

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) (2000 年 11 月 1 日着任)

A-1) 専門領域 : 分子分光學、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
- d) 金属微粒子及びその凝集体 配列体における電場増強効果

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、主として単一波長の時間分解吸収相関法で行っているが、検出光にフォトニッククリスタルファイバーで単色フェムト秒パルスブロードバンド光に変換し(パルス幅sub-ps ~ psレベル)、それを利用する二波長実験も可能となっている。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。更に、時間分解能の飛躍的な向上を目指し、空間位相変調器による分散補償を導入した装置を構築中である。
- b) 上述の装置を用いて、試料の測定と解析を行っている。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、LB膜を生成するポリジアセチレン系化合物に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。ポルフィリン自己組織化膜では、自己組織化膜がクロモフォアのH会合体の単分子層(或いは数分子層以下)からなっていることを明らかにした。鎖状ポルフィリンでは、鎖内の長距離エネルギー移動を示唆する結果を得たが、解析中である。ポリジアセチレンLB膜では、膜の色相の差によるモルフォロジーの違いを分光学的に検討中である。
- c) 各種形状金属微粒子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。ロッドや三角プレート状の貴金属微粒子の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、双極子禁制遷移の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。波動関数の可視化に関連して、近接場光学測定におけるプローブの影響に関する、実験的な系統的検討をも行っ

ており、機構内の理論研究者との共同研究を予定している。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ているが、その効果の一部は電子温度の上昇による光子状態密度の変化として解釈できることがわかりつつある。

- d) 貴金属微粒子を凝集・配列した試料の近接場領域での光学的性質に関する研究を、所外との共同研究で行っている。また微粒子と周囲のクロモフォアとなる分子との相互作用に関しても研究している。球状微粒子凝集体では以前から、微粒子間の空隙に強い電場増強がありそれが単分子レベルの表面増強ラマン散乱にかかわることが理論的に提案されている。今回これらのことを近接場イメージによって明確に実証することに成功した。

B-1) 学術論文

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, "Near-Field Optical Imaging of Plasmon Modes in Gold Nanorods," *J. Chem. Phys.* **122**, 154701 (5 pages) (2005).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, "Near-Field Two-Photon Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes," *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214–13220 (2005).

J. K. LIM, K. IMURA, T. NAGAHARA, S. K. KIM and H. OKAMOTO, "Imaging and Dispersion Relations of Surface Plasmon Modes in Silver Nanorods by Near-Field Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **412**, 41–45 (2005).

T. NAGAHARA, K. IMURA, H. OKAMOTO, A. OGURO and H. IMAHORI, "Morphological and Spectroscopic Properties of Thin Films of Self-Assembling Amphiphilic Porphyrins on Hydrophilic Surface as Revealed by Scanning Near-Field Optical Microscopy," *J. Phys. Chem. B* **109**, 19839–19844 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, "Pump-probe near-field optical microscopy of molecular aggregates using supercontinuum," *Ultrafast phenomena XIV*, Springer, pp. 434–436 (2005).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, "Ultrafast near-field microscope imaging of electron and phonon relaxation in single gold nanoparticle," *Ultrafast phenomena XIV*, Springer, pp. 655–657 (2005).

B-3) 総説、著書

井村考平、永原哲彦、岡本裕巳、「金ナノロッドのプラズモンモードイメージングとダイナミクス」, *応用物理* **74**, 492–496 (2005).

岡本裕巳、「『近接場』の光で見えてきたナノの世界」, *総研大ジャーナル* **No. 8**, 10–12 (2005).

岡本裕巳、「第2版 標準化学用語辞典」, 日本化学会編, 丸善 (2005)(分担執筆)

岡本裕巳、「レーザー」, 「非線形光学過程」, 「時間分解赤外分光 - ピコ秒 ~ フェムト秒の時間分解測定」, 第5版実験化学講座9「物質の構造 I 分光 上」, 丸善, pp. 21–41, 459–464 (2005).

岡本裕巳、「光で分子の一瞬をとらえる」, 「分子科学者がいどむ12の謎」, 分子科学研究所編, 化学同人, pp. 79–95 (2005).

岡本裕巳、「光ナノ計測」, 「光科学研究の最前線」, 光科学研究の最前線編集委編, 強光子場科学研究懇談会, pp. 94–95 (2005).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Nanometric wavefunction imaging and dynamics by near-field spectroscopy,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

岡本裕巳, 「動的近接場分光法と波動関数イメージング」, エクストリームフォトンクス研究, 和光, 2005年4月.

岡本裕巳, 「近接場光学による励起状態の波動関数のイメージング」, Imaging Science 第一回シンポジウム, 岡崎, 2005年8月.

井村考平, 「貴金属微粒子の近接場分光」, 先端的レーザー分光の若手シンポジウム, 和光, 2005年11月.

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Wavefunction imaging and dynamics of gold nanorods by near-field spectroscopy,” 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

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).

井村考平, ナノオプティクス賞 (2005).

井村考平, 分子構造総合討論会奨励賞 (2005).

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 (2003-2005).

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-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学大学院理工学研究科, 「COE量子ナノ物理学 特論」, 2005年6月.

B-10)外部獲得資金

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-).

倉田奨励金,「時空間コヒーレンス観測に向けた超高速近接場分光システムの開発」,岡本裕巳(2005年).

萌芽研究,「近接場分光法による素励起の波動関数イメージング」,岡本裕巳(2005年-).

特定領域研究(極微構造反応),「極微構造における素励起の時空間コヒーレンスの超高時間分解近接場分光」,岡本裕巳(2005年-).

C) 研究活動の課題と展望

2~3年前に我々の研究室での基本的な静的・動的近接場分光装置がほぼ完成し,その後メソスコピックな分子系,微粒子系に関する研究がかなり進展しつつあると感じている。有機分子系では所内外との共同研究も数件行い,それぞれ他の方法では得難い情報が引き出せたと考えている。今後もこのような方向を一つの軸として行く考えである。また金属微粒子に関しては波動関数をイメージし,時間変化を追跡すると言う新たな方向を打ち出す事ができ,その初期の研究フェーズ(手法と現象の確立)はほぼ終了したと思われる。これをさらに発展させることが今後の研究の方向の今一つの軸と考えており,既に一部次の段階に研究を進めつつある。一つには,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。最近,これらの研究を進める中で,近接場分光法の基本的な特性がこれまで十分明確になっていないことが判ってきた。このような問題を解決しながら研究を進める必要がある(この点については,所外との共同研究を計画中である)。一方,これまでの金属微粒子の研究によって,金属微粒子の新たな性質・機能の可能性を見いだしつつあり,それらを発展させる方向も視野に入れたい。それらをすべて実現するにはマンパワーの不足を解決する事も重要な課題である。