

研究成果報告書

研究テーマ (和文) AB		キラルナノフォトニクスに立脚したキラル核形成制御と電磁場パリティの開拓			
研究テーマ (欧文) AZ		Control of Chiral Nucleation and Exploitation of Electromagnetic Parity Based on Chiral Nanophotonics			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓)ニイノミ	名)ヒロマサ	研究期間 B	2018 ~ 2021 年
	漢字 CB	新家	寛正	報告年度 YR	2021 年
	ローマ字 CZ	Niinomi	Hiromasa	研究機関名	東北大学多元物質科学研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		東北大多元物質科学研究所・助教			
<p>概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究では、電磁場の「キラリティ」に関する新しい保存量である Optical Chirality(OC)の増強された、円偏光よりもキラル物質と強く左右非対称に相互作用する光場を表面プラズモン近接場の駆使により高度に設計し、その場の中でキラル結晶核形成を誘起することで水溶液からのキラル結晶化の掌性を制御し、OC の果たす役割を検証することを目的としている。本研究により、三角形金プラズモンナノ粒子を、三回回転対称性を持つように 3 つガラス基板上で互いに近接させたナノ構造体への円偏光照射により誘起される水溶液からの塩素酸ナトリウム (NaClO₃) キラル結晶化において、その核形成頻度に結晶鏡像体過剰率にして 50%を超える巨大なキラリティの偏りが見られることが国際共同研究を通じて明らかとなった。円偏光を不斉源とした液相中での絶対不斉合成において一般的に観測される鏡像異性体過剰率は 0.5-2%程であることを鑑みると、今回得られた結晶鏡像異性過剰率は極めて大きい。また、時間領域差分法に基づいた電磁場解析により、ナノ構造体中心部の表面プラズモン近接場において、入射円偏光と比較して 30-40 倍の OC 増強が局所的にみられることが明らかとなった。OC に空間的な勾配があると、その光場に曝されたキラル微粒子には鏡像体選択的な光学力が働くことが先行研究において理論的に指摘されている。今回の電磁場解析により得られた OC の値を用いて、水溶液中に存在する核形成前の半径 20nm 程度の NaClO₃ キラル結晶クラスター働く鏡像体選択的な光学力の大きさを見積もったところ数十 fN に及ぶことが明らかとなった。この大きさは、レーザー集光により生じる光学力により水溶液中の分子を光学捕捉し不飽和水溶液から結晶核形成を強制的に誘起する“レーザー光学捕捉誘起結晶化”における光学力の大きさと比較可能な大きさである。このことから、OC の空間勾配に起因する鏡像体選択的な光学力がキラル核形成に鏡像体選択的な影響を及ぼしている可能性が示唆された。</p>					
キーワード FA	キラル核形成	Optical Chirality	表面プラズモン共鳴	光学力	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Chiral Optical Force Generated by a Superchiral Near-Field of a Plasmonic Triangle Trimer as Origin of Giant Bias in Chiral Nucleation: a simulation study							
	著者名 ^{GA}	Niinomi et al.	雑誌名 ^{GC}	The Journal of Physical Chemistry C					
	ページ ^{GF}	6209~6221	発行年 ^{GE}	2	0	2	1	巻号 ^{GD}	125
雑誌	論文標題 ^{GB}	Plasmonic Manipulation-Controlled Chiral Crystallization of Sodium Chlorate							
	著者名 ^{GA}	A. C. Cheng, H. Niinomi et al.	雑誌名 ^{GC}	The Journal of Physical Chemistry Letters					
	ページ ^{GF}	4422~4426	発行年 ^{GE}	2	0	2	0	巻号 ^{GD}	11
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}		発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

The purpose of this study is to control handedness of chiral crystal resulting from chiral crystallization by inducing chiral nucleation under well-designed chiral plasmonic near-field with enhanced “optical chirality (OC)”, which is a newly-discovered conserved quantity of electromagnetic field indicating the magnitude of chirality, and to explore the role of OC on light-matter interaction. This study showed that chiral bias beyond 50% of crystal enantiomeric excess was detected in the NaClO₃ chiral nucleation induced by irradiating circularly polarized near-infrared laser to a nanostructure consisting of three triangle Au nanoparticles closely arranged with each other so as to possess three-fold rotational symmetry on a cover glass. Taking the fact that typical enantiomeric excess ranges from 0.5 to 2% into consideration, the obtained crystal enantiomeric excess is extremely large. The numerical analysis of electromagnetic field based on finite-difference time-domain (FDTD) method showed that 30-40 fold enhancement of OC compared to circularly polarized light can be observed in the plasmonic near-field generated in the nano-gap at the center of the above mentioned Au triangle trimer nanostructure. It has been reported in previous studies that spatial gradient of OC imposes enantioselective “chiral” gradient force on a chiral particles exposed to a near-field with enhanced OC. Our numerical analysis revealed that the magnitude of the chiral gradient force exerted on NaClO₃ chiral pre-nucleation clusters with 20 nm of radius attained to a few tens of fN. This magnitude is comparable with that of the achiral optical force in “laser trapping-induced crystallization”, where crystal nucleation is mandatorily induced by trapping crystalline clusters with laser tweezers even from an unsaturated solution. This suggests that the chiral optical force originating from the plasmonic near-field with enhanced OC enantioselectively influenced on kinetics of chiral nucleation.