

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049015

研究課題名（和文） 近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御

研究課題名（英文） Dynamic visualization and control of photochemical reaction field based on near-field spectroscopic imaging

研究代表者

岡本 裕巳 (OKAMOTO HIROMI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授

研究者番号：20185482

研究分野：物理化学，分子分光學

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノ材料，走査プローブ顕微鏡，近接場，プラズモン，金属ナノ構造

### 1. 研究計画の概要

本研究では，金属微粒子とその集合体による光電場の局在化や空間的振動が周囲の物質系とどのように相互作用を起こすか，またそれが光-分子強結合反応場に及ぼす影響について，近接場光学イメージングの手法によって明確な根拠を与え明らかにすることを目的とし，主として以下の項目を推進する。

- (1) 近接場イメージング手法を用い，金属ナノ構造における電場の空間分布に関する基礎的研究を行うと同時に，光（あるいはプラズモン等の素励起）と強結合した分子の過渡的応答を分光学的に検出する方法を開発する。それにより局所的な強い光電場を発生させるための構造設計指針を実証的に検討し，光-分子強結合場を解析する基礎手法を創る。他のグループで作成した金属ナノ構造へこれらの手法を適用する。また，光電変換系における微粒子プラズモンによる増強光電変換に関する近接場測定による研究を進め，金属ナノ構造の状態と増強の相関を解析する。
- (2) 超高速過程のイメージングを通じた光-分子強結合場のダイナミクスの研究手法としての確立を図る。微粒子プラズモン間の相互作用を時間領域で観測する手段としての有効性を検討する。
- (3) 試料のナノ形状を原子間力顕微鏡で計測しつつ，ファーフィールド光学系での試料の非線形光学応答を同時に調べるシステムを構築し，光-分子強結合場の設計評価に，近接場イメージングと相補的な方法として用いる。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 近接場顕微分光による光-分子強結合系における局所場の可視化に関して，まず球状金微粒子の2次元単層集合構造を作成し，電場の空間分布のイメージングを，主として近接場二光子誘起発光測定により行った。増強度は集合構造の辺縁部分で高く，ラマン活性も高いことがわかった。

形状により光電場の特性を制御する試みは，領域内外の共同研究で展開している。電子線描画法で作成した金ナノディスクについては，2次元的なプラズモン波動関数形状が近接場測定により得られた。関連して，微小開口（近接場プローブ）からの透過光が，ナノディスクが近傍にある場合に，異常に増加する現象を見だし，その起源を明らかにした。微粒子のみならず，金薄膜に空けた制御された形状の孔（ヴォイド）に関しても，プラズモンに起因する増強場や波動が現れることを見いだしている。

過去の我々の研究で，三角プレートが単一微粒子として特に高い光電場の増強度を示すことが示唆されたが，様々な視点での展開が可能である。その一つとして，金三角プレートを生物の二光子発光イメージングにも利用可能な発光材料として用いる可能性を示した。また，領域内外の共同研究で，蛋白質の光誘起結晶成長に金三角プレートを用いる研究，光誘起反応に対する三角プレートの効果に関する研究を進行中である。

受光面を金ナノ微粒子で修飾した半導体

光電変換素子に関して、光電変換増強機構の詳細を探るため、近接場励起による光電流特性とイメージングの研究を進めた。領域内共同研究によりpn接合層の浅い素子を用いて、金ナノ構造の効果の空間特性を明らかにしつつある。

(2) 近接場超高速測定による金微粒子系の特性の研究に関して、金ナノロッドの超高速緩和過程に位置依存性があることを見いだしていたが、その要因を解明し、特徴的な過渡近接場イメージの起源を明らかにした。時間領域での相互作用観測については、時間分解能の格段の向上が必要で、その基礎技術は完成しつつあるが、更なる開発・改良を要する。

(3) 原子間力顕微鏡とファーフィールド光学特性の同時測定系は、当初予定以上の十分な性能な装置が完成し、今後これを用いた測定を進める。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由) 領域内外の共同研究を含めた様々な金属ナノ構造の近接場測定は順調に進み、局在増強電場を設計する方針がかなり明らかになってきた。また当初予想しなかった金属ナノ構造の興味深い特性も見いだした。更に実験解析を進めなければならないと考えている項目もいくつかあるが、総合的に判断して、おおむね順調に進展しているといえる。

### 4. 今後の研究の推進方策

(1) 近接場分光による光-分子結合系における局所場の可視化に関して、形状による光電場の特性を制御するための設計方針はかなり明らかになってきており、データを補完し、解析してとりまとめることが主要な課題と考えている。光誘起結晶成長や光誘起反応については、継続して共同研究を進め、とりまとめる。光電変換に関しては、基礎的な結果についてはとりまとめるとともに、微粒子形状や凝集の効果をも明らかにする。

(2) 近接場超高速測定に関しては、培った基礎技術を統合して高い時間分解能を実現し、金属ナノ構造の計測を試み、時間領域での相互作用観測の見通しについて検討する。

(3) 原子間力顕微鏡とファーフィールド光学特性同時測定システムは、装置は完成しており、これを特に上記(1)の課題の推進に有効に用いていく。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

① H. Okamoto, K. Imura, Near-field optical imaging of enhanced electric fields and plasmon waves in metal nanostructures, Prog. Surf. Sci. 84 (2009) 199-229. 査読有

② K. Imura, Y. C. Kim, S. Kim, D. H. Jeong, 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 (2009) 5876-5881. 査読有

③ Y. Jiang, N. N. Horimoto, K. Imura, H. Okamoto, K. Matsui, R. Shigemoto, Bioimaging with two-photon-induced luminescence from triangular nanoplates and nanoparticle aggregates of gold, Adv. Mater. 21 (2009) 11756-11759. 査読有

④ T. Shimada, K. Imura, M. K. Hossain, H. Okamoto, M. Kitajima, Near-field study on correlation of localized electric field and nanostructures in monolayer assembly of gold nanoparticles, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4033-4035. 査読有

[学会発表] (計 42 件)

① K. Imura, H. Okamoto, Visualization of plasmonic wavefunctions and optical fields using near-field optical microscope, The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, 2009.11.25, Jeju, Korea.

[図書] (計 2 件)

① 岡本裕巳, 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, 2009年, pp. 105-115.