

近接場光顕微鏡を用いたポリヒドロキシ酪酸球晶における 板状結晶の配向性のナノスケール赤外分光

Nanoscale infrared-spectroscopy for orientation of higher-order structure in
polyhydroxybutyrate spherulites using near-field optical microscope

東工大 電気電子系¹, 東工大 未来研², 東工大 物質理工学院 材料系³

○吉田 拓矢^{1,2}, 岡本 拓也^{1,2}, 劉 芽久哉³, 森川 淳子³, 河野 行雄^{1,2}

Dept. E.E., Tokyo Tech¹, FIRST, Tokyo Tech², Dept. Materials Science & Eng. Tokyo Tech³

○Takuya Yoshida^{1,2}, Takuya Okamoto^{1,2}, Meguya Ryu³, Junko Morikawa³, Yukio Kawano^{1,2}

E-mail: yoshida.t.bn@m.titech.ac.jp

【序論】 分子の指紋領域である赤外分光において偏光分離することは、材料の構造異方性や分子秩序などの構造分析をする際の強力な手法である。中でも有機材料は分子配向やキラリティ、高次構造などの複雑な構造を有するため、それらを定量分析する上では欠かせない手法である[1].

走査型プローブ顕微鏡(SPM)の1つである走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)は、SPM 短針先端に局在した光(近接場光)を試料表面と相互作用させて光学像を得る装置である(図 1). この近接場光は短針の長軸(z 軸) 方向に光励起されたダイポール由来であるため、試料の光応答 z 軸成分が選択的に計測できる。更に近接場光は回折限界以下の空間に局在しているため、赤外光分析が苦手とする空間分解能の問題も同時に解決できる。本研究ではこの SNOM を用いて、規則的に高次構造が空間変化するポリヒドロキシ酪酸(PHB)球晶において実証を行った。

【実験】 PHB 球晶は板状結晶がねじれながら放射状(r 軸)に広がった構造を有する(図 1). この試料表面に対して 30° 入射された $900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ の帯域を持つ赤外光を用いて、 r 軸方向に $5\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で $100\text{ }\mu\text{m}$ 走査し分光した。図 2 に吸収スペクトルの空間依存性を記す。 $30\text{ }\mu\text{m}$ の幅の領域に吸収が強くなる領域が確認でき、 $r=0$ 付近にも存在することから周期的に板状結晶がねじれていることが光学的に実証された。図 3 にアプローチカーブを示す。短針が試料 100 nm 以下に近づくと近接場強度が急激に大きくなることから、数十 nm 程度の空間分解能を有していることが分かる。これらの結果は、極薄膜などを含む任意の有機材料において超高空間分解能で構造分析が可能であることを示している。

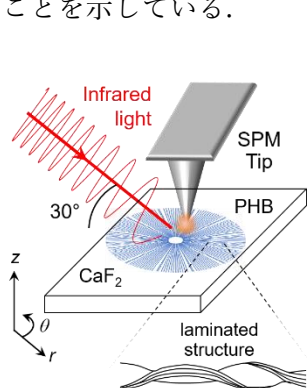


Fig.1 Schematic of the SNOM measurement.

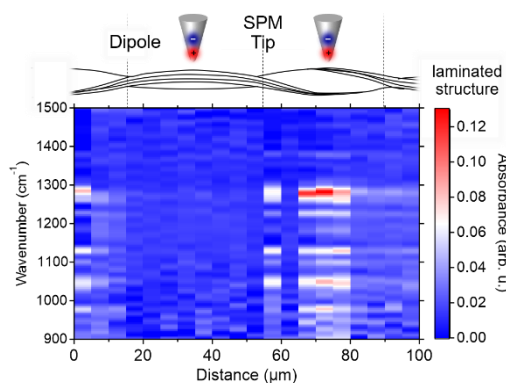


Fig.2 Spectroscopic mapping of PHB. Background spectrum was obtained by gold substrate.

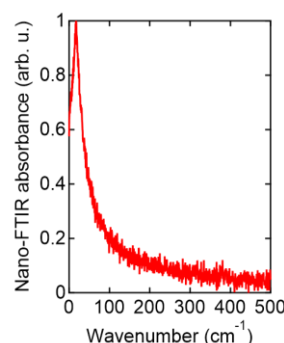


Fig.3 Approach curve.

[1] Y. Hikima, J. Morikawa & T. Hashimoto. *Macromolecules* **464** 1582-1590 (2013)