

● 光励起における「光」の立場

公募C班 八井 崇

光合成や光触媒などにおいて光励起は重要な役割を果たしています。この光励起では、対象となる媒質の寸法よりも、「光」の寸法が十分に大きく、物質に対して光の電場強度が一定という近似（電気双極子近似）のもとに考えられています。著者は、この近似が成り立たない「光」である近接場光を人工光合成に役立たせたいと思って研究を行っています。近接場光はその光強度が対象となる物質からの距離に対して急激に減衰する性質があります。この急激に減衰する様子は、以下の(1)式で見ることができます¹。

$$E_{dipole}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \left[\begin{aligned} &-\frac{\mathbf{p}}{r^3} + \frac{3\mathbf{r}[\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}]}{r^5} \quad \dots \text{近接場光} \\ &-\frac{\dot{\mathbf{p}}}{cr^2} + \frac{3\mathbf{r}[\mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}]}{cr^4} \quad \dots \text{中間の光} \\ &-\frac{\ddot{\mathbf{p}}}{c^2r} + \frac{\mathbf{r}[\mathbf{r}\cdot\ddot{\mathbf{p}}]}{c^2r^3} \quad \dots \text{通常の光} \end{aligned} \right] \quad (1)$$

この式は、物質に光をあてたときに、周りに発生する電場分布を近似したもので、物質に電気双極子を置いた時に放射される電場分布となっています。ここでは、物質からの距離を r としてあらわしています。この式において、 r^{-1} で減衰する4行目の成分が、通常目にする伝搬する光となります。一方、2行目の成分は、 r^{-3} で減衰することから、空間的な位置による電場強度一様性が大きく変わります。つまり、物質の周りに局在しているとみなすことができます。また、この近接場光の成分は通常の光の成分よりも、物質近傍では4桁程度大きくなるので、物質表面での光励起を考えるには、この近接場光が主役になると考えています。

この近接場光を使うことで、①光学禁制遷移である分子振動励起を介した多段励起、②二次高調波発生(SHG)が可能となります。①については、文献2)で紹介したので、本稿では②について紹介させていただきます。この現象は下記のように説明することができます。

そもそも、SHGは反転対称な物質では通常光を照射しても発生しません。これは、ある物質に電場 $E(t)$ によって誘起される分極 $P(t)$ を考えると導くことができます。今、反転対称な物質において、ある瞬間に、電場 $E(t)$ が y 方向に印加され、その時に誘起される分極を $P(t)$ ³、別のある瞬間、電場が $-y$ 方向に印加された場合に誘起される分極を $-P(t)$ とすると、それぞれは、

$$P(t) = \alpha E(t) + \beta E(t)^2 + \gamma E(t)^3 + \delta E(t)^4 + \dots \quad (2)$$

$$-P(t) = -\alpha E(t) + \beta E(t)^2 - \gamma E(t)^3 + \delta E(t)^4 - \dots \quad (3)$$

と表されます。この(2)式と(3)式から次式が得られま

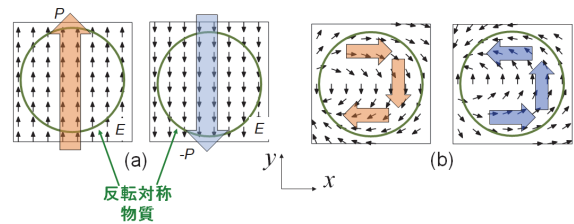


図1 反転対称物質に対する(a)通常光励起、(b)近接場光励起、の様子。

す。

$$0 = \beta E(t)^2 + \delta E(t)^4 + \dots \quad (4)$$

(4)式からわかることは、電場の振幅にかかる偶数次の係数が必ず0にならなければいけないということです。つまり、SH波を含めた偶数次の高調波が、電場分布が一樣な状況において反転対称な物質では発生しないことを意味しています。

一方、同じ反転対称な物質に対して、近接場光が印加されると、物質内部の電場が位置によって異なります。これによって、物質構造が非対称構造であることと同様な効果が生じます。つまり、近接場光励起の場合には、反転対称な構造であっても、SH波の発生が許されます。上記について、第一原理計算を用いて、近接場光によって反転対称な構造を有する有機化合物に対してSHが発生することが確認されています⁴。

著者は、公募C班において、この①および②の効果を人工光合成に活用する研究機会を頂きました。非一樣光場の励起源としては、半導体ナノ構造⁵や、金クラスターの利用を検討しています。また、本新学術領域研究の活動に参加させて頂く中で、紅色細菌が持つ光捕集複合体LH2が、非一樣光場の励起源として有望であると考えられるに至りました。LH2は最低準位が光学禁制であるため、近接場光と同じく双極子放射場を形成するからです。この材料をきっかけに、天然光合成と人工光合成の融合研究の一端に貢献できればと思っています。今後ともご指導よろしくお願いたします。

参考文献

- 1) J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1962).
- 2) 八井崇, *CanApple ニュース* 第70号 (2019).
- 3) R W Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic, 2008).
- 4) M. Yamaguchi and K. Nobusada, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 23748 (2016).
- 5) T. Yatsui, *et al.*, *Nanotechnology*, **30**, 34LT02 (2019).

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第2巻・第11号(通算第23号)令和元年11月1日発行
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)
<http://photoenergy-conv.net/>