

令和元年5月21日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13647

研究課題名（和文）単一分子キラリティーセンシング

研究課題名（英文）Single molecule chirality sensing

研究代表者

笹木 敬司（Sasaki, Keiji）

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：00183822

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、光の「大きさ」をナノサイズまで小さくするだけでなく、光の「形」も制御する、新奇なナノプラズモニックシステムの創製に向けた要素技術の開発を行った。期間内に、数値解析的に最適な金ナノ構造の設計を行い、金ナノ構造中にナノサイズの円偏光場や光渦場を形成する構造の設計指針を得ることに成功した。この知見を基にナノ加工技術を用いて金ナノ多量体構造を作製し、数値解析的に得られた特性を持つ金ナノ構造の作製に成功した。さらに試作構造を用いたナノ粒子の光捕捉と光運動量の転写による運動制御を実験的に試み、ナノ円偏光場によるナノスケールの軌道回転運動の誘起に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子のキラリティー識別は、医薬品・農薬・香料の開発等、様々な分野において重要な課題となっている。これまで、キラリティーの識別には、円二色性測定が用いられているが、計測対象は多数のキラル分子の集団平均であり、個々の分子を識別し選別することは不可能である。本研究では、光をナノサイズまで小さくするだけでなく、その「形」をも制御する我々独自の光ナノ成形技術を開発し、誘起したナノ円光場により光捕捉されたナノ粒子がナノスケールの軌道回転運動を起こすことを確認した。この成果は、光のナノ形状の制御により個々の分子・分子集合体を超高感度に計測する新規センシング技術に繋がるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a method for creating novel plasmonic systems that not only focusing a light but also control the shape of light at the nano-scale. During the period, we designed the gold nanostructure optimally by numerical analysis and succeeded in obtaining the design guidelines for forming nano-sized circular polarization field and/or the optical vortex in the gold nanostructure. Based on this finding, the numerically designed structures were fabricated using nano-processing technology, and we succeeded to obtain the gold nanostructures with characteristics that numerically predicted. Furthermore, we experimentally tried to control the motion of nanoparticles by using a nano-sized circularly-polarized optical field induced at the nano-gap and succeeded in observing the nano-scale orbital rotation of a trapped nanoparticle.

研究分野：プラズモニクス、ナノフォトニクス

キーワード：ナノマイクロセンサー キラリティー測定

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

生化学的特性が異なる右手型・左手型の立体異性体の識別、すなわち、分子のキラリティー識別は、医薬品・農薬・香料の研究開発や光機能デバイスへの応用研究等、様々な産業分野において重要な研究課題となっている。これまで、立体異性体の分析には左円偏光と右円偏光の吸収差や発光強度差を解析する円二色性（Circular Dichroism, CD）測定が広く用いられているが、計測対象は多数のキラル分子の集団平均であり、個々の分子のキラリティーを識別し選別することは不可能である。光が分子の形状を認識する感度が極めて低い原因は、分子の大きさ（ナノメートルサイズ）と光のモード広がり（回折限界としてサブマイクロメートル）の大幅なサイズミスマッチによるものである。

従来の光と物質の相互作用の研究は、物質の構造設計や新規材料の作製に主眼が置かれているのに対して、本研究は、物質からのアプローチでなく、光のナノ形状操作という側面から新奇的な光物質応答を発現して超高感度計測の実現に挑戦するオリジナルな研究である。局在プラズモンによって円二色性シグナルが増強される現象が報告されているが、これは金属と接する媒質の複屈折性がプラズモンで増幅される効果であり、その増強度は数桁に限られている。また、分子のキラリティー測定に関しては、最近、左右円偏光励起による蛍光強度の変化を観測することによって単一分子レベルの感度が得られるという報告があるが、特別に設計された蛍光キラル分子に限って適用できる手法であり、キラル測定として一般的に実用化できるものではない。

2. 研究の目的

金属ナノ構造体の電子集団振動と光のカップリングにより生成する局在プラズモンポラリトンは、光をナノサイズの空間に絞込み機能があり（光ナノアンテナ効果）、光と物質の相互作用を大幅に増強して光反応プロセス・非線形光学過程・放射圧発生等の超高効率化を実現する新しい研究領域が拓かれつつある。我々は、光をナノ空間に局在させるだけでなく、デザインした金属ナノギャップ構造体に角運動量を有する光渦（ラゲールガウス）ビームを照射して多重極プラズモンモードを励振し、近接場モード干渉をコントロールすることによってナノ局在光の振幅・位相の3次元空間分布を自在に成形する技術を開発している。すなわち、光渦ビームの運動量（波数）・スピン角運動量（円偏光）・軌道角運動量（螺旋波面）を局在プラズモンに転写し、光形状情報を保持しながら回折限界を超えてナノへのダウンサイジングを実現する。この光ナノ成形技術の応用展開を模索する中で、フォトンのナノ形状と分子・分子集合体の立体構造がマッチングすると実効屈折率が変化してプラズモン共鳴周波数がシフトすることを利用すれば、超高感度な分子センシングが実現できるという本申請研究のアイデアが生まれた。円偏光や螺旋波面のナノ成形光を用いれば、キラル分子や液晶分子の構造に依存した共鳴スペクトルが観測され、単一分子レベルの高感度キラリティー分析に応用できる。すなわち、分子が他の分子の大きさや形などを識別して選択的に反応や結合する「分子認識」と同様に、ナノ成形光により単一分子・分子集合体の形状を識別するセンシングシステムの実現に挑戦する。

3. 研究の方法

金属2次元ナノギャップ構造にキラル分子・ナノ構造体を配置した系について、ナノ局在場分布の数値解析を行い、光分子認識感度・精度や高次構造解析の性能について定量解析する。この知見を基に金ナノギャップ構造を実際に試作し（図1）、光学特性を評価する。また、システムを構築してキラル構造を持つ分子・分子集合体（エナンチオマー、液晶分子、DNA）の実験を行い、極限の検出感度を達成して単一分子・単一ナノ構造体のキラリティー認識センシングを実現する。また、ナノ成形光の放射圧を利用した選択的構造形成プロセス技術の開発に挑戦する。

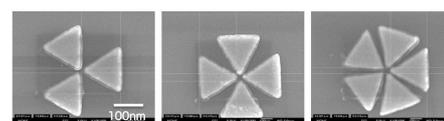


図1 金2次元ナノギャップ構造（三、四、五量体構造）

4. 研究成果

【多重極子相互作用を増強するプラズモニック構造】

ラゲール・ガウスビームに代表される光渦やその重ね合わせで得られるベクトルビームなどの光波は、ビーム断面に位相特異点を持ち、特異点周りの位相変化は整数値(l)で与えられる。このビーム断面の位相変化は光の軌道角運動量(l)に対応することが示されており、円偏光として知られるスピン($s=1$)と合わせて光の角運動量を構成する要素として活発に研究が進められている。特に注目を集めるのが、電子が光を放出・吸収する際の電子遷移の選択則である。「スピン

に加えて軌道角運動量も光から電子へ与えられるのであれば、電子の角運動量変化は $\Delta l = \pm 1$ とは限らず、全角運動量 $(|l \pm s| = n)$ で決まる $\Delta l = \pm n$ となるのではないかと予想が永らく議論されている。本予想が真実であれば、光物質相互作用は双極子近似での遷移則($\Delta l = \pm 1$)から解放され多重極子遷移($\Delta l = \pm n$)での多様な発光・吸収過程が利用可能となる。しかし、光の軌道角運動量が電子へ与えられるためには、光の分布関数を電子の波動関数へ近づけ、光の位相変化を電子が感じられるようにする必要がある。つまり、光渦やベクトルビームの分布をナノメートル程度に非常に小さくしなければならない。

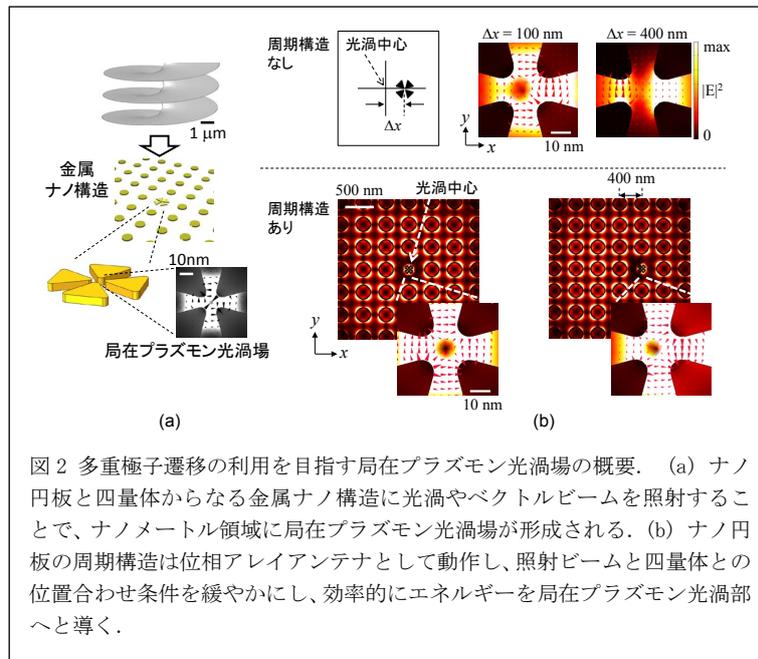


図2 多重極子遷移の利用を目指す局在プラズモン光渦場の概要。(a) ナノ円板と四量体からなる金属ナノ構造に光渦やベクトルビームを照射することで、ナノメートル領域に局在プラズモン光渦場が形成される。(b) ナノ円板の周期構造は位相アレイアンテナとして動作し、照射ビームと四量体との位置合わせ条件を緩やかにし、効率的にエネルギーを局在プラズモン光渦部へと導く。

本研究では、局在表面プラズモンを用いて、光渦やベクトルビームの分布をナノ空間に局在させる構造の検討を行った。図2(a)にその概要を示す。金ナノ円板の周期構造で囲まれた4つの三角形からなる四量体に光渦やベクトルビームを照射すると、四量体中心にナノメートルサイズの四重極子場(局在プラズモン光渦場)が形成される。金ナノ円板の周期構造は、アンテナアレイの役割を果たし、照射ビームのエネルギーを四量体中心へ効率的に導く機能がある。また、照射ビームと構造中心との位置合わせ精度について、金ナノ円板の周期構造がある場合は、ない場合に比べて緩い条件となる(冗長性が生まれる)(図2(b))。

【局在プラズモン場によるキラル光学活性増幅】

物質の光学特性がナノプラズモン場を介して大きく変化することを利用した高感度センシングが期待されており、本研究ではキラル分子の立体異性体を高感度にセンシングするプラズモニック構造の検討を行った。局在場の電場ベクトルと遠方場の消滅スペクトルを高精度に数値解析する手法を開発し、2次元ナノギャップ金属構造体(金ナノ三量体構造)における円偏光場の局在特性(ナノ局在場におけるスピン角運動量)を解析すると共に、ナノギャップに疑似キラル分子(金属不斉ナノ構造体)を配置することによる円偏光二色性(CD)の増強効果について定量的に明らかにした。計算では、疑似分子としてクロスする金属ナノバー構造を用い、金ナノ三量体構造内のギャップ部に疑似分子を配置した時と、金ナノ構造がない時のCDスペクトルの計算結果の比較を行なった。この構造に円偏光を照射すると、図3(a)に示す結果から、ギャップ直径16nmという極微小領域に円偏光場を誘起できることがわかる。また、円偏光場が無い場合とある場合の疑似分子のCDスペクトルを比較すると、このナノ円偏光場が疑似キラル分子のCDを増幅する効果を生じさせ、310倍という大きな増幅値が得られた(図3(b), (c))。本解析結果は、キラル分子を単一分子レベルでセンシングや選択的合成を行う、新手法の提案に繋がる可能性を有している。

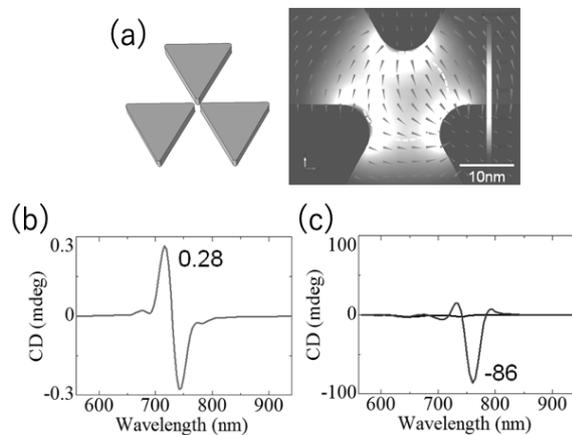


図3 (a) 2次元ナノギャップ構造体の構造図とギャップ領域に生成された電場分布および電場ベクトル。(c) 疑似キラル分子からのCDスペクトルと(d) ナノ局在場による増幅CDスペクトル。

【金ナノ三量体構造中の局在プラズモン場を用いたナノ粒子回転運動】

集光レーザーを用いた光ピンセットは、非接触、非破壊でマイクロ粒子を操作でき、粒子の配列や単一分子に働く力の測定、光の角運動量転写による回転運動などの応用が進められている。近年、この光ピンセットをナノ粒子に適用し、回折限界以下の領域で操作するために局在表面プラズモンの利用が提案され、粒径 100 nm のナノ粒子捕捉や捕捉ポテンシャル解析などが報告されている。本研究では、図 1 に示す金ナノ三量体構造と回転する直線偏光を用いて捕捉した粒子をナノ空間で回転させ、その回転運動を解析した。

粒径 100 nm の蛍光ポリスチレンナノ粒子を分散させた水溶液を用いて実験サンプルを構築し、プラズモン励起光 (1064 nm) を直線偏光に設定し、半波長を 2 rpm で回転させながら捕捉粒子の位置を測定した結果を図 4 (a, c) に示し、このパワースペクトルを計算した結果を図 4 (b, d) に示す。

図 4 (b) に示すように三量体構造で捕捉したナノ粒子の捕捉位置が直線偏光の回転に合わせて周期的に運動することを確認し、局在プラズモンを用いた光捕捉において、ナノ領域におけるナノ粒子の回転運動誘起を実証した。この結果は、ギャップ部のナノサイズの領域に光を集光するだけでなく、ナノサイズの円偏光場を形成できていることを示唆する重要な結果を示しており、数値計算で示されているような光渦照射により、ナノ光渦が形成され、それらの運動量が捕捉された粒子に転写される可能性を示唆する重要な結果である。

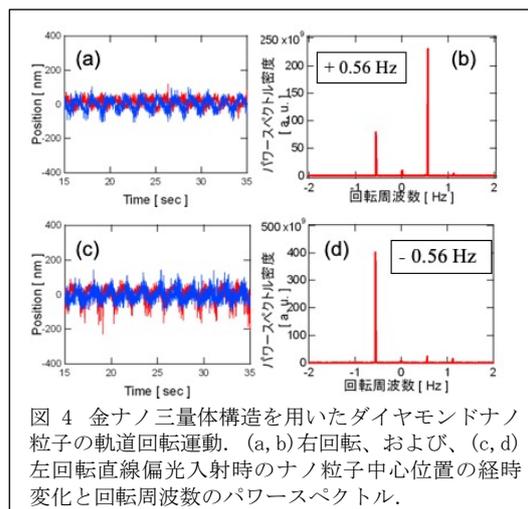


図 4 金ナノ三量体構造を用いたダイヤモンドナノ粒子の軌道回転運動。(a, b) 右回転、および、(c, d) 左回転直線偏光入射時のナノ粒子中心位置の経時変化と回転周波数のパワースペクトル。

【白色光全反射照明を用いたプラズモン場の分光ナノイメージング】

これまでに我々は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて金属ナノ構造の光局在場を散乱させ、AFM プローブ位置毎の散乱光を検出することにより、散乱スペクトルと、ナノ構造の形状、および、その光局場分布をナノメートルスケールの空間分解能で同時イメージングできる分光ナノイメージングシステムの開発を行っている。本装置を用い、金ナノ二量体構造中に誘起される光局在場の研究、特にプラズモンモードの干渉効果が局在場分布に及ぼす影響について検証を行った。

評価用の試料として、これまでと同様に金ナノ二量体構造 (一辺 100 nm、高さ 30 nm、ギャップ距離 15 nm) を用いた。本構造では、垂直入射による短軸方向の電場振動成分により、構造の 4 つの角に強い局在場が誘起される短軸モードが誘起される事が知られている。図 5 は、本システムを用いて長軸方向からの S 偏光の光を全反射入射した際の分光イメージングを行った結果 (上段) とその数値解析結果 (下段) を示している。短軸方向の電場振動成分の散乱スペクトルの結果から、共鳴ピーク波長が ~ 700 nm 付近に存在しており、その波長では予想される通り構造の 4 つの角に強い局在場が誘起される様子を確認した。しかし、観測波長を短波長あるいは長波長側にシフトさせると、予想される局在場分布とは異なり、片側のブロック端のみに局在場が誘起される様子が確認できた。この結果は、数値計算結果とも定性的に良い一致を示しており、長軸方向からの S 偏光全反射入射の場合、垂直入射では励起出来ない高次の局在モードが誘起され、モード間の干渉効果によって誘起された結果であると考えられ、構築したシステムによる分光イメージングによって初めて明らかとなった結果である。

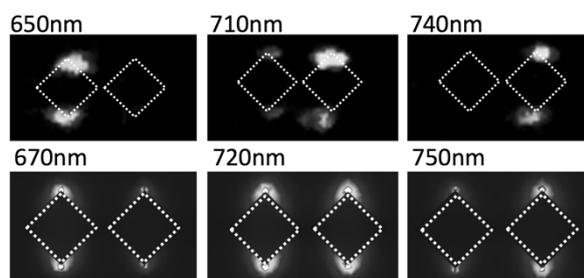


図 5 金ナノ二量体構造に誘起される局在場の分光イメージング結果。S 偏光の光が左から右方向に全反射条件を満たす様に入射している。上段：実験結果、下段：数値計算結果。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Christophe Pin, Shutaro Ishida, Genta Takahashi, Kota Sudo, Tuyoshi Fukaminato, Keiji Sasaki: "Trapping and Deposition of Dye-Molecule Nanoparticles in the Nanogap of a Plasmonic Antenna", ACS Omega, 査読有, 3, 4878-4883(2018) 10.1021/acsomega.8b00282
- ② Hideki Fujiwara, Ryo Niyuki, Keiji Sasaki: "White light induced photo-thermal switching in a graphene-flake-mixed ZnO nanoparticle random laser", Journal of Physics Communications, 査読有, 2, 35022(2018) 10.1088/2399-6528/aab2d3
- ③ Kyosuke Sakai, Takeaki Yamamoto, Keiji Sasaki: "Nanofocusing of structured light for

quadrupolar light-matter interactions", Scientific Reports, 査読有, 8,7746(2018)
10.1038/s41598-018-26175-0

- ④ Hideki Fujiwara, Hideo Kaiju, Junji Nishii, Keiji Sasaki: "Magnetic response of random lasing modes in a ZnO nanoparticle film deposited on a NiFe thin film", Applied Physics Letters, 査読有, 113, 131108(2018) 10.1063/1.5040720
- ⑤ Hideki Fujiwara, Ryo Niyuki, Keiji Sasaki: "White light induced photo-thermal switching in a graphene-flake-mixed ZnO nanoparticle random laser", Journal of Physics Communications, 査読有, 2,035022/1-7 (2018) 10.1088/2399-6528/aab2d3
- ⑥ Hideki Fujiwara, Keiji Sasaki: "Amplified spontaneous emission from a surface-modified GaN film fabricated under pulsed intense UV laser irradiation", Applied Physics Letters, 査読有, 113, 171606(2018) 10.1063/1.5040551
- ⑦ Ryo Niyuki, Hideki Fujiwara, Toshihiro Nakamura, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Takeshi Tsuji, and Keiji Sasaki: " Double threshold behavior in a resonance-controlled ZnO random laser", APL Photonics, 査読有, 2,036101/1-7(2017) 10.1063/1.4974334
- ⑧ Hideki Fujiwara, Takemasa Suzuki, Ryo Niyuki, Keiji Sasaki: " ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal growth", New J. Phys., 査読有, 8, 103046/1-7, (2016) 10.1088/1367-2630/18/10/103046
- ⑨ Kyosuke Sakai, Kensuke Nomura, Takeaki Yamamoto, Tatsuya Omura, Keiji Sasaki " Quadrupole lattice resonances in plasmonic crystal excited by cylindrical vector beams", Sci. Rep., 査読有, 6 34967/1-7(2016) 10.1038/srep34967

ほか 8 件

[学会発表] (計 27 件)

- ① Keiji Sasaki: "Optical Manipulation with Linear and Angular Momenta in Nano-Space", The International Symposium on Plasmonics and Nanophotonics (iSPN2018), 基調講演 (2018)
- ② Keiji Sasaki: "Nano-Space Manipulation with Designed Optical and Plasmonic Fields" ,The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018), 招待講演,(2018)
- ③ Keiji Sasaki: " Interactions of Plasmonic Nano-Vortex Fields with Nanoparticles and Molecules" , Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS2018), 招待講演 (2018)
- ④ Keiji Sasaki: "Conversion and Inversion of Plasmonic Angular Momenta in Nano-Space", SPIE Optics & Photonics, 招待講演(2018)
- ⑤ Hideki Fujiwara, Keiji Sasaki: " Localized field control by plasmonic mode interference" , 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2018), 招待講演(2018)

ほか 22 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：分光装置

発明者：笹木 敬司、藤原 英樹、石原 一

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-163206

出願年：2018 年

国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://optsys.es.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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、研究者個人に帰属されます。