

ナノ物質と光の相互作用 - 長波長近似を超えて -

石原 一

大阪府立大学 大学院工学研究科

光と物質はいかに相互作用するか？ この問題は、物理、化学を始めとする多様な研究分野で長く中心的課題とされてきました。最近では電子の運動を閉じ込めるナノ物質が、そのサイズや形の制御により光との相互作用を「設計」できる系として注目を集めています。光と物質の相互作用は多くの場合「長波長近似」に基づいて記述されます。「電子の波動関数が広がる領域に比べ、光の波長はずっと長い。従って、その空間変動は無視して良い。」固体物理、光化学、量子光学など、光と物質の相互作用を問題とする様々な分野の教科書でこのような記述を見ることが出来ます。実際、長波長近似は多くの場合良い近似となり、光と物質の相互作用の標準的な記述法を与えてきました。しかし近年、精度良く作製されたナノ・マイクロ構造により、光波長程度まで広がった電子系励起状態や、逆に分子スケールにまで局在化された光電場が実現されるようになり、長波長近似の枠を越えた新しい「光と物質の相互作用」が我々の視野に入ってきました。そこでは電子系波動関数と光電場の空間的なインタープレイにより、従来では考えられなかったような光-物質強結合状態や、通常では実現できない特異な分子励起状態が現れます。このサブゼミでは、ナノ物質の光学応答の基礎を踏まえ、最近現れてきた長波長近似を超えた新しい光学応答や、その利用についての先端的研究例を紹介します。

1. はじめに

光物性は、光をプローブとして物質の成り立ちを探る学問領域として育ってきました。この領域の研究では、量子力学に支配されるミクロな量と、マクロな観測量との関係は常に重要な考察課題です。物質に光が入射すると、光電場によって物質を構成する一つ一つの原子や分子に振動分極が誘起され、あるいは電子が励起状態に遷移します。また、振動分極や遷移した電子はそれ自体光を放射して基底状態に戻ります。このようなミクロな現象の総体として、マクロな反射、透過、散乱、吸収、発光などが観測されます。その現象には、個々の原子と光の相互作用の強さ、原子・分子の配列やそれらの間の相互作用、あるいは熱浴との相互作用などの物質の個性が反映されており、これらの観測を通して我々は物質の情報を得ることが出来ます。理論的には、このような物質のミクロな情報は誘電定数（或いは周波数などの関数）に押し込めることによって観測量と結びつけられます。誘電定数（関数）は、光が物質の励起状態に共鳴する条件では、物質系の波動関数、例えば電子や励起状態の波動関数の情報に基づいて計算することが出来ます。（励起状態の中でも、励起された電子と残された正電荷で分極状態を形成する量子は特に「励起子」と呼ばれ、光物性研究で良く登場します。）これらの波動関数の空間的な広がり原子・分子であればオングストロームオーダー、また固体中であってもナノメートルオーダーと考え、通常、サブマイクロスケールの波長を持つ光電場の空間構造は無視します。固体物性、量子光学、光化学などの教科書でこのような近似は「長波長近似」として登場します。一方、得られた誘電定数はマクロな Maxwell 方程式の中で用いますが、そこに現れる電場、分極などの量は、「原子、分子のスケールよりは十分大きい光の波長よりは十分小さな領域」での平均的な量と考えるのが普通です。

このように見ると、光学応答の記述では、「誘電率はミクロな情報に基づいて計算されるが、一旦誘電率が与えられると光波動はマクロな方程式で決められる」という階層的作業が行われていることが分かります。このような階層的な取り扱い光学応答に与る量子状態の波動と光の波動の空間的ス

ケールの違いのため通常は良い近似となっており、固体物性、量子光学、光化学などの様々な分野で光学現象の標準的な記述法を与えてきました。しかし近年、ナノ、サブマイクロ構造の高度な作製・制御技術により物質励起の波動がミクロスケールを越えて広域に広がる状況が容易に実現されるようになってきました。（以下、波動が位相関係を広域に保持する状況を「コヒーレントに広がる」などと表現します。）このような状況ではミクロ自由度とマクロ自由度の階層を跨ぐインタープレイが起こり、長波長近似では理解できない特異な光学現象が現れます。また一方で、近年、金属構造のナノギャップ近傍で強い光電場増強が起こり、シングルナノスケールで光電場が変動する状況も実現されるようになりました。この場合には単分子スケールでも長波長近似が破れる可能性があります。本サブゼミでは、光学応答のミクロ的、及びマクロ的描像の基礎について述べたうえで、最近明らかになってきた上記インタープレイが主役を果たす新しい光学応答研究の最前線を紹介します。

2. 光学現象のミクロとマクロ

光が当たった時の原子の運動はバネの強制振動に例えられることがあります（図1参照）。核のポテンシャルに束縛された電子の運動を固有振動数 ω_0 のバネと見立てた運動方程式から、 ω で振動する光電場 $\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ により誘起される分極 \mathbf{P} の運動が次のように求められます。

$$\mathbf{P} = \frac{Ne^2}{2\omega\sigma m_0} \frac{f}{\omega_0 - \omega - i\Gamma} \mathbf{E}e^{-i\omega t} \equiv \chi \mathbf{E}e^{-i\omega t} \quad (1)$$

ここで、 N , e , m_0 はそれぞれ電子の密度、電荷、質量、また Γ は摩擦等による緩和を考えたダンピング定数です。この式は調和振動子の強制振動と同じ特徴を表しています。誘起分極の大きさは光電場の大きさに比例し、その係数は光学感受率 χ として定義されています。 f は現象論的に導入した原子と電場の結合の強さを現す定数です。また、電子の運動の空間的広がりや光の波長より十分小さいとして光電場の場所依存性は考えていません。この感受率には分母を通して固有振動数に対する共鳴が含まれてい

ますが、本来電子の波動関数を通して現れる原子の個性が反映されておらず、結合の強さも仮定するだけです。一方、基底状態と一つの励起状態を持つ簡単な原子モデル（2準位原子モデル）に基づいた量子力学的計算によりほぼ同様の表式を得ることが出来ます。その場合には、上記光学感受率の分子に、電子の波動関数から計算された量として f が現れま

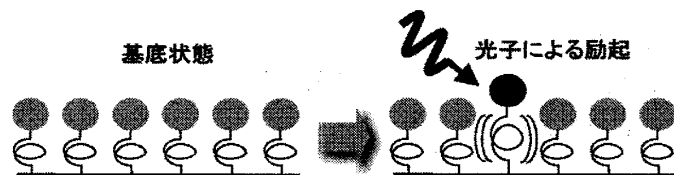


図1 光子により分極が誘起される原子のバネモデルによるイメージ。

す。この f は原子と光の結合の強さの指標として「振動子強度」と呼ばれ、光と物質の相互作用の議論においては主役となってきました。またバネモデルで固有振動数と呼んでいた量は励起エネルギーに相当する振動数となります。ただし、ここでも光電場の空間構造は通常考慮されません。考察の対象が固体物質であれば、単純にはこのような原子、分子が配列集合したものと考えられることとなりますが、先に述べたように原子スケールでの電場変化は巨視的な観測には反映されないとして、分極 \mathbf{P} も電場 \mathbf{E} も粗視化した座標の関数としてマクロな Maxwell 方程式に当てはめられます。

3. ミクロな応答と非局所性

さて、以上のような取り扱いをもう少し固体結晶の実情に合わせて考えてみましょう。固体においては一般に原子間には様々な相互作用があり、それぞれの原子が光に対し独立に応答するわけではありま

せん。例えば分極が各原子（分子）に局在して誘起された場合でも隣の原子との間に双極子—双極子相互作用などが現れ、あたかもバネで相互に繋がれた原子が集団で運動するようなモードが生じます（図2参照）。このようなエネルギー転送がある場合、ある点での誘起分極は他の点の電場にも依存する事になり、式(1)は

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}') e^{-i\omega t} \quad (2)$$

のような非局所的な形に拡張されます。この式で積分は励起波動がコヒーレントに広がる体積内で行います。このような広がった励起波動を用いて光学感受率を計算した場合には振動子強度にあたる部分がさらに変更を受け、次のような形になります。

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{\lambda} \frac{\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) \rho_{\lambda}^*(\mathbf{r}')}{E_{\lambda} - \hbar\omega - i\Gamma} \quad (3)$$

ここで、 E_{λ} は各モードに対応する量子力学的固有エネルギーで、和はそのモード全てに渡って取っています。 $\rho_{\lambda}(\mathbf{r})$ は各状態の波動関数に比例する量で、ミクロな座標の関数です。さて、通常、励起波動は結晶中の不純物や格子振動等に乱され、コヒーレントに伝わる範囲は制限されると考えられます。電場 \mathbf{E} を与える光の波長がこの励起波動の広がり比べてずっと長ければ (2) 式の \mathbf{E} を積分の外へ出せるので (長波長近似)、(3) を代入して、

$$\Rightarrow \sum_{\lambda} \frac{\rho_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho_{\lambda}(\mathbf{r}')}{E_{\lambda} - \hbar\omega - i\Gamma} \mathbf{E}(\mathbf{R}) \quad (4)$$

のように書けます。さらに適当な平均化をすれば、

$$\Rightarrow \sum_{\lambda} \frac{C \left| \int d\mathbf{r} \rho_{\lambda}(\mathbf{r}) \right|^2}{E_{\lambda} - \hbar\omega - i\Gamma} \mathbf{E}(\mathbf{R}) = \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{R}) \quad (5)$$

のような局所的な形に近似できます。ここで \mathbf{R} は励起波動の広がり程度以上の単位で空間を粗視化した際の座標と考えます。このように、長波長近似が成り立てば結局応答の非局所性は重要にはなりません。また振動子強度にあたる部分に励起波動関数を空間積分した量が現れていますが、これを見れば、単純な原子（分子）集合系と異なり、各モードの振動子強度が励起波動の空間広がり依存することが分かります。

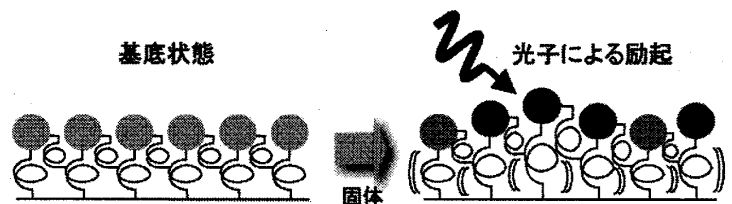


図2 固体における非局所的応答のイメージ。原子間の相互作用により励起エネルギーは波動として結晶中を伝わる。

4. ナノ領域とバルク領域

物質が励起波動のコヒーレンス長より小さいと（例えばナノ構造物質の場合）量子閉じ込めが起こり、光学応答にもその特異性が現れます。例えば薄膜に励起子の波動が閉じ込められ、その波動が正弦関数で現されるとしましょう。図3の左側にその模式図を示しました。 n は波動関数の腹の数に対応します。特徴としては、共鳴構造の周波数軸上での離散化や、長波長近似下で $n=1, 3, \dots$ などの奇数準位だ

けが光に応答し、偶数準位は応答しないという選択則が現れます。これは長波長近似の場合の式 (5) に現れる積分にあてはめて見れば、被積分関数の偶奇性から理解されます。またその積分から、特に最低準位が最も大きな寄与をなし、その結合強さは波動がコヒーレントである限り膜厚に概ね比例することも分かります。このような離散化と選択則は実験的にも膜厚 10nm 前後の CuCl 超薄膜を用いて確認されています[1]。また振動子強度のサイズ比例増大も理論的予想[2]に続いて、ナノ微粒子を用いた輻射緩和定数[3]や非線形応答のサイズ依存性[4]としてその観測が報告されています。

一方、バルクと見なせるマクロなサイズの場合にはこのような閉じ込めの描像は成り立ちません。しかし系が並進対称性を持つことから二つの座標の関数である感受率は二点間の距離だけの関数となるので、フーリエ変換して波数の関数として記述することが出来ます。光も全て波数空間で記述し、媒質中では励起波動（分極波動）と光の連成波が形成されるとします。このような描像はポラリトンと呼ばれ、光と固体の量子力学的分極の結合系の描像として古くから光物性の世界で馴染まれています（図3の右側の模式図）。

5. 物質波動と光波動のインタープレイ

さて、前節まででミクロな光学応答の記述と、ナノ領域とバルク領域における二つの典型的な描像を紹介しました。では、その間を繋ぐサイズ領域、すなわちナノからバルクへのクロスオーバー領域はどのように記述されるのでしょうか。この領域では(i)長波長近似が成り立たず、かつ(ii)閉じ込め方向に並進対称性が存在しないなど、ナノ・バルクのそれぞれの領域で中心的役割を果たしてきた仮定や近似が破綻する困難があり、その記述に際しては

多くの課題が残されています。一般に、試料サイズが増大していくと結晶内の光に位相変化が現れ、例えば空間構造のない最低準位は光との位相不整合のため、コヒーレンス長が十分でも有効的な相互作用長は飽和します。このため光と物質の結合の強さのサイズ比例増大は最低準位に注目する限り結晶内の光波長で制限されることとなります。背景の誘電率の大きな物質中や、ワイドギャップ半導体の励起エネルギーに共鳴させる場合には試料内の光波長も短くなり、意外に小さな試料サイズでそのよう

なことが起こり始めます。しかしさらに上の準位に目を移せばむしろ位相が変化する光と空間的に整合する準位が存在することになります。すなわち、試料サイズが増大したとき、励起波動のコヒーレンスが保たれている限り、次々と上の準位が応答の中心を取って代わるという現象が観測されるはずである（図4参照）。実際、高品質に作製された試料では励起子のコヒーレンス長は数100nmに渡り、このよ

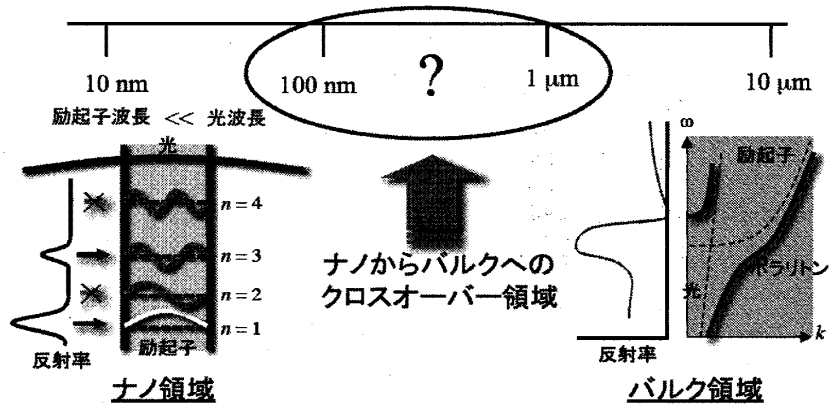


図3 ナノ領域、バルク領域での光学応答の典型的描像。右図：ナノ領域での長波長近似の描像。準位の離散化と選択則があり、最低状態（白の波動）が最も強く光と結合。左図：バルク領域でのポラリトンの描像（反射率と分散関係）。

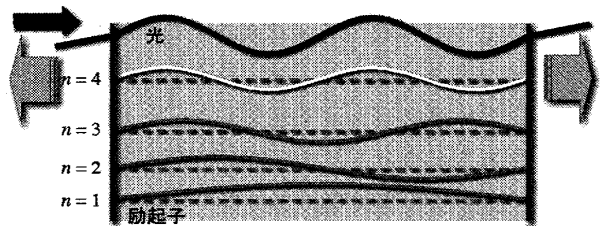


図4 長波長近似を超えた領域での励起波動と光の相互作用のイメージ。図中の光波動の場合（黒線）、 $n=4$ の励起状態（白い波動）が最も強く結合する。

うな非双極子の構造を持つ上位準位の波動と光波動の空間的インタープレイが主役を演じる現象が観測され始めています。以下に幾つかの例を紹介しましょう。

非線形光学応答のサイズ共鳴増大

式 (1) は誘起分極が電場の一次に比例する線形応答ですが、光同士が相互作用を起こす非線形現象は電場の2次や3次の高次に比例する項、すなわち次式右辺の2項目以降により引き起こされます。

$$P = \chi E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (6)$$

(ただし、ここでは長波長近似での表式を示した。) 例えば3次の非線形応答は光入力によって別の光の出力を制御できることから全光型の光スイッチなどの技術に応用できると期待されています。しかし一般には非線形効果は非常に小さく、非線形感受率や試料内部での電場をいかに強くするかが課題となってきました。前節で述べた振動子強度の試料サイズ増大は3次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ のサイズ比例増大としても現れるためこの問題に関連して注目を集めました[2-4]。しかし上で見たように長波長近似が破れると式 (2) の非局所的な形を維持したままで光学応答を記述する必要があり、そもそも単純な振動子強度の考え方が当てはまらなくなります。我々は非局所的かつ電場をマイクロに取り扱う光学応答理論を3次非線形応答に適用し、特定のナノサイズで非線形信号が「サイズ共鳴的」に増大することを見出しました[5]。またこの機構は高品質な GaAs 薄膜を用いて

実験的にも検証されています[6]。図5 上段右図は k_1 の波数で入射する信号光と k_2 の波数の制御光による自己回折作用で $2k_2 - k_1$ の方向へ非線形信号 (縮退四光波混合:DFWM) が生じることを示しています。図5 下段ではその強度を膜厚の関数として示しました。分子線エピタキシャル成長法により作製された高品質な GaAs 薄膜において、膜厚が 110nm 近辺のとき特異的に信号が大きくなっていることが分かります。この現象では結晶内で励起波動と共鳴して波長が短くなった内部光が、通常よりずっと短いスケールでファブリー・ペロー干渉を起こしています。このため膜厚 110nm 近辺では $n = 2$ の波動モードと同じ空間構造を持った光電場の成分が共鳴増大して3次非線形分極が大きくなります。これは従来、長波長近似領域で議論されていた振動子強度のサイズ比例増大とは全く違った機構で非線形応答のサイズ依存性が支配される現象を示しており、長波長近似を超えたサイズ領域での高効率な光スイッチ動作が期待される結果となっています。

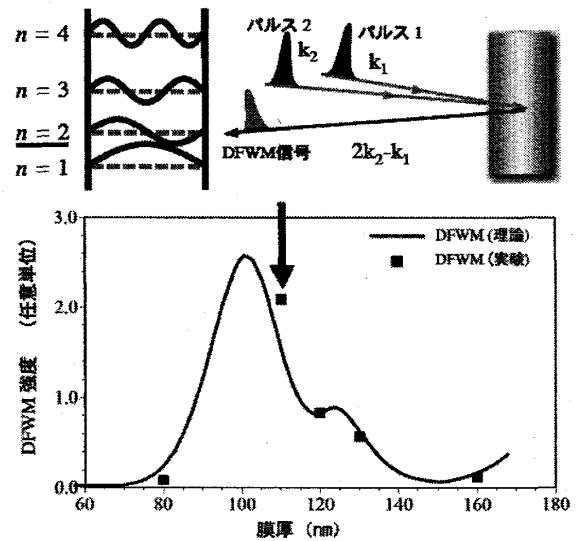


図5 上段左：薄膜に閉じ込められた励起子の模式図。上段右：縮退四光波混合測定イメージ。下段：縮退四光波混合信号の膜厚依存性。サイズ共鳴的に増大を起こしている信号の起源は $n=2$ の準位 (参考文献[6])。

量子化準位の交換現象

非長波長的な効果は励起分極 (励起子) が持つエネルギー (自己エネルギー) 自体にも特異な影響を与えます。量子力学的な分極波動 (励起子波動) は空間的広がりを持つと、それ自体が放射する光と自己相互作用するため、光との結合を考えない場合と比べてそのエネルギーがシフト (輻射シフト) します。(原子の場合にはラムシフトとして知られている。) 励起波動が空間的に大きく広がった固体の場合、このシフトが巨大化し、閉じ込めエネルギーのみで決まる離散化準位構造を劇的に変えることにな

ります。特に非長波長領域では励起波動と光波動の位相関係がエネルギーシフトの正負を左右するため、複雑な試料サイズ依存性を示すことになります。図6ではその機構を模式的に示しました。膜厚が小さいとき、光は結晶中で位相変化しないので、全体として双極子的な空間構造を持つ $n=1$ の分極は自分自身と反発的な相互作用を起こします。従って、膜厚の増加と共に自己エネルギーのシフトは正のままで推移します。一方、 $n=2$ の準位を見ると分極の位相が膜内で反転する(四重極子空間構造)ため、膜厚が小さいときには自己相互作用が引力的になりシフトが負になります。しかし膜厚の増加と共に

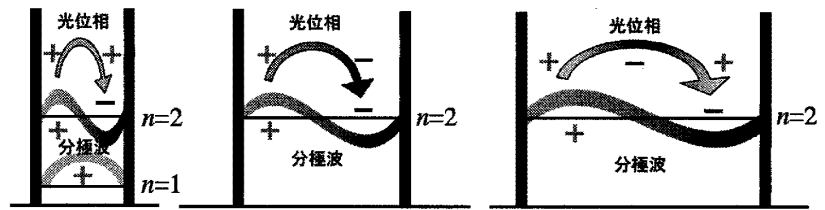


図6 光と分極の位相関係が膜厚により変化することを示すイメージ。

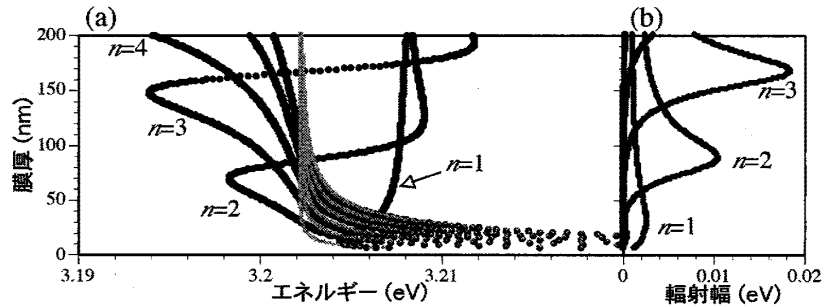


図7 (a) : CuCl 薄膜における閉じ込め励起子準位 (灰色記号) と輻射シフトを含んだ準位 (黒色記号)。 $n = 6$ までを表示した。(b) : 同じく閉じ込め励起子準位の輻射緩和定数。

光の位相も膜内で反転するようになり、図6の中図のように斥力的となってシフトの符号が反転します。図7(a)に、実際に CuCl 薄膜の場合で理論的に計算された励起子のエネルギーダイアグラムを示しました[7]。光と結合した際のエネルギー固有値が、結合しない場合の単純な離散化準位と比べ、上がり下がりの激しい複雑な変化を示していることが分かります。特に興味深いのは、シフトが閉じ込めエネルギーによる準位間隔を遙かに超えることと、また準位の入替わりが起こる点です。これは実際に CuCl 薄膜を用いて実験的にも確認されました[8]。このような状況でのスペクトルを長波長近似による単純なモデルで解析すると、準位の同定などを大きく誤ることになります。また一方で、この効果の積極的な利用により、従来にはない高い自由度での光学応答のデザインが可能になることも期待されます。

超高速輻射緩和

一般に結晶内部の光は外部光と接続し、内部での励起子と光の結びつきの強さは、そのまま励起エネルギーが外部光へと緩和していくスピードとも関係します。通常、輻射緩和のスピードは誘起分極の位相が環境との相互作用でコヒーレンスを失うスピード (このような現象を純位相緩和と呼び、典型的には室温で数 10fs 程度、極低温で数 ps 程度) に比べ桁違いに遅い (100ps から数 ns 程度) のが普通です。しかし、もし輻射緩和が純位相緩和スピードを凌ぐようなことがあれば超高速かつ極めてエネルギー効率の良い光スイッチ動作が可能になります。上で説明した自己エネルギーのサイズ依存性の議論は輻射緩和の議論にもそのまま当てはまります。すなわち、励起波動と内部光の位相関係が整合するところで光と励起子の結合が極大となり輻射緩和定数 (輻射緩和時間の逆数) がサイズ共鳴的に増大します。図7(b)は CuCl 薄膜に閉じ込められた励起子の一つ一つのモードが示す輻射緩和定数の膜厚依存性を(a)図に対応させて示したものです。長波長近似領域での振動子強度のサイズ比例増大とは全く異なり、非長波長領域では共鳴的なサイズ依存性が現れています。この結果は実際に CuCl 薄膜を用いた DFWM の信号において 100fs クラスの超高速輻射緩和の観測により確かめられました[9]。図(7)b にあるようにサイズ増大と共に次々と高い準位が順番に高速応答を示していく傾向は、例えば CuCl であれば 400、500nm 程度の膜厚まで続くことが理論的に予測されています。そのような領域では室温の擾乱による純位相緩和スピードをも凌ぐ輻射緩和も理論的には可能であり、物質励起波動と光波動の空間的インタープレイが、長波長近似の描像からは予想できない桁違いの性能をもたらす例となっています。なお、この緩和

速度の増大は、物質中の励起波動の群速度を越えてしまうスピードの所で飽和し、それ以上のサイズでは逆にサイズと共に減少していくことが理論的に明らかになっています[10]。

6. 超局在光電場と分子波動のインタープレイ

前節までは、ナノ構造としては比較的厚い半導体薄膜等で、広がった励起子波動関数と光の空間的な相関から現れる現象を見てきました。では、このスケールより小さなサイズ領域、例えば、図8に模式的に示したような、単一分子スケールではどうでしょうか。多くの教科書に記載があるように、通常、単一分子スケールでは光波動の空間構造をあらわに取り扱うことはなく、長波長近似が当然の前提とされます。しかし、近年、微細な金属構造近辺で発生するいわゆる近接場の研究が盛んになり、このようなサイズスケールでも非長波長的な現象が視野に入ってきました。例えば、図9は北大のグループにより電子線描画装置で作成された金属微細構造ですが、ある偏光を持った光が照射されると金属の島と島との狭いギャップ(ナノギャップ)では電荷が生じ、そのため強い振動電場が発生します[11]。この時、金属の島は光に対するアンテナの役目をしており、ギャップでは照射した光強度より何桁も強い光電場が発生します。このような光電場のモードをギャップモードと言うことがあります。ギャップモードの特徴は強く増強された電場であることと、強く局在している点にあります。この性質を利用し、北大のグループでは弱い光を照射して、本来強いレーザー光が必要な2光子重合反応を、ナノスケールで場所選択的に起こせることを示しました。このようなギャップモードのもう一つの重要な特徴は、強い局在性ゆえ、その電場がナノスケールで急峻な強度勾配を持つことです。ナノギャップの条件によっては単一分子の広がり範囲内でも十分長波長近似が破綻するような勾配が発生します。その場合にはやはり前節までに説明した、応答の非局所性とセルフコンシステシーが重要な役割を果たすと考えられます。本節ではこの問題に着目し、金属ナノギャップ近傍にダイマー分子、或いは会合分子が存在する場合を想定して、非双極子準位の励起など、予想される特異な現象について考えてみます。

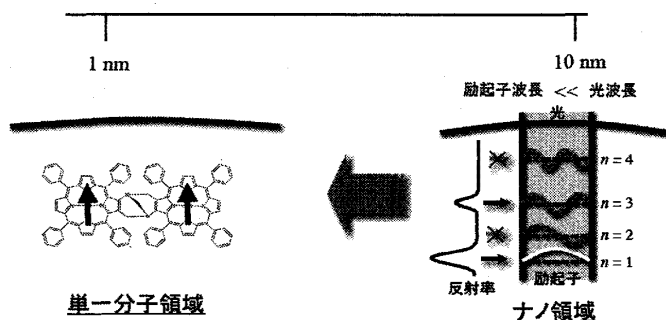


図8：ナノ領域、単一分子領域での長波長近似の描像

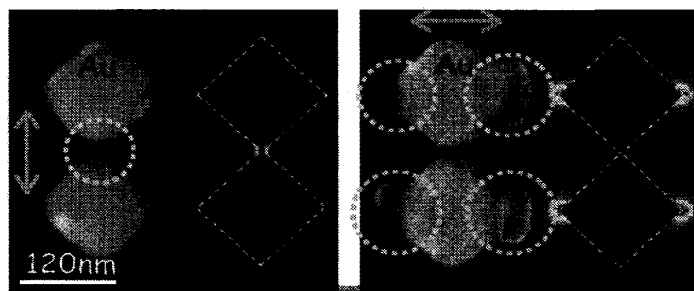


図9：微細金属構造によるギャップ(参考文献[11])。矢印は照射光の偏光方向。偏光方向によってギャップやエッジに増強電場が生じ、2光子重合反応による生成物が現れる。

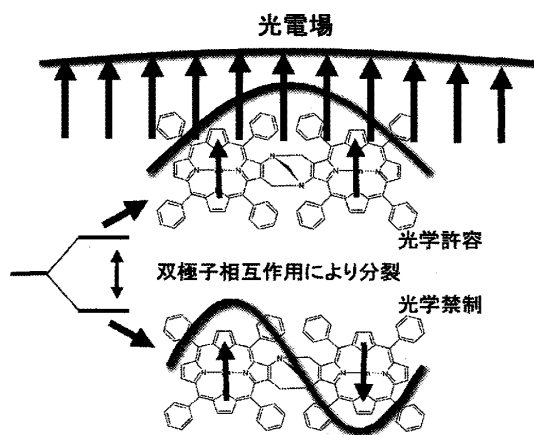


図10：分子ダイマーの準位分裂の模式図。長波長近似では上位準位が光学許容、下位準位が光学禁制になる。

分子系における励起状態制御

上に述べたように、金属ナノギャップ近傍では局在光電場により長波長近似の破れが予想されますが、分子レベルではどの程度有意に現れるでしょうか。ここでは、金ナノギャップ近辺に配置された分子のダイマーを考えてみましょう[12]。

金属構造体等を含む系に対する応答光電場は、以下のように空間を離散化された双極子の集まりとみなす離散双極子近似により計算することが出来ます。すなわち、空間を微細なセルに分割し、セル毎に局所的な分極率があるとして書き下したMaxwell方程式と、分極を与える構成方程式を連立させます。各セルでの電場を、瞬間的クーロン相互作用を与える縦場と、輻射場である横場の両方を伝播させるGreen関数で表し、これを多元連立一次方程式に帰着させました。

分子のパラメーターはポルフィリンダイマーを模したものをを用いています。モノマー間の双極子間相互作用により励起状態が分裂し、それぞれのモノマーの分極が同位相で双極子的に振動する光学許容準位と、反対位相で四重極的に振動する光学禁制な準位が現れます(図10参照)。この波動関数の広がり範囲内で光電場の変化が有意であれば光学禁制な準位も光学応答を示すと考えられます。

図11は金ナノギャップ近傍にあるダイマーの位置での応答電場強度のスペクトルを示します。許容準位のみならず、禁制準位のエネルギー位置でもピーク構造が現れているのが分かります。図12は応答光電場強度の位置による違いを、許容、禁制それぞれのエネルギー位置で見たものです。禁制準位の場合はギャップ近傍のみで特異的に応答が現れているのが分かります。このような禁制遷移の強さは、入射偏光、分子の位置、配向などによって様々に変化します。もし、このような遷移が化学反応に影響を与えれば、局在光電場と分子系の波動関数の空間的相関を反映した興味深い反応が生じる可能性もあります。

上の結果で注意しておきたい点は、局在光電場が電場強度の強い場所の分子だけを励起するのではなく、非局所性のため、固有エネルギー毎にダイマー全体に広がったモードを励起するという事です。逆に、これらのモードを適当な重みで重ね合わせることが出来れば、会合分子中でサイト選択的な励起も可能になります。次節ではその様なサイト選択励起の可能性について見てみましょう。

会合分子系における一分子選択励起の可能性

上で見たように、金属ナノギャップ近傍では会合分子系の禁制モードの励起が有意に生じる可能性があります。次に、フタロシアニンのペンタマーを想定し(図13参照)、五つの励起モードがどの程度励起されるかを調べてみました。計算に

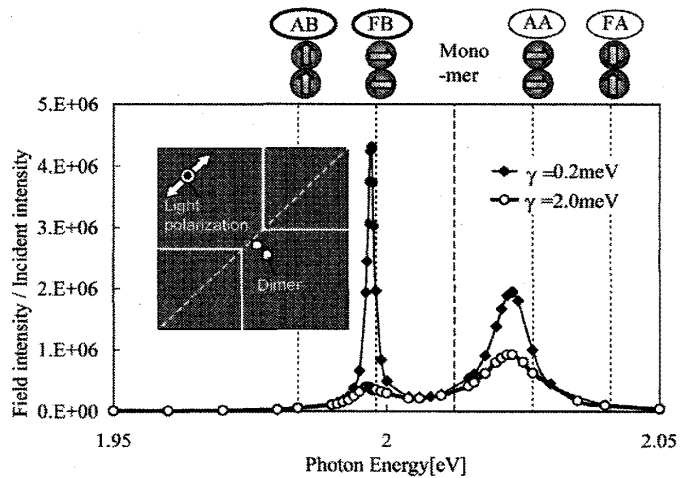


図 11 : 金属ナノギャップ中分子の応答電場強度スペクトル。2種類のダンピングの場合を示した。金属ドットのサイズは L 24nm x H 24nm x D 10nm。離散セルは 1nm 四方とし、またダイマーを構成するモノマーの有効サイズは 1 nm とした。ナノギャップ中電場強度のピークは 1.99 eV。グラフ上のダイマー分子模式図中の矢印は励起分極パターンを示す。挿入図に記した配置の場合には結合型の禁制遷移が強い応答を示していることが分かる。

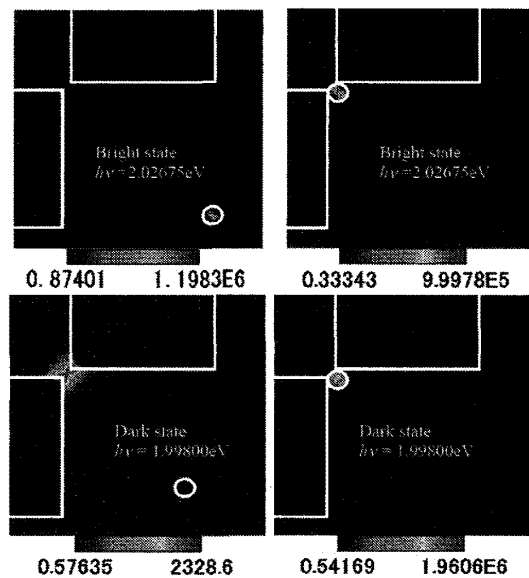


図 12 : ナノギャップ近傍の分子ダイマーの応答電場強度。ナノギャップ近傍では光学禁制準位(下段)を励起した場合でも光学許容準位と同程度に応答電場の生じる条件がある。

用いる分極率については、金ブロックは Drude モデルを用いて与え、またフタロシアニン分子においては文献 [13] から得た Qx バンドの励起エネルギー1.81eVと、振動子強度から求めた双極子モーメント約 4D を用い、分子の一般的な背景誘電率 1.5、スペクトルピークを明瞭にするため小さめのダンピング 0.2meV を用いて見積りました。分子サイズは 1nm x 1nm x 1Å としています。

図14は分子上での応答光電場強度のスペクトルです。自由空間では許容状態のみが有意に現れますが、ナノギャップ近傍では禁制状態を含め、五つの全てのモードが同程度の強度で現れていることが分かります。それぞれのモードは図13に記したようなノーマルモードに対応していますが、これらに対応した周波数を図15に示したような正弦波的な位相で重ね合わせたパルス波で励起すると、逆フーリエ変換のルールに従ってサイト選択的な励起になります。一つの会合分子で狙ってこのような励起を作ることは容易でないと思われませんが、ナノギャップ近辺の分子でこのようなことが実際に起こる可能性はあり、その場合には化学反動的にも興味深い状況が出現するかも知れません。

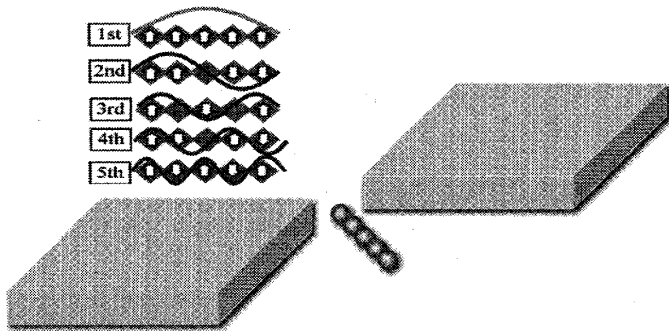


図 13 : ナノギャップ近傍のペンタマーの模式図。上図はペンタマーの励起モード。長波長近似では通常、最上位のモードのみ励起される。

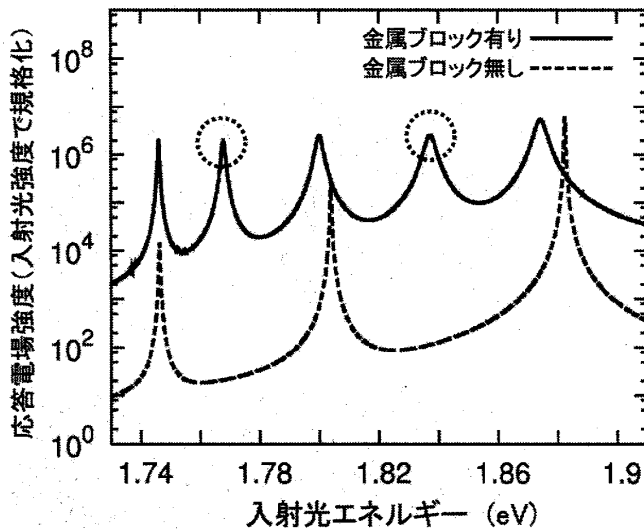


図 14 : 会合分子位置での平均化した応答電場強度。金ブロックがある場合、破線円で示した位置に禁制準位が有意に現れる。

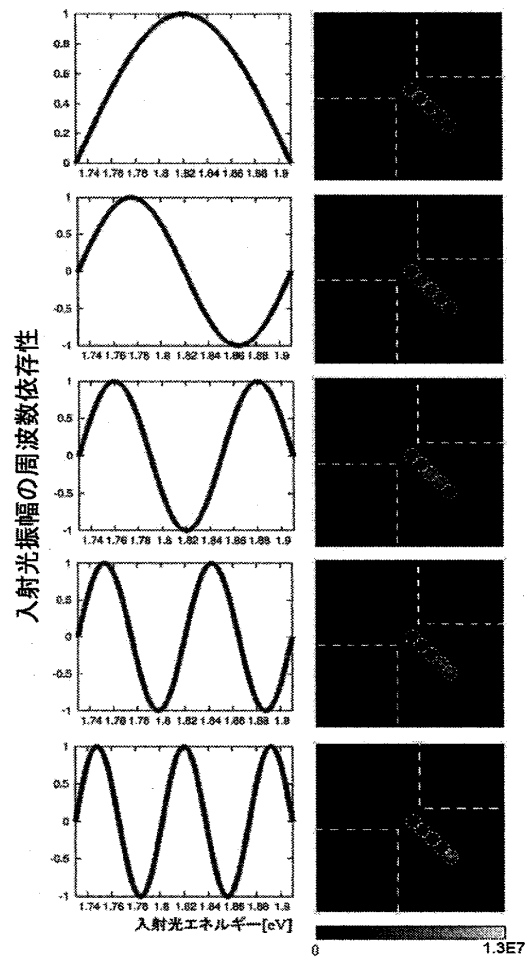


図 15 : 入射光の振幅重ね合わせの係数分布(左)と、その入射に対応する局所励起状態(右)。

金属ナノギャップを用いた共鳴光マニピュレーション

上では、ナノギャップ近辺に配置された分子の特異な光学応答を見ましたが、このような場所に分子を狙って配置することが出来るでしょうか。通常、このようなことはかなり難しく、ばらまいた分子の幾つかはたまたまその様

な場所にいることを期待して、上で述べたような光学応答が起こっているのを探ることになるでしょう。しかし、もし分子の運動を何らかの非接触な方法で制御できれば、局所空間を、計測や化学反応場として利用するために分子を配置する手段が得られるかも知れません。我々のグループではこれまで分子や量子ドットの電子励起準位に共鳴する光を用いる共鳴光マニピュレーションを理論的に提案してきました[14]。これは、光が運動量を持つため、物質に照射

すると力が働いたり(散乱力)、或いは、強度勾配のある電場中で、電場と相互作用する誘起分極に、ポテンシャルエネルギーによる勾配力が生じることを利用しています。通常、ナノ物質は光散乱が弱いので、この力が働きにくいのですが、電子遷移に共鳴する光を照射すると、動かすのに十分な力が働くことが示されています。このような光に誘起される力でナノ物質を動かせることは実験的にも実証されています[15]。ところで、金属ギャップ近傍では光電場が強い強度勾配を持つため、通常の集光ビーム以上に大きな勾配力が得られると考えられます。このような力を有効に働かせる事ができれば、溶液中の分子をギャップに集め、効率的な計測や新しい光化学反応場構築に応用できるかも知れません。またナノギャップ中では大きな電場強度勾配のため、禁制準位の励起が可能であることを前節で議論したが、禁制準位のエネルギーでトラップを行えば、新しいタイプの化学反応が引き起こせるかも知れません。

次に、以上のような動機に基づいて行った計算例を説明します。前節で説明した離散双極子近似で得られた自己無撞着な応答場を、共鳴光による力を記述する一般的表式[14]に用いて力の計算を行いました。分子のモデルは前節と同じフタロシアニンのダイマーを想定しました。また全ての計算は図16(a)に示す偏光方向に対して行っています。図16(b)に分子が受ける輻射力の分子位置依存性を示しました。計算では $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ の入射光強度を仮定しています。図の横軸は原点が図16(a)に示す分子配置に対応し、斜線に沿った右下方向への変位を示しました。実線、及び破線はそれぞれ、許容状態、及び禁制状態のエネルギーの場合に対応し、ギャップへ向かう力が最大となるエネルギーでの結果を表しています。結果から、約 10nm 程度の範囲内で有意な力が働き、ギャップから数ナノ程度、許容状態では図16(a)の破線の配置程度の位置で最大の力が得られる結果となっています。また、禁制状態は許容状態と比べ、よりギャップに近い位置で最大となり、ダイマーの許容状態と禁制状態の分極の対称性が力の現れ方に影響を与える結果となりました。図16(c)は図16(b)の力をポテンシャルエネルギー曲線に換算したものです。入射光強度 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ での結果であるので、仮定されたダンピングでは強度が $100\text{kW}/\text{cm}^2$ 程度の光を用いる事により、室温においても分子ダイマーをギャップのごく近傍に集める事が可能であると考えられます。また、禁制準位に対応するエネルギーにおいても集める事が可能であるので、ギャップ近

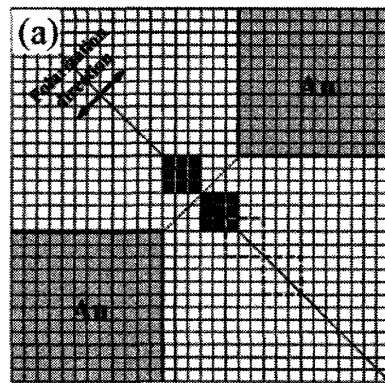
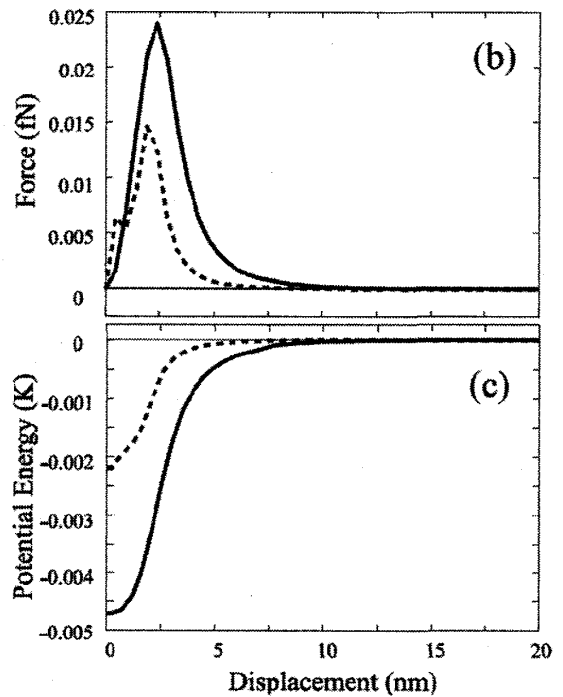


図16(a):金ナノギャップ近傍でのダイマー分子の配置と入射偏光方向の一例。1 mesh の1 辺は $1/3\text{ nm}$ 。(b): 上図の斜線方向ギャップ中心へ向かう向きを正とした場合の力。(c): ポテンシャルエネルギー曲線。横軸は原点が上図に示す分子配置に対応し、斜線に沿った右下方向への変位を示す。実線は許容準位励起、波線は禁制準位励起。ダンピング 0.2 meV 、入射光強度 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 。



辺に集めた分子の非分光学的手段による観測や非線形分光ができれば、通常は観測困難な禁制遷移の手がかりを得ることが可能になるかも知れません。光学禁制状態は化学反応において重要な役割を果たしているとの報告もあることから[16]、禁制状態を探る方法が確立されれば、光化学の新しい展開に繋がることも期待されます。

今後、室温における分子の運動制御を考えるのであれば、揺らぎや摩擦を考慮したさらに詳細な考察も必要ですが、その様な効果を考慮した分子動力学計算などの作業を通して、今後、実験との連携も含めた研究が期待されています。

7. 結び

ナノ構造に閉じ込められた物質系の波動と光波動はそれぞれマイクロとマクロの異なる階層で考察されてきた自由度です。これら階層の異なる自由度が同じ階層に現れてインタープレイする現象は、それぞれが単独で考察される際の標準的な描像や取り扱いの見直しを迫り、また新しい自由度獲得の源にもなります。従って、そのような現象が正しく理解され、制御が可能になれば、新しい技術の可能性も拓けることになるでしょう。本サブゼミで紹介したのは光物性分野の一研究例ですが、このような視点が、今後分野を超えた研究上のインタープレイに寄与できれば幸いです。

本稿で紹介した研究は張紀久夫 大阪大学名誉教授、徳島大学 井須俊郎教授、理化学研究所 瀬川勇三郎博士、東海林篤博士（現山梨大学）、大阪大学 伊藤正名誉教授、芦田昌明教授、一宮正義博士（現大阪医科歯科大）、大阪府立大学 飯田琢也講師、水本義彦博士及び、その他多くの学生との共同研究により蓄積されたものであることをここに記し、感謝の意を表します。

なお、本稿前半部は、機械の研究 第 61 巻 第 8 号（2009）に掲載した「ナノとマクロを繋ぐ光物性研究」をベースに取り纏めたものであることを付記します。

【参考文献】

- [1] Z. K. Tang, A. Yanase, T. Yasui, Y. Segawa, and K. Cho, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1431 (1993)
- [2] E. Hanamura, *Phys. Rev.* **B37**, 1273 (1988), T. Takagahara, *Phys. Rev.* **B39**, 10206 (1989)
- [3] A. Nakamura, H. Yamada and T. Tokizaki, *Phys. Rev.* **B40**, 8585 (1989),
T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon, *Solid State Commun.* **73**, 271 (1990)
- [4] T. Kataoka, T. Tokizaki, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **48**, 2815, (1993)
- [5] H. Ishihara and K. Cho : *Phys. Rev.* **B53**, 15823 (1996), H. Ishihara, T. Amakata and K. Cho: *Phys. Rev.* **B65**, 035305 (2002)
- [6] K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura and T. Isu : *Appl. Phys. Lett.* **75** 475 (1999),
H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura and T. Isu: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017402 (2002)
- [7] H. Ishihara, J. Kishimoto and K. Sugihara: *J. of Luminescence* **108**, 342 (2004),
石原 一: 「応用物理」 Vol. 73 No. 6, 764 (2004)
- [8] A. Syouji, B. P. Zhang, Y. Segawa, J. Kishimoto, H. Ishihara and K. Cho: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257401 (2004)
- [9] M. Ichimiya, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara and T. Itoh: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257401 (2009)
- [10] M. Bamba, and H. Ishihara, *Phys. Rev.* **B80**, 125319 (2009)
- [11] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa, *Adv. Mater.* **20**, 26 (2008),
K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa,
J. Am. Chem. Soc. **130**, 6928 (2008)
- [12] T. Iida, and H. Ishihara, *phys. stat. sol. (a)* **206**, 5, 980 (2009)
- [13] T-T. Lu, M. Xiang, H-L. Wang, T-J. He and D-M. Chen,

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **860** 141 (2008)

[14] T. Iida and H. Ishihara, Phys. Rev. Lett. **90**, 057403 (2003), Also see Phys. Rev. Focus, Story 6, 11 Feb.(2003)

T. Iida and H. Ishihara, Phys. Rev. Lett. **97**, 117402 (2006)

T. Iida and H. Ishihara, Phys. Rev. **B77**, 245319 (2008), Also see Phys. Rev. Focus, Story 21, 25 June (2008)

[15] K. Inaba, K. Imaizumi, K. Katayama, M. Ichimiya, M. Ashida, T. Iida, H. Ishihara and T. Itoh ,
phys. stat. sol. (b) **243**, 3829 (2006)

[16] A. Wehling and P. J. Walla, J. Phys. Chem. B **109**, 24510 (2005)