

研 究 報 告 書

「強い局所光学活性を利用したキラル光デバイス」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研 究 者: 成島 哲也

1. 研究のねらい

空間を伝搬する、通常の光の空間的なスケールは波長程度である。この波長よりも小さなサイズを有する物質系を光の場と無駄なく相互作用させるには、エネルギーだけでなく、物質系の「サイズ」や「幾何構造」に光の場をマッチングさせる必要がある。近接場光は、波長程度の光の場をナノサイズにまでスケールダウンした「光の局在場」であり、分子や電子系など微小な物質系とのより効率的な相互作用を発現する。本研究では、さらに、ナノ構造体の局所的な光学活性の強度分布をデザイン・制御することにより、微小なキラル物質に最適な「ねじれた光の局在場」を発生させる。このねじれにより、光とキラル物質との潜在的な相互作用を引き出し、キラル分子や電子スピン系と協調した、未踏の機能を発現する「キラル光デバイス群」の開発を行う。まずは、光の整流素子であるキラル光ダイオードや、強力な不斉光反応場などの実現を目指す。また、電子スピン系とのインタープレイによる新奇なオプトエレクトロニクスへの展開も検討する。

2. 研究成果

(1) 概要

研究者は、ナノの空間分解能で局所的な円二色性(CD)を観察することを可能とする近接場CDイメージング法を開発し、分子集合体やナノ構造体等における光学活性の特性解明を進めてきた。この手法によって得られた基礎的な知見により、ねじれた光の局在場を制御し、それに基づく環境・病原物質の検出や新奇光反応場の創成、ナノ磁性の発現など、多様な応用を指向した研究が視野に入りつつある。

最終的には、ねじれた光の局在場の自在な制御と利用を目的とし研究を進めてきたが、そのためにまず、それらを観察し正確に把握するための測定技術の確立が必要であった。円偏光に対する光学応答である光学活性(旋光性とCD)の寄与は極めて小さく、そのため特殊な高感度検出法が用いられている。しかしながら、この従来の検出法では、真のCD信号成分に、直線偏光に起因するアーティファクトが混入するため、深刻な問題となっている(そのため、従来の測定対象は実質的に等方的とみなせる溶液やアモルファスなどに限定されてきた)。研究者らは、原理的にアーティファクトを回避し、かつ、高感度な測定ができる手法を考案し、高い検出感度と空間分解能を両立した「汎用的なCDの顕微測定手法を確立」した。これにより、従来のCD計測法では不可能であった、キラルな構造の変化やキラル物質の輸送過程など、「キラリティの実空間観察」による研究展開が可能となった。

一方、ねじれた光の局在場の制御指針を得るため、構造全体と局所的なキラリティのいずれが光学活性に支配的な影響を与えるかについて、構造全体としてキラル、もしくは、アキラルとなる複数のナノ構造体を作成し、近接場CDイメージング法とシミュレーションにより検討を行った。

また、ねじれた光の局在場による不斉光反応を実現するため、ナノ構造体配列を内包した専用のマイクロ流体デバイスを設計・製作し、現在までに溶液が流れることが確認されている。

(2) 詳細

研究テーマA「汎用的なCD顕微鏡の開発」

T. Narushima, H. Okamoto, *Sci. Rep.*, **6**, 35731 (10pages) (2016). 特願 2016-236414 号

自らの鏡像と重ね合わすことのできない構造を持つ、キラル分子は、その掌性に応じた光学応答を示す(円二色性)。一方で、単体ではこの円二色性を示さないアキラルな(キラルではない)分子や原子においても、それらを構成要素とした分子の集合体やナノ構造体がキラルな構造を形成・内包した場合には、円二色性が観察される。従来の円二色性計測法では、直線偏光に起因するアーティファクトから真の円二色性信号を分離することが原理的に難しかったため、溶液や等方性物質の巨視的な測定に限定されてきたが、本研究で提案、開発したキラル光イメージング法(図1)により、固体や液晶状態の非等方、配向性物質(図2)においても、場所を特定して、この新奇な円二色性の特性解明とその利用に関する研究が展開できるようになった。実際に開発した顕微鏡システムでは、サブ μm 以下の高い空間分解能と高いCDの検出感度(光学密度で 10^{-4} 、楕円率で mdeg 程度)の両方を同時に実現している(図3)。CDの検出感度については、光源をさらに安定化することにより、今後さらに2桁程度改善できるものと考えている。

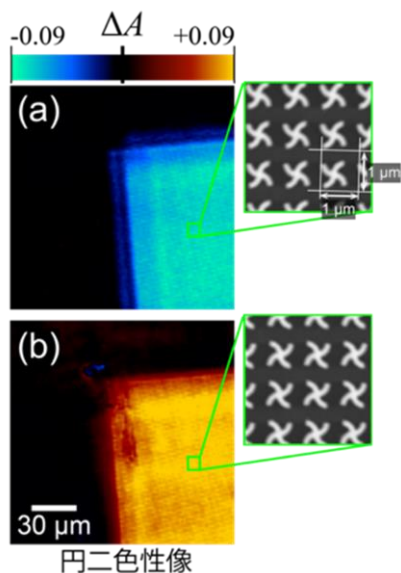


図2 風車型ナノ構造体のCD像

キラル光イメージングにより風車型ナノ構造体の配列試料を観察した。(a)は左回り、(b)は右回りの風車構造である。風車の掌性に応じ、それぞれ正、もしくは、負の様な円二色性(ΔA)信号が観察された。

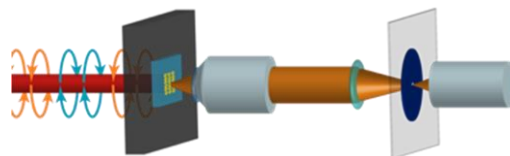


図1 離散的円偏光変調顕微システム

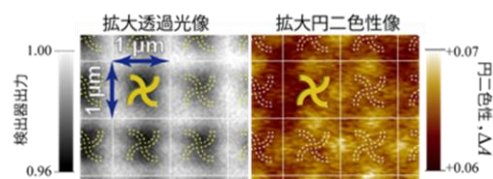


図3 ナノ構造体内部のCD

風車型構造のどの部分が、掌性を支配的に決定しているのかを調べるため、分解能を上げて観察した。その結果、透過光像では風車構造の中心部分において光の強い吸収が生じていたが、掌性を見分けるCD像では風車構造の上、下、左、右の部位で強いCD信号が観察された。このことは、風車のはねの外側部分が掌性の決定に強く関与していることを意味する。

研究テーマB「局所キラリティによって決定される直鎖状波型ナノ構造体の光学活性」

T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, *Chirality*, **28**, 540-544 (2016).

キラルなナノ構造体の内部では、CD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。単体のS型金ナノ構造体について近接場CDイメージを計測した過去の研究では、ナノ構造体の内部の局所CDの信号強度は通常の分光測定で得られる巨視的なCDよりも2桁程度大きい値を示すことが分かっている(T. Narushima et al., *JPCA*, **117**, 23964-23969 (2013).)。

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形成し、その内部の局所CDの空間分布の特徴を電磁気学計算及び近接場CDイメージングにより調べ、構造全体と局所的なキラリティがCDに与える影響について調べた。

直鎖状波型ナノ構造体の局所光学活性は、円弧構造同志の接続部(局所的にキラルな構造を持つ変曲点)の影響が支配的で、その局所キラリティに応じて正または負のCDを示した(図4)。また、その総和が全体としてのCDとして観察されるものと概ね解釈された。

ここで得られた知見は、ねじれた光の局在場を制御する際、局所的なキラリティに注目して構造を設計するべきであるということを示唆している。

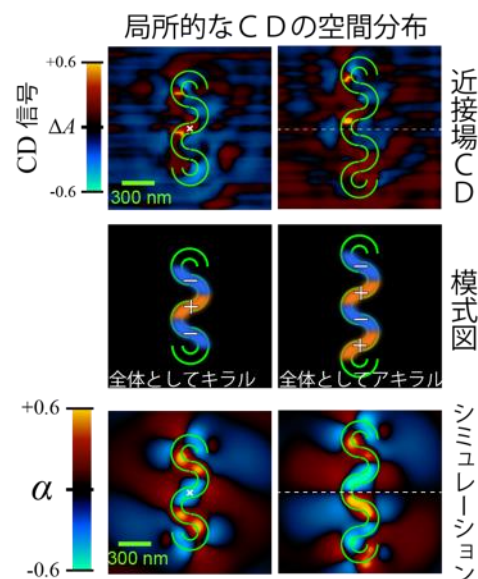


図4 直鎖状波型ナノ構造体の局所CD実験及び計算結果の傾向が概ね一致した

研究テーマC「キラル光リアクターの実現」

ねじれた局在光電場による不斉反応実現のため、マイクロ流体デバイスの作製を進めてきた。現在までに、貼り合わせ用のマイクロ流路基板とキラルなナノ構造体配列基板の準備が終了し、両基板を低温で貼り合わせ接合することに成功した。超純水を流したテストにおいて、問題なく動作することが確認できた(図5)ので、実際の光不斉反応への適用を進めている。当面は、酒石酸やロイシンなどのラセミ体を送液し、ねじれた局在光電場によりLまたはD体分子の一方を選択的に分解する反応について検討を行う。

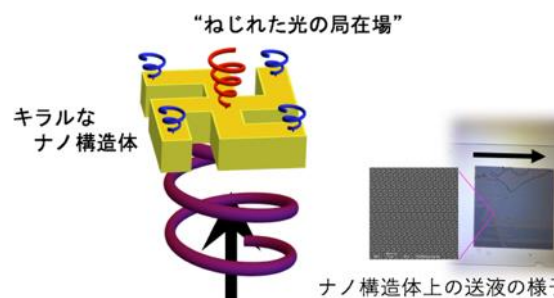


図5 キラル光リアクター

ナノ構造体によりねじれた光の局在場を発生し、光不斉反応を実現する(左図)。マイクロ流体デバイスでの送液の様子(右図)。

3. 今後の展開

CDイメージングでは、キラル物質の静的な分析のみならず、例えば、細胞内部のタンパク質分子の移動、掌性の動的な変化を、キラルティに基づき追跡することができる。

光の波長スケールと同程度のサイズを有する構造は、照射光の偏光状態に、より忠実に応答する。実際、染色体のキラルな構造を明瞭に観察することができている。細胞にはDNAからクロマチン、染色体に至るまで、ナノからマイクロサイズのキラルな構造が階層的に存在し、密接に協調・連動し、機能している。本手法により、この階層的なキラル超構造の動的な光物性を捉え、機能発現や生理活性の解明を行う。

また、このアプローチにより、キラル光物性を探求し、それに基づいた診断法を考案することにより、疾患の治療法確立に寄与することも検討していく。アルツハイマー病等のタンパク質の凝集が関与する疾患では、凝集体が観察された時点ですでに発症している。そのため、分子数個がクラスターを形成したばかりの初期段階を検出する方法が強く囑望されている。研究者らは通常より長波長側のCDにより、凝集初期の過程を検出できそうなことを見出しており、現在、診断法としての確立を進めている。

ナノ構造体の周辺で発現するねじれた光の局在場は、波長スケールよりも遥かに狭い空間に局在するため、通常の光よりも、分子等の微小キラル物質と強く相互作用する。また、プラズモンの寿命による数フェムト秒の高速制御が可能である。このナノキラル光電場がもつ極小性、キラル選択能と高速性を利用して、キラル物質や2次元層状化合物等の電子スピンの局所・選択的に光エネルギーを注入することにより、キラルセンシング、キラル光リアクター、キラル高速光(スピン)デバイス、ナノ磁性発現等、種々の技術創出へと結びつけていくことができるだろう。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけ研究のテーマは、着想のタネとなった実験データがとても素性のよいものであったため、自身を持って提案を行った。ナノスケールのキラルから、分子にアプローチするという点では、分子技術に対してとても親和性の高いテーマであったと自負しているが、自分の専門が化学でなかったため、研究開始後もアイデアを理解してもらうこと、意見交換に若干苦労した。当初、提案した種々のキラル光デバイスについては今でも実現可能であると思っているが、固体や液晶などの非等方・配向試料を扱うための信頼性の高いCD(顕微)計測法の確立等々、その実現のために、たくさんのプロセスが必要であったため、現在のところ、ようやくキラル光リアクターの実験が開始できるようになったところである。個人として、初めていただいた大型研究予算であったため、夢を見ていろいろなテーマに手を出し過ぎた部分もあると思っている。この点については、研究期間中に自身の異動等に伴い研究体制を充実し解決するつもりであった(現状、全て個人で進めている)。本さがけ研究に参加する前はナノ光学の研究の範疇でしか考えていなかったが、領域会議等の機会を通じて、自分の研究テーマが、他の分子技術の研究者に加え、生物学者、医学者などにも、興味を持ってもらえるものであることが分かり、他の研究領域に対して、アンテナを張ることの重要性を学んだ。研究期間は間もなく終了するが、変わらずにより一層いろいろな研究者と交流して、継続して

キラル光デバイスによる分子技術を展開していこうと思う。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究者は、CDの顕微手法の確立を重点的に取り組んできた。従来のCD検出法では純度の高い円偏光を照射することが難しかったが、原理的にその影響が入り込む余地のない手法を提案、開発し、現在、他大学の研究者の装置と比較しながら信頼性の検証を行うとともに、手法の適用範囲の探索を真摯に進めている。また、キラル光デバイスとして、種々のものを提案していたが、近いうちにどれか一つでも実証できるようになるよう彼の努力に期待している。外部からの評価としては、さきがけ研究に採択されて以降、さまざまな学協会から14件もの招待講演の依頼があったことから、オリジナリティと注目度が高い研究を客観的にも行っていると考えられる。また、専門分野以外の研究者との交流も積極的に進めているようで、少しずつ広い視野を持って研究に望めるようになっていないかと考えられるが、今後も異分野の研究者との議論をより一層活発に行い、世界的にインパクトのある研究を展開できるように、成長していった欲しいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Narushima, H. Okamoto, “Circular Dichroism Microscopy Free from Comingling Linear Dichroism with Discretely Modulated Circular Polarization”, *Sci. Rep.*, **6**, 35731 (10pages) (2016).
2. T. Narushima, S. Hashiyada, H. Okamoto, “Optical Activity Governed by Local Chirality on Two-Dimensional Curved Chain Metallic Nanostructures”, *Chirality*, **28**, 540-544 (2016).
3. H. Okamoto, T. Narushima, Y. Nishiyama, K. Imura, “Local Optical Responses of Plasmon Resonances Visualised by Near-Field Optical Imaging”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6192 - 6206 (2015).
4. S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, “Generation of chiral optical near-fields with non-chiral metallic nanostructures and linearly polarized light”, *Proc. SPIE*, **10252**, 1025214 (3pages) (2017).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. T. Narushima, “Microscopic Study on Optical Activity Localized in Materials to Explore Hierarchical Chirality in Various Scales”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), (2017 Oct. 22-26, Tsukuba conference hall, Japan)

2. 成島哲也, “ナノ構造物質の局所キラリティとその光学的・化学的応用展望”, 2017 年度真空・表面科学合同講演会 (2017 年 8 月 17-19 日, 横浜市立大学金沢八景キャンパス, Japan)
3. T. Narushima, “Circular Dichroism Imaging with Far- and Near-field Detection”, Hiroshima International Workshop on Circular Dichroism Spectroscopy 2017, (2017 Feb. 28, HiSOR, Hiroshima University, Japan)
4. 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”, 日本放射光学会 企画講演「キラリティ科学から次世代放射光光源への期待」, (2017 年 1 月 7-9 日, 神戸芸術センター, Japan)
5. 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 Apr. 17-20, Matsushima and Sendai, Japan)
6. 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, Japan)