

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21118

研究課題名（和文）ナノフォトニック集光体による近赤外光異性化の実証と応用

研究課題名（英文）Development of the photoisomerization using near-infrared light by introducing nanophotonic condenser

研究代表者

八井 崇（Yatsui, Takashi）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：80505248

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では近接場光の持つ高次高調波発生 の性質を用いて、高効率に近赤外光を紫外光に変換するナノフォトニック集光体を作製し、近赤外光での異性化反応を誘起することを目的とした。

ナノフォトニック集光体の合成には、大小二つのQDを混合させ、光硬化樹脂に混ぜた。レーザを照射した作製したサンプルに発光強度の明瞭な増大がみられた。光異性化に適したナノフォトニック集光体を作製することに成功した。

また理論的検討して、金ナノ構造とアゾベンゼンを用いて、これらを近接させた系に対して、第一原理計算によるシミュレーションを行った。その結果、バンドギャップよりも低エネルギーの光で強い光吸収が発生することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近接場光による高次高調波発生は、強い励起パワーでなくても発生する反面、発生効率が低いという問題点があった。これに対して、本研究で開発したナノフォトニック集光体は、発生した高次高調波を集光して、取り出すことが可能となるため、様々な分野に適用可能であると思われる。

得られた結果より、ナノ構造とアゾベンゼンの最適配置を行うことで、近赤外光による異性化反応の促進が期待される。低エネルギーである近赤外光によって、より対象物の深部に光を励起することが可能となり、さらなる応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed the photoisomerization using near-infrared light by introducing nanophotonic condenser. To realize high efficient energy up-conversion, we used the near-field induced high-order harmonic generation. To enhance the collection efficiency, we synthesized the nanophotonic condenser which collects the induced second harmonic light in the nanophotonic condenser.

We synthesized nanophotonic condenser using quantum dots with different sizes. We confirmed the emission enhancement by the synthesized nanophotonic condenser which is suitable for photoisomerization.

We also performed the theoretical investigations using first-principle calculation. We used gold cluster as a near-field source and azobenzene as a material for photoisomerization. We found strong light absorption at the lower photon energy than the absorption band energy of azobenzene.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：近接場光 非一様光場

1. 研究開始当初の背景

光によって、分子の異性体をスイッチさせる現象(光異性化)は古くから知られている。分子の異性体が変わることによって、特性が劇的に変化するため、このような性質を利用して、近年では、光薬理学などの応用が世界的に広く行われている。しかしながら、光異性化は可視光あるいは紫外光によってしか生じない。通常の伝搬する光を用いて生体内部にアクセスする場合、生体による光散乱により光強度が減少する。また、その散乱強度は波長のマイナス4乗に比例するので、波長の短い光は生体内部の患部にアクセスするのは困難である。そこで、本研究では近接場光エネルギーアップコンバージョンによって近赤外光を紫外光に変換するナノフォトニック集光体を作製し、近赤外光での異性化反応を誘起する。

2. 研究の目的

近赤外光による光異性化反応を実現するために、近接場光エネルギーアップコンバージョンを誘起するナノフォトニック集光体を作製し、これによる近赤外光での異性化反応を目指す。これにより、生体のより深部で動作する光異性体材料の実現を目的とする。

3. 研究の方法

上記目的を遂行するために、下記の2項目について検討を行った

3.1 ナノフォトニック集光体の作製と近赤外光による光異性化実験

近接場光エネルギーアップコンバージョンの手法として、近接場光の性質である高次高調波発生に着目した。近接場光はナノ物質に対して非一様な電場を発生することができるために、反転対称性の物質であっても、偶数次の高調波を発生することが可能になる。この性質により近赤外光をナノ粒子に照射することで光触媒の吸収可能な紫外領域の二次高調波(SHG)を発生させることができる。

近接場光は一般的に微弱なものであるため、生じたSHGを集光して取り出すナノフォトニック集光体の利用を検討した。

3.2 近接場光源の解明

これまでの予備検討により、近接場光誘起のSHGが可能であることを理論的に明らかにした。また、実験的に、これらの可能性を示す定性的な結果が得られている。しかしながら、実験結果と理論計算との定量的な整合性が不完全である。このため、理論計算によって、どのような構造体(形状、寸法)において近接場光が高効率に発生するかを明らかにするとともに、その発生した近接場光が、SHGにどのように寄与するのか、さらには、光異性化に対してどのような影響を及ぼすかについて詳細を明らかにすることで理論的限界の指針を得ることを目的とする。

4. 研究成果

4.1 ナノフォトニック集光体の作製と近赤外光による光異性化実験

ナノフォトニック集光体の作製には大小二種類の量子ドット QD (CdSe-QDs (発光波長:640 nm, Sigma-Aldrich, Lumidot), CdS-QDs (発光波長:460 nm, NN-Labs, Nanocrystals))を用いた。このQDを光硬化樹脂の中にまぶし、532nmの緑色レーザーを照射することでナノフォトニック集光体を作製した。このナノフォトニック集光体の構造を用いることで小さいQDで発生したSHGを大きいQDに集光して取り出すことが可能となる。Fig. 1は作製したナノフォトニック集光体の発光スペクトルである。比較のために緑色レーザーの照射有(赤線)無(黒線)の2つの試料の測定を行った。レーザー照射有の場合でのみ620nm付近で発光を確認できた。この波長は、大QD(CdSe-QDs)の発光波長帯に一致することから、小QD(CdS-QDs)からの発光が集光され大QDからの発光として取り出されるナノフォトニック集光体の形成が示唆されていることが確認できた。

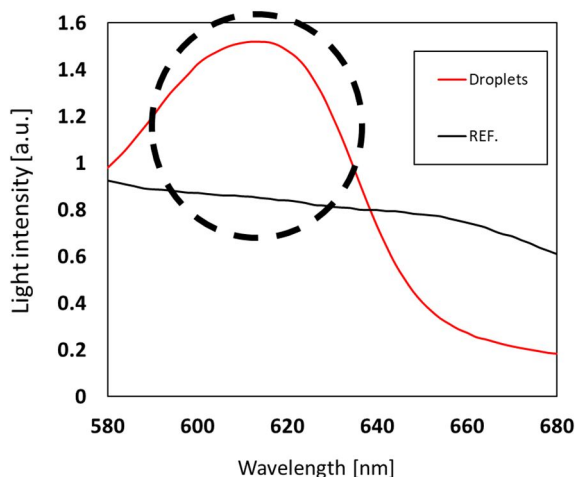


Fig. 1 ナノフォトニック集光体の吸収スペクトル。緑色レーザーの照射有(赤線)無(黒線)。

次に、赤外光によって発生する SHG により、光異性化が可能か原理実証を行った。本研究では、光異性化物質として異性化の変化が目視で確認可能なフォトクロミック材料の一つである、ジアリールエテンを採用した。近接場光源として動作するナノダイヤをトルエン中に溶解させたジアリールエテンと混合させ、近赤外光のレーザを照射した。トルエン 1ml にジアリールエテン 11mg、ナノダイヤ 13mg を混合させた。混合させた液体を赤色のレーザ (635nm, 100mW) で 1 時間照射させ異性化を図った。その結果、ジアリールエテンの着色が認められず、異性化を確認できなかった (Fig. 2)。この理由として、ナノダイヤが容器中に沈殿してしまっていたことが原因と考えられる。上記の結果より、ナノフォトニック集光体のような高効率に SHG の発生が可能な近接場光源の利用が重要であると結論付けられる。

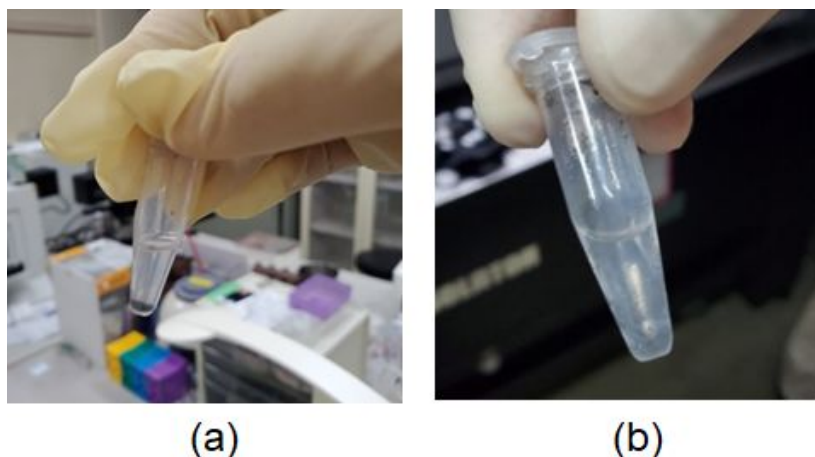


Fig. 2 レーザ照射実験。(a)レーザ照射前、(b)レーザ照射後

4.2 近接場光源の解明

光異性体材料に対して、近接場光光源を隣接した系について、第一原理計算を行い、低エネルギー光による光異性化の可能性について検討を行った。

近接場光光源として金クラスター (147 量体, Au_{147})、光異性体材料としてアゾベンゼン (バンドギャップ 3.4eV) を用いた。Fig.3 に計算モデル配置を示す。

その結果、バンドギャップ以下の 1.6eV、2.0eV において光吸収が発生することを確認した詳細なスペクトル分析により、これらの光吸収の増大は、金クラスターとアゾベンゼンの化学結合によって形成される準位を介した光吸収であることが示唆された。

次に、これらの界面準位を介した、SHG の励起についてシミュレーションを行った。アゾベンゼンの励起光子エネルギー

の半分のエネルギーの光に対する SHG に着目して計算を行った。その結果、Fig. 4 に示すように、入射偏光を制御することで、SHG が誘起されることも明らかになった。

最後に、副次的な効果として、アゾベンゼンに金が吸着されることによって、シス・トランス体の変換が促進されることを示唆する結果が得られた。光励起によるアゾベンゼン部分のキャリア量を計算した。得られた結果は、シス体の方がトランス体よりもアゾベンゼン領域にキャリアが蓄積しやすく、これは金に吸着するとシスからトランスの変換が起きやすくなる、ということを示唆していると考えられる。

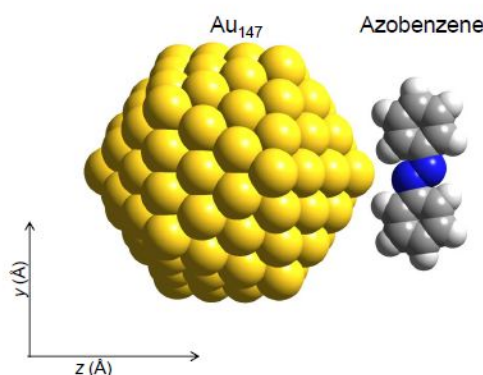


Fig. 3 計算モデル

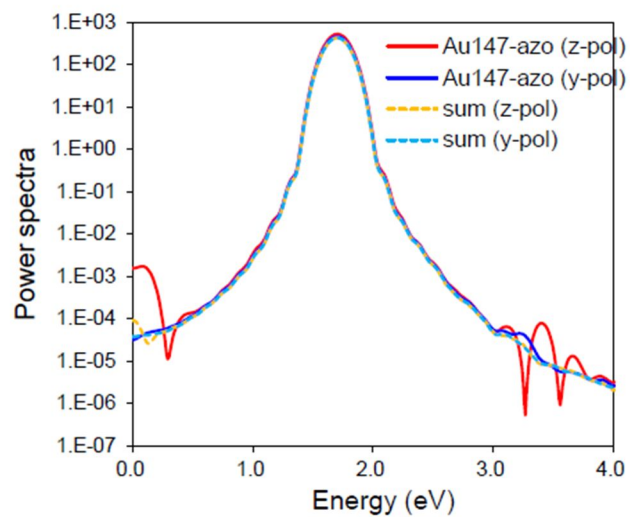


Fig.4 z 偏光励起による光励起パワースペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wang Zhiyu, Ho Ya Lun, Cao Tun, Yatsui Takashi, Delaunay Jean Jacques	4. 巻 31
2. 論文標題 High Q and Tailorable Fano Resonances in a One Dimensional Metal Optical Tamm State Structure: From a Narrowband Perfect Absorber to a Narrowband Perfect Reflector	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2102183
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adfm.202102183	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yatsui Takashi, Brandenburg Felix, Leuschel Benjamin, Soppera Olivier	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of silver nanostructure on gold nanoparticle using near field assisted second harmonic generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-84944-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kitaizumi Takahiro, Kuwahata Akihiro, Saichi Kota, Sato Takumi, Igarashi Ryuji, Ohshima Takeshi, Masuyama Yuta, Iwasaki Takayuki, Hatano Mutsuko, Jelezko Fedor, Kusakabe Moriaki, Yatsui Takashi, Sekino Masaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Magnetic Field Generation System of the Magnetic Probe With Diamond Quantum Sensor and Ferromagnetic Materials for the Detection of Sentinel Lymph Nodes With Magnetic Nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetism	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TMAG.2020.3009334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yatsui Takashi, Nakamura Yuki, Suzuki Yosuke, Morimoto Tatsuki, Kato Yuma, Yamamoto Muneaki, Yoshida Tomoko, Kurashige Wataru, Shimizu Nobuyuki, Negishi Yuichi, Iida Kenji, Nobusada Katsuyuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Increase in CO2 reduction rate via optical near-field effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 46011
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/1.JNP.14.046011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Raman Nair Sarath, Rogers Lachlan J., Vidal Xavier, Roberts Reece P., Abe Hiroshi, Ohshima Takeshi, Yatsui Takashi, Greentree Andrew D., Jeske Jan, Volz Thomas	4. 巻 9
2. 論文標題 Amplification by stimulated emission of nitrogen-vacancy centres in a diamond-loaded fibre cavity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 4505 ~ 4518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/nanoph-2020-0305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Deng Chih-Zong, Ho Ya-Lun, Clark J. Kenji, Yatsui Takashi, Delaunay Jean-Jacques	4. 巻 7
2. 論文標題 Light Switching with a Metal-Free Chiral-Sensitive Metasurface at Telecommunication Wavelengths	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2915 ~ 2922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c01377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirota Ryuichi, Murayama Toru, Katsumi Ryota, Kawawaki Tokuhisa, Yabukami Shin, Igarashi Ryuji, Negishi Yuichi, Kusakabe Moriaki, Sekino Masaki, Yatsui Takashi, Kuwahata Akihiro	4. 巻 17
2. 論文標題 Virus Detection using Second Harmonics of Magnetic Nanoparticles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering	6. 最初と最後の頁 1228 ~ 1230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tee.23613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirota Ryuichi, Murayama Toru, Katsumi Ryota, Kawawaki Tokuhisa, Yabukami Shin, Igarashi Ryuji, Negishi Yuichi, Kusakabe Moriaki, Sekino Masaki, Yatsui Takashi, Kuwahata Akihiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Rapid virus detection using magnetic second harmonics of superparamagnetic iron oxide nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025144 ~ 025144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/9.0000483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 T. Yatsui
2. 発表標題 New Photochemical Reactions and the Applications Using a Non-Uniform Optical Near-Field
3. 学会等名 Global Summit and Expo on Laser, Optics and Photonics (GSELOP2021), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八井 崇
2. 発表標題 非一様光場による新奇光化学反応とその応用
3. 学会等名 レーザー学会中部支部2021年度若手研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八井 崇、平松 航、勝見亮太、豎 直也
2. 発表標題 二酸化炭素還元の高効率化に向けたナノフォトニック集光器の開発
3. 学会等名 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新光 第4回最終公開シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Hiramatsu, R. Katsumi, Y. Takagi, N. Tate, and T. Yatsui
2. 発表標題 Fabrication of colloidal quantum dot-based nanophotonic droplets toward efficient reduction of CO ₂ by optical near field
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八井 崇
2. 発表標題 非一様光場による高効率二酸化炭素還元に関する研究
3. 学会等名 日本学術振興会 先進セラミックス第124委員会第163回 研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八井 崇、平松 航
2. 発表標題 ナノフォトニック集光器を用いた二酸化炭素還元の高効率化
3. 学会等名 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光 物質変換系の創製（14LEC）第3回公開シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木雄斗、勝見亮太、日下部守昭、桑波田晃弘、川脇徳久、五十嵐龍治、根岸雄一、関野正樹、八井 崇
2. 発表標題 近接場光を利用した可視光ウイルス不活性化の実証
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣田竜一、村山 徹、勝見亮太、川脇徳久、藪上 信、五十嵐龍治、根岸雄一、日下部守昭、関野正樹、八井 崇、桑波田晃弘
2. 発表標題 磁性ナノ粒子の第二次高調波を利用したウイルス検出
3. 学会等名 2022年度電気関係学会東北支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryuichi Hirota, Toru Murayama, Ryota Katsumi, Tokuhisa Kawawaki, Shin Yabukami, Ryuji Igarashi, Yuichi Negishi, Moriaki Kusakabe, Masaki Sekino, Takashi Yatsui, and Akihiro Kuwahata
2. 発表標題 Rapid Virus Detection using Magnetic Second Harmonics of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles
3. 学会等名 The 67th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Takashi Yatsui	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 137
3. 書名 Nanophotonic Chemical Reactions	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Yatsui Research Group https://lux.ee.tut.ac.jp/ Yatsui Research Group https://lux.ee.tut.ac.jp/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	飯田 健二 (Iida Kenji) (20726567)	北海道大学・触媒科学研究所・准教授 (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	田村 宏之 (Tamura Hiroyuki) (60390655)	東京大学・先端科学技術研究センター・特任准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関