

光で動くポリマーを利用したナノイメージング

[1] 組織

代表者：石飛 秀和

(大阪大学大学院生命機能研究科)

対応者：小野 篤史

(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

光吸収によって分子構造が可逆的に変化する光異性化分子(アゾベンゼン基)を側鎖に有するポリマーに光を照射すると、ポリマーが空間的に移動し、その結果入射した光の強度分布及び偏光状態を反映した凹凸がポリマー表面に形成される。本研究ではこの現象を利用して、測定対象であるナノ構造体周囲に局在した光電場分布を、ポリマーの凹凸として転写することで、高空間分解能(ナノレベル)で光イメージングすることを目的とし研究を行った。

本プロジェクトは本年度が初年度であった。ポリマーフィルムに垂直な偏光(E_z)を用いたポリマー移動現象のメカニズムの解明を試みた。また金ナノ粒子に局在したプラズモン増強近接場光のナノイメージング及び有限差分時間領域(FDTD)法による電場分布の数値計算を行い、実験結果と比較した。

以下、研究活動状況の概要を記す。

研究打ち合わせ：随時(電子メールによる報告、議論)

[3] 成果

(3-1) 研究成果

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、 E_z 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 (E_z) 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。

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た。具体的には、膜厚 37 nm 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 532 nm は

アゾ基の吸収バンド（最大吸収波長 480 nm）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。

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/cm²を用いた。

FDTD による計算結果から、金微粒子近傍に光強度として約 10 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。

（3-2）波及効果と発展性など

本プロジェクトによって、それぞれの得意とする研究分野が有機的に結合することで、研究が飛躍的に進展することができた。また研究者ネットワークを拡大することができた。

本プロジェクトで実証された新たなナノイメージング法の開拓によって、今後様々な形状を有する金属ナノ構造体周囲のプラズモン増強場分布を可視化可能であり、プラズモニクスの分野に大きく貢献できるものであると思われる。

[4] 成果資料（以下 10.5 ポイント）

(1) H. Ishitobi, I. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hayazawa, Z. Sekkat, S. Kawata, and Y. Inouye, "Nanomovement of Azo Polymers Induced by Longitudinal Fields," ACS Photonics 1, 190-197 (2014).

(2) T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Near-field mapping of single gold nano-particles using photo-induced polymer movement of azo-polymers," UK-Japan Workshop on Nanophotonics, Metamaterials and Plasmonics (Osaka, Japan, Mar. 14, 2014).

(3) 児林貴洸、石飛秀和、井上康志、"アゾ系ポリマーの光誘起ポリマー移動現象を利用した金ナノ粒子の近接場光マッピング、" 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(19a-E6-5)(青山学院大学、2014 年 3 月 17~20 日)

(4) T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Near-field optical mapping of single gold nano-particles using photo-induced polymer movement of azo-polymers," 応用物理学会関西支部 平成 25 年度第 3 回講演会(大阪大学フォトンクスセンター、2014 年 2 月 28 日)

(5) 4.T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Light Induced Polymer Nanomovement," 応用物理学会関西支部 平成 25 年度第 2 回講演会(奈良先端科学技術大学院大学、2013 年 10 月 9 日)

(6) 石飛秀和、"集光スポット場によるアゾ系ポリマーの光誘起ポリマーナノ移動、" 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会講演(18p-C13-1)(同志社大学京田辺キャンパス、2013 年 9 月 16~20 日)(招待講演)

出張報告

なし