



徳永 英司

理学部第一部物理学科 准教授 太陽光エネルギー変換グループ

【専門】 光物性、非線形光学

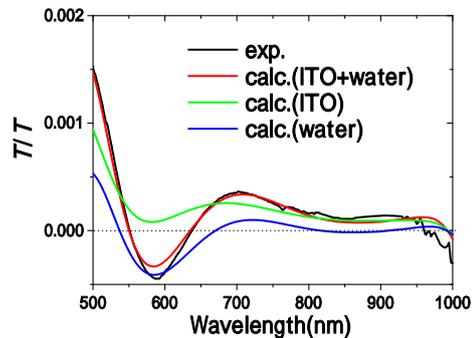
【Key Word】 電気二重層、水、電気光学効果、単一ナノ結晶、ナノ吸収分光、光水素発生、光合成、緑藻、細胞内吸収分光地図、マイクロ化学チップ、分子会合体、希土類

【研究内容】 波長掃引なしで光や電場によって試料に誘起された微小な吸収スペクトル変化を測定できるマルチチャンネルロックイン分光法を開発して、物質の新たな非線形光学効果を開拓し、従来困難だった単一ナノ結晶の吸収分光を実現している。微生物の光合成機能を利用した光水素発生と、吸収分光を基礎とした生細胞イメージングの実用化も目指している。

【5年間の主要な研究成果】

1. 電極界面の水の巨大な1次の電気光学効果の発見

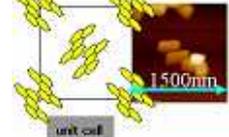
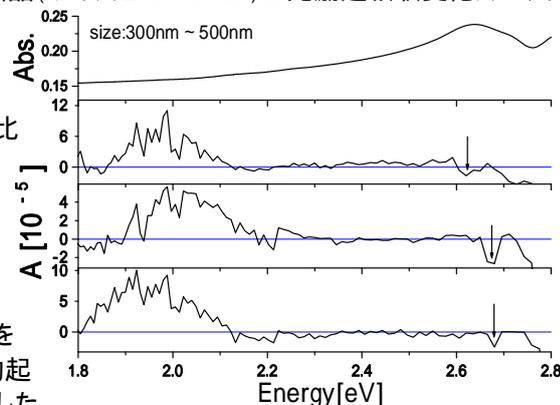
バルク電解質水溶液と電極との界面には電場がナノスケールの薄層に集中した電気二重層ができる。電気二重層はあらゆる電気化学反応の舞台であり、そこでの水の性質・電極との相互作用の解明は電気化学反応のミクロなレベルでの理解に重要である。電気二重層内の水は配向秩序があると報告されているが、界面で秩序構造をとった水の電子応答を反映する水の光学的性質、言い換えると可視光領域での屈折率は知られていない。実際には屈折率の絶対値の測定は困難なので、電極への電場印加による界面水の屈折率変化が測定できる物理量である。これは電場に比例する屈折率変化-ポッケルス効果-であるが、水のポッケルス効果も知られていなかった。その理由は、水の導電性から屈折率変化を誘起するほどの高い電場を印加することが困難であり、かつバルク水は巨視的な中心対称性があるため一次の電気光学効果を示さないからである。そこで我々はマルチチャンネルロックインアンプによる電場変調分光を行い、巨視的中心対称性が破られた電気二重層内の水のポッケルス係数を初めて評価することに成功した(図)。その値は $r_{13}=(2.0 \pm 0.3) \times 100\text{pm/V}$ 、 $r_{33}=(2.5 \pm 0.6) \times 100\text{pm/V}$ と見積もられ、代表的な電気光学結晶 LiNbO_3 のポッケルス係数の20倍近い値であることがわかった。



透明電極 (ITO、膜厚 300nm) の干渉縞が界面の電気二重層内の水の電気光学効果によりシフト。S、P偏光の透過率変化 (T/T) の入射角依存性もよく計算で再現される。

2. 単一有機ナノ結晶の非線形吸収分光 ~単一光子励起による吸収変化の検出~

有機ナノ結晶は対応するバルク結晶とも単一分子とも異なる光学的特性を示す。なかでも良質な結晶を作るペリレンとその誘導体は光電子機能材料として注目されている。ダイマー構造をとるペリレン結晶は、自由励起子が緩和して自己束縛励起子(エキシマー)となって発光する。ナノ結晶の吸収、発光のスペクトルは不思議なことに数100nm程度でもサイズ依存性を有することが知られている。しかし、単一ナノ結晶の吸収測定は困難であり、これまで集団平均されたスペクトルしか測定されてこなかったため、このサイズ依存性のメカニズムは明らかでない。そこで我々は Pump-Probe 法と顕微分光法を組み合わせたナノ非線形吸収分光法により、20K~300Kでの単一ペリレンナノ結晶(サイズ200-500nm)の光励起吸収変化スペクトルを測定し、個々のナノ結晶の光学的個性を見出した(図)。その結果、ペリレンナノ結晶の自由励起子吸収は低温でもバルク結晶と比べてブロードであることを確かめ、励起子コヒーレント体積の乱れによる吸収の不均一幅が存在する可能性を示唆した。さらに、SEMによってサイズ・形状を特定したナノ結晶について非線形吸収分光を行い、サイズの減少に伴い自由励起子エネルギーが高くなることを確認した。



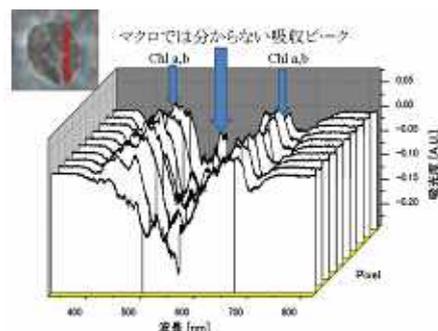
A: 20Kでの光励起による3つの単一ペリレンナノ結晶の吸収変化スペクトル。自由励起子エネルギーを示す基底状態吸収減少(矢印)と自己束縛励起子状態からの幅広い誘導吸収。Abs.: 集団平均の吸収。

3. 安価なマイクロ化学チップの作成法の開発と、マイクロ化学チップ上での緑藻の光水素発生と単一生細胞の細胞内吸収分光地図(応用生物科学科の峯木研究室との共同研究)

高等植物の光合成蛋白質の一つである光化学系IIは、水を光分解して酸素と水素イオンを発生するため、水と太陽光によるクリーンな水素エネルギー生成源としてのポテンシャルを持っている。この目的のため、我々は単細胞緑藻クラミドモナスで hydrogenase という酵素を活性化させる技術を導入し、光水素発生の研究を開始した。目標は、光照射下で高効率に水素を発生しかつ酸素耐性・光耐性・繁殖力が強い変異種を



分離し、太陽光照射と水の供給・発生気体の回収以外は閉鎖自立系で、半永久的に光水素発生を続けることである。しかし、現状の細胞の水素発生効率は低く、この目標の実現は困難である。そこで、環境条件を変えて変異(進化)を促し、有効な変異細胞を評価して単離することを計画している。これを効率よく進めるために、少数細胞群ごとに多数の環境条件を用意して、水素発生を計測する方法を開発した。まず、1枚あたりのコスト100円以下で実用的なマイクロチップを作成する方法を開発し、マイクロチップ上に形成したミクロンサイズの落とし穴に単一細胞を捕獲し、単一生細胞の吸収スペクトルを測定する方法を確立した。現在は直径10 μm 程度の生細胞内の吸収スペクトル分布を1 μm の空間分解能で測定できる(図)。また、水素発生は当初フラスコサイズ(600m)の細胞懸濁液でガスクロで測定していたが、簡易型溶存水素センサーをマイクロ化学チップに組み込むことにより、極微量(200 μg - 当初に比べて1/3000のダウンサイジング)での水素発生の実時間計測を実現した。



単一生細胞内吸収分光地図。直径10 μm の細胞の赤線上の吸収スペクトル分布。

4. 色素分子J会合体の巨大な電気光学効果と会合状態制御

ポルフィリン分子会合体は、その大きな非線形光学効果およびナノサイズ構造により、分子素子候補として注目されている。我々はポリマー膜中・水溶液中でTPPS分子が会合してJ会合体になることで2次の電気光学効果(カー効果)が2桁から4桁増大することを発見し、そのメカニズムが電場による会合体中の分子の再配置によることを実証した。また、電場印加により水溶液中で会合数や会合の階層構造を制御する方法を開発した。

5. 中赤外自由電子レーザー(FEL)励起による半導体の可視発光

気体の高周波・マイクロ波放電は印加電場によって電離した気体が可視光で発光する、電波から可視光への光子エネルギーのupconversion過程といえる。しかし固体では、第二高調波発生や多段階励起による、近赤外光から可視光への光子エネルギーの高々2~3倍のupconversion素子が実用化されているだけである。我々は、9 μm の中赤外FELパルスの励起によるZnSeとCdS結晶のバンド端可視発光(470、530nm)を観測した。これは、光子エネルギーが20倍近く増大する注目すべき非線形光学現象である。発光強度は励起光強度のそれぞれ74乗、45乗に比例し、発光の時間波形はFELパルス波形に追従せずパルスが最大強度になる瞬間のみに鋭く立ち上がる。これらの結果を、レーザー光電場によって加速された電子の衝突電離による雪崩的な電子正孔対の生成によるとして解析し、発光の時間構造と励起強度依存性を再現した。このような衝突電離過程が半導体中で起こるには、伝導帯内で電子がバンドギャップエネルギー以上の運動エネルギーまで効率よく加速されねばならないが、そのようなhot電子は寿命が極めて短いため、気体の放電現象と比べて発生困難なはずである。従って、この現象の発生条件を明らかにするのは興味深い課題である。

6. 固体中局在中心の禁制遷移の励起状態吸収分光

固体中希土類イオンの4f-4f遷移は非常に細い均一幅をもち、発光量子効率が高いので、蛍光体やレーザー媒質、光通信に於ける光増幅fiberに使われている。特にEu³⁺は赤色の蛍光体として必須だが、近年は長い位相緩和時間を利用した光メモリや量子ビットの基礎実験が行われ、注目されている。我々はEu³⁺の禁制4f-4f遷移に由来する励起状態吸収スペクトル(ESA)の検出に成功した。光励起によって励起状態イオンが増えると、ESA(吸収増加)が観測される一方、同数だけ基底状態イオンが減るので、同時に基底状態吸収(GSA)の減少が観測される。Eu³⁺水溶液、ガラス、結晶でこの強度比を比較すると、GSAがスピン禁制遷移、ESAがスピン許容遷移であるにも関わらず、両者の振動子強度が同じ程度の大きさだった。また、ESAではGSAと比べて⁵F₄終状態への遷移強度が極度に増強されていた。これらの効果は結晶場に依らないので、ESAは波動関数に敏感であり、高い励起状態の波動関数を高精度に決定するための重要な情報を与えている。また、結晶の非常に強い電荷移動吸収帯に隠れていた45000cm⁻¹以上の弱いf-f遷移による吸収をESAで観測した。

【主要な論文・総説・著書(2005-2010)】

- 1) Gigantic optical Pockels effect in water within the electric double layer at the electrode-solution interface, Phys. Rev. B 77, 241401(R)-1~4 (2008)
- 2) Nonlinear absorption microspectroscopy of single perylene nanocrystals with a multichannel double lock-in amplifier, Optical Review 17, No. 3, (2010), in press.
- 3) 鋳型板, マイクロチップ, 並びに鋳型板及びマイクロチップの製造方法, 特願2008-048724
- 4) Mechanism for giant electrooptic response of excitons in porphyrin J-aggregates: Molecular rearrangement model, Chem. Phys. Lett. 477, 150-155 (2009).
- 5) Visible nonlinear band-edge luminescence in ZnSe and CdS excited by a mid-infrared free-electron laser, Optical Review 17, No. 3 (2010), in press.
- 6) Excited-state absorption spectra for optically forbidden f-f transitions in an Eu³⁺:Y₂SiO₅ crystal and Eu³⁺ aqueous solution, J. Opt. Soc. Am. B 25, 1046-1050 (2008).