

課題番号 : F-16-NU-0059
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 強く捻れた光場中でのキラル核形成による結晶キラリティ制御
 Program Title (English) : Control of Crystal Chirality by Inducing Chiral Nucleation under Superchiral Near Field
 利用者名(日本語) : 新家寛正
 Username (English) : H. Niinomi
 所属名(日本語) : 千葉大学融合科学研究科附属分子キラリティ研究センター
 Affiliation (English) : Molecular Chirality Research Center, Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University

1. 概要(Summary)

光と金属ナノ構造体との相互作用により誘起される金属表面の自由電子の集団運動である表面プラズモンにより増強された電場は、新たな光-物質相互作用をもたらすことが期待されている。金属ナノ構造体にキラリティを付与した場合、表面プラズモン増強電場の近接場成分において強くねじれた光が発生し、このねじれた光が物質のキラリティと左右非対称に強く相互作用することが報告されている。^{[1],[2]}我々は、ねじれた光場中でキラル結晶化を誘起することにより、結晶キラリティ制御の実現を研究目的としている。本機器利用は、キラル金ナノ構造体の作成を目的としており、前年度の装置利用では、 Γ 型構造の作成条件を最適化した結果良質な金属ナノ構造体を得られた。本年度の装置利用では、キラル金ナノ構造体の構造体の光励起下での塩素酸ナトリウム(NaClO_3)キラル結晶化を試み、結晶化の結果得られる結晶鏡像体のキラリティの偏りを評価した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

電子線露光装置

【実験方法】

電子線露光装置を用いて、ガラス基板上一辺480nmの逆 Γ 型を構成単位とした96nm間隔の金属二次元周期構造を500 μm 四方の広さで作成した(Fig. 1)。キラル金ナノ構造体上に NaClO_3 飽和水溶液を滴下し、倒立型偏光顕微鏡を使用して構築した光学捕捉装置を用いてナノ構造に右円偏光を照射した。光照射中の集光点近傍の様子をその場観察した。計120回の光照射実験を行い、結果得られるキラル結晶の利き手を検光子法により判別し、両鏡像体の数を数えることによりキラリティの偏りを評価した。

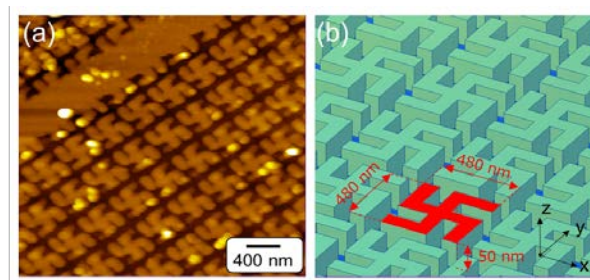


Fig. 1 Atomic force microscopic image of chiral Au nanostructures (a) Γ -dion-nanostructure fabricated in the previous year (b) structure fabricated in this year

3. 結果と考察(Results and Discussion)

光照射実験の結果、集光点近傍から、飽和溶液からは現れるはずのない準安定相が晶出することが明らかになった(Fig. 2)。準安定相の晶出に必要な過飽和度は60%以上であるため、光照射により母液の過飽和度が0%から60%へ局所的に上昇する可能性が示された。すなわち、本手法は、局所的に大きな過飽和状態を時空間的に制

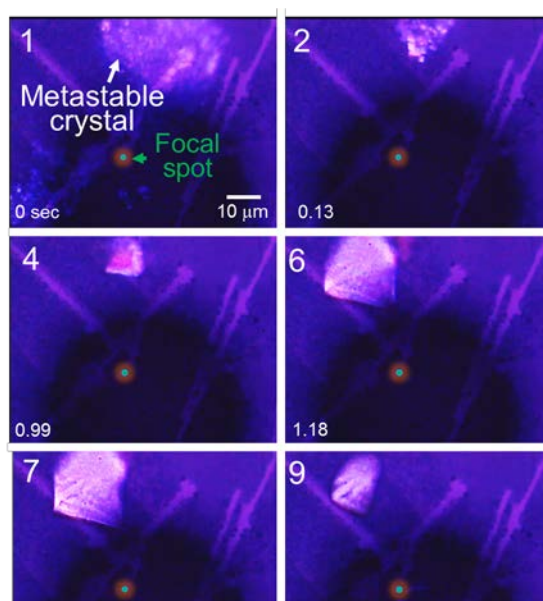


Fig. 2 Time-lapse images of in-situ polarized light microscopic observation of the crystallization process induced by laser irradiation.

御できる可能性を有しており、結晶成長制御の分野での応用が期待される。

準安定相結晶化後、多形転移によりキラル結晶が生成した。120回の結晶化実験の内、左利きの結晶は73回、右利きの結晶は47回それぞれ晶出し、左利きの結晶の晶出回数が優勢であった。自然結晶化のように両鏡像体の晶出確率が50%である場合、鏡像体の晶出回数は二項分布 $B(120,0.5)$ に従う。しかし、上記の結果は $B(120,0.5)$ の95%信頼区間から逸脱しており、このことから統計的に有意なキラリティの偏りが誘起されたことが言える。

4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献

[1]Hendry *et al.*, *Nat. Nanotech.* 5, (2010), 783.

[2]Valev *et al. Adv. Mater.* 25(18), (2013), 2517.

・本研究はJSPS 科研費 若手 B 16K17512 の助成をうけたものです。

・本研究は平成28年度名古屋大学未来材料・システム研究所共同利用共同研究助成 No.65 を受けたものです。共同研究者である名古屋大学未来材料・システム研究所 田川美穂 准教授、宇治原徹 教授、原田俊太 助教、村山健太 特任助教に感謝申し上げます。

・名古屋大学未来材料・システム研究所 岩田聡 教授 加藤剛志 准教授、大島大輝 助教に感謝申し上げます。

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

(1)Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, Miho Tagawa, Toru Ujihara, Yusuke Mori, Shunta Harada, Kenta Murayama, Katsuhiko Miyamoto and Takashige Omatsu, *Optics & Photonics Japan 2016*, 平成28年10月31日

(2)Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, Miho Tagawa, Toru Ujihara, Yusuke Mori, Shunta Harada, Kenta Murayama, Katsuhiko Miyamoto and Takashige Omatsu, *Institute for Global Prominent Research Kickoff Symposium*, 平成28年11月14日

(3)新家寛正, 杉山輝樹, 田川美穂, 宇治原徹, 丸山美帆子, 森勇介, 宮本克彦, 尾松孝茂, 結晶表面・界

面での成長カイネティクスの理論とその場観察,
平成29年1月23日

6. 関連特許 (Patent)

なし。