

機関番号：24403

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049014

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Theoretical study of chemical-reaction control via spatial interplay between localized electromagnetic field and molecular systems

研究代表者

石原 一 (ISHIHARA HAJIME)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60273611

研究成果の概要(和文)：金属ナノギャップ中に生じる局在電磁場と分子波動の空間的インタープレイをフルに取り入れたグループ独自の理論手法で、ナノギャップにより単一分子レベルで禁制遷移やサイト選択励起が可能になること、分子-金属結合系の固有状態制御により金属エネルギー透過やエネルギー凝集など特異な微視的エネルギーフローが生じることなどを明らかにした。またナノギャップでの輻射力により単分子運動制御が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By means of our theoretical method for calculating interaction between the localized electromagnetic field and molecular systems, we have proposed that the optically forbidden transition and the site selective excitation of single molecules are possible, and that the peculiar quantum energy flow such as the energy transparency at metal occurs by controlling eigenstates of the metal-molecule coupled system. We have also theoretically demonstrated that the mechanical manipulation of single molecules is possible by using nanogap plasmon.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,300,000	0	15,300,000
2008年度	19,500,000	0	19,500,000
2009年度	19,500,000	0	19,500,000
2010年度	15,300,000	0	15,300,000
年度			
総計	69,600,000	0	69,600,000

研究分野：光物性理論

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：近接場、励起子、プラズモン、金属ナノギャップ、光学禁制遷移

1. 研究開始当初の背景

光と分子を如何に効率よく相互作用させるかは有機光化学分野をはじめ、広く物質科学における重要な研究課題であった。そのような中、近年金属ナノギャップ等に光エネルギーを集中させ、光と分子を格段に効率よく結合させるアイデアが議論されるようになってきた。ナノギャップでの局在光電場は強い強度、空間的局在性、強い電場勾配等、通常の光にはない特徴を持つが、このような条件でどのような分子光学応答が生じるか、

如何に効率的な化学反応に結びつけることが出来るかについての研究が必要とされていた。

2. 研究の目的

局在光電場下では「光と物質の相互作用」の標準的記述法である長波長近似(光の空間変動を無視する近似)は成り立たず、光と分子波動関数の空間的インタープレイが主役となる、極めて新奇な現象が現れる。本グループでは、このような非長波長の光学応答から

新しい化学反応場を探索することを目的に、計算手法の開発から興味深い現象の提案、実験結果の解析等を行ってきた。

3. 研究の方法

本研究グループでは、分子、光、プラズモンのそれぞれの自由度がお互いにフィードバック的にインタープレイする状況を適切に記述できる計算手法を用いた。これは、上記自由度が強結合状態になる場合には本質的に重要である。特に金属や分子の任意形状が扱えること、上記インタープレイによる非局所応答が扱えることを目的に、分子軌道法や有効質量近似で求めた分子波動関数を取り入れ、非局所的な応答が計算できる新しいタイプの理論双極子近似 (DDA) 法を開発した。

4. 研究成果

以下では、光-分子強結合場の(1)「創造」、(2)「探索」、(3)「新しい展開」の3つの視点から我々のグループの成果をまとめる。

(1) 1分子スケールで光電場と分子波動関数の空間相関を取り入れた自己無撞着計算により、金属ナノギャップ近傍での輻射力を評価した結果、1分子レベルでも分子共鳴条件では有意な力が働き、また並進力のみならずトルクも働くため、共鳴輻射力が分子の配置・配向制御に利用できる可能性を見出した。最近、A03 班の坪井グループが、ナノギャップ試料を用いて量子ドット、分子の捕捉実験を精力的に進め、共同で実験結果の解析を進めた。また理論的に負の散逸力やカーボンナノチューブのキラリティーまで選別したトラップの可能性を明らかにしてきた。さらに最近、集光ビームを用いた共鳴条件でのトラップにおいて非線形効果が重要な役割を果たすことを明らかにした。以上は、ナノギャップによる光-分子強結合場創造を実現するための先導的研究と結果である。

(2) ナノギャップ等で局在光電場と強く相互作用する分子の光応答を考える際には、プラズモンを担う金属構造、分子・量子ドット等の吸収体、及び光の三者の自己無撞着な運動を正しく取り扱う必要がある。これに対応可能なグループ独自の手法により、実験グループで示された触媒反応における特異な金属-半導体の距離依存性を説明した。また、別の実験グループで観測された単一カーボンナノチューブの特異なラマン散乱が、禁制遷移によるものであることを理論的に実証した。

(3) ギャッププラズモンと量子ドット (分子) が適当な結合条件を満たしたときに金属を

光励起しているにもかかわらず、金属での吸収が抑制されエネルギーがドットに集中する現象 (超エネルギー凝集) を理論的に明らかにした。これはドットの禁制準位の場合には、より顕著に現れ、また局在光近傍での消光も抑制される。この現象は、補助系 (上の例では金属アンテナ) と結合したナノ構造における光学応答の新しい可能性を示しており、光-分子強結合場設計の自由度を拡張すると期待される。一方、本研究において紅色細菌光合成系での高効率エネルギー移動におけるアンテナ分子の形状効果が果たす顕著な役割を議論してきたが、上記知見と光合成系のような生態系を組み合わせることによる微視的エネルギーマニピュレーションの新しい展開も視野に入りつつある。

その他、以下のような成果があった。共振器に閉じ込めた分子系と光の強結合状態の理論を拡張し、多分子が存在する場でも2光子状態の非線形性を有意に確保できる条件を明らかにした。分子状態を制御するための励起光源に出来るもつれ光子対生成法を明らかにした。また、本特定研究では物質励起波動と光の空間構造のインタープレイの実証を光-分子強結合場において目指したが、同様の問題を半導体薄膜で実験的に実証することに成功し、新学術領域 (半導体における動的相関電子系の光科学) のメンバーとの共同研究として発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 37 件)

- 1 M. Nakatani, G. Tei and H. Ishihara, Mechanism of excitation energy transfer between ring-shaped aggregates of pigments, *phys. stat. solid. B*, 有,248, 2011, 448-451
- 2 G. Tei, M. Nakatani and H. Ishihara, The function of geometrical structure of B850 ring in bacterial photosynthetic antenna systems, *phys. stat. solid. B*, 有,248, 2011, 399-402
- 3 T. Kudo and H. Ishihara, Theory of radiation force exerted on dye-doped molecules irradiated by resonant laser, *phys. stat. solid. C*, 有,8, 2011, 66-69
- 4 T. Iida, Y. Aiba and H. Ishihara, Anomalous optical selection rule of an organic molecule controlled by extremely localized light field, *Appl. Phys. Lett*, 有,98, 2011, 053108, 1-3,
- 5 H. Ishihara, A. Nobuhiro, M. Nakatani and Y. Mizumoto, Anomalous optical response of metal-molecule coupled system, *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A, 有, 2011
- 6 石原一, ナノ物質と光の相互作用 -長波長近似を超えて-, 物性研究, 有, 2011, 444
 - 7 H. Ajiki, T. Iida, T. Ishikawa, S. Uryu and H. Ishihara, Theory of Radiation Force on Carbon Nanotubes, Japanese Journal of Applied Physics, 有, 49, 2010, 02BB03
 - 8 Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto and H. Ishihara, Optical Trapping of Quantum Dots Based on Gap-Mode-Excitation of Localized Surface Plasmon, The Journal of Physical Chemistry Letters, 有 1, 2010, 2327-2333
 - 9 M. Bamba and H. Ishihara, Entangled-Photon Generation in Nano-to-Bulk Crossover Regime, Physical Review Letters, 有, 105, 2010, 123906
 - 10 飯田琢也, 石原一, ナノ粒子を光で操る: 光誘起力によるナノ構造体の力学的運動制御, 日本物理学会誌, 有, 2010, 938
 - 11 H. Oka, G. Oohata, and H. Ishihara, Efficient generation of energy-tunable entangled photons in a semiconductor microcavity, Applied Physics Letters, 有, 94, 2009, 111113
 - 12 T. Iida, and H. Ishihara, Theory of light-induced force microscopy to observe collective excited states in quantum-dot-array, Phys. Status Solidi (c) 有, 6, 2009, 898-901
 - 13 T. Iida, and H. Ishihara, Unconventional control of excited states of a dimer molecule by a localized light field between metal nanostructures, Phys. Status Solidi (c), 有, 206, 2009, 980-984
 - 14 H. Ajiki, and H. Ishihara, Degree of entanglement of photon pairs generated from V-type system in microcavity, Phys. Status Solidi (c), 有, 6, 2009, 395-398
 - 15 H. Ajiki, H. Ishihara, and K. Edamatsu, Cavity-assisted generation of entangled photons from a V-type three-level system, New Journal of Physics, 有, 11, 2009, 033033
 - 16 M. Bamba, and H. Ishihara, Crossover of exciton-photon coupled modes in a finite system, Physical Review B, 有, 80, 2009, 125319
 - 17 H. Ajiki, T. Iida, T. Ishikawa, S. Uryu and H. Ishihara, Size- and orientation-selective optical manipulation of single-walled carbon nanotubes: A theoretical study, Physical Review B, 有, 80, 2009, 115437
 - 18 M. Ichimiya, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara and T. Itoh, Observation of Superradiance by Nonlocal Wave Coupling of Light and Excitons in CuCl Thin Films, Physical Review Letters, 有, 103, 2009, 257401
 - 19 H. Oka and H. Ishihara, Effects of unbound two-exciton states on entangled photons generated from a cavity biexciton, Phys. Stat. Solidi C, 有, 5, 2008, 2446-2450
 - 20 T. Iida and H. Ishihara, Theory of resonant radiation force exerted on nanostructures by optical excitation of their quantum states: From microscopic to macroscopic descriptions, Physical Review B, 有, 77, 2008, 245319(1-16)
 - 21 H. Oka and H. Ishihara, Highly efficient generation of entangled photons by controlling cavity bipolariton states, Physical Review Letters, 有, 100, 2008, 170505
 - 22 A. Ishikawa and H. Ishihara, Design of Many-Atom Cavity QED Systems for Strong Two-Photon, Physical Review Letters, 有, 100, 2008, 203602
 - 23 H. Oka, and H. Ishihara, Real-time analysis of the optical response of cavity bipolaritons: Four-wave mixing and dynamics of formation, Physical Review B, 有, 78, 2008, 195314
 - 24 H. Oka, K. Taniguchi, H. Ajiki, and H. Ishihara, General mechanism of optical nonlinearity enhancement by cavity QED, Physical Review B, 有, 78, 2008, 245420
 - 25 H. Ajiki, and H. Ishihara, Biexcitonic cavity quantum electrodynamics effect on nonlinear spectra of a quantum dot, Journal of Applied Physics, 有, 104, 2008, 123105
 - 26 T. Iida, T. Yoshimizu, and H. Ishihara, Theory of nano optical manipulation by designed light fields under excitonic resonance conditions, Physica Status Solidi (c), 有, 6, 2008, 69-72,
 - 27 H. Ajiki, T. Ishikawa, T. Iida, and H. Ishihara, Radiation Force Mediated by Exciton of a Carbon Nanotube, Physica Status Solidi (c), 有, 6, 2008, 65-68
 - 28 H. Ajiki, and H. Ishihara, Entangled-Photon Generation from a Quantum Dot in Cavity QED, Physica Status Solidi (c), 有, 6, 2008, 276-279
 - 29 H. Ajiki, and H. Ishihara, Second-order correlation function of entangled photons from a quantum dot in microcavity, Physica Status Solidi (c), 有, 5, 2008, 2469-2472
 - 30 H. Ajiki and H. Ishihara, Entangled-Photon Generation in Biexcitonic Cavity QED, J. Phys. Soc. Jpn, 有, 76, 2007, 053401(1-4)
 - 31 H. Ajiki and H. Ishihara, Cavity QED

- Effects on Entangled Photon Generation from a Quantum Dot, Physica E, 有,40, 2007, 371-374
- 32 H.Ajiki and H.Ishihara, Photon Blockade Effect on Entangled Photon Generation from a Quantum Dot in Microcavity, CLEO/Europe-IQEC Technical Digest, 有, IF-8TUF, 2007
- 33 H.Ajiki and H.Ishihara, Entangled Photon Generation from a V-Type Atom in Microcavity, CLEO/Pacific Rim Technical Digest, 有,MH1-4, 2007
- 34 T.Iida and H.Ishihara, Theory of Spectroscopy and Microscopy with Resonant Radiation Force, CLEO/Europe-IQEC Technical Digest, 有, JSI9-WED, 2007
- 35 T.Iida, T.Yoshimizu and H. shihara, Resonant Radiation Force on a Quantum Dot by Multiple Laguerre-Gaussian Beams, CLEO/Pacific Rim Technical Digest, 有,WF2-2, 2007
- 36 H.Ishihara, A.Shouji, Y.Segawa and M.Bamba, Anomalous exciton-radiation coupling in the nano-to-bulk crossover regime, Journal of Physics: Condensed Matter, 有,19, 2007, 445008
- 37 H.Oka and H.Ishihara, Theory of entangled-photon generation via cavity bipolaritons,CLEO/Europe-IQEC Technical Digest, 有,IF-9-TUE, 2007

[学会発表] (計 5 件)

- 1 石原一, 局在光電場による分子の励起状態及び力学的運動の操作, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日, 東海大学 湘南キャンパス
- 2 H. Ishihara, Unconventional molecular Control by bap plasmon beyond long-wavelength approximation, Pacificchem 2010 The International Chemical Congress of Pacific Basin "The Nanostructure-Enhanced Photochemical Reactions", December, 16, 2010, Hawaii
- 3 H.Ishihara,T.Iida and H.Ajiki, Theory of optical nano trapping, International Conference Organic nanophotonics (ICON2009), June 23, 2009, St. Petersburg, Russia
- 4 H.Ishihara, Light-exciton coupling in nano-to-bulk crossover regime, 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'08), June 27, 2008, Kyoto
- 5 H.Ishihara, Anomalous radiative correction

of multinode-type excitons in nano-to-bulk crossover regime, The First International Conference on Material and Information Sciences in High Technologies, September 28, 2007,Baku Azerbaijan

[図書] (計 2 件)

著者名:石原一
出版社:JILS(強光子場科学研究懇親会)出版
書名:光科学研究の最前線 2
総ページ数:258,
発行年:2009

著者名:T. Iida and H. Ishihara
出版社:Springer-Verlag
書名:"Nano-Optical Manipulation Using Resonant Radiation Force", in Progress in Nano-Electro-Optics VI: Nano Optical Probing, Manipulation, Analysis, and Their Theoretical Bases
総ページ数:54,
発行年:2008

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称:キラル物質の異性体分離方法及びその装置

発明者:石原一,飯田琢也,江口弘樹
権利者:大阪府立大学,科学技術振興機構
種類:特願 2007
番号:322384

出願年月日:2007年12月13日
国内外の別:国内

名称:光の偏光方法及び装置
発明者:東海林篤,石原一,飯田琢也,合田健太

権利者:情報通信研究機構,大阪府立大学
種類:特願 2007
番号:314434

出願年月日:2007年12月5日
国内外の別:国内

名称:光伝播制御方法及び光伝播制御装置
発明者:石原一,飯田琢也,合田健太,東海林篤

権利者:大阪府立大学
種類:特願 2007
番号:322587

出願年月日:2007年12月13日
国内外の別:国内

○取得状況 (計 1 件)

名称:Photon pair generating device

発明者 : Hiroshi Ajiki and Hajime Ishihara
権利者 : 科学振興機構、大阪府立大学
種類 : US
番号 : 7,649,679
取得年月日 : Jan, 19. 2010
国内外の別 : 外国

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原 一 (ISHIHARA HAJIME)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 60273611

(2) 研究分担者

安食 博志 (AJIKI HIROSHI)
大阪大学・工学研究科・特任教授
研究者番号 : 60283735