

ナノ物質のキラル光学効果

岡本 裕巳 メゾスコピック計測研究センター 教授

東京大学大学院博士課程中退後、分子研助手、東京大学助手、助教授を経て2000年に分子研教授に着任。分子研着任後、ナノ光学を物理化学に用いる研究を開始し、その展開を模索する中でキラル光学効果の研究に突入しました。その関係で現在、学術変革領域研究A「キラル光物質科学」の事務局を担当しています。これをうまく発展させることが現在の主目標。



キラル光学効果

分子科学、特に化学を修めてきた方々には、「光学活性」は比較的身近なものであろう。狭義には直線偏光を物質に通したときにその偏光方向が元の方向から回転する「旋光性 (OR)」を指し、広義には左右円偏光で物質による吸収強度が異なる「円偏光二色性 (CD)」(図1b)なども含め、左右円偏光に対する物質の応答の差に基づく現象一般を指す。狭義の光学活性(即ち旋光性)と区別するため、広義の光学活性を「キラル光学効果」と呼ぶこともある(ここではこの名称を用いることにする)。筆者らの研究グループではこの十年強の間、主にキラル光学効果に関する研究に集中してきた。その契機となったのは、2007年頃にアジアコア事業で中国科学アカデミー化学研究所のLiu教授と共同研究のネタを模索したことにある。筆者は分子研着任後、近接場光学顕微鏡を用いたナノ構造体の光学特性の研究に携わってきただが、その中で、キラルな構造体のナノ光学観察をすると物質の新たな側面が見えてくるのではないかと考え、当時研究室に在籍していた井村博士と議論し、開口型近接場光学顕微鏡をベースにしたキラル光学効果による近接場イメージン

グを行うこととした。

とはいっても、ただでさえ一般的にキラル光学効果の信号は小さくて検出が困難であるといわれる。試料に異方性があると直線偏光二色性などの信号も混入しやすい。近接場光学顕微鏡でキラル光学効果のイメージングが可能であるかは、やってみないとわからない状況ではあった。近接場CDイメージングの装置構成の大まかな方針について井村博士と検討を開始したが、間もなく彼はグループから卒業することとなり、後に成島博士がこの方針を引き継いで実際に測定を実現することになった。それに際しては、装置特性を最適化することも重要だが、モデル系となる試料の選択も更に重要であった。

近接場キラル光学イメージング

筆者らはそれまで金属ナノ構造体のプラズモン共鳴に関する近接場イメージングの研究で、これらの試料が強い光学応答を示すことを見てきていた。また従来のCD測定の殆どは溶液などのマクロな測定で、空間的に平均化された信号が検出されて

いる。そうした試料でも、局所的には大きな信号強度があっても、空間平均によって信号が小さく見えている可能性があるのではないか。その場合には顕微測定で、想定よりも大きな信号が得られるのではないかと考えた。ちょうど2010年度に、科研費で電子線描画装置を導入することができたので、2次元のキラル構造の金属ナノ構造を作製し、それを試料として測定を試み

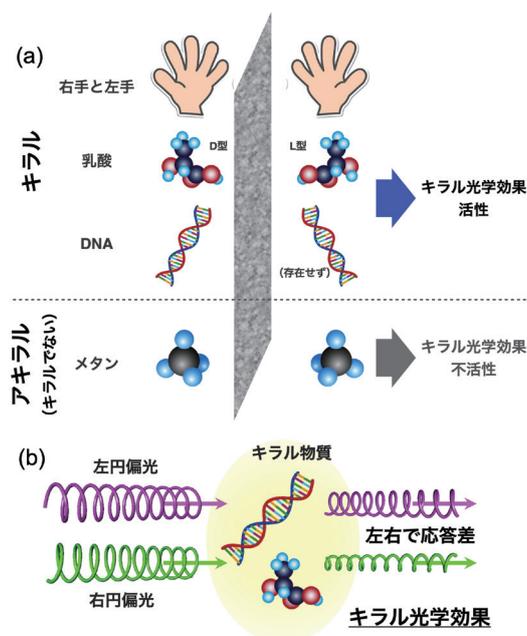


図1 (a)キラルとアキラル(キラルでない)な構造と、キラル光学効果の活性・不活性。(b)キラル光学効果の一つとしての、円偏光二色性。キラル物質は、左円偏光と右円偏光に対する光吸収の大きさが異なる。

ることとした。

2次元キラル構造としてS字型金ナノ構造試料の近接場CDイメージを観察した、初期の測定例を図2に示す^[1]。単一のナノ構造の中で、CD信号が正と負の間を振動しており、その絶対値は光学密度 (OD、吸光度とほぼ同義) 10^{-1} のレベルと非常に大きい。同試料のマクロなCD信号は 10^{-3} レベルで、 10^2 ほどの信号増強がある。これはある意味で上記の想定どおりであった。S字構造の中心の両側で信号は (ノイズは大きい) ほぼ対称となっており、またS字型と鏡像のS字型でCD信号の振動の位相が反転している。構造とCD信号が正しい相関を保っていることが確認される。

さて、S字型は2次元平面内でキラルな構造なので、CD信号が現れることは当然といえる。一方今回開発した近接場CDイメージング法では、ナノレベルの局所的なキラル光学効果を検出できる。このことから、キラルではない構造、例えば長方形などでも、局所的にはキラルな部分を考えることができる (例えば左上の角と右上の角は局所的にはキラルで、互いに逆の掌性となっている: 図3a) ので、局所的なキラル光学効果が現れる可能性が考えられる。実際にそのようなことを指摘する理論研究もあった^[2]。このことを検証すべく、当時総研大生として研究室に属していた橋谷田博士が、近接場CDに加えて新たに近接場偏光パリティという手法を開発して、ロッド状の金ナノ構造の近接場キラル光学効果像を観測した^[3]。結果は図3b-eに示すとおり、キラルでないロッド構造の周辺に、見事に対称に配置した局所的なキラル光学信号が観察された。対称軸の両側には正と負の信号があり、構造全体で信号を積分すればほぼ0となり、全体としてキラル構造でないことに整合する。こうして、キラルでない構造でも、局所的なキ

ラル光学効果が現れることを、実験的に示すことができた。西山博士は近接場二光子励起によるキラル光学イメージング手法を開発し、更に長い金ナノロッドに拡張して適用し、高次のプラズモンモードによる局所キラル光学効果の可視化にも成功した (図3f,g)^[4]。

これらの研究で用いた開口型近接場光学顕微鏡では、空間分解能は数十~百nm程度であった。最近、空間分解能を格段に向上する可能性を期待して、山西博士が新たな手法、キラル光誘起

力顕微鏡による近接場測定を試みている。彼は大阪大で博士課程に在籍した当時、光誘起力顕微鏡 (PiFM) の開発に携わり、原子レベルの分解能 (1 nm以下) で近接場の観察に成功していた。これは、原子間力顕微鏡 (AFM) の探針と試料の系に光照射し、探針と試料に誘起された分極の間に働く力 (光誘起力) を、AFMの原理で検出して、試料上の近接場を可視化する方法である。これで左右円偏光励起の差からキラル光学効果の検出を行うことができ

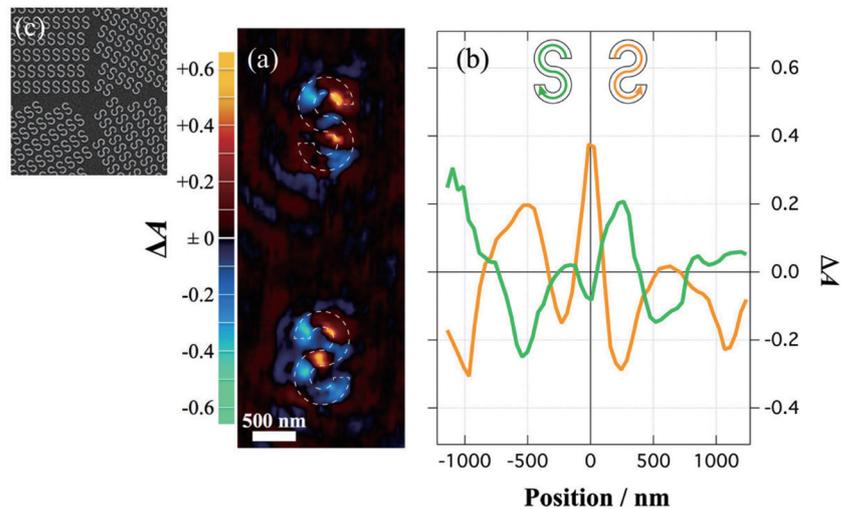


図2 (a)S字型とその鏡像体の金ナノ構造の近接場CDイメージング、(b)S字曲線に沿ったCD信号のラインプロファイル、(c)試料の走査電子顕微鏡写真^[1]。Reproduced with permission © 2013 American Chemical Society.

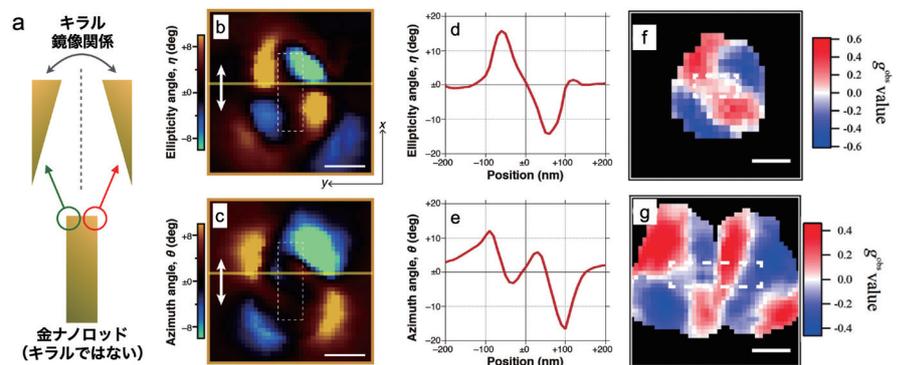


図3 (a)キラルでない金ナノロッドについて、左上と右上は、局所的にはキラルな構造で、互いに鏡像関係にある。(b-e)金ナノロッドの近接場偏光パリティ^[3]。(b)楕円率像 (CDに対応)、(c)偏光回転角像 (ORに対応)、(d,e)それぞれの図中の黄線に沿ったラインプロファイル。Reproduced with permission © 2018 American Chemical Society. (f)短い金ナノロッド、(g)長い金ナノロッドの近接場二光子励起CD像^[4]。(f)は(b)と同様のモード、(g)は高次のモードによるキラル光学効果。Reproduced with permission © 2016 American Chemical Society.

ば、究極的には1 nmレベルの空間分解能で、局所的なキラル光学効果を可視化することができるようになると考え、技術的基礎を開発することにした。モデル試料として、 π 型の金ナノ構造配列を作成し、左右円偏光照射時の力の差でイメージングを行った結果を図4に示す^[5]。 π 型の四隅付近でキラル光学効果が強く出ている（イメージの対称性が少々崩れて見えるが、これは探針の形状の影響等があると思われる）。鏡像体では逆符号の信号が見られ、また電磁気学シミュレーションではこの結果に整合する結果が得られた。したがって、円偏光を導入したPiFMによって、キラル光学効果によるナノ領域のキラル光学場の可視化ができることが示された。将来的に感度・精度を向上させることで、原理的には原子レベル分解能でキラル光学イメージングが可能になることを期待している。

（遠方場）CD顕微イメージング装置の開発

近接場CDイメージングの開発で、直線偏光二色性の影響がなるべく出ないように工夫をしていたが、どうしても0にすることが困難であった。感度を高めるために検出系に偏光変調を用いていた（図5a）が、その方法では直線偏光の影響がどうしても排除できなかった。成島博士と橋谷博士が、直線偏光が混入しない純粋な左右円偏光で別々に測定して差を取るほうが良いかもしれないと相談していたのを聞いて筆者は、純粋な左右円偏光の間を高速で行き来する新しい円偏光変調法を考案した（図5b）。成島博士はこの手法で実際に装置を構築し、共焦点型（遠方場）のCD顕微イメージング装置を完成させた^[6]。この装置では空間分解能は回折限界で決まるサブ μm レベルだが、近接場の装置に比べて測定感度・

精度は容易に高くできるため、当面遠方場CD顕微鏡として開発を進めることになった。冒頭にも述べたようにキラル光学効果は一般に信号が小さく、また直線偏光の効果による誤差要因も受けやすいため、特に不均一で非等方的な試料に対する十分な精度・確度のイメージングは困難で、顕微CDイメージング手法は未開拓であった。当然市販品も存在しない。我々が開発した装置はその点で世界的にもユニークなものであった。

装置の特性テストには、ここでも2次元キラル金属ナノ構造を試料として用いた。その結果、想定通り、金属ナノ構造に限らず様々な試料の観察に十分な感度（現在、CD信号の楕円率でmdegレベル）で、回折限界の空間分解能（サブ μm ）のCDイメージングが可能であることが示された。この装置を用いて、いくつかの共同研究を行っている。九州大学の山田准教授（現・東京大学教授）、君塚教授のグループと行った例を図5c,dに示す^[7]。試料は金属有機構造体（MOF）微結晶で、原料はキラルではないが、合成時にキラル誘導剤（アミノ酸）を共存させることで、結晶の構造がいずれかの掌性に偏ると考えられた。作製した微結晶の

どの程度の割合が想定した掌性になっているかを調べる目的で、顕微CD計測を行った。結果は図のとおり、ほぼすべての微結晶が期待した掌性となっていることが明らかとなった。この例のように、多数の微結晶の掌性の分布が一度にわかるのは、CD顕微鏡の強みの一つで、キラル物質合成に関わる計測手法として大きく寄与する可能性を秘めている。

このほかに、ワルシャワ大学のLewandowski教授のグループとは、金微粒子の螺旋状集合体の掌性ドメインの観察を行った^[8]。プラズモン物質のキラルな光学特性に関する研究では、開発したCD顕微鏡は強力な手段となると期待している。また、物質のキラリティは磁性とも強く相関する場合がある。この観点で、分子研所内の共同研究として、山本教授とスピントロニクス物質の結晶キラリティ同定に本装置を用いた^[9]。このように、開発した装置は、キラリティの関わる物質科学に極めて広く応用があると考えられる。さらに、生命科学においては、ほとんどの物質がキラル構造を持っており、CD顕微鏡は新しい観察手法として様々な適用対象があると考えている^[10]。将来、生命科学の研究室や医療現場にCD

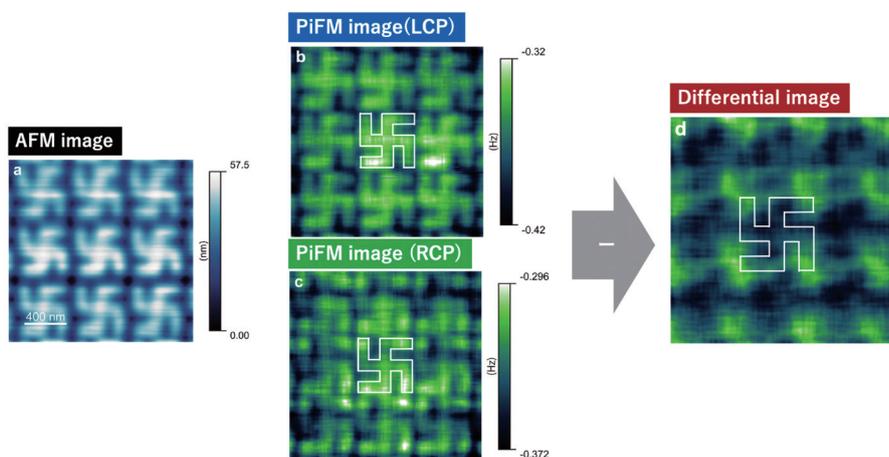


図4 光誘起力顕微鏡による近接場CDイメージング^[5]。(a)トポグラフィ像、(b,c)左右円偏光励起による光誘起力像、(d)それらの差分像（CDに対応）。CC-BY-NC-ND 4.0 © 2023 American Chemical Society.

顕微鏡が装備されるようになる可能性もあるのではないかと期待している。

キラルな光-物質相互作用による様々な現象

キラル光学効果によるイメージング実験手法の開発に並行して、キラルな光-物質相互作用によるいくつかの現象について研究している。ここでは円偏光発光、キラルな光圧、円偏光によるキラル構造生成について簡単に述べる。

円偏光発光 CDは円偏光の掌性に対する光吸収の依存性であるが、逆に、キラルな物質が光を放出する際に、円偏光が発生する場合がある。この円偏光発光現象には様々な応用も考えられるため、多くの円偏光発光物質開発の研究報告がある。典型的なのはキラルな分子構造を持つ蛍光色素分子の開発であるが、多くの場合、わずかな円偏光成分しか発しない。光の円偏光度を評価する量として、左右円偏光成分の強度差を左右円偏光強度の平均で割った非対称性因子 g ($g = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$ 、 I_L , I_R はそれぞれ左右円偏光成分の強度)が用いられる。キラル蛍光色素分子の発光の g 値は、一部の例外を除き、多くは 10^{-2} 未満である。

蛍光色素とキラルなプラズモンモードの間で近接場の電磁気学的相互作用があると、蛍光の左右円偏光成分に偏りが生じて、円偏光発光が得られると期待される。Le博士はキラルでない蛍光色素をガラス基板上の2次元キラル金ナノ構造に共存させて光励起すると、容易に円偏光発光が得られ、金ナノ構造が強いCDを示す波長領域では、 g 値が0.14という高い値が得られることを示した^[11]。更にAhn博士は、自身がソウル大学校で開発した3次元キラル金ナノ微粒子(ヘリコイド微粒子)の作製法の経験も活かし、ヘリコイド微粒子自体が発する二光子励起発光の偏

光状態を詳細に調べ、 g 値が0.7程度にも達する円偏光発光が得られることを示した^[12]。これらはキラルなモード構造をもつプラズモンモードと、発光源との近接場相互作用が起源であること

が電磁気学計算により示唆され、有効な円偏光発光デバイスの開発に指針を示すものである。

キラルな光圧 光が物質と電磁気的に相互作用すると、力学的な力(光圧)

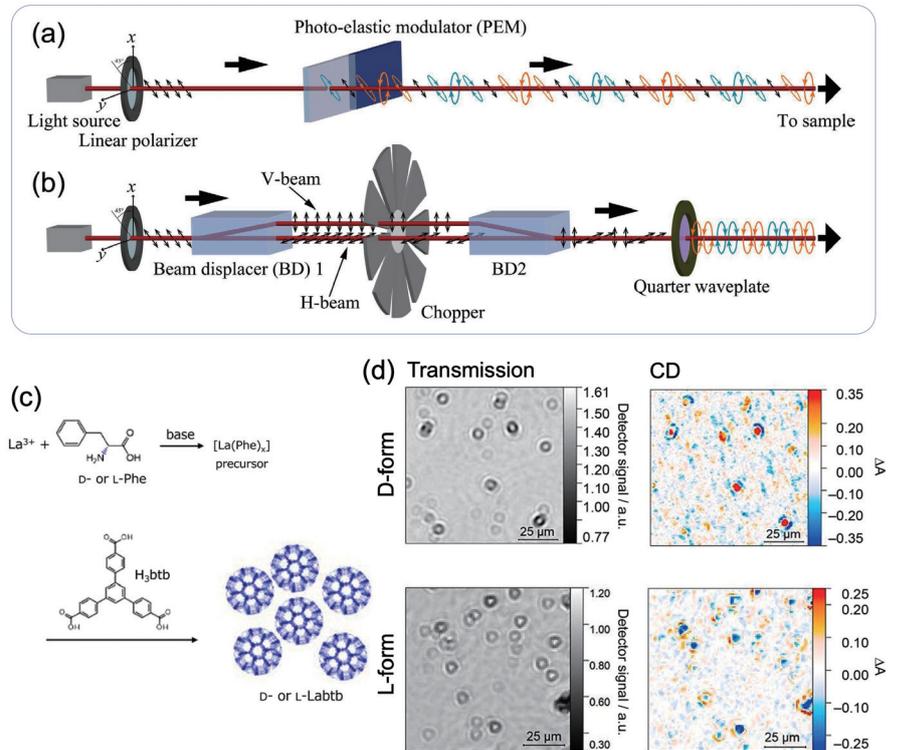


図5 (a)通常のCD分光光度計で用いられる、光弾性変調器 (PEM) による円偏光変調。変調周期のほぼすべての時間で直線偏光成分がある。(b)開発した円偏光変調法。左右の円偏光のみが出力する^[6]。CC-BY 4.0 © 2016 Authors. (c)キラルな金属有機構造体結晶の(d)透過及びCD顕微鏡像^[7]。Reproduced with permission © 2019 Wiley-VCH.

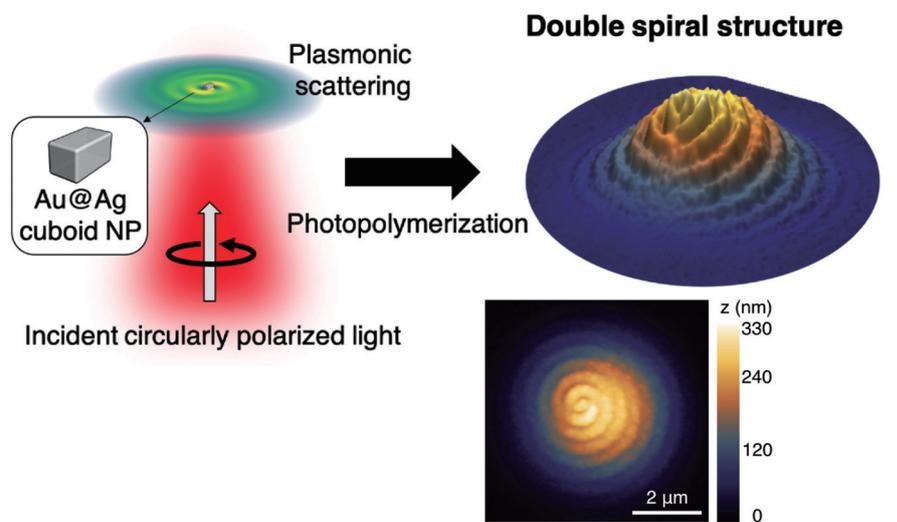


図6 金属直方体ナノ微粒子の円偏光照射に伴う光重合反応で生成した渦状ナノ・マイクロ構造体^[14]。CC-BY-NC-ND 4.0 © 2024 American Chemical Society.

が発生する。大まかには2種類の力がある。一つは光の進行方向に働く散乱力、今一つは光の強度に空間分布があるときに強度の強い方向に働く勾配力である。後者は強く集光したレーザーの焦点に微粒子が捕捉されるレーザーピンセットの基本原則である。山西博士とAhn博士が中心となって、キラルなヘリコイド微粒子に円偏光から受ける勾配力について研究した^[13]。ヘリコイド微粒子が集光した円偏光に捕捉される際の勾配力の大きさを調べたところ、左右円偏光で10%のオーダーの差があることがわかった。その差はヘリコイド微粒子の掌性が逆になれば反転した。また解析の結果、この効果においても微粒子周辺のキラルな近接場がその特性に影響していることが明らかとなった。光圧の円偏光の掌性依存性は、新たなキラル光学効果の表れとして、今後の利用価値を模索したい。

円偏光によるキラル構造生成 キラルでない物質系に円偏光が照射されると、物質周辺にはキラルな空間構造を持つ近接場の分布が生じることを、前述の近接場ポラリメトリで見出した。このキラルな近接場を光化学反応に用いれば、キラ

ルな構造を誘起できる可能性が考えられる。Ahn博士は、直方体型金属ナノ微粒子に円偏光を照射した際に生じるキラルな電場分布で光重合を行うことで、特徴的なスパイラル構造が生成することを示した(図6)^[14]。意外だったのは、円偏光照射で生じるキラル近接場は数百nmで減衰するが、スパイラル構造は数 μm の広がりを持って生成していることであった。キラルな光による物質系に対するキラリティの誘起は、今後様々な形で展開されることが期待される。

おわりに

分子研着任後に開始した近接場光学イメージングからの展開の一方向としてキラル光学イメージングを始め、興味はキラルな光と物質の相互作用に関する様々な課題に広がった。様々な分野との交流が可能なテーマであることから、千葉大学の尾松教授を代表として学術変革領域研究「キラル光物質科学」を立ち上げた(筆者はその事務局を務めている)。本稿で述べた研究に関連する様々なトピックスがこの領域で研究されており、今後更に横の広がりを持って発展することと期待している。

これら関連で筆者が行いたかったが果たせていないのが、キラルな光の作用と磁性の研究の融合領域を推進することである(前述の山本教授や、大阪公立大学の戸川教授など、磁性の分野の研究者との共同研究は進めたが、融合領域の推進にまでは達していない)。今後(おそらく筆者の退職後)、そのような研究分野の進展にも期待している。

本稿で述べた研究成果は、研究グループの内外の多くの方々との協力で得られたものである。本文中で述べた方たちとその研究室メンバーは勿論、グラスゴー大学のKadodwala教授、ソウル大学校のNam教授、大阪大学の石原教授など、多くの方たちと共著の論文を執筆した。実験装置の開発にあたって、装置開発室には多大なご協力を頂いた。研究成果に寄与されたすべての方々に、感謝申し上げます。停年まで残すところ1年程度となったが、着任以来20年以上、大変なこともあったが、巷の動向に比較的惑わされずに自身の研究トピックを追求できたことは、分子研の懐の深さによるものと思う。この点でも感謝しております。

参考文献

- [1] T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **117**, 23964 (2013).
- [2] M. Schäferling, X. Yin, H. Giessen, *Opt. Express* **20**, 26326 (2012).
- [3] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22229 (2014); *ACS Photon.* **5**, 1486 (2018).
- [4] Y. Nishiyama, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **120**, 28157 (2016).
- [5] J. Yamanishi, H.-Y. Ahn, H. Okamoto, *Nano Lett.* **23**, 9347 (2023).
- [6] T. Narushima, H. Okamoto, *Sci. Rep.* **6**, 35731 (2016).
- [7] T. Yamada, T. Eguchi, T. Wakiyama, T. Narushima, H. Okamoto, N. Kimizuka, *Chem. Eur. J.* **25**, 6698 (2019).
- [8] P. Szustakiewicz, N. Kolsut, D. Grzelak, T. Narushima, M. Góra, M. Bagiński, D. Pocięcha, H. Okamoto, L. M. Liz-Marzán, W. Lewandowski, *ACS Nano* **14**, 12918 (2020).
- [9] R. Nakajima, D. Hirobe, G. Kawaguchi, Y. Nabei, T. Sato, T. Narushima, H. Okamoto, H. M. Yamamoto, *Nature* **613**, 479 (2023).
- [10] 成島哲也、岡本裕巳、*生物物理* **59**, 035 (2019).
- [11] K. Q. Le, S. Hashiyada, M. Kondo, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24924 (2018).
- [12] H.-Y. Ahn, K. Q. Le, T. Narushima, J. Yamanishi, R. M. Kim, K. T. Nam, H. Okamoto, *Adv. Opt. Mater.* **12**, 2400699 (2024).
- [13] J. Yamanishi, H.-Y. Ahn, H. Yamane, S. Hashiyada, H. Ishihara, K. T. Nam, H. Okamoto, *Sci. Adv.* **8**, eabq2604 (2022).
- [14] H.-Y. Ahn, T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **128**, 7159 (2024).