

第28回青葉工学研究奨励賞



キラリティ増強近接場によるキラル結晶化制御

東北大学
多元物質科学研究所
助教 新家 寛 正

キラリティは広義には鏡像対称性の欠如であり、巻貝や回旋植物の螺旋構造、鉱物の結晶構造やアミノ酸の分子構造など自然界の物質において様々な階層に見られる普遍的な性質である。物質のみではなく、光もキラリティを示し得る。円偏光は、電場ベクトルの螺旋構造に起因するキラリティを示し、キラルな物質と左右非対称に相互作用する。古くから、円偏光を不斉源とすることで、キラリティのない出発物質からキラルな生成物を得る光化学反応において鏡像異性体を制御しようとする試みが行われてきた。しかし、円偏光の螺旋と分子との大きなスケール差のためキラルな光―物質相互作用は一般的に小さく、その結果得られる鏡像異性体過剰率（キラリティの偏り）は一般的に0.5–2%程度と非常に小さいことが知られている。光による物質キラリティの完全制御は光化学における1つの終着点であるものの、キラルな光―物質相互作用の矮小さが大きな障害となっている。

近年、金属ナノ粒子への光照射によって励振される自由電子の集団振動である表面プラズモン共鳴によって発生する近接場で、“光のキラリティ”が円偏光よりも増強することが明らかとなった。そのため、円偏光に代わる不斉源としてキラリティ増強近接場を用いようとする機運が世界的に高まっている。しかし、近接場はナノ空間に局在化した光場であり、その中で生成する物質の量は極めて小さいため、生成物の鏡像異性体過剰率の評価は容易ではない。そこで、著者らは、キラリティのない分子がキラルな結晶へと自己組織化するキラル結晶化に着目した。結晶化は、水溶液中で生成と消滅を繰り返す結晶クラスターがある臨界サイズを超えると安定化し観測可能な大きさへと急速に成長する過程である（図1上）。そのため、近接場中で生成したキラル物質を評価可能な量まで即座に増幅する現象としてキラル結晶化を解釈することができる。

著者らは、キラル結晶化する塩素酸ナトリウム（ NaClO_3 ）の水溶液と空気との界面で銀ナノ粒子凝集体を可視円偏光レーザー光ピンセットにより光学捕捉することで、表面プラズモン共鳴を励振した粒子を核形成サイトとしてキラル結晶化を誘起すると、両鏡像体の核形成頻度に結晶鏡像体過剰率にして約25%に及ぶ大きなキラリティの偏りが見られることを世界に先駆けて明らかにした（図1中）[1]。一方、凝集体の形状は特定困難であり、光のキラリティを定量的に解析することはできない。そこで、著者らは微細加工技術により形状が明確に定められた金属ナノ構造体を

用いた近接場中での結晶化制御を試みた。その結果、円型金ナノ構造配列体を用い、近接場励振に伴うナノ集光により結晶クラスターを光学捕捉（プラズモン近接場光学捕捉）することで有機分子の結晶化を可逆的に制御することに成功した[2]。この手法を、

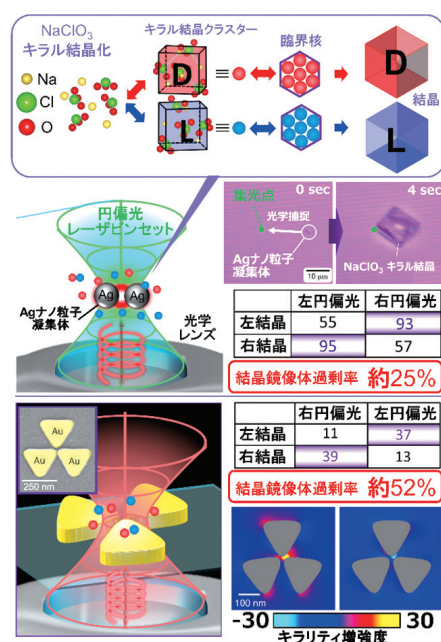


図1 本研究の概要

用いて NaClO_3 キラル結晶化へ適用したところ、約52%に及ぶ結晶鏡像体過剰率が得られることを共同研究により明らかにした[3]。更に、近接場の数値解析により構造体中心部のナノ間隙において入射円偏光の30倍に及ぶ大きなキラリティの増強が見られることを明らかにした（図1下）。光のキラリティの空間勾配の発生に伴いキラル結晶クラスターに働く鏡像体選択的光学力を定量的に評価し、この光学力を起源とした結晶核へのクラスターの入射頻度などの速度論的因子における両鏡像体間の差が、大きな結晶鏡像異性体過剰の起源である可能性を示した[4]。

本研究は、光化学だけでなく電磁気学・地球科学・創薬・スピントロニクスなどの分野に貢献することが今後期待できる。最後に、栄誉ある賞を頂戴するにあたりご支援頂いた多くの方々に厚く御礼を申し上げます。

- [1] H. Niinomi *et al.*, *CrystEngComm* 18, 2016, 7441.
- [2] H. Niinomi *et al.*, *Cryst. Growth Des.* 19(2), 2019, 529.
- [3] A. C. Cheng *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 11(11), 2020, 4422.
- [4] H. Niinomi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 125(11), 2021, 6209.