



局在した光と分子

北海道大学 岩佐豪

北海道大学の岩佐と申します。専門は理論化学で、図 1 に示すような局在した光と分子の相互作用に関する理論研究を行っています。また、クラスター化合物や錯体の励起状態や触媒に関する計算も行っていますが、今回は局在光に関する話をさせてもらおうと思います。

光化学では伝搬する光が用いられることが多いと思いますが、近年はプラズモンを利用することも増えてきています。物質の表面近傍に局在する光の成分を近接場光と呼びますが、このような光は空間的な不均一性が強く、急峻な強度勾配やナノ構造に応じた電場分布などを持ちます。そのため、近接場光は伝搬光のような広がった平面波ではなく、原子や分子軌道のように物質の形状に応じた分布をしますので、伝搬光と分子の相互作用を記述する際に用いられる双極子近似が使えなくなります。分子と同じくらいのスケールで光の分布が変わる場合には、光の空間構造も考慮して分子との相互作用を記述する必要があります。

今日では、多くの量子化学計算プログラムを用いて励起状態を計算できますが、基本的には双極子近似が前提になっていますので、近接場光による光励起問題を扱うことはできません。私は量子電磁気学に基づいて、多重極ハミルトニアンに着目し、双極子近似を行う前の形式をそのまま用いた

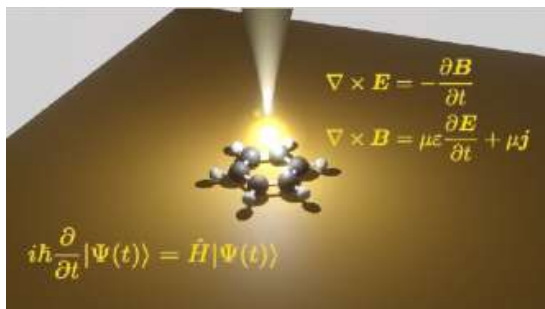


図 1 局在光と分子の模式図。

数値計算手法を開発して、近接場光励起特有の光学応答や選択則を調べてきました。具体的には、強い非線形効果 [1]、強度勾配に由来する光学力 [2]の数値実証や、近接場 IR[3,4]や近接場 Raman[5]のための計算手法を開発して近接場分光の選択則を明らかにしてきました。

最近では光 STM (Scanning tunneling microscope) という実験手法によって、原子レベルで局在した近接場光を操ることができ、一分子の性質を可視化できるようになってきています。光 STM-TERS (Tip-enhanced Raman spectroscopy) を用いると、STM 探針を分子上でスキャンすることで、その位置に依存した Raman スペクトルを得ることができて分子の振動モードに依存したイメージング像を得ることができます [6]。

このように近接場光というのは、光源の位置や物質の性質などを用いて光の分布を制御することができます。現在は、この制御性に着目して、ある分子の特定の励起状態だけを狙って励起するような近接場光をどのように設計すれば良いか、という問題にさきがけの反応制御領域に支援していただいで取り組んでいます。

これまで開発してきた計算手法は、まだ自分達専用になっていますが、将来的には誰でも使えるようにしていきたいと思っています。また、すぐに利用できるかわかりませんが、現在参画している「光触媒協奏学」の錯体を用いた光 CO₂ 還元の研究にも役立てることができればと思っています。例えば、太陽光をナノメートルスケールに局在させてその空間分布を巧みに制御することで、温和な条件で効率良く CO₂ 還元を進行させるような新しい光反応場を提案していければと思っています。

[1] T. Iwasa, K. Nobusada, Phys. Rev. A 80, 043409 (2009). [2] T. Iwasa, K. Nobusada, Phys. Rev. A 82, 043411 (2010). [3] T. Iwasa et al., J. Chem. Phys. 144, 124116 (2016). [4] M. Takenaka et al., J. Chem. Phys., 152, 164103 (2020). [5] M. Takenaka et al., J. Chem. Phys., 154, 024104 (2021). [6] R. B. Jaculbia et al., Nat. Nanotechnol. 15, 105-110 (2020)