

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月15日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760035

研究課題名（和文）光書換え可能な液晶ナノ構造を用いた近接場光シグナル輸送制御法の開発

研究課題名（英文）Optical near-field signal transfer using optically rewritable nanostructures of liquid crystals

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

研究成果の概要（和文）：本研究は、近接場光を励起するナノ構造の形状を外部からの光場で書換えることができる液晶ナノシステムを構築し、近接場光の局所励起と輸送特性を制御する手法を開発することを目的としている。ここでは特に金属ナノ構造をもつ液晶アゾベンゼン分子複合システムを構築し、これを用いた局在プラズモン励起について調べた。またエレクトロスプレーを用いた液晶ナノドロップレット生成法を開発し、液滴の近接場光励起特性を評価した。

研究成果の概要（英文）：We developed novel method for controlling near-field optical excitation, using optically rewritable nanostructures of liquid crystals. The local plasmon excitations were observed for metallic nanostructures with liquid crystal molecules on azobenzene thin films. Liquid crystal nanodroplets were generated by using electrospray deposition method, and the optical near-field excitation properties were evaluated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用光学・量子光工学

キーワード：近接場光学，分子マニピュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

局所的に発生させた近接場光の励起エネルギーを輸送制御するためには、物質形状、物質間の距離、配向を自由自在に操り、物質間の近接場光相互作用を制御することが重要である。有機分子は光場で寸法と形状を容易に変形できるため、近接場光を全光学的に制御する材料に適する。本研究は液晶媒質で構成したナノ構造体を用いて、近接場光をスイッチングし、遠隔場へ伝達制御する手法について調べる。

### 2. 研究の目的

本研究は、光場で形状を書換えることができる液晶ナノ構造を用いて、近接場光の励起と輸送を全光学的に制御する手法を開発することを目的とする。アゾベンゼン分子で光学的に形成したナノ構造中に液晶分子を配置し、ナノ形状の光変形性と分子配向の電場応答性を用いた、近接場光の励起と輸送制御素子の開発を進めた。

### 3. 研究の方法

本研究では、これらの重要な基盤技術となる、アゾベンゼン分子の光異性化反応で自己組織化したナノ構造における液晶分子を用いた近接場光励起について調べた。また、液晶媒質を配置したアゾベンゼン分子薄膜上の金属ナノ構造における局在プラズモン励起について調べた。さらに、液晶媒質のナノ構造制御を行うために、エレクトロスプレー法を用いた液晶ナノドロップレット生成システムを開発するとともに、液晶ナノドロップレットの配列制御法を検討した。また、液体ナノドロップレットにおける近接場光励起をはじめて観測するとともに、および蛍光性分子をドープした液晶ナノドロップレットの発光特性について詳しく調べた。

### 4. 研究成果

本研究課題の成果は以下の3つに分類される。

#### (1) 金属ナノ構造体を付加した液晶アゾ分子複合媒質における局在プラズモン励起の解明

本研究では、ネマティック液晶である4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) 分子およびアゾベンゼンと透明アクリルの共重合PMMA-co-DR1分子で構成した、光で変形可能な液晶分子複合ナノシステムの構築およびその近接場光学特性について調べた。ここでは、最も基本的な近接場光であるエバネッセント波で発生させた格子状の近接場光強度分布をアゾベンゼン分子薄膜に転写し、このとき生ずる光異性化反応によってナノ構造体を形成させた。このナノ構造体に液晶分子を注入することで分子を局所的にラビングし、これにより生じる分子配向変化と近接場光励起特性との相関性およびその制御性について検討した。

ここでは特に、液晶ナノ構造体における近接場光励起の例として、金属ナノ構造体を埋め込んだ液晶アゾ分子複合媒質に注目し、これにおける局在プラズモン励起について検証した。まず基本的な形状である線幅約180nmの金ナノワイヤー構造を液晶アゾ分子薄膜界面に格子形状に形成した。このとき金ワイヤーに励起される近接場光の液晶分子の配向方向依存性について評価した。具体的には、透明導電性基板上的アゾポリマーに近接場光加工を施したナノ構造化薄膜への金属媒質の斜方蒸着によって、ワイヤー状の金属ナノ構造をパターンニングした。ワイヤー方向に対応するプラズモン励起に起因した異方性の偏光吸収スペクトルが生ずる。この金属ナノ構造を表面に形成させた液晶セルを作

製し、ネマティック液晶を注入し、ナノ構造によるラビング作用で液晶分子を配向させた。このとき、液晶セルへの電界印可による配向変化に伴う偏光変化と近接場光励起の関係を評価した。その結果、液晶媒質を配置したアゾベンゼン分子薄膜上の金属ナノ構造体へ局在プラズモン励起が可能であることが確認された。また、液晶媒質の分子配向により偏光が変化することで、通常では不可能な偏光方向の異方性プラズモンが励起できることを実験的に明らかにした。本研究では、さらに液晶分子の電場応答およびアゾベンゼンのナノ構造の変形性を用いた局在プラズモン共鳴の変調制御について検討を行った。

#### (2) 液晶ナノドロップレットの生成と配列制御技術の開発

所望の形状をもつ液晶ナノ構造を構築しこれを光学的に制御するために、エレクトロスプレー法を用いた液晶媒質のドロップレット生成システムを開発した。ここでは、近接場光の励起・輸送制御を目的とした、液晶ドロップレットの粒径と配列状態の最適化条件を詳細に検討した。電界研磨により数10nm寸法に先鋭化したタングステン短針を用いたエレクトロスプレーシステムを開発し、液晶媒質のナノドロップレット化に成功するとともに、液晶ナノドロップレットの寸法および分散密度と電極形状、配置、距離との関係を詳細に調べた。

また、液晶ナノ構造体の配向性と形状を外部電場と光場で制御する、微小ナノ電極の加工法について検討した。特に、光反応性分子薄膜を用いた透明導電性薄膜および金属薄膜のナノリソグラフィ技術を開発した。本研究では、さらに液晶媒質中へ金属ナノ物質を光学的に生成、変形する手法についても考案し、ナノ構造体の高次元化とこれらを用いた局在プラズモン共鳴励起と変調効果の検証も進めた。

#### (3) 液体ナノドロップレットにおける近接場光励起の観測と蛍光分子含有液晶ナノドロップレットの発光特性の評価

生成された液晶ナノドロップレットで構成した液晶ナノ構造における、近接場光励起と伝達の素過程を明らかにするために、単一ナノドロップレットにおける近接場光励起、および蛍光性液晶ナノドロップレットにおける近接場発光特性について調べた。まず、液体ナノドロップレットに発生する近接場光を直接的に観測する手法について検討した。ここでは特に水のナノドロップレットを自己形成させる手法を考案した。さらに、水

のドロップレット近傍に発生する近接場光をアゾベンゼン分子薄膜に転写し、薄膜の表面形状変化から近接場光強度と分布を直接的に計測した。

ここでは PMMA-co-DR1 アゾベンゼン薄膜上へイオン交換水からナノドロップレットを自己形成させながら波長 532nm のレーザー光で連続的に光照射し、ドロップレットに近接場光を励起させた。その結果、アゾ分子の光異性化作用によって、薄膜表面上には数 100nm 程度の寸法をもつナノホールが局所的に形成されることが明らかになった。また入射光の偏光方向に依存して非対称なホール形状が得られることから、薄膜には近接場光の強度分布に応じた物質移動が生ずることが確認された。また、液滴サイズと入射光波長との近接場共鳴励起効果について理論的に考察した。さらに、エバネッセント波中に配置した液体ナノドロップレットを用いて、ホール形成過程における近接場光とドロップレットの空間分布の相関性について調べた結果、近接場光の強度分布とナノドロップレット寸法が強く依存することが確認された。また、エバネッセント定在波におけるホール形成から、ナノドロップレットの近接場光励起におけるドロップレット寸法と位置の選択性について検討した。

本研究ではさらに、ローダミン分子を分散した液晶ドロップレットをエレクトロスプレー法によって生成するとともに、液晶ナノドロップレット内の蛍光性分子からの発光特性を観測し、薄膜の発光スペクトルと詳細に比較検討した。特に、液晶媒質が微粒子化することに伴い、蛍光スペクトルが短波長側にシフトすることが明らかになった。これらの理論的考察を行うとともに、光場で変形可能な分子ナノ構造を組み合わせたナノ液滴の配列および輸送制御方法について検討を進めた。また、液晶ナノ構造における近接場光の励起・輸送過程を高感度検出するために、先鋭化した金属プローブを用いたエバネッセント波干渉顕微システムを開発した。金属プローブを液晶薄膜に近接させ、局所的に電界を印可させながら液晶媒質のナノ構造変化と分子配向特性の同時計測を行ない、プローブ先端の電場印可に応じた液晶薄膜の光学物性変化を実時間計測することに成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko, Optical near-field excitation using liquid

crystals on nanostructured photoreactive molecular thin films, Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 査読有, 2012, 55, 1351-1355, DOI: 10.1007/s11433-012-4754-1

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko, Optical Near-Field Excitation using Nanostructured Liquid Crystals on Photoreactive Molecular Thin Films, The 11th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, 30 Aug. 2010, Beijing China
- ② 石田哲敏, 大平泰生, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, アゾ分子薄膜上に形成した金属ナノ構造体における近接場光励起の観測, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 15 日, 長崎大学
- ③ 福井昭洋, 大平泰生, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, 液晶媒質中における金属ナノ構造の局在プラズモン励起の観測, 平成 22 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2010 年 11 月 20 日, 金沢大学
- ④ 関 貴紀, 大平泰生, 清水英彦, 金子双男, 川上貴浩, 光加工したアゾベンゼン膜を用いる ITO 薄膜のウェットエッチング, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 30 日, 山形大学
- ⑤ 福井昭洋, 大平泰生, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, 液晶媒質中のアゾ膜上の金ナノ構造における局在プラズモン励起と薄膜変形効果, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 30 日, 山形大学
- ⑥ 金木祥隆, 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/液晶複合薄膜の光形状変化における電場印加特性, 平成 23 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2011 年 11 月 19 日, 金沢歌劇座
- ⑦ 高木興二郎, 大平泰生, 佐々木修己, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, エバネッセント波干渉計を用いた金属短針近傍の液晶配向変化の評価, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 早稲田大学
- ⑧ 沓澤崇之, 大平泰生, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, エレクトロスプレー法による液晶ナノ粒子生成と配列制御法の検討, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 09 月 14 日, 愛媛

大学

- ⑨ 村山範芳, 大平泰生, 新保一成, 馬場 暁, 加藤景三, 金子双男, 金属ワイヤ近傍の偏極近接場光によるアゾ分子薄膜のナノ構造形成, 2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会, 2012年09月13日, 愛媛大学
- ⑩ 関貴紀, 大平泰生, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, ナノ液滴における光近接場励起の観測, 2013年春季第60回応用物理学会学術講演会, 2013年03月29日, 神奈川工科大学

## 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