

# 分子の性質を操る近接場光励起の遷移確率計算を高速化

～ナノ領域に局在した近接場光による分子の光励起状態最適制御に向けて～

## ポイント

- ・多重極ハミルトニアンに基づいた、近接場光学遷移確率計算の高速化を達成。
- ・ナノ領域に局在した光による選択則の解明と最適化に成功。
- ・分子の光励起状態を最適制御した光反応開発の進展に期待。

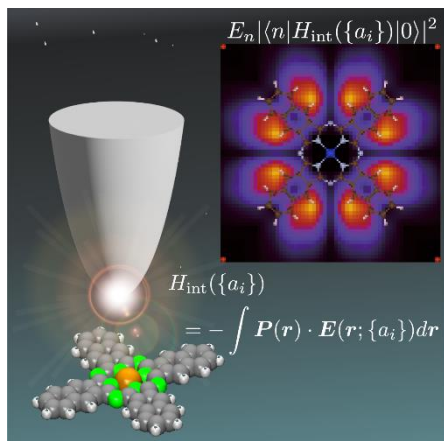
## 概要

北海道大学大学院理学研究院・同大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）の岩佐豪助教の研究グループは、多重極ハミルトニアン<sup>\*1</sup>に基づいた、近接場光<sup>\*2</sup>学遷移確率<sup>\*3</sup>計算の高速化を達成し、ナノ領域に局在した光による選択則の解明と最適化に成功しました。分子の光励起状態<sup>\*4</sup>を制御した光反応開発の進展が期待されます。

近接場光は、物質のすぐ近くだけに存在する特殊な光の成分です。巧みに設計された魔方陣のようなナノ構造が創る近接場光を利用することで、分子の性質を自由自在に操ることが期待されています。しかし、近接場光は普通の光とは違って空間的に局在している上に、ナノ構造の形などにも依存してその振る舞いが変わるため、近似的な理論計算が難しく、新しい理論手法が必要とされていました。この論文では、多重極ハミルトニアンに基づいた一般的な遷移確率（一般化遷移確率）の簡単な計算方法を提案しています。

この方法を使うと、近接場光を使って分子の励起状態への遷移確率をコントロールするための方法を計算することができます。一般化遷移確率の計算では、近接場光に影響を与えるナノ構造の形状、大きさ、材料などの情報をパラメータとして考慮に入れます。そして、計算結果をもとに、狙いの励起状態を実現するための近接場光を発生させるナノ構造を最適化します。実際に、走査トンネル顕微鏡（STM）<sup>\*5</sup>のモデルを使って、この方法がうまくいくかどうかを確認しました。この顕微鏡では、針先の位置を上下左右に動かすことで、近接場光をコントロールできます。今回の研究は、分子の特定の励起状態のみを選択的に励起するための近接場光設計技術開発への第一歩と言えるでしょう。

なお、本研究成果は、日本時間 2024 年 4 月 26 日（金）公開の The Journal of Physical Chemistry Letters 誌に掲載される予定です。また、今回の研究成果が高く評価され、同日付で本研究が、掲載誌の Supplementary Cover に選出されました。



一般化遷移モーメントと光 STM モデルによる  
平面分子の遷移確率イメージング

## 【背景】

量子力学では、基底状態の波動関数に外場を作用させることで、励起状態を重ね合わせることができ、本研究では、外場として局在する光に着目しました。光励起された分子は基底状態とは異なる反応性を示すことから、高温や高圧条件が必要な反応を、低温などの温和な条件で進行させることが可能になります。太陽光を有効活用した環境に優しい反応設計を行うことで、人類にとって必要不可欠な分子の化学合成を穏やかに達成する、持続可能な社会のための基盤技術となります。

従来の光化学では、図 1 に示すような空間を伝搬する伝搬光<sup>6</sup>を用い、分子の励起状態を制御してきました。しかし、伝搬光の波長は分子に対して数桁長いため、分子全体を均一に励起することしかできず、特定の部分だけを精密に制御することは困難でした。また、双極子禁制<sup>7</sup>と呼ばれる、特定の遷移は空間を伝搬する光で励起できないという制限もありました。

一方、近接場光は、ナノメートルスケールの微小な空孔や金属短針近傍に局在した光です。この光は、伝搬光とは異なり、電場の空間構造が複雑で、従来の光では不可能だった分子の一部分だけを局所的に励起することが可能となります。従って、双極子禁制遷移も励起可能となり、任意の励起状態への光遷移が期待されます。これらの特徴により、近接場光を用いることで、従来の光化学では実現できなかった、より精緻な分子の光励起状態制御が可能になると考えられています。

一方、図 1 に示す、伝搬しない近接場光と呼ばれるナノメートルスケールの微小な空孔や金属短針近傍に局在した光においては、電場の空間構造という新たな制御因子を通して、双極子禁制遷移も励起だけでなく、分子の一部分だけの局所的な励起も可能になります。近接場光は光源の形状に依存することから、適切な光源を設計することで、近接場光と分子の相互作用を通して分子の光励起状態を自由自在に制御することが可能になります。

本研究では、このような考えに基づき、以下の目標を掲げて研究を進めてきました。

- ・近接場光と分子の相互作用を記述するための、双極子近似を超えた第一原理計算<sup>8</sup>手法の開発。
- ・狙いの電子励起状態へと励起する電磁場の空間構造を設計する方法論の確立。
- ・分子の反応性を能動的に制御する仕組みの解明。

## 【研究手法】

近接場光と分子の相互作用は、多重極ハミルトニアンに基づいて記述しました。従来の方法では、伝搬光と分子の相互作用を記述するときに、分子の大きさが光の波長に比べると数百分の一程度であることを利用した点双極子近似という近似を行います。しかし、近接場光のような空間的に局在した光は、その分布が分子と同程度になることもあるために、このような近似を行う前の第一原理的な方程式に基づいて記述する必要があります。研究グループは、多重極ハミルトニアンと呼ばれる形式に基づいた数値計算手法を開発してきました。これまでの方法では、近接場光の光源の位置や形状などを変えるたびに励起状態計算を行ってきました。しかし、このやり方では、光の設計を行うために莫大な計算コストが必要になります。

そこで、本研究では、分子の励起状態計算を 1 度だけで済むような手法の開発に取り組みました。具体的には、ターゲットとなる分子を決めたら、その励起状態計算を行い、その波動関数から遷移密度を求めます。そして、遷移密度を利用して励起確率を計算することで、任意の光と分子の相互作用によって基底状態から励起状態への遷移する一般的な確率、一般化遷移モーメントを効率的に計算可能になります。一般化遷移モーメントが計算できると、光のエネルギーをどれだけ吸収するかを示す振動子強度を求める事ができます。

実際の計算の手順においては、まず通常の量子化学計算プログラムを用いて励起状態計算を行い、そ

の波動関数から、上記の遷移密度や、その元になる軌道ペアの係数などの情報を取得します。その後、多重極ハミルトニアンと遷移密度の積を全空間で積分することで、一般化遷移モーメントを計算できます。一般化遷移モーメントと、その二乗にエネルギーをかけた振動子強度の計算手法は、通常の量子化学計算プログラムを用いることで、近接場光の設定を変えたときに励起状態計算をやり直さなくても良いため、計算コストは非常に軽く、結果として、近接場光励起の計算予測などは非常に容易になりました。

### 【研究成果】

上記の計算手法を、走査トンネル顕微鏡の探針の先に生成する近接場光と相互作用する、ジメチルジスルフィド (DMDS) 分子のモデルに適用しました。このとき、遷移確率は探針の位置をパラメータに持つ関数として制御できます。このモデルで、光源の位置を変えた時の遷移確率の様子をみると、図 2 に示すように、第一励起状態 ( $S_1$ ) と第二励起状態 ( $S_2$ ) の遷移確率が最適化される探針の位置が異なることが分かります。また、 $S_1$  と  $S_2$  の比を取ることで、 $S_1$  励起を大きくする一方で、 $S_2$  励起を小さくしたい際には、(X,Y)を右下及び左上に持って行き、その逆に  $S_2$  を強く励起しつつ  $S_1$  が弱い状態にするには (X,Y) を (0,0) にすると良いことも分かりました。

図 3 に示すように、より大きな分子である銅ナフタロシアニン (CuPc) でも同様に、探針の位置を変えることで、通常は光励起できないような状態であっても、その遷移を可能にする探針の位置を簡単に調べることができます。

このように、一般化遷移モーメント及び振動子強度を定義することにより、励起状態制御を最適化問題として扱えるようになりました。すなわち、一般化遷移モーメントと振動子強度を“目的変数”とすることで、定量的な取扱が可能になるため、近接場光を生じうるナノ構造体の情報を“記述子”とした逆問題を解くという枠組を確立できます。

### 【今後への期待】

今後は、計算電磁気学的手法も取り込んで、近接場光の設計のさらなる高度化が見込まれます。

狙いの励起状態を直感的に自在に、好きなように励起することで、任意の結合を自在に組み替えることを計算機上で設計できるようになれば、全く新しい分子や反応設計の考え方に基づいた化学研究の展開が期待されます。かつては理論化学者だけが行っていた計算化学を、現在は実験研究者も含めた多くの人が日常的に行うように、本研究で提案している計算化学と計算電磁気学を組み合わせた励起状態制御の計算も、10 年後には多くの実験研究者が日常的に用いて、光反応場設計を行うようになっているかもしれません。そうなれば、これまでにない新しい光化学反応が実現され、ナノメートルスケールの魔方陣のような構造体を作り込むことで、太陽光の主成分である可視光を用いて、温和な条件でも人類にとって重要な化学反応を実現することが期待されます。現在は稀少な貴金属が使われている排ガス浄化などの触媒反応も、安価で豊富に存在する汎用元素を用いた光反応で自由自在に反応させることができるようになっているかもしれません。今後は、このような展開を目指して、環境に優しい持続可能な社会の基盤技術の開発につながるよう研究を進めます。

### 【研究費】

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ (JPMJPR20T1)、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 (C) (23K04671、23K04833)、基盤研究 (A) (21H04644)、学術変革領域研究 (B) 「光触媒協奏学」(23H03833) の支援の下で実施されました。

## 論文情報

論文名 Generalized Transition Moment and Oscillator Strength for Optimal Control of Excited States using Near-Field Light (近接場光を利用した励起状態最適制御に向けた一般化遷移モーメントと一般化振動子強度)  
著者名 岩佐豪<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>北海道大学大学院理学研究院、<sup>2</sup>北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点)  
雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters (物理化学の専門誌)  
DOI 10.1021/acs.jpcllett.4c00609  
公表日 日本時間 2024 年 4 月 26 日 (金) (米国東部標準時 (夏時間) 2024 年 4 月 25 日 (木)) (オンライン公開)

## お問い合わせ先

<研究内容に関すること>

北海道大学大学院理学研究院 助教 岩佐 豪 (いわさたけし)

T E L 011-706-3821 F A X 011-706-3821 メール tiwasa[at]sci.hokudai.ac.jp

U R L [https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/member/takeshi\\_iwasa/](https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/member/takeshi_iwasa/)

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ

安藤裕輔 (あんどゆうすけ)

T E L 03-3512-3526 F A X 03-3222-2066 メール presto[at]jst.go.jp

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press[at]general.hokudai.ac.jp

科学技術振興機構広報課 (〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3)

T E L 03-5214-8404 F A X 03-5214-8432 メール jstkoho[at]jst.go.jp

## 【参考図】

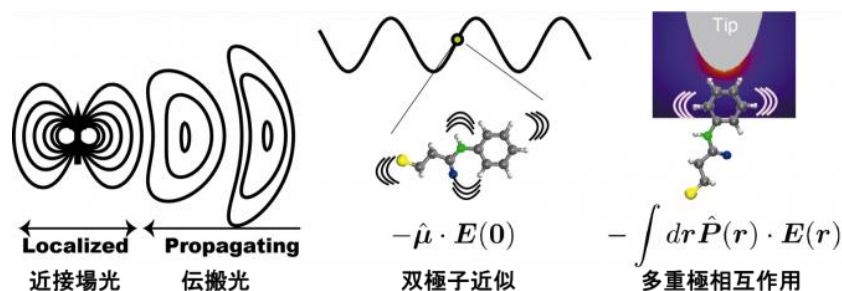


図 1. 近接場光と伝搬光の模式図、双極子近似と多重極相互作用の模式図と定式化。

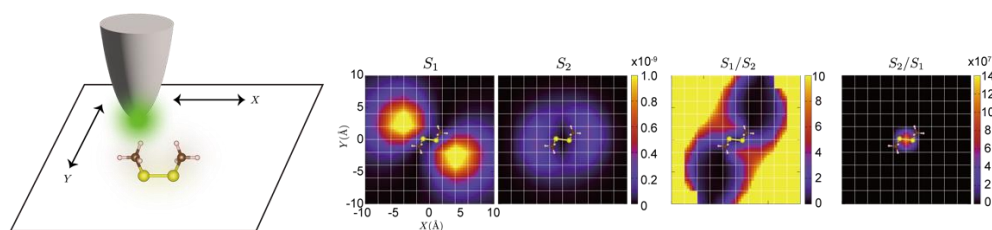


図 2. 光 STM モデルと、光源の位置を変えたときの DMDS の遷移確率マップ。

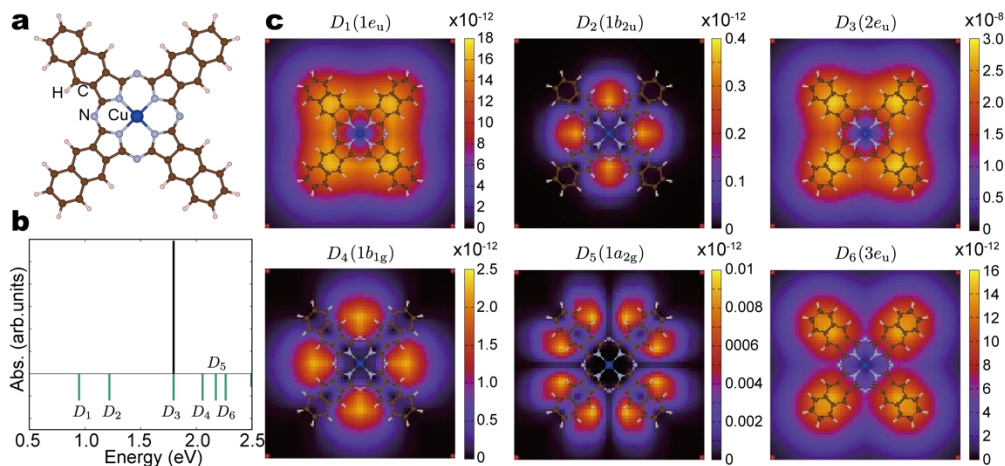


図 3. (a) CuPc 分子と (b) 伝搬光での吸収スペクトル、(c) 遷移確率マップ。

### 【用語解説】

- \*1 多重極ハミルトニアン … 光と物質の相互作用を記述する量子電磁気学の基礎方程式の形式の一つ。本研究では、磁場の影響は無視しており、分極場と電場の内積から光と分子の相互作用項を計算している。
- \*2 近接場光 … 物質の表面近傍に局在する光の成分のこと。通常我々が目にする蛍光灯や太陽光は遠くの光源から伝搬してくる光だが、光源のごく近傍には伝搬しない近接場光と呼ばれる光の場が存在する。
- \*3 遷移確率 … 光などによって分子が基底状態から励起状態にあがる確率のことで、光の偏光方向や分子の対称性などによって遷移が可能かどうか、どのくらい遷移するかが異なる。
- \*4 励起状態 … 分子など量子力学に支配される物質は、その状態が飛び飛びになる。最もエネルギーの低い状態が基底状態で、それより高いエネルギーの状態を励起状態と呼ぶ。基底状態の分子は、光や熱などのエネルギーを得ることで励起状態になる。
- \*5 走査トンネル顕微鏡 (STM) … 先端を尖がらせた金属針 (探針) を測定表面に極限に近づけたときに電流が流れるトンネル現象を測定原理として用いる装置。試料表面をなぞるように走査して、その表面の形状を原子レベルの空間分解能で観測する。探針と試料間に流れる電流をトンネル電流と呼び、トンネル電流を検出し、その電流値を探針と試料間の距離に変換させ画像化できる。
- \*6 伝搬光 … 通常我々が目にする蛍光灯や太陽光などの光で、光源から離れたところで観測する光の成分。
- \*7 双極子禁制 … 分子などの 1 ナノメートル位の大きさの物質が光 (波長が数百ナノメートル) を照射されたときには、分子が点として振る舞い、点の中で電子が光によって一様に上下に揺らされるため、分子を点双極子として近似できる (双極子近似)。光が当たったときに双極子として振る舞うことができない励起状態には遷移できないため、そのような励起状態は双極子禁制と呼ばれる。
- \*8 第一原理計算 … 実験値に依存する経験的なパラメータを用いず、最も基礎的な物理法則を記述する運動方程式に基づいた計算手法のこと。本研究では物質はシュレディンガー方程式、電磁場はマクスウェル方程式に基づいて計算している。

## 【WPI-ICReDD について】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery、アイクレッド) は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)」に採択され、2018年10月に本学に設置されました。WPIの目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDDは国内にある18の研究拠点の一つです。

ICReDDでは、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。

