

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近接場計測
- c) 金属ナノ構造におけるプラズモン波，増強電場のイメージングと近接場相互作用

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。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。現在この手法を洗練させ，貴金属ナノ構造その他の試料の励起ダイナミクス研究に適用する方向で研究を継続している。また，近接場円二色性イメージングの装置開発を進めており，基本的な測定が可能となった。2次元のキラルな構造を持つ金属ナノ構造体を電子線描画法で作成して近接場円二色性イメージを測定し，局所的に大きな円二色性信号が得られる等，興味深い結果が得られつつある。この手法についても更に精度を向上させ，様々な系に適用する予定である。
- 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近接場光重合について検討している。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一昨年度から開始したが，震災の影響で中断している。
- c) 各種形状金属ナノ構造体の分光及びダイナミクスの測定を，単一ナノ構造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以前に見だし，所外との共同研究も積極的に行いその展開を図った。最近では例えば，金薄膜上に開けた幅の狭い長方形の空孔（ナノロッドの反転した構造に対応する）中に，ナノロッドにおけるプラズモン波と同様，プラズモンに起因する定在波が立つことを，近接場光学像により示した。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，多くの所外との共同研究も含め進めている。我々は以前に，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を実証したが，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。最近では例えば，球状微粒子の有限直鎖状配列構造において，粒子数が多くなると増強電場が配列の両端近傍に集中することなどを近接場光学像で示し，微粒子プラズモン間の相互作用の結果としてそれを解釈した。また，ナノロッドと球状微粒子の相互作用による特徴的な増強電場の可視化を行った。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、フェムト秒で可視～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た。

B-1) 学術論文

H. J. WU, Y. NISHIYAMA, T. NARUSHIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Sub-20-fs Time-Resolved Measurements in an Apertured Near-Field Optical Microscope Combined with a Pulse-Shaping Technique,” *Appl. Phys. Express* 5, 062002 (3 pages) (2012).

B-3) 総説、著書

岡本裕巳, 「近接場光学顕微鏡」, 大学院講義物理化学(第2版), III. 固体の化学と物性, 小谷, 幸田, 染田, 阿波賀 編, 東京科学同人, pp. 272–278 (2012).

井村考平, 岡本裕巳, 「金属ナノ構造における局在プラズモンモードの動的近接場イメージング」, *レーザー研究* 40, 571–578 (2012).

B-4) 招待講演

岡本裕巳, 「金属ナノ構造における光反応場のナノ光学イメージング」, 日本化学会第92春季年会, 日吉, 2012年3月.

岡本裕巳, 「ナノ光学の手法による貴金属ナノ構造の物理化学的特性の研究」, 日本化学会第92春季年会, 日吉, 2012年3月.

岡本裕巳, 「動的近接場分光法とプラズモン」, 電気化学会第79回大会, 浜松, 2012年3月.

岡本裕巳, 「近接場光学顕微鏡とプラズモン物質の光子場イメージング」, 日本顕微鏡学会第68回学術講演会, つくば, 2012年5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).

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).

成島哲也, Yamada Conference LXVI Best poster award (Young Scientist) (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 (2001–2012).

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).

Yamada Conference LXVI: International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Programming Committee (2012).

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).

文部科学省研究振興局科学研究費補助金における評価に関する委員会(理工系委員会) 委員(評価者) (2010–2012).

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 (2010–2012).

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2012–).

B-8) 大学での講義, 客員

埼玉大学大学院理工学研究科, 「化学特論I」, 2012年11月12日–13日.

B-9) 学位授与

WU, Huijun, “Excited-State Dynamics of Metal Nanostructures Studied by Ultrafast Near-Field Spectroscopy,” 2012年9月, 博士(理学).

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「光一分子強結合場」(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,「プラズモン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。金属ナノ構造体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、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、これらを次のフェーズに発展させつつある。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、10 fsに迫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に向け、努力を続けている。今一つの方法論開発として、近接場円二色性イメージングの開発を行っている。最近貴金属ナノ構造の局所的な円二色性の分布を観測することに成功し、ナノ構造体の光学活性の起源について興味深い実験的情報を得ることができた。キラルなプラズモンに対するユニークで強力な実験手法を提供する他、今後様々なナノ構造光学活性物質や、スピンと光の相互作用に関しても有力な実験手法になることを期待している。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。