キラル光学効果（光学活性）の常識と常識はずれ

初心者による，初心者のための

Conventional and Unconventional View of Chiro-Optical Effects (Optical Activity)

– for beginners, by a beginner

岡本 裕巳

Hiromi Okamoto

It is commonly accepted that the theory mentioned in the following for chiral materials hold usually: chiral materials are optically active, and optical activity appears only when the material is chiral. However, is this always true? We discuss here whether (and how) this theory holds for molecules and nanomaterials. We describe macroscopic chiro-optical effects of ideal and pseudo two-dimensional materials, and nanoscopic version (local chiro-optical effects) of them, where we will find that the commonly accepted theory mentioned above sometimes breaks down. We also briefly discuss some unique chiral features of plasmonic materials relevant to the local chiro-optical effects.

Keywords: Chirality, Chiro-optical effects, Circular dichroism, Microscopy, Nano-optics

はじめに

今これを読んでおられる皆さんのほとんど全ては、「キラル」や「光学活性」という語をご存知のことと思う。またそれらの内容についても十分理解されている方が大半だろう。分光学，物理化学では常識となっているよく知られた選択則があり，それによって広い分野で「光学活性」は分子やその集合体，高分子などの高次構造が「キラル」であるかどうかを調べるために用いられている。教科書で学ぶ選択則は，以下のようなものだろう。キラルな物質は光学活性を示し，キラルでない（アキラルな）物質は示さない。逆に，光学活性を示す物質はキラルで，光学活性を示さない物質はアキラルである。単純かつ強力で，利用価値の高い法則で，広く用いられるのも頷ける。しかし，ちょっと立ち止まって，常識だけをわかって受け入れておけばよいのか，考えてみることも役に立つことがある。発想を転換して，常識とされていることを疑ってみることで，また常識を外れたところを追究することで，新しい世界が拓けてくることがある。科学の大きな発見は，そのような発想の転換から生まれてくることが，しばしばあるように思う。上述の「キラル」と「光学活性」の関係で言うと，(A) キラルな物質は必ず光学活性を示すか？と，その論理的な裏に相当する，(B) アキラルな物質は決して光学活性を示さないか？を考えてみてはどうだろうか。(C) 光学活性を示す物質は必ずキラルか？と，(D) 光学活性を示さない物質

は必ずアキラルか？は，それぞれ (B) と (A) の論理的な対偶になる。) 本稿ではこれを含む物質のキラリティと光学活性について知られる常識について，考えてみたい。「常識」を外れたところを紹介するのが主な目的で，厳密な議論は目指していないことはご了承ください。

キラリティ，エナンチオマー，キラル光学効果

まずキラリティの定義を復習・確認しておこう。ある物質構造について，その鏡像と自身が重ならないとき，その構造はキラルであるという。キラルでない（すなわち，鏡像と自身が同一で重なる場合）ことをアキラルであるという。群論の議論では，回映軸を持たないものがキラルである，ということになる¹。互いに鏡像関係にある構造をエナンチオマー（対掌体）という。キラルな化合物で言う D 体と L 体，あるいは R 体と S 体は，互いにエナンチオマーの関係にある (Figure 1A)。光（電磁波）についてもキラリティを考えることができる。円偏光はキラルな光の代表である。円偏光の電場の空間構造には左巻き螺旋と右巻き螺旋の2つが考えられ，それらの構造は鏡像関係にあり，重ならない (Figure 1B)。直線偏光では，鏡像関係にある電場構造は完全に同一で重なるため，キラルではない。

キラルな物質構造（例えば乳酸分子）とキラルな光である円偏光の組み合わせを考えよう。L-乳酸と左円偏光の組み合わせと，D-乳酸と右円偏光の組み合わせは，互いに鏡

Figure 1. Chiral matters and fields. (A) Representative chiral molecules (L- and D-lactic acid). (B) Right- and left-circularly polarized light. (C) Combinations of a chiral molecule and circularly polarized light.

像関係にあり、左右が反転している以外の点では、物理的に等価になる。一方、L-乳酸と左円偏光の組み合わせと、L-乳酸と右円偏光の組み合わせは、鏡像関係になく、物理的に非等価で (Figure 1C)、特性が異なる。例えば L-乳酸に対する左円偏光の吸収係数と右円偏光の吸収係数が異なる。これが円偏光二色性 (CD) である¹⁻⁴。同様に、左円偏光と右円偏光で屈折率も異なる。これは、直線偏光の偏光方向が媒体を通ると回転する旋光性 (OR) の起源となる (左円偏光と右円偏光の等強度の重ね合わせが直線偏光であることと、屈折率の逆数が光の位相速度に比例することを考えると理解できる)¹。狭い意味で「光学活性」という場合には、この旋光性のことを指す。これらの他にも、キラルな物質は左円偏光と右円偏光に対する特性が一般には異なり、それらを総称してキラル光学効果という。広い意味での「光学活性」は、キラル光学効果のことを指す。キラル光学効果は、物質系がキラルな場合にのみ現れるため、系の中のキラル物質の検出や、エナンチオマーの同定に用いられる。エナンチオマーの関係にある物質同士は、互いに逆符号のキラル光学効果の信号を示す。

キラル光学効果の起源についても少し考察を加えよう。分子理論では、キラル光学効果は、電気遷移モーメント $\langle n | \mu_{el} | m \rangle$ と磁気遷移モーメント $\langle m | \mu_{mag} | n \rangle$ の内積に比例することが知られている³⁻⁶。つまり、 $\mu_{el} \cdot \mu_{mag} \neq 0$ でないとキラル光学効果は現れない。これはどのようなときに成立す

Figure 2. A metallic coil with applied electromagnetic fields and induced electric and magnetic dipoles.

るか？等方的な媒質中では電場 E と磁場 H は直交していて、また電気双極子 μ_{el} と磁気双極子 μ_{mag} はそれぞれ E と H に比例するので、一見 $\mu_{el} \cdot \mu_{mag} = 0$ となりそうだ。さてここで、キラルな構造の典型、金属でできたコイルに電磁場を照射する場合を考えてみよう (Figure 2)。コイルの軸方向に平行な電場が照射されると、軸方向に電流が流れて電気分極が生じる。コイル上に電流が流れると磁気分極が生じ、その方向は軸方向に平行となる。つまりこの場合、電気双極子と磁気双極子が平行となり、 $\mu_{el} \cdot \mu_{mag} \neq 0$ となることが定性的に理解される。軸方向に平行な磁場が照射される場合も同様だ。

視点を変えて、現象論的に分極と電場・磁場の関係を考えてみよう。誘電体など通常の物質系では、電場 E と電気分極 P の間には、現象論的に線形の関係があるとするのが常識となっているだろう。

$$P = \epsilon E$$

このように E と P の関係を表した式を構成方程式という。非線形光学では、 E の 2 次以上の項が重要になるが、今それは考えない。では前述の金属コイルの場合はどうなるだろう？コイルの軸方向に光の磁場を照射する場合、磁場のインダクタンス L によってコイルに電流 I が誘起される。

$$dB/dt = L dI/dt$$

ここでは軸方向成分のみを考えている。磁場を振幅 B_0 、角振動数 ω の単振動とすると、 $I = (B_0/L) \exp(i\omega t)$ となり、電気分極は電流の積分に比例するので、

$$P = -iB/(L\omega),$$

つまり、 P が磁場に比例する。電気分極は電場にのみ比例するとは限らず、磁場に比例することもあるということだ。今度は、コイルに円偏光の電磁場を照射する場合を考える

Figure 3. The relation between the direction of the incident electric field and that of the electric polarization induced on a chiral material by the magnetic field, for left- and right-circularly polarized light.

(多数のコイルがランダムに配向していて、系は等方的だと仮定しよう)。コイルは軸方向に十分長く、軸に直交する方向の電磁場成分の寄与は無視できるとして考えると、 P は電場の軸方向成分に比例する成分と、上述のような磁場の軸方向成分（電場とは時間的に位相がずれている）に比例する成分の寄与があると考えられる。従って、一般には構成方程式は、

$$P = \epsilon E - iGB$$

の形で記述される^{7,8}。 G は電場-磁場交差項の比例係数を表す。

では次に、電気分極がこのような構成方程式で書かれる場合に、左円偏光と右円偏光が照射されたときにどう応答が異なるかを考えてみよう。光の進行方向の前から後ろを見返したときに、電場と磁場が左回りに回転する円偏光を左円偏光、右回りに回転する円偏光を右円偏光と定義する（逆の定義が採られていることもあるので注意が必要）。真空中では磁場の方向は電場の方向から反時計回りに 90° 回転した方向を向いている。従って、左円偏光では磁場は電場よりも 90° 位相が速く回転し、右円偏光では逆に 90° 位相が遅れて回転する（Figure 3）。ここで上述の構成方程式に従う物質系を考えよう（とりあえず ϵ や G は正の実数だとして議論するが、本質は一般の複素数でも同じ）。普通は第2項は第1項よりもずっと小さく、主として電気分極に効くのは電場に比例する第1項だと考えてよいだろう。さて第2項だが、係数に i がかかっていることから、振動の位相が B よりも 90° 先行して回転することになる。そうすると、左円偏光に対する第2項は、第1項の電場に比例する分極と逆方向を向くものに対して、右円偏光に対する第2項は、第1項と同じ方向となる。つまり、第2項 iGB の分極に対する寄与は、左右円偏光で逆であることが理解される（Figure 3）。つまり全分極は左右円偏光で異なり、それがキラル光学効果が生じる理由だと解釈できる。電気分極に関する構成方程式の中の磁場に比例する項が、キラル光学効果の起源だということがわかる。

Figure 4. Chirality scale mismatch between a chiral molecule and circularly polarized light.

物質のキラリティとキラル光学効果の常識

キラリティとキラル光学効果に関する基盤が以上で記述できたと思うので、ここでキラル光学効果に関する常識と考えられていることをまとめておこう。

- ・キラルであるというのは、3次元空間で鏡像体が自身と重ならない構造であることをいう。
- この定義は前節の最初に述べた。暗黙に3次元を想定していた。2次元的な平面図形で、その面に垂直な面について鏡映したとする。その図形は面を裏返せば必ず元の図形と同じになり、重なる。なので、2次元的な図形はキラルではないと考えるのが「普通」だろう。
- ・キラルな構造の物質系はキラル光学効果を示す。
- ・キラル光学効果を示す物質系はキラルな構造を持つ。
- これら2つは、冒頭にも述べたように、とりあえずよく知られたキラル光学効果における常識的な選択則である。
- ・キラル光学効果は、通常非常に弱い。

キラルな分子物質のCDスペクトルは広く用いられているが、CDの信号は弱くて検出が簡単ではないことが知られている。通常、光の吸収強度の1%以下の大きさの信号しか得られない。この原因の一つとして、分子の大きさに比べて光の波長が非常に大きいことがあると考えられている。円偏光のキラリティの空間スケール、つまり電場の螺旋構造のピッチは光の波長で決まるが、分子はそれに比べて遥かに小さい。分子にとっては円偏光の電場は空間的にほとんど一定に見えることになる（Figure 4）。そのため分子は円偏光のキラルな特性を感じるができず、キラル光学効果は小さいと解釈する。

2次元物のキラリティ、常識はずれ Part I

さて、キラル光学効果に関する基本的な「常識」につい

Figure 5. Two-dimensional chiral structures: mirror images and back sides. Red arrows represent the directions of the light incidence.

での準備ができたので、これらについてどの程度信じてよいのか、考察していこう。まず、2次元的な物質系のキラル光学効果を考える。我々の現実空間は3次元で、厳密に言えば、厚さが無限小の2次元の物質というのではない（すべての原子が同一平面上にある分子は、ほぼ厳密に2次元と言えるだろう）。しかし2次元的な特徴を持つ構造を、以下のように定義して、そのキラル光学効果を考えるとしよう。ここでは、平面図形に厚みをもたせた構造、言い換えると平面図形を面に垂直な方向に移動させたときに作る体積を、2次元的な構造ということにする。このような構造には、3次元的に見ると、必ずその面に平行な対称面がある。2次元物をその面内で鏡映すると、その鏡像体は裏返せば元の図形と同一となり、完全に重なる（Figure 5）。従って、2次元物は全て、3次元的にはキラルではない。しかし面内で鏡映した鏡像体が、面内でのみ移動や回転が可能で、面を離れる（面外に動かす）ことができない場合には、元の図形と重ならないことはある。卍やSのような形がその例になる。このような構造は、2次元的にキラル、ということにする。

では光学測定を意識して、2次元的な物体に面に鉛直な方向から光を入射する場合を考えよう。光も系の一部だとすると、光の方向も含めて対称性を考えるのが妥当だろう。そうすると、2次元的にキラルな物体については、面内で鏡映した系と、裏返しに見た系を比べると、重ね合わせることができない（Figure 5）。2次元キラル物体に面直方向から光が入射する系は3次元キラルな系ということになる。そうすると、2次元キラル物体とその鏡像の光学応答を測定する系は重ならず、同一ではないので、キラル光学効果が現れ、鏡像体でその信号が反転しそうだ。裏から入射した場合も鏡像体になるので、信号は反転すると予想できる。

実際にS字型2次元キラル構造の金ナノ構造をガラス基板上に作成してCDスペクトルを測定すると、その予想通りになった（Figure 6A）⁹。鏡像体を作成すればCD信号は反転するし、同じ試料を裏から光を入射して測定しても反

Figure 6. Scanning electron micrographs and circular dichroism (CD) spectra of two-dimensional arrays of S-shaped (A) and pinwheel-shaped (B) gold nanostructures. The arrows indicate the directions of the incident light for the CD measurements, with the numbers corresponding to those of the spectra. The unit cell size of the sample is $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ for both cases. (By the courtesy of Dr. Tetsuya Narushima)

転する（ここでは測定の都合上、信号強度は一定になっていない）。つまり、実は3次元的にはアキラルな2次元キラル構造物でも、キラル光学効果が現れる^{10,11}。これは従来の3次元構造物のキラル光学効果の常識からは少々はずれるが、裏返せば重ならない鏡像体になるから、直感的に納得はできる。ちなみに、2次元面内でアキラルな構造（例えばロッド）では、CD信号は当然現れない。

S字は2回回転対称だが、4回回転対称の卍型や風車型構造ではどうだろうか。実際に風車型構造のCDスペクトルを測定したところ、鏡像体のCD信号は元の構造のCDから反転することがわかった。しかし、試料の裏側から入射してCDを測定すると、表から入射した場合のCDと同じ符号の信号が現れることが判明した（Figure 6B）⁹。S字構造とは全く異なる挙動で、裏から見れば鏡像体であるにも関わらず、CD信号は元の構造と同じということになる。別な言い方をすると、同じ形の2次元キラル構造なのに、基板の手前にあるか、基板の向こうにあるかで、CD信号が逆転していることになる。3次元キラル分子などでは試料セルの左から入射しても右から入射してもCD信号は同符号で、風車型構造で見られた結果はそれと同様の挙動と言えよう。回転対称性がすこし上がっただけで、挙動が全く異なるわけで、直感的に理解困難だ。

常識が崩れ始めた。ここで現れた常識はずれを少しまとめよう。

- 2次元系の構造物でもキラル光学効果が現れる。
- S字型構造（2回回転対称）では、裏面から光を入射すると、キラル光学効果が反転する。

- ・風車型構造（4 回回転対称）では、裏面から光を入射しても、キラル光学効果が反転しない。3 次元キラル構造物と同様の振る舞いを示す。

常識はずれ Part II

この理解困難な挙動を説明するには、実は少し詳細に立ち入った理論が必要になる。それはこの記事の主旨ではないので、ここに興味がある向きは文献^{12,13}を参照していただくとして、ここではその結果を紹介して、上に書いた事実を説明することにする。

系の光電場に対する応答を 2×2 の Jones 行列^{14,15} というもので表し、Maxwell の方程式から導かれる Lorentz 相反性^{12,16} という定理を用いると、Jones 行列の成分間の関係が導かれる。それに基づいて n 回回転対称の 2 次元系の CD を理論的に調べると、 $n = 1, 2$ の場合と、 $n \geq 3$ の場合で、CD の現れ方が全く異なることが理解される。 $n = 1, 2$ の場合は、CD 信号が現れ、裏面から入射したとき、CD 信号が反転する。一方 2 次元構造で $n \geq 3$ の場合は、CD 信号は現れない。2 回回転対称の S 字型構造の実験結果は、この理論的な予測に整合している。一方風車型構造の結果は、全く理論の予想と整合しない。そもそも CD が出ないはずだ。このことから実験事実を解釈できるとすると、風車型構造を 2 次元の 4 回回転対称構造と見なすことができなくなっていることが考えられる。基板の影響や加工精度の問題で 2 次元系ではなく 3 次元系になっている、あるいは、2 次元系は保たれていても加工精度の問題で 4 回回転対称性が崩れていることが原因として考えられる。理論的には、2 次元系が保たれていれば裏側からの入射で CD 信号は反転するはずだが、実験事実には CD 信号が反転していないことから、系が 3 次元系になっていると考えられる。また、詳細を割愛するが、基板の影響を無視できる実験配置で実測しても、裏側入射で CD 信号は反転しなかったのが、加工精度の問題で試料の形状が 3 次元系になっていることが、主要原因と考えている。

これに対応する電磁気学シミュレーションの結果が報告されている¹⁷。光の偏光状態と光学系の偏光応答はそれぞれ 4 元の Stokes ベクトル^{14,15,18} と 4×4 の Mueller 行列^{15,18} というもので表すことができる。この詳細も成書に譲る¹⁵ が、系の Mueller 行列を M 、入射光と出射光の Stokes ベクトルをそれぞれ S_{in} 、 S_{out} とすると、下記のような関係が成立する。

$$S_{\text{out}} = M S_{\text{in}}$$

ここでは円偏光が関係する成分のみを考えよう。円偏光が関係するのは Stokes ベクトル S の第 1 成分 S_0 と第 4 成分 S_3 で、それぞれ光の総強度と、成分として含まれる左右円偏光の強度差を表す（右円偏光は $(S_0, S_1) = I_0(1, 1)$ 、左円偏光は $I_0(1, -1)$ の形で表される）。対応する Mueller 行列は M_{00} 、

M_{03} 、 M_{30} 、 M_{33} の 4 つの要素からなる 2×2 行列 M を考える。

M がわかれば、光学系を通った後の光の強度と円偏光状態がわかることになる。Figure 7 は Γ 型金属ナノ構造について、 M の波長依存性（即ちスペクトル）が計算された結果を示している（ $M_{00} = 1$ に規格化されている）。一番上は理想的な 2 次元系の Γ 型の計算例で、以下順に、 Γ の腕を一つ細くして 2 次元系を保ちながら面内の対称性を無くしたもの、正確な 4 回回転対称を保ちながら基板を付けて 3 次元系としたもの、正確な 4 回回転対称を保ちながら片方の面に丸みをつけて 3 次元系としたもの、を示す。この結果からも、理想的な 4 回対称の 2 次元系では $S_{\text{out}} = S_{\text{in}}$ となり、左右円偏光に対する応答が同等ということで、CD は現れないことが理解される。正確な 4 回対称で 3 次元系となったものでは、 $M_{03} = M_{30}$ となっており、右円偏光の入射 $S_{\text{in}} = I_0(1, 1)$ に対しては $S_{\text{out}} = I_0(1 + M_{03})(1, 1)$ に、左円偏光の入射 $S_{\text{in}} = I_0(1, -1)$ に対しては $S_{\text{out}} = I_0(1 - M_{03})(1, -1)$ と

(a) Ideal Gammadion

(b) Planar dissymmetry

(c) Adhesion layer

(d) Rounded edges

Figure 7. Wavelength-dependent Mueller-matrix elements relevant to the chiro-optical responses for ideal and pseudo two-dimensional metal nanostructures with chiral gammadion shapes¹⁷. © The Optical Society

なる。左右円偏光いずれを入射しても円偏光のまま出射するが、その強度が左右円偏光で異なる、つまり CD を示すことが理解される。一方対称性の低い 2 次元系では、 $M_{03} \approx -M_{30}$, $M_{33} \approx 1$ となっている。この場合、 $S_{in} = (1, \pm 1)$ としても、 S_{out} は $(1, \pm 1)$ の形にならない。具体的には、 $K = (1 - M_{03}) / (1 + M_{03})$ として、 $S_{in} = (1, 1)$ に対しては $S_{out} = I_0 (1 + M_{03})(1, K)$, $S_{in} = (1, -1)$ に対しては $S_{out} = I_0 (1 - M_{03})(1, -K^{-1})$ となる。これは、円偏光を入射したときに射出する光の強度が入射光の掌性（左右）によって異なる、従って CD 信号を示すと解釈できる。また射出光は $S_{out} \neq (1, \pm 1)$ なので、一般に円偏光ではなくなる、つまり楕円偏光になることがわかる。

こうして 2 次元「的」な金属ナノ構造に関するキラル光学効果の実験事実に関して、一通り整合する解釈が与えられたといえる。しかし、常識はかなり崩れてきた。それをまとめてみよう。

○「キラル」なのは 3 次元系のみで可能と考える視点からは

- ・キラルでない構造物（例えば S 字型のような 2 次元構造物）でもキラル光学効果が現れる。

○2 次元系でも「キラル」は考えられるとする視点からは

- ・キラルな構造物であっても（例えば 2 次元円型構造）キラル光学効果が現れないことがある。

いずれの立場を取るにしても、前の節に記したキラル光学効果で考えられている「常識」が、実は成立しないことがあることを示している。

局所的なキラル光学効果、常識はずれ Part III

今度はイメージングを意識した、少し違った視点でキラル光学効果を考えよう。「常識」の項目としてもあげたように、キラル光学効果の信号は一般に微弱で検出が難しいとされ、CD では全吸収強度の数百分の一程度の差を観察する必要がある。市販の CD 測定装置では、それを可能とするために音響光変調器という素子を用いている¹⁹。これが原因で、異方性のある試料の CD 測定は更に困難となっている。そのため不均一、異方性の試料の顕微 CD イメージングは困難で、報告例が極めて限られる²⁰⁻²²。筆者らはこれを解決するいくつかの手法を開発して、ナノレベルの近接場キラル光学イメージング²³⁻²⁵、サブマイクロレベルの高精度遠方場（共焦点型）CD イメージング^{21,26,27}で、金属ナノ構造等の局所的なキラル光学効果の観測を行った。

Figure 8 に、2 次元「的」4 回対称キラル構造である風車型金ナノ構造配列の試料に対する、高精度遠方場 CD イメージングの例を示す²¹。一つの格子は $1 \mu\text{m}$ の正方形で、それぞれ 1 個の風車型構造を含む。透過イメージでは一つの格子に一つの暗点があるように見える。一方 CD イメージでは、格子内で信号が空間的に振動している、つまり CD 信号が均一ではなく、内部構造があることがわかる (Figure 8f)。この測定は遠方場によっているので空間分解能は回折

Figure 8. Images of two-dimensional chiral pinwheel-shaped gold nanostructures²¹. (a) Scanning electron micrograph. (b) Optical transmission image (low magnification). (c and d) Circular dichroism (CD) images (low magnification) for right- and left-handed structures, respectively. (e) Optical transmission image (high magnification). (f) CD image (high magnification). © Springer Nature

限界で決まるサブ μm オーダーだが、より高い空間分解能では更に明瞭な信号の振動が期待される。

そこで、近接場キラル光学イメージングで、2 次元「的」ロッド状金ナノ構造を観察した例を Figure 9 に示す²⁵。この場合は試料は 2 次元面内でもアキラルとなる。この手法では、CD に対応する「楕円率角」(ellipticity angle) と旋光性に対応する「方位角」(azimuth angle) の両方の信号でイメージングを行った。これを見ると、系が 2 次元「的」にもアキラルなのに、局所的にはキラル光学効果が現れていることが明らかだ。ナノレベルの局所的なキラル光学効果では、冒頭の「常識」の選択則は完全に崩れている。但し、試料の対称軸上では誤差の範囲でキラル光学効果が 0 となっていて、その点では「常識」の直感と整合する。また、キラル光学効果の信号は構造の周辺で振動していて、構造全体の信号を積分すると、ほぼ 0 になっている。

信号の大きさを見ると、楕円率角が十数°にまで達しており、これは左右円偏光の吸収強度差が、吸収強度の数 % あることに対応する。非常に大きな CD を示していることになる。ここでも「常識」が崩れてきた。実は、キラルなプラズモン物質系の CD 信号は、一般にかなり大きい。例えば最近では立方体型のキラルな金微粒子などのコロイド溶液が作成されており、それらはやはり、吸収強度の十数 % の大きな CD 信号を、マクロな測定でも示す²⁸。このよ

Figure 9. Near-field chiro-optical images of gold nanorod²⁵. (A) Ellipticity angle image and (C) the line profile along the yellow line in (A). (B) Azimuth angle image and (D) the line profile along the yellow line in (B). Reproduced with permission. © American Chemical Society

うなプラズモン共鳴に起因する大きなキラル光学効果に加え、顕微イメージングではマクロな計測では平均化されてしまう局所的な信号が測定されるため、大きなキラル光学効果信号が得られたと理解できる。

ここでの常識はずれをまとめよう。

- ・キラルでない物質系も、局所的にはキラル光学効果を示す。

局所的なキラル光学効果の選択則は、マクロとは大きく異なる。実は、キラル光学効果は、局所的には物質上のあらゆる場所で起こっている。

- ・キラル光学効果は必ずしも弱い信号ばかりではなく、特に局所的にはかなり強い場合がある。

空間平均によってマクロには弱くなっていることがある。

アキラルな物質が局所的にキラル光学効果を示すことは、より小さい原子分子レベルの空間スケールでも起こっているのだろう。原子分子レベルの空間分解能でキラル光学効果を調べれば、アキラルな分子も位置に依存するキラル光学効果が現れているのだろうと思う。

キラルプラズモンと分子の近接場相互作用

特にプラズモン物質では、局所的にキラル光学効果が強くなることがわかった。このような場では、分子とプラズモン物質のキラルな相互作用も強くなることが期待できる。それによるキラルな効果の発現や増強の例を、ごく簡単に述べる。一つ目の例は、金属ナノ構造による分子のキラル光学効果の超高感度検出である²⁹。プラズモン物質の吸収（正確には消光）スペクトルは、周囲の屈折率によって共鳴

ピークがシフトする。プラズモン物質の表面にキラルな分子が吸着すると、円偏光の掌性によってその屈折率が異なるため、プラズモン共鳴によるCDピークがシフトする。また金属ナノ構造が（2次元「的」）キラル構造の場合、その掌性が左手系か右手系かによってキラル分子が吸着したときのCDピークシフトが反転することがあることが報告された（Figure 10 上）。このCDピークのシフトは吸着する分子のキラリティに鋭敏に応答し、同じ分子の溶液のCDスペクトルの検出感度の6桁程度も感度が高い場合があることが見いだされている。キラル分子の超高感度検出に途を拓く可能性がある。

もう一つの例は、金属ナノ構造と蛍光分子による円偏光発光素子である^{30,31}。蛍光分子は金属ナノ構造と近接場相互作用を起こし、その発光の偏光特性がプラズモン共鳴の影響を受ける。分子からの蛍光がキラルなプラズモンモードと相互作用すると、プラズモン共鳴を経て円偏光発光が得られる。実際にキラルな（2次元「的」なものも含む）金属ナノ構造を作成してアキラルな分子構造の蛍光色素を共存させて励起すると、発光分子がアキラルであっても円偏光発光が観測される（Figure 10 下）。発光の円偏光度は、金属ナノ構造のCDが強い波長域で高くなる³¹。このことから、蛍光分子の発光がキラルプラズモンと近接場相互作用を経て円偏光発光を起こしていることがわかる。発光強度に占める円偏光の割合は10%のオーダーに達する。キラルな構造の蛍光分子で円偏光発光を得る試みが多数なされているが、その場合の円偏光の割合は殆どの場合1%未満で、キラルプラズモンと分子のハイブリッド系が、円偏光発光を得るのに有効なことがわかる。キラルプラズモンの関与

Figure 10. (Top) The concept of ultrasensitive chiral protein molecule detection with circular dichroism measurements of left- and right-handed gold gammadion nanostructures. (Bottom) Highly circularly polarized luminescence from chiral gold nanostructures that coexist with achiral fluorescent molecules³¹. Reproduced with permission. © American Chemical Society

るキラル光学効果が強いことが、その一因となっていると考えられる。

キラル光学効果の常識と常識はずれのまとめ

最後に、先に述べたキラル構造とキラル光学効果に関する「常識」と、それが崩れてどうなったかをまとめておこう。

・キラルであるというのは、3次元空間で鏡像体が自身と重ならない構造であることをいう。

☆ 2次元系でもキラル構造は定義される。2次元キラルな構造で、キラル光学効果も現れる。

・キラルな構造の物質系はキラル光学効果を示す。

☆ 2次元キラルに関しては、3回回転対称以上の対称軸がある場合は、キラル光学効果を示さない。

・キラル光学効果を示す物質系はキラルな構造を持つ。

☆ 2次元キラル構造（3次元的にはアキラル）で2回回転対称以下の対称性しかない場合、キラル光学効果を示す。

☆ キラルでない構造でも（2次元系であっても）、局所的なキラル光学効果は一般に現れる。

これら2つを合わせると「キラル構造＝キラル光学効果活性」という単純な選択則は成立しない。

・キラル光学効果は、通常非常に弱い。

☆ 局所的なキラル光学効果は強い場合もある。特にプラズモン物質では強い。

このように、キラル光学効果に関して信じられている「常識」は、実は必ずしも正しくない場合がある。キラル光学効果に限らず、常識を疑うことで、新たな可能性が拓けてくることがある。それは研究の醍醐味の一つでもある。

ここに紹介した研究成果のうち、筆者らの研究室によるものは、主として成島 哲也 博士、橋谷田 俊 博士、Khai Quang LE 博士らが中心に行ったものである。Figure 6 に示した実験データは、成島 哲也 博士に測定していただいた。ここにこれらの方々の寄与に謝意を表する。

参考文献

- (1) Atkins, P.; de Paula, J.; 中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆 訳, アトキンス 物理化学 第10版; 東京化学同人: 東京, 2014.
- (2) 日本化学会 編, 第5版実験化学講座 20-1 分析化学; 丸善: 東京, 2007.
- (3) 原田宣之, キラリティの発現およびX線とCDによる解析, キラル化学 その起源から最新のキラル材料研究まで CSJ カ

- レントレビュー13；日本化学会 編；化学同人：東京，2013；pp 22–28.
- (4) Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd ed.; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2000.
- (5) Barron, L. D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- (6) 神戸謙次郎 編，光と分子 I 主として物理的立場から見た，分子科学講座 10；共立出版：東京，1967.
- (7) Schäferling, M. *Chiral Nanophotonics - Chiral Optical Properties of Plasmonic Systems*; Springer, 2017.
- (8) Cho, K. In *Electromagnetic Metamaterials - Modern Insights into Macroscopic Electromagnetic Fields*; Sakoda, K., Ed.; Springer: Singapore, 2019.
- (9) 成島哲也博士の測定による
- (10) Fedotov, V. A.; Mladyonov, P. L.; Prosvirnin, S. L.; Rogacheva, A. V.; Chen, Y.; Zheludev, N. I. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 167401.
- (11) Fedotov, V. A.; Schwanecke, A. S.; Zheludev, N. I. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1996–1999.
- (12) Drezet, A.; Genet, C. In *Singular and Chiral Nanoplasmonics*; Boriskina, S. V., Zheludev, N. I., Eds.; Pan Stanford Publishing: Singapore, 2015; pp 57–96.
- (13) Okamoto, H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 14771–14787.
- (14) 左貝潤一，光学の基礎；コロナ社：東京，1997.
- (15) 藤原裕之，分光エリブソメトリー；丸善：東京，2003.
- (16) Landau, L. D.; Lifshitz, E. M.; Pitaevskii, L. P. *Electrodynamics of Continuous Media (Course of Theoretical Physics Book 8)*, 2nd ed.; Pergamon Press Ltd.: Oxford, 1984.
- (17) Arteaga, O.; Sancho-Parramon, J.; Nichols, S.; Maoz, B. M.; Canillas, A.; Bosch, S.; Markovich, G.; Kahr, B. *Opt. Express* **2016**, *24*, 2242–2252.
- (18) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1983.
- (19) Kuroda, R.; Harada, T.; Shindo, Y. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3802–3810.
- (20) Claborn, K.; Puklin-Faucher, E.; Kurimoto, M.; Kaminsky, W.; Kahr, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14825–14831.
- (21) Narushima, T.; Okamoto, H. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35731.
- (22) Vinegrad, E.; Vestler, D.; Ben-Moshe, A.; Barnea, A. R.; Markovich, G.; Cheshnovsky, O. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 2151–2159.
- (23) Narushima, T.; Okamoto, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13805–13809.
- (24) Hashiyada, S.; Narushima, T.; Okamoto, H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22229–22233.
- (25) Hashiyada, S.; Narushima, T.; Okamoto, H. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 1486–1492.
- (26) Yamada, T.; Eguchi, T.; Wakiyama, T.; Narushima, T.; Okamoto, H.; Kimizuka, N. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 6698–6702.
- (27) Szustakiewicz, P.; Kowalska, N.; Grzelak, D.; Narushima, T.; Góra, M.; Bagiński, M.; Pocięcha, D.; Okamoto, H.; Liz-Marzán, L. M.; Lewandowski, W. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12918–12928.
- (28) Lee, H.-E.; Ahn, H.-Y.; Mun, J.; Lee, Y. Y.; Kim, M.; Cho, N. H.; Chang, K.; Kim, W. S.; Rho, J.; Nam, K. T. *Nature* **2018**, *556*, 360–365.
- (29) Hendry, E.; Carpy, T.; Johnston, J.; Popland, M.; Mikhaylovskiy, R. V.; Lapthorn, A. J.; Kelly, S. M.; Barron, L. D.; Gadegaard, N.; Kadodwala, M. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 783–787.
- (30) Meinzer, N.; Hendry, E.; Barnes, W. L. *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 041407(R).
- (31) Le, K. Q.; Hashiyada, S.; Kondo, M.; Okamoto, H. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 24924–24932.

(受理日 2021年6月25日)

岡本 裕巳（おかもと ひろみ）

所属：分子科学研究所

専門分野：ナノ光物理化学

連絡先：〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

電子メール：aho@ims.ac.jp

URL：https://www.ims.ac.jp/research/prof/okamoto.html