

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410027

研究課題名(和文)局所的に発現するナノ構造の強い光学活性の実態解明と物質系との相互作用への展開

研究課題名(英文)Elucidation of strong local optical activity and its application for chiral materials

研究代表者

成島 哲也(Narushima, Tetsuya)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50447314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：これまで異方性のない溶液、等方性物質やアモルファス等の試料分析に限定されてきた光学活性測定手法を、原理的に見直し、高い空間分解能と検出感度を両立した光学活性の顕微手法を確立した。得られる光学活性の空間分布情報により、発現する光学活性の機構と特性の解明を微視的なレベルから行うことが可能となった。また、上記手法の実現により、さらに高い空間分解能でのキラリ物質の分析や化学的応用展開が視野に入りつつある。

研究成果の概要(英文)：Optical activity of nanostructured materials distinct from that observed in the molecular scale attracts a lot of interest. The unique optical activity originates from chiral electromagnetic interaction at nanometer spatial scales. To investigate and design optical activity, information on spatial features of optical activity must be useful. For this purpose, we developed near-field and far-field CD imaging systems. Near-field CD imaging of plasmonic nanostructures with chiral shapes revealed that both positive and negative CD signals were localized in the single chiral nanostructures. The local CD signals were two-orders of magnitude larger than macroscopically observed CD signal of the same sample. In the far-field CD imaging system, we developed a method that achieves detection of CD signals free from commingling linear dichroism signals in principle, and realized high-sensitivity CD imaging under nearly diffraction-limited spatial resolution.

研究分野：ナノ光学、ナノ構造科学、表面・界面物性

キーワード：キラリティ 円二色性 近接場光 ナノ構造体

1. 研究開始当初の背景

鏡に映した像が実像とは重ならないような構造を持つ、鏡像(キラル)分子は、円二色性(CD)や旋光性といった光学活性を示す。近年、このキラル分子により構成されていないナノ構造体において、新奇な光学活性の発現が報告されるようになった。この特異な光学活性は、キラル分子の場合と異なり、ナノ構造体の特定の部位・形状が光とのキラルな相互作用を行うことにより、ナノ構造全体として光学活性を発現していると考えられる。申請者らは、この光学活性の起源を直接解明するため、ナノスケールの分解能を有する局所光学活性検出法を独自に開発し、従来の巨視的な測定では実現できなかった、ナノ構造体の光学活性の局所分布を世界ではじめて可視化することに成功している。

このナノ構造体による光学活性の研究は2005年頃からはじまり、当初の興味はキラルな形状(卍型など)を有したナノ構造配列による巨視的な偏光特性にあった。その後、英国のグループが卍型ナノ構造配列を利用したキラル分子の検出において、 10^6 倍もの感度向上を確認したと報告(2010年)して以降、キラルなナノ構造体周辺に発現する新しい光学活性の研究が(主に国外において)急激に活発になった。この感度の顕著な向上は、分子の大きさ(~0.5nm)と光の波長(~500nm)との間にある1,000倍ものスケールミスマッチがキラルなナノ構造体の光学活性(もしくはそれに起因するねじれた光電場(ナノキラル光電場))により低減され、光と分子がより相互作用しやすくなったことによると考えられている。現在、このキラルなナノ構造体と光の相互作用の研究は、理論や巨視的な偏光計測などにより進められ、徐々にナノ構造体の近傍に発生するナノキラル光電場の特質や光学活性が明らかにされつつある。この光学活性やナノキラル光電場の機構の解明には、光学活性の測定が直接的な情報を与える。更にそれに加え、ナノ構造と光学活性の相関、ナノキラル光電場とその分子との相互作用について深い理解を得るには、ナノスケールの分解能を有した光学活性測定のアプローチが有効であろう。したがって、申請者らの局所光学活性の独自検出法を利用することにより、理論によるナノキラル光電場の予測等に対する、より直接的な検証が期待される。

2. 研究の目的

本研究ではナノ構造体により発現する光学活性の機構と特性の解明を微視的なレベルから直接的な手法で行い、第一にナノ構造の光学活性全般に通じる普遍的な法則性を抽出することを目指した。この普遍性に基づくことにより、ナノ構造の光学活性を自在に制御・利用するまでに発展させることも可能となる。

本報告では、上記の普遍性を抽出するために構築した信頼性の高い光学活性顕微検出方法とそれに基づく近接場測定系の開発、および規定されたナノ構造体を組み合わせられる複合ナノ構造体における光学活性の研究を中心に記述する。

3. 研究の方法

(1) 左と右回りの円偏光に対する消光の差として定義される円二色性(Circular Dichroism; CD)は、溶液中のキラル分子など、鏡像対称性を持たない試料の分析に広く用いられている。市販のCD分散計で一般的に用いられる偏光変調法は、ロックイン検出における同期性、線型性が完全でないとして、直線偏光に起因する成分を偽の信号として混入する可能性があるため、これまでは、異方性のない溶液状態、等方性物質や原子・分子がランダムに分布するアモルファス状の試料の分析に限定されてきた。本研究では、より信頼性の高いCD信号の検出を実現するため、左と右の円偏光のみを交互に照射する偏光変調方式を新たに導入し(図1)、CDの局所分布の顕微観察を試みた。試料は電子線描画法で作成したキラルな2次元金ナ

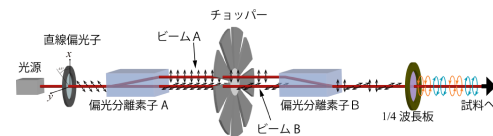


図1 離散的な繰り返し円偏光照射系

ノ構造体(風車型)の配列体とした。さらに、上記の信頼性の高い手法を近接場検出に対応させ、ナノスケールの空間分解能の測定を試みた。

(2) キラルな形状を有したナノ構造体の内部では、光学活性の強度と掌性は一様とならず、構造を反映し非一様に分布する。本研究では、複数の円弧構造を接続することにより、直鎖状の波型ナノ構造体を構成し、その内部の局所光学活性の空間分布の特徴を電磁気学計算及び近接場円二色性(CD)イメージングにより調べた。

4. 研究成果

(1) 図2(a)、(b)は通常の遠方場集光光学系により観察した透過光像とCD像である。図2(a)の強い消光が起きている部位(黒い部分)は、ナノ構造体の中心位置に相当する。これに対し、図2(b)のCD像では、全体に正值のCD信号を示し、ナノ構造体の上下左右の4箇所(局所部位)においてCDの極大値が見られた。これに対し、近接場光検出により得られた透過光像(図2(c))とCD像(図2(d))では、より詳細な消光と局所CDの

空間分布が得られている。特に、近接場CD像では、正のCDが支配的だが、一部の領域で負値のCD信号も観察された。局所CDの2次元分布では、図2(b)と同様の周期性が

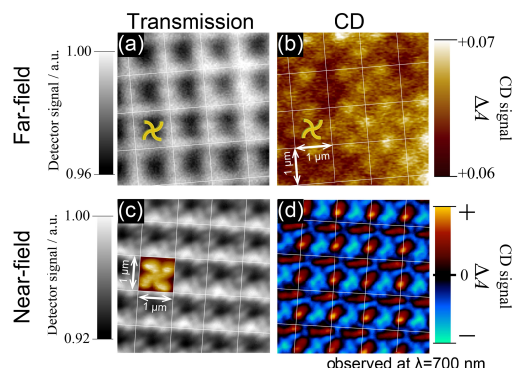


図2 風車型ナノ構造体配列試料における透過光像とCD像 (c)と(d)は同一試料を近接場光検出により測定を行ったもの。

概ね確認された。強い局所CDを示す部位を局所的なキラリティと関連づけて特定することにより、ねじれた局在光電場と分子やスピン系との効率的な相互作用を利用した応用展開も期待され、今後はその実現に向けた検討も進めていく。

(2) 直鎖状波型ナノ構造体の局所光学活性は、主に円弧構造同志の接続部位(変曲点を形成し、局所的にキラルな構造を持つ)によって規定され、そのキラリティに応じて正または負の局所的な光学活性が生じた(図3)。また、その総和が全体としての光学活性として観察されるものと解釈された。

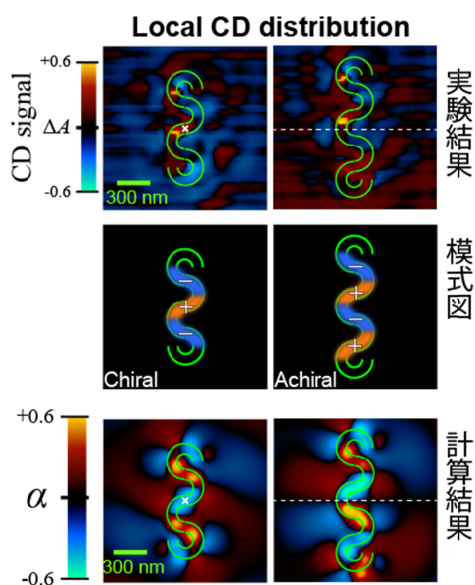


図3 直鎖状波形ナノ構造体の局所光学活性分布 実験及び計算結果が定性的に良い一致を示している

(3) 光学活性領域周辺のねじれた光局在電場を利用した物質系との相互作用への展開については、ナノ構造体配列試料とマイクロ流路を組み合わせたデバイスが完成し、現在、テスト実験を着手できる段階に到達した。これについては、継続して研究を進めたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

T. Narushima, H. Okamoto, "Circular Dichroism Microscopy Free from Comingling Linear Dichroism with Discretely Modulated Circular Polarization", *Scientific Reports*, **6**, 35731 (10pages) (2016). 査読有, doi:10.1038/srep35731

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, "Optical Activity Governed by Local Chirality on Two-Dimensional Curved Chain Metallic Nanostructures", *Chirality*, **28**, 540-544 (2016). 査読有, doi:10.1002/chir.22611

H. Okamoto, T. Narushima, Y. Nishiyama, K. Imura, "Local Optical Responses of Plasmon Resonances Visualised by Near-Field Optical Imaging", *Phys. Chem. Chem. Phys. (perspective)*, **17**, 6192 - 6206 (2015). 査読有, doi:10.1039/C4CP05951D

成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, "プラズモニックナノ構造体のキラリティと局所円偏光二色性", *プラズモニック化学研究会 News Letter*, No.2 (2015). 査読無, http://plasmonic-chem.net/NL/newsletter_201502.pdf

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, "Nanoscope Study on Developing Optical Activity with Increasing Chirality for Two-Dimensional Metal Nanostructures", *ACS photonics*, **1**, 732-738 (2014). 査読有, doi:10.1021/ph500171t

S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, "Local Optical Activity in Achiral Two-Dimensional Gold Nanostructures", *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 22229-22233 (2014). 査読有, doi:10.1021/jp507168a

成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, "2次元金属ナノ構造体が生ずる強い局所光学活性: 近接場円二色性イメージング", *表面科学*, 第35巻, 312-318 (2014). 査読有, doi:10.1380/jsss.35.312

[学会発表](計29件)

T. Narushima, "Circular Dichroism Imaging with Far- and Near-field Detection", *Hiroshima International Workshop on Circular Dichroism Spectroscopy 2017* (2017年2月28日, 広島大学放射光科学研究センター(広島県東広島

市))

成島哲也, “近接場CDナノイメージングによる局所キラリティ観察”, 日本放射光学学会 企画講演「キラリティ科学から次世代放射光源への期待」(2017年1月7-9日, 神戸芸術センター(兵庫県神戸市))

成島哲也, “ナノマテリアルの光学活性を探る: 円二色性イメージング”, 第13回偏光計測研究会(2016年12月9日, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市))

成島哲也, “ナノマテリアルが示す光学活性の起源を探る: 円二色性ナノイメージング”, 日本化学会 東海支部若手研究者フォーラム「理論と実験から探る、マクロとミクロをつなぐケミストリー」(2016年11月17日, 名古屋大学・情報科学研究科(愛知県名古屋市))

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto “Near-Field Circular Dichroism Imaging to Design Optically Active Nanomaterials”, The 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016)(2016年4月17-20日, エル・パーク仙台及びホテル大観荘(宮城県仙台市, 松島町))

T. Narushima, H. Okamoto, “Circular Dichroism Microscopy Free from Commingling Linear Dichroism to Analyze Chiroptical Properties of Materials”, The 14th international conference on Near-field optics, Nanophotonics and related techniques (NF014)(2016年9月4-8日, アクトシティ浜松(静岡県浜松市))

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, “Near-field Circular Dichroism Microscopy for Chiral Nanostructures”, The 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24)(2016年12月14-16日 Hawaii Convention Center, Hawaii(USA))

Shun Hashiyada, Tetsuya Narushima, and Hiromi Okamoto, “Observation of Polarization States of Plasmonic Fields in Rectangular Gold Nanostructures Using Near-Field Polarimetry”, The 14th international conference on Near-field optics, Nanophotonics and related techniques (NF014)(2016年9月4-8日, アクトシティ浜松(静岡県浜松市))

江口稔季, 山田鉄兵, 成島哲也, 君塚信夫, “キラリ配位高分子への色素導入と誘起円二色性を利用したCDイメージング”日本化学会 第97春季年会(2017)(2017年3月16-19日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス(神奈川県横浜市))

成島哲也, 岡本裕巳, “2次元金ナノ構造体の局所円二色性測定”, 第77回応用物理学学会秋季学術講演会(2016年9月13-16日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市))

橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, “金ナノ長方形のプラズモン共鳴励起に伴う局所光学活性の偏光解析”, 第10回分子科学討論会(2016年9月13-15日, 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市))

橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, “金ナノ長方形の縦プラズモンモード励起に伴う局所光学活性”, 平成28年度日本分光学会年次講演会(2016年5月24-26日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市))

成島哲也, “キラル物質に都合の良い光電場の発生とその相互作用に関する研究”, 公益財団法人 光科学技術研究振興財団研究助成金贈呈・研究表彰式(研究報告講演)(2016年3月3日, ホテルクラウンパレス浜松(静岡県浜松市))

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto “Near-field Imaging for Nanoscale Local Circular Dichroism”, 15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy (CD2015)(2015年8月30日-9月3日, 北海道大学(北海道札幌市))

Y. Nishiyama, T. Narushima, H. Okamoto “Near-field nonlinear CD imaging of gold nanorods”, 15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy (CD2015)(2015年8月30日-9月3日, 北海道大学(北海道札幌市))

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, “Locally Enhanced Optical Activity in Two-Dimensional Chiral Metal Nanostructures”, The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNF010)(2015年7月7-10日, 函館市国際水産・海洋総合研究センター(北海道函館市))

成島哲也, 岡本裕巳 “離散的な円偏光変調方式による円二色性顕微鏡システム”, 第63回 応用物理学関係連合講演会(2016年3月19-22日, 東工大大岡山キャンパス(東京都目黒区))

橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, “長方形金ナノ構造体におけるプラズモン場の偏光状態マッピング”, 第63回 応用物理学関係連合講演会(2016年3月19-22日, 東工大大岡山キャンパス(東京都目黒区))

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, “Nanoscopic Study on Local Optical Activity Caused by Two-Dimensional Metallic Nanostructures”, 表面界面スペクトロスコーピー 2015 (SIS2015)(2015年11月27-28日, 国立女性教育会館(埼玉県比企郡嵐山町))

成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, “ナノ構造物質に発現する強い局所光学活性”, 日本物理学会 2015年秋季大会(2015年9月16-19日, 関西大学 千里山キャンパス(大阪府吹田市))

② 西山嘉男, 成島哲也, 岡本裕巳, “近接場非線形CDイメージングによる金ナノロッドにおける局所光学活性の観測”, 第9回分子

科学討論会 (2016年3月19-22日, 東工大
大岡山キャンパス(東京都目黒区))

② 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, “局所近
接場光照射による新たな光学活性ナノイメ
ージング”, 第9回分子科学討論会 (2015年
9月16-19日, 東工大岡山キャンパス(東
京都目黒区))

③ 成島哲也, “ナノ構造物質に発現する強い
局所光学活性の可視化とそれに基づくカイ
ラル相互作用光デバイスへの展開”, ISSP ワ
ークショップ 機能物質融合科学研究会シ
リーズ(1)「光機能」(2014年12月4-5
日, 東京大学 物性研究所(千葉県柏市))

④ 成島哲也, “実験と電磁場シミュレーシ
ョンの併用による金属ナノ構造体の光学活性
現象の解明” RSoft 特別セミナー 2014 (2014
年6月10日, アキバプラザ(東京都千代田
区))

⑤ T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto,
“Local optical activity caused by
chirality of 2D plasmonic metal
nanostructures”, The 7th International
Symposium on Surface Science and
Nanotechnology (ISSS-7), (2014年11月2-
6日, くにびきメッセ(島根県松江市))

⑥ T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto,
“Prominent localized optical activities
inherent in achiral and chiral metal
nanostructures”, The international
conference on Near-field optics,
Nanophotonics and related techniques
(NF013), (2014年8月31日-9月4日, Snow
bird mountain resort (Salt Lake City, Utah,
USA))

⑦ S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto,
“Local Optical Activity in Achiral 2D
Gold Nanostructures”, The international
conference on Near-field optics,
Nanophotonics and related techniques
(NF013), (2014年8月31日-9月4日, Snow
bird mountain resort (Salt Lake City, Utah,
USA))

⑧ 成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, “金属
ナノ構造体のキラリティ獲得に伴うナノス
ケール局所光学活性の変化”, 第8回分子科
学討論会 (2014年9月21-24日 広島大学 東
広島キャンパス(広島県東広島市))

⑨ 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, “アキラ
ルな2次元金ナノ構造における局所光学活
性”, 第8回分子科学討論会 (2014年9月
21-24日 広島大学 東広島キャンパス(広島
県東広島市))

〔図書〕(計2件)

Yoshiaki Uchida, Tetsuya Narushima,
Junpei Yuasa, “Molecular Technology for
Chirality Control: From Structure to
Circularly Polarization” Hisashi
Yamamoto, Takashi Kato (Eds.):
“Molecular Technology. Energy Innovation”

(ISBN: 9783527341634) (Wiley-VCH 出版社,
2017年出版予定,(頁数等未定))

T. Narushima, “Scanning Near-field
Microscopy/Near-field Scanning
Microscopy” Compendium of Surface and
Interface Analysis, 日本表面科学会編
(Springer 出版社, 2017年出版予定(頁数
等未定))

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 円偏光照射器, 分析装置及び顕微鏡

発明者: 成島哲也, 岡本裕巳

権利者: 大学共同利用機関法人 自然科学研
究機構

種類: 特許

番号: 特願 2016-236414 号

出願年月日: 2016年12月6日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成島 哲也 (NARUSHIMA, Tetsuya)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号: 50447314