

課題番号 : F-18-NU-0038
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : 遅い不斉プラズモン場中でのカイラル結晶制御
 Program Title (English) : Control of Crystal Chirality in Slow Chiral Plasmonic Near-Field
 利用者名(日本語) : 新家寛正¹⁾, 田川美穂²⁾
 Username (English) : H. Niinomi¹⁾, M. Tagawa²⁾
 所属名(日本語) : 1) 東北大学金属材料研究所, 2) 名古屋大学未来材料・システム研究所
 Affiliation (English) : 1) Institute for Materials Research, Tohoku University, 2) Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University.
 キーワード/Keyword : 電子線描画(EB), キラル結晶化, 表面プラズモン, Superchiral Field, 周期構造体, リソグラフィ・露光・描画装置

1. 概要(Summary)

金属ナノ構造体への光照射により励振される表面プラズモン共鳴の近接場光は、遠方場に比して強く物質と相互作用することが知られている。金属ナノ構造体の空間反転対称性を破ると、表面プラズモン近接場にカイラリティが付与され、この不斉近接場が、円偏光よりも強く物質のカイラリティと左右非対称に相互作用することが報告されている。また、金属ナノ構造体を光の波長程度の周期で配列するとプラズモンバンドギャップが生じ、そのバンド端周波数で励振される群速度の小さい(遅い)プラズモンは、相互作用時間が長いため、物質とより強く相互作用すると考えられる。本研究では、遅い不斉プラズモン場をデザインし、その場の中でカイラル結晶化を誘起することで結晶カイラリティ制御を実現することを目的としている。本機器利用により、 π 型のカイラル金ナノ周期構造体の作成し、その光学特性を調査した。また、近接場中での核カイラル形成制御を見据えた、プラズモン近接場による有機化合物の核形成制御を実現した。

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、一辺 480 nm の π 型構造を構成単位とした 96 nm 間隔のカイラル金ナノ周期構造をガラス基板上に 500 μm 四方の広さで作成した(Fig.1 b)。作成した金ナノ周期構造体を紫外可視近赤外吸光度計により吸収スペクトルを測定することで光学特性を評価した。また、室温(24°C)で飽和なアセトアミノフェン飽和水溶液を構造体上に滴下し、毛細管現象により構造体の間に保持された水溶液薄膜を形成した。倒立型偏光顕微鏡に搭載された対物レンズを通して近赤外連続波円偏光レーザー($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $6.4 \times 10^9 \text{ W/m}^2$)を構造体へ集光すると同時にその場観察した(Fig. 1)。

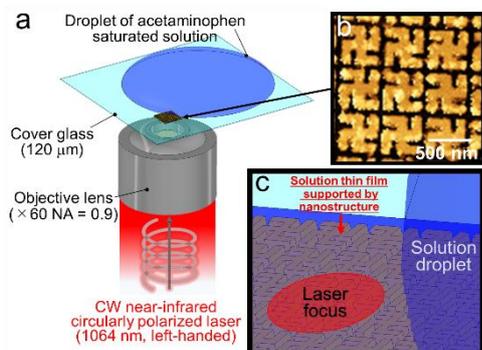


Fig. 1 a schematics of the experimental setup for crystallization b AFM image of the plasmonic Au periodic nanostructure c the position of the laser focus.

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig.2 に分光測定により得られたカイラル金属ナノ周期

構造体の吸収スペクトルを示す。1020 nm 付近と 600 nm 付近に2つの吸収ピークが存在することが分かった。今後吸収スペクトルピークの起源を同定し、バンドギャップの有無・バンド端波長を決定する。Fig. 3 に結晶化顕微鏡その場観察像を示す。表面プラズモンの ON/OFF により結晶化/溶解さらには結晶析出位置の操作に成功し、近接場の創る電場勾配力による溶質分子の光学的捕捉で結晶化制御に成功した。今後、この手法をカイラル結晶化の系へ適応し、カイラリティ制御に取り組む。

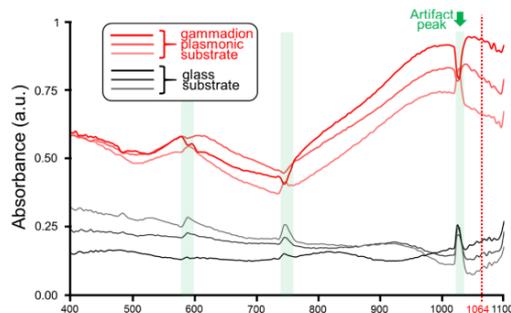


Fig. 2 UV-Vis-NIR absorption spectrum of the plasmonic Au nanostructure.

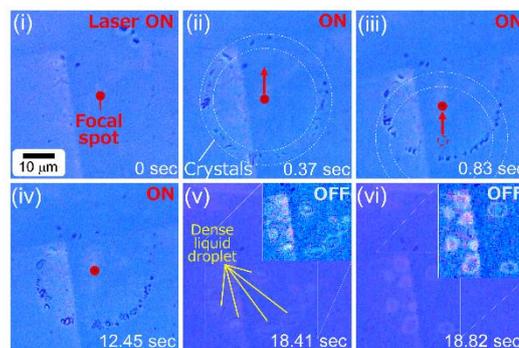


Fig. 3 time-lapse micrographs showing the dynamics of the crystallization induced in plasmonic near-field.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) H.Niinomi, T. Sugiyama, M. Tagawa, S. Harada, T. Ujihara, S. Uda, K. Miyamoto and T. Omatsu, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 18 (2018) pp.4230-4239.
- (2) H.Niinomi, T. Sugiyama, S. Uda, M. Tagawa, T. Ujihara, K. Miyamoto and T. Omatsu, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 19 (2019) pp.529-537.

6. 関連特許(Patent)

なし。