

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：63903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07330

研究課題名(和文) 対称金属ナノ構造と直線偏光を用いた不斉分子の高感度検出

研究課題名(英文) Ultrasensitive Detection of Chiral Molecules Using Highly Symmetric Metal Nanostructures and Linearly Polarized Light

研究代表者

橋谷田 俊 (Hashiyada, Shun)

分子科学研究所・メゾスコピック計測研究センター・特別協力研究員

研究者番号：40805454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、単一の対称性の高い(キラリティのない)金属ナノ構造が発生する強くねじれた(キラリティのある)光電場の制御法を確立し、制御した強くねじれた光電場を用いて高感度かつ簡便なキラリティ分子検出法を開発することである。本研究では、単一の金ナノロッドと直線偏光を組み合わせることで、ナノ構造の近くに発生する強くねじれた光電場のねじれの向きをアクティブ制御することに成功した。また、電磁気学理論シミュレーションにより、制御可能な強くねじれた光電場とキラリティ分子の相互作用効率を最大化するためのナノ構造の幾何構造デザインの指針を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：キラリティの無い等方的な空間から、如何にしてキラリティの有る構造(例えば生体を構成するキラリティ分子)が創られたのかという問題は基礎物理科学として興味深い。本研究で我々は、キラリティの無いナノ物質と光を上手く組み合わせ、系全体の対称性を下げることで、ナノ物質の近くでキラリティの有る光を創出できることを示した。

社会的意義：本研究で我々が示したナノ物質の近くで発生するキラリティの制御が可能な光を用いれば、簡単な光学系でキラリティ分子の検出が可能になる。これは、小型で携帯可能なキラリティ分子検出装置の構築を可能にし、家庭での日常的な生体情報計測によるヘルスケアに道を拓く可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The ultimate purpose of this study was to establish a control method of highly twisted (chiral) optical field created by a single highly symmetric (non-chiral) metal nanostructure, and to develop a sensitive and simple detection method of chiral molecules using a controllable twisted optical field. In this study, I succeeded in active control of twisted optical fields localized on a single gold nanorod, from a linearly polarized to elliptically polarized (both left- and right-handed) field, by adjusting the relative angle between the long axis of the rod and the incident linear polarization. I also found the design guideline for the nanostructure geometry to maximize the interaction efficiency of twisted optical field and chiral molecules by electromagnetic field simulation.

研究分野：物理化学

キーワード：キラリティ 光学活性 キラル相互作用 プラズモン 近接場光 ナノ構造体 偏光制御 走査プローブ顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、世界的な社会の高齢化に伴い、家庭での日常的な生体情報の計測によるヘルスケアが注目されている。生体を構成する分子のほとんどはキラルであるため、生体情報計測において分子のキラリティ（掌性）を高感度かつ簡便に検出することは重要である（キラリティとは左手と右手のように自身とそれを鏡に写したものが同一でない性質のこと）。

分子のキラリティの検出には、キラル分子が左向きと右向きにねじれた円偏光電場に対して異なる光吸収を示す性質（円二色性（CD））を利用した分光法がしばしば用いられる。しかし、CD分光法はキラル分子の検出感度が極めて低い。この一つの大きな要因は、光の波長に比べて分子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分子が感じることができないためだと考えられている。光共振器を用いて光-分子相互作用の時間を長くすることで、検出感度を2桁程度改善できる可能性が実験で示されたが、光を精密に制御するための複雑な光学系が必要である[Nature 514, 76 (2014)]。

最近、キラル金属ナノ構造体の近くで発生する（自由空間中の円偏光よりも）遥かに大きくねじれたナノキラル光電場を用いれば、キラル分子の検出感度を6桁程度も改善できることが実験で示された[Nature Nanotechnol. 5, 783 (2010)]。この方法は簡単な光学系で実施できる一方で、左向き・右向きにねじれたナノキラル光電場を発生させるために、二つのキラルナノ構造（ \uparrow と鏡像 \downarrow ）基板を用いる必要があり、測定スキームが煩雑であった。

もし、単一の金属ナノ構造体でナノキラル光電場のねじれの向きを制御できれば、高い感度と簡便な測定スキームが両立したキラル分子検出手法を開発できる可能性がある。そこで我々は、対称性の高いアキラルな（キラルでない）金属ナノ構造体を用いて、ナノキラル光電場のねじれの向きを制御することを考えた。これまでの我々の研究で、従来のCD分光法の常識に反してアキラルな金ナノロッドが局所的には強いCDを示すこと[Hashiyada et al. J. Phys. Chem. C 118, 22229 (2014)]、また直線偏光を照射した場合に局所的にナノキラル光電場を発生することが実験で明らかになっている[Hashiyada et al. Proc. SPIE 10252, 1025214 (2017)]。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1) 単一のアキラルな金属ナノ構造体が発生するナノキラル光電場のねじれの向きの制御が可能であることを実証すること、次いで(2) 発生させた左向き・右向きにねじれたナノキラル光電場を用いればキラル分子の高感度検出が可能であることを、実証することである。

3. 研究の方法

(1) 単一のアキラルな金属ナノ構造体が発生するナノキラル光電場のねじれの向きの制御

アキラルな金ナノロッドに対してその長軸と平行な直線偏光を入射すると、ナノロッドの近くに左向き・右向きにねじれたナノキラル光電場が等量発生するため、それらは互いに相殺してしまい、構造全体で光のキラリティの偏りはゼロになる。これは、系全体（ナノロッド+光）の対称性が高い（アキラルである）ことを反映している。そこで我々は、ナノロッドに対して直線偏光を傾けて入射し、系全体でキラルな幾何構造を形成する事を考えた（図1）。本研究では、ナノロッドに入射する直線偏光の向きを変えた時に、ナノロッド周辺の光電場の円偏光度が変化する状況を実験的に観測することを試みた。ナノ空間での光電場の円偏光度の計測には、我々が独自に開発した近接場偏光解析ナノイメージング装置を用いた。金ナノロッドは電子線描画法（電子線リソグラフィ-リフトオフ法）によってガラス基板上に作製した。

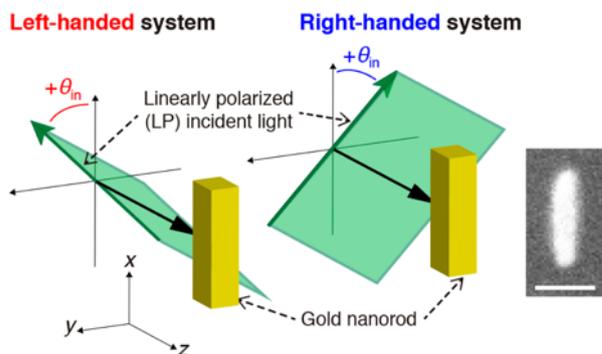


図1 ナノキラル光電場のねじれの向きの制御の方略

(2) ねじれの向きが制御可能なナノキラル光電場を用いたキラル分子の検出

キラル分子の検出は、ナノ構造とキラル分子の共存系において、ナノ構造が発生する左向き・右向きにねじれたナノキラル光電場とキラル分子の相互作用が異なるために、キラル分子を含む環境の屈折率が異なり、ナノ構造のプラズモン共鳴波長が異なる、ということを利用する。環境の屈折率に対するプラズモン共鳴波長の変化の大きさは、ナノ構造周辺に発生する光電場と分子の相互作用の大きさに依存する。キラル分子を高感度検出するためには、第一に分子とより

強く相互作用する光電場を発生するナノ構造の幾何構造デザインの探索が必要である。本研究では、電磁場解析ソフトを用いて様々な幾何構造のナノ構造の光学特性を調べた。

(3) キラルな金属ナノ構造体が発生するナノキラル光電場の分光特性

当初の研究計画では想定していなかったが、ナノ構造が発生するナノキラル光電場の制御のもう一つのアプローチとして、キラルな金属ナノ構造体が発生するナノキラル光電場の分光特性を調べ、ナノキラル光電場の計測および制御の可能性を探った。本研究では、電磁場解析ソフトを用いて、遠方場領域におけるキラルなL型金ナノ構造体の光学活性 (CD と旋光性) のスペクトルと、近接場領域における光電場の円偏光度 (楕円率) の構造全体の平均のスペクトルを計算し、比較した。また、理論計算に対応するような実験を、近接場偏光解析ナノイメージング装置を用いて行なった。

4. 研究成果

(1) 単一のアキラルな金属ナノ構造体が発生するナノキラル光電場のねじれの向きの制御

方位角 θ_{in} の入射直線偏光で励起した単一の金ナノロッド周辺における光電場の円偏光度 (P_{CP}) を実験的に可視化したところ、ナノロッドと直線偏光が平行 ($\theta_{in}=0^\circ$) な場合には、左向き・右向きにねじれた光電場が同じだけ発生しバランスするが、直線偏光を反時計回り ($\theta_{in}>0^\circ$) に傾けると右向きにねじれた光電場 ($P_{CP}<0$) が支配的になり、時計回り ($\theta_{in}<0^\circ$) に傾けると左向きにねじれた光電場 ($P_{CP}>0$) が支配的になるという状況が実験で観測された。ナノロッドの中心付近では、直線偏光 ($P_{CP}=0$) でナノロッドを励起しているのにもかかわらず、高純度の円偏光電場 ($|P_{CP}|>0.5$) が発生しており、そのねじれの向きは直線偏光の向きで制御できることが明らかになった (図2)。ナノロッドに励起されるプラズモンを振動点双極子とみなした単純なモデル計算により、実験を定性的かつ半定量的に再現することに成功した。モデル計算から純粋な円偏光電場 ($|P_{CP}|=1$) を発生させる条件を見出すことにも成功した (雑誌論文②⑤)。

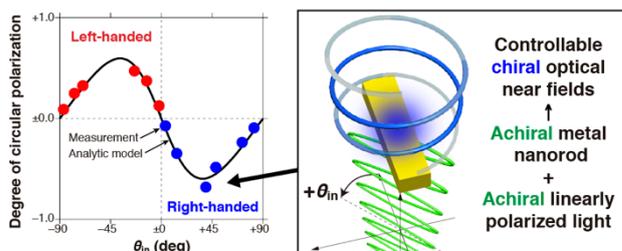


図2 方位角 θ_{in} の入射直線偏光で励起した単一の金ナノロッドの中心における光電場の円偏光度 (P_{CP})

(2) ねじれの向きが制御可能なナノキラル光電場を用いたキラル分子の検出

キラル分子の検出に有効な光学特性を有するナノ構造の幾何構造デザインの指針を得るため、電磁場解析ソフトにより様々な形状のナノ構造の光学特性を計算した。その結果、数ナノメートルのギャップを有する金ナノブロック二量体構造が優れた光学特性を示すこと、すなわち(a)ギャップで光強度の強い勾配が生じ分子を捕捉可能な大きさの光引力を発生し、また(b)ねじれの向きが制御可能なナノキラル光電場を発生すること、を見出した (図3)。これらの特性は、ナノキラル光電場とキラル分子の相互作用効率を最大化すると期待される。

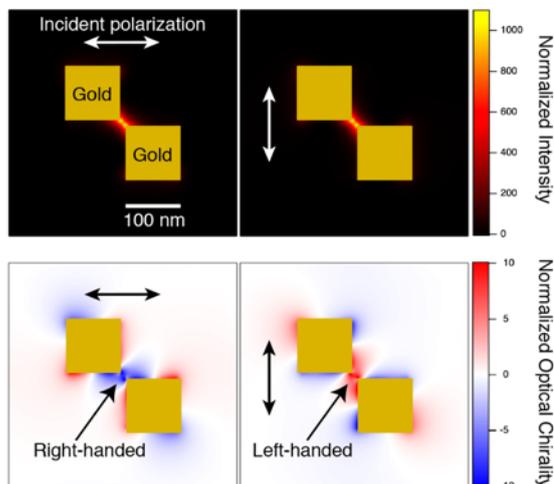


図3 電磁場計算により得られた金ナノブロック二量体構造周辺の光電場の規格化した強度(上)とねじれ度(下)の空間分布

(3) キラルな金属ナノ構造体が発生するナノキラル光電場の分光特性

電磁場計算により直線偏光励起したキラルな卍型金ナノ構造の光学応答を調べたところ、近接場領域で取得したナノ構造が創る光電場の円偏光度（楕円率）のスペクトル ($\langle \eta_{NF} \rangle$) が、遠方場領域で取得したナノ構造の旋光スペクトル (θ_{FF}) と互いに関係することが明らかになった（図4）。卍型ナノ構造に励起されるプラズモンをキラルな電気磁気双極子とみなした単純なモデル計算により、電磁場計算結果を定性的に再現することに成功した。実験でも、モデル計算と電磁場計算の結果と整合する結果が得られた。実験が容易な旋光スペクトル計測から、実験が困難なナノキラル光電場のスペクトル情報を得られる可能性があるため、この成果はナノキラル光電場の設計・制御に貢献すると期待される（雑誌論文①）。

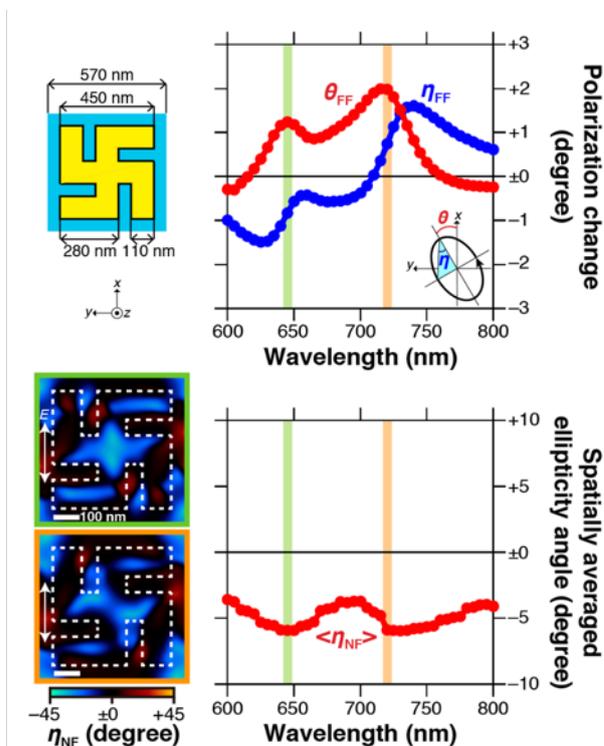


図4 電磁場計算により得られた卍型金ナノ構造の遠方場領域における光学活性スペクトル（上）、近接場領域における光電場の円偏光度（楕円率）の空間分布（下・左）と構造全体の平均のスペクトル（下・右）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 6 件）

- ① [Hashiyada, S.](#); Endo, K.; Narushima, T.; Togawa, Y.; Okamoto, H.
Spectral properties of chiral electromagnetic near fields created by chiral plasmonic nanostructures.
Journal of Physics: Conference Series, 1220, 012050 (2019).
DOI: 10.1088/1742-6596/1220/1/012050 査読有
- ② [Hashiyada, S.](#); Narushima, T.; Okamoto, H.
Active control of chiral optical near fields on a single metal nanorod.
ACS Photonics, 6, 677–683 (2019).
DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b01500 査読有
- ③ Le, K. Q.; [Hashiyada, S.](#); Kondo, M.; Okamoto, H.
Circularly polarized photoluminescence from achiral dye molecules induced by plasmonic two-dimensional chiral nanostructures.
The Journal of Physical Chemistry C, 122, 24924–24932 (2018).
DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07297 査読有
- ④ Masuda, K.; Shinozaki, R.; Kinezuka, Y.; Lee, j.; Ohno, S.; [Hashiyada, S.](#); Okamoto, H.; Sakai, D.; Harada, K.; Miyamoto, K.; Omatsu, T.
Nanoscale chiral surface relief of azo-polymers with nearfield OAM light.
Optics Express, 26, 22197–22207 (2018).
DOI: 10.1364/OE.26.022197 査読有
- ⑤ [Hashiyada, S.](#); Narushima, T.; Okamoto, H.
Active polarization control of optical fields localized on gold nano-rectangles.
Proceedings of SPIE, 10712, 107121S (2018).
DOI: 10.1117/12.2319312 査読有
- ⑥ [Hashiyada, S.](#); Narushima, T.; Okamoto, H.

Imaging chirality of optical fields near achiral metal nanostructures excited with linearly polarized light.

ACS Photonics, 5, 1486–1492 (2018).

DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b01511 査読有

〔学会発表〕 (計 15 件)

- ① 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳
金属ナノ構造における局在光電場のキラリティ
レーザー学会第 39 回年次大会 (2019).
- ② 橋谷田俊
金属ナノ構造における近接場光のキラリティ
第 8 回キラル物性若手の会 2018 年度冬の学校 (2018).
- ③ Hashiyada, S.; Endo, K.; Narushima, T.; Togawa, Y.; Okamoto, H.
Spectral properties of chiral electromagnetic near fields created by chiral plasmonic nanostructures.
Optics & Photonics Japan 2018 “Annual Joint Symposia on Optics” (2018).
- ④ 吉武侑耶, 橋谷田俊, 島本雄介, Francisco Goncalves, 岡本裕巳, 戸川欣彦
キラル磁気秩序のキラルプラズモン応答
日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018).
- ⑤ 橋谷田俊, 遠藤健作, 成島哲也, 戸川欣彦, 岡本裕巳
キラル金属ナノ構造体に局在するキラル光電場のスペクトル特性
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018).
- ⑥ Hashiyada, S.; Narushima, T.; Okamoto, H.
Mapping polarization states of plasmonic fields.
The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018) (2018).
- ⑦ Hashiyada, S.; Endo, K.; Narushima, T.; Togawa, Y.; Okamoto, H.
Spectral properties of chiral optical fields localized on chiral metal nanostructures.
International Symposium on Chiral Magnetism (χ -mag 2018) (2018).
- ⑧ Okamoto, H.; Hashiyada, S.; Narushima, T.
Nanoscale imaging and control of chiral plasmons.
International Symposium on Chiral Magnetism (χ -mag 2018) (2018).
- ⑨ Hashiyada, S.; Endo, K.; Narushima, T.; Togawa, Y.; Okamoto, H.
Visualization of chiral optical fields in chiral metal nanostructures.
The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018) (2018).
- ⑩ Okamoto, H.; Hashiyada, S.; Narushima, T.; Nishiyama, Y.
Imaging and control of chiral plasmons.
The 11th International Conference on Nanophotonics (ICNP2018) (2018).
- ⑪ Okamoto, H.; Hashiyada, S.; Narushima, T.; Nishiyama, Y.
Imaging and control of chiral plasmons.
The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSNP2018) (2018).
- ⑫ Hashiyada, S.; Narushima, T.; Okamoto, H.
Active polarization control of optical fields localized on gold nano-rectangles.
The 5th Optical Manipulation Conference (OMC'18) (2018).
- ⑬ Hashiyada, S.
Visualization of chiral light confined in nano space.
Cutting-Edge Researches in Coordination Chemistry and Photochemistry (2017).
- ⑭ 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳
金ナノ長方形による近接場光の偏光制御
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).
- ⑮ Okamoto, H.; Hashiyada, S.; Nishiyama, Y.; Narushima, T.
Imaging chiral plasmon.
JSAP-OSJ Joint Symposia “Plasmonics” (2017).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

https://researchmap.jp/hashish_n/

6. 研究組織