

有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 光 - 分子強結合反応場の基礎・応用・展開

北海道大学 電子科学研究所 三澤 弘明

有機分子・バイオエレクトロニクス分科会では、今回、「光 - 分子強結合反応場の基礎・応用・展開」と題してシンポジウムを行った。この**光 - 分子強結合反応場**とは、現在、科学研究費特定領域研究「光 - 分子強結合反応場の創成」領域（平成19年度 - 22年度）にて研究が進められている、光を捕捉・局在させて、従来非常に困難であった光化学反応を高い効率で空間・分子選択的に誘起することが可能な新しい光化学反応場の総称である。

光をエネルギー源・駆動源とした様々な化学反応の研究が20世紀の後半に著しい進展を遂げ、太陽電池などのエネルギー変換素子、光触媒、光メモリー、フォトレジスト材料、光センシング技術を用いた各種バイオセンサーやバイオイメージングなど、科学技術の発展に大きな影響を与えた。しかし、従来の光化学の研究では、光と分子の相互作用を大きくすることは限界に近づいており、極めて少ない光子によって高効率に分子を励起するプロセスを実現することは難しい。これをブレイクスルーするためには、光と分子を強く相互作用させる「光 - 分子強結合反応場」を開拓することが必要不可欠である。この目的達成のために、光子を捕捉・局在化させる機能を有するナノ・マイクロ構造を構築し、この場に特有の光と分子作用現象を探索しつつ、新しい学際領域の学理の探求とその応用技術への展開を図る研究が必要になってくる。本特別企画シンポジウムでは、この光と物質が効率的に相互作用する新しい場についての理論・実験・応用に関して一線にいる研究者と共に集中的な討論を行った。

シンポジウムは、上記特定領域研究の代表者でもある**北大・三澤弘明**によるイントロダクトリートークによって始まった。三澤は、光と分子が強く相互作用できる「光 - 分子強結合反応場」とはどのような反応場なのかといった説明をまず行った。近年、金属ナノ微粒子が示す局在プラズモンや、フォトニック結晶に関する研究が進展し、これらのナノ・マイクロ構造体が光と強くカップリングすることが見出されている例を示した。例えば、金属ナノ微粒子や金属ナノ構造体では、構造が光を捕集するアンテナのように作用し、金属自由電子のプラズモン振動が誘起され、構造に光をナノ空間に集中・束縛することが可能となる。さらに、このような光の局在化によって入射光の $10^5 \sim 6$ 倍にも及ぶ著しい光電場増強も実現できることに言及した。一方、これまでに知られている大きな吸収断面積を有する有機色素分子などでさえ、単一の光子を完全に吸収するためには、1000万個程度の分子が必要とな

り、光励起の効率は極めて低いことを示し、先に示した様な光子をナノ空間に集めることが可能な金属ナノ構造を用いれば、原理的には単一光子により単一分子を励起することも実現できる可能性があることを示した。これらの説明の後、最近三澤らのグループで行っている実験が紹介された。トップダウン型手法で形成した金属ナノ構造を用いることによって、ハロンゲンランプによって二光子吸収反応がシングルナノメートルの構造間隙に空間選択的に誘起される実例が紹介された。従来、レーザー光源などを用いないと殆ど不可能であった化学反応が通常光源にて、しかも高い空間分解能で達成された事実は非常に興味深く、会場から多くの質問が出た。**東北大・及川英俊**らは、「規則ポラス構造によるナノ・マイクロ空間の形成と光電場制御」と題して講演を行った。有機-金属ヘテロナノ界面における表面プラズモン励起反応の例証とその反応制御法の確立、新たなハイブリッドナノ構造体の創製を目指した最近の試みが紹介された。共沈法により作製される銀ナノ粒子コア-ジアセチレン(DA)シェル型ハイブリッドナノ結晶において、紫外線照射によるDAシェルの固相重合、つまりポリジアセチレンシェルへ変換する過程で、銀ナノ粒子コア由来のSP強度が、その共鳴周波数を変えることなく、ダンピングするという興味深い現象が報告された。**首都大・益田秀樹**らは、「規則ポラス構造によるナノ・マイクロ空間の形成と光電場制御」と題して講演を行った。陽極酸化ポラスアルミナに形成されるサブマイクロメートルスケールの規則的細孔構造をテンプレートして、金属ナノ粒子3次元配列構造を形成し、光電場制御空間を創成する試みについて報告を行った。通常のトップダウン型微細加工では、形成し得ない構造が大面積にて均一に形成され、強い光電場形成が達成されていることが示された。**京大・杉村博之**らは、「単分子膜リソグラフィによる微細加工・微細組立」と題して、真空紫外(Vacuum Ultraviolet Lithography, VUV-L)マクロ加工技術を光 - 分子強結合反応場に適用する試みを紹介した。透明導電性基板へのSAMレジスト被覆およびVUVパターニングの実験をおこなった。VUVマイクロパターン化SAMをテンプレートに、金ナノ粒子を自在に配置することが可能となる実験例を示したところ、会場からは将来の拡張性に関する質問が多く寄せられた。**産総研・田和圭子**らは、「光 - 分子強結合反応場のための微細光学素子の創成と集積化」と題して、金属コートをしたサブ波長周期構造(格子)を基板表面に構築し、プリズムを使わず表

面プラズモン共鳴を誘起させる系について報告を行った。本実験により、回折格子結合型表面プラズモン共鳴場を用いた生体系タンパク質構造体の蛍光増強に成功し、実用レベルにある顕微蛍光イメージング基板が得られたことが示され、こちらも多くは質問が会場から上がっていた。**阪大・朝日剛**らは、「局在プラズモン共鳴増強電場における分子の光化学過程」と題して、金属ナノ構造における局在表面プラズモン共鳴(LSPR)によって形成される局在増強電場を利用した分子の光吸収や誘導放出遷移過程の制御および光反応の高効率化に関する報告を行った。金ナノ粒子LSPR増強電場の影響により、ナノ粒子近傍(10 nmオーダー)のジアリールエテンの可視光照射による消色反応の効率が促進される例が示された。講演では、増強電場による蛍光、光反応の最新の世界研究動向がわかりやすくまとめられた報告もなされ、多くの企業関係者と思われる出席者が熱心にメモをとる姿がみられた。**九大・山田淳**らは、「電場増強ナノ構造を用いる光電変換」と題する講演を行い、電場増強ナノ・マイクロ金属電極構造をボトムアップ法で構築し、光電変換デバイスの電極として適用する研究成果について報告を行った。光電場誘起による電子移動反応について、その分光特を精査することによって光電変換特性を支配する要因を明確になることを示した。ナノ粒子の合成、組織化、デバイス化、特性評価についての一連の研究が報告され、それぞれの鍵要因が明らかとなった。**北大・坪井泰之**らは、「光増強場における多光子光化学反応誘起」と題した講演を行い、エアロゾルやマイクロ液滴、ポリパービーズ微小共振器として、多光子吸収により光化学反応を達成できる系の探索・検証を報告した。また、表面増強ラマン散乱(SERS)強度を微小場における光電場形成の指標として用い、高いSERS活性を有する金属ナノ構造基板を形成し、高効率にて二光子光化学反応を実現した例についても報告が成された。

以上、光・分子強結合反応場の構築、光化学反応検討を通じて、最適な分子と場を探索し、それらを高次化、デバイス化することにより、非常に新しい光エネルギー変換系を創出されることが示された。未だ機構など不明な部分があるが、実験的にこれまででない新奇な現象が確認されている。これらの発見は将来、光化学分野のみ留まることなく、バイオ、物性物理、医療、センシングなど多方面での学理と実学に資することが強く期待される。本シンポジウムの聴衆は、用意された定員100名程度の会場が常に満席となる程度であり、多くの質疑応答も頂いた。本分野に対する興味を示すものであり、今後の発展を期待させる。