

## 6-3 光分子科学研究領域

### 光分子科学第一研究部門

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有機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数年前に完成し，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およびポルフィリン系化合物，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。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光照射による構造変化，多光子重合反応を分光学的に検討中である。ポルフィリン LB 膜ではモルフォロジーに対応する光学的性質の差を検出すべく実験を開始した。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分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，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。また電子線描画等による任意形状の 2 次元金属ナノ構造で，プラズモン共鳴の特性の解明と制御を目指した研究を行い，特徴的なプラズモンモードが観察されている。また超高速測定とその解析から，光励起後の電子温度上昇がプラズモンモードを変形させることを見いだした。
- 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。我々は近接場イメージングによって，微粒子凝集体における微粒子間空隙に生じる強い光電場とその表面増強ラマン散乱への寄与を，初めて実験的に実証することに成功している。これを発展させ，微粒子の形状・サイズと凝集体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関して研究を進めている。また金属微粒子を用いた新たなイメージング法の開発，光反応場の研究への展開の可能性を探っている。

B-1) 学術論文

**M. K. HOSSAIN, T. SHIMADA, M. KITAJIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Raman and Near-Field Spectroscopic Study on Localized Surface Plasmon Excitation from the 2D Nanostructure of Gold Nanoparticles,” *J. Microsc.* **229**, 327–330 (2008).

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Ultrafast Photoinduced Changes of Eigenfunctions of Localized Plasmon Modes in Gold Nanorods,” *Phys. Rev. B* **77**, 041401(R) (4 pages) (2008).

**T. SHIMADA, K. IMURA, M. K. HOSSAIN, H. OKAMOTO and M. KITAJIMA**, “Near-Field Study on Correlation of Localized Electric Field and Nanostructures in Monolayer Assembly of Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 4033–4035 (2008).

**M. K. HOSSAIN, T. SHIMADA, M. KITAJIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Near-Field Raman Imaging and Electromagnetic Field Confinement in the Self-Assembled Monolayer Array of Gold Nanoparticles,” *Langmuir* **24**, 9241–9244 (2008).

**N. N. HORIMOTO, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Dye Fluorescence Enhancement and Quenching by Gold Nanoparticles: Direct Near-Field Microscopic Observation of Shape Dependence,” *Chem. Phys. Lett.* **467**, 105–109 (2008).

B-3) 総説, 著書

井村考平, 岡本裕巳, 「近接場顕微分光イメージングによる貴金属微粒子のプラズモンモードの研究」*表面科学* **29**, 336–343 (2008).

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Development of Novel Near-Field Microspectroscopy and Imaging of Local Excitations and Wavefunctions of Nanomaterials,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 659–675 (2008).

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-Field Optical Imaging of Nanoscale Optical Fields and Plasmon Waves,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6055–6062 (2008).

岡本裕巳, 「ナノの世界まで光で見えてしまう近接場光学」*「自然科学研究機構シンポジウム講演収録集1 見えてきた! 宇宙の謎。生命の謎。脳の謎。」*立花 隆編, 自然科学研究機構監修,(株)クパプロ, pp. 157–170 (2008).

B-4) 招待講演

岡本裕巳, 井村考平, 「近接場による金ナノ微粒子上のプラズモンの可視化」*東京工業大学応用セラミックス研究所&物質材料研究機構ナノ計測センター合同研究シンポジウム「凝縮系の超高速現象とコヒーレント制御」*東京, 2008年2月.

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-field imaging of enhanced optical fields and plasmon waves,” The OSA Topical Conference on Nanophotonics 2008, Nanjing (China), May 2008.

**H. OKAMOTO**, “Potentiality of Scanning Near-Field Optical Microscopy,” 39th NIPS International Symposium & 7th OIB Symposium “Frontiers of Biological Imaging—Synergy of the Advanced Techniques,” Okazaki (Japan), November 2008.

井村考平, 岡本裕巳, 「貴金属ナノ構造体の近接場顕微分光研究」*日本分光学会 高感度表面・界面分光部会 第一回シンポジウム*, 筑波, 2008年12月.

#### 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).

井村考平, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (2007).

井村考平, 日本化学会進歩賞 (2007).

井村考平, 日本分光学会賞(奨励賞)(2007).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等員

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 (2006-2008).

##### 学会の組織委員等

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).

The 12th Korea-Japan Joint Symposium on Frontiers of Molecular Science (Jeju), Co-chair (2007).

##### 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) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「精密構造化学」2008年6月9日-11日.

北海道大学大学院共通講義, 「ナノテクノロジー・ナノサイエンス概論(ナノテクノロジー・ナノサイエンスと光科学)」, 2008年12月15日.

## B-10) 競争的資金

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-2007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-2007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-).

池谷科学技術振興財団研究助成,「固体表面・界面歪みの利用を目的とした2次元高精度歪み検出系開発」成島哲也(2007年).

特定領域研究(光-分子強結合場)「近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御」岡本裕巳(2007年-).

住友財団基礎科学研究助成,「開口散乱型近接場光学顕微鏡の開発」井村考平(2007年-2008年).

科学技術振興機構さきがけ研究,「プラズモニック物質の波動関数の光制御とその応用」井村考平(2008年-).

## C) 研究活動の課題と展望

数年前から、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を引き出すこと、微小空間での反応の誘起等が可能になっており、今後もこのような方向を一つの軸として行く。そのための新たな手法の開発も行う予定である。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言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つつある。これが今後の研究の今一つの軸と考えている。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目指しており、今少しの努力で20 fs程度の時間分解能が可能な段階に来ている。またこれまでの金属微粒子の研究によって(金属ナノ構造の性質・機能(特に光電場増強に基づく光学特性、新たな光反応場としての機能)の新たな可能性や、プラズモン電場、波動関数の空間特性に関する新たな可能性を見いだしつつあり、それらを発展させる方向も継続して積極的に進める。