

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，ナノ光学

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た。現在までに，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，近接場で最短約 17 fs のパルス幅を実現した。また金ナノ微粒子のプラズモンの緩和（約 8 fs）を，近接場領域で実時間観測することに成功した。この手法を基礎として，貴金属ナノ構造その他の試料の励起ダイナミクスを探って行きたい。また，近接場円二色性イメージングの装置開発を進めている。
- b) 所外との共同研究として，LB 膜を生成する機能性高分子化合物等に関して，近接場分光法に基づいた研究を進行中である。ある種の機能性高分子の光重合反応において，貴金属微粒子のプラズモンによる光電場増強効果を用いることで，長波長・低強度の光照射で多光子励起重合反応が進行している可能性を見出し，その詳細を研究している。また機能性高分子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昨年度から開始したが，震災の影響で中断している。
- 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。既に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。この研究を拡張し 所外との共同研究をも積極的に行った。電子線描画による 2 次元金属ナノ構造（ディスク等）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を可視化した。また金ナノディスクを微小開口に近づけると，開口を透過する光が強くなる現象など，興味深い光学特性を見だし，理論解析によりその起源を明らかにした。
- 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。金薄膜上に開けた孔（ヴォイド）の集合構造においても，局在した光電場を作ることが可能である

ことも見出した。有用な増強局在光電場を作るには、ナノ構造の制御と観察波長の拡張が重要であり、それを実現するために、電子線描画装置の導入と、フェムト秒で近赤外域広帯域波長可変の近接場励起用光源の導入を進めている。

B-1) 学術論文

S. I. KIM, K. IMURA, S. KIM and H. OKAMOTO, “Confined Optical Fields in Nanovoid Chain Structures Directly Visualized by Near-Field Optical Imaging,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 1548–1555 (2011).

K. IMURA, K. UENO, H. MISAWA and H. OKAMOTO, “Anomalous Light Transmission from Plasmonic-Capped Nanoapertures,” *Nano Lett.* **11**, 960–965 (2011).

A. SAKAMOTO, K. MORI, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Nanoscale Two-Photon Induced Polymerization of Diacetylene Langmuir-Blodgett Film by Near-Field Photoirradiation,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 6190–6194 (2011).

H. OKAMOTO, K. IMURA, T. SHIMADA and M. KITAJIMA, “Spatial Distribution of Enhanced Optical Fields in Monolayered Assemblies of Metal Nanoparticles: Effects of Interparticle Coupling,” *J. Photochem. Photobiol., A* **221**, 154–159 (2011).

Y. HARADA, K. IMURA, H. OKAMOTO, Y. NISHIJIMA, K. UENO and H. MISAWA, “Plasmon-Induced Local Photocurrent Changes in GaAs Photovoltaic Cells Modified with Gold Nanospheres: A Near-Field Imaging Study,” *J. Appl. Phys.* **110**, 104306 (7 pages) (2011).

B-3) 総説，著書

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-field optical imaging of wavefunctions and optical fields in plasmonic nanostructures,” in *Progress in Nanophotonics I*, M. Ohtsu, Ed., Springer, pp. 127–160 (2011).

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-field imaging of optical-field structures and plasmon wave functions in metal nanostructures,” in *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy, Vol. 20*, Y. Fujimura, Ed., World Scientific, pp. 175–209 (2011).

井村考平，岡本裕巳，「蓋をするとあふれだす光」*O plus E* **33**(5), 437–438 (2011).

B-4) 招待講演

岡本裕巳，「金属ナノ構造における増強電場とプラズモン波の近接場イメージング」強光子場科学研究懇談会 平成22年度第1回懇談会，岡崎，2011年1月。

岡本裕巳，「金属ナノ構造における光子場の可視化」日本化学会第91春季年会，横浜，2011年3月。

岡本裕巳，「金属ナノ構造における局在光電場のイメージング」第1回プラズモン化学シンポジウム，東京，2011年6月。

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Sub-wavelength optical field structures in metal nanostructures,” 2011 Korea-Japan Symposium on Molecular Science, Busan (Korea), July 2011.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Nano-Optical Visualization of Enhanced Fields in Metal Nanostructures,” 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo (Japan), December 2011.

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).
原田洋介, ナノオプティクス賞 (2010).
岡本裕巳, 日本化学会学術賞 (2012).

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).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2006-2007).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2008-2010).
日本学術振興会国際事業委員会書面審査員 (2008-2010).

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).
総合研究大学院大学物理科学研究科副研究科長 (2010-).

B-8) 大学での講義，客員

北海道大学大学院総合化学院，「化学特別講義」2011年6月23日-24日。

B-10) 競争的資金

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-2006年)。

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-2006年)。

倉田記念日立科学技術財団倉田奨励金，「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)。

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)。

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)。

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-2010年)。

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-2010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)。

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-2011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)。

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-2011年)。

科研費基盤研究(S)，「ナノドット配列における結合励起状態の時空間特性と励起場制御」岡本裕巳(2010年-)。

科研費若手研究(B)，「近接場光励起領域近傍の空間分解分光イメージング」成島哲也(2011年-)。

特別研究員奨励費，「超高速時間分解分光法を用いたイオン液体中における光解離反応過程の解明」西山嘉男(2011年-2012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を推進している。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た。これまでの研究によって，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や，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等，プラズモンの物理的本質に関わる新たな可能性を見いだしつつある。現在これらを次のフェーズに発展させるべく，測定波長域の拡大や，試料設計・作成のための新装置導入等を進めておりこれが今後の研究の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る装置開発では，20 fsを切る時間分解能で近接場測定が可能となった。これによる光励起直後の励起状態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す。一方，有機分子系では所外との共同研究も行い，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。そのための方法論開発の一つとして，近接場円二色性イメージングの開発を行っている。この他にもナノ光学に関わるいくつかの研究萌芽を見出しているが，現時点の体制ではそれらを大きく進展させるのは難しそうである。