

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：82626
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2022
課題番号：21K14658
研究課題名（和文）オプトナノ流体デバイス工学を駆使した電磁気学に基づいたキラル分離検出法の創出

研究課題名（英文）Optonano fluidic device integrated with chiral metamaterials towards chiral separation and detection

研究代表者
Le Thu Ha Chuong (Le, Hac Huong Thu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：60752144
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）：本研究では、磁場と無偏光の光源だけで光学異性体を分離分析できる磁気光学に基づいた新原理のキラル分離分析の実現に向けて、円偏光二色性と磁気キラル二色性を有するキラルメタマテリアル構造開発と分子キラリティー・磁場・光子が協奏的に働く独特なオプトナノ流体デバイスの開発に取り組んできた。結果として、これまでに限定された物質でしか発現しない微弱の磁気キラル二色性をメタマテリアルの人工的な光共振器で初めて実証することとなった。また、平面波と直接結合しないダークプラズモンモード数十nmの流路に強く閉じ込めることにより、光・分子の超強結合を実現した。これらの成果はキラル分離検出に重要な原理検証結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子・磁性・光との相互作用を積極的に活用することを通じて、永久磁石と無偏光の光源だけで光学異性体が分離分析できる高性能かつ汎用的なキラル分離分析技術の実現に向けた重要な方法論を提供しており、その学術上の意義とインパクトは大きい。特に生体分子の構造機能解析や製薬創薬分野で一般的に用いる円偏光二色性（CD）及び振動円偏光二色性（VCD）分光法に比べて、光の位相の制御が一切必要せず、一般的な吸光度測定だけでキラル分光法が実現できる点に絶対的な強みである。高性能及び汎用性のみならず、超高速時間分解キラル分光法を可能とする。また、簡易なシステム構成はキラル分離分析装置の小型化にも優れる。

研究成果の概要（英文）：This study is aiming to develop a new type of artificial metamaterial structures with giant magneto-chiral dichroism (MChD), towards the optical detection and separation of chiral molecules using an external magnetic field. The metamaterial structure consists of multiple layers of thin films composed of ferromagnetic metal, dielectric material, and metallic nanostructures arranged in a chiral configuration. This structure exhibits the differential absorption of unpolarized light with respect to the relative orientation of the magnetization. This study also introduces a novel optonano fluidic device integrated with metamaterials that features the strong coupling between molecules and dark mode plasmons confined in a nanofluidic channel. The combination of MChD metamaterials and optonano fluidic device thus holds a great potential for a simple and robust method of detection and separation of chiral molecules using a magnet and unpolarized light.

研究分野：光工学，光量子工学

キーワード：磁気不斉二色性 キラルメタマテリアル オプトナノ流体デバイス 光-分子の超強結合場

1. 研究開始当初の背景

生体分子や医薬品等の生理活性に関わる物質は光学異性体であり、その機能発現が鏡像異性に密接に関係していることはよく知られている。また近年、非線形光学・強誘電性材料の開発においても、純粋な光学異性体の分離精製の需要が高まっており、簡便かつ高性能の分離分析技術が求められている。しかし、光学異性体は物理・化学的性質が殆ど同じであり、一般に分離分析が非常に難しい。これまでに開発された方法は鏡像異性が作り出した微弱な空間的な効果を活用することが主流であった。光学活性と磁気光学現象は原因が全く異なったが、その類似性からキラリティーと磁場との協奏的效果は数多くの実験結果から証明された。例えば、螺旋構造を持つ分子結晶を透過した電子のスピンが偏極する Chirality-induced spin selectivity (CISS) 現象が発見された (R. Naaman *et al.*, *Science* **283** (1999))。それに起因して、磁化された表面に吸着した光学異性体には顕著な差が確認された。これは磁場だけでキラル分子が分離できることが提唱された (Y. Paltiel *et al.*, *Science* **360** (2018))。光工学の観点からもキラリティーと磁場の組み合わせは多くの奇妙な光学現象が発見された。例えば、無偏光の照射に対して、磁化向きと光の進む向きが同じか反対の場合で物質の吸光度が異なる、即ち光の空間と時間の対称反転性が破れた磁気不斉二色性 (MChD) の現象が起こる (A. Rikken *et al.*, *Nature* **390** (1997); K. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011))。一方、光の波長よりも小さな光共振器や光アンテナを配列した構造が自然物質にない新しい光学的機能を実現するメタマテリアルによって、物質と光の相互作用を操ることを通じて分子検出感度を向上させる多数の手法が実証されてきた。本提案では、磁気光学に基づいた新原理のキラル分離分析の構築に向けて、メタマテリアルを介して分子キラリティーと磁性と光との相互作用を制御すること、そしてこれらの要素をナノ流体空間に閉じ込めることで、これらの相互作用を増強させる手法に着想した。

2. 研究の目的

本研究では、永久磁石と無偏光の光源だけで光学異性体が分離分析できる磁気光学に基づいた新原理のキラル分離分析の確立に向けて、円偏光二色性と磁気キラル二色性 (magneto-chiral dichroism MChD) を有するキラルメタマテリアル構造開発と分子キラリティー・磁場・光子が協奏的に働く独特なオプトナノ流体デバイスの実現を目的とした。

3. 研究方法

3. (1) オプトナノ流体デバイスにおける光-分子の超強結合場の実証

分子検出感度を向上させる工夫として、メタマテリアルの光共振器に局在する電場増強場によって増強させた物質と光の相互作用を利用する多くの手法が提案実施された。本研究では、キラル分子検出の実現に向けて、分子キラリティーと磁性と光との極微弱な相互作用を増強させるために、メタマテリアルが作られた増強場に分子を導入できる独自のナノ流体デバイスを導入することにより、光と分子の強結合場を形成させる方法を考案した。具体的には、金属薄膜と光共振器のナノ構造体が数十 nm のナノ流路で挟まれた 3 層のメタマテリアル構造である。この構造は垂直入射に対して、上部の光共振器に励起される双極子プラズモン共鳴は金属薄膜に反対向きの電気双極子を誘導し、四重極子共鳴モードが形成される。この四重極子モードは平面波と直接結合しないダークプラズモンモードであり、光を

放射せず、数十 nm の流路に強く閉じ込めることとなる。そして、流体操作によって分子をこの増強場に導入することで、光-分子の強い相互作用が得られる。原理検証実験として、四重極子モードの共鳴周波数を赤外帯域にある分子の振動準位に合わせることで、光と分子の強い結合をフーリエ変換赤外分光法で評価した。一方、提案したデバイスは、予めナノ流路や金属ナノ構造体を作製したガラス基板 2 枚を界面活性化表面活性化による常温接合によって試作した。特に $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ や $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ 基板同士を常温で接合技術を開発することにより、流路のギャップは nm レベルに厳密に制御することができた。尚、本項目では、アキラル構造を用いて強結合について原理検証を行ったが、キラル構造を用いた強結合と磁気キラル円偏光二色性について次の項目 3-(2) で検証した。

3.(2) 磁気キラル二色性を有するメタマテリアルの開発

本項目では、磁石と無偏光の光を用いたキラル分子検出の実現に向けて、これまでに限定された物質でしか現さない微弱の磁気キラル二色性をメタマテリアルの人工的な光共振器で実現することに目指す。特に、前述した 3 層構造を活用することで、四重極子モードによる独自のキラルメタマテリアル構造を考案した。具体的には、基板上に厚み数 nm の Ni 等の強磁性金属とプロペラ形金ナノ構造体の間に数十 nm の誘電体膜を挟めた 3 層構造である。原理検証実験では、Ni 薄膜- SiO_2 薄膜-Al のプロペラ形のナノ構造体を用いる。これらの構造は電子線描画法と成膜とリフトオフ法によって試作され、紫外可視光帯域における円偏光二色性や磁気光学特性測定で評価された。

4. 研究結果

4.(1) オプトナノ流体デバイスにおける光-分子の強結合場の実証

本実験では、水分子の OH 伸縮振動に合わせた $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 波数帯域に共鳴する 10 nm ギャップ流路のデバイスを用意した。そして、それぞれのデバイスにアセトン ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 10% を混合した水や水 (H_2O)、重水 (D_2O) 等を導入した時の赤外反射スペクトルを測定した。アセトンを混合した水を充填した時の赤外反射スペクトルには、エネルギー準位が分裂した 2 つの反射谷が観測された。これは、ナノギャップに閉じ込められたダークプラズモンモードと水の振動準位が光子を介して強く結合し、振動ポラリトンという混成状態が形成される。そして、振動ポラリトンが 2 つのエネルギー準位に分裂する、ラビ分裂という量子的現象が見られた分裂された上枝と下枝の共鳴モードはプラズモンと分子振動の両方の性質を持っており、別の分子振動と結合することができる。例えば、アセトンの C-H 振動は分裂した下枝の共鳴モードとエネルギー準位が一致したため、その相互作用の結果は反射ピークとして現れた。これは、本来相互作用しない C-H と O-H 振動モードは振動ポラリトンを介して結合させることができた。このように、独特なオプトナノ流体デバイスによる光-分子の新たな強結合場を実証した。

一方で、上部光共振器の寸法を変えることで、その共鳴周波数を変調することができた。振動ポラリトンの分散関係から、振動ポラリトンの上枝と下枝に分裂したエネルギー差は 600 cm^{-1} もあり、元の O-H 振動の振動エネルギーの 10% を超えたため、振動超強結合に達成していることが明らかとなった。特にナノ流体ギャップにダークプラズモンモードを閉じ込めることにより、これまでに報告された水分子の振動強結合系に比べて、1/1000 の少ない分子数でも超強結合を実現することができたと言える。

4.(2) 磁気キラル二色性を有するメタマテリアルの開発

作製された Ni 薄膜-SiO₂ 薄膜-Al のプロペラ形のナノ構造体は、紫外可視吸収スペクトルにより、410 nm 付近にプラズモン由来の吸収ピークが観測された。更に円二色性スペクトルにより、440 nm 付近に 150 mdeg を超える非常に強い円二色性信号が観測され、作製したプロペラ形アルミニウムナノ構造体がキラルな光学特性を示すことが明らかとなった。また、磁気円二色性 (MCD) スペクトルでは Ni 由来の強い信号も見られ、構造に磁気要素の存在が確認された。この構造は無偏光の垂直入射に対して、プロペラ形ナノ構造体に誘起されるプラズモン共鳴モードが Ni の薄膜に反対向きの電気双極子を誘導し、誘電体膜に局在した四重極子共鳴モードの増強場が形成され、440 nm 付近の共鳴ピークとして観測された。更にこの増強場は磁場と電場の大きく捻じれ、円偏光の光より巨大なキラリティーを持つことは計算結果から明らかとなった。そして、このキラル近接場が作り出した空間対称反転性と磁化 Ni 薄膜によって生じた時間対称反転性は同時に破れ、巨大な磁気キラルな近接場が形成される。即ち、構造には磁気キラル二色性を示す必要条件を満たした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------