

2 次元不斉ナノ構造形成に伴う光学活性獲得のナノスケール観察

Nanoscopic Observation of Growing Optical Activity on 2D Chiral Nanostructure Formation

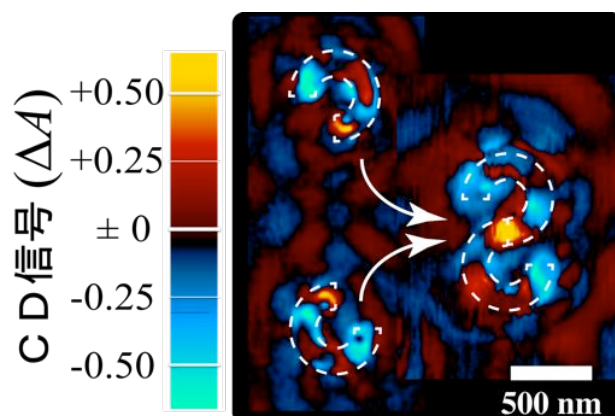
分子研¹, 総研大² ○成島 哲也^{1,2}, 橋谷田 俊^{1,2}, 岡本 裕巳^{1,2}Institute for Molecular Science¹, The Graduate Univ. for Advanced Studies²,○Tetsuya Narushima^{1,2}, Shun Hashiyada^{1,2}, Hiromi Okamoto^{1,2}

E-mail: naru@ims.ac.jp

キラル（不斉）分子は、複数の原子もしくは官能基により構成され、分子全体として鏡像対称性を有しないキラルな構造配置をとることにより、旋光性や円二色性（CD）といった光学活性を獲得している。一方近年、このようなキラルな分子によらない、ナノ構造体のキラリティによる光学活性が報告されている[1]。通常、これらのナノ構造体は、もともとキラルでない（アキラルな）原子・分子により構成されるため、構成要素自体には光学活性の起源となり得るキラルな因子は存在しない。即ち、この場合の光学活性は、ナノ構造全体がキラルな形状を有することによって、新たに獲得されたものであると解釈される。ではこのナノ構造体のキラルな形状を光はどのように認識し光学活性を示すのだろうか。これを解明するには、各部における局所光学活性をもたらす物理過程を解明し、また構造内でのサイト間の相互作用がそれに及ぼす影響を明らかにする必要がある。そのために、我々は近接場光学顕微鏡による局所CDナノイメージング手法を開発した[2]。この手法により、キラルなナノ構造体の内部に局在する強い光学活性の存在[2]、およびそれと構造全体で発現する巨視的な光学活性との関連[3]を明らかにした。この手法の特徴を活かせば、アキラルな部分構造の集合によるキラルなナノ構造体の形成に伴い、光学活性が獲得される過程の追跡が行え、その機構解明を可能とする。

本報告では、ナノ構造体がキラリティを持つに伴って光学活性を獲得する過程についての情報を得る一つの方法として、アキラルな構造の会合と局所光学活性の相関を研究する。キラル分子が複数のアキラルな原子・官能基の会合によりキラリティを獲得するように、二つのアキラルなC型ナノ構造体を会合させることにより、2次元平面内でキラルなS型ナノ構造体を形成させる

（右図）。開発した局所CDイメージング手法を用い、このキラリティを獲得する会合過程に伴い変化する局所CD信号を観察した。これにより、個々では巨視的な光学活性を発現しないアキラルなナノ構造体が、接近し会合することに伴い、光学活性を発現する過程の可視化に成功した。接近した二つのC型構造は、物理的に接続していなくても光学活性を発現していた。

[1] M. Kuwata-Gonokami *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 227401 (2005).[2] T. Narushima, & H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013).[3] T. Narushima, & H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013).