

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月3日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760054

研究課題名（和文）光誘起ポリマー移動を利用した近接場光マッピング

研究課題名（英文）Near-field optical mapping using light-induced polymer movement

研究代表者

石飛 秀和 (ISHITOB I HIDEKAZU)

大阪大学・生命機能研究科・助教

研究者番号：20372633

研究成果の概要（和文）：

フィルム表面に対して垂直な偏光（Ez 偏光）による光誘起ポリマー移動には、相反する二つの力（光勾配力と光誘起異方誘導性）が関与していることが分かった。また照射する光の波長を変化させることで、側鎖であるアゾ基に作用している光勾配力より、ポリマー主鎖に作用している光勾配力の方がポリマー移動に寄与していることが分かった。さらに、光誘起ポリマー移動を利用して、単一の金微粒子（50 nm）周囲の増強近接場光分布のナノイメージングを行った結果、ポリマー表面に入射偏光方向に対して平行に且つ金微粒子の両脇に凹みが形成されることが分かった。光誘起異方流動性によって、ポリマーが偏光方向に且つ光強度の強い金属微粒子両脇から光強度の弱い金属微粒子周囲に移動したと考えられる。またポリマー表面の凹凸から評価した光強度分布は FDTD による計算結果とよく一致したことから、本手法の有効性を確認できた。

研究成果の概要（英文）：

I found that both optical gradient force and anisotropic photo-fluidity contribute to the polymer movement induced by light perpendicularly polarized to the film surface (Ez). I also found by changing the wavelength of the irradiation light that optical gradient force exerted on not side-chain azo moiety but main chain of the polymer contributes to the polymer movement. For applications using light-induced polymer movements, I performed nano-imaging of the enhanced near-field distribution in the vicinity of a single gold nano particle (50 nm). I found the dips are formed along the polarization direction at both near sides of the gold nano particle. It is considered that anisotropic photo-fluidity moves the polymer from high to low light intensity regions along the polarization direction. The light intensity distribution evaluated from the induced polymer movement on the surface of the polymer film is good agreement with one calculated from the FDTD simulation, thus validity of this method can be verified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：アゾ系ポリマー、光異性化、光誘起物質移動、放射偏光、光勾配力、光誘起異方流動性

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼン誘導体を側鎖に有するポリマー（アゾ系ポリマー）に光を照射すると、入射光強度分布及び偏光状態に応じてポリマーが移動することで、凹凸がポリマー表面に刻み込まれる。光によってポリマーを直接変形できるので、従来の光硬化性樹脂を用いた光リソグラフィとは異なり、現像処理などのウェットプロセスの必要ないダイレクトな光加工が可能である。また偏光依存性を利用し、回折効率の高い偏光ホログラムへの応用も試みられている。記録された凹凸は光学的に消去可能なので、光スイッチング、光メカニカルデバイス（光駆動）にも利用できる。さらに、光の回折限界によって観察することのできないナノ構造体（金属ナノ粒子、量子ドットなど）周囲の近接場光分布を、光誘起ポリマー移動現象を介して、ポリマー表面の凹凸として転写することで、AFM 測定により観察できる。

これまで光誘起ポリマー移動機構に関する研究は、ホログラム応用を目指し2光束干渉光照射によってグレーティング構造をポリマー表面に記録する表面レリーフグレーティングに焦点が置かれてきた。その結果明らかになった事は、(1) P+P 偏光による2光束干渉ではポリマー移動を誘起できるが、S+S 偏光では誘起できない、(2) P+S 偏光による2光束干渉グレーティング（偏光グレーティング）照射の場合、光強度分布がなくても偏光分布のみでポリマー移動を誘起できる、(3) ポリマーは偏光方向に光強度の強い部分から弱い部分に移動する、などである。この強い偏光依存性から、光誘起ポリマー移動にはアゾベンゼンの光異性化（トランス⇄シス）とそれに伴う分子の配向現象が深く関与していることが分かっているが、その詳細なメカニズムは未だ分かっていない。アゾベンゼンに直線偏光を照射すると、入射偏光と平行な遷移双極子モーメントを持つ分子が優先的に励起され、光異性化に伴いその分子は回転する。光異性化を繰り返すことで偏光方向に遷移双極子モーメントを持つ分子数が減少し、最終的に偏光方向に対して垂直な方向に遷移双極子モーメントを持つ分子が増加する。つまり入射偏光に対して分子の遷移双極子モーメントは垂直に配向する。この分子配向によるポテンシャルの変化によって、分子の配向方向に対し垂直な方向（入射偏光方向）にポリマーの流動性が高まる（光誘起異方流動性）。トリガーフォースとして、光異性化に伴う分子周囲の自由空間体積変化による内圧変化などが考えられている。

これまでに私は、アゾ系ポリマーフィルム面内に平行な直線偏光を用いて単一集光ス

ポット照射による光誘起物質移動を調べた結果、ポリマーの光軸方向への移動に光勾配力が重要な働きをしていることを発見し、光誘起物質移動の形成メカニズムの一端を解明してきた。具体的には、集光スポットの焦点位置がフィルム表面にある場合、スポット中心部のポリマーは光誘起異方流動性によって偏光方向に且つ光強度の強い領域から弱い領域に移動して凹形状になるのに対し、焦点位置がフィルム上方にある場合、集光スポットによる光勾配力によってポリマーは光強度の強い集光スポット中心部に引き寄せられ、スポット中心部のポリマーは凸形状になることが分かっている。

2. 研究の目的

光誘起ポリマー移動現象を利用して、光の回折限界によって観察できないナノ構造体周囲の近接場光分布（強度分布及び偏光状態）を凹凸として可視化できる。しかしその詳細なメカニズムが分かっていないため、誘起された凹凸から近接場光分布を評価する事は困難である。特にフィルム表面に対して垂直な偏光（Ez）によるポリマー移動機構は未だ明らかになっていない。本研究では、集光レーザーによる単一ナノ光スポットの強度分布・偏光状態を制御することで、光誘起ポリマー移動の光強度分布及び偏光依存性をナノスケールで調べ、その形成メカニズムを解明し、近接場光マッピングのための基盤技術を確認することを目的とした。

3. 研究の方法

サンプルとして、アゾ系ポリマーである poly(Disperse Red 1 Methacrylate) (PMA-DR1) を用いた。Disperse Red 1 は光誘起分子配向度の大きいアゾベンゼン誘導体の光異性化分子であるので、誘起されるポリマー移動は光強度・偏光状態に非常に敏感である。スピコート法により、50 nm 程度の薄膜フィルムを作製した。光源には、PMA-DR1 フィルムの吸収波長に対応する、波長 460 nm 及び 532 nm の半導体レーザーを用いた。誘起されたポリマー移動による凹凸を AFM で測定し評価する。AFM チップによる機械的なポリマー変形を防ぐため、タッピングモードを用いた。

放射偏光と輪帯照明法を用いることで、Ez 偏光成分を主成分とする単一の集光スポットを創成した。放射偏光は、直線偏光と異なり、その偏光方向が中心部から外縁部に向かって放射状になる特殊な偏光状態である。放射偏光した光を対物レンズで集光すると、すべての偏光成分が P 偏光になるので、直線偏光の場合とは逆に、スポット中心部では光軸方向の偏光成分 (Ez) は打ち消されないため、

単一の光スポットを形成できる。しかし同時に、面内の偏光成分 (E_x, y) は中心部では打ち消されるが、外縁部では打ち消されないため、ドーナツ状の電場強度分布が残ることになる。この E_x, y 成分は、強度にして E_z 成分の 49% もあり、無視できないレベルである。よって、 E_x, y 成分を抑えるために輪帯照明法を用いた。輪帯照明では、輪帯マスクを光路の中心に挿入することで、中心部の入射角の小さな成分をカットし、入射角の大きな成分のみを通すので、レンズ透過後の E_z 成分を E_x, y 成分に比べ大きくでき、結果としてドーナツ状の E_x, y 成分を軽減できる。電場強度分布の計算結果から、レンズの開口数 $NA = 1.0$ ($NA = n \times \sin\theta$, n : 屈折率, θ : 入射角) の時、一番 E_z 成分の割合が大きくなることが分かった。NA が 1.0 より大きいと、界面からの反射光が入射光と Destructive に干渉してしまい、逆に E_z 成分の割合が減少してしまう。実験では、透過光量と輪帯による回折の影響を考慮に入れ、 $NA = 1.0 \sim 1.2$ に相当する輪帯マスクを選択した。この場合、 E_x, y 成分は E_z 成分の 20% となり、輪帯のない場合と比べ、かなり E_x, y 成分を軽減できる。この E_z 偏光成分が主成分である単一の集光スポットを用いてアゾ系ポリマーフィルムの物質移動を誘起した。

ナノイメージングのための予備実験として、単一の金微粒子周囲のプラズモン増強場のイメージングを行った。サンプルとして直径 50 nm の金微粒子を用いた。まずシランカップリングによりカバーガラス上に金微粒子を固定した。次にスピコート法によりアゾ系ポリマーフィルムを塗布した。原子間力顕微鏡 (AFM) による測定の結果、フィルムの膜厚は 29 nm であった。また AFM の位相像より、微粒子の直上にはフィルムがなく、微粒子が剥き出しの状態であることが分かった。このサンプルに波長 532 nm のレーザー光を照射した。その際光強度分布が面内に一樣になるように、入射光を平行光とした。偏光はフィルム面内に平行な直線偏光を用いた。入射光強度として、 15 mW/cm^2 を用いた。

4. 研究成果

これまでの研究で、 E_z 偏光による光誘起ポリマー移動には、強いフィルム膜厚依存性が存在することが分かっている。具体的には、膜厚 37nm を境に、膜厚が薄い場合には、スポット中心部は凹み、膜厚が厚い場合には、凸形状になる。これは相反する二つの力が作用していることを示唆しており、この二つの力のバランス関係によってポリマーの移動方向が決定されることを意味している。その力の一つとして光勾配力が考えられる。光勾配力は、双極子モーメントと電場との相互作用 (ローレンツ力) であり、入射する光の波

長を変化させることで、作用する力の向きを反転させることができる。これまで用いてきた波長 532nm はアゾ基の吸収バンド (最大吸収波長 480nm) の右肩に相当し、光勾配力によってポリマーは光強度の強い集光スポット中心部に引き寄せられる。本実験ではアゾ基の吸収バンドの左肩に相当する波長 460nm を用いることで光勾配力の向きを反転させ、その状況下でフィルム膜厚依存性を調べた。その結果、光誘起ポリマー移動に波長依存性は見られなかった。この結果から、側鎖であるアゾ基に作用している光勾配力より、低波長領域 (紫外領域) に吸収を有するポリマー主鎖本体に作用している光勾配力がポリマー移動に対して支配的であることが分かった。実際、実験で用いているアゾ系ポリマーのアゾ基 (側鎖) は、主鎖であるポリマーとの結合が弱いため、ポリマー鎖内の自由空間でローカルに変位しているだけで、主鎖であるポリマー主鎖本体まで力が伝わっていないと考えられる。

FDTD による計算結果から、金微粒子近傍に光強度として約 7 倍の増強近接場光が発生することが分かった。またその増強近接場光は金微粒子の両脇 (入射偏光方向) に局在していることが分かった。光照射後の AFM 像より、ポリマー表面に入射偏光方向に対して平行に且つ金微粒子の両脇に凹みが形成されていることが分かった。光誘起異方流動性によって、ポリマーが偏光方向に且つ光強度の強い金属微粒子両脇から光強度の弱い金属微粒子周囲に移動したと考えられる。またポリマー表面の凹凸から評価した光強度分布は FDTD による計算結果とよく一致した。つまり本手法による近接場光マッピングの有効性が確認できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① S. Tanaka, K. Aoki, A. Muratsugu, H. Ishitobi, T. Jin, and Y. Inouye, "Synthesis of green-emitting Pt8 nanoclusters for biomedical imaging by pre-equilibrated Pt/PAMAM (G4-OH) and mild reduction," *Optical Materials Express* **3**, 157-165 (2013), 査読有. DOI: 10.1364/OME.3.000157
- ② A. Tarun, N. Hayazawa, H. Ishitobi, S. Kawata, M. Reiche, and O. Moutanabbir, "Mapping the "Forbidden" Transverse-Optical Phonon in Single-Strained Silicon (100) Nanowire," *Nano Letters* **11**, 4780-4788 (2011), 査読有. DOI: 10.1021/nl202599q

- ③ Z. Sekkat, H. Ishitobi, M. Tanabe, T. Hiramatsu, and S. Kawata, "Single-, two-, and multi-photon driven molecular motion and nanopatterning in azo-polymer films," Proceedings of SPIE **8113**, 81130N (2011), 査読無. DOI: 10.1117/12.890511

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) 児林貴洸、石飛秀和、井上康志、”光軸偏光によるアゾ系ポリマーの光誘起ポリマーナノ移動、”第60回応用物理学会春季学術講演会(神奈川工科大学、2013.3.27-30)
- (2) H. Morimura, S. Tanaka, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Nano-observation of Biomolecular Dynamics using Au Nanoparticle Dimers," Global COE Program "5th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology" (Osaka, Japan, 2012.10.22-24).
- (3) K. Aoki, S. Tanaka, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Green-Emitting Pt8 Nanoclusters," 7th Photonics Center Symposium "Photonics in Asia 2012" (Kanazawa, Japan, 2012.9.18-19).
- (4) T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Light Induced Polymer Nanomovement," 7th Photonics Center Symposium "Photonics in Asia 2012" (Kanazawa, Japan, 2012.9.18-19).
- (5) K. Aoki, S. Tanaka, A. Muratsugu, H. Ishitobi, T. Jin, and Y. Inouye, "Synthesis and characterization of green-emitting Pt8 nanoclusters," The 73rd Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting, JSAP-OSA Joint Symposia (Matsuyama, Japan, 2012.9.11-14).
- (6) 森村皓之、田中慎一、石飛秀和、三上智之、蒲池雄介、近藤寿人、井上康志、”金ナノダイマーによる生体分子のダイナミクス計測、”春季第59回応用物理学関係連合講演会(早稲田大学、2012.3.15-18)
- (7) H. Ishitobi, "Light Induced Molecular Nanomovement," RIKEN symposium, 10th Nanophotonics & Metamaterials Symposium(Closed) (Tokyo, Japan, 2012.2.29).
- (8) H. Morimura, S. Tanaka, H. Ishitobi, T. Mikami, Y. Kamachi, H. Kondoh, and Y. Inouye, "Nano-observation of Biomolecular Dynamics Using Au Nanoparticle Dimers," International Symposium on NanoPhotonics 2012 (Beijing, China, 2012.2.12-14).
- (9) 石飛秀和、”単一集光スポット照射によるアゾ系フォトリソミックポリマーの光誘起物質移動、”特定領域研究「フォ

トクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第8回最終公開シンポジウム「フォトリソミックポリマーの新たな跳躍をめざして」(東京、2011.11.29)

- (10) H. Morimura, S. Tanaka, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Development of a Plasmonic Biosensing System using Au Nano-particle Pairs," Global COE Program "4th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology" (Osaka, Japan, 2011.10.31-11.2).
- (11) H. Ishitobi, "Light Induced Molecular Orientation and Movement," Nanophotonics Symposium 2011 in Matsushima, (Matsushima, Japan, 2011.10.8-10).
- (12) H. Morimura, S. Tanaka, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Development of a Plasmonic Biosensing System using Au Nano-particle Pairs," 6th Photonics Center Symposium "Nanophotonics in Asia 2011" (Shima, Japan, 2011.9.20-21).

〔図書〕(計 1 件)

石飛秀和、「単一集光スポット照射によるアゾ系フォトリソミックポリマーの光誘起物質移動」、フォトリソミックの新展開と光メカニカル機能材料、249-256 (入江正浩・関隆広 監修、シーエムシー出版、2011. 11. 30)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石飛 秀和 (ISHITOBHI HIDEKAZU)
大阪大学・生命機能研究科・助教
研究者番号：20372633

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし