

氏 名 橋谷田 俊

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1895 号

学位授与の日付 平成29年3月24日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 ナノ空間のキラル電磁場制御と高感度分子キラリティ検出

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦
教授 岡本 裕巳
教授 齊藤 真司
准教授 藤 貴夫
教授 笹木 敬司 北海道大学

1. 研究の背景・動機

キラリティ (chirality) とは左手と右手のように自身と鏡像体が同一でない性質のことであり、キラルな物質と光 (例えば, DNA は分子構造, 円偏光は電場構造がキラルな螺旋構造) は自然界の至る所に現れる。キラリティは物質の重要な特性であり, 例えば分子構造のキラリティは生体機能の発現に必須である。物質のキラリティの検出・識別には, キラル物質が左・右円偏光に対して異なる光吸収を示すこと (円二色性 (CD)) を利用した分光法がよく用いられる。しかし, 円偏光の螺旋ピッチに比べて物質のキラル構造のサイズが数 100 分の 1 程度と小さいため, 光と物質のキラルな相互作用は弱い。そのため, 従来の CD 分光法はキラリティの検出感度が低く, 十分な感度を得るためには相当量 ($\geq \mu\text{g}$) の物質が必要となる。

ところが最近, 2次元でキラルな卍型金ナノ構造体を用いると, プラズモン共鳴条件下では, タンパク質などの生体分子のキラリティが従来よりも 6桁程度も高感度に検出 ($\leq \text{pg}$) できることが示された [E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 783 (2010)]。この高感度化の鍵を握っているのは, ナノ構造体近傍に発生する強くねじれた局在光電場 (キラルなプラズモン場) である。キラルなプラズモン場は, 自由空間を伝搬する円偏光よりも螺旋ピッチが遥かに短いため, スケールミスマッチが改善され, キラル物質と強く相互作用すると考えられる。さらにプラズモン場が高効率な光化学反応場として機能することを考慮すれば [K. Ueno *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928 (2008)], プラズモン場のキラル光学特性を制御することにより, 高効率にキラル物質を検出・識別・合成できるキラル光化学反応場の創出も期待できる。

これまでプラズモン場のキラル光学特性 (空間構造やねじれの大きさ, 向き) の研究は, 主に電磁気学理論シミュレーションに依存していた。キラルな幾何構造の金属ナノ構造体は, キラルなプラズモン場の有効な発生源として考えられ, 様々な形状のナノ構造について理論解析が進められてきた。この場合, ナノ構造のキラル幾何構造のデザインによりプラズモン場の左右キラリティ (handedness, 掌性) を制御しており, ナノ構造作製後に場の掌性を自在に制御できない。ところが最近, アキラルな (キラリティのない) 長方形金属ナノ構造体においても, 長方形の角周辺で局所的にはキラルなプラズモン場が発生することが理論計算で示された [M. Schäferling *et al.*, *Opt. Express* **20**, 26326 (2012)]。長方形はキラルでないため, 長方形の光励起方法を工夫することにより, 場の掌性を制御できる可能性がある。

2. 研究の目的・方法

出願者は, 【アキラルな金ナノ長方形は, その近傍に発生するプラズモン場のキラル光学特性を制御でき, 所望のキラル選択性を有する光化学場を提供し得る】と考え, 以下に示す3段階の研究課題を実行することでその検証を試みた。

課題(A) 巨視的には CD が完全にゼロになる金ナノ長方形においても局所的には CD (あるいはプラズモン場の掌性) があることを実験的に示す。

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

課題(B) 直線偏光を照射した金ナノ長方形の近傍にキラルな光電場が発生することを実験的に示す。

課題(C) 金ナノ長方形の近傍に発生する光の掌性を制御し、キラル分子を高感度検出する。

出願者は、主に自ら実験装置や測定手法を改良・開発し、場合によっては電磁気学理論計算を併用することにより、上記の課題を解決した。課題(A-B)では、約 100 nm の空間分解能でナノ構造体の局所分光イメージングが実現できる近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いた。課題(A)では、出願者の所属研究室が開発した、SNOM によるナノ CD イメージング装置を用いたが、出願者は装置を改良し信号へのアーティファクト混入を減少させた。課題(B)では、この装置を基礎として出願者が自ら開発したナノ偏光解析イメージング装置を用いた。課題(C)は英国グラスゴー大学との共同研究であるが、出願者は実験に用いた偏光顕微鏡および計測プログラムを改良し、キラル分子を高感度かつ簡便に検出できる計測スキームを独自に開発した。

3. 研究成果

(A) アキラルなナノ物質における強い局所 CD (キラルプラズモン) の発見

まず出願者は、ナノ CD イメージング装置を用いて金ナノ長方形の局所 CD 計測を行った。金ナノ長方形はアキラル物質であるため、市販の CD 分散計を用いた巨視的な測定では CD は観測されない。しかし驚くべきことに、金ナノ長方形の角周辺において局所的には (典型的なキラル分子の 2 桁程度も) 強い CD が実験的に観測された。この結果は、CD を示すのはキラル物質であるという従来の常識に、ナノスケールでは修正が必要であることを実験的に示したものである [S. Hashiyada *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22229 (2014)]。またこの結果は、直線偏光を金ナノ長方形に照射した場合でも、長方形の角周辺ではキラルな光が発生する可能性を示唆する。

(B) 直線偏光照射したアキラル物質の近傍におけるキラル光電場の発生

次に出願者は、ナノ偏光解析イメージング装置を用いて、直線偏光を入射したアキラルな金ナノ構造体 (長方形およびディスク) 周辺の光の偏光状態を可視化した。その結果、入射光とナノ構造体共にキラリティが無いにもかかわらず、局所的にはキラルな円偏光電場が発生することを実験的に実証した。また、ナノディスクに入射する直線偏光の方位角を回転させることにより、キラル光電場の空間分布を制御することにも成功した。実験結果と理論計算結果の比較から、キラル光電場の発生には入射光電場とプラズモン誘起電場の位相関係が重要であることが明らかとなった [S. Hashiyada *et al.*, in preparation]。

(C) アキラル物質の近傍に発生する光電場の掌性制御と高感度キラル分子検出

最後に出願者は、金ナノ長方形の近傍に発生するキラル光電場を用いてキラル分子を高感度検出することを試みた。従来の CD 分光法を行うには、互いに反対の掌性を持つ左・右円偏光が必要である。しかし、長方形はキラルではないため、構造全体としては光の掌性の偏りは無く、このままではキラル分子は検出できない。出願者は、直線偏光に対して長方形を傾けて配置し、系全体 (物質+光) でキラルな配置を形成することを考えた。理論計算により、長方形と直線偏光の傾き角が右向きの場合と左向きの場合で、互いに掌性が逆向きの強くねじれた光電場が発生することを確認した。この方法により、超分子であるウイルスのキラリティの検出を試みたところ、従来の手法よりも約 3 桁程度も高感度に検

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

出することに成功した。アキラルな光とアキラルな金属ナノ構造体から高感度キラル物質検出法を創出した点で、この手法は革新的である[S. Hashiyada *et al.*, in preparation]。

4. まとめ

本研究で出願者は、ナノ空間で光電場がねじれる現象を実験的に可視化し、また光のねじれの制御を通じてキラル分子を高感度に検出することに成功した。この成果は、光の掌性をナノスケールで操作する新しい科学技術（キラル・プラズモニクス）の基礎を確立するものと位置づけられる。

Summary of the results of the doctoral thesis screening

キラリティとは、自身とその鏡像体が同一でなく幾何学的に重ならない状態のこと（より一般的には、回映軸がないこと）をいい、物質科学、化学においては、分子やナノ物質のキラリティとそれらの物質特性の関係性において極めて多くの研究がなされている。分光学的には、キラリティの検出に光学活性、即ち左右円偏光に対する対象物質の吸収強度の差（円二色性、CD）や屈折率の差（円複屈折あるいは旋光性、CB）が用いられる。即ち、キラルな物質ではCDやCBが活性であり、キラルでない（アキラル）物質では不活性であるという選択律が知られている。本出願論文は、貴金属ナノ構造体のキラリティと光学活性に関する新しい視点を提供するものである。

論文は全部で7章から構成され、第1～3章で研究の背景と基礎となる理論的枠組み、実験・解析手法の一般的基礎が説明されている。第4、5章では光の回折限界を超える空間分解能を実現する光学顕微手法である近接場光学顕微鏡を用いた貴金属ナノ構造体の局所光学活性に関する実験結果、第6章ではそれらに基づく応用として、金属ナノ構造を用いた高感度光学活性物質検出法開発について述べられ、第7章で総括が記されている。

第4章ではまず、近接場光学顕微鏡によるCD測定により、2次元アキラルな長方形金ナノ構造試料のナノイメージングを行なっている。長方形はアキラルであり、通常の巨視的CD測定では光学活性は見られない。ところが出願者は本研究において、長方形の四つの頂点付近で局所的に正負のCD信号が強く現れることを見出した。構造体全体では正負のCD信号が等価に分布し、巨視的にCD不活性であることに矛盾しない。この結果は従来の光学活性の選択律が、ナノ領域の局所光学活性では成立せず、部分的に修正を要することを実験的に示したものであり、科学的意義が高い。

第5章で出願者は、自ら近接場CDイメージング装置を拡張し、試料を直線偏光で近接場励起して散乱光の偏光状態（偏光の主軸角及び楕円率）により試料の2次元画像を取得する新しい近接場イメージング法を開発し、アキラルな金ナノ構造に適用して局所光学活性の特徴を検討した。その結果、アキラルな金ナノ構造にアキラルな光である直線偏光を照射した場合でも、局所的にキラルな光である円偏光成分が散乱されることを実験的に見出した。またその結果が光で誘起される振動双極子と入射光の位相関係によって定性的に説明されることを示した。

第6章では、第4、5章の知見に基づき、最近報告されたプラズモンによる高感度キラル物質検出法に新しいスキームを加える実験手法開発を行っている。数年前に、2次元キラル金属ナノ構造を用いて、非常に高感度にキラル物質を検出する方法（プラズモンポラリメトリー）が報告されたが、そこでは互いに鏡像関係にある2つのキラル金属ナノ構造が必要であった。出願者は、アキラルな構造体でもキラルな光電場が発生可能であるという前章の結果を元に、アキラルなナノ長方形配列構造に直線偏光の組合せでキラル物質を検出する可能性を検討し、実際に微量（サブngレベルと推測される）の超分子（ウイルス）の光学活性信号がこの方式で検出可能なことを示した。

以上のように、出願者は本論文において、ナノスケールの局所的な光学活性では、従来

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

の巨視的な光学活性の常識に反して、アキラルな構造が光学活性を示すことを実験的に示し、その起源を明らかにして系のキラリティを制御する方法を見出し、微量キラル物質の新たな検出法の開発を行ったもので、その学術的意義は十分高い。従って、博士（理学）を授与するのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。