

## 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と相互作用

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しており，近接場で20 fsレベルの超高速測定が今少しで可能となる段階に来ている。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，LB膜を生成する共役高分子化合物，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照射による構造変化，多光子重合反応を見だし，解析を進めた。またポリジアセチレン膜を有する金属微粒子の，キャラクタリゼーションに関する共同研究を開始した。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的性質の解析を行った。
- 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い，微粒子と近接場測定系との相互作用に関する進んだ解釈が可能となりつつある。また電子線描画による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のイメージングや，ある種の金属微粒子で近接場光が異常に強く透過するなど，興味深い光学特性を見だし，その起源も理論解析によりほぼ明らかとなっている。
- 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。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，微粒子間の電磁気学的な相互作用，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

**Y. JIANG, N. N. HORIMOTO, K. IMURA, H. OKAMOTO, K. MATSUI and R. SHIGEMOTO**, “Bioimaging with Two-Photon-Induced Luminescence from Triangular Nanoplates and Nanoparticle Aggregates of Gold,” *Adv. Mater.* **21**, 2309–2313 (2009).

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Properties of Photoluminescence from Single Gold Nanorods Induced by Near-Field Two-Photon Excitation,” *J. Phys. Chem. C* **113**, 11756–11759 (2009).

**K. IMURA, Y. C. KIM, S. KIM, D. H. JEONG and H. OKAMOTO**, “Two-Photon Imaging of Localized Optical Fields in the Vicinity of Silver Nanowires Using a Scanning Near-Field Optical Microscope,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5876–5881 (2009).

B-3) 総説, 著書

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-Field Optical Imaging of Enhanced Electric Fields and Plasmon Waves in Metal Nanostructures,” *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199–229 (2009).

岡本裕巳, 井村考平, 「増強電場の空間分布と波動関数の近接場イメージング」*機能材料* **29** (11), 49–55 (2009).

岡本裕巳, 「プラズモンのイメージング」, 「プラズモンナノ材料の最新技術」山田 淳監修, シーエムシー出版, pp. 105–115 (2009).

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-Field Optical Imaging of Localized Plasmon Resonances in Metal Nanoparticles,” *Molecular Nano Dynamics, Volume I: Spectroscopic Methods and Nanostructures*, H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, K. Uosaki, Eds., Wiley-VCH; Weinheim, pp. 39–54 (2009).

B-4) 招待講演

井村考平, 「近接場分光法によるプラズモン波動関数の研究」分子研研究会「プラズモニック物質と分子科学研究」岡崎, 2009年1月.

井村考平, 岡本裕巳, 「近接場光学顕微鏡による局在プラズモンの研究」日本顕微鏡学会 走査プローブ顕微鏡分科会 平成20年度研究会, 金沢, 2009年1月.

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Static and Dynamic Near-Field Spectroscopy of Nanomaterials,” Indo-Japan Bilateral Symposium on “Recent Progress in Spectroscopy and Theory in Chemistry,” Kolkata (India), March 2009.

岡本裕巳, 井村考平, 「近接場顕微分光に基づく金属ナノ構造における局在光電場分布の可視化」第56回応用物理学関係 連合講演会, つくば, 2009年4月.

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Near-Field Optical Imaging of Plasmonic Nanostructures,” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences,” Awaji (Japan), July 2009.

岡本裕巳, 「プラズモンと増強電場の光学イメージング」化学者のためのプラズモン講座, 東京, 2009年9月.

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-Field Optical Imaging of Plasmon Wavefunctions and Nano Electric Fields,” International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces 2009, Matsushima (Japan), October 2009.

岡本裕巳, 井村考平, 「近接場顕微分光に基づく金属ナノ構造における局在光電場分布と励起波動関数の可視化」第10回 エクストリーム・フォトリクス研究会, 和光, 2009年11月.

井村考平, 岡本裕巳, 「プラズモニック物質のナノ分光研究」理研シンポジウム / 第1回日本分光学会ナノ分光部会シンポジウム「SPMを用いたナノ分光及びセンシング技術」和光, 2009年11月.

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “What Can Be Imaged for Metal Nanostructures by Near-Field Microscopy? —Visualization of Localized Optical Fields and Plasmonic Wavefunctions—,” Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka (Japan), November 2009.

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Visualization of Plasmonic Wavefunctions and Optical Fields Using Near-Field Optical Microscope,” The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Jeju (Korea), November 2009.

#### 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).

Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences” (Awaji), Co-chair, Secretary general (2009).

The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (Jeju), Technical Program Committee (2009).

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, 「分子分光基礎論」2009年12月7日-9日.

東京工業大学大学院理工学研究科(理学系専攻)「化学特別講義第二」2009年12月21日-22日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費萌芽研究, 「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).

文部科学省科研費特定領域研究「極微構造反応(公募研究)」「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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-).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「光-分子強結合場(計画研究)」「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, 「プラズモニク物質の波動関数の光制御とその応用」井村考平(2008年-).

日本学術振興会科研費挑戦的萌芽研究, 「ナノ円二色性イメージングの開発と分子集合体キラリティ」岡本裕巳(2009年-).

C) 研究活動の課題と展望

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。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するという独自の研究領域を拓く事ができ, 今年度はその理論解析も進み, プラズモンの物理的本質に関する新たな視点を得つつある。現在これらを次のフェーズに発展させるべく努力を続けており, 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, 今少して 20 fs 程度の時間分解能が可能段階に来ている。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(特に微粒子の集合構造における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。