

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14594

研究課題名（和文）禁制光検出による迅速なキラル近接場光スペクトル測定法の開発

研究課題名（英文）Development of Rapid Chiral Optical Near-Field Spectroscopy with Forbidden Light Detection

研究代表者

橋谷田 俊（HASHIYADA, SHUN）

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：40805454

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：キラル（左右非対称）な金属ナノ構造の近傍に局在するキラルな特性を有する近接場光のスペクトル特性を明らかにできれば、キラル近接場光を用いた高感度なキラル分子分光法の開発が期待できる。本研究では、ナノ構造を担持する基板によって伝搬光に変換される近接場光（禁制光）を偏光解析・分光検出することで、キラル近接場光のスペクトルが迅速に得られる手法を開発することを目指している。この手法の開発に必要な要素技術、すなわち4f光学系を組み込んだ光学顕微鏡、高精度偏光スペクトル計測装置、電磁キラルリティ（Zilch）保存則を利用したキラル近接場光の理論解析手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体機能の発現に物質のキラルリティが重要な役割を担っている。物質キラルリティを検出する方法としてキラルな光である円偏光を用いた方法が広く用いられているが、キラル物質のサイズに比べて円偏光のサイズ（波長）が数100倍も大きいことに起因して、キラル物質と円偏光の相互作用は弱く、そのため検出感度が低いという問題があった。相互作用効率を向上させる方法として空間的波長が短いキラル近接場光の利用が期待されているが、非伝搬光であるためにその特性は十分に解明されていない。本研究成果はキラル近接場光の特性解明に貢献するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：If we can elucidate the spectral properties of chiral electromagnetic near-field, which has chiral properties localized near chiral (asymmetric) metal nanostructures, we can expect to develop a highly sensitive chiral molecular spectroscopy method using chiral near-field. In this study, we aim to develop a rapid method to obtain the spectrum of chiral near-field by polarization analysis and spectroscopic detection of near-field (forbidden light) converted into propagating light by a substrate bearing a nanostructure. As elemental technologies necessary for the development of this method, we have developed an optical microscope incorporating 4f optics, a high-precision polarization spectrometer, and a theoretical analysis method for chiral near-field using the conservation law of the electromagnetic chirality (Zilch).

研究分野：キラル光科学

キーワード：キラルリティ 偏光計測 近接場光 スネルの法則 禁制光 電磁キラルリティ（Zilch）保存則 プラズモン ナノ物質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

左手と右手のように、対象物の鏡像体が自身と重ならない場合、そのものはキラルであるという。キラルティ(利き手)が物質の重要な特性であることは広く知られている。例えば、左手系のキラル分子は生体に対して薬として作用する一方で、右手系のキラル分子は毒として作用することがある。このためキラル分子の検出は重要である。

キラル分子の検出には、キラル分子が左向きと右向きにねじれた円偏光に対して異なる光吸収を示す性質を利用した方法がしばしば用いられてきた。しかし、キラル分子のサイズに比べて自由空間を伝搬する円偏光のサイズ(波長)が数百倍も大きいことに起因して、キラル物質と円偏光の相互作用は弱く、そのため検出感度が低いという問題があった。

光と物質のキラルな相互作用効率を向上させる方法として、キラル金属ナノ構造体の近くに局在する空間的波長が自由空間を伝搬する円偏光よりも短いキラル近接場光の利用が期待されているが、非伝搬光(局在光)であるために計測が難しく、その特性は十分に解明されていない。我々は独自に開発したナノ偏光イメージング装置[Hashiyada *et al.*, *ACS Photon.* **5**, 1486–1492 (2018)]を用いてキラルな円型金ナノ構造のキラル近接場光の円偏光度スペクトルを実測することに成功し、さらにナノ構造の近傍と遠方で円偏光度スペクトルが異なるという興味深い現象を見出した[Hashiyada *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1220**, 012050 (2019)]。この現象からキラル近接場光のスペクトル特性を決めるナノ構造の物性因子(電気、磁気、キラル感受率)は何か?という問題が導かれる。この問題の解明には、様々な構造因子(元素、対称性)を持つナノ構造のキラル近接場光スペクトルを取得・解析する必要がある。しかし、ナノ偏光イメージング装置は単一波長で一枚の画像を得るの四時間程かかるため、スペクトル測定には不向きである。

そこで我々は、ナノ構造を担持する基板によって伝搬光に変換されるキラル近接場光(禁制光)のみを偏光解析・分光検出することで、迅速なキラル近接場光スペクトル測定法が開発できると考えた。禁制光のみの検出は、基板中を伝搬する光の屈折角の違いを利用することで達成できる。空気中を伝搬する光がガラス基板に入射すると、スネルの屈折の法則に従い、界面で臨界角よりも小さい角度で屈折する。一方、空間的に局在するキラル近接場光が基板に入射すると、界面で禁制光と呼ばれる伝搬光に変換され、臨界角よりも大きい角度で伝搬する。禁制光はナノ光学の分野では光学画像のコントラストの改善にしばしば利用されてきたが、キラル近接場光スペクトル測定にも利用できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究は、ナノ構造を担持する基板によって伝搬光に変換される近接場光(禁制光)を偏光解析・分光検出することで、キラル近接場光のスペクトルが迅速に得られる手法を開発することを目的としている。具体的には、禁制光検出を可能とする4f光学系を組み込んだ光学顕微鏡の構築、高精度な偏光解析およびスペクトル測定を可能とする偏光変調光学系の構築、それらを用いたキラルナノ物質の計測、そしてキラル近接場光の散乱を解析するための理論の構築を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 禁制光検出を可能とする4f光学系を組み込んだ光学顕微鏡の構築

光学顕微鏡の対物レンズの後焦点(フーリエ)面を可視化するための4f光学系をアクロマティックなレンズ2枚を用いて構築した。対物レンズの前焦点(イメージ)面に金属の透過型グレーティングを置き、グレーティングの周期と後焦点面での光スポットのパターンが相関することを確認した。

#### (2) 高精度な偏光解析およびスペクトル測定を可能とする偏光変調光学系の構築

4f光学系を経た光の円偏光度のスペクトルを計測するために、スペクトルの計測方法として(ア)分光器と二次元検出器で計測する方法と(イ)モノクロメーターとシングルチャネル検出器で計測する方法が考えられる。(ア)の方法では二次元検出器を用いるためスペクトルの計測時間が短い一方で、広帯域な $\lambda/4$ 板と直線偏光子を用いる必要があり、また変調分光法と組み合わせられないために微小な信号の計測が困難である。(イ)の方法ではモノクロメーターを用いた検出光の波長選択に時間がかかる一方で、光弾性変調器を用いた偏光変調分光法が適用可能であるため、微小な信号も計測可能である。そのため、本研究では(イ)の方法を採用した装置を構築した。

#### (3) キラル近接場光の散乱を解析するための理論の構築

光のキラルティの度合いを表すパラメーターである電磁キラルティ(Zilch)の保存則における電磁キラルティの散逸の式から、伝搬する円偏光および局在する円偏光(キラル近接場光)の散逸の理論式を導出した。

### 4. 研究成果

禁制光検出を可能とする 4f 光学系を組み込んだ光学顕微鏡の構築のために、対物レンズの前焦点（イメージ）面と後焦点（フーリエ）面を同時に観測可能な 4f 光学系を組み込んだ光学顕微鏡を自作した。イメージ面でテスト試料として用いた 1 次元グレーティングを観測したところ、フーリエ面では一方向に光のスポットが周期的に並んだ回折パターンが観測された。また、グレーティングの周期を変えると、回折パターンの周期も変化することを観測した。

高精度な偏光解析およびスペクトル測定のために、モノクロメーターで選択した波長に連動して光弾性変調器に印加する電圧を変更し、選択した波長で高精度な偏光計測ができるプログラムを開発した。構築した装置の動作確認のためにガラス基板上に作製した円型金ナノ構造に直線偏光状態の白色光を入射し、透過光の円偏光度のスペクトルを計測したところ、構造のプラズモン共鳴波長帯において左手系の構造と右手系の構造で逆向きの楕円偏光が発生する状況を観測することに成功した。

キラル近接場光の散乱を解析するための理論の構築のために、伝搬する円偏光および局在する円偏光（キラル近接場光）の散逸の理論式を導出した。理論式から伝搬する円偏光の散逸が媒質の複素屈折率の虚部（光吸収と関係）に依存することが明らかになった。これは、媒質による円偏光の吸収に起因する電磁キラリティの散逸であると解釈できる。一方、理論式からキラル近接場光の散逸は媒質の複素屈折率の実部（光散乱と関係）に依存するだけでなく、媒質の複素屈折率のノルムが真空と同じ 1 の場合には散逸が起こらないことが明らかになった。これは媒質によるキラル近接場光の散乱（伝搬光への変換）に起因する電磁キラリティの散逸であると解釈できる。この成果から、本手法によってキラル近接場光のスペクトルが得られるという理論的な裏付けが得られた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hashiyada Shun, Tanaka Yoshito Y.	4. 巻 95
2. 論文標題 Rapid modulation of left- and right-handed optical vortices for precise measurements of helical dichroism	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 53101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0203715	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Endo Kensaku, Hashiyada Shun, Narushima Tetsuya, Togawa Yoshihiko, Okamoto Hiromi	4. 巻 159
2. 論文標題 Circular dichroism of pseudo-two-dimensional metal nanostructures: Rotational symmetry and reciprocity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0178943	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tabouillot Victor, Kumar Rahul, Lalaguna Paula L., Hajji Maryam, Clarke Rebecca, Karimullah Affar S., Thomson Andrew R., Sutherland Andrew, Gadegaard Nikolaj, Hashiyada Shun, Kadodwala Malcolm	4. 巻 9
2. 論文標題 Near-Field Probing of Optical Superchirality with Plasmonic Circularly Polarized Luminescence for Enhanced Bio-Detection	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 3617 ~ 3624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.2c01073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamanishi Junsuke, Ahn Hyo-Yong, Yamane Hidemasa, Hashiyada Shun, Ishihara Hajime, Nam Ki Tae, Okamoto Hiromi	4. 巻 8
2. 論文標題 Optical gradient force on chiral particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabq2604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abq2604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 橋谷田俊, 田中嘉人
2. 発表標題 光トルクにおける光のスピン・軌道角運動量の寄与
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 橋谷田俊, 田中嘉人
2. 発表標題 高精度光渦二色性計測に向けた高速光渦変調
3. 学会等名 日本光学会年次学術講演会Optics & Photonics Japan 2023 2023年11月29日
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Junsuke YAMANISHI, Hyo-Yong AHN, Shun HASHIYADA, Hiromi OKAMOTO
2. 発表標題 Optical Trapping of Chiral Nanoparticles
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromi OKAMOTO, Shun HASHIYADA, Khai Q. LE, Tetsuya NARUSHIMA
2. 発表標題 Imaging chiral plasmons and chiral near-field interactions
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junsuke YAMANISHI, Hyo-Yong AHN, Shun HASHIYADA, Ki Tae NAM, Hiromi OKAMOTO
2. 発表標題 Optical gradient force on gold chiral nanoparticles
3. 学会等名 The 8th Optical Manipulation Conference (OMC ' 21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shun HASHIYADA
2. 発表標題 Chiral electromagnetic field created by metal nanostructures
3. 学会等名 理研シンポジウム：第8回「光量子工学研究」 量子科学技術研究の展開 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shun Hashiyada, Yoshito Tanaka
2. 発表標題 Fast Modulation of Optical Vortices for Precise Measurements of Helical Dichroism
3. 学会等名 The 2023 RIES-CEFMS Joint International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西山黎, ファムナムハイ, 橋谷田俊, 河野行雄
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体BiSbのテラヘルツ吸収特性
3. 学会等名 日本光学会年次学術講演会Optics & Photonics Japan 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotaro Shirahata, Aozora Oi, Shun Hashiyada, Yukio Kawano
2. 発表標題 Characterizing surface phonon polaritons in quartz by near-field microscopy
3. 学会等名 2023 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotaro Shirahata, Aozora Oi, Shun Hashiyada, Yukio Kawano
2. 発表標題 Near-field hyper-spectral imaging of surface phonon polaritons in quartz
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小西優一, 西山黎, 橋谷田俊, 河野行雄
2. 発表標題 テラヘルツによるキラル検出に向けた円形開口を有するアルキメデスの螺旋型構造体の設計
3. 学会等名 応用物理学会第8回フォトニクスワークショップ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小西優一, 西山黎, 橋谷田俊, 河野行雄
2. 発表標題 円形開口を有するアルキメデスの螺旋型構造を用いたテラヘルツ局在円偏光場生成
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 西山黎, ファムナムハイ, 橋谷田俊, 河野行雄
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体BiSbのテラヘルツ分光特性
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 白幡香太郎, 瀬崎達也, 橋谷田俊, 河野行雄
2. 発表標題 近接場光学顕微鏡による表面フォノンポラリトンの異方性の観測
3. 学会等名 2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関