

課題番号 : F-20-TU-0012  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : 誘電体ナノ構造体を駆使した鏡像体選択的カイラリティ勾配力によるキラル結晶化制御  
 Program Title(English) : Control of Chiral Crystallization by Enantioselective Chiral Gradient Force Generated on Dielectric Nanostructure  
 利用者名(日本語) : 新家寛正  
 Username(English) : H. Niinomi  
 所属名(日本語) : 東北大学金属材料研究所  
 Affiliation(English) : Institute for Materials Research, Tohoku University  
 キーワード/Keyword : 膜加工・エッチング, キラル結晶化, Mie 共振, Optical Chirality

## 1. 概要(Summary)

キラルな結晶中ではスピン軌道相互作用によって電子スピンの縮退が解ける。そのため、キラル結晶の制御は、スピントロニクス観点から重要である。しかし、結晶キラリティを外場により制御する技術は未熟である。キラルな外場としては電磁場が挙げられ、古くから、絶対不斉合成を左右円偏光照射により駆動することで分子のキラリティを制御する試みが成されてきた。しかし、円偏光の螺旋のスケールと物質キラリティとのスケール差が大きいためキラルな光-物質相互作用は小さく、キラリティ制御の効率は極めて低いのが現状である。光-物質相互作用を増強するため、円偏光よりも捻れた光場の設計が必要となる。

近年、光の捻れに相当する物理量として **Optical Chirality(OC)**が注目されており、OC の増強された光場は円偏光よりも強くキラルな物質と左右非対称に相互作用すること、また、OC の空間的な勾配が存在すると鏡像体選択的な力がキラル微粒に働くことが示されてきた。OC の増強された光場を創るためには誘電体ナノ構造体への光照射により励振する共鳴 **Mie** 散乱の近接場が最適であることが指摘されている。しかし、近接場の及ぶスケールは極微であり、そのような限定的なナノ空間で起こるキラル反応の鏡像異性過剰を実験的に調べることは困難である。そのため、理論研究が先行しており、実験的検証が成されていないのが現状である。本研究では、ナノ空間で左右キラル結晶クラスターの競合の末核形成する、水溶液からのキラル結晶化を利用することで共鳴 **Mie** 散乱近接場による鏡像異性体選択的光反応の実験的検証を行い、かつ、キラル結晶クラスターの鏡像体選択的光学捕捉によるキラル結晶化制御を同時に達成し、OC 増強場の物質キラリティ制御への有効性を明らかにする。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

DeepRIE 装置、電子ビーム蒸着装置

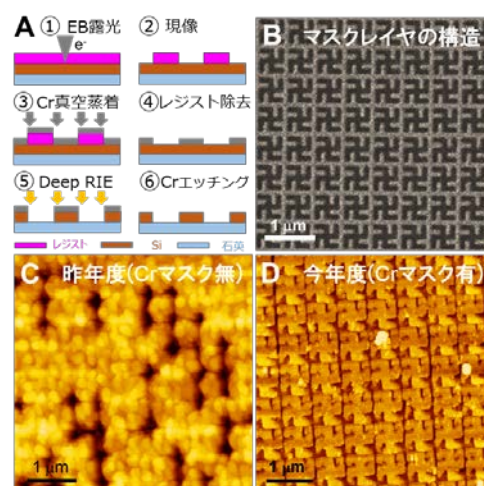
### 【実験方法】

電子線露光装置を用いて、一辺 480 nm の卍型構造を構成単位とした 96 nm 間隔のナノ周期構造のポジ型レジスト膜(ZEP520A)を、150 nm の厚みの結晶 Si 薄膜が形成された石英基板上に作成した。レジスト膜上に Cr 薄膜(30 nm)を、電子線蒸着装置を用いて形成し、レジストを剥離することで Cr のハードマスクを形成した。その後、基板を Deep-Reactive Ion Etching (Deep-RIE)のボッシュ法によりエッチングし、Cr ハードマスクを除去することで Si キラルナノ構造体を作成した(Fig. 1 A)。作成した誘電体 Si キラルナノ構造体上にキラル結晶化する塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_3$ )水溶液を滴下し、ナノ構造体へ波

長 532 nm の連続波円偏波集光レーザーを照射することで Mie 共振を励振し、ナノ構造体上での結晶化を試みた。

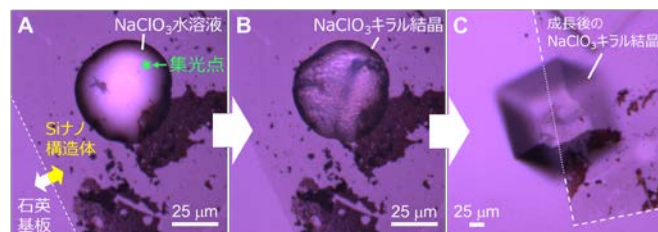
## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

昨年度 CINTS 利用で達成できなかった Si キラルナノ構造体の作成に成功した(Fig. 1 D)。ナノ構造体へのレーザー照射に伴い、水溶液からキラル結晶が現れることが明らかとなった(Fig. 2)。キラル結晶を成長させることで、偏光顕微鏡を用いた回転検光子法によるキラリティ判別が可能であることを確かめた。今後、結晶化機構の解明と左右円偏光を用いた場合のそれぞれの結晶鏡像体過剰率を明らかにする。



**Fig. 1** Fabrication of chiral Si nanostructure. (A) Fabrication process. (B) Scanning electron micrograph of mask layer. (C) Atomic force micrograph of Chiral Si nanostructure fabricated in last year. (D) Chiral Si nanostructure fabricated in this year.

によるキラリティ判別が可能であることを確かめた。今後、結晶化機構の解明と左右円偏光を用いた場合のそれぞれの結晶鏡像体過剰率を明らかにする。



**Fig. 2**  $\text{NaClO}_3$  chiral crystallization induced by laser-irradiation to Si nanostructure. (A) Before nucleation. (B) After nucleation. (C) After crystal growth.

## 4. その他・特記事項(Others)

なし。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

Niinomi *et al.* *Cryst. Growth Des.*, **20**, 5493. (2020)

## 6. 関連特許(Patent)

なし。