

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授)

A-1) 専門領域：分子分光学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 近接場光学的手法による超高時間空間分解分光システムの構築
- b) メソスコピックな構造を持つ分子集合体の構造とダイナミクスの観測
- c) 金属微粒子の素励起波動関数のイメージングと微粒子内ダイナミクスの観測

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子・分子集団におけるナノメートルオーダーの空間的挙動と(超)高速ダイナミクスを探るための、近接場時間分解分光装置の製作と試料の測定を行っている。近接場光学顕微鏡はファイバプローブ方式による市販装置のパーツを改造したものと、閉回路制御方式のピエゾステージを用い、高い位置再現性・安定性を備えた自作装置を用いている。これらにフェムト秒Ti:sapphireレーザー等、ダイナミクス計測に必要な装置群を組み合わせ測定を行う。現時点で光学像の横方向空間分解能は50 nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現している。時間分解測定は、蛍光検出2光子吸収、または直接吸収測定による時間分解吸収相関法で行っている。時間分解測定の検出光として、フォトリッククリスタルファイバーによりTi:sapphireレーザー光をブロードバンド光に変換し(パルス幅sub-ps~psレベル)、それを利用することにも成功した。また研究対象の拡大を念頭に、広帯域波長可変超短パルスレーザー光を得るため、同期励起光パラメトリック発振器を製作中である。
- b) 上述の装置を用いて、試料の測定と解析を行っている。いくつかのポルフィリン化合物のJ-会合体については、昨年までに吸収バンドと励起寿命の不均一性について議論したが、励起寿命の測定精度に問題があった。今回ブロードバンドパルス光をプローブ光とすることで測定精度が格段に向上し、励起寿命の空間的な不均一性を確実に議論できるようになった。その他、所内外との共同研究として、鎖状ポルフィリン化合物や、自己組織化膜を形成するポルフィリン化合物に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。
- c) 金属微粒子(球状・棒状)の分光及びダイナミクスの測定を、単一微粒子内で空間を分解して行っている。特に貴金属棒状微粒子(ナノロッド)について、近接場分光測定により、プラズモンモードの波動関数の二乗振幅に対応するイメージが得られることを示した。また光の波長やロッドのサイズにより、共鳴するモードが異なり、得られるイメージも対応して変化することを示した。この結果は、光学測定で波動関数の可視化を行ったという意義のみならず、ロッド全体にわたるコヒーレンスの存在や、双極子禁制遷移を局所励起による実現といった面においても意味があると考えられる。超高速時間分解測定では、微粒子内の位置によって全く緩和のスキーム(特に電子-格子緩和過程)が異なることを見いだしたが、その解釈については未解決な点が残っている。

B-1) 学術論文

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12730–12731 (2004).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Imaging of Surface Plasmon and Ultrafast Dynamics in Gold Nanorods by Near-Field Microscopy,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 16344–16347 (2004).

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-Field Spectroscopy of Water-Soluble and Water-Insoluble Porphyrin J-Aggregates,” *Scanning* **26** (Suppl. I), 10–15 (2004).

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Time-Resolved Scanning Near-Field Optical Microscopy with Supercontinuum Light Pulses Generated in Microstructure Fiber,” *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4528–4533 (2004).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Characteristic Near-Field Spectra of Single Gold Nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.* **400**, 500–505 (2004).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Position Dependent Dynamics by Ultrafast Near-Field Spectroscopy—Organic Materials and Metal Particles,” Riken Symposium on “Tip-Enhancement and Non-Linearity,” Wako, November 2004.

B-6) 受賞、表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金 (1999).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会 トピックス小委員会委員 (1993-1996).

日本分光学会 編集委員 (1993-2001).

日本分光学会 東海支部幹事 (2001-).

日本化学会 東海支部常任幹事 (2003-).

分子科学研究会 事務局 (2004-).

学会の組織委員

The International Symposium on New Developments in Ultrafast Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Organizing Committee (1995).

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Okazaki), Local Executive Committee (2001).

その他

スーパーサイエンスハイスクール(愛知県立岡崎高等学校)活動支援 (2003, 2004).

B-10)外部獲得資金

- 奨励研究(A),「四光波混合による二光子電子遷移測定法の開発と長鎖ポリエチレン分子の S_1 状態」,岡本裕巳(1995年).
基盤研究(C),「超高時間分解指紋領域赤外分光法による電子励起状態の特異な分子構造の研究」,岡本裕巳(1997年-1998年).
萌芽的研究,「近接場光学による液相の励起状態ダイナミクス観測の可能性」,岡本裕巳(1999年).
分子科学研究奨励森野基金,「高速ダイナミクス解明のための分光手法の開発と応用」,岡本裕巳(1999年).
基盤研究(B),「電荷分離した励起状態の分子構造とダイナミクス:ピコ秒赤外分光法による研究」,岡本裕巳(1999年-2000年).
基盤研究(B),「動的近接場分光法による励起伝播ダイナミクスの分子科学」,岡本裕巳(2004年-).
若手研究(B),「メソスコピック領域における金微粒子を用いた空間的エネルギー伝播の直接観測」,井村考平(2004年-).

C) 研究活動の課題と展望

昨年から今年にかけて、近接場光学の手法を用いて時間と空間の双方を分解した分子分光法の開発と、メソスコピックな分子系・微粒子に関する我々の研究がかなり進展した。超高速分光の新光源の採用により有機分子系のダイナミクスがより詳細に議論できるようになり、また金属微粒子では波動関数イメージングを可能とし、新たな研究領域の萌芽となりうるものと期待している。今後、これまで得られた研究成果で残された疑問点を解決していくこと、系を拡大していくことも無論であるが、以下のような新たな視点での研究を発展させたいと考えている。まず、今年行った波動関数イメージングを位相情報(符号)を含めて観察する手法に発展させる。また時間分解近接場分光の手法に関して、新技術を導入して格段の時間分解能の向上を目指す。これらによって励起直後の励起のコヒーレントな空間伝播や緩和の空間挙動の研究を行いたい。コヒーレンス消失後の散逸的な過程を時空間領域で研究するには、近接場下での熱的分光法も必要になると考えており、この方向でも実験方法の開発を進める。対象とする系は、金属微粒子を基本系として、半導体や有機分子集合体に拡張する。現在共同研究として進めている新規な有機化合物系にもこれらの手法を適用可能か、検討を進める。これらの試みを通じて、分子科学の視点からエネルギーや情報の伝播を研究していく。