

平成 16 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (S)) 研究状況報告書

ふりがな		ますはら ひろし				
研究代表者氏名		増原 宏			所属研究機関・部局・職 大阪大学・大学院工学研究科・教授	
研究課題名	和文	集光レーザービームの光圧に特有の集合構造をもつ分子材料の設計				
	英文	Photon-force controlled molecular systems and materials				
研究経費	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計
16年度以降は内約額 金額単位：千円	36,600	19,400	13,400	11,400	8,500	89,300
研究組織 (研究代表者及び研究分担者)						
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担 (研究実施計画に対する分担事項)			
増原 宏	大阪大学・大学院工学研究科・教授	光化学	光圧効果の解析と研究の総括			
朝日 剛	大阪大学・大学院工学研究科・助教授	物理化学	ポンプ - プローブ顕微分光・観察システムの開発と有機微結晶への応用			
吉川 裕之	大阪大学・大学院工学研究科・助手	応用物理学	光圧による高分子集合体の作製、ナノ粒子の配列と固定化			
当初の研究目的 (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)						
<p>本研究では顕微鏡下の集光レーザービームと、溶液中高分子、 dendrimer、コロイド、ナノ結晶など各種ナノ粒子との相互作用により生じる光圧を、分子凝縮系に対する新しい外部摂動と捉え、その光学的、光物理的、光化学的效果を分子論・原子論のレベルで実験的に明らかにする。</p> <p>第一の具体的課題として、光圧特有の新しい集合構造を形成させ、新しい摂動としての光圧効果と分子パラメーターとの相関を明らかにする。さらに局所的に光重合・光接着させる方法を開発してこの新しい集合体を基板に移し取り、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡などでナノレベルの構造を決定する。</p> <p>第二の具体的課題として、光圧効果を調べるために顕微鏡下に高出力光を集光するときに、必ず相伴って起こる光物理・光化学過程を明らかにする。フェムト秒あるいはピコ秒時間分解顕微計測・観察法として、吸収、蛍光、表面散乱、透過画像、偏光画像、干渉画像、などの測定法を開発、駆使し、捕捉用 CW 光による多光子励起により生じた励起状態が、捕捉光を一光子過程で吸収して効率よく光を熱に変換する過程、分子が光圧で集合・配向することにより変化する光物理・光化学過程のダイナミクスを解明する。</p>						

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

光圧特有の配向、集合構造を示す分子系の探索と、蛍光分光による光圧効果の解析

- 候補となる分子として、1：大きな分子分極率を持つ、2：大きな分極率異方性を持つ、3：電子状態が集合状態に強く依存する、という3点に注目し、電子共役系高分子であり、かつ光機能性材料として注目されているワイヤー型 dendrimer、ポリフルオレン誘導体、ポリチオフェン誘導体を取り上げた。
- ワイヤー型 dendrimer の溶液中および固体状態における蛍光スペクトルを詳細に調べ、主鎖間の相互作用や共役長との関係を明らかにし The Journal of Physical Chemistry B 誌に発表した。またそのゲル状集合体に光圧を作用させることにより、ゲルの体積が収縮し、集光レーザーの ON-OFF により、この形状変化を可逆的に制御することに成功した。また、ゲルの収縮に伴う蛍光スペクトル変化をとらえ、外部形状のみならずゲル状集合体内部の分子がより平面的な構造に変化することも明らかにした。
- ポリフルオレン誘導体溶液の溶媒蒸発過程に集光レーザーを導入すると、光圧が作用して糸状の集合体が析出する新現象を見出した。共焦点蛍光顕微鏡を用いた蛍光解析により、集合体の長軸と分子の長軸が直交した特有の構造であることが分かり、これらの研究成果をまとめた論文を投稿中である。
- ポリチオフェン分子薄膜のドメイン構造と高分子コンフォメーション、さらに蛍光スペクトルとの関係を近接場蛍光顕微鏡を用いて明らかにした。また近接場光励起により分子構造変化が誘起され、それに伴い蛍光スペクトルの異なるナノ構造が形成されることを見出し、The Journal of Physical Chemistry B 誌に発表した。この研究成果を踏まえ、光捕捉に適した材料にするため、ポリチオフェン分子を再沈殿法により水中に分散したナノ粒子にすることに成功した。作製条件により粒径、蛍光・吸収特性やその温度依存性を制御可能であり、光圧に特有の集合構造形成が期待できる格好の分子材料を作製することが出来た。この研究成果を ChemPhysChem 誌に発表した。

光圧によるナノ粒子の配列・固定化

- 光圧を利用して、金ナノ粒子を一粒づつ、基板上の任意の場所に固定化する手法を開発した。顕微鏡下において、YAG レーザーの集光スポットに直径 80nm の金ナノ粒子を光捕捉し、そこに紫外パルスレーザーを照射して光熱反応により金ナノ粒子を基板上に固定化することに成功した。一粒づつの金ナノ粒子を基板上の任意の場所に約 20nm の精度で固定化できることを確認した。さらに YAG レーザーの集光スポットに直径 80nm の金ナノ粒子を光捕捉し、高強度紫外パルスレーザーを照射することにより、より小さなクラスター状に金を固定化する新技術の開発にも成功した。これらの成果をまとめてアメリカ・カリフォルニアで開かれた SPIE 学会で報告し、Proceedings of SPIE 誌に発表した。
- 光圧と光重合反応を利用してポリスチレンナノ粒子を一粒づつ、あるいは複数個同時に基板上に固定化する手法を開発した。モノマー、架橋剤、光重合開始剤を含む水溶液中に、粒径 200nm のポリスチレン粒子を分散させ、近赤外レーザーを集光する。光捕捉したポリスチレン粒子を基板上の任意の位置に運び、同軸で集光した紫外レーザー光を照射することにより光重合を誘起し、ポリスチレン粒子を固定化することに成功した。これらの成果は Japanese Journal of Applied Physics 誌に投稿予定である。

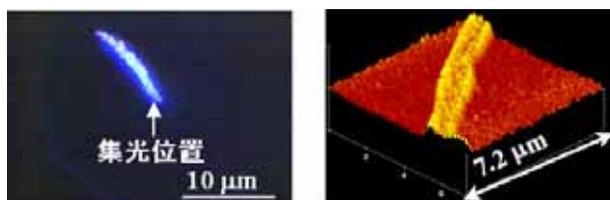
分子集合構造解析システムの開発

- 走査型プローブ顕微鏡を購入し、顕微鏡下で光捕捉、表面形状測定、蛍光分光測定が可能なシステムを開発した。大きさ 40nm のポリスチレン粒子の光捕捉、DNA1 分子の表面形状測定が可能で、研究遂行に十分な性能を有することを確認している。本システムを利用して高濃度高分子溶液の数ミクロンの液膜にレーザーを導入し、集光位置へのサブミクロンの集合体を析出させることに成功しており、第 64 回応用物理学会学術討論会、光化学討論会において研究成果を発表した。今後この研究を展開し、高分子や生体分子を基板上的任意の位置にサブミクロンの大きさで配列させる新技術を確立する。

特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

1) 溶媒蒸発過程にレーザーを集光することにより、光圧特有の高分子集合構造が発現する

従来の光圧に関する研究は、対流や濃度変化が起こらないよう、不揮発性の溶媒（おもに水）が用いられてきた。我々はこの発想を 180 度転換し、揮発性の高い溶媒を用い、溶媒が蒸発していく途中の溶液にレーザーを集光することにより、レーザーを導入しない場合とは分子配向の異なる分子集合構造の作製に成功した。現在もそのメカニズムについて研究中であるが、溶媒の蒸発によって分極率異方性の高いナノメートルオーダーの会合体が形成され、それらが光圧の影響を強く受けて特異な集合構造をとると考えられる。この手法は、現在注目されている自己組織化や散逸構造を利用したボトムアップ的な分子集合構造作製法に、集光レーザービームによる摂動を局所的に加えることに相当する。ボトムアップ法の欠点を克服して、分子レベルで配列した集合体を、任意の形状にパターンニングする画期的な手法として期待できる。



集光位置から析出するポリフルオレン系状会合体の蛍光像(左)と AFM 像(右)

2) 光圧により高分子ゲルの形状、内部構造を制御できる

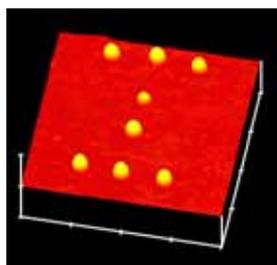
高分子ゲルは周囲の環境により構造を変え、内部の薬剤を放出するマイクロカプセルとして注目されている。さらに生体中では様々なタンパク質がゲル状の集合体を形成し、生体活動に重要な役割を果たしたり、病気の原因になったりしている。本研究では光圧が、高分子ゲルを溶液中で 3 次元的に走査することはもちろん、その外部形状、内部構造を制御出来ることを示した。現在顕微鏡はバイオ、医薬の分野で研究、診断、治療に欠かせないツールであり、これらの分野に大きなインパクトを与えることは間違いない。



ゲル状会合体の蛍光像。レーザーを照射すると収縮し、内部構造の変化に伴い蛍光スペクトルも変化する。

3) 様々なナノ粒子を一粒子レベルで基板上に固定化できる

ナノ粒子は新規機能性材料として、物理、化学、バイオ、材料、環境、医薬など様々な分野の研究レベルから応用、実用レベルにいたるまで大いに期待されている。従来、ナノ粒子を自己組織化的な手法で、基板上に大面積に並べたり、規則的なパターンに配列させる手法は数多く開発されてきた。しかし精緻な素子、例えばマイクロチップなどにナノ粒子の機能を加えようとする場合、目的のナノ粒子を目的の場所に固定化する技術が必要になる。ナノ粒子は有機、無機、金属など材料を選ばず光捕捉可能であり、我々の開発した手法を用いれば一粒から、一度に数十のナノ粒子を目的の位置に固定化できる。すなわちナノ粒子の持つ機能をマイクロ素子に組み入れることが出来る新技術を提供できる。



基板上に固定化した粒径 80nm の金コロイドの AFM 像。400nm 間隔で配列させた。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

原著論文

- (1) Hiroyuki Yoshikawa, Togo Matsui, Hiroshi Masuhara, "Reversible Assembly of Gold-Nanoparticles Confined in Optical Microcage", Physical Review E, to be submitted (2004)
- (2) Chie Hosokawa, Hiroyuki Yoshikawa, Hiroshi Masuhara, "Optical assembling dynamics of individual polymer nanospheres proved by single particle fluorescence detection", Physical Review E, to be submitted (2004)
- (3) Syoji Ito, Hiroyuki Yoshikawa, Hiroshi Masuhara, "Photochemical Fixation of Individual Polymer Nanoparticles on Glass Substrates in Solution at Room Temperature", Japanese Journal of Applied Physics, to be submitted (2004)
- (4) Naonori Kurokawa, Hiroyuki Yoshikawa, Nobuaki Hirota, and Kenji Hyodo, Hiroshi Masuhara, "Size Dependent Spectroscopic Properties and Thermochromic Behaviors in Poly(Substituted Thiophene) Nanoparticles", ChemPhysChem, in press (2004).
- (5) Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, "Fluorescence Spectroscopic Properties and Single Aggregate Structures of pi-Conjugated Wire-Type Dendrimers", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, No. 11, pp. 2471-2479 (2003)
- (6) Syoji Ito, Hiroyuki Yoshikawa, Hiroshi Masuhara, "Optical patterning of individual organic/inorganic nanoparticles in solution at ambient temperature", Proc. SPIE, Vol.4977, pp.623-631 (2003)
- (7) Keiichiro Wada, Keiji Sasaki, Hiroshi Masuhara, "Electric charge measurement on a single microparticle using thermodynamic analysis of electrostatic forces" Appl. Phys. Lett. Vol.81, No.10, pp.1768-1770 (2002)
- (8) Naonori Kurokawa, Hiroyuki Yoshikawa, Hiroshi Masuhara, Nobuaki Hirota, and Kenji Hyodo, "Phorothermally Induced Conformational Changes in Poly(Substituted Thiophene) Film Leading to Nanometer Surface Protrusion: A Near-Field Fluorescence Microspectroscopic Study" The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 106, No. 42, pp. 10782-10785 (2002)

国際会議発表

- (1) Syoji Ito, Toshiaki Mizuno, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Spatial and temporal control of gel growth by photon force" The International Nanophotonics Symposium Handai, Icho-kaikan, Suita campus of Osaka University, Osaka, Japan, July 24-26, 2003.
- (2) Togo Matsui, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Surface Plasmon Resonance of Gold-Nanoparticle Assemblies Depending on Photon Pressure" The International Nanophotonics Symposium Handai, Icho-kaikan, Suita campus of Osaka University, Osaka, Japan, July 24-26, 2003.
- (3) Syoji Ito, Toshiaki Mizuno, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Photon force effect upon photopolymerization of acrylamide" XXIst International Conference on Photochemistry, Nara, Japan, July 26-31, 2003.
- (4) Syoji Ito, Toshiaki Mizuno, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Effect of Optical Force Potential on Local Photopolymerization of Acrylamide" 11th Symposium on Unconventional Photoactive Systems, Lueven, Belgium, September 14-18, 2003.
- (5) Hiroyuki Yoshikawa, Togo Matsui, and Hiroshi Masuhara, "Reversible Control of Gold-Nanoparticle Assembly and Its Surface Plasmon Resonance by Laser Trapping" 11th Symposium on Unconventional Photoactive Systems, Lueven, Belgium, September 14-18, 2003.
- (6) Syoji Ito, Toshiaki Mizuno, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Spatial and temporal control of local photopolymerization by means of optical force potential" Japan-France Conference on Molecular Photonics and Biophotonics at Micro and Nano-scale, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, October 26-29, 2003.
- (7) Hiroyuki Yoshikawa, Togo Matsui, and Hiroshi Masuhara, "Optical Control of Colloidal-Gold Assembly by Use of Laser Trapping" Japan-France Conference on Molecular Photonics and Biophotonics at Micro and Nano-scale, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, October 26-29, 2003.
- (8) Syoji Ito, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Optical Patterning of Individual Organic/Inorganic Nanoparticles in Solution at Ambient temperature", SPIE International symposium LASE2003 (Lasers and Applications in Science and Engineering), San Jose, California, USA, 25 - 31 January 2003.
- (9) Hiroshi Masuhara, Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, and Takuzo Aida, "Photon Pressure Induced Contraction and Recovery Behavior of Gel-like Wire-Type Dendrimer Assemblies in Solution", Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience (AsiaNANO2002), Tokyo, Japan, November 27-29, 2002.
- (10) Syoji Ito, Toshiaki Mizuno, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara, "Laser Patterning of Individual Nanoparticles on Substrate in Solution by Means of Local Photoreaction" Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience (AsiaNANO2002), Tokyo, Japan November 27-29, 2002.