

分子に働く光学力の第一原理計算

～近接場光による単分子操作への挑戦～

ポイント

- ・ 第一原理計算による分子に働く光学力の解析から、固有電子励起状態との関係性を解明。
- ・ 分子の励起状態と光の空間構造から光学力と光学トルクの発生メカニズムを初めて解明。
- ・ 光による単分子操作の実現へ期待。

概要

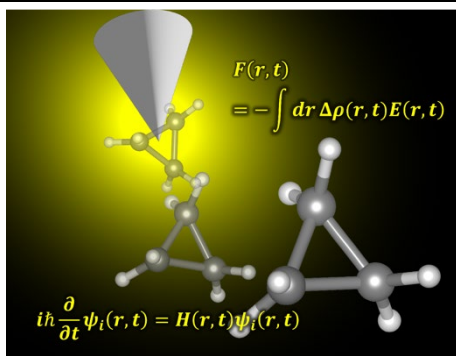
北海道大学大学院理学研究院・同大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）の岩佐 豪助教、同大学理学部化学科（研究当時、現：京都大学大学院理学研究科）の天野里咲氏らの研究グループは、分子に誘起される光学力とトルクの第一原理計算手法^{*1}を開発し、光学力と電子励起状態^{*2}の関連性をシュレディンガー方程式に基づいて詳細に解明しました。

光学力とは、物質が光から受ける力です。物質に光が当たると、電場により電子が動かされるため、物質内は電子の少ない正に帯電した部分と、電子の多い負に帯電した部分に分かれます。この電荷の偏りを分極と呼びます。正電荷と負電荷は電場によって逆向きの力を受けますが、光の強さに偏りがある場合には一方の力が強くなります。この差が光学力として分子を動かす力になります。分子は非常に小さいため、通常の光では分子上で光強度の偏りをほとんど持たず、光学力は誘起されません。しかし、近接場光^{*3}と呼ばれる微小領域に局在した光を用いると、分子スケールの光の強度勾配により分子に光学力が生じます。近接場光を用いて分子の位置や向きを操作できると期待されており、その実現に向けた研究が進められています。

従来の光学力理論では、分極を表現する方法として誘電体モデルが用いられてきましたが、非常に小さく形も多種多様で複雑な分子には、誘電体モデルよりも高精度なシュレディンガー方程式に基づいた第一原理計算手法が必要でした。さらに、近接場光と分子の相互作用を適切に扱う必要もあります。

本研究では、分子の電子状態を光学力計算に取り込む手法を開発し、分子に生じる光学力を詳細に解析しました。開発した手法は、分子の電子状態を量子力学の基本方程式であるシュレディンガー方程式から求め、光学力の計算式に分極として取り込む手法です。このときの分極は、電子の動きを実際にシミュレーションした結果から得られる値であり、分子の量子力学的な振る舞いを考慮していることから、得られる光学力の精度は非常に高くなります。複数の電子励起状態の干渉による光学力の減少など、従来の誘電体モデルでは得られない物理描像を明らかにすることができました。新たに解明した光学力発生メカニズムは、従来の誘電体モデルによる考えを覆すものです。また、本手法及び理論はあらゆる分子と光に対して適用可能なため、光による単分子操作の発展に大きく貢献する成果となります。

なお、本研究成果は日本時間 2024 年 9 月 27 日（金）公開の The Journal of Chemical Physics 誌に掲載されました。



金属探針に局在した近接場光がもたらす光学力によって分子が捕捉されていくイメージ

【背景】

分子を自由自在に操作するのは化学者の夢の一つです。これを可能にすると期待されている方法の一つは、空間的に不均一な光が分子に及ぼす光学力です。その理解や予測のために理論・計算化学的な研究が求められています。従来は光学力に関する理論として、誘電体モデルという近似が用いられてきました。物質に光が当たると、物質内の電子が光によって運動します。電子が元の位置からずれることによって生じる正電荷と負電荷の偏りを分極と呼びます。正電荷と負電荷は電場によって逆向きの力を受けますが、光の強さに偏りがある場合には一方の力が強くなります。この差が光学力として分子を動かす力になります。

光学力を応用した物質操作は、「光ピンセット」として知られています。光ピンセットは、アシュキン博士によって1986年に実験的に実現されて以来、様々な科学的知見をもたらし、2018年にはノーベル物理学賞を受賞しました。レーザービームをレンズで集光し、その集光点にマイクロメートルサイズの誘電体球を捕捉する技術です。誘電体球を調べたい物質に取り付けて光ピンセットで押しやり引っ張ったりすることにより、特に生物学の分野で様々な物質の力学特性を明らかにしてきました。近年は、物質の表面に局在した光（近接場光）を利用し、誘電体球の1/1000程の大きさであるナノメートルサイズの物質を捕捉するための新たな技術の開発が進められています。

しかしながら、最小物質である1ナノメートル程の大きさである分子一つに対しては、光による操作は未だ困難です。その理由は、分子スケールの光の強度勾配を作り出すための光制御や、配向・分子種により敏感に変化する分子分極の予測の難しさです。光制御の課題は光走査型トンネル顕微鏡（STM）などにより克服されつつある一方で、分子分極の課題については、誘電体モデルに代わる、量子力学に基づいた新たな記述法が必要であり、未踏の領域でした。

分子分極は分子の電子状態で決定されます。電子状態は分子の持つエネルギーにより変化します。電子状態の中にも分子固有の決められたエネルギー値を持った固有状態があります。固有状態は量子力学によって決まる、分子の個性が最もよく現れる状態です。固有状態のエネルギーは飛び飛びの決まった値（固有エネルギー）をとります。エネルギーが最も低い状態を基底状態、エネルギーが高い状態を励起状態といいます。固有エネルギーに等しいエネルギーの光を吸収したとき、分子は基底状態から固有励起状態へ遷移します。この固有励起が起こる条件を共鳴条件といいます。

共鳴条件は、量子力学の成り立たない古典力学の範囲においても重要な条件です。ブランコをタイミング良く押すと次第に揺れ幅が大きくなるように、物質の固有振動数と外場の振動数が一致したとき、振動の振幅は時間とともに大きくなります。物質中の電子は、光電場によって強制的に振動させられます。光の振動数が共鳴条件を満たすとき、電子は大きく揺れ動くため、一般に強い分極が生じます。そのため、誘電体モデルに基づく従来の光学力理論では共鳴条件で光学力が最大値をとると考えられていましたが、分子分極にそのまま適用できるかどうかは分かっていません。

そこで本研究では、分子の電子状態を光学力計算に取り込む手法を開発し、分子に生じる光学力を詳細に解析しました。特に、共鳴条件における固有励起と電場の関係に注目し、量子力学的効果による光学力の変化を実証しました。

【研究手法】

コンピューターシミュレーションを用いて、近接場光が分子に及ぼす光学力を計算し、光学力と電子の運動との関連性を調べました。量子力学に基づく電子の運動はSALMONという第一原理計算ソフトウェアを利用して計算し、各時刻の電子分布と光の分布からローレンツ力に基づいて光学力とトルクを計算しました。

【研究成果】

計算モデルは図 1 (a)の通り、走査トンネル顕微鏡の金属探針 (STM tip) が放射する近接場光によってシクロプロパン (C_3H_6) が励起されるモデルです。図 1 (b-d)、図 1 (c) より、分子上で電場の強さや向きが違ってくるのが分かります。また、図 1 (b) と (d) からは、分子の上下や左右で近接場光の強さが違う急峻な強度勾配があることが見て取れます。

始めに、光のエネルギーを変えたときに光学力がどのように変化するかを調べました。その結果、従来の誘電体モデルの考えとは異なる結果が得られました。図 2 に光学力の時間平均 (赤線) と分子に誘起される分極 (黒線) を示します。後者は吸収スペクトルとも呼ばれ、分子が吸収した (a) 伝搬光及び (b) 近接場光の量といえます。図 2 (a) の吸収スペクトルのピーク位置が共鳴条件です。分子の固有励起エネルギーと光のエネルギーが一致することで強い分極が誘起されるため、従来の理論では、共鳴条件で光学力が最大となると考えられていました。しかし、第一原理計算に基づく今回の解析により、図 2 (a) の光学力スペクトルと吸収スペクトルは完全には一致せず、少しずれていることが明らかになりました。光学力が最大となるのは共鳴条件 6.76 eV から低エネルギーの 6.60 eV で、共鳴条件では光学力が弱まります。さらに、隣接する二つの共鳴条件 6.76、7.55 eV の間の 7.00 eV において光学力は著しく弱まります。一方で、図 2 (b) の吸収スペクトルは、近接場光励起する際に分子が吸収した光の量を表します。光学力スペクトルと図 2 (b) の吸収スペクトルに良い相関が見られたため、基底状態から励起状態への遷移に伴い分子に誘起された分極が光学力の大きさに強く関係することが分かりました。

続いて、誘起分極と光学力の時間変化の様子を詳細に解析することで、光学力の発生メカニズムと力の大きさの決定因子を解明しました。図 3 に示すように、非共鳴条件では、電子が光によって強制的に揺り動かされるため、誘起分極の分布は光の構造に一致します。探針に近づくにつれて光が強くなるので、探針に向かって光学力が誘起されます。一方、共鳴条件では、始めは光によって電子が強制的に振動しますが、次第に電子の運動は固有励起状態へと変化していきます。この固有励起状態における電子の分布は、光の強度分布とは必ずしも一致しない分子固有の性質です。その結果、分子内で分極の向きが逆になる部分が生じます。このとき、光学力は探針から離れる方向に向かって誘起されるため、光学力の時間平均をとると力が小さくなります。また、光学力最小条件では、当てた光のエネルギーに近い固有エネルギーを持つ複数の固有励起が同時に起こり、これらの固有励起状態が干渉し合います。この干渉の結果、分子分極はうなりを生じます。うなりの生成によって、光の向きと分極の向きが逆転した状態が長く続くため、力の時間平均を取ると著しく力が小さくなります。

最後に、光によるトルク (回転力) の発生メカニズムを説明します。分子と近接場の相対配向を変化させ、各配向における光学力とトルクの時間平均を計算しました。図 4 に示すように、分子の対称軸と近接場の対称軸が一致したとき、つまり、分子軸上に近接場光の光源がある状態では、分子軸の方向にのみ光学力が誘起されるため、トルクは発生しません。しかし、金属探針の位置を少し動かすと、光源に向かって誘起される光学力の方向が分子軸からずれます。このとき、分子上の各点に誘起される光学力の大きさと向きが位置によって大きく異なるため、力の釣り合いが崩れ、分子を回転させるような力が発生します。今回は分子自体を動かす計算はしていませんが、このような状態の時には分子が回転を始めると考えられます。また、光学力に比べ、トルクは光と分子の相対配向に強く依存します。分子の置き方と光のエネルギーを調整するだけで分子の回転を制御できるかもしれません。

【今後への期待】

本研究で開発した手法や得られた知見は、分子一つ一つを光で操作できるような技術の開発に役立つと期待しています。今後は、実際に分子が運動する様子を計算に取り込む理論手法を開発し、光による分子の自在操作の実現に向けて研究を推進する予定です。

【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) (JP23K04671、JP23K04833)、基盤研究 (A) (JP21H04644)、学術変革領域研究 (B) 「光触媒協奏学」 (JP23H03833) の支援の下で実施されました。

論文情報

論文名 Optical force and torque in near-field excitation of C_3H_6 : A first-principles study using RT-TDDFT (近接場光で励起された C_3H_6 分子の光学力とトルクに対する、実時間-時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算研究)

著者名 天野里咲¹ (研究当時)、西澤大輔¹ (研究当時)、武次徹也^{2,3}、岩佐 豪^{2,3} (¹北海道大学理学部、²北海道大学大学院理学研究院、³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 Chemical Physics (化学物理の専門誌)

DOI 10.1063/5.0223371

公表日 2024年9月27日(金) (オンライン公開)

お問い合わせ先

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@sci.hokudai.ac.jp

U R L https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/member/takeshi_iwasa/

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@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

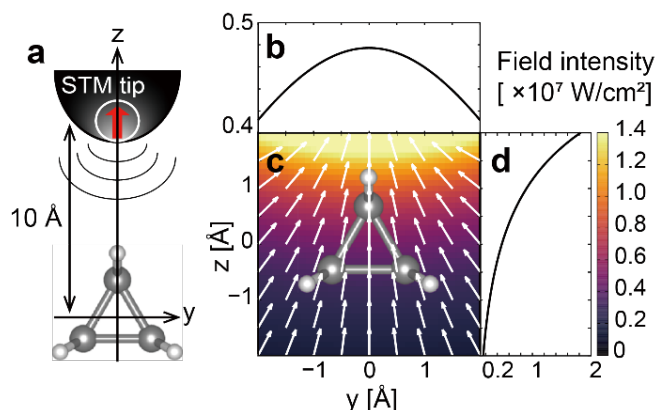


図 1. (a) 光学力の計算モデル：光 STM 近接場とシクロプロパン。(b-d) 分子上の近接場光の様子。(b) と (d) は $z=0, y=0$ の線上の電場の強度変化を表し、(c) は分子上の電場の強さと向きの分布を表す。

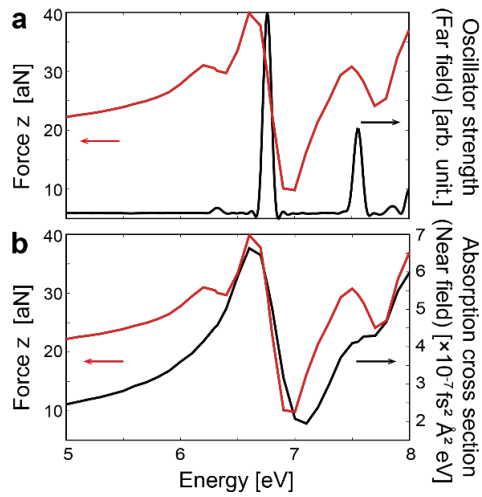


図 2. (a,b) 近接場光のエネルギーを変えたときの光学力の時間平均 (赤線) と、(a)伝搬する光及び (b) 近接場光によって誘起される分極の強さ (黒線)。

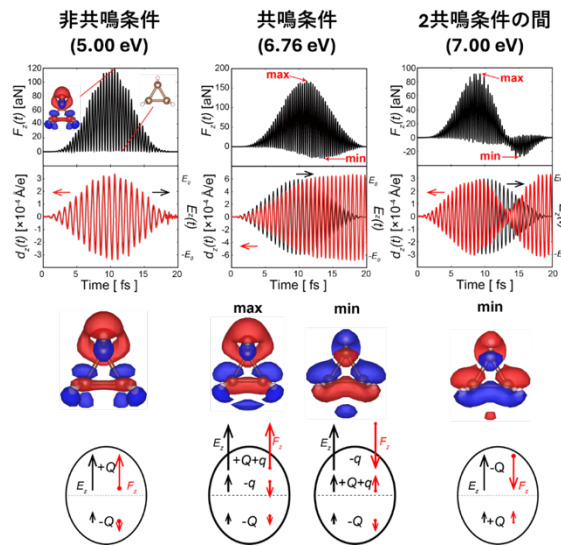


図 3. 3通りの光エネルギー条件における光学力 (上段黒線)、光の波形 (下段黒線) と分子に誘起される分極 (赤線)、そして分極の空間分布 (赤が正、青が負) で、そのときの電場と分極と光学力の関係を表す模式図。

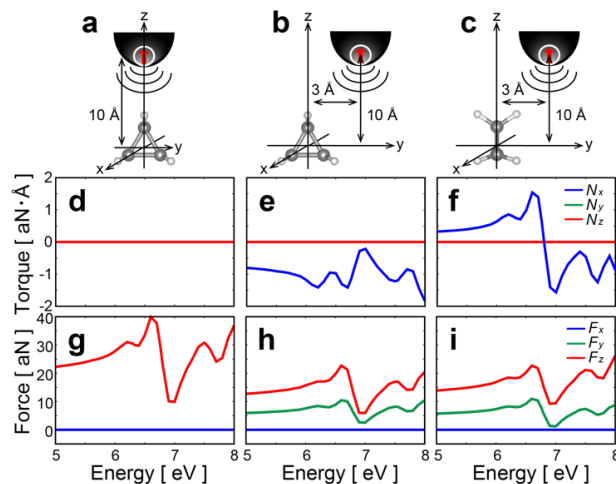


図 4. 光源の位置を変えたときの (a-c) モデル図、(d-f) トルク、及び (g-i) 光学力の時間平均。青、緑、赤はそれぞれ (d-f) x, y, z 軸周りの回転力と (g-i) x, y, z 方向の光学力のエネルギー変化を表す。

【用語解説】

- *1 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、実験値に依存する経験的なパラメータを用いない時間依存密度汎関数理論に基づいた計算を、実時間時空間差分法に基づいて行った。ソフトウェアには筑波大学が中心となって開発を進めている SALMON を用いている。SALMON は多様な光と物質の相互作用で起こるナノスケールの電子ダイナミクスに対して非経験的量子力学計算を行うオープンソース計算プログラム。
- *2 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。
- *3 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。

【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。

