

アゾベンゼンを含む有機薄膜に光を照射することによって物質移動が誘起され、薄膜表面に $\mu\text{m}\sim\text{nm}$ スケールの凹凸を可逆的に形成できる現象（以下、光誘起表面レリーフ [PSR] の形成と呼ぶ）が近年報告され、基礎科学・応用工学の両面から非常に注目を集めている。形成される表面凹凸形状は照射ビームの幾何形状と偏光状態に応じて任意に変えることができる。図1に示すパターンはその一例である。凹凸の深さは照射光の強度（密度）および照射時間によって正確にコントロール可能であり、また、形成された凹凸は熱や光によって消去が可能である。我々はナノ微結晶の配向制御やパターンニングを可能とするため、上述の光誘起表面レリーフ形成現象についてその可能性を検討している。

我々は図1に示すように、光の集光や干渉を利用してミクロン～実現しているが、念頭においている微粒子サイズと比較するとまだ十分微細であるとは言えない。そこで、今回我々は“光の波長サイズを下回るスケール”での微細パターン形成を図るため、近接場光を励起光源として用いた。図2はその結果の一例であり、200nmの開口を有するプローブを用いることによって直径（あるいは線幅）200～nmのドット（またはライン）が形成できることが分かり、近接場光を励起光源とするこの方法が機能することを確認した。現在、より微小な開口を有するプローブを用いてさらなる微小化を進めているところである。

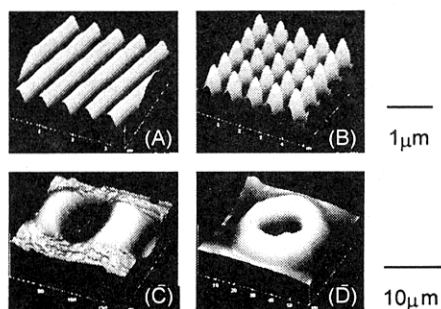


図1 集光や干渉を利用した表面凹凸パターン例

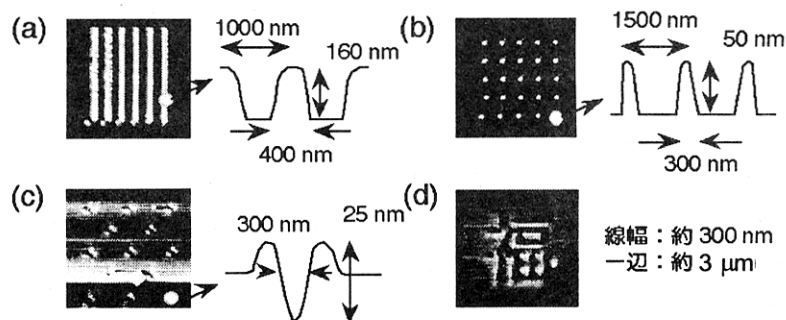
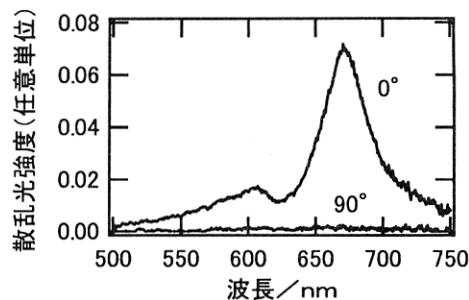


図2 近接場光による微細パターン例（明部が凸、暗部が凹に対応）

ナノ結晶では、限られた空間に原子、分子が閉じ込められていること、表面・界面の寄与が相対的に大きいことから、新しい結晶格子構造や光・電子物性さらには新規の触媒・薬理効果などが期待され、活発な研究が行われている。ナノ結晶特有のサイズ、形状に依存した光物性の本質に迫るには、従来のナノ結晶の集団を対象とした「平均値」の測定では不十分で、結晶一粒毎についてその性質を調べることが必要不可欠である。ここでは、新しい単一結晶分光手法として開発した顕微光散乱分光システムとそれを金およびポリジアセチレンのナノ結晶に応用した結果について報告する。

通常の顕微鏡では波長以下の大きさの物体を見ることは困難であるが、照明光を直接対物レンズに入らないように照射し、散乱光のみを検出することによってそれが可能となる。この方法は暗視野照明法としてよく知られているが、これを我々は分光測定手法として拡張した。顕微鏡の空間分解能（約 $1\mu\text{m}$ ）の領域に結晶が一つあれば、その散乱スペクトルを測定することによって、一粒のナノ結晶について基底状態の吸収に対応した情報が得られる。

高分子フィルム中に分散させた平均粒子径 80nm の金ナノ粒子一粒毎の散乱スペクトルを測定した結果、粒毎に表面プラズモン共鳴による散乱スペクトルが異なり、長波長にピークがあるほどその強度が増加することが分かった。ピーク波長と強度の関係が、光の干渉効果を考慮した詳細な解析から、粒径の違いによるものであることを明らかにした。また、右図は大きさ約 150nm のポリジアセチレン結晶一粒の偏光散乱スペクトルを2つの直交した偏光条件で測定した結果である。散乱スペクトルに著しい偏光異方性があることが分かる。670nmのピークは高分子主鎖に沿った非局在化した共役 π 電子によるもので、この測定結果は、ナノ結晶中においても高分子鎖が規則正しく配列していることを表している。このように顕微光散乱分光法が単一ナノ結晶の分光測定に有効であることを示すことができた。



図：ポリジアセチレンの単一ナノ結晶の偏光散乱スペクトル