

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18884

研究課題名（和文）キラルな光によるプラズモン物質の不斉誘起

研究課題名（英文）Chiral Induction of Plasmonic Materials by Chiral Light

研究代表者

岡本 裕巳（Okamoto, Hiromi）

分子科学研究所・メゾスコピック計測研究センター・教授

研究者番号：20185482

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：自身と鏡像が重ならない構造を持つ特性、キラリティは、その「物」の性質にしばしば深く関わる。左右のいずれかの掌性のものでのみを生成することが、広い科学・技術分野で重要な課題となっている。本研究では、キラルでないプラズモン物質と円偏光を用いた光化学反応を用いて、キラル物質を創出することを目的とした実験を行った。その結果、ある条件下で、特徴的なキラルナノ構造が生成することが見いだされ、その掌性は、照射する円偏光の掌性により制御された。モデル系に対して電磁気学シミュレーションを行ったところ、プラズモン物質周辺に渦状の光強度分布が発生することがわかり、それがキラル構造生成の要因になったと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キラリティは、素粒子から分子・ナノ物質、生命、宇宙に至るあらゆる「物」の階層で、その「物」の性質にしばしば深く関わる。生命体をつくる分子の殆どがキラルで、右手系か左手系のうち、片方の掌性のものでできており（ホモキラリティー）、その理由は未解明な学術的問題として多くの研究者の興味を引いていると同時に、医学応用においても重要な課題である。本研究は、円偏光と相互作用するプラズモンの特性を用いて、右手系か左手系の片方のみを作り出す新たな手法を開拓しようとする、学術的意義を有するとともに、その発展は材料開発や医療などにも波及しうる社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：Chirality is a structural property whereby the original and its mirror image cannot be superimposed onto each other. It is deeply correlated with the properties of matter and is an important issue in various fields of science and technology, particularly in generating exclusively left- or right-handed materials.

In this study, we conducted experiments aimed at creating chiral materials using non-chiral plasmonic materials and circularly polarized light. We discovered the generation of characteristic chiral nanostructures under certain optimized conditions, with the handedness of the structures being controlled by the handedness of the illuminated circularly polarized light.

Electromagnetic model simulations revealed that an optical field with a spiral intensity structure was generated in the periphery of the plasmonic material, which may be the origin of the chiral structure creation.

研究分野：物理化学

キーワード：キラリティ プラズモン 円偏光 不斉誘起

1. 研究開始当初の背景

自身と鏡像が重ならない構造を持つ特性、キラリティは、あらゆる「物」の階層で、その「物」の性質にしばしば深く関わる。自然界においては生命体をつくる分子の殆どがキラルで、右手系か左手系のうち、片方の掌性のものでできている(ホモキラリティー)。キラルな物質を生成する際、左手系と右手系の物質は同じエネルギー(安定性)を持つため、原理的に同じ確率で生成する。左右のいずれかの掌性のもので生成(あるいは抽出)することがしばしば物質科学において重要となり、またいずれかの掌性のもので優勢に生成させる原理や手法とその機構を創出・解明することが、広い分野の科学・技術において重要な課題となっている。その一つが合成化学の分野における不斉合成である。

キラルでない(アキラルな)物質からキラル物質を創出するときに掌性の偏りを生じさせるには、ほとんどの場合、キラルな構造を持つ触媒やキラリティ誘導剤(キラルな物質で構成される)が用いられる。機械的な攪拌の回転方向によって掌性が決まるとする報告も例外的には存在する。ねじれた電場の構造をもつ円偏光を用いた光化学反応によって掌性を制御する試みもなされてきたが、ほとんどの場合に左右円偏光による掌性の偏りはごく僅かである。本研究はその限界の打破に向けた、研究基盤を構築しようとするものである。最近、金属ナノ構造で見られる、プラズモン共鳴による局在電場に起因する強いキラルな光・物質相互作用を利用することで、プラズモン物質への円偏光照射時に、その周辺にある分子物質の結晶やナノ構造に、キラル構造が誘起されることが報告され始めている。本研究構想は、そうしたプラズモン物質近傍におけるキラルナノ構造創出とも関連し、更に広い展開に向けた学理構築を意図する。

2. 研究の目的

いずれかの掌性のキラル物質を優勢に生成させる原理や手法とその機構を創出・解明することが、広い分野の科学・技術において重要な課題となっている。その一つが合成化学における不斉合成であり、大きく発展している。そこでは通常、予め何らかのキラル物質を系に内在させており、その掌性によって生成物の掌性が左右のいずれかに偏る。光(一般的には電磁波)においては、円偏光や光渦がキラルな構造の電磁場をもち、円偏光を用いた光化学反応等によって生成物の掌性の偏りを誘導する試み(キラル誘導)がなされている。しかし分子や結晶では多くの場合、掌性の偏り(鏡像体過剰率 ee : $ee = (m_L - m_R) / (m_L + m_R)$, m_L, m_R はそれぞれ生成した左手系, 右手系の分子等の数)の大きさは 10^{-2} 程度以下で、極めて小さい。その主要な理由の一つが、光の波長に比べて分子は遥かに小さく、分子が光のキラル構造をほとんど「感じる」ことができないことにあると考えられている。鏡像体過剰率を増強できれば、掌性を入射偏光の掌性のみで制御できる有効な方法として期待される。プラズモン物質では、キラルな構造、凝集状態等により、共鳴プラズモンモードが強いキラル光学効果(円偏光二色性、旋光性)を示す。これは、プラズモン共鳴によって光と物質の相互作用が非常に強くなり、またプラズモン物質近傍で実効的な光の波長が短くなっていることに起因すると考えられる。そうしたキラルな構造を持つプラズモン物質を用いた(あるいはプラズモン物質がキラルでない場合でも、円偏光照射で励起されるキラルな状態を用いて)光化学反応を起こすことで、掌性の偏りが生じることが期待できる。本研究では、このような原理によるキラル物質、特にキラルなプラズモン物質などの創出の可能性について、追求することを目的とした。

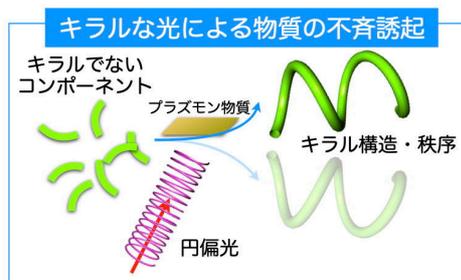


図1 キラルな光による不斉誘起の概念

3. 研究の方法

(1) キラルでない要素(分子やナノ粒子)から構成される集合構造が、キラルな構造を示す場合がある。例えば球状金微粒子が集合してらせんなどのキラルな構造を形成する系が報告されている。このような系ではキラル構造の掌性(右回りか左回りか)は制御できないが、大きな空間スケール(μm レベル)でドメインが生成し、一つのドメイン内では左右いずれかの掌性に偏る。このような系において、キラルな光照射下で集合体を生成することで、いずれかの掌性のキラル構造が選択的に生じるかどうかを調べる。ドメインをつくるキラル構造の掌性は、円偏光二色性(CD)顕微イメージングにより同定する。

(2) キラルでないプラズモン物質(金ナノ構造)に円偏光を照射することで、その周囲にキラルな構造の強度分布を持った光場が生成する。このキラルな光場で光化学反応を起こして反応物を固定化することにより、プラズモン物質の周辺にキラルな構造体が生成可能であると考えられる。このようなキラル構造物質の生成を確認し、系と光化学反応の条件により、生成する構造にどのような多様性が現れるかを調べる。

(3) 上述の実験で得られる結果について、電磁気学シミュレーション等を用いた解析により、構造の生成過程の起源についての情報を得る。

4. 研究成果

(1) キラルでないナノ微粒子から構成されるキラルな集合構造の生成における光による不斉誘起では、ポーランドの研究者が微粒子集合構造体の基本合成技術を有しており、この研究グループとの共同研究として、研究試料を入手して実験を進める計画であった。ところが COVID-19 パンデミックのため、ポーランドとの連絡・往來が円滑に行えず、この系については想定した研究の推進が困難となり、残念ながら十分な成果が得られていない。今後も情勢を見て、可能な範囲でこの系に関する共同研究を再開することを予定している。

(2) キラルでないプラズモン物質へのキラルな構造を持つ光（ここでは円偏光を用いた）の照射により、光化学反応を通じて、キラルなナノ構造を生成する試みを行った。

キラルでないプラズモン物質はガラス基板上に準備し、その周辺に光化学反応を起こす物質を液体状態で満たした。その上で系に左右円偏光を照射して光化学反応を誘起し、プラズモン物質周辺に生成するナノ構造体の状況を、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡等で観察した。その結果、ある条件下では、特徴的なキラルナノ構造が、プラズモン物質の周辺に生成することが見いだされた（図2左）。その掌性は、照射する円偏光の掌性により制御された。また、生成した単一のナノ構造体の円偏光二色性を、我々の独自の技術である円偏光二色性顕微イメージング装置で観察したところ、構造体の掌性に応じた円偏光二色性信号を示すことが見いだされ（図3）、構造の掌性がキラル光学効果に相関していることがわかった。

(3) (2)で得られた特徴的なキラル構造生成の機構についての情報を得るため、モデルとして設定したプラズモン物質に円偏光を照射したときの周辺の電場構造について、電磁気学シミュレーションを行い、解析を進めた。キラルでないプラズモン物質に円偏光を照射することで、周辺に渦状の光強度分布が発生することがわかり（図2右）、それがキラル構造の生成する要因になったと考えられる。またそのような電場の構造が形成される理由についても理解が進んだ。一方、光の運動量の渦状の流れは弱く、これは渦状構造生成の主要因ではないと考えている。

(4) 本研究の主目的に関連する事項として、下記の研究を行った。

① キラルな金微粒子の近赤外光パルス励起に伴う、二光子誘起発光の特性を調べた。微粒子からの発光が左右いずれかに強く偏った円偏光となり、その円偏光の掌性が微粒子の掌性で決まることを明らかにした。

② キラルな金微粒子に対する円偏光による光ピンセット実験を行い、左右円偏光に対する光勾配力（光ピンセットの起源となる力）の差を解析した。円偏光の掌性によって微粒子にかかる勾配力に大きな差が生じ、その光の波長に対する依存性は微粒子の円偏光二色性スペクトルと強く相関することが明らかとなった。この成果は論文として2022年に公表した。これは、プラズモン物質に円偏光を照射したときの系のエネルギー（安定性）が、プラズモン物質の掌性によって変化することを示しており、円偏光による不斉誘起の起源となりうる。

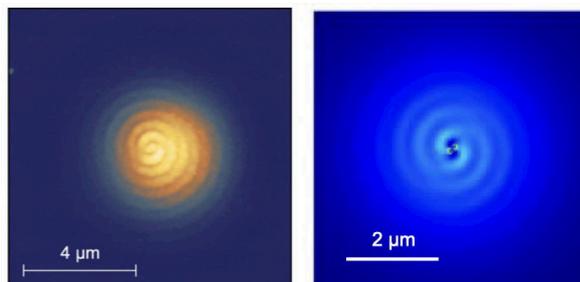


図2 (左) キラルでないプラズモン物質への円偏光照射による光化学反応で生成したナノ構造体の原子間力顕微鏡像。(右) キラルでないプラズモン物質に円偏光を照射した際に生成する電場強度のシミュレーション。

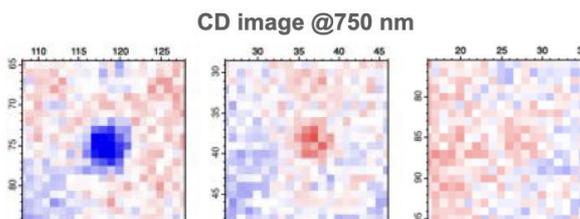


図3 キラルでないプラズモン物質への円偏光照射による光化学反応で生成したナノ構造体の円偏光二色性顕微鏡像（測定波長750 nm）。(左) 右円偏光で生成したもの（負の円偏光二色性信号が現れている）、(中) 左円偏光で生成したもの（正の円偏光二色性信号が現れている）、(右) 光照射なしの場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

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(1)-(6)
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 -
1. 著者名 Nakajima R., Hirobe D., Kawaguchi G., Nabei Y., Sato T., Narushima T., Okamoto H., Yamamoto H. M.	4. 巻 613
2. 論文標題 Giant spin polarization and a pair of antiparallel spins in a chiral superconductor	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 479 ~ 484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-022-05589-x	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 Okamoto Hiromi	4. 巻 52
2. 論文標題 Optical manipulation with nanoscale chiral fields and related photochemical phenomena	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100531(1)-(10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100531	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 Avalos-Ovando Oscar, Santiago Eva Yazmin, Movsesyan Artur, Kong Xiang-Tian, Yu Peng, Besteiro Lucas V., Khorashad Larousse Khosravi, Okamoto Hiromi, Slocik Joseph M., Correa-Duarte Miguel A., Comesana-Hermo Miguel, Liedl Tim, Wang Zhiming, Markovich Gil, Burger Sven, Govorov Alexander O.	4. 巻 9
2. 論文標題 Chiral Bioinspired Plasmonics: A Paradigm Shift for Optical Activity and Photochemistry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2219 ~ 2236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.2c00445	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 該当する

1. 著者名 Matoba Shota, Kanzaki Chisako, Yamashita Kae, Kusakawa Takahiro, Fukuhara Gaku, Okada Tetsuo, Narushima Tetsuya, Okamoto Hiromi, Numata Munenori	4. 巻 143
2. 論文標題 Directional Supramolecular Polymerization in a Dynamic Microsolution: A Linearly Moving Polymer's End Striking Monomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8731 ~ 8746
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c02644	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 岡本裕巳	4. 巻 15
2. 論文標題 キラル光学効果 (光学活性) の常識と常識はずれ 初心者による, 初心者のための	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0119 (9 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.15.A0119	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 Chen Yang, Du Wei, Zhang Qing, Avalos-Ovando Oscar, Wu Jing, Xu Qing-Hua, Liu Na, Okamoto Hiromi, Govorov Alexander O., Xiong Qihua, Qiu Cheng-Wei	4. 巻 4
2. 論文標題 Multidimensional nanoscopic chiroptics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Reviews Physics	6. 最初と最後の頁 113 ~ 124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42254-021-00391-6	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 該当する

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Chiro-Optical Microscopic Imaging of Nano- and Micro-Sized Materials and Analyses of Chiro-Optical Functions
3. 学会等名 12th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Imaging with Local Chiro-Optical Effects
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF013) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Chiro-optical microscopic imaging and chiral near-field properties of plasmonic materials
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF013) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Junsuke Yamanishi, Hyo-Yong Ahn, Tetsuya Narushima, Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Nanosopic Chiro-Optical Force Imaging in Photoinduced Force Microscopy
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF013) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡本裕巳
2. 発表標題 光学遷移の選択律を破るナノ分光
3. 学会等名 第9回森野ディスカッション (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山西 絢介, AHN Hyo-Yong, 成島 哲也, 岡本 裕巳
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡によるキラル光場の可視化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Nakajima, D. Hirobe, G. Kawaguchi, Y. Nabei, T. Sato, T. Narushima, H. Okamoto, H. M. Yamamoto
2. 発表標題 Giant spin polarization in a chiral molecular superconductor
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡本 裕巳
2. 発表標題 キラル光学効果によるイメージングとその展開
3. 学会等名 カイラル物質科学の新展開 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Optical force arising from chiro-optical light-matter interaction
3. 学会等名 Structured Light for Life (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山西 絢介, AHN Hyo-Yong, 岡本 裕巳
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡における変調信号の位相別解析
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Chiral Near-Field Properties of Plasmonic Nanomaterials: Imaging and Functions
3. 学会等名 The 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 的場 聖太, 楠川 隆博, 福原 学, 岡田 哲男, 成島 哲也, 岡本 裕巳, 沼田 宗典
2. 発表標題 マイクロ流体エネルギーを用いた分子間相互作用の誘発と異方的超分子重合
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Chemical and Mechanical Dissymmetries in Chiral Plasmonic Interactions
3. 学会等名 IEEE Research and Applications of Photonics in Defense (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神崎千沙子, 成島哲也, 岡本裕巳, 沼田宗典
2. 発表標題 迅速なプロトン化を駆動力とするJ/H共会合の実現と高活性超分子ナノファイバーの創製
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Chemical and Mechanical Dissymmetries in Chiral Interaction of Plasmonic Materials
3. 学会等名 11th Asian Photochemistry Conference (APC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神崎千沙子, 成島哲也, 岡本裕巳, 沼田宗典
2. 発表標題 速度論的J/H会合を鍵とした高活性超分子の創製とその階層化
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本裕巳
2. 発表標題 キラルな光-物質相互作用の計測, 化学効果, 力学効果
3. 学会等名 Molecular Chirality 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto, Shun Hashiyada, Khai Quang Le, Tetsuya Narushima
2. 発表標題 Imaging chiral plasmons and chiral near-field interactions
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto, Junsuke Yamanishi, Hyo-Yong Ahn, Shun Hashiyada, Ki Tae Nam
2. 発表標題 Chiral field effects in optical manipulation
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hyo-Yong Ahn, Tetsuya Narushima, Junsuke Yamanishi, Ki Tae Nam, Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Strongly chiral two-photon induced luminescence from single chiral nanoparticles
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (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 Trapping of Chiral Nanoparticles
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中島良太, 廣部大地, 川口玄太, 佐藤拓朗, 鍋井庸次, 成島哲也, 岡本裕巳, 山本浩史
2. 発表標題 キラル有機超伝導体のスピン依存現象
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山西絢介, Hyo-Yong Ahn, 山根秀勝, 橋谷田 俊, 石原 一, Ki Tae Nam, 岡本裕巳
2. 発表標題 キラルな金ナノ微粒子に働く光勾配力の評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiromi Okamoto
2. 発表標題 Chiro-optical Microscopic Imaging and Application of Chiral Plasmons
3. 学会等名 International Conference on Frontier Materials 2022 (ICFM2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 岡本裕巳	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 207
3. 書名 光圧 物質制御のための新しい光利用	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 円偏光照射器、分析装置及び顕微鏡	発明者 岡本裕巳, 成島哲也	権利者 大学共同利用機関法人自然科学研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/005014	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	AHN HyoYong (Ahn Hyo-Yong) (70844348)	大学共同利用機関法人自然科学研究機構(新分野創成センター、アストロバイオロジーセンター、生命創成探究・新分野創成センター・特任助教) (82675)	

	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
研究協力者	成島 哲也 (Narushima Tetsuya) (50447314)		
研究協力者	山西 絢介 (Yamanishi Junsuke) (00846115)		

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			
韓国	ソウル国立大学校			
ポーランド	ワルシャワ大学			