プラズモントラッピングによるキラル結晶化とキラリティーの制御

Control of Chiral Crystallization and Crystal Chirality by Plasmonic Optical Trapping

国立交通大応化 [1]，奈良先端大物質 [2]　○杉山 輝樹 [1,2]

National Chiao Tung Univ. [1], NAIST [2], ◦Teruki Sugiyama[1,2]

E-mail: sugiyama@g2.nctu.edu.tw, sugiyama@ms.naist.jp

＜序論＞金属ナノ構造体と光との相互作用により生成する局在表面プラズモンには，光の回折限界を超えるナノメートルスケールの領域に光子を強く閉じ込める能力がある．特にギャップモード局在表面プラズモンはホットスポットと呼ばれる数ナノメートル程度の極めて高強度の局在場を作る．光子をナノ空間に閉じ込めることにより，分子クラスターの波動関数と光の波長との空間的ミスマッチングは解消され，光子はクラスターとより強く相互作用するようになる．このプラズモンによる光圧（プラズモントラッピング）を用いると，溶液中のクラスターは金属表面またはホットスポットに捕捉され，局所的な濃度上昇により最終的に結晶化が誘起される．本発表では，このプラズモントラッピングによる塩素酸ナトリウムのキラル結晶化と，円偏光照射による結晶のキラリティー制御について報告する．

＜実験＞試料には塩素酸ナトリウムの飽和水溶液を用いた．各種金属ナノ構造体がデザインされたカバーガラスとシリコンゴムからなるチャンバーにサンプル溶液を滴下した．光源として近赤外連続発振レーザー（λ = 1064 or 785 nm）を使用し，60 倍対物レンズ（NA = 0.90）を用いて溶液中の金属ナノ構造体に集光照射した．レーザー照射前後の結晶挙動は透過像およびクロスニコル像にて確認した．

＜結果・考察＞ 光強度 0.1-1.0 M/cm^2 のレーザーを溶液中の金属ナノ構造体に照射すると，集光点から数秒程度で単一の結晶が析出した．析出した結晶はクロスニコル条件下で強い複屈折性を示したため，塩素酸ナトリウム結晶のアキラルな準安定相であると帰属される．この時点でレーザー照射を停止すると，アキラル結晶は直ちに溶解する．一方，結晶が析出した後も続けてレーザーを照射すると, 数秒—1 分程度で複屈折性を示さないキラル結晶への相転移が観察された．結晶は相転移すると同時に速い速度で成長し始め，結晶の外形はやがて立方体へと変化した．塩素酸ナトリウムのアキラル結晶は立方晶系に属するため複屈折性を示さず，よって顕微鏡下で結晶のキラリティー(D，L 体)を判別することが可能である．上記の実験を複数回繰り返し行い，D, L 体のそれぞれの析出回数により鏡像体過剰率を算出した．その結果，金属ナノ構造の種類によっては 50 %を超える非常に高い鏡像体過剰率を示すことが分かった．一般的な円偏光を光源とした光不斉反応における鏡像体過剰率が 0.2-2%程度であることから，本実験で得られた値が極めて高いことが分かる．発表では，プラズモントラッピングによる結晶化及び高い鏡像体過剰率達成のメカニズムについて議論すると共に，本手法のこれからの展開についても概説する．

© 2019年 応用物理学会