

## 研究終了報告書

### 「Mie 共鳴による磁場増強を利用した光化学反応プラットフォームの構築」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：杉本 泰

#### 1. 研究のねらい

持続可能な社会の実現に向けて、光エネルギーを用いた光化学反応は重要な技術である。光化学反応では物質の励起状態を利用することにより、様々な化学反応を高い制御性で促進することができる。通常、分子の光励起は、基底一重項( $S_0$ )から励起一重項( $S_1$ )への電気双極子遷移によってなされる。一方、基底一重項から励起三重項への遷移( $S_0 \rightarrow T_1$ )はスピンの反転を伴うため禁制遷移であり、三重項状態はスピン軌道相互作用による項間交差( $S_1 \rightarrow T_1$ )により生成される。通常は項間交差の過程で数 100 meV のエネルギーが失われるため、光による  $S_0 \rightarrow T_1$  直接遷移の実現が強く望まれている。

本研究のねらいは、スピン禁制遷移を光により直接励起する技術を開発することで、革新的な光化学反応ルートを提案することである。これを実現するため、報告者は物質の光励起過程における磁場の効果に着目した。一般に光の周波数領域において発生する磁場は物質に影響を与えないことから、電場に依存する電気双極子遷移による光励起が支配的であり、磁気双極子遷移の効果は無視されている。しかしながら、厳密には基底一重項状態から励起三重項状態への禁制遷移においても、磁場強度に依存する磁気双極子遷移は許容されている。すなわち、基底一重項-励起三重項遷移のエネルギーに相当する周波数で大きな磁場増強を実現できれば、スピン禁制遷移の実効吸収断面積を増大することができる。本研究では、スピン禁制遷移の光による直接励起によって、これまでに無い新たな光化学反応ルートの開拓を目指す。

上記の目的を達成するため、誘電体ナノ構造の Mie 共鳴に起因する磁場増強効果を利用して、磁気双極子遷移の増大によりスピン反転を伴う遷移の直接励起を実現する。ナノ構造設計、材料開発、評価手法の開発という基盤技術を確立し、励起三重項を光により直接励起する技術を開発することで、これまで不可能であった化学反応を実現し、新しい光化学反応プラットフォームを構築する。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

本研究課題では、誘電体ナノ構造に誘起される Mie 共鳴を利用し、スピン禁制遷移( $S \rightarrow T$  遷移)を光により直接励起する技術を開発することで、従来の物質の光励起の制約から脱却した新たな光化学反応ルートを提案することを目的としている。報告者は資源として豊富で環境親和性の高いシリコン結晶に着目した。シリコンは可視域で理想的な屈折率( $n \sim 4$ )と消光係数をもち、ナノ構造化する事で”光”磁場増強を実現できる。シリコンナノ構造の磁場増強効果を最大化することで、新しい光化学反応プラットフォームの構築を目指した。

まず初めに、スピン禁制遷移を実現するためのカギとなる“磁気双極子遷移”を大幅に増強す

る技術の開発に関する研究を実施した。Mie 共鳴により大きな磁場増強効果を実現できる球状シリコンナノ粒子の開発を行い、シリコンナノ粒子の磁場増強効果により、磁気双極子発光レートの増大を試みた。開発したシリコンナノ粒子について、磁気双極子発光体としてユーロピウムイオンを表面に付加し、顕微分光法により磁気双極子発光が電気双極子発光に対して1桁以上増強することを実証した。これは、Mie 共鳴による磁場増強効果によりスピン反転を伴う準位間の輻射遷移のみならず吸収遷移の増強を実現できる可能性を示唆している。

次に、本提案のコンセプト実証として、誘電体ナノ構造の磁気双極子遷移増強効果を利用し、モデル分子において基底一重項( $S_0$ )から励起三重項( $T_1$ )への遷移を促進する技術の開発を目指した。シリコンナノディスクが大面積に配列したアレイ構造を形成し、ディスク径と高さを制御することによって、顕著な磁場増強効果を有するトロイダル共鳴特性を見出した。近赤外域に共鳴を有するシリコンナノディスクアレイ上にルテニウム錯体を配置した系において、透明基板上と比較して、1桁以上のりん光( $T_1 \rightarrow S_0$  遷移)強度の増大を実現した。実験により得られた発光励起スペクトルと電磁場計算結果を厳密に比較することで、りん光強度の増大が磁場増強効果による  $S_0 \rightarrow T_1$  遷移の増強に起因するものであると結論付けた。本技術により、従来よりも 400 meV 程度低いエネルギーの光で分子の励起三重項状態へ励起できることを明らかにした。さらに、本技術を用いたモデル反応として、一重項酸素生成による有機分子の酸化反応を用い、共鳴波長で反応速度が促進されることを実験的に示した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「Mie 共鳴を示すシリコンナノ粒子の開発と磁気双極子遷移増強」

本研究コンセプトの実証のため、平均粒径を 95-200 nm で制御した球状シリコンナノ粒子のコロイド溶液を開発した。Mie 共鳴は粒径に強く依存するため、規定の波長で大きな磁場増強を達成するためには、粒径分布の抑制が必要不可欠である。Si ナノ粒子の分散安定性を維持したまま、粒形分布の標準偏差を 10% 以下まで低減するため、密度勾配遠心法によるシリコンナノ粒子のサイズ分級技術を開発した。

開発した Mie 共鳴を示すコロイドシリコンナノ粒子の磁場増強効果による磁気双極子遷移増強の実証を行った。磁気双極子遷移は異なるスピン状態間を結びつけるため、磁気双極子遷移確率を増大できれば、一重項-三重項間の禁制遷移を大幅に促進することができる。本研究では、図 1(a)のように球状シリコンナノ粒子の磁気的 Mie 共鳴と物質の磁気双極子遷移を結合させることで、磁気双極子遷移の増強を実現した。はじめに、解析計算

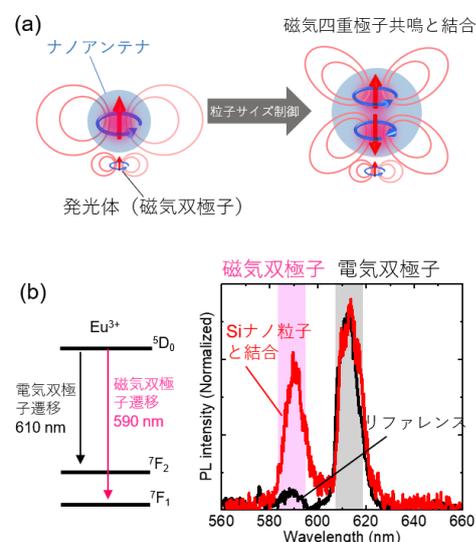


図 1(a) 磁気双極子(発光体)とシリコンナノ粒子の磁気双極子共鳴の概念図。(b)  $\text{Eu}^{3+}$ の発光過程とシリコンナノ粒子による磁気双極子遷移発光の増強。磁気双極子遷移発光が1桁増強している。

によりシリコンナノ粒子の、近傍に置かれた磁気双極子の遷移レートを求めた。磁気双極子としては、波長 590 nm に磁気双極子遷移発光を示すユーロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を仮定した。計算の結果、シリコンナノ粒子の磁気四重極子共鳴と結合した場合に、波長 590 nm の磁気双極子遷移が最も増強されることを見出した(図 1(a))。これを実験的に示すため、シリコンナノ粒子表面に、化学的に  $\text{Eu}^{3+}$  錯体を付加した系を形成した。顕微分光により作製した粒子の発光スペクトルを測定し、直径 208 nm の粒子において、 $\text{Eu}^{3+}$  の磁気双極子発光が電気双極子発光(610 nm)に対して1桁以上増強することを実証した(図 1(b))。また、発光増強がナノアンテナの磁気四重極子共鳴との結合によるものであることを Mie 散乱特性の評価と理論計算により説明した。以上の結果は、Mie 共鳴により磁気双極子遷移を大幅に増強・制御できることを示しており、これらの成果は英文論文誌に掲載済み(5.(1)代表論文2)である。

### 研究テーマ B「シリコンナノディスクアレイによるスピン禁制遷移増強と化学反応への応用」

アクセシブル且つ大きな磁場増強を両立する系として、六方格子シリコンナノディスクアレイ(図 2(a))を考案し、時間領域差分法(FDTD)シミュレーションにより光学応答を解析した。その結果近赤外領域に鋭い吸収ピークが発現することを見出した。吸収ピークにおける磁場分布を図 2(b)に示す。ディスク内部で最大 24 倍以上の磁場増強度を示し、ディスク表面でも 20 倍程度である。これにより、表面付近の物質の磁気双極子遷移を理論上 400 倍高めることが可能であり、分子のスピン禁制励起を著しく増強できると期待できる。また、電場分布との関係から、トロイダル双極子モードに起因する共鳴であることを明らかにした。コロイダルリソグラフィ法を用いて大面積に六方格子シリコンナノディスクアレイを形成する技術を開発した。本構造はナノディスクの高さにより、吸収ピークが制御可能であることを示した(5.(1)代表論文 1)。

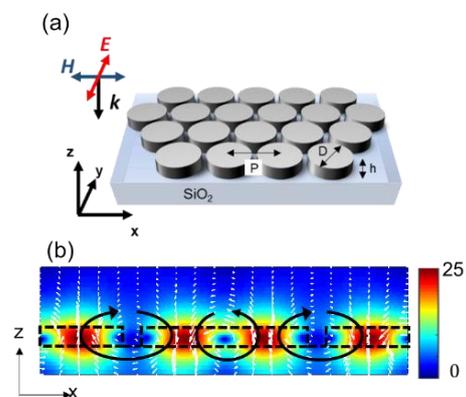


図 2. (a) Si ナノディスクアレイ (高さ 50 nm, 直径 450 nm, 周期 500 nm)。 (b) 磁場増強度分布 ( $x$ - $z$  断面)。

本提案のコンセプトの実証を目的として、上記で開発したトロイダル双極子共鳴を示す六方格子シリコンナノディスクアレイ(図 3(a)) 上部にルテニウム錯体( $\text{RuPc}(\text{py})_2$ )を配置した系(図 3(b))において、磁気双極子遷移増強による  $\text{S}_0$ - $\text{T}_1$  励起効率の増強に関して、実験的評価を行った。これらの研究は、同領域内の古山准教授(金沢大)と共同で実施した。具体的には、図 3(c)に示すように、 $\text{RuPc}(\text{py})_2$  の  $\text{S}_0$ - $\text{T}_1$  遷移エネルギーに相当する 700-820 nm でナノディスクアレイの共鳴波長を制御し、りん光( $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  遷移)強度を評価した。その結果、ナノディスクアレイ上のルテニウム錯体の発光励起(PLE)スペクトルから、805 nm 付近で平坦なガラス基板に比べて最大 37 倍大きいりん光強度を観測した。この励起波長は、ナノディスクアレイのトロイダル双極子共鳴波長と一致しており、りん光強度の増大はナノディスクアレイによる  $\text{S}_0$ - $\text{T}_1$  遷移の増強を示唆している。FDTD による電磁場シミュレーションにより、PLE 増強度スペクトルと磁場増強度との相関を調べ、増強磁場によるスピン禁制遷移増強を実証した。これは、 $\text{T}_1$  状態を励起するために必要な光子エネルギーを間接的な過程と比べ 400 meV 以上削減できることを

示している。本研究成果について、論文(5.(1)代表論文3)発表し、神戸大学・金沢大学・JST 合同でプレスリリース(日本経済新聞電子版・北國新聞等で紹介)を行った。さらに、本技術を利用したモデル反応として、ルテニウム錯体の多層膜をディスクアレイ上に形成し、近赤外光励起による一重項酸素生成と有機分子の酸化反応へと展開した。本来色素の吸収強度が小さい波長域で酸化反応速度の照射波長依存性を測定し、ナノディスクアレイの共鳴波長(~830 nm)において、反応速度が増大することを示した。

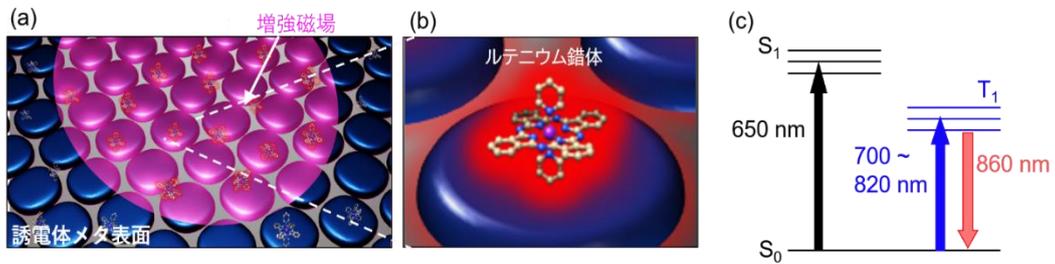


図 3. Mie 共鳴による分子 (ルテニウム錯体) の一重項-三重項直接励起の概要図。(a) シリコンナノディスクアレイ、(b) ナノディスクアレイ上のルテニウム錯体。(c) ルテニウム錯体のエネルギーダイアグラムと  $S_0$ - $T_1$  遷移の概要 (700-820 nm)。

### 3. 今後の展開

本研究成果は、光磁場増強効果によって光反応が促進されることを示した初めての実験結果である。今後、本技術を真に有用なものにするためには、表面反応を効率的に活用するフロー型の反応セルの設計と開発、磁場増強スポットの空間的な拡がりを実現するアイデアが必要不可欠である。これらは非常にチャレンジングな課題であるが、本構想の着想から POC までの期間を鑑みると、3-5 年以内にプロトタイプデバイスまで発展させられる可能性は高い。さらに、並行して社会実装に向けて、本技術の特長を活かした反応・合成を模索する必要がある。本領域を中心に多様な研究者、とりわけ光化学合成の研究者と密に連携し、付加価値の高い化学品製造に発展させたいと考えてる。

### 4. 自己評価

Mie 共鳴による光磁場増強効果を利用した光反応の実証は、これまでに前例のない未踏の研究課題であり、報告者独自のアイデアでそのコンセプトと有用性を実証できたことは非常に大きな成果であったと考えている。一方で、反応の効率やスケールアップは大きな課題であり、反応メカニズムの詳細やプラットフォームの構造最適化については今後も継続的に取り組むべき課題である。さらに、将来的な社会実装のためには、反応セルの設計と、実用レベルの反応効率までの具体的なロードマップの立案が重要であると考えており、引き続き検討する。

本研究を通じて開発した材料は、フォトニクス、色材分野、バイオメディカル分野等への応用展開が見込まれており、報道発表を通じて産学連携に発展していることから、社会への波及効果も大きい。加えて、当初計画していたナノ構造開発は反応制御以外の分野で新しい価値を見出ししており、本研究で培ったナノ加工技術を新奇な光電子デバイスへ展開する可能性を見出したことは、チャレンジングな課題設定による大きな収穫であったと考えている。

本研究により得られた重要な成果は、本研究期間中に、領域内の研究者と共同研究を多数実施したことである。特に古山溪行研究者(金沢大学)との共同研究では、有機色素の知見と合成技術をナノディスクアレイプラットフォームに取り込むことで、POC を達成できたという点で非常に価値が高い共同研究であると考えられる。他にも、アルブレヒト健研究者(九州大学)、桑原泰隆研究者(大阪大学)と、報告者の持つ光学的な測定技術や材料プラットフォームを活かした研究を行っており、近い将来、革新的な研究へと展開させたいと考えている。

本研究は、主に報告者と博士課程の学生(研究期間中に博士課程進学)で進めてきた。報告者のみならず、当該学生にも多くの学会発表、論文発表、共同研究の経験、学会での受賞など、貴重な経験を積ませることができ、教育的効果も非常に大きかったと考えている。

さきがけ研究を通じて、論文成果や報道発表などの経験だけでなく、電子物理専攻の報告者が、化学専攻が多数いる領域会議で議論を行い、共同研究を実施することで研究の方向性を考えるにあたり、非常に良い経験になったと感じている。また、さきがけ研究を含めてこれまでの研究活動を評価され、2022 年 10 月に神戸大学大学院工学研究科 准教授へ昇任した。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. Hiroaki Hasebe, Hiroshi Sugimoto, Tatsuki Hinamoto, Minoru Fujii, "Coupled Toroidal Dipole Modes in Silicon Nanodisk Metasurface: Polarization Independent Narrow Band Absorption and Directional Emission", *Advanced Optical Materials*, Vol. 20, Issue 22 pp.2001148 (2020)

トロイダル双極子モードにより、表面付近の物質の磁気双極子遷移を理論上400倍高めることが可能であるシリコンナノディスクアレイを考案し、FDTD シミュレーションにより光学応答を解析した。さらに、スケーラブルなプロセスにより固体基板上にシリコンナノディスクアレイ構造を形成し、ディスク径と高さを調節することで、共鳴波長をターゲット分子の励起波長にチューニング可能であることを示した。

2. Hiroshi Sugimoto, and Minoru Fujii, "Magnetic Purcell Enhancement by Magnetic Quadrupole Resonance of Dielectric Nanosphere Antenna", *ACS Photonics*, Vol. 8, Issue 6, pp.1794-1800 (2021)

独自に開発したシリコンナノ粒子に、磁気双極子発光体としてユーロピウムイオンを表面に付加する技術を開発した。顕微分光法により作製した粒子の発光スペクトルを測定し、磁気双極子発光が電気双極子発光に対して1桁以上増強することを実証した。また、Mie 散乱特性の評価と理論計算により発光増強がナノアンテナの磁気四重極子共鳴との結合によるものであることを示した。

3. Hiroshi Sugimoto, Hiroaki Hasebe, Taniyuki Furuyama and Minoru Fujii, "Direct excitation of triplet state of molecule by enhanced magnetic field of dielectric metasurfaces", *Small*, Vol. 17, Issue 47, pp.2104458 (2021)

誘電体ナノ構造の磁気双極子遷移増強効果を利用し、モデル分子において基底一重項( $S_0$ )から励起三重項( $T_1$ )への遷移を促進する技術を開発した。近赤外域に共鳴を有する誘電体ナノディスクアレイ上にルテニウム錯体を配置した系において、1桁以上のりん光( $T_1 \rightarrow S_0$  遷移)強度の増大を実現した。本技術により、従来よりも400 meV 程度低いエネルギーの光で分子の励起三重項状態を利用した光反応が可能となる。

(2)特許出願

研究期間全出願件数: 1件(特許公開前のものも含む)

1	発 明 者	杉本 泰、藤井 稔
	発 明 の 名 称	ナノホールが形成されたナノ粒子、並びに、ナノ粒子、ナノ構造体およびナノ構造体アレイの作製方法
	出 願 人	国立大学法人神戸大学
	出 願 日	2019/12/25
	出 願 番 号	2019-235317
	概 要	新たな光反応手法の開発に向けて、アクセシブルな磁場増強部位を有する誘電体ナノ粒子を提供する。表面にナノホールを形成させた高屈折率誘電体ナノ粒子により、外部から分子の導入することが可能であり、磁場増強部位を光化学反応場として活用できる。

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Promoting Excitation of Triplet State of Molecule by Enhanced Magnetic Field of Dielectric Metasurfaces  
Hiroshi Sugimoto, Hiroaki Hasebe, Taniyuki Furuyama, Minoru Fujii  
2022 MRS Spring Meeting

受賞

1. 神戸大学 優秀若手研究者賞・学長賞 シングルナノ～サブ波長サイズのシリコンナノ粒子の光機能 2020年11月17日 研究費 3,000,000円

プレスリリース

1. 「光の磁場成分を増強するナノアンテナで未開拓な光学遷移の増強に成功～新しい光化学反応経路の開拓に期待～」2021年5月17日
2. 「光反応のエネルギー効率を大幅に向上させる新技術を開発～光磁場で三重項状態の直接励起を実現～」2021年10月14日  
※日本経済新聞電子版、北國新聞に記事掲載