

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：分子分光学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 先端的な近接場分光法の開発
- 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
- 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・分子集合体におけるナノ構造の観察と、特徴的な光学的性質、励起状態の(超)高速ダイナミクス等を探るための、近接場時間分解分光装置の開発を行い、並行して試料の測定を行っている。基本的な測定システムは既に3年程度前に完成し、光学像の横方向分解能は50 nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現している。現在は、更に短いレーザーパルスと空間位相変調による分散補償を導入した装置を開発中で、これにより金微粒子のプラズモンの緩和を、近接場領域で実時間で観測すること等が可能になると予測している。
- b) 所内外との共同研究として、鎖状ポルフィリン化合物や、LB膜を生成するポリジアセチレン系化合物、糖鎖とカーボンナノチューブの複合体等に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。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。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や近接場照射による構造変化を分光学的に検討中である。糖鎖とカーボンナノチューブの複合体では、ナノチューブ単体では見られない特徴的な光学的性質を解析中である。
- 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。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見いだしていたが、これを更に確立し、またその理論的解釈について、所外との共同研究を行っている。金ナノロッドの超高速測定では特徴的な過渡吸収イメージが見られたが、これは励起光による電子温度の上昇によるものとして理論的に解釈することができた。
- 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。微粒子凝集体では、微粒子間の空隙に強い光電場増強があり、それが単分子レベルの表面増強ラマン散乱にかかわると言われていた。我々は近接場イメージングによって、初めて実験的にこれを実証することに成功した。また微粒子の形状・サイズと凝集状態による電場増強の違い、周囲のクロモフォア分子との相互作用についても研究している。近接場イメージングにより、微粒子の形状を一つ一つ特定した上で光電場の増強とその周囲の分子への効果を検討し、形状と電場増強の間の相関を見いだした。

B-1) 学術論文

K. IMURA, H. OKAMOTO, M. K. HOSSAIN and M. KITAJIMA, “Near-Field Imaging of Surface Enhanced Raman Active Sites in Aggregated Gold Nanoparticles,” *Chem. Lett.* **35**, 78–79 (2006).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Photoluminescence from Gold Nanoparticles Induced by Near-Field Two-Photon Absorption,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023104 (3 pages) (2006).

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Reciprocity in Scanning Near-Field Optical Microscopy: Illumination and Collection Modes of Transmission Measurements,” *Opt. Lett.* **31**, 1474–1476 (2006).

K. IMURA, H. OKAMOTO, M. K. HOSSAIN and M. KITAJIMA, “Visualization of Localized Intense Optical Fields in Single Gold-Nanoparticle Assemblies and Ultrasensitive Raman Active Sites,” *Nano Lett.* **6**, 2173–2176 (2006).

B-3) 総説、著書

岡本裕巳、井村考平、「動的近接場分光法による金ナノ微粒子のプラズモンのイメージング」*レーザー研究* **34**, 224–229 (2006).

井村考平、岡本裕巳、「貴金属微粒子の波動関数イメージングと動的近接場分光」*分光研究* **55**, 161–172 (2006).

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-field imaging of optical field and plasmon wavefunctions in metal nanoparticles,” *J. Mater. Chem.* **16**, 3920–3928 (2006).

岡本裕巳、「金属ナノ構造におけるプラズモン波動関数の近接場イメージング」*プラズモンナノ材料の設計と応用技術*, 山田淳 監修, シーエムシー出版, pp. 128–140 (2006).

B-4) 招待講演

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Ultrafast space-time resolved near-field microscopy of single gold nanorods,” The 4th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Hong-Kong (China), January 2006.

井村考平、岡本裕巳、「金ナノロッド・ナノプレートのプラズモンモードイメージング」*レーザー学会学術講演会第26回年次大会*, 大宮, 2006年2月.

岡本裕巳、「プラズモンモードの光学的可視化とコヒーレンス」*分子研研究会「凝縮系のコヒーレンス制御と超高速ダイナミクス」* 岡崎, 2006年3月.

岡本裕巳、「ナノの世界まで光で見えてしまう近接場光学」*自然科学研究機構+立花隆シンポジウム「見えてきた! 宇宙の謎。生命の謎。能の謎。科学者が語る科学最前線」* 東京, 2006年3月.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Ultrafast Near-Field Spectroscopy on Spatiotemporal Coherence of Elementary Excitations in Nanostructures,” KAKENHI International Symposium on “Molecular Nano Dynamics,” Osaka (Japan), June 2006.

岡本裕巳、井村考平、「金属ナノ微粒子系のプラズモン波動関数と局在光電場のイメージング」*ナノオプティクス研究グループ第15回研究討論会*, 浜松, 2006年7月.

H. OKAMOTO, K. IMURA, M. K. HOSSAIN and M. KITAJIMA, “Near-Field Imaging of SERS-Active Hot Spots on Metal-Nanoparticle Aggregates,” 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-field two-photon-induced photoluminescence and Raman scattering from single gold nanoparticles assemblies,” SERS-2006 (The 1st International Symposium on Surface-enhanced Raman scattering), Nishinomiya (Japan), August 2006.

岡本裕巳,「動的近接場分光法と波動関数イメージング」21COE 研究集会「各種顕微鏡と極微細加工、操作で拓く新しい化学、工学、生物学」京都, 2006年9月.

岡本裕巳、井村考平,「金属微粒子系の光励起と近接場イメージング」光化学討論会, 仙台, 2006年9月.

井村考平,「静的および動的近接場分光法による貴金属微粒子の波動関数イメージング」分子構造総合討論会, 静岡, 2006年9月.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Dynamic near-field spectroscopy and imaging of plasmon-mode wavefunctions,” Indo-Japan Joint Workshop on New Frontiers of Molecular Spectroscopy, Kobe (Japan), September 2006.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Imaging of plasmon-mode wavefunctions and electric field distribution by near-field microscopy,” Annual Meeting of Korean Chemical Society, Kwangju (Korea), October 2006.

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 (2004-2006).

分子科学会 運営委員 (2006-).

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).

The Twentieth International Conference on Raman Spectroscopy (Yokohama), Local Organizing Committee (2006).

International Workshop on Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena (Okazaki), Local Organizing Committee (2006).

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

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-2005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-2005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-).

基盤研究(A),「ナノ微粒子系の波動関数と励起状態の動的挙動」岡本裕巳(2006年-).

若手研究(A),「励起と検出の時空間を制御した時間分解近接場分光手法の構築」井村考平(2006年-).

C) 研究活動の課題と展望

研究室の立ち上げがある程度の段階に達した2~3年前から,静的・動的近接場分光装置を用いた,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ている。有機分子系では所内外との共同研究も数件行い,他の方法では得難い情報が引き出せており,今後もこのような方向を一つの軸として行く。また金属微粒子に関しては波動関数や光電場の空間分布をイメージし,時間変化を追跡するという独自の研究領域を拓く事ができ,現在これを次のフェーズに発展させる段階に入っている。これが今後の研究の今一つの軸と考えている。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への展開を検討する。また時間分解近接場分光の時間分解能を格段に向上させ,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。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(特に光電場増強に基づく特性)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積極的に進める。近接場下での熱的分光法についても実験方法の開発を進める必要があると考えている。それらを実現するための,マンパワーの不足を解決する事も継続して努力しなければならない。