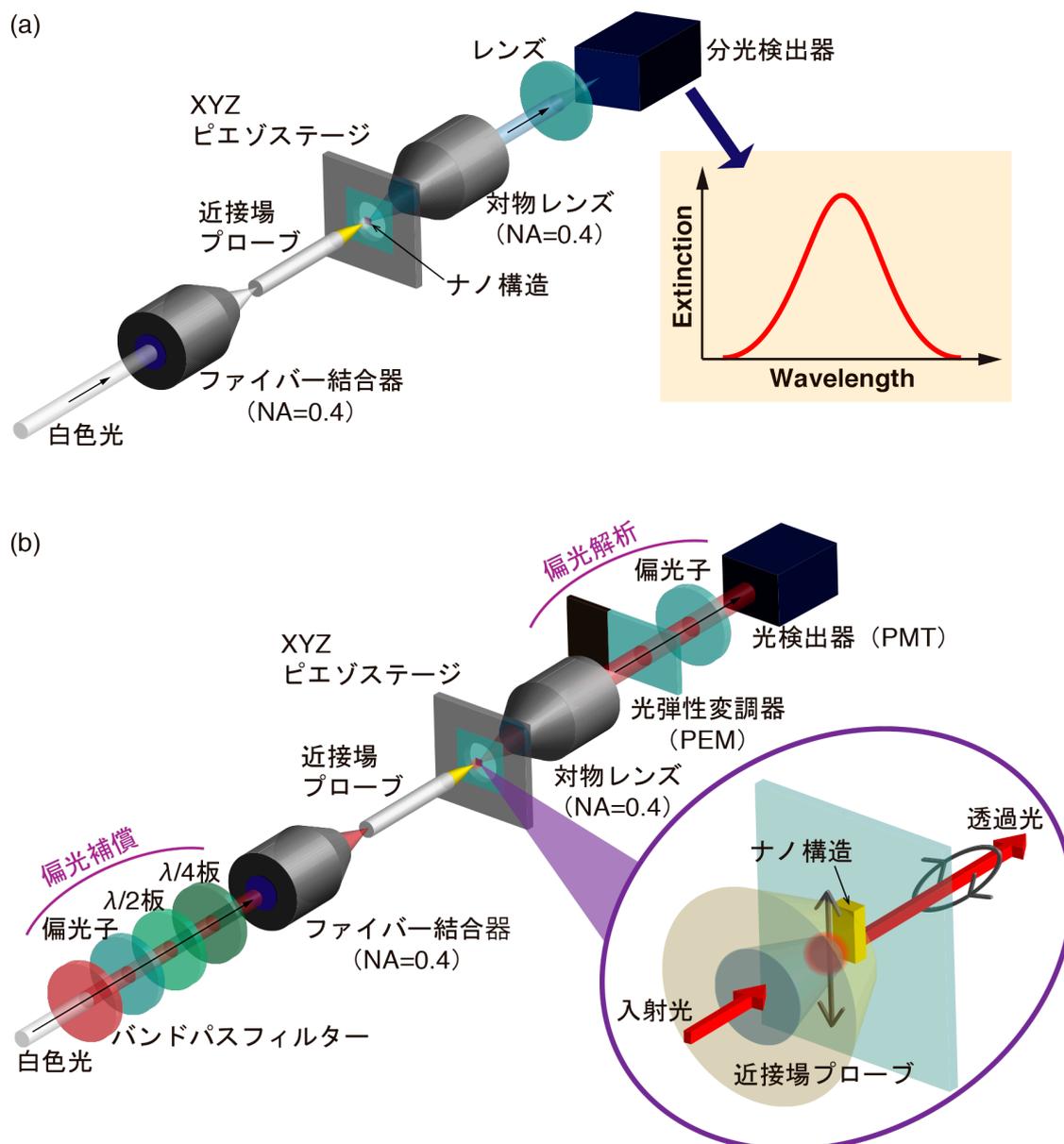


図 5.1: SNOM による局所的な消光スペクトル測定(a)と偏光解析ナノイメージング測定(b)の実験系の模式図。

## 5.2.2 偏光解析ナノイメージング測定

偏光解析ナノイメージング測定では、直線偏光した近接場光により試料を局所的に励起し、その透過光の偏光状態を解析することによって、試料周辺の光の偏光状態（楕円率  $\varepsilon$  と楕円方位角  $\theta$ ）を計測した。 $\varepsilon$ ,  $\theta$  とともに反時計回りの回転を正と定義した。

この測定で試料周辺の光の偏光状態が計測できると考えるのは、光の相反性を根拠としている。相反性は、可逆性とも呼ばれ、光源と検出器の位置を入れ替えても同等の結果が得られるというものである。この相反性が成立する場合、試料を直線偏光で局所励起した時の透過光の偏光状態と、試料全体を直線偏光で励起した時に試料近傍に発生する光の偏光状態は一致する。先行研究において、集光モードと照射モードの SNOM で測定した球状金ナノ粒子や金ナノロッドの透過像が一致することが報告されており、この場合、SNOM を用いても相反性が成立していると考えられる[35]。従って、本章の研究で用いた実験系においても相反性が成立するとすれば、偏光解析ナノイメージング測定によって試料近傍の光の偏光状態を計測できると考えられる。

図 5.1(b)に、筆者らが開発した偏光解析ナノイメージング装置の光学配置の模式図を示す。直線偏光した近接場光の発生には開口約 100 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（GTH10M, Thorlabs）および  $\lambda/2$  板（AHWP05M-980, Thorlabs）,  $\lambda/4$  板（AQWP05M-980, Thorlabs）により補償した。透過光の偏光状態は PEM を使った偏光変調法により解析した（第 3 章を参照）。

## 5.3 金ナノ長方形周辺の光電場の偏光解析

### 5.3.1 試料構造

本章の研究では、電子線リソグラフィ/リフトオフ法を用いてガラス基板上に作製した金ナノ長方形試料を用いた（図 5.2(a)）。試料の寸法は SEM 像から縦幅 ~190 nm, 横幅 ~60 nm, AFM 像から金膜の厚さ ~55 nm となっていた。

### 5.3.2 プラズモン特性

図 5.2(b)に示されているように、金ナノ長方形の中心付近において取得した局所的な消光スペクトルから、波長 780 nm 付近と波長 960 nm 付近においてプラズモン共鳴に起因するピークが観測された。波長 780 nm 付近のピークのプラズモン共鳴モードを明らかにするため、波長 800 nm の励起光を用いて消光イメージ

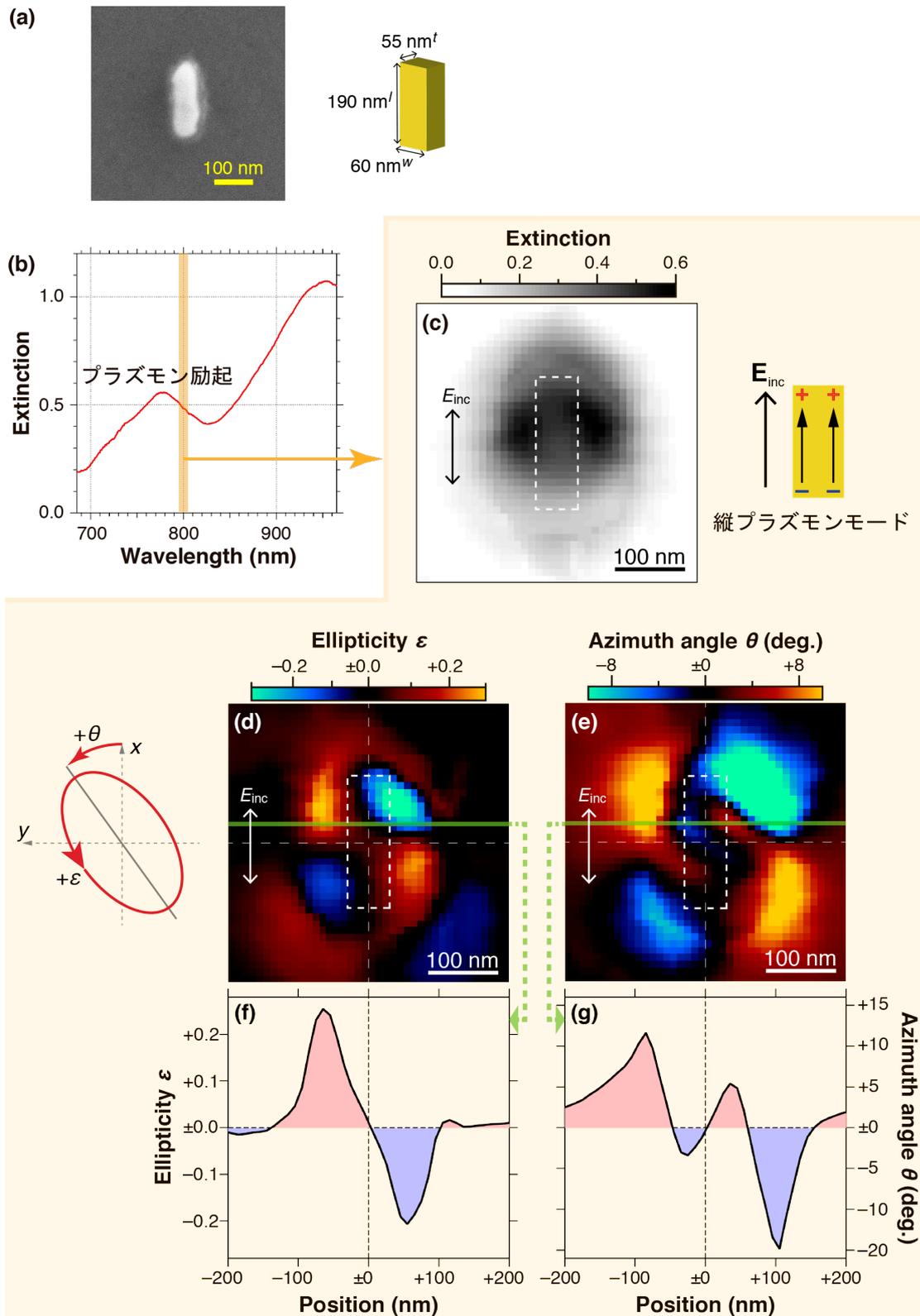


図 5.2: (a) 金ナノ長方形試料の走査電子顕微鏡像と実測の寸法。(b)長方形の中心付近で取得した局所的な消光スペクトル。(c-e)波長 800 nm の直線偏光を用いて取得した消光(c), 楕円率(d), 楕円方位角(e)イメージ。(f,g)楕円率・楕円方位角イメージに引いてある緑線に沿って取得したラインプロファイル。

を取得したところ、長方形の両サイド近傍において強い消光が観測された（図 5.2(c)）。先行研究においても、同様の空間構造の消光イメージが金ナノディスクにおいて観測されており、理論解析の結果、ディスクの両端において同位相で分極するプラズモンモードであることが明らかとなっている[36]。今回観測された波長 780 nm 付近のピークは、長方形の両端で長軸方向に分極する縦プラズモンモードであると考えられる。

### 5.3.3 偏光解析結果

筆者は、バンドパスフィルター (65179, Edmund) を用いて生成した波長 800 nm の光を用いて金ナノ長方形の縦プラズモンモードを前期共鳴条件で励起し、長方形周辺の光の偏光状態 ( $\varepsilon$ ,  $\theta$ ) を計測した。用いた励起光の偏光状態は、ナノ構造のない裸のガラス基板上で評価したところ  $\varepsilon_{\text{inc}} = +0.07$ ,  $\theta_{\text{inc}} = +6.93^\circ$  となっていた。 $\varepsilon_{\text{inc}}$  の値は非常に小さいため、励起光は近似的に直線偏光とみなすことができる。試料による光の偏光状態の変化に注目するため、測定データ ( $\varepsilon$ ,  $\theta$ ) から励起光データ ( $\varepsilon_{\text{inc}}$ ,  $\theta_{\text{inc}}$ ) を減算したものをを用いてイメージを構築した。

図 5.2(d,e)に、直線偏光照射した金ナノ長方形周辺における  $\varepsilon$ ,  $\theta$  の空間分解イメージを示す。対称性の高い長方形を直線偏光で励起したのにもかかわらず、長方形の角周辺では局所的に大きな正・負の信号 ( $\varepsilon \approx \pm 0.3$ ,  $\theta \approx \pm 10^\circ$ ) が観測された。ここで観測された信号が、長方形の構造全体としての異方性に由来するものではなく、局所的なキラリティに由来するものであることを示す。長方形は異方的な幾何構造のため、長軸と短軸方向の屈折率と光吸収が異なるという LB, LD を示す。長方形に対して傾いた直線偏光が入射した場合、長方形の LB と LD に起因して、透過光の偏光面は回転し、楕円偏光になる。これは構造全体としての効果であるため、局所  $\varepsilon$ ,  $\theta$  信号を構造全体で積分してもゼロにならないはずである。図 5.2(f,g)に、図 5.2(d,e)に示した水平線に沿って取得した局所  $\varepsilon$ ,  $\theta$  信号のラインプロファイルを示す。局所  $\varepsilon$ ,  $\theta$  信号の分布は共に空間的な振動構造を持ち、長方形の中心（横軸の原点）に対してほぼ反対称に分布していた。また、図 5.2(d,e)に示されているように、正・負の局所  $\varepsilon$ ,  $\theta$  信号は長方形の中心に対して点対称（二回回転対称）に分布しており、長方形の幾何構造の対称性を正しく反映していた。楕円率・楕円方位角信号の構造全体で積分した値は近似的にゼロになる。即ち、筆者らが観測した信号は長方形の異方性に起因するアーティファクトではないことが示された。つまり、直線偏光照射した金ナノ長方形周辺に発生するキラル光電場を実測することに成功した。

## 5.4 キラル光電場の発生メカニズム解明

金ナノ長方形近傍におけるキラル光電場の発生メカニズムを明らかにするため、長方形に励起されたプラズモンを、時間的に振動する点双極子と近似的にみなしたモデル計算を行った。結果として、キラル光電場の発生には入射光電場とプラズモン誘起電場の位相関係が重要であり、プラズモンの共鳴励起がそのメカニズムに本質的であることが明らかとなった。以下に具体的な計算方法・結果を説明する。

### 5.4.1 計算モデル

図 5.3(a)に示すように、直線偏光により振動する点双極子を励起することを考える。この時、振動する点双極子周辺の光電場  $\mathbf{E}_{\text{tot}}$  は、入射電場  $\mathbf{E}_{\text{inc}}$  と点双極子が誘起する電場  $\mathbf{E}_d$  の重ね合わせで表現できる。点双極子が  $x$  方向にのみ振動すると仮定すると、この点双極子が位置  $\mathbf{r}$  に誘起する電場  $\mathbf{E}_d(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}) - |\mathbf{r}|^2\mathbf{p}}{|\mathbf{r}|^5} \quad (5.1a)$$

$$\mathbf{p} = \vec{\alpha}e^{i\beta}\mathbf{E}_{\text{inc}} \quad (5.1b)$$

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.1c)$$

と書ける。ここで、 $\alpha$ は分極率、 $\beta$ は点双極子場と入射場の位相差である。位相差  $\beta$ は、点双極子の励起条件によって変わり、例えば真正共鳴条件、即ち励起光の波長と点双極子の共鳴波長が一致する場合には $\beta = 90^\circ$ となる（図 5.3(a)の挿入図参照）。 $x$  方向に振動する振幅  $E_0$  の直線偏光電場は  $\mathbf{E}_{\text{inc}} = E_0 e^{-i\omega t} (1, 0, 0)$  と書けるため、点双極子周辺の光電場  $\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{inc}} + \mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = E_0 e^{-i\omega t} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\alpha e^{i\beta}}{|\mathbf{r}|^5} \begin{pmatrix} 3x^2 - |\mathbf{r}|^2 \\ 3xy \\ 3xz \end{pmatrix} \right] \quad (5.2)$$

となる。 $\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  の  $x$  成分と  $y$  成分を用いれば偏光状態を計算できる<sup>10</sup>。

$\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r})$  の偏光特性は、点双極子の位置 ( $z = 0$ ) の後方 20 nm の面で評価した。金ナノ長方形実験を模擬するために、励起光の波長は 800 nm とした。また、点双極子の分極率の大きさを  $10^{-22} \text{ m}^{-3}$  とした。この値は、球状金ナノ粒子の共鳴励起時における分極率と同じオーダーである。励起光の波長と分極率の大きさは固定したまま、位相差  $\beta$  の値を  $0^\circ \sim 180^\circ$  まで  $45^\circ$  ずつ変えて計算した。このモデル計

<sup>10</sup> 計算の詳細は付録 B.4 参照。

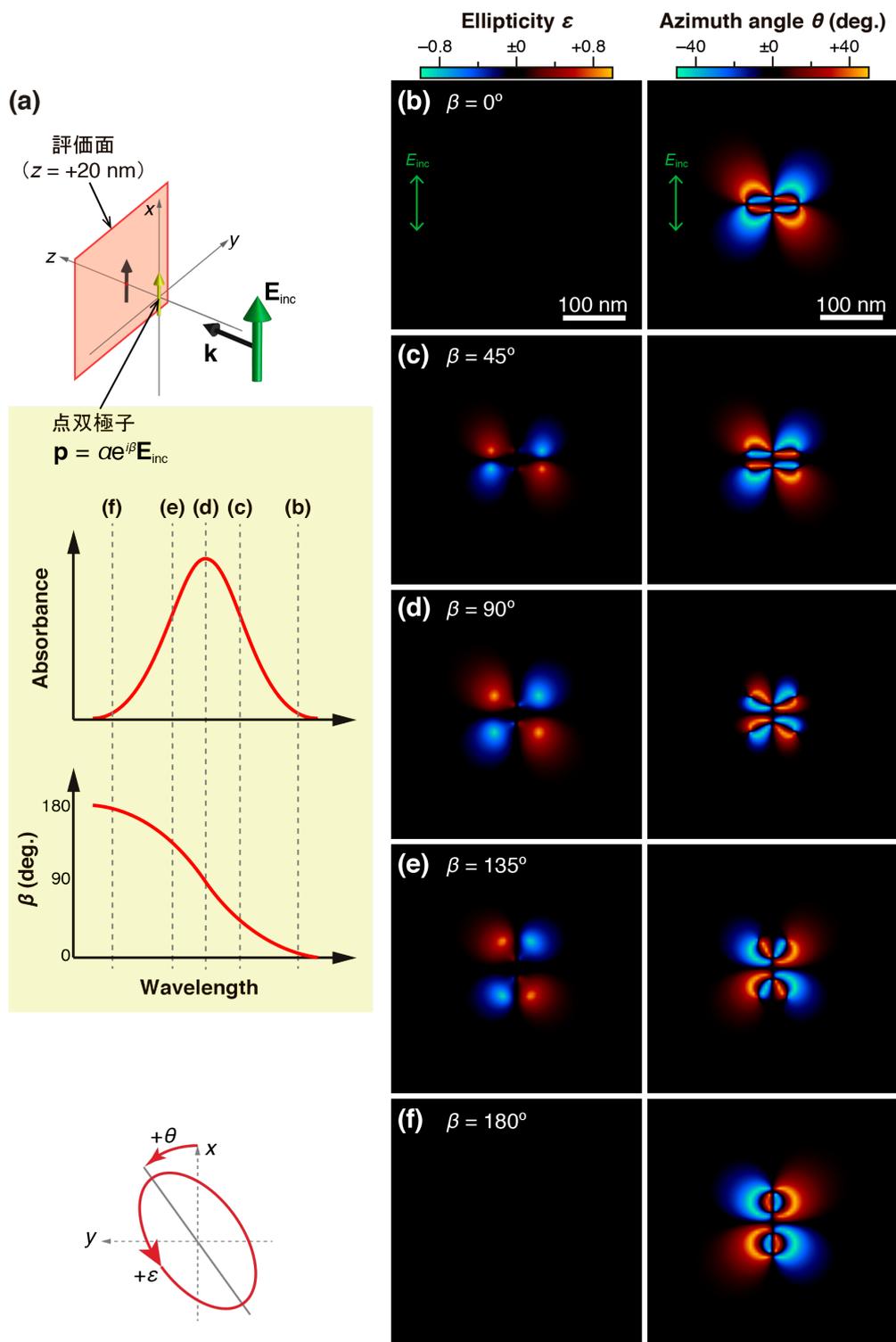


図 5.3: (a)計算モデル (詳細は本文参照)。挿入図は試料の吸収スペクトルと位相  $\beta$  の波長依存性の関係を示す。図中の(b)-(f)の波長は図右のパネル(b)-(f)を計算した波長に対応する。(b-f)波長 800 nm の直線偏光を照射した点双極子周辺の楕円率 (左パネル) と楕円方位角 (右パネル) の空間分布。点双極子の分極率  $\alpha$  の値は固定したまま、位相  $\beta$  を  $0^\circ$  (b),  $45^\circ$  (c),  $90^\circ$  (d),  $135^\circ$  (e),  $180^\circ$  (f) と変化させた。

算は定量的な議論には十分ではないが、楕円率と楕円方位角の空間構造を定性的に議論する上では有効と考えられる。

### 5.4.2 計算結果

図 5.3(b-f)に、様々な励起条件 ( $\beta = 0^\circ$  (b),  $45^\circ$  (c),  $90^\circ$  (d),  $135^\circ$  (e),  $180^\circ$  (f)) で計算した点双極子周辺の光電場の楕円率  $\varepsilon$  (左パネル) と楕円方位角  $\theta$  (右パネル) の空間分布を示す。図 5.3(b-f)の左パネルから、(前期, 真正) 共鳴条件下で点双極子を励起した場合には、点双極子周辺において局所的にキラルな光電場 ( $\varepsilon \neq 0$ ) が発生していた。キラル光電場の発生メカニズムは式(5.2)を用いて定性的に説明できる。ある光電場の  $x$  成分と  $y$  成分の間に位相差がある場合、楕円偏光となり電場ベクトルの回転が生じるため、その光電場はキラリティを持つ。式(5.2)において、 $\mathbf{E}_{\text{tot}}$  の  $x$  成分と  $y$  成分の間に位相差が生じるためには、 $\sin\beta = 0$  とならないことが必須である。従って、 $0^\circ < \beta < 180^\circ$  となる場合、即ち点双極子を共鳴励起した場合にはキラル光電場が発生する。

点双極子の励起条件が、キラル光電場の発生において本質的な役割を担うことが明らかとなった。ここで、金ナノ長方形の実験と同一の前期共鳴条件下で計算した点双極子周辺における光の偏光状態の空間分布 (図 5.3(c)) を実験結果 (図 5.2(d,e)) と比較すると、楕円率・楕円方位角ともに信号の空間構造が定性的によく一致していた。楕円率イメージの場合、 $\beta$  が変わると  $\varepsilon$  が極値を示す場所が変わるが、四葉型の基本構造は変わらなかった (図 5.3(c-e)の左パネル)。一方、楕円方位角イメージの場合、 $\beta$  が変わると空間構造が大きく変化していた (図 5.3(c-e)の右パネル)。この結果は、実験的に得られた長方形周辺の光の偏光状態の空間分布の起源をこのモデル計算によって定性的に説明できることを意味している。

## 5.5 金ナノディスク周辺の光電場の偏光解析

モデル計算結果から、直線偏光を照射した金属ナノ構造体においてプラズモンが共鳴励起されれば、ナノ構造体の幾何構造がどのようなものであってもキラル光電場が発生すると予測される。そこで、筆者らは二次元系で最も高い対称性を持つディスク (円盤) 型の金ナノ構造体を用いて、キラル光電場を発生させることを試みた。

ディスクは、その高い対称性のため、巨視的に CD を示さないだけでなく、局所的な CD さえもゼロになる。長方形の場合、左下の角に注目すると、長方形の縦と横の辺の長さが異なるため、二次元でキラルな L 字構造を見出すことができ

る。つまり、長方形は局所的にはキラル構造があり、そのため局所 CD が観測される (図 5.4)。また、長方形よりも対称軸が二本多い正方形の場合でも、左下の角に注目すると、やはり二次元でキラルな構造 (∠) を見出すことができ、局所 CD が観測される。一方、対称軸が無数にあるディスクの場合、どこを局所的に見てもキラル構造を見出すことができず、局所 CD は観測されない。

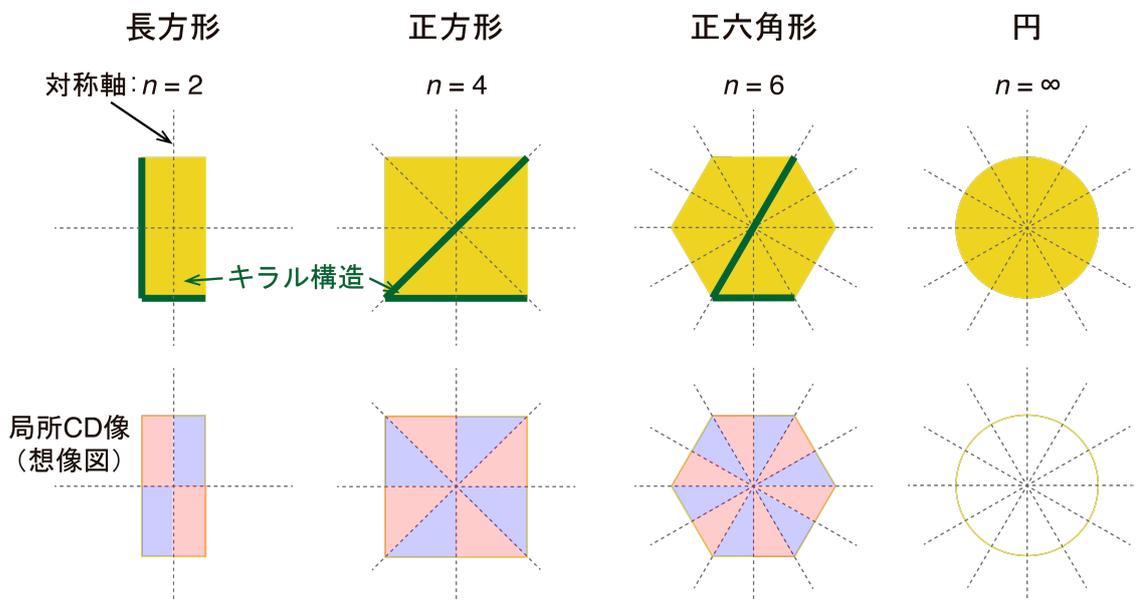


図 5.4: アキラル物質における局所的なキラル構造と局所 CD の関係性。

ここで筆者は、ディスクにおいて CD が発現しない理由はその高い対称性にあるため、対称性を下げることができればキラル光電場を発生できると考えた。直線偏光を照射することでディスクに双極子プラズモンを励起できれば、無限にあった対称軸を 1 本にすることができる。このとき、ディスクの対称性はプラズモン励起した長方形の対称性と同等になる。従って、長方形周辺において観測された四葉型の空間構造を持つキラル光電場がディスク周辺においても発生すると予想される。また、対称軸の向きは照射する直線偏光の方位角と一致しており、直線偏光の方位角を変化させることにより、キラル光電場の空間構造を制御できる可能性も考えられる。

### 5.5.1 試料構造

電子線リソグラフィ/リフトオフ法を用いてガラス基板上に作製した金ナノディスク試料を用いた (図 5.5(a))。試料の寸法は SEM 像から直径~130 nm, AFM 像から金膜の厚さ~20nm となっていた。

### 5.5.2 プラズモン特性

図 5.5(b)に示されているように、金ナノディスクの中心付近において取得した局所的な消光スペクトルから、波長 730 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。このプラズモン共鳴モードを明らかにするため、励起光として波長 700 nm の直線偏光を用いて消光イメージを取得したところ、ディスクの中心付近において強い消光が観測された (図 5.5(c))。消光スポットは入射直線偏光の向きに沿ってわずかに伸びているが単一の極大を持つ単純な空間構造を持ち、このピークは最低次の双極子プラズモンモードであると考えられる。先行研

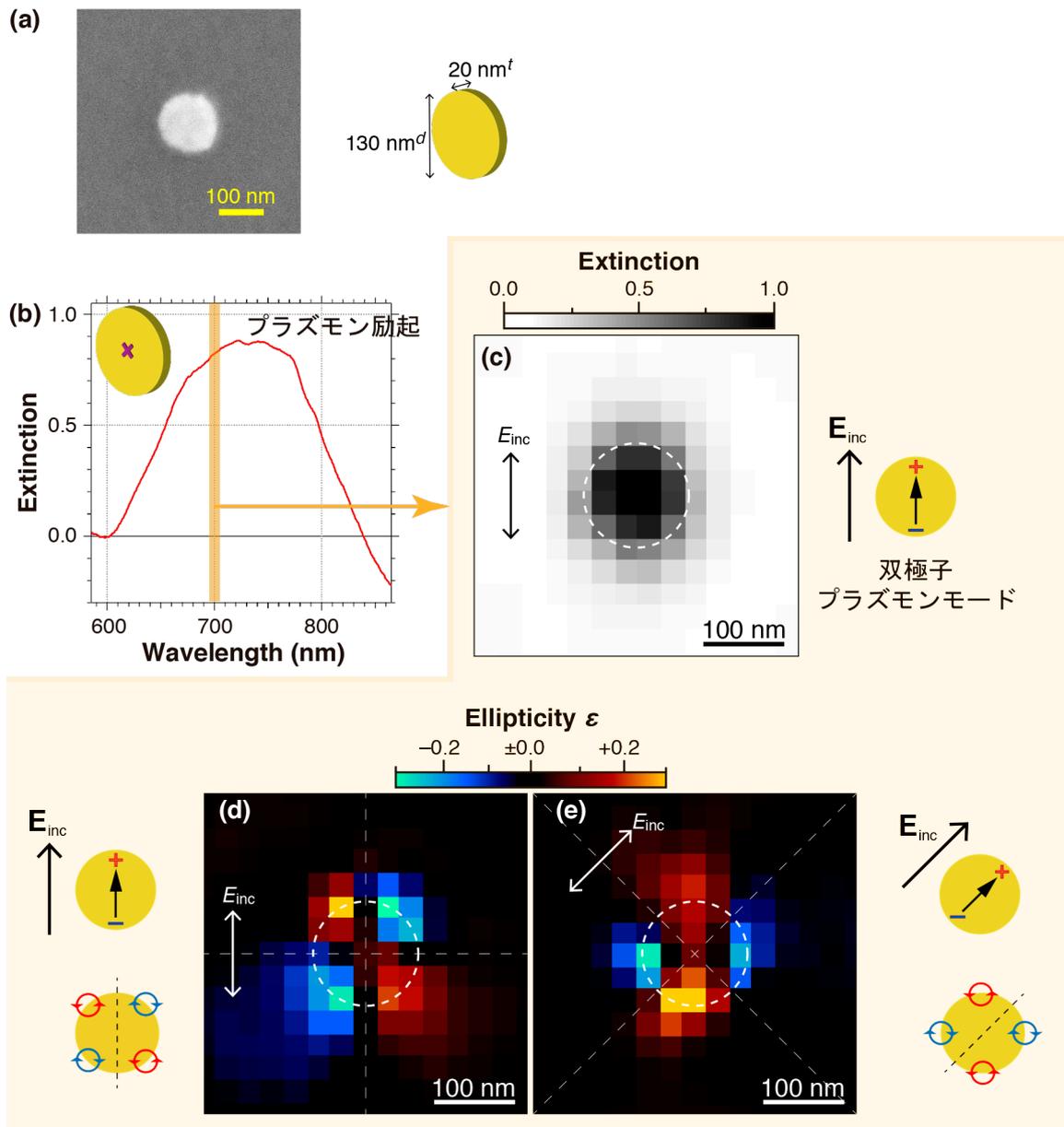


図 5.5: (a)金ナノディスク試料。(b)ディスクの中心付近で取得した消光スペクトル。(c)波長 700 nm の直線偏光を用いて取得した消光イメージ。(d,e)異なる方位角の直線偏光 (波長 700 nm) を用いて取得した楕円率イメージ。

究から、SNOM を用いて取得したディスクの局所的な消光スペクトルのピークは、巨視的な測定で得られるスペクトルのピークと必ずしも一致せず、SNOM で取得したスペクトルのピークはより短波長側に現れることが明らかになっている[37][38]。従って、ディスクの近接場イメージングで用いた波長 700 nm の光は双極子プラズモンモードの前期共鳴（短波長側）の位置にあると考えられる。

### 5.5.3 偏光解析結果

筆者らは、バンドパスフィルター (FB700-10, Thorlabs) を用いて生成した波長 700 nm の光を用いて金ナノディスクの双極子プラズモンモードを励起し（前期共鳴条件）、ディスク周辺の光の楕円率  $\varepsilon$  を計測した。用いた励起光の楕円率は  $|\varepsilon_{\text{incl}}| < 10^{-3}$  であり、高い純度の直線偏光になっていた。このため、測定データから励起光データを減算せずに使用した。

図 5.5(d)に示されているように、 $\theta_{\text{inc}} = 0^\circ$  の方位角を持つ直線偏光を照射した時の金ナノディスク周辺における  $\varepsilon$  の空間分解イメージは、長方形で得られた楕円率イメージと空間構造がよく似ていた（図 5.2(d)）。さらに入射直線偏光の方位角を  $\theta_{\text{inc}} = -45^\circ$  に変えたところ、方位角の回転に伴って  $\varepsilon$  の空間分布も回転した。この結果は、本研究で示したアキラルなナノ物質近傍におけるキラル光電場の発生が、プラズモンの共鳴励起に起因していることを強く支持する。またこれは、ナノスケールでキラル光電場の空間構造を制御したことを意味する。



## 第6章

# 周期構造を持つアキラルなナノ物質による光電場の掌性制御と分子キラリティの高感度検出

本章では、研究課題(C)の成果について述べる。即ち、直線偏光照射した金ナノ長方形が発生するキラル光電場の掌性を制御し、キラル分子を高感度検出できることを示す。アキラルな光とアキラルな金属ナノ構造体を用いて高感度なキラル物質検出手法を創出した点で、この手法は革新的である。なお、本章の研究は、Glasgow大学のProf. Malcolm Kadodwalaグループとの共同研究である。

### 6.1 プラズモニックキラル分光法

2010年にE. HendryとM. Kadodwalaらは、プラズモニック物質を用いた高感度なキラル分子検出手法、プラズモニックキラル分光法を開発した[10]。この手法を開発するにあたり、彼らは次の三点に着目した。

1. プラズモニック物質がその近傍に強くねじれた光を発生すること。
2. プラズモニック物質が高感度な屈折率センサーとして機能すること。
3. LCPとRCPに対するキラル分子の屈折率が異なること。

図6.1(a)に示されているように、彼らは二次元でキラルな $\Gamma$ 型金ナノ構造体の掌性を選択することでナノ構造近傍に発生する強くねじれた光の掌性を制御し、そこでキラル分子との左右非対称な相互作用を誘起した。 $\Gamma$ 型金ナノ構造体にキラル分子が吸着するとナノ構造の周辺の屈折率が変化するため、ナノ構造のプラズモン共鳴波長がシフトする（一般に、キラル分子の吸着によって屈折率が上昇するため長波長シフトする）。キラル分子は左・右にねじれた光に対して異なる屈折率を示すため、 $\Gamma$ 型と鏡像 $\Gamma$ 型ナノ構造でプラズモン共鳴波長のシフト量が異なるという現象が観測される（図6.1(b)）。従って、左・右にねじれた光を発生するプラズモニック物質と共存した分子が非等価なプラズモン共鳴波長シフトを

誘起する場合、その分子にはキラリティがあると判断することができる。

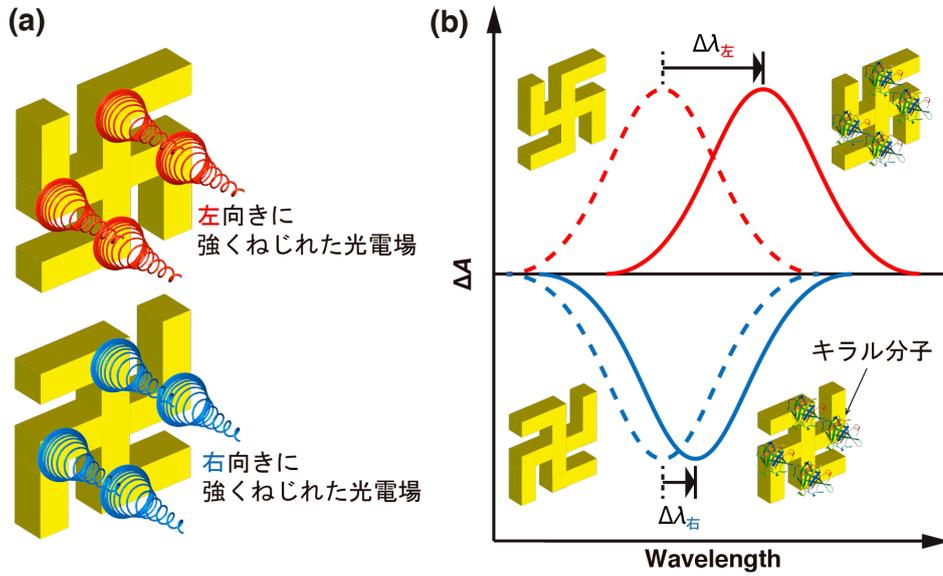


図 6.1: (a) 二次元でキラルな卍型金ナノ構造体とその近傍に発生する強くねじれた光電場。ナノ構造の幾何構造の掌性が光電場の掌性に反映されている。(b) プラズモニックキラル分光法の分子キラリティ検出原理。

## 6.2 アキラルなナノ物質による光電場の掌性制御

第5章の研究において、筆者らは直線偏光を照射したアキラルな金ナノ長方形の周辺にもキラルな光電場が発生することを実験的に示した。このキラル光電場を用いれば、キラル分子の検出が可能になると期待される。しかしながら、長方

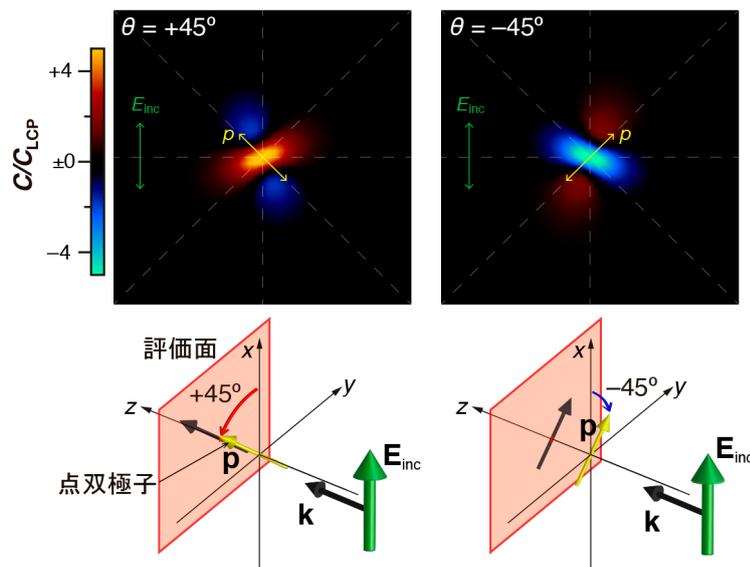


図 6.2: 入射直線偏光に対して $+45^\circ$  (左パネル) と $-45^\circ$  (右パネル) 傾いた点双極子周辺における、規格化した光のキラリティの空間分布。

形はキラルではないため、構造全体としては光の掌性に偏りはなく、このままではキラル分子は検出できない。そこで筆者らは、直線偏光に対して長方形を傾けて配置し、直線偏光と長方形を合わせた系全体でキラルな幾何構造を形成することを考えた。このことを長方形に励起されるプラズモンを振動する点双極子とみなしたモデル計算により実証する。ここでは、局所的な光のキラリティ $C(\mathbf{r})$ をLCPの光のキラリティ $C_{\text{LCP}}$ で規格化した光のキラリティ増強度 $\hat{C}(\mathbf{r})=C(\mathbf{r})/C_{\text{LCP}}$ を計算した。光のキラリティの振幅と符号は、それぞれ光電場のねじれの大きさと向き（掌性）に対応する。図 6.2 に示されているように、直線偏光に対する点双極子（長方形）の傾き角が右向きと左向きの場合で、互いに掌性が逆向きのねじれた光電場が発生することが明らかとなった。

## 6.3 試料構造

### 6.3.1 キラル光電場の発生源：金ナノ長方形格子構造

キラル分子の検出は、アキラルな金ナノ長方形格子構造を用いて行った（図 6.3(a)）。これは金ナノ長方形のボイド構造が二次元かつ周期的に配置したものである。長方形のボイド構造は石英ガラス基板上に電子線リソグラフィ技術を用いて作製した。作製した個々のボイド構造の寸法は、SEM 像から縦幅 $\sim 525$  nm, 横幅 $\sim 425$  nm, 深さ $\sim 50$  nm となっていた。配列の空間ピッチは長方形の長軸方向に $\sim 600$  nm, 短軸方向に $\sim 500$  nm であった。構造は $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ の領域に作製した。ナノ構造を形成した石英ガラス基板上に $3$  nmのTi接着層, 更にその上に $60$  nmの金膜を真空蒸着で成膜することにより金ナノ長方形格子構造を作製した。

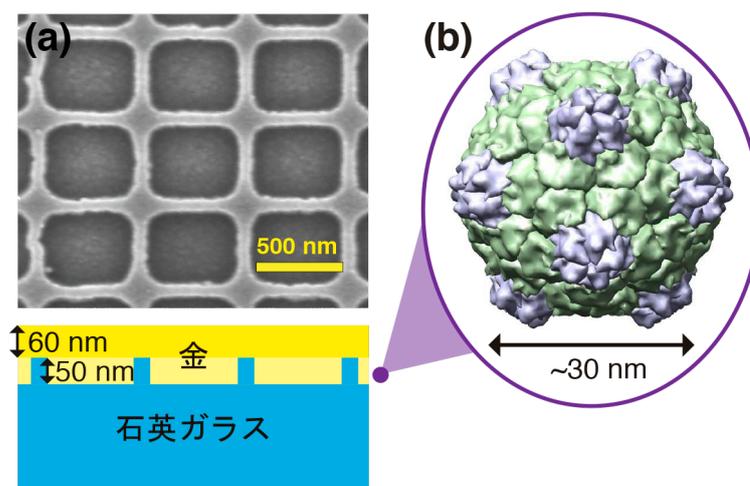


図 6.3: (a)金ナノ長方形格子構造の平面（走査電子顕微鏡像）と側面（模式図）。(b)分子キラリティの検出に用いたキラル超分子 Cowpea Mosaic Virus (CpMV) 粒子の結晶構造解析像。

### 6.3.2 分子キラリティ検出対象： Cowpea Mosaic Virus (CpMV)

本章の研究では、キラル超分子である Cowpea Mosaic Virus (CpMV)を検出する [39]。図 6.3(c)に CpMV の結晶構造解析像を示す。CpMV は直径が約 30 nm の 20 面体の形をしたウイルスである。中心には核酸があり、それをタンパク質の殻が囲っている。このタンパク質は jelly-roll /  $\beta$  sandwich 型構造を形成している。細胞外における CpMV 粒子の平均分子量は  $5.6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  である。CpMV 粒子の結晶は、キラルな立方空間群  $I23$  ( $a = 31.7 \text{ nm}$ )もしくは六方空間群  $P6_122$  ( $a = 45.1 \text{ nm}$ ,  $c = 103.8 \text{ nm}$ )に属する。本研究では、10mM の Tris/HCl buffer (pH 7.4, Sigma-Aldrich) を用いて作製した  $1 \text{ mg/cm}^3$  の CpMV 溶液を用いた。

## 6.4 屈折率センサー性能の評価

作製した金ナノ長方形格子構造の屈折率センサー性能を評価し、分子キラリティの検出に十分なセンサー性能があることを確認する。屈折率センサー性能は、屈折率変化  $\Delta n$  とそれに対するセンサー（金属ナノ構造）のプラズモン共鳴ピーク波長のシフト量  $\Delta \lambda$  から算出される屈折率感度 ( $\Delta \lambda / \Delta n$ ) でまず評価し [40]、さらに屈折率感度をピークの半値全幅 (fwhm) で割った figure of merit  $\text{FOM} = (\Delta \lambda / \Delta n) / \text{fwhm}$  で評価した [41]。異なるプラズモニック物質の屈折率センサー性能を比較する上で、ピークの鋭さを考慮した FOM は重要なパラメータである。

試料の光学特性は、自作の反射型偏光顕微鏡により偏光反射スペクトル測定を行い調べた (図 6.4(a))。直線偏光した白色光 (SLS201L, Thorlabs) を対物レンズ (NA = 0.3, ニコン株式会社) で試料に集光し、その反射光を分光検出器 (USB4000, Ocean Optics) で検出することでスペクトルを取得した。この際、直線偏光子 (GTH10M, Thorlabs) を用いて検出光の偏光状態を選んだ。ここで、入射偏光電場と平行、垂直方向の電場を持つ反射光のスペクトルをそれぞれ平行、交差偏光反射スペクトルと定義する。全てのスペクトルは、ナノ構造の無い平坦な金膜領域で取得したスペクトルを用いて規格化した。試料セルへの溶液の注入、交換は注射針を介して行った。図 6.4(a)の挿入図に、偏光反射スペクトル測定の光学配置の詳細を示す。入射電場方向に対する金ナノ長方形の長軸方向の配向角  $\theta$  は、試料基板を回転させることにより調整した。また、反時計回りの基板の回転角  $\theta$  を正と定義した。

図 6.4(b,c)に、 $\theta = +45^\circ$  の配置において得られた金ナノ長方形格子構造の平行、交差偏光反射スペクトルを示す。実線と点線のスペクトルは、それぞれ試料セルをアキラルな液体である methanol, ethanol で満たした環境で取得したものである。図 6.4(b,c)に示されているように、methanol 環境下においては平行偏光、交差偏光

反射スペクトル（実線）とともに波長 705 nm, 815 nm 付近においてプラズモン共鳴に起因するシャープなピークが観測された。これら二つのピークを短波長側からピーク 1, 2 と名付けた。methanol ( $n_{\text{MeOH}} = 1.327$ ) と ethanol ( $n_{\text{EtOH}} = 1.361$ ) を用いて計測した交差偏光反射スペクトルを比較したところ、屈折率変化  $\Delta n = n_{\text{EtOH}} - n_{\text{MeOH}} = 0.034$  refractive-index units (RIU) に対してピーク 1, 2 の共鳴波長はそれぞれ  $\Delta\lambda = 12.4$  nm, 16.5 nm だけレッドシフトした。この結果から見積もったピーク 1, 2 の屈折率感度はそれぞれ 365, 484 nm/RIU であり、球状金ナノ粒子のプラズモン共鳴ピークのそれ ( $\sim 44$  nm/RIU) よりも 1 桁程度高い値となっていた[42]。また、ピーク 1, 2 の FOM を見積もったところ、それぞれ FOM  $\sim 13.3, 33.7$  となった (表 1)。この数値は、球状金ナノ粒子の FOM = 1-3 と比べると 1 桁程度大きい。また、ピーク 2 に関してはプラズモニックキラル分光法の先行研究で用いられた手裏剣型金ナノ構造体の FOM  $\sim 25$  よりも大きな値を示した[43]。この結果から、今回作

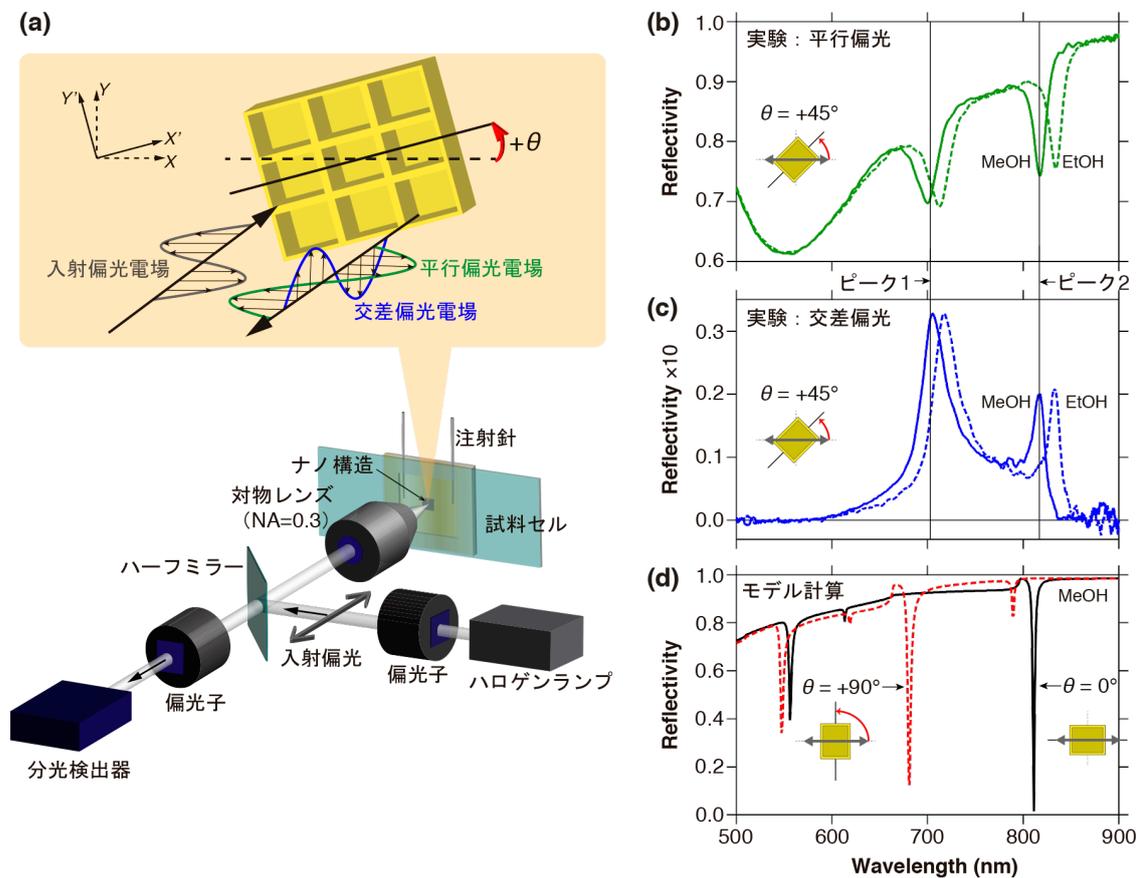


図 6.4: (a)反射型偏光顕微鏡の光学配置の概念図。(b,c)実験的に得られた  $\theta = +45^\circ$  の配置における金ナノ長方形格子構造の偏光反射スペクトル（平行偏光 (b), 交差偏光(c)）。実線は methanol 環境, 点線は ethanol 環境下で取得したスペクトル。(d) RCWA 法によるモデル計算で得られた金ナノ長方形格子構造の偏光反射スペクトル (methanol 環境)。実線は  $\theta = 0^\circ$ , 点線は  $\theta = +90^\circ$  の配置で計算したスペクトル。

製した金ナノ長方形格子構造のプラズモン共鳴ピーク 2 が分子キラリティを検出する上で十分なセンサー能力を有すると期待される。

金ナノ長方形格子構造に高いセンサー能力をもたらした共鳴ピークの起源を RCWA 法によるモデル計算で調べた。RCWA 法は、回折格子のような周期構造の光学特性を解析する際に用いられる手法である。金ナノ長方形格子構造に対して直線偏光を垂直に入射し、0 次回折光（すなわち正反射光）の強度を計算した。その結果、 $\theta = 0^\circ$  の配置では波長 811 nm、 $\theta = +90^\circ$  の配置では波長 681 nm 付近にシャープなピークが得られた（図 6.4(d)）。これらはわずかに短波長であるが実験的に観測されたピーク波長（図 6.4(b,c)）とよく一致している。この解析に基づき、実験的に観測された細い共鳴ピーク 1 が金ナノ長方形格子構造の短軸方向の周期構造に、ピーク 2 が長軸方向の周期構造に由来するプラズモンモードと光の位相整合に起源を持つものであることが明らかになった。

表 1: 金ナノ長方形格子構造のプラズモン共鳴ピークの屈折率センサー性能

	屈折率感度: $\Delta\lambda/\Delta n$ (nm/RIU)	FOM
ピーク 1	$365 \pm 2$	$13.3 \pm 0.1$
ピーク 2	$484 \pm 2$	$33.7 \pm 0.4$

## 6.5 超分子のキラリティの高感度検出

金ナノ長方形格子構造のピーク 2 を用いて CpMV のキラリティの検出を試みた。金ナノ長方形格子構造が左・右にねじれた光電場を発生する 2 つの配置 ( $\pm\theta$ ) において偏光反射スペクトルを測定し、CpMV の吸着による共鳴ピークシフト量 ( $\Delta\lambda_{\pm\theta}$ ) を比較した。ここで、入射光の直接反射に起因するバックグラウンドを大幅に減らし、ピーク波長のシフトを高感度に検出するために、交差偏光反射スペクトルを用いた。解析ソフト Igor を用いて得られたスペクトルをローレンツ関数でフィッティングし、ピーク波長を計測した。

図 6.5(a)に、 $\theta = +15^\circ$  と  $-15^\circ$  の配置における金ナノ長方形格子構造の交差偏光反射スペクトルを示す。点線のスペクトルは CpMV 吸着前に CpMV を含まない Tris buffer（それに含まれる分子はキラリティを持たない）で得られたスペクトル、実線のスペクトルはキララルな CpMV 吸着後に得られたスペクトルである。これらのスペクトルから、CpMV の吸着によるピークシフト量が  $\theta = +15^\circ$  と  $-15^\circ$  の配置で等価でない状況が観測された。 $\theta = \pm 15^\circ$  のどちらの配置においても CpMV の吸着によってピークはレッドシフトしたが、 $\theta = +15^\circ$  の配置の場合に比べて  $\theta = -15^\circ$

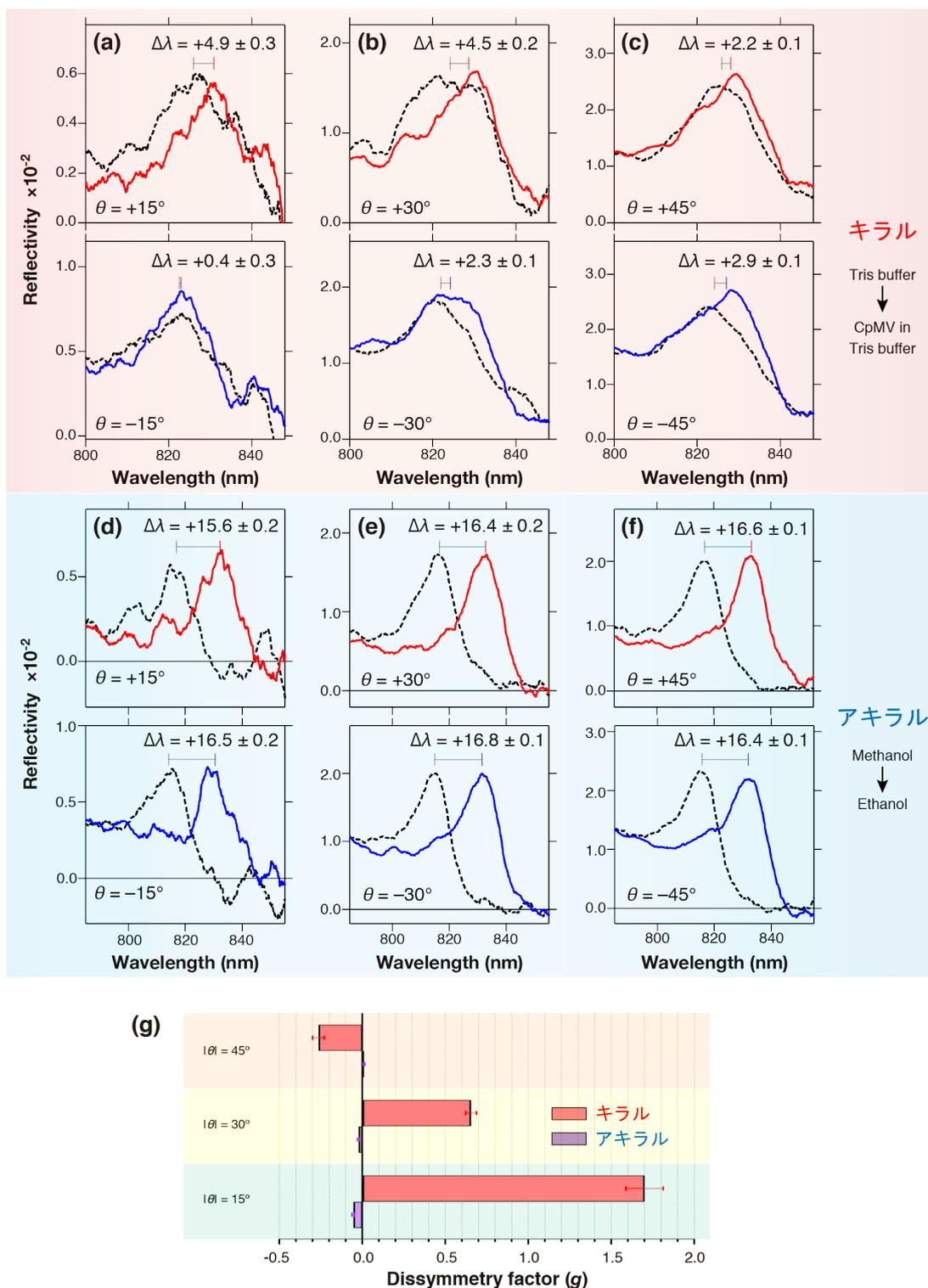


図 6.5: (a-f)実験的に得られた $|\theta|=15^\circ$  (a,d),  $30^\circ$  (b,e),  $45^\circ$  (c,f)の配置における金ナノ長方形格子構造の交差偏光反射スペクトル。(a-c) CpMV を含まない Tris buffer (点線) から CpMV 入りの Tris buffer (実線) に溶液交換した時のスペクトル変化。(d-f) methanol (点線) から ethanol (実線) に溶液交換した時のスペクトル変化。上のパネルは $+\theta$ , 下は $-\theta$ の配置で得られたスペクトル。(g)非対称性因子  $g$  の $|\theta|$ 依存性。

の配置の方がシフト量は大きかった。このような非等価なピークシフトは  $\theta = \pm 30^\circ, \pm 45^\circ$  の配置でも観測された (図 6.5(b,c))。異なる条件で観測された非等価なピークシフト量を比較するため非対称性因子  $g$  を導入する。

$$g \equiv 2 \frac{\Delta\lambda_{+\theta} - \Delta\lambda_{-\theta}}{\Delta\lambda_{+\theta} + \Delta\lambda_{-\theta}} \quad (6.1)$$

図 6.5(g)に、 $g$  の値の $|\theta|$ 依存性を示す。CpMV を用いた場合、どのような配置 $|\theta|$ でも  $g$  はゼロでない値を示した。一方、アキラルな液体である methanol と ethanol の交換により得られた  $g$  値は、CpMV を用いた場合の 5%以下と無視できるほど小さかった (図 6.5(d-f)参照)。従って、今回観測された CpMV による非等価なピークシフトはアーティファクトではなく、CpMV のキラリティに由来するものであることが明確に示された。つまり、直線偏光照射した金ナノ長方形格子構造が創るキラル光電場を用いて、CpMV のキラリティを検出することに成功した。

本章の研究において、筆者らはアキラルな直線偏光と金ナノ長方形格子構造を用いた新しいプラズモニックキラル分光法を開発したが、その分子キラリティ検出感度は CpMV に対してサブ ng レベル (あるいはそれより高い) に達した。このことを検出した CpMV のおよその量を評価することにより示す。CpMV 粒子の検出量の最大値を見積もるために、CpMV 粒子がナノ構造表面において格子定数 31.7 nm の単純立方格子構造を形成すると仮定する (図 6.6)。この時、ナノ構造が作製されている領域 ( $9 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ ) には、 $\sim 1.8 \times 10^7$  個/層の CpMV 粒子が存在する。個々の CpMV 粒子の分子量は $\sim 5.6 \times 10^6$  g/mol であるため、ナノ構造上にある CpMV 粒子単層の質量は $\sim 0.2$  ng となる。プラズモン場の減衰長は 10-100 nm 程度であるため、1-3 層程度 (高さ $\leq 100$  nm) の CpMV 粒子が金ナノ長方形格子構造の共鳴ピークシフトに関与すると考えると、多く見積もっても $\sim 0.6$  ng の CpMV のキラリティを検出したと言える。従って、新しいプラズモニックキラル分光法の検出感度は、CD 分散計による従来のキラル分光法 ( $\geq \mu\text{g}$ ) [1][2]に比べて 3 桁程度高いことが示された。

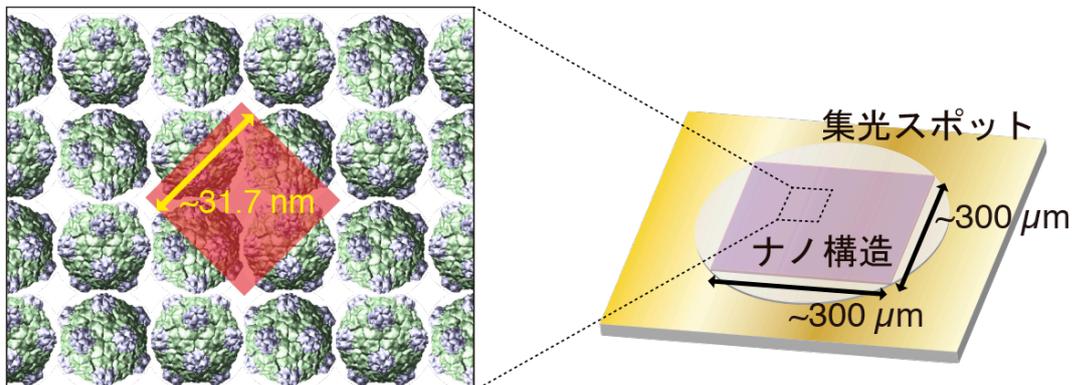


図 6.6: CpMV 粒子の検出量の推定。

## 6.6 分子キラリティの検出感度に関する考察

図 6.5(g)に示されているように、 $g$  の値は $|\theta|=15^\circ$  の配置で正かつ大きな値を示し、 $45^\circ$ に近づくにつれて減少し、符号も反転した。このことは、 $|\theta|$ が増加するに伴って分子キラリティの検出感度 ( $g$  値) が低下することを示している。一方、これまでの研究から、キラル分子の CD 信号は分子に照射する光のキラリティと比例関係があることが知られている[22][23]。つまり、実測した  $g$  値とナノ構造近傍の光のキラリティにも比例関係があると予測される。そこで、筆者らは FDTD 法による電磁場シミュレーションを実施し、直線偏光照射した金ナノ長方形格子構造近傍における光のキラリティについて調べた。

図 6.7(a-d)に、金ナノ長方形格子構造のピーク 2 を直線偏光 ( $\theta=0^\circ, +15^\circ, +30^\circ, +45^\circ$ ) で共鳴励起した時の光のキラリティ  $\hat{C}(\mathbf{r})$  の空間分布の計算結果を示す。どの配置でも、長方形ボイド構造の辺縁部において  $|\hat{C}(\mathbf{r})|>1$  となる強くねじれた光電場 (スーパーキラル光) が発生していた。この結果は、本章の研究で用いた金ナノ長方形格子構造に偏光面が傾いた直線偏光を入射することで、円偏光よりもキラル分子と強く相互作用する強くねじれた光電場を局所的に創出できることを示している。

光のキラリティの構造全体における平均  $C_{\text{ave}} = (\int dS \hat{C}(\mathbf{r})) / S$  を計算したところ、 $\theta=0^\circ$  でない場合には  $C_{\text{ave}}$  はゼロでない値となった (図 6.7 (e))。また、 $C_{\text{ave}}$  の値は

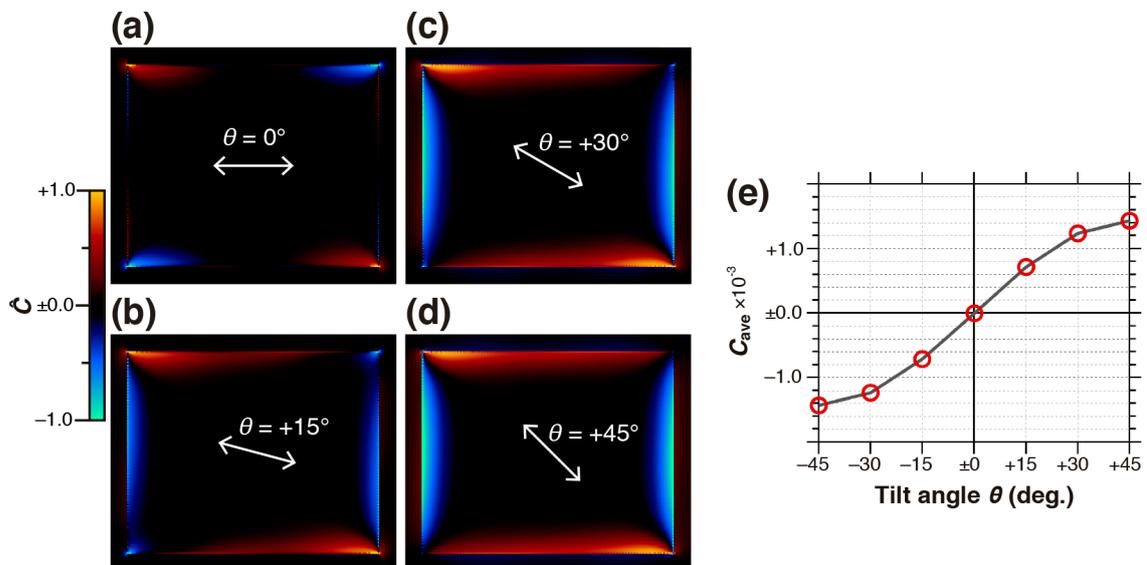


図 6.7: (a-d)金ナノ長方形格子構造のピーク 2 を直線偏光 ( $\theta=0^\circ$  (a),  $+15^\circ$  (b),  $+30^\circ$  (c),  $+45^\circ$  (d)) で共鳴励起した時の規格化した光のキラリティ  $\hat{C}(\mathbf{r})$  の空間分布。LCP は+1, RCP は-1 に対応する。(e)光のキラリティの構造全体における平均  $C_{\text{ave}}$  の  $\theta$  依存性。

ほぼ $\sin 2\theta$ に比例して変化していた。つまり、 $+\theta$ ,  $-\theta$ の配置において $C_{\text{ave}}$ の符号は反転し、それぞれ左、右が優勢なキラル光電場が発生していることを意味している。このことは、入射直線偏光の偏光面の調整によって、光とナノ構造を合わせた系全体の対称性を低下させることで、ナノ構造近傍の光電場のキラル光学特性を制御できることを示している。

一方で、 $g$ 値と $C_{\text{ave}}$ の間には比例関係があると先行研究から予測されていたが、図 6.7(e)の結果から、その予測に反して $C_{\text{ave}}$ が小さい値を示す時に大きな $g$ 値を示し、 $C_{\text{ave}}$ が大きい値を示す時に小さな $g$ 値を示した。このような $g$ 値の振る舞いを明らかにするため、FDTD 計算結果に本章の研究で用いた計測スキーム（交差偏光反射スペクトル計測）の効果を取り入れる。通常の反射スペクトル計測では、検出光の偏光を選択しないため、光照射したナノ構造の全領域からの応答を検出する。一方、交差偏光反射スペクトル計測の場合、ナノ構造において入射偏光電場 $E_{\text{inc}}$ と垂直な交差偏光電場 $E_{\text{cross}}$ が発生する一部の領域からの応答のみを検出することになる。図 6.8(a-d)に、金ナノ長方形格子構造周辺で計算した規格化した交差電場強度 $\hat{E}(\mathbf{r})=E_{\text{cross}}(\mathbf{r})/E_{\text{inc}}$ の空間分布を示す。この $\hat{E}(\mathbf{r})$ を重み付けファクターとして光のキラリティの構造全体における平均 $C_{\text{ave}}^{\text{weighted}}=(\int dS \hat{C}(\mathbf{r})\hat{E}(\mathbf{r}))/S^2$ を計算したところ、 $C_{\text{ave}}^{\text{weighted}}$ の値は $\theta=+15^\circ$ において正でかつ大きい、 $\theta=+45^\circ$ に近づくにつれて減少し、さらに符号が反転するという状況が観測された（図 6.8(e)）。この結果は、実験的に得られた $g$ 値の $\theta$ 依存性と定性的によく一致する。

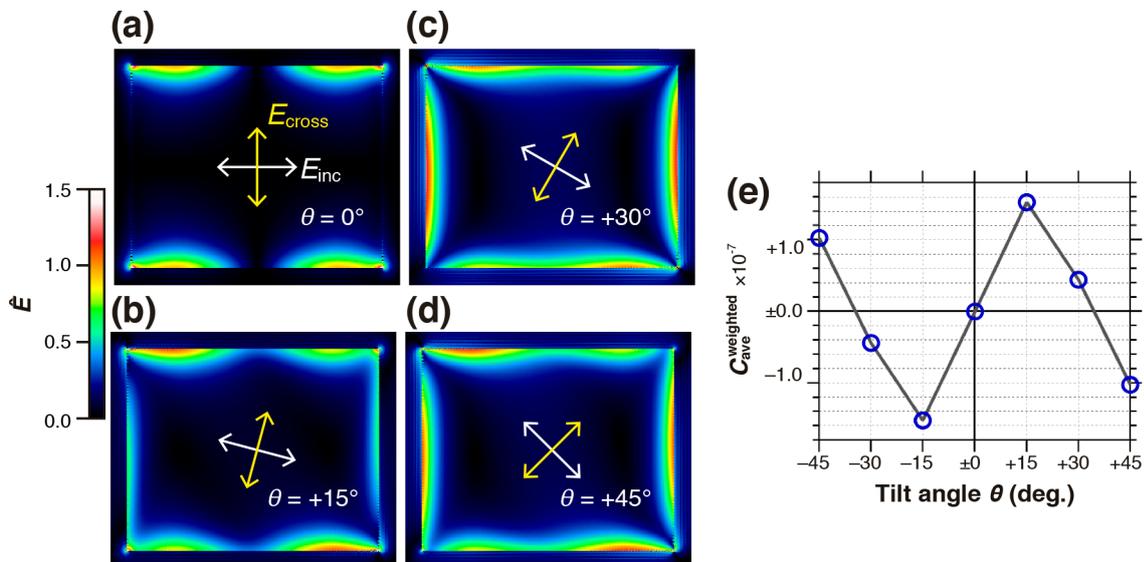


図 6.8: (a-d)金ナノ長方形格子構造のピーク 2 を直線偏光( $\theta=0^\circ$  (a),  $+15^\circ$  (b),  $+30^\circ$  (c),  $+45^\circ$  (d))で共鳴励起した時の規格化した交差電場強度 $\hat{E}(\mathbf{r})$ の空間分布。(e) 交差電場強度 $\hat{E}(\mathbf{r})$ で重み付けした光のキラリティの構造全体における平均 $C_{\text{ave}}^{\text{weighted}}$ の $\theta$ 依存性。

このことから、ナノ構造近傍の光のキラリティとキラル分子の検出感度との間には、先行研究から予測される通り比例関係があることが示唆される。この計算結果は、アキラルな金ナノ長方形格子構造を用いても大きな  $g$  値が実測されたことを定性的に説明する。



## 第7章

# まとめと社会的意義

### まとめ

本研究において、まず筆者は【アキラルな金ナノ長方形を用いれば、高い感度と測定の簡便性を兼ね備えたキラル物質検出手法が開発できる】という研究仮説を立てた。そして本研究の目的をこのアイデアを実験で検証することとした。

そこでまず筆者は、巨視的には完全に CD がゼロになるアキラルな金ナノ長方形においても局所的にはキラリティがあり、CD があることを実験的に示した(第4章)。次に、金ナノ長方形をアキラルな直線偏光で励起した場合においても、局所的にはキラルな光電場が発生することを実験的に示した(第5章)。最後に、金ナノ長方形と直線偏光を上手く組み合わせることで、キラルな光電場の掌性を能動的に制御し、キラル分子を高感度に検出できることを実験的に示した(第6章)。このように、筆者は自ら立てた研究仮説を実験で検証することに成功した。

以下、各章のまとめを述べる。

第4章では、所属研究室で開発され、また筆者が改良を加えた CD ナノイメージング装置を用いて、対称性の高いアキラルな長方形金ナノ構造体の強い局所 CD を実測した。作製した金ナノ長方形は、市販の CD 分散計を用いた巨視的な偏光測定では、作製した金ナノ長方形試料から CD は観測されなかったのにもかかわらず、局所的には典型的なキラル分子の CD の二桁程度強い CD が実験的に観測された。FDTD 法を用いた電磁場分布解析により、局所的な CD の発現にナノ物質の幾何構造のキラリティは必須ではなく、ナノ物質と光が相互作用した時に形成される電磁場分布のキラリティ(又は非対称性)が重要であることを明らかにした。

第5章では、筆者が独自に開発した偏光解析ナノイメージング手法を用いて、アキラルな金ナノ長方形およびディスク近傍の光電場の偏光状態を可視化した。その結果、入射光とナノ構造体共にキラリティがないのにもかかわらず、局所的にはキラルな円偏光電場が発生することを実験的に示した。またナノディスクに入射する直線偏光の向きを回転させることにより、キラル光電場の空間分布を制

御することに成功した。実験結果とモデル計算結果の比較から、キラル光電場の発生には入射光電場とプラズモン誘起電場の位相関係が重要であることが明らかとなった。このことは、キラル光電場の発生にプラズモンの共鳴励起が本質的であることを意味している。

第6章では、直線偏光と金ナノ長方形格子構造を組み合わせてキラルな幾何構造を形成することにより、長方形近傍のキラル光電場の掌性を制御できることを実証した。長方形が創るキラル光電場を用いて超分子のキラリティの検出を試みたところ、従来手法よりも3桁程度も高感度にキラリティを検出することに成功した。アキラルな光とアキラルな金属ナノ構造体から高感度なキラル物質検出手法を創出した点で、この手法は革新的である。

## 社会的意義

本研究で筆者が開発したアキラルな金ナノ長方形とアキラルな直線偏光を用いてキラル分子を高感度に検出する手法は、原理的には1つのナノ構造基板と2つの直線偏光子、光源、分光検出器があれば実施できるため、測定スキームが簡便であるとともに、測定光学系も簡単である。従って、この手法はキラル物質検出装置の小型化・自動化を可能にする。これは医療処置等が必要な「その場」での迅速かつ簡便な生体分子の分光分析に道を拓くものである。近年、世界的に社会の高齢化が問題視される中、日常的な生体計測によるヘルスケアに注目が集まっており、筆者が開発した手法はそこで重要な役割を担うと期待できる。

また、本研究成果は、光のねじれ（掌性）をナノスケールで操作する新しい手法の基礎を確立するものとも位置づけられる。キラルな光の典型例である円偏光は、既に3Dディスプレイに用いられているだけでなく、量子コンピューターの情報担体としてや次世代の省電力デバイスであるスピントロニクスデバイスにおける有効スピン注入源として応用できると期待されている。本研究で、筆者が確立したナノ空間で光の掌性を制御する手法が応用できれば、上記の関連デバイスの小型化・集積化に貢献することが期待される。このように本研究成果は、様々な研究分野に波及効果を及ぼすものである。

## 付録 A

# キラル媒質中の波動方程式の導出

Maxwell 方程式(2.3b)と磁場に対する構成方程式(2.14b)を用いると

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial t} = -\mu_0 \tilde{\mu} \frac{\partial \tilde{\mathbf{H}}}{\partial t} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

となり、従って

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\mu_0 \tilde{\mu} \frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{H}}}{\partial t} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} = -\mu_0 \tilde{\mu} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{D}}}{\partial t^2} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

となる。ここで、Maxwell 方程式(2.3d)を用いている。さらに電場に対する構成方程式(2.14a)を用いると、式(A.2)は

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{\tilde{n}^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} + \mu_0 \tilde{\mu} \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{H}}}{\partial t^2} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

と書ける。ここで、

$$\frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{H}}}{\partial t^2} = \frac{1}{\mu_0 \tilde{\mu}} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial t} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \right) = \frac{1}{\mu_0 \tilde{\mu}} \frac{\partial}{\partial t} \left( -\frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} - \frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \right) \quad (\text{A.4})$$

を用いると最終的に

$$\nabla \times \nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{\tilde{n}^2 - \tilde{\kappa}^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^2} - 2\frac{i\tilde{\kappa}}{c} \frac{\partial \nabla \times \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (\text{A.5})$$

が得られる。



## 付録 B

### 偏光変調法における検出信号の導出

Jones 法を用いて CD 測定・偏光解析過程における光の偏光状態の変化を調べ、光検出器を用いて検出する光強度  $I_{\text{det}}$  を計算する。

以下に、計算で用いた Jones 行列を示す。

PEM	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix}$	(B.1a)
透過軸が $x$ 軸から +45° 傾いた偏光子	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	(B.1b)
透過軸が $x$ 軸から -45° 傾いた偏光子	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	(B.1c)
円偏光基底における 座標の回転 ( $\theta$ )	$\begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{pmatrix}$	(B.1d)
直線偏光基底から 円偏光基底への変換	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix}$	(B.1e)
円偏光基底から 直線偏光基底への変換	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix}$	(B.1f)

#### B.1 等方性キラル媒質 (CD, CB 効果)

図 3.4 の光学系において、LD と LB を示さない等方性キラル媒質試料を透過した光の偏光状態  $\mathbf{P}$  は

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_L & 0 \\ 0 & \tilde{E}_R \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2a})$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \tilde{E}_L(1-ie^{i\delta}) + \tilde{E}_R(1+ie^{i\delta}) \\ i\tilde{E}_L(1-ie^{i\delta}) - i\tilde{E}_R(1+ie^{i\delta}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{a}_+ \\ \tilde{a}_- \end{pmatrix} \quad (\text{B.2b})$$

となる。式(B.2a)の各行列は右から入射光、透過軸が  $x$  軸から+45° 傾いた偏光子、PEM、直線偏光基底から円偏光基底への変換、試料との相互作用 (CD, CB)、円

偏光基底から直線偏光基底への変換，を意味する。通常の CD 測定では，偏光状態  $\mathbf{P}$  の光はそのまま光検出器で検出される。この状況を模擬するため，偏光状態  $\mathbf{P}$  の光を透過軸が  $x$  軸から  $\psi$  傾いた偏光子を通して検出し，その検出強度を変数  $\psi$  について積分するという操作をする。積分後の検出強度  $I_{\text{det}}$  は

$$I_{\text{det}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi |(\cos\psi \quad \sin\psi)\mathbf{P}|^2 \quad (\text{B.3a})$$

$$I_{\text{det}} = \frac{|\tilde{a}_+|^2 + |\tilde{a}_-|^2}{2} \quad (\text{B.3b})$$

$$I_{\text{det}} \propto (I_L + I_R) + (I_L - I_R) \sin \delta \quad (\text{B.3c})$$

となる。

## B.2 異方性キラル媒質 (CD, CB, LD, LB 効果)

図 3.4 の光学系において， $x$  軸から  $\theta$  傾いた向きに異方軸がある異方性キラル媒質試料を透過した光の偏光状態  $\mathbf{P}$  は

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_L & 0 \\ 0 & \tilde{E}_R \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_{\parallel} & 0 \\ 0 & \tilde{E}_{\perp} \end{pmatrix} \quad (\text{B.4a})$$

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\tilde{E}_L + \tilde{E}_R) & i(\tilde{E}_L - \tilde{E}_R) \\ -i(\tilde{E}_L - \tilde{E}_R) & (\tilde{E}_L + \tilde{E}_R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_{\parallel} (\cos\theta + e^{i\delta} \sin\theta) \\ \tilde{E}_{\perp} (-\sin\theta + e^{i\delta} \cos\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{b}_+ \\ \tilde{b}_- \end{pmatrix} \quad (\text{B.4b})$$

となる。式(B.4a)の各行列は右下から入射光，透過軸が  $x$  軸から  $+45^\circ$  傾いた偏光子，PEM，座標の回転，試料との相互作用 (LD, LB)，直線偏光基底から円偏光基底への変換，試料との相互作用 (CD, CB)，円偏光基底から直線偏光基底への変換，を意味する。式(B.3a)を用いて計算した検出強度  $I_{\text{det}}$  は

$$I_{\text{det}} = \frac{|\tilde{b}_+|^2 + |\tilde{b}_-|^2}{2} \quad (\text{B.5a})$$

$$I_{\text{det}} \propto (I_L + I_R) \{ (I_{\parallel} + I_{\perp}) + (I_{\parallel} - I_{\perp}) \sin 2\theta \cos \delta \} \\ - (I_L - I_R) \{ 2\text{Im}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp}) \cos 2\theta \cos \delta + 2\text{Re}(\tilde{E}_{\parallel}^* \tilde{E}_{\perp}) \sin \delta \} \quad (\text{B.5b})$$

となる。

## B.3 偏光子として働く近接場プローブの効果

透過軸が  $x$  軸から  $\psi$  傾いた偏光子として働く近接場プローブを用いた場合，異

方性キラル媒質試料を透過した光の検出強度  $I_{\text{det}}$  は、式(B.4)の  $\mathbf{P}$  を用いて

$$\begin{aligned} I_{\text{det}} &= |(\cos\psi \quad \sin\psi)\mathbf{P}|^2 \\ &= (I_{\text{L}}+I_{\text{R}})(I_{\parallel}+I_{\perp})+2(I_{\parallel}-I_{\perp})\left\{\text{Re}\left(\tilde{E}_{\text{L}}^*\tilde{E}_{\text{R}}\right)\cos 2\psi-\text{Im}\left(\tilde{E}_{\text{L}}^*\tilde{E}_{\text{R}}\right)\sin 2\psi\right\} \\ &\quad -(I_{\text{L}}-I_{\text{R}})\text{Re}\left(\tilde{E}_{\parallel}^*\tilde{E}_{\perp}\right)-2\text{Im}\left(\tilde{E}_{\parallel}^*\tilde{E}_{\perp}\right)\left\{\text{Im}\left(\tilde{E}_{\text{L}}^*\tilde{E}_{\text{R}}\right)\cos 2\psi+\text{Re}\left(\tilde{E}_{\text{L}}^*\tilde{E}_{\text{R}}\right)\sin 2\psi\right\} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

となる。ここでは、 $\theta$  に依存する項を取り除いた後の数式を示している。

## B.4 楕円率・楕円方位角信号の導出

まず、未知の偏光状態  $\mathbf{P}$

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

を決定する方法を示す。ここで、 $\tilde{E}_x$  と  $\tilde{E}_y$  はそれぞれ未知の複素光電場の  $x$ ,  $y$  成分である。図 3.5(a)の光学系を用いた場合、検出する光強度  $I_{\text{det}}$  は

$$I_{\text{det}} = \left| (1 \quad 0) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \mathbf{P} \right|^2 \quad (\text{B.8a})$$

$$I_{\text{det}} = (I_x + I_y) - 2\cos\delta \text{Re}\left(\tilde{E}_x^*\tilde{E}_y\right) + 2\sin\delta \text{Im}\left(\tilde{E}_x^*\tilde{E}_y\right) \quad (\text{B.8b})$$

となる。式(B.8a)の各行列は、右から入射偏光、PEM、透過軸が  $x$  軸から  $-45^\circ$  傾いた偏光子、検出器を意味する。この検出信号から、 $\tilde{E}_x$ ,  $\tilde{E}_y$  の振幅比と位相差が求められる。

次に、未知の偏光状態  $\mathbf{P}$  を  $x$  軸から長軸が  $\theta$  傾いた楕円偏光と仮定し、計測した  $\tilde{E}_x$ ,  $\tilde{E}_y$  から楕円率  $\varepsilon = E_{\perp}/E_{\parallel}$  と楕円方位角  $\theta$  を導出する。 $E_{\parallel}$  と  $E_{\perp}$  はそれぞれ楕円の長軸、短軸方向の振幅である。異なる表現の偏光状態  $\mathbf{P}$  を併記すると

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ iE_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

となる。これらの比較から、以下の関係式が導出できる。

$$I_{\parallel} + I_{\perp} = I_x + I_y \quad (\text{B.10a})$$

$$-(I_{\parallel} - I_{\perp}) \sin 2\theta + iE_{\parallel}E_{\perp} = \tilde{E}_x^*\tilde{E}_y \quad (\text{B.10b})$$

$$(E_{\parallel} \pm E_{\perp})^2 = I_{\parallel} + I_{\perp} \pm 2E_{\parallel}E_{\perp} = I_x + I_y \pm 2\text{Im}\left(\tilde{E}_x^*\tilde{E}_y\right) \quad (\text{B.10c})$$

$$I_{\parallel} - I_{\perp} = (E_{\parallel} + E_{\perp})(E_{\parallel} - E_{\perp}) = (I_x + I_y) \sqrt{1 - \left( \frac{2\text{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{I_x + I_y} \right)^2} \quad (\text{B.10d})$$

これら関係式を用いると、楕円率  $\varepsilon$  は

$$\varepsilon = \frac{E_{\parallel} E_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{2\text{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{I_x + I_y} \left[ 1 + \sqrt{1 - \left( \frac{2\text{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{I_x + I_y} \right)^2} \right]^{-1} \quad (\text{B.11})$$

となり、楕円方位角  $\theta$  は

$$\theta = \frac{1}{2} \sin^{-1} \left[ \frac{-2\text{Re}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{I_x + I_y} \left[ \sqrt{1 - \left( \frac{2\text{Im}(\tilde{E}_x^* \tilde{E}_y)}{I_x + I_y} \right)^2} \right]^{-1} \right] \quad [\text{rad.}] \quad (\text{B.12})$$

となる。式(B.11,12)を用いれば、計測した  $\tilde{E}_x$ ,  $\tilde{E}_y$  から楕円率  $\varepsilon = E_{\perp}/E_{\parallel}$  と楕円方位角  $\theta$  を導出できる。

## 参考文献

- [1] L. D. Barron, *Molecular light scattering and optical activity* (Cambridge University Press, 2004).
- [2] G. D. Fasman, (ed.) *Circular dichroism and conformational analysis of biomolecules* (Plenum Press, 1996).
- [3] D. Sofikitis, L. Bougas, G. E. Katsoprinakis, A. K. Spiliotis, B. Loppinet, T. P. Rakitzis, Evanescent-wave and ambient chiral sensing by signal-reversing cavity ringdown polarimetry. *Nature*, **514**, 76 (2014).
- [4] H. Rhee, Y. –G. June, J. –S. Lee, K. –K. Lee, J. –H. Ha, Z. H. Kim, S. –J. Jeon, M. Cho, Femtosecond characterization of vibrational optical activity of chiral molecules. *Nature*, **458**, 310 (2009).
- [5] K. Hiramatsu, M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, H Hamaguchi, Observation of Raman optical activity by heterodyne-detected polarization-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 083901 (2012).
- [6] M. Okuno, T. Ishibashi, Chirality discriminated by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2874 (2014).
- [7] A. G. Brolo, Plasmonics for future biosensors. *Nat. Photon.*, **6**, 709 (2012).
- [8] 河田聡, プラズモニクスの未来を探る. *応用物理*, **80**, 757 (2011).
- [9] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, Nanoparticle Plasmon-Assisted Two-Photon Polymerization Induced by Incoherent Excitation Source. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6928 (2008).
- [10] E. Hendry, T. Carpy, J. Johnston, M. Popland, R. V. Mikhaylovskiy, A. J. Laphorn, S. M. Kelly, L. D. Barron, N. Gadegaard, M. Kadodwala, Ultrasensitive detection and characterization of bio molecules using superchiral fields. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 783 (2010).
- [11] M. Schäferling, D. Dregely, M. Hentschel, H. Giessen, Tailoring enhanced optical chirality: design principles for chiral plasmonic nanostructures. *Phys. Rev. X*, **2**, 031010 (2012).
- [12] E. Hendry, R. V. Mikhaylovskiy, L. D. Barron, M. Kadodwala, T. J. Davis, Chiral electromagnetic fields generated by arrays of nanoslits. *Nano Lett.*, **12**, 3640 (2012).
- [13] M. Schäferling, X. Yin, N. Engheta, H. Giessen, Helical plasmonic nanostructures as prototypical chiral near-field sources. *ACS Photon.*, **1**, 530 (2014).
- [14] T. Narushima, H. Okamoto, Circular dichroism nano-imaging of two-dimensional

- chiral metal nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013).
- [15] T. Narushima, H. Okamoto, Strong nanoscale optical activity localized in two-dimensional chiral metal nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013).
- [16] T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, Nanoscale study on developing optical activity with increasing chirality for two-dimensional metal nanostructures. *ACS Photon.*, **1**, 732 (2014).
- [17] T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, Optical activity governed by local chiral structures in two-dimensional curved metallic nanostructures. *Chirality* **28**, 540 (2016).
- [18] M. Schäferling, X. Yin, H. Giessen, Formation of chiral fields in a symmetric environment. *Opt. Express*, **20**, 26326 (2012).
- [19] T. J. Davis, E. Hendry, Superchiral electromagnetic fields created by surface plasmons in nonchiral metallic nanostructures. *Phys. Rev. B*, **87**, 085405 (2013).
- [20] 岸根順一郎, Through the Looking-Glass: 物質科学と Chirality. 日本物理学会誌, **71**, 294 (2016).
- [21] M. Schäferling, *Chiral properties of light* (Springer, 2017).
- [22] Y. Tang, A. E. Cohen, Optical chirality and its interaction with matter. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 163901 (2010).
- [23] J. S. Choi, M. Cho, Limitations of a superchiral field. *Phys. Rev. A*, **86**, 063834 (2012).
- [24] V. A. Fedotov, P. L. Mladyonov, S. L. Prosvirnin, A. V. Rogacheva, Y. Chen, N. I. Zheludev, Asymmetric propagation of electromagnetic waves through a planar chiral structure. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 167401 (2006).
- [25] M. Kuwata-Gonokami, N. Saito, Y. Ino, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen, Y. Svirko, Giant optical activity in quasi-two-dimensional planar nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 227401 (2005).
- [26] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of nano-optics* (Cambridge University Press, 2012).
- [27] 大津元一, 小林潔, 近接場光の基礎-ナノテクノロジーのための新光学— (オーム社, 2003).
- [28] K. Konishi, T. Sugimoto, B. Bai, Y. Svirko, M. Kuwata-Gonokami, Effect of surface plasmon resonance on the optical activity of chiral metal nanogratings. *Opt. Express*, **15**, 9575 (2007).
- [29] A. Hohenau, J. R. Krenn, J. Beermann, S. I. Bozhevolnyi, S. G. Rodrigo, L. Martin-Moreno, F. Gracia-Vidal, Spectroscopy and nonlinear microscopy of Au nanoparticle arrays: experiment and theory. *Phys. Rev. B*, **73**, 155404 (2006).
- [30] 岡本隆之, 梶川浩太郎, プラズモニクス (講談社, 2010).

- [31] N. A. Abdulrahman, Z. Fan, T. Tonooka, S. M. Kelly, N. Gadegaard, E. Hendry, A. O. Govorov, M. Kadodwala, Induced chirality through electromagnetic coupling between chiral molecular layers and plasmonic nanostructures. *Nano Lett.*, **12**, 977 (2012).
- [32] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, Local optical activity in achiral two-dimensional gold nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22229 (2014).
- [33] T. Shimada, K. Imura, M. K. Hossain, H. Okamoto, M. Kitajima, Near-field study on correlation of localized electric field and nanostructures in monolayer assembly of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4033 (2008).
- [34] Y. Harada, K. Imura, H. Okamoto, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, Plasmon-induced local photocurrent changes in GaAs photovoltaic cells modified with gold nanospheres: A near-field imaging study. *J. Appl. Phys.*, **110**, 104306 (2011).
- [35] K. Imura, H. Okamoto, Reciprocity in scanning near-field optical microscopy: illumination and collection modes of transmission measurements. *Opt. Lett.*, **31**, 1474 (2006).
- [36] K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, D. McArthur, B. Hourahine, F. Papoff, Plasmon modes in single gold nanodiscs. *Opt. Express*, **22**, 12189 (2014).
- [37] K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, Anomalous light transmission from plasmonic-capped nanoapertures. *Nano Lett.*, **11**, 960 (2011).
- [38] J. Zuloaga, P. Nordlander, On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems. *Nano Lett.*, **11**, 1280 (2011).
- [39] T. Lin, Z. Chen, R. Usha, C. V. Stauffacher, J. -B. Dai, T. Schmidt, J. E. Johnson, The refined crystal structure of cowpea mosaic virus at 2.8 Å resolution. *Virology*, **265**, 20 (1999).
- [40] A. J. Haes, R. P. van Duyne, A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10596 (2002).
- [41] L. J. Sherry, S. -H. Chang, G. C. Schatz, R. P. van Duyne, Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Lett.*, **5**, 2034 (2005).
- [42] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, J. Wang, Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir*, **24**, 5233 (2008).
- [43] R. Tullius, A.S. Karimullah, M. Rodier, B. Fitzpatrick, N. Gadegaard, L. D.; Barron, V. M. Rotello, G. Cooke, A. Lapthorn, M. Kadodwala, "Superchiral" spectroscopy: detection of protein higher order hierarchical structure with chiral plasmonic nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8380 (2015).



# 研究発表等のリスト

## 本学位論文を構成する審査付き原著論文

1. S. Hashiyada, T. Narushima, and H. Okamoto  
“Local optical activity in achiral two-dimensional gold nanostructures”  
*J. Phys. Chem. C*, **118**, 22229-22233 (2014). [ACS Editors’ Choice] (第4章)
2. S. Hashiyada, T. Narushima, and H. Okamoto  
“Generation of chiral optical near-fields with non-chiral metallic nanostructures and linearly polarized light”  
*Proc. SPIE*, **10252**, 1025214 (2017). (第5章)
3. S. Hashiyada, A. S. Karimullah, K. Tawa, J. Milner, H. Okamoto, and M. Kadodwala  
“Creating superchiral fields using achiral waveguides”  
Submitted. (第6章)

## 国際会議発表

1. S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto  
“Nanoscale strong optical activity of metallic nanostructures”  
A Peter Wall Colloquium Abroad and The 73rd Okazaki Conference on  
“Coherent and Incoherent Wave packet Dynamics”, Poster Presentation, **P22**,  
Okazaki, Oct. 2013.
2. S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto  
“Local optical activity of metallic nanostructures”  
Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material  
Sciences, Oral and Poster Presentation, **P61**, Taipei, Feb. 2014.
3. S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto  
“Local optical activity in achiral 2D gold nanostructures”  
The 13th International Conference of Near-field Optics and Nanophotonics,  
Poster Presentation, **P1.64**, Utah, Sept. 2014.
4. S. Hashiyada, A. Karimullah, H. Okamoto, M. Kadodwala  
“Chirality sensing of biomolecules using achiral gold nanostructures and achiral  
light source”  
The Winter School of Sokendai / Asian CORE Program “Research and Its  
Challenges in Molecular Science: Fundamentals and State-of-the-Art”, Poster  
Presentation, **P-63**, Okazaki, Jan. 2015.

5. S. Hashiyada, A. Karimullah, H. Okamoto, M. Kadodwala  
“Ultrasensitive detection of chirality of viruses using chiral electromagnetic fields created by achiral metal nanostructures”  
15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy, Poster Presentation, **P19**, Sapporo, Sept. 2015.
6. S. Hashiyada, A. Karimullah, H. Okamoto, M. Kadodwala  
“Ultrasensitive detection of chiral supramolecules based on chiral electromagnetic fields created by achiral plasmonic metamaterials”  
Kick-off meeting for Core-to-Core Research Program “A Consortium to Exploit Spin Chirality in Advanced Materials”, Poster Presentation, Glasgow, Oct. 2015.
7. S. Hashiyada, A. Karimullah, H. Okamoto, M. Kadodwala  
“Ultrasensitive detection of chirality of viruses using chiral electromagnetic fields created by achiral metal nanostructures”  
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Poster Presentation, **P1521**, Honolulu, Dec. 2015.
8. S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto  
“Observation of polarization states of plasmonic fields in rectangular gold nanostructures using near-field polarimetry”  
The 14th International Conference of Near-field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, Poster Presentation, **Tu-9P-46**, Hamamatsu, Sept. 2016.
9. S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto  
“Generation of chiral optical near-fields with non-chiral plasmonic nanostructures”  
Optics & Photonics Japan “OSJ-OSA Joint Symposia on Plasmonics and Digital Photonics”, Oral Presentation, **31aOP6**, Tokyo, Oct. 2016.

## 国内学会発表

1. 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳  
“アキラルな2次元金ナノ構造体における局所光学活性”  
日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2013, 口頭発表, **13aC5**, 奈良, 2013年11月
2. 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳  
“アキラルな2次元金ナノ構造体における局所光学活性”  
第8回分子科学討論会, ポスター発表, **2P027**, 広島, 2014年9月
3. 橋谷田俊, Affar Karimullah, 岡本裕巳, Malcolm Kadodwala  
“アキラルな光と金ナノ構造体を用いた生体分子のキラリティセンシング”  
日本化学会第95春季年会, 口頭発表, **1H3-54**, 千葉, 2015年3月

4. 橋谷田俊, Affar Karimullah, 岡本裕巳, Malcolm Kadodwala  
“アキラルな金ナノ構造体と直線偏光を用いた分子キラリティの高感度検出”  
平成 27 年度日本分光学会年次講演会, ポスター発表, **P43**, 東京, 2015 年 6 月
5. 橋谷田俊, Affar Karimullah, 岡本裕巳, Malcolm Kadodwala  
“アキラルな金属ナノ構造体の創る強くねじれた光を用いた分子キラリティの高感度検出”  
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 口頭発表, **15a-2G-9**, 名古屋, 2015 年 9 月
6. 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳  
“近接場光照射による新たな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, ポスター発表, **1P068**, 東京, 2015 年 9 月
7. 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳  
“長方形金ナノ構造体におけるプラズモン場の偏光状態マッピング”  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 口頭発表, **20a-S622-5**, 東京, 2016 年 3 月
8. 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳  
“金ナノ長方形の縦モードプラズモン励起に伴う局所光学活性”  
平成 28 年度分日本分光学会年次講演会, 口頭発表, 大阪, 2016 年 5 月
9. 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳  
“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”  
第 10 回分子科学討論会, 口頭発表, **2E14**, 神戸, 2016 年 9 月

## 受賞等

1. 第 9 回 OPJ ベストプレゼンテーション賞, 日本光学会, 2013 年 11 月
2. Outstanding Presentation Award, Asian CORE Winter School 2014, 2014 年 2 月
3. 平成 26 年度東海支部長賞, 日本化学会, 2014 年 3 月
4. 第 95 春季年会学生講演賞, 日本化学会, 2015 年 5 月
5. 第 9 回分子科学討論会優秀ポスター賞, 分子科学会, 2015 年 10 月
6. The Best Poster Presentation Award, The 14<sup>th</sup> International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, 2016 年 9 月

7. Student Award, OSJ-OSA Joint Symposia on Plasmonics and Digital Photonics, 2016 年 10 月

## 研究助成等獲得

1. 先端研究指向コース, 総合研究大学院大学物理科学研究科, 2014 年 4 月
2. 特別奨学生, 分子科学研究所, 2014 年 10 月
3. 特別研究奨励費(DC2), 科学研究費補助金, 2015 年 4 月
4. 特に優れた業績による奨学金返還免除, 日本学生支援機構, 2015 年 6 月
5. 海外学生派遣事業, 総合研究大学院大学物理科学研究科, 2015 年 11 月

# 謝辞

本論文は、総合研究大学院大学物理科学研究科構造分子科学専攻岡本研究室において行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご指導とご協力をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

岡本裕巳教授には、総合研究大学院大学の5年一貫制博士課程における指導教官として多大なるご指導ご鞭撻をいただきました。岡本教授には、研究プロジェクトに関する議論や研究発表練習などから研究者として備えるべき資質について厳しく教えていただきました。また、岡本教授の自ら実験をデザインし、そのための実験装置を自作するという実験研究者としてのあるべき姿勢には大変感銘を受けました。

成島哲也助教には、SNOMにはじまりPEM, SEM, UV-Vis吸光光度計など本研究で必要な実験装置の原理と扱い方について懇切丁寧に教えて頂きました。また、成島助教が改良したSNOMは安定して動作し、高精度にナノ構造体のイメージングができ、本研究の4章と5章では綺麗なSNOMのイメージを得ることができました。西山嘉男特任助教（現金沢大学助教）には、実験結果の解釈について議論して頂いただけでなく、夜遅くまで超高速ダイナミクスや液体の科学など自分の知らない研究分野について面白く、またわかりやすく教えて頂きました。また、私の研究のアイデアにも親身になって議論していただきました。第5章の研究は、西山特任助教との議論の中で生まれた研究だと考えております。石川晶子技術員には、本研究の要である金ナノ構造試料を作製して頂きました。綺麗なSNOMのイメージを得る事ができたのは、石川さんの正確で丁寧な仕事に依るところが大きいと思っております。野村恵美子秘書には、研究室での行事だけでなく出張などの書類仕事でもサポートして頂きました。

Glasgow大学のMalcolm Kadodwala教授には、私をインターンシップ生として快く受け入れていただき、ウイルスのキラリティ検出の研究（第6章）をご指導いただきました。Kadodwala教授との議論はとても有意義なものであり、かつ研究を進める上で大変貴重なものでした。また、パブでの酒飲みを通じて日本とイギリスの文化交流もできました。Affar S. Karimullah博士には、ナノ構造試料の作製とその評価を行っていただきました。また、私の実験環境の整備や講演資料の英語の推敲なども行っていただきました。Calum Jack博士とRyan Tullius氏、Marion Rodier氏には、実験装置の使い方などを教えていただき、また休日にはス

コットランドの観光名所に連れていってもらいました。英語が得意でない私がスウェーデンでの三ヶ月+ $\alpha$ の生活を楽しく過ごすことができ、そして研究に集中できたのは三人のおかげです。

関西学院大学の田和圭子教授には、周期構造を持ったナノ構造試料の数値計算をしていただきました。

総合研究大学院大学ならびに分子科学研究所、日本学生支援機構、独立行政法人日本学術振興会には、研究生活を送る上で多大なご支援を賜りました。

正岡研究室の岡部佑紀氏と伊東貴宏氏には、岡崎で研究する数少ない5年一貫制博士課程の同期として、研究だけでなく研究以外の事でも大変お世話になりました。毎週のように朝方まで酒を飲み、語り合ったことは良い思い出です。

総合研究大学院大学の横山利彦教授、斉藤真司教授、藤准教授そして北海道大学の笹木敬司教授には、本論文の審査委員を務めていただき、本論文をまとめる上で大変貴重なご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

最後に、これまでの研究生活を支えていただいた家族に心から感謝いたします。

