

有機分子・バイオエレクトロニクス分科会
ナノ・マイクロ構造を利用した効率的な光エネルギー変換
北海道大学 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、「光ナノ・マイクロ構造を利用した効率的な光エネルギー変換」と題してシンポジウムを行った。主題は、現在、科学研究費特定領域研究「光一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ターゲットと関連するものであった。当該の領域研究では、光を捕捉・局在させて、従来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探索を行っている。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「光一分子強結合反応場」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**北大電子研・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「光一分子強結合反応場」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。実際に、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 $10^5 \sim 10^6$ 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、先に示したよう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、以下の講演が行われた。**首都大・益田秀樹**は、「規則ポー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。陽極酸化ポーラスアルミナに形成されるサブミクロン=ナノ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、表面増強ラマン散乱、プラズモン吸収が顕著に観測される事例が紹介された。光一分子強結合反応場を光反応に用いる際には、大面積化によって光生成物の収量を増大させることが必要となるが、それらへの適用が期待される。**富士フィルム・納谷昌之**は、「2次元規則金属構造による高感度物質分析」と題して、金ナノマッシュルーム構造の構築法と表面増強ラマン散乱を用いた生体関連物質の無標識・高感度計測の実例について紹介した。当該の系が極めて高感度かつ場所依存性の少ない分析デバイスとして応用可能となることが示された。企業研究者による応用を見据えた講演に会場から多くの質問が寄せられた。**京大・杉村博之**は、「有機単分子膜の真空紫外サブミクロンパターニングと金ナノ粒子アレイ構築」と題して、真空紫外(Vacuum Ultraviolet Lithography, VUV-L)マクロ加工技術を光一分子強結合反応場形成に適應する試みを紹介した。このVUVパターニングによりシリコン、ITO、石英など様々な基板上に被覆した有機単分子膜にマイクロ構造を形成し、その上に金ナノ粒子アレイを構築する実例を示した。**東北大・及川英俊**は、「有機-金属ヘテロナノ界面光強結合反応場における反応制御」と題して講演を行った。新規なハイブリッドナノ構造体の創成を目指して、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検討をおこなった。共沈法により作製される銀ナノ粒子コアージアセチレン(DA)シェル型ハイブリッドナノ結晶において、可視光照射により銀粒子表面近傍にのみで固相重合が進行する極めて興味深い光一分子強結合反応場の実例が紹介された。**分子研・岡本裕巳**は、「近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御」と題して発表おこなった。開口近接場プローブからの透過光強度が、ナノディスクの存在によって異常に増大する新たな現象を報告した。極めて高度な技術をもって近接場光学顕微鏡を用いて、金属微粒子とその集合体による光電場の空間構造ならびに物質系との相互作用について検討することにより、光一分子強結合反応場のメカニズムの理解、系の設計指針を得るための重要な知見が得られることが示された。**阪府大・石原一**は、「局在電磁場と分子系の空間的インタープレイによる光反応制御の理論」と題して、光電磁場、物質波動関数双方の空間構造の相互作用を考慮した理論についての講演を行った。金属ナノギャップ近辺に配置された分子ダイマーの光学応答を検討した結果、ナノギャップ周辺での分子からの禁制遷移による散乱電磁場強度が増大することが示され、空間相関に着目した励起状態制御の重要性が示された。**北大電子研・笹木敬司**は、「微小共振器構造体における光局在場解析」と題して、テーパーファイバー結合微小球共振器構造に関する最新の研究結果についての報告を行った。条件の最適化により、光がほぼ 100% の効率でテーパーファイバーから微小球・トロイド共振器へ結合可能となることが示された。将来、共振器に結合したナノ発光体やナノ金属構造体へ、超高効率に光を結合させる系の構築が可能となることが期待される高度な報告であり、会場から専門的な質問が数多く寄せられた。シンポジウム最後には、**北大・村越 敬**により、「金属ナノギャップにおける少数分子の光応答その場追跡」と題した講演が行われた。金属ナノギャップ・分子系界面を原子・分子レベルで制御することにより、単一分子レベルでの表面増強ラマン散乱が観測されることが示された。ラマンスペクトルの解析により、金属一分子接合系の分子軌道が局所電場により非常に特徴的に励起されている可能性が示された。

以上、光一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、実験的にこれまでに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。