

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04693

研究課題名(和文)物質移動型ナノ液晶システムにおける光輸送ネットワーク形成に関する研究

研究課題名(英文)Formation of optical transport networks in material movable nanosystem of liquid crystal

研究代表者

大平 泰生(OHDAIRA, Yasuo)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：10361891

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、液晶媒質に分散させた蛍光分子の物質移動を外場により制御する、物質移動型の液晶ナノシステムを構築し、ナノ領域における近接場光エネルギーを輸送制御する光輸送ネットワーク機構へと応用することを目的としている。ここでは特に、液晶界面におけるローダミン分子の光移動、および液晶液滴からの流体流路の光形成について調べた。また、液晶媒質の光相転移、アゾ微粒子の光変形の可逆性を明らかにし、液晶ネットワーク形成の基盤技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：The formation of optical transport networks in material movable nanosystem of liquid crystal was investigated. The material movement of fluorescent dye molecules dispersed in liquid crystal medium was controlled by an external field. In this study, we observed the optical material transfer of rhodamine molecules at the interface of liquid and water medium. The optical formation of flow path generated from a droplet of liquid crystal was investigated. We found the phase transition of liquid crystal due to plasmon excitation and the reversible deformation of azo particles, applicable to the formation of networks of liquid crystal.

研究分野：近接場光学

キーワード：光制御 近接場光学

1. 研究開始当初の背景

近接場光が信号の生成・伝達を担う光ナノデバイスの開発には、近接場光を励起する物質の形状、配向、距離の操作による、ナノ領域における近接場光相互作用の制御機構が、デバイス高機能化に重要な要素技術となると考えられる。液晶は分子配向と流動の制御性に優れるため、光近接場制御の有用な媒質のひとつであり、蛍光分子を分散させた液晶媒質により、分子間のエネルギー移動による近接場光エネルギー輸送が活用できると期待できる。ここではナノ構造化した液晶媒質で蛍光分子を物質移動させることで、近接場光エネルギーを局所的に輸送する、光輸送ネットワーク形成法の開発を行った。

2. 研究の目的

本研究は、液晶媒質における蛍光分子の物質移動を用いて、ナノ領域における近接場光エネルギーを輸送制御する手法を開発することを目的としている。物質移動型の液晶ナノ構造を形成するために、液晶界面における蛍光分子の光移動、液滴からの流体流路の光形成、および液晶媒質の相状態の光制御について調べ、光輸送ネットワーク構造を自己組織化する基盤技術を開発した。

3. 研究の方法

本研究では、外場によって物質移動が制御できる液晶ナノ構造体を形成するための素技術を開発し、これを応用した光輸送ネットワーク構造の自己組織化法について検討した。特に、液晶界面や液晶液滴界面におけるマイクロ領域のローダミン分子の光移動について解析した。また液晶ナノ構造体の光場による制御性をもたらし、液滴からの流体流路の光形成、液晶状態の光相転移現象、アゾベンゼン微粒子の光変形特性、およびアゾ分子で形成したナノ構造によるナノ流体分布操作について調べた。また、近接場光学顕微鏡をベースとした、ナノ流体流路における近接場光励起と輸送特性の評価システムを開発した。

4. 研究成果

本研究では主に下記3つの成果を得た。

(1) 液晶界面におけるローダミン分子の光移動の解析

液晶媒質中で蛍光性分子を物質移動させるための駆動力となる外場として、電場および光場を用いる手法を検討し、それぞれの外場による物質移動の基本特性について評価した。ギャップ間距離 50 μm の四重極ギャップ電極により四重極電場を発生させ、ローダミン 6G 分子(Rh6G)を分散させた 5CB 液晶溶媒をギャップ中に配置し、液晶媒質中の Rh6G 分子の物質移動と空間分布の印加電場依存性について顕微分光システムにより評価し

た。電場の極性に対する分子の2次元的な空間分布の変化を明瞭に観測した。さらにギャップ電極への表面プラズモン励起について調べ、液晶媒質中の蛍光分子系を介した近接場光信号の偏向制御への応用について検討した。

本研究ではさらに、光場による分子の物質移動として、液晶と水の界面における蛍光分子の光移動現象を見出した。ここでは微小な円筒内に Rh6G 分子を分散した 5CB 液晶とラウリル硫酸ナトリウム水溶液を交互に封入し、液晶と水の界面を形成した。このとき界面の光励起により、Rh6G 分子が液体界面間において光場で移動することを確認した。さらに、マイクロ領域の液晶の液滴間における分子の光移動を検証した。部分的に疎水処理した基板上に液晶と水の液滴を形成し、これらの異種液体液滴で形成した液晶界面における Rh6G 分子の光移動について調べた。液滴界面においても分子の光移動が生じることを確認した。さらに、光場による分子の移動方向と光の伝搬方向との相関性についても明らかにした。これらにより、光場からの力学的効果、光と分子系における熱力学的効果などから、分子の光移動のメカニズムについて理論的に考察した。さらに、ナノメートルサイズの液体界面における分子の局所偏光による光移動についても注目した。ここでは水媒質の平坦な固液界面における分子の局所偏光による相互作用について、アゾ薄膜を用いて検証した。

また液晶ナノ構造における分子発光およびそれに伴う近接場光励起の素過程を調べるために、ナノサイズの液晶液滴の生成、および液晶ナノ液滴における分子系の発光過程について実験的また理論的に検討した。ここでは、エレクトロスプレーを用いた液晶ナノ液滴の生成過程の最適化を行うとともに、時間分解能を有する光近接場支援エレクトロスプレー法を開発を進め、液晶ナノ液滴の形状と空間分布制御への応用を検討した。また、金属ナノ構造へのナノ液晶液滴の生成と配列制御について調べた。さらに、Rh6G 分子を含有した液晶ナノ液滴からの光放射特性を観測し、その発光スペクトルについて理論的に解析した。

(2) 液晶液滴からの流体流路の光形成法の開発、液晶液滴の光相転移の観測

液晶液滴からマイクロ・ナノスケールの流体流路を光形成させる手法について考案し、実験的に検証した。光反応性分子薄膜を用いることで、光によって基板表面の化学的性質とナノ構造を変化させ、表面の濡れ性を光制御する手法を検討した。ここではレーザー光でアゾ薄膜を異性化し、表面状態を部分的に変化させた。ガラスセルの内壁にアゾ薄膜を製膜し、0.1 μL の純水を封入した。集光レーザーで水滴の境界領域を光励起し、このとき

生ずる液滴形状の変化について評価した。光場の空間分布に対応した液滴分布の変化が明瞭に確認された。またこれらの手法を液晶媒質に拡張した。光反応性薄膜の積層構造の最適化を行い、光励起に対する液晶媒質の形状変化を確認するとともに、これを用いた液晶流路の光形成法について検討した。さらに液晶ナノ構造体の自己組織化とネットワーク構造制御への応用についても検討した。

本研究ではさらに、液晶バルクおよび液晶液滴の結晶-液晶-液体における相転移の光学的操作法について検討した。CYTOP を製膜したガラス基板上に、バルク液晶およびエレクトロスプレーで生成した液晶液滴を配置し、透過型偏光顕微鏡により液晶分子の配向状態を評価した。液相への相転移温度付近にある液晶媒質へのレーザー光照射に対して、液晶相から液相状態へ転移することが明らかになった。また液晶の液滴では、液晶粒子のサイズに依存した光相転移が確認された。これらの光強度依存性について調べ、環境温度と光強度に対する液滴に固有な相転移特性について解析した。また液晶の他に水の液滴の固液転移についても調べた。ここでは水液滴の冷却における固液状態の空間分布をアゾ薄膜との近接場光相互作用を介して評価する手法を考案し、その観測にはじめて成功した。さらに本研究では、金属界面のプラズモンを用いた液晶媒質の相転移の局所的制御について考案した。ここではその素過程を明らかにするために、平坦金属薄膜の表面プラズモンを用いた液晶媒質の光相転移について調べた。マイクロサイズの液晶液滴を配置した金属表面のプラズモン励起において、液晶液滴における透過光の偏光状態の変化を検出することに成功した。また液晶液滴と金属界面近傍におけるプラズモン励起とこれにより誘起する熱効果等による相状態の変化について理論的に解析した。液滴の形状変化のダイナミクスを検証するために、分子動力学を用いた解析も進めた。

(3) アゾ微粒子の光変形における可逆性の解明、ネットワーク形成法の検討

コロイド法により形成したアゾポリマー微粒子の光変形特性について詳しく調べた。特に、アゾ微粒子を効率的に励起する光学配置を検討し、アゾ粒子の光変形の可逆性を見出した。クロロホルム溶剤で希釈した PMMA-co-DR1 アゾ溶液を純水と混合することでアゾコロイド溶液を生成し、ガラス基板に滴下しアゾ微粒子を形成した。様々な光学配置のレーザー光照射に対するアゾ微粒子の光変形特性について調べ、アゾ粒子変形の可逆性をもたらす条件について見出し、その物理的過程について理論的に考察した。さらに金属表面近傍のプラズモンを用いたアゾ微粒子の光変形について考案した。ここでは、平坦な金属薄膜上にコロイド法によりアゾ微

粒子を形成し、レーザー光の全反射により金属薄膜上に表面プラズモンを共鳴励起した。このときアゾ微粒子が表面プラズモンの伝搬方向に応じて光変形することを確認した。その変形特性は、表面プラズモンに対するアゾ粒子の光異性化反応や力学的効果などに起因することが予測された。また高い粒子密度の領域ではより複雑な構造が形成されることも明らかになった。

本研究ではさらに、これらのアゾ微粒子の光変形性を液滴の光操作に応用する手法について検討した。アゾ微粒子近傍に形成される液体構造の解析を進めるとともに、ナノ流体を近接場光により光変形させる手法についても検討した。ここでは特に近接場光の局所偏光によるグリセリン・ナノ液滴の光配列とその変形性について調べた。エバネッセント波により発生させた近接場光の局所偏光を用い、グリセリン・ナノ液滴を配置したアゾ分子薄膜を光異性化させることで、ナノ流体を変形する手法について調べた。基本的な変形過程を明らかにするために、アゾ薄膜に形成したナノ構造体によるナノ流体の自己組織化現象について検証した。ナノ構造に対応したグリセリン・ナノ液体の自己組織化が確認された。さらにアゾ分子ナノ構造の光変形に伴う、ナノ液体の光変形効果についても調べた。また本研究で明らかにした流体流路の光形成における粘性などの物性依存性について考察するとともに、液晶媒質のネットワーク構造形成への応用について検討した。さらに本研究では複雑な流体流路における光近接場励起輸送特性の評価法として、ソフトマテリアルにおける近接場光励起輸送評価について検討し計測システムの開発を行った。ここではナノ流体の近接場光を計測するために、ソフトマテリアルで構築した近接場光プローブを開発するとともに、これらを搭載した近接場光学顕微鏡システムによる評価について検討した。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 2件)

Hisaki Oka, Yasuo Ohdaira, Simple model of saturable localised surface plasmon, Scientific Reports, 査読有, 8, pp.2643-1-2643-8 (2018)
DOI:10.1038/s41598-018-20880-6

Yasuo Ohdaira, Hisaki Oka, Kazunari Shinbo, Akira Baba, Keizo Kato and Futao Kaneko, Generation of fluorescent nanodroplets of liquid crystal utilizing electrospray deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, pp.02BB09-1-02BB09-5 (2016)
DOI:10.7567/JJAP.55.02BB09

[学会発表](計18件)

阿部 敏貴, 新保 一成, 大平 泰生, アゾ分子ナノ構造を用いたグリセリン・ナノ液滴の光配列, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年

Y. Ohdaira, Y. Ikeda, H. Oka, K. Shinbo, Shape changes of azobenzene particles induced by linearly polarized laser light, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2017), 2017年

三賀 崇広, 新保 一成, 馬場 暁, 大平 泰生, アゾ薄膜の表面改質を用いたマイクロ液滴形状の光操作, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年

池田 祐希, 岡 寿樹, 新保 一成, 大平 泰生, アゾポリマー微粒子の可逆的な光変形, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年

阿部 敏貴, 新保 一成, 大平 泰生, 光近接場の局所偏光によるグリセリン液体の変形効果の観測, 平成29年度応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会, 2017年

Y. Ohdaira, K. Shinbo, A. Baba, K. Kato, and F. Kaneko, Observation of Near-field Optical Excitation of Water Nanodroplet using Azobenzene Molecular Thin Film, The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO-14), 2016年

厚谷 康洋, 大平 泰生, 光励起した液晶/水界面における蛍光分子の物質移動, 日本光学会ナノオプティクス研究会第22回研究討論会, 2016年

河合 慶太, 豊田 慎也, 新保 一成, 大平 泰生, アゾポリマーナノ粒子の生成と光変形効果, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年

厚谷 康洋, 川上 貴浩, 新保 一成, 大平 泰生, 液晶/水界面におけるローダミン分子の光移動, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年

齋藤 匠, 佐々木 修己, 崔 森悦, 大平 泰生, プラスチック光ファイバースローブを用いたアゾ分子薄膜上のエバネッセント波の位相計測, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年

田邊 侑大, 川上 貴浩, 岡 寿樹, 新保 一成, 大平 泰生, エレクトロスプレーで生成した液晶ドロップレットの相転移の観測, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年

田邊 侑大, 川上 貴浩, 岡 寿樹, 新保 一成, 大平 泰生, 光励起した液晶ドロップレットにおける相転移の観測, 日本光学会 ナノオプティクス研究グループ 第23回研究討論会, 2016年

Yasuo Ohdaira, Hisaki Oka, Kazunari Shinbo, Akira Baba, Keizo Kato, Futao

Kaneko, Generation of Liquid Crystal Nanodroplets Utilizing Electro Spray Deposition, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), 2015年

Yasuo Ohdaira, Shuhei Kaneko, Takahiro Kawakami, Kazunari Shinbo, Observation of cooling processes of water nanodroplet using optical near-field excitations on azo thin film, The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNF010), 2015年

佐伯 健, 新保 一成, 大平 泰生, 局所偏光で励起した水ナノ液滴によるアゾ薄膜のナノ構造形成, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年

金子 周平, 川上 貴浩, 新保 一成, 大平 泰生, ナノ水液滴の固液相転移における近接場光励起の観測, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年

豊田 慎也, 河合 慶太, 新保 一成, 大平 泰生, 金属表面近傍におけるアゾ分子ナノ構造の光変形, 平成27年度(2015年)応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2015年

安部 圭太郎, 新保 一成, 大平 泰生, 四重極ギャップ電極による液晶中の蛍光分子の移動制御と表面プラズモン励起, 平成27年度(第25回)電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2015年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

新保 一成 (SHINBO, Kazunari)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 80272855

岡 寿樹 (OKA, Hisaki)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 00508806