

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17512

研究課題名(和文) 強くねじれた光場中でのキラル核形成による結晶キラリティ制御

研究課題名(英文) Control of Crystal Chirality by Chiral Nucleation under Superchiral Optical Field

研究代表者

新家 寛正 (Niinomi, Hiromasa)

千葉大学・大学院工学研究院・特任助教

研究者番号：40768983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、キラルな表面プラズモン近接場中で水溶液からのキラル結晶化を誘起し結晶キラリティを制御することを目的として実施された。金属ナノ構造体の表面プラズモン近接場より生じる電場勾配力により分子を捕捉することで結晶化を誘起するプラズモニック光学捕捉誘起結晶化を有機低分子で達成し、近接場中での核形成が可能であることを示した。再現性の確認を要するが、現段階においてキラルプラズモン励起下でNaClO₃キラル結晶化を誘起することで僅かに両鏡像体の晶出確率に偏りを観測した。レーザーをナノ構造体に照射しバブルを発生させNaClO₃キラル結晶化を誘起すると著しいキラリティの偏りが見られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to control crystal chirality in chiral crystallization from an aqueous solution by inducing chiral nucleation under chiral plasmonic near-field. We demonstrated that crystal nucleation can be induced under plasmonic near-field by optical trapping of solute molecules in solution driven by electrical field gradient force of plasmonic near-field in low-weight organic molecule-water system. Although it is necessary to confirm reproducibility at this moment, slight chiral bias was observed in the probability of appearance of enantiomorphs when NaClO₃ chiral crystallization was induced on chiral plasmonic nanostructures excited by circularly polarized laser. In addition, we found that homochiral state in NaClO₃ chiral crystallization can be achieved by inducing the chiral crystallization by bubble generation resulted from laser irradiation to Au plasmonic nanostructures.

研究分野：結晶成長学

キーワード：キラル結晶化 光学捕捉 プラズモニックトラッピング Superchiral field アセトアミノフェン プラズモニック加熱 キラリティ対称性の破れ 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

キラリティとは、ある三次元的構造がその鏡像体と一致しない性質、すなわち、鏡像対称性の欠如を指す言葉である。この性質は自然界の様々な階層において普遍的に存在する性質であり、地球上のホモキラリティ問題を初めとして自然界の構成上重要な位置を占めるだけでなく、両鏡像体の生理活性の差に起因する医薬化合物の性質や空間反転対称性の破れに基礎をおくスピントロニクス材料の性質を特徴づけている。

光と物質の左右非対称な(キラルな)相互作用を基にした物質キラリティ制御は、物質科学・光学・創薬など様々な分野で重要であり、古くから物理・化学・生物・地球科学等幅広い研究者の興味を惹き続けている。光による物質キラリティ制御は光化学における一つの終着点でもある。円偏光を不斉源とした不斉反応は、光による物質キラリティ制御の研究として古くから認知されている。1970年代に Kagan, Calvin がヘリセンの円偏光を不斉源とした液相中での絶対不斉合成において2%程度の鏡像異性過剰率(enantiomeric excess, e.e.)が実験的に得られることを報告したことを契機に(A. Moradpour *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2353, (1971), W. J. Bernstein *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 494, (1972)), この反応スキームが種々の化学物質に適用されてきた。しかしながら、円偏光の螺旋ピッチと分子のキラリティのピッチのスケール差が大きいため、円偏光二色性を初めとした円偏光-キラル物質間の左右非対称な相互作用は一般に小さく、円偏光不斉合成により誘起可能な鏡像異性過剰率は、0.5-2%程度に留まっているのが現状である(B.L. Feringa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 38, 3419, (1999))。

近年、電磁場の「キラリティ」の尺度を表す、新しい保存量である Optical Chirality(OC)が発見された(Tang *et al. Science* 332, 333. (2011), Lipkin *et al. J. Math. Phys.* 5, 696. (1964))。OCは、Maxwellの方程式から導かれる、エネルギー・運動量・角運動量と同じ階層に属する第4の電磁場における保存量である。光場設計によりOCが増強された光場は、円偏光よりも強くキラル物質と相互作用することが先行研究により示されており、OCが増強された光場は強く捻れた光場(Superchiral Field)と呼ばれている。この光場は、キラルな金属ナノ構造体を円偏光で励起することで生じる表面プラズモン近接場で発生することが報告されている(Hendry *et al. Nat. Nanotechnol.* 5, 783. (2010))。従来の、遠方場という枠組みを超えて、デザインされた近接場を積極的に利用することで光物質相互作用における左右非対称性の矮小さを克服しようとする試みが盛んに行われており、延いてはキラルな近接場を不斉反応に応用する機運が国際的に高まっている。

しかしながら、近接場の及ぶ体積は微小で

あるため、既存の e.e. 評価手法の感度に対し十分な量の生成物を得ることは難しく、どのようにして e.e. を評価し近接場の有効性を知るかという問題が残る。この問題に対し、解決策の一つとなり得る現象がキラル結晶化であると研究代表者は考えている。キラル結晶化とは、アキラルな物質がキラルな空間群の結晶として析出する現象であり、絶対不斉反応と類似性のある現象である。古典核形成理論の描像に従うと、キラル結晶化は、アキラル分子で構成されたキラル結晶クラスターの両鏡像体の成長がナノスケールで競合し、競合の末生き残った鏡像体がマクロな結晶として観測可能なサイズまで成長する過程である。すなわち、キラル結晶化はナノスケールのキラル反応の情報を即座に観測可能なスケールまで拡大するという性質を持つと言える。これまでの研究で研究代表者は、キラル結晶化する NaClO_3 の水溶液の気/液界面で銀ナノ粒子凝集体を円偏レーザー捕捉すると集光点からキラル結晶化を誘起でき、また得られる両鏡像体の数に統計的に優位なキラリティの偏りが誘起されることを見出している(Niinomi *et al. CrystEngComm*, 18, 7441. (2016))。時期を同じくして、中国の研究グループが銀ナノ粒子ダイマーの形成するプラズモニックホットスポットにキラル分子が存在するとそのホットスポットでOCが著しく増強されるとする理論研究を発表した。すなわち、研究代表者の実験系と酷似した条件下で、OCの強い増強が見られることが報告された(Liu *et al. EPL* 110, 17008. (2015)) (図1)。以上の経緯から、研究代表者は強く捻れた光場を設計しその光場中でキラル核形成を誘起することでより効率的な結晶キラリティ制御が可能となると着想し、本研究を実施した。

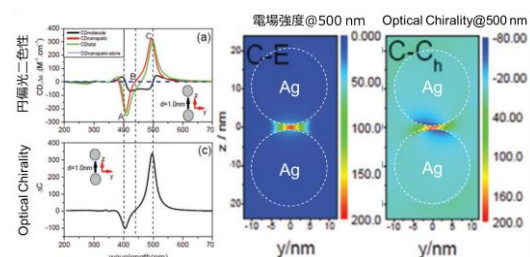


図1 Liuらの銀ナノ粒子間ギャップにおける電場とOC強度の数値解析の結果。ナノギャップでOCの著しい増強が見られる。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ構造体の光励起によって生じる強く捻れた光場中でキラル結晶化を誘起することで、より高効率な結晶キラリティ制御の実現を目的として本研究を実施した。本研究の計画は4段階で構成された。第一段階として、電子線描画法を用いたキラル金属ナノ格子の作成手法の確立及び表面プラズモン近接場光学捕捉による結晶化の実現、第二段階として、OCをパラメータと

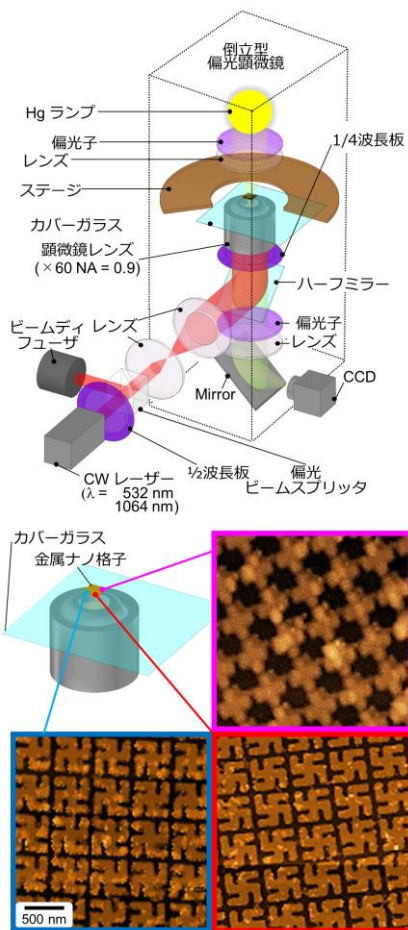


図2 本研究で構築した実験光学系。(上) 倒立偏光顕微鏡を用いた光学補足装置。(下) ガラス基板上に電子線描画法により作成された金属ナノ格子。

したキラル金属ナノ構造の最適化、第三段階としてOCと結晶鏡像体過剰率の関連の調査、第四段階として創薬技術への応用に向けたキラルな有機分子の結晶化への適用を計画した。

3. 研究の方法

倒立偏光顕微鏡のバックポートから、連続波(CW)レーザーを導入し、顕微鏡に搭載された対物レンズでレーザーを集光することにより、光学捕捉装置を作成した。顕微鏡にCCDカメラを接続することで集光点近傍のその場観察を可能にした。電子線描画法を用いて、単位構造を卍としたキラル金属ナノ構造体の周期アレイをカバーガラス上に作成した(図2)。また、単位構造を十字としたアキラル金属ナノ構造体の周期アレイもあわせて作成した。光学捕捉装置により金属ナノ構造体へレーザーを集光することにより金属ナノ構造の表面プラズモンの励起を可能にした。金属ナノ構造上に結晶化母液を滴下した上で表面プラズモンを励起した。

4. 研究成果

(1) 表面プラズモン近接場光学捕捉に立脚した結晶化の実現

強く捻れた光場は表面プラズモン近接場で発生する。本研究では、この近接場中でキラ

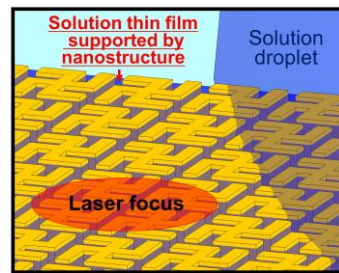


図3 アセトアミノフェンのプラズモニック光学捕捉結晶化実験の集光点近傍の模式図

ル核形成を誘起することで結晶キラリティ制御を目指した。そのため、近接場中で結晶化を誘起する手法を確立する必要がある。本研究の戦略は、表面プラズモン近接場のナノ空間に局在化した強い光電場により生じる電場勾配力によって水溶液中の結晶クラスターを捕捉し(プラズモニック捕捉)金属表面上に分子を濃集し核形成を誘起することで近接場中での結晶化を達成しようとするものである。本研究の結果として、代表的な医薬化合物であるアセトアミノフェンのプラズモニック捕捉結晶化を達成した。キラル金属ナノ構造体上にアセトアミノフェン飽和水溶液を滴下することで、毛細管現象により金属ナノ格子の間隙に水溶液を浸透させ水溶液薄膜を金属ナノ構造体近傍に形成し、近赤外レーザー($\lambda = 1064 \text{ nm}$)をナノ構造体上へ集光した(図3)。光照射の結果、アセトアミノフェン多結晶体が集光点を中心として円環上に析出することを発見した(図4)。この円環状に分布した結晶の位置は集光点の位置を変化することにより人為的に操作することが可能であり、また、光照射を停止

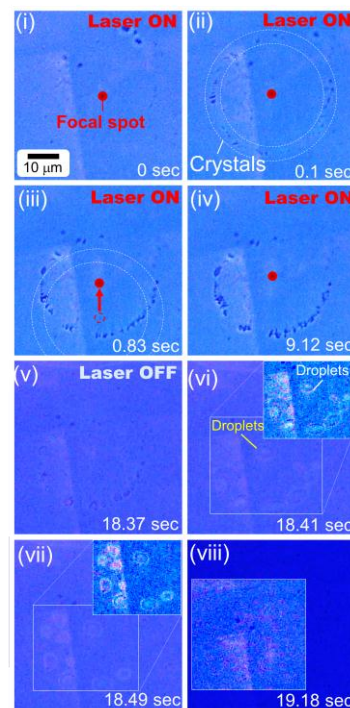


図4 アセトアミノフェンのプラズモニック光学捕捉誘起結晶化過程その場観察

することで溶液相へ相転移することを発見した。円環状の分布は、分子に働く集光点へ向かう電場勾配力と集光点の外へ向かう分子のソレー効果の競合の結果であることが推察でき、プラズモニック捕捉が結晶化に寄与していることがわかる。また、集光点の位置操作により結晶位置を操作できること、光照射を停止することにより結晶が溶解することから、プラズモニック光学捕捉による結晶化が実現されたことが言える。

(2) 集光点からのアキラル-キラル多形転誘起とナノ構造体の利き手に依存するキラリティの偏り

キラル金属ナノ格子上に NaClO_3 飽和水溶液の微小液滴を形成し、近赤外レーザーを集光すると(図 5)、微小液滴内でアキラルな準安定相が結晶化することを明らかにし、さらに、準安定相の結晶化後、集光点を微小液滴から 2-3 μm 離れた位置に移動させると、集光点の移動経路に沿ってクリープ現象により準安定相結晶が液滴界面から集光点へ向けて成

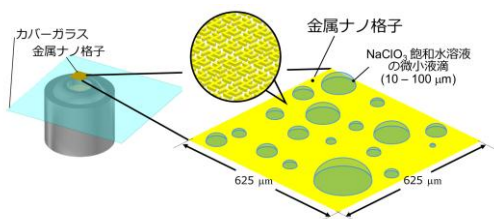


図 5 NaClO_3 キラル結晶化実験の模式図

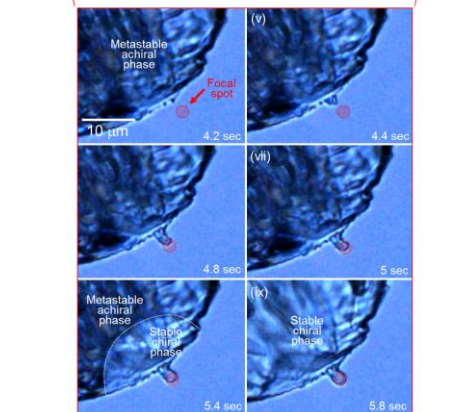
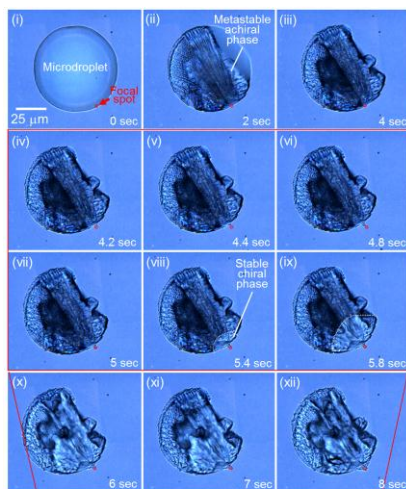


図 6 NaClO_3 キラル結晶化実験のその場観察。下図は拡大図であり、集光点の移動軌跡に沿ったクリープ現象が見られる。

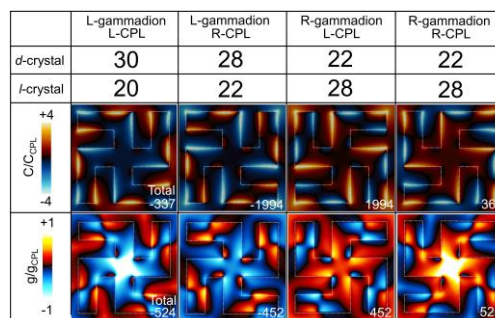


図 7 偏光及びナノ格子の利き手と両鏡像体の現段階での晶出回数と FDTD 計算に基づいた OC 分布と左右非対称性因子の対応。

長し、集光点を覆うことが明らかとなった(図 6)。その後、集光点の移動経路の外からクリープした準安定相が集光点に到達する瞬間に、集光点近傍からアキラルな準安定相がキラルな安定相へ多形転移が始まることが明らかとなった。結晶化の結果得られる結晶の鏡像異性過剰を評価した。現段階で鏡像異性過剰率約 14% に達しており、優勢鏡像体の利き手は、円偏光の利き手ではなく金属ナノ構造体の利き手に依存した。FDTD 計算をもとに、キラル金属ナノ構造体近傍の OC の値を計算すると、OC の値の正負はキラル金属ナノ構造体の利き手に依存することがわかり、優勢鏡像体の利き手は OC の利き手に依存することが示唆された。しかしながら、結晶鏡像異性過剰を評価には十分な結晶化試行回数を得られておらず、今後再現性の確認が必要である。

(3) プラズモニック加熱誘起バブルによるマランゴニ対流によるマイクロ溶液攪拌をきっかけとしたキラリティ対称性の破れ

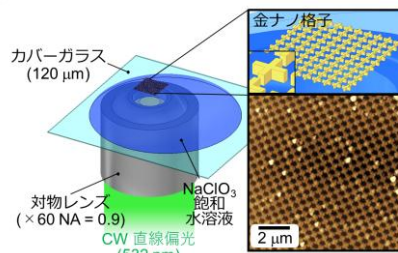


図 8 実験系の模式図

NaClO_3 飽和水溶液滴に浸漬した金属ナノ構造体へ集光レーザー (光強度 $>6 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$) を照射し(図 8)、その後、溶媒蒸発により結晶を成長させると数百個結晶が得られ、それらの利き手はほぼ同一であり著しいキラリティ対称性の破れが誘起されることを発見した(図 9, 10)。集光点近傍のその場観察の結果、レーザー照射により集光点近傍でマイクロバブルが発生しバブルの発生に伴い強いマランゴニ対流が生じ、水溶液が局所的に攪拌されることが明らかとなった。また、マイクロバブルの形成に伴い、バブル-基板-水溶液三十線近傍で局所的に極めて高い過飽和度

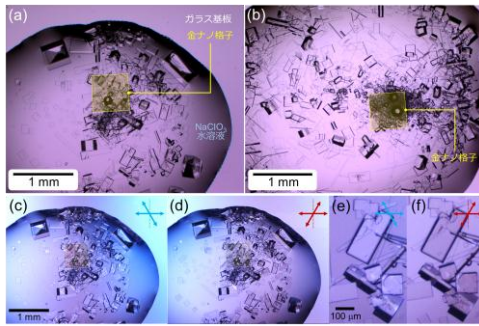


図 9 光照射後の結晶と偏光顕微鏡による掌性判別

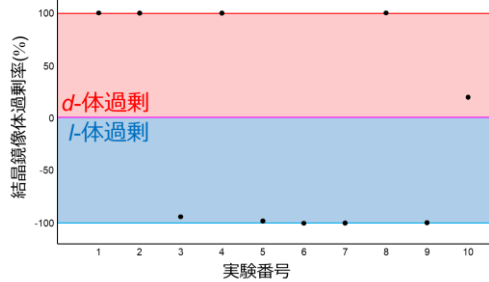


図 10 結晶化実験により得られた結晶鏡像異性過剰率

(過飽和度 $\sigma = 360\%$) が得られることが結晶成長速度解析から明らかとなった。この高過飽和度によりキラリ結晶の核形成が誘起され、系内に最初に現れたキラリ結晶がマランゴニ対流によって粉碎されることにより同一の利き手を有する二次核が形成し著しいキラリ対称性の破れを引き起こしたと考えられる(図 11)。光照射を誘引とした、結晶化におけるキラリ対称性の破れはこれまでになく、比較的小さな出力の光で大き

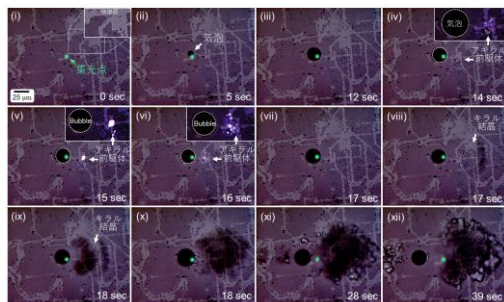


図 11 バブル周辺で生じる結晶化のその場観察像

なキラリ対称性の破れを誘起できるのが本結果の特徴であり、新しい結晶キラリ制御の方法である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1) H. Niinomi, T. Sugiyama, K. Miyamoto, T. Omatsu, “Freezing” of NaClO₃ Metastable Crystalline State by Optical

Trapping in Unsaturated Microdroplet”, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, Vol. 18(2), (2018), 734-741.

DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01116

- 2) 新家寛正, 尾松孝茂 “円偏光捕捉されたプラズモン粒子からのキラリ結晶化におけるエナンチオ選択的不斉発現 Enantioselective Asymmetric Generation in Chiral Crystallization from Plasmonic Nanoparticles Optically Trapped by Circularly Polarized Laser” *光化学*, 査読有, Vol. 48(3), (2017), 170-173.

- 3) 新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 宇治原徹, 丸山美帆子, 森勇介, 宮本克彦, 尾松孝茂, “キラリな光場中でのキラリ核形成におけるキラリ性の偏り Chiral Asymmetry on Chiral Nucleation in Chiral Optical Field” *日本結晶成長学会誌*, 査読有, Vol. 44(1), (2017), 38-45. DOI: 10.19009/jjacg.44.1_38

- 4) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, M. Maruyama, T. Ujihara, T. Omatsu, Y. Mori, “Plasmonic Heating-Assisted Laser-Induced Crystallization from a NaClO₃ Unsaturated Mother Solution”, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, Vol. 17, (2017), 809-818. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01657

- 5) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, K. Murayama, S. Harada, T. Ujihara, “Enantioselective amplification on circularly polarized laser-induced chiral nucleation from a NaClO₃ solution containing Ag nanoparticles”, *CrystEngComm*, 査読有, Vol. 18, (2016), 7441-7448. DOI: 10.1039/C6CE01464J

[学会発表] (計 13 件)

- 1) 新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 宇治原徹, 丸山美帆子, 森勇介, 宮本克彦, 尾松孝茂, “キラリな光場中でのキラリ結晶化におけるキラリ性の偏り” *日本化学会 第 98 春季年会 (2018)*, 4S7-03, [日本大学理工学部, 千葉, 2018.03.23] (招待講演)

- 2) 新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 宇治原徹, 丸山美帆子, 森勇介, 宮本克彦, 尾松孝茂, “キラリな光場中でのキラリ結晶化におけるキラリ性の偏り”, *第 46 回日本結晶成長学会国内会議*, 29a-A02, [ホテルコンコルド浜松, 静岡, 日本, 2017.11.29] (招待講演)

- 3) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, T. Ujihara, Y. Mori, S. Harada, K. Murayama, K. Miyamoto and T. Omatsu “Crystallization of NaClO₃ Metastable Phase from Unsaturated Mother Solution Achieved by Excitation of Plasmonic Nanoarray”, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (ICMaSS 2017)*, P-1-23, [Nagoya University, Nagoya, Japan, 2017.09.30] (poster)

- 4) C. An-Chieh, S. Ishida, H. Niinomi, T.

- Omatsu, K. Sasaki, T. Sugiyama "Optical trapping-controlled chiral crystallization of sodium chlorate" 2017 年光化学討論会, 1P96, [東北大学、仙台、日本、2017.09.04] (poster)
- 5) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, T. Ujihara, M. Maruyama, Y. Mori, K. Miyamoto and T. Omatsu "Enantioselective Amplification in NaClO₃ Chiral Crystallization Induced by Circularly Polarized Laser Trapping of Plasmonic Particles at Air/Solution" *Chirality 2017*, P-058 [Waseda University International Conference Center, Tokyo, Japan, 2017.07.11] (poster)
- 6) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, T. Ujihara, M. Maruyama, Y. Mori, K. Miyamoto and T. Omatsu "Chiral Asymmetry in NaClO₃ Chiral Crystallization Induced by Circularly Polarized Laser Trapping of Plasmonic Nanoparticles" *JpGU-AGU Joint Meeting 2017*, MIS11-05, [Makuhari Messe, Makuhari, Chiba, Japan, 2017.05.24] (Invited oral)
- 7) 新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 宇治原徹, 丸山美帆子, 森勇介, 宮本克彦, 尾松考茂 "プラズモニック二次元ナノ格子の光励起による水溶液からの NaClO₃ 結晶化過程その場観察" *結晶表面・界面での成長カイネティクスの理論とその場観察* [北海道大学, 札幌, 日本, 2017.01.23] (口頭発表)
- 8) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, T. Ujihara, Y. Mori, S. Harada, K. Murayama, K. Miyamoto and T. Omatsu "Optically induced crystallization of NaClO₃ metastable phase on plasmonic gold nanostructures immersed in unsaturated mother solution" *Institute for Global Prominent Research Kickoff Symposium*, R-2-2 [Chiba university, Chiba city, Japan, 2016.11.14](Poster)
- 9) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, T. Ujihara, Y. Mori, S. Harada, K. Murayama, K. Miyamoto and T. Omatsu "Crystallization of NaClO₃ metastable phase from unsaturated mother solution achieved by excitation of plasmonic Au nanoarray" *Optics & Photonics Japan 2016*, 31Popp3 [Tsukuba university (Tokyo campus), Bunkyo-ku, Tokyo, Japan, 2016.10.31] (poster)
- 10) 新家寛正 "金属ナノ粒子・ナノ構造の表面プラズモンを介した円偏光レーザー誘起結晶化における NaClO₃ 結晶キラリティ・多形制御" *静岡大学ナノ粒子革新的応用若手研究会(Nano-PIA)第一回研究セミナー* [静岡大学, 浜松, 日本, 2016.10.20] (口頭発表)
- 11) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, M. Maruyama, S. Harada, T. Omatsu, T. Ujihara and Y. Mori "Enantioselective bias on circularly polarized laser-induced chiral crystallization from NaClO₃ solution with plasmonic Ag nanoparticles" *The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)*, Fr-G09-2, [Nagoya congress center, Nagoya city, Japan, 2016.08.12] (Invited oral)
- 12) 新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 村山健太, 原田俊太, 宇治原徹 "塩素酸ナトリウム水溶液中の銀ナノ粒子円偏光光学捕捉により誘起されるキララル結晶化におけるキラリティの偏り" *日本地球惑星科学連合2016年大会, MIS12-05*, [幕張メッセ, 千葉, 日本, 2016.05.22](口頭発表)
- 13) H. Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, K. Murayama, S. Harada, K. Miyamoto, T. Omatsu and T. Ujihara "Chiral bias on circularly polarized laser-induced chiral crystallization from NaClO₃ solution containing plasmonic Ag nanoparticles" *Optical manipulation and its satellite topics (OMC'16)*, OMC5-4 [Pacifico Yokohama, Kanagawa city, Japan, 2016.05.20] (oral)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新家 寛正 (Niinomi, Hiromasa)

千葉大学・大学院工学研究院・特任助教

研究者番号：40768983