

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760032
 研究課題名(和文) 偏極近接場光による有機分子系の結晶成長制御と光チャネリングに関する研究
 研究課題名(英文) Crystal structure control in organic molecular system by locally polarized optical near-fields and optical channeling
 研究代表者
 氏名：大平 泰生 (OHDAIRA YASUO)
 所属：新潟大学・自然科学系・准教授
 研究者番号：10361891

研究成果の概要：近接場光を用いた有機分子系の結晶成長制御と光チャネリング法の開発を目的として、これらの基盤技術となる、偏極近接場光による分子マニピュレーション、および分子系の光近接場励起・輸送に関する基礎的研究を行った。特に、アゾベンゼン分子を用いた物質系の近接場光操作とナノ構造制御への応用、およびこれを用いた近接場励起と近接場光輸送の素過程について詳細に調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：光プロセッシング, 光近接場分子マニピュレーション

1. 研究開始当初の背景

ナノメートル領域に局在する近接場光を用いる分子マニピュレーション法は、究極の微小な単一分子デバイスの開発や、生体の分子レベルでの動力的解析などを可能にする。さらに、微小領域で分子の集団運動と化学反応を近接場光で操り、ナノ結晶構造を自己組織化的に得るナノアーキテクチャ手法が開発されれば、自由空間の光では成しえない機能性ナノ構造の制御が可能になるものと期待できる。さらに、目的の物質を分離・輸送・分析するチャネリング技術を組み合わせた、物質移動型のナノ構造制御が実現でき

れば、光近接場の励起輸送の新たな自由度をもたらすばかりでなく、化学分析やバイオ分野にも重要な応用技術をもたらすものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では近接場光の局所的な偏光を用いて、有機分子の運動状態を制御し、これを物質移動に用いてナノ構造体を自己形成させる手法を開発する。さらに、光場からの力学効果を用いて生成物質を状態・サイズ選択的に分離・輸送・分析する、新たな近接場光加工および光チャネリング法を開発するこ

とを目的とする。

3. 研究の方法

これらの素過程を明らかにするため、本研究では平坦基板表面に発生させたエバネッセント波により、明確な円偏光と直線偏光をもつ光近接場を用いた。近接場光の局所的な円偏光の利用は分子系への角運動量移行を可能にし、個々の分子の配向やスピンの依存する局所的な光反応過程を利用できるものと期待できる。さらに、近接場光は表面平行方向の運動量と垂直方向の角運動量を物質系に与えることができることから、これらの力学的作用を利用した、生成物質の高空間分解弁別・輸送制御が可能であると考えられる。ここでは特に、偏極近接場光における分子移動を明らかにするために、分子超薄膜における表面形状変化の過渡特性、プローブ先端近傍の近接場光における光応答、および分子系の光配向変化について詳細に評価するとともに、物質移動を用いた近接場光励起変調と輸送システムの検討を行った。

4. 研究成果

2007年度では、光近接場の局所的な偏極状態を用いた分子の光操作とこれにより生ずる物質移動効果の検討、さらに、分子系を近接場光源に用いる光近接場励起・輸送の素過程について調べた。ここでは、伝搬方向が直交する2つのエバネッセント波の合成により発生させた偏極近接場光における、アゾベンゼン分子の光異性化反応について調べた。透明ポリマーとアゾベンゼン分子の共重合体ポリマー（PMMA-co-DR1）のナノ構造形成過程と光配向性について評価した。また、分子からの発光スペクトルの評価から、異性化に伴う分子光スイッチングについて評価した。ここでは特に、シアフォース近接場光学顕微鏡システム（図1）を開発し、光近接場における物質移動現象をリアルタイムで観測した。さらに、金属・誘電体媒質近傍における分子系の近接場励起特性を詳細に調べた。

本研究では、曲率50nm以下の先端半径をもつタングステンプローブを電解研磨法により作製し、PMMA-co-DR1薄膜に接近させ、プローブ先端に生じる近接場光に対する分子薄膜の形状変化を観測し、分子系の移動特性を評価した。照射開始から形状変化が飽和し、照射停止後に緩和する過渡特性が明瞭に観測され、近接場光領域への分子の移動現象が確認された（図2）。さらに、偏極近接場光における分子移動と近接場励起特性の同時観測を目指して、金プローブによる局所偏極増強効果を用いた評価システムの開発を進めた。

また、金属・誘電体界面における蛍光性分

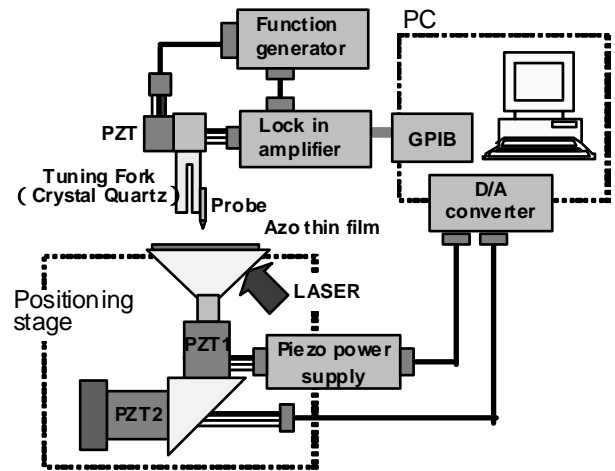


図1 シアフォース顕微システムと近接場物質移動特性の観測

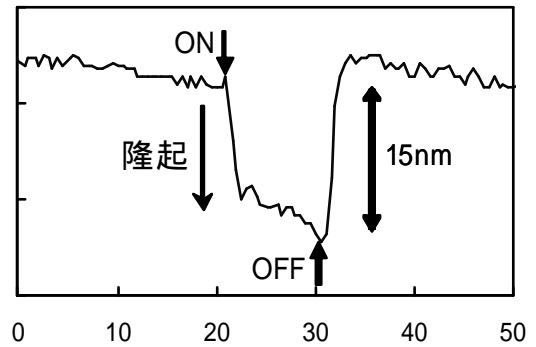


図2 プローブ先端付近にエバネッセント場を励起した際に生じるアゾ分子薄膜の形状変化

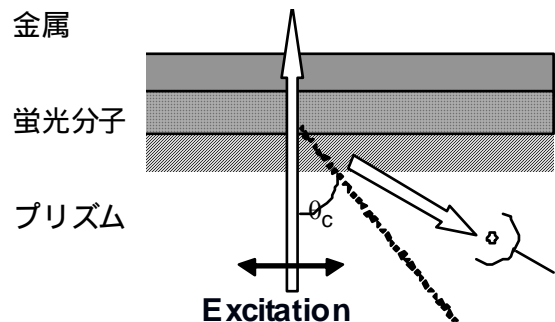


図3 金属薄膜近傍におけるローダミン分子の誘電体側への光散乱特性の観測

子(ローダミン 6G)の近接場光励起と輸送について実験的に検証した。ここでは、励起された光近接場に含まれるエバネッセント波の波数成分を評価するために、プリズムカップリングにおける誘電体側への光散乱分布の測定を行った(図3)。プリズムの臨界角度以上に緩やかなスロープをもつ散乱角分布が観測され、低角度側では明瞭なディップが生じており、分子系に励起された近接場光に含まれるエバネッセント波成分の一部が、金属薄膜上の表面プラズモンを波数選択的に励起する様子が観測された。また、強い偏光選択性が近接場光のトンネリング時に生じる様子も明瞭に観測された。さらに、これらの現象を振動双極子のアンギュラスペクトラム展開を用いて理論的に解析を行った。また、配列させたサブミクロン微小球における近接場励起スペクトルについて理論的に解析し、これを用いる近接場光変調法に検討するとともに、光反応性分子薄膜を援用する誘電体微小球の配列法を開発した。

2008年度では、アゾベンゼン分子の近接場光操作を用いた物質移動と、これらのナノ構造自己形成制御と分子系の光近接場励起を組み合わせ、近接場光輸送現象について調べた。具体的には、前年度に引き続きPMMA-co-DR1分子のナノ構造形成と、光信号輸送に重要な光配向変化を評価した。ここでは、エバネッセント波干渉を用いた高感度分子配向評価法を開発し、光近接場によるアゾ分子の光異性化と光配向変化の過渡応答特性について調べた(図4, 図5)。特に、近接場領域では伝搬光による励起とは明らかに異なる緩和現象が観測され、光近接場を介した特異な分子系の光異性化反応と光配向変化が推察された。また、ナノメートル領域における物質移動現象に伴うナノ構造形成過程について、シアフォース顕微法を用いて、その2次元的な形成過程を調べるとともに、これらにおける近接場励起特性の局所同時計測する手法を開発した。

さらに、アゾ分子薄膜を光アライメント層に用いた蛍光性微小球の配列制御法を開発した(図6)。エバネッセント定在波でアゾベンゼン分子薄膜を簡便に光微細加工し、これを下地層に用いたサブミクロン物質の配列制御法の開発を行った。光場による追加工で配列物質の位置制御が可能であることを示した。さらに、微小球のナノ構造における近接場光の励起特性では、微小球間の強い近接場光相互作用に伴うものと推定される、特徴的なエバネッセント波スペクトルが観測された。また、斜方蒸着法により金属ナノワイヤを容易に得られるが確認され、金属ナノ構造に起因した強い異方性の局在プラズモン励起と変調効果を実証した。さらに、液晶媒質を用いた光近接場物質輸送システムについ

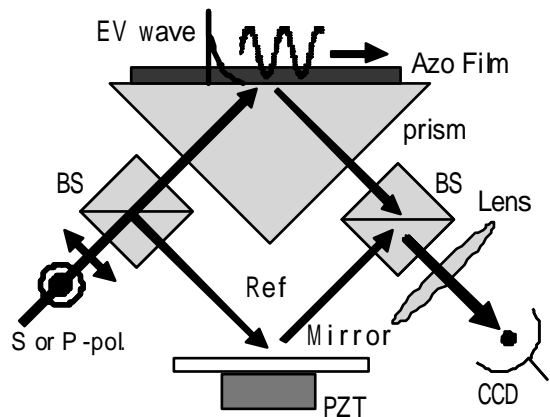


図4 エバネッセント波干渉法による分子光配向状態の観測

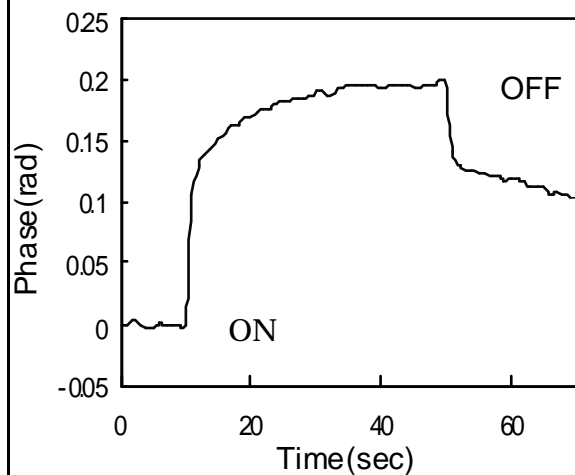


図5 Azo 分子薄膜の光異性化に伴う位相変化

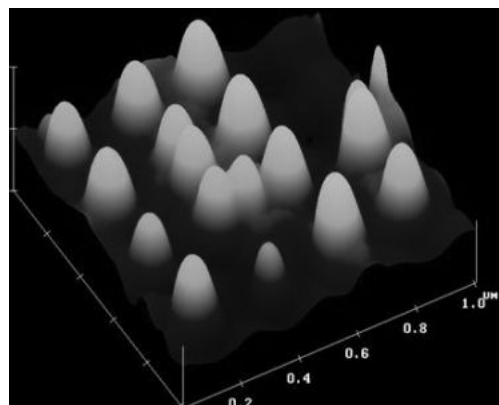


図6 光反応性分子薄膜を用いた微小物質のアライメント制御

て検討し、本研究で得られたナノ構造体における液晶分子の基本的な光学特性を調べた。光反応性分子薄膜により形成したナノ格子構造においてネマティック液晶が強い旋光性を示すことが示された。また、種々の2次元ナノ構造との組み合わせによる光励起の制御性について検討した。さらに、これらの物質輸送法とチャネリング技術を統合させた光近接場励起システムの開発を進めた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Y. Ohdaira, K. Bana, K. Murotani, T. Suzuki, O. Sasaki, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, Evaluation of photoreactive azo dye molecular thin films utilizing an optical interferometer with evanescent wave illumination, Molecular Crystals and Liquid Crystals, in press, 2009, 査読有

Yasuo Ohdaira, Tetsuya Inoue, Hirokazu Hori, Kazuo Kitahara, Local circular polarization observed in surface vortices of optical near-fields, Optics Express, 16, 2915-2921, 2008, 査読有

[学会発表](計6件)

Yasuo Ohdaira, Observation of optical near-field excitation by fluorescent molecules at a planar boundary, Japan-US Nanophotonics Seminar, Miyazaki Japan, 2008.12.9

Y. Ohdaira, K. Banba, K. Murotani, A. Baba, K. Shinbo, O. Sasaki, K. Kato, F. Kaneko, Spatial distribution measurement of refractive index changes in azo molecular film utilizing evanescent wave interferometer, Korea-Japan Joint Forum 2008, Chitose Japan, 2008.10.23

Yasuo Ohdaira, Material transport and energy-transfer control in optical near-fields, based on molecular manipulation, Australia-Japan Nanophotonics Workshop, Canberra Australia, 2008.9.25

大平泰生, 阿部淳, 石神慎哉, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, 平坦誘電体・金属界面における分子系の光近接場励起とその観測, 第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 2008.3.29

木村浩章, 山崎初, 大平泰生, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, アゾベンゼン分子薄膜上へのナノ格子構造の作製とサブミクロン微小球の配列制御, 第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 2008.3.28

今井祐輔, 山崎初, 大平泰生, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, シアフォース顕微鏡を用いたアゾ色素分子表面レリーフグレーティング形成過程の観測, 第68回応用物理学学会学術講演会, 北海道工業大学, 2007.9.8

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大平 泰生 (Ohdaira Yasuo)
所属 新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 10361891