

# ナノ物質の局所光学活性とキラリティ

岡本裕巳

分子科学研究所, 総合研究大学院大学

## Chirality and local optical activity of nanomaterials

H. Okamoto

*Institute for Molecular Science and The Graduate University for Advanced Studies (Sokendai)*

We describe here chiral interactions between circularly polarized light and metallic nanostructures and the characteristics of chiral plasmons. In the vicinity of the nanostructure, plasmonic materials in particular, strongly twisted electromagnetic fields (superchiral light) are generated, and strong local optical activity arises. The simple selection rule for macroscopic optical activity (chiral materials are optically active, and optically active materials are chiral) is broken for local optical activity. Circularly polarized near-field radiation can be generated in the peripheries of any materials under resonance conditions, regardless of the chirality of the material or the optical field irradiated. Utilization of these unique properties of chiral optical fields near nanomaterials are expected to provide novel chiral properties of co-existing materials.

### 1. はじめに

キラリティ(掌性)とは、物体や現象がその鏡像と重ならない性質のことをいう。右手と左手の関係が、その典型例としてしばしばあげられる。物体の静的な空間構造に関しては空間対称操作によってキラリティが定義され、回映軸を持たないことがその物体にキラリティがある(キラルである)ことと同義である。キラルでないことをアキラルであるという。角運動量は、キラリティと密接な関係にある。角運動量は、空間あるいは時間を反転すると逆向きとなり、元の角運動量と反転するからである。その関係の典型的な表れの例が、光学活性である。光学活性とは、キラルな物質と、角運動量を持つ光である円偏光の相互作用が、円偏光が左回りである場合と右回りの場合で異なる性質のことである。キラルな物質は左回りと右回りの円偏光で異なる吸収スペクトルを示し、これは円偏光二色性または円二色性(circular dichroism: CD)と呼ばれる。またキラル物質に直線偏光を入射すると、透過してくる光の偏光方向は、元の偏光方向とは異なる方向となる。これは左右円偏光に対する屈折率の差から生じており、旋光性(optical rotation: OR)という。光学活性と対象物質のキラリティの間には、単純で明確な選択律がある。すなわち、

キラルな物質は光学活性を示し、アキラルな物質は示さない。逆も真である。このため、これらの光学活性に基づく分光法は、分子のキラリティを調べる目的、キラルな分子を検出する目的に長らく利用されてきている。(後に述べるように、このシンプルな選択律は、局所的な空間では成立しないことが明らかとなる。)

最近では様々な構造を持つナノ物質の作成方が発展し、人工的なキラル構造が作成されるようになった。電子線描画法による2次元・3次元ナノ構造作成手法が精密化・一般化した十数年前からは、設計した構造を持つキラルナノ構造試料を作成することも可能となった。それらのキラル構造と光学活性の相関を解明することは、光物性の基礎としての重要性のみならず、様々な応用発展性のポテンシャルを有している。ここでは、金属ナノ構造におけるプラズモンのキラリティを中心として、ナノレベルの光学活性イメージングによって新たに拓けつつある研究領域の一端について紹介する。

### 2. 円偏光と物質の相互作用

円偏光は電場と磁場が螺旋状の空間構造を持ち、そのピッチは波長と同じである。分子レベルのキラリティの空間スケールはサブ nm から数

nm のオーダーであるのに対して、円偏光のキラリティは、紫外～近赤外光の場合数百 nm のオーダーである。分子スケールの物質から見ると、光は空間的にはほとんど一定の電磁場であり、その螺旋構造を感じる事ができない(図1)。このように円偏光と分子物質のキラリティの空間スケールには大きな乖離があるため、キラル分子と円偏光のキラルな相互作用は小さく、光学活性の信号は感度が低いと考えられている。大きな分子や分子集合構造、液晶などで空間スケールの大きなキラリティを持つ物質系では、円偏光と物質のキラルな相互作用が大きくなり、光学活性信号も強くなる場合がある。ナノ構造物質でも、系により強い光学活性が現れる。

金属ナノ構造は表面プラズモン共鳴により光と強く相互作用し、特に強い光学活性が期待される。H型やS字型の構造は、2次元面内にある限りにおいて、鏡像体と重ならず、2次元キラル構造である。このような金属ナノ構造は電子線描画法で作成可能であり、十数年前からそれらの分光学的特性の研究がなされるようになった。また最近では複数回の描画プロセスを経ることで、3次元的な構造も電子線描画法で作成可能となっており、このような手法で作成された3次元キラルナノ構造に関する研究もなされている。電子線描画法に依らない3次元キラルナノ粒子の作成法も提案され、特にごく最近

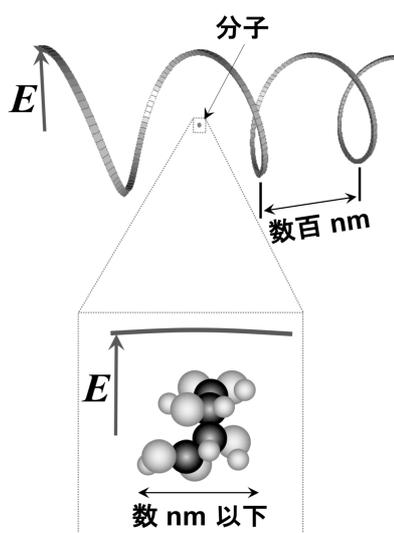


図1 分子のキラリティと円偏光のキラリティの空間スケールの乖離。

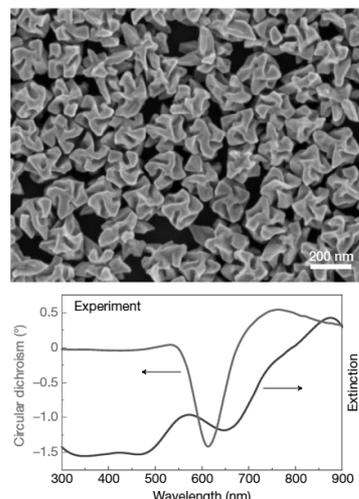


図2 ヘリコイド型金ナノ粒子の走査電子顕微鏡像と、CD および消光スペクトル [1]。Reproduced with permission. Copyright © 2018, Springer Nature.

では化学合成によって大量のキラルナノ粒子を再現性良く用意する方法も報告されている [1]。これらの2次元・3次元キラル金属ナノ構造試料はいずれも可視～近赤外域に強いプラズモン共鳴による消光を示し、その波長域でしばしば強い光学活性信号が現れる。図2にはその例として、溶液中の化学合成で作成されたヘリコイド状キラル金ナノ粒子コロイド溶液の CD スペクトルを示す [1]。キラル分子溶液の光学活性信号に比べて、はるかに強い光学活性が実測されている。またこの掌性を反転させた粒子では、CD 信号も反転する。

このようなキラル金属ナノ構造が示す強い光学活性は、一つには、分子に関する前述のような、円偏光と物質のキラリティの空間スケールの乖離が、ナノ構造体では緩和されていることにあると考えられる。しかしそれだけの要因ではなく、プラズモン共鳴の特性によるところがあるものと考えられている。すなわち、金属ナノ構造近傍の電磁場(近接場)では、その位相速度と群速度が遅くなって波数が非常に大きくなり、螺旋構造のピッチが小さい、強くねじれた電磁場 [2] が発生すると考えられる。その結果、電磁場のキラリティと物質のキラリティの空間スケールが近づき、キラル物質と円偏光のキラル相互作用が大きくなったと考えられる。このような、通

常の円偏光よりも強くねじれた光は, superchiral light と呼ばれる。

### 3. 光学活性による顕微イメージング

#### 3.1. キラルなナノ構造

ナノ構造周辺に誘起される superchiral light は局所的な電磁場であり, それを有効利用しようとする, その分光学的特性の空間構造を解明する必要が出てくる。電磁気学シミュレーションによって, 局在したキラルな電磁場の解析が行われているが, 実際にキラルな光学特性の空間構造を実験的に観測できれば, その理解が格段に進むであろう。ここでは著者らのグループによる顕微光学活性イメージングの例を紹介する。前述のように光学活性は一般に感度が低く, 特に異方性のある試料では直線偏光に対する物質応答がしばしば光学活性信号に深刻な干渉を与える。したがって顕微イメージング測定では, 直線偏光による効果を避けるための工夫が必要となるが(そのため光学活性による顕微イメージングは一般に困難とされる), その詳細についてはここでは省略する。

遠方場によるイメージングでは, 左右円偏光の消光の差を直接計測する透過型顕微 CD イメージング手法を開発し, それを2次元キラル金属ナノ構造に適用した。図3は風車型金ナノ構造配列試料の CD イメージの例である[3]。CD イメージを拡大すると, 単性格子の中で CD 信号に位置依存性があり, CD は一様ではないことがわかる。興味深いことに, CD イメージでは消光イメージよりも空間分解能が高く見え(300-

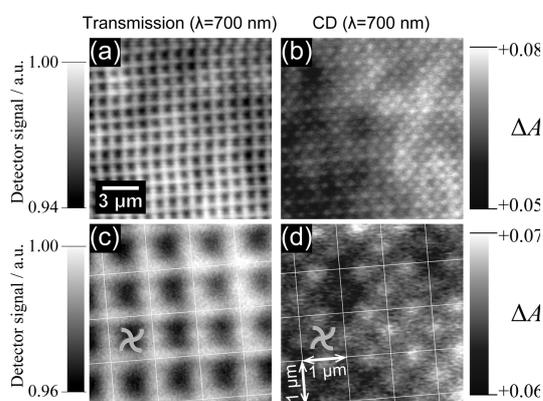


図3 風車型金ナノ構造配列の(a,c)遠方場消光および(b,d)遠方場 CD イメージ[3]。

400 nm 程度), 見かけ上回折限界(約 570 nm)を超えているようである。これは CD が正負の両符号を取りうる双極性の信号であることによっていられる。この例で明らかなように, 金属ナノ構造周辺の CD 信号は非一様であり, 通常のマクロな CD 分光測定ではその空間平均が観測されていることになる。このことは, マクロな CD 計測で弱い信号しか与えない場合でも, 局所的には大きな CD を与える可能性を示唆する(以下に述べるように, 近接場 CD 測定でこれは実際に観測されている)。

遠方場による方式では空間分解能は回折限界で制限されるが, プラズモン共鳴の空間構造はそれよりも小さいスケールで変化しており, 詳細な解析にはより高い空間分解能が必要である。近接場による光学活性イメージングはそれに応える方法の一つである。近接場 CD イメージングでは, 試料に左右円偏光を遠方場から照射し, 試料近傍の局所的な光の強度を, 開口近接場プローブで拾って検出する。左右の円偏光に対する近接場散乱光強度の差から CD 信号を取り出し, イメージを取得する。図4aにこの方式で得られた, 2次元キラル構造であるS字型金ナノ構造の近接場 CD イメージを示す[4]。やや信号の揺らぎが大きいが, 単一のS字構造の中に正と負の CD 信号が混在しており, 鏡像体同士で信号の分布が反転している。

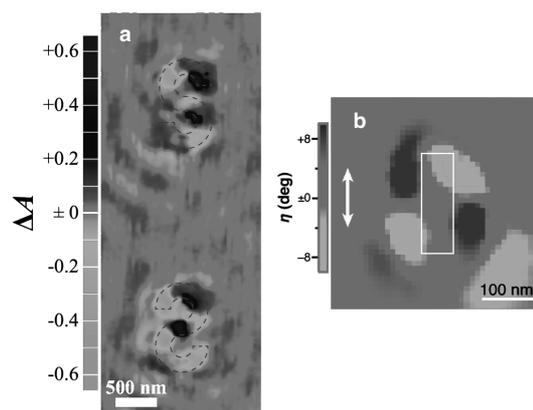


図4 (a)S字型(上)および鏡像S字型(下)金ナノ構造の近接場 CD イメージ[4]。(b)金ナノ長方形の近接場楕円率イメージ[5]。矢印は入射近接場偏光方向。Reproduced with permission. Copyright © 2013,2018 American Chemical Society.

また局所的な CD 信号の強度は、図3の遠方場の測定に比べても桁違いに大きく、同じ試料のマクロな CD 測定の結果に比べると2桁程度も大きい。このことは、金ナノ構造上で、局所的に強くねじれた superchiral light が発生していることを示唆している。キラルなプラズモンの空間構造を適切に制御することができれば、局所的に電磁場と物質のキラルな相互作用が増強することを期待させる。

### 3.2. アキラルなナノ構造

前述のように、マクロな光学活性の計測においては、キラルな物質は光学活性を示し、アキラルな物質は示さない、という選択律が常識となっている。しかし、ナノスケールの局所的な光学特性計測では、この常識が破れることが、近接場光学活性イメージングで明らかとなる。

2次元面内でアキラルな構造である金ナノ長方形について、近接場光学活性イメージングの結果を図 4b に示す[5]。この計測では、近接場プローブから直線偏光を試料に入射し、散乱される光の偏光状態(偏光回転角と楕円率)を検出し、イメージを構成している。図は楕円率による像であり、これは CD 信号に相当する。長方形は2次元面内でもアキラルなので、マクロな光学活性は誤差の範囲で現れない。ところが近接場楕円率イメージにおいては、長方形の角の周辺に強い楕円率信号が現れており、隣の角同士では楕円率信号の符号が反転している。構造全体では正負の信号がほぼバランスしており、平均すると楕円率信号は0に近くなる。これはマクロな光学活性が現れないことと整合する。この結果は、金属ナノ構造の局所的な光学活性においては、構造の対称性にかかわらず、強い信号が現れる場合のあることを示す。例えば長方形の右上の角と左上の角は、局所的に互いに鏡像の関係にあり、2次元面内では重ならない。長方形の構造全体としてはキラリティを持たなくても、局所的にキラルとなり、その結果局所的な光学活性が現れると解釈できる。

単純な理論モデルに基づく解析によると[6]、一般に物質上に光で共鳴励起した振動分極が誘起されると、それによって生じる異方性が起源となって、その周辺に円偏光電場を生じると

予測される。これを支持する近接場 CD イメージングの結果も得られている[7]。光と相互作用する物質の周辺では、実は一般的に局所的な円偏光電場が発生していると考えられる。

### 4. おわりに

ナノ構造物質、特に金属ナノ構造と光の特徴的なキラルな相互作用、またその空間特性のイメージングについて、実験的研究を中心に述べた。金属ナノ構造の周辺では強くねじれた superchiral light が発生し、それによって局所的に非常に強いキラル光学特性が現れ、光学活性の選択律もマクロな系とは異なることを示した。このような強くねじれた近接場は、周辺の物質と相互作用して、新たな機能を創出するポテンシャルを持っている。局所的なキラル電磁場を設計・制御することで、新たな物質機能、物質操作を創成することが期待される。

### 謝辞

本稿で紹介した研究のうち著者らの研究室によるものは、橋谷田 俊博士、成島 哲也博士、西山 嘉男博士らが主体的に行ったもので、科研費 JP22225002, JP15K13683, JP15H02161, JP16H06505 (新学術領域研究「光圧ナノ物質操作」)、JSPS 研究拠点形成事業(A. 先端拠点形成型)等の助成を受けて実施した。

### 参考文献

- [1] H.-E. Lee *et al.*, *Nature* **556**, 360 (2018)
- [2] Y. Tang, A. E. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 163901 (2010)
- [3] T. Narushima, H. Okamoto, *Sci. Rep.* **6**, 35731 (2016)
- [4] T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **117**, 23964 (2013)
- [5] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, *ACS Photon.* **5**, 1486 (2018)
- [6] M. Schäferling, X. Yin, H. Giessen, *Opt. Express* **20**, 26326 (2012)
- [7] Y. Nishiyama, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **120**, 28157 (2016)