

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月1日現在

機関番号：82108
 研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22685025
 研究課題名（和文） 3次元周期構造を有する高分子エラストマーのフルカラーチューナブルレーザーへの応用
 研究課題名（英文） Three-dimensional periodic structures of elastic polymers for full color tunable laser applications
 研究代表者
 古海 誓一（FURUMI SEIICHI）
 独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主幹研究員
 研究者番号：30391220

研究成果の概要（和文）：本研究は、3次元周期構造を有する高分子の柔軟性を利用した波長可変レーザー発振を行った。コロイド微粒子が3次元規則配列した構造、すなわちコロイド結晶を作製し、微粒子の周囲を高分子ゲルで固定化した。イオン液体を用いることで、このコロイド結晶ゲル膜は、永続的に安定化することができた。さらに、蛍光色素を含むイオン液体で安定化したコロイド結晶ゲル膜を使うと、機械的応力を加えることで、レーザー波長は短波長側に連続的にシフトし、波長可変レーザー発振を実証することができた。

研究成果の概要（英文）：This research project aims at the fabrication of 3D ordered structure of polymer microparticles, that is, colloidal crystals (CCs), leading to tunable laser action on the basis of the photonic band effect of CCs. Such CC films were prepared by shearing an aqueous suspension of polymer microparticles with polymer gel precursors between glass substrates. Subsequently, the CC films could be stabilized by a polymer gel through photopolymerization. In this project, I have successfully demonstrated the tunable laser action from the CC gel film stabilized by an ionic liquid in a wide wavelength range by mechanical stress.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2011年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2012年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・高分子・繊維材料

キーワード： 高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

周期構造を持つ媒質中に、その繰返し周期と同程度の波長を持つ光が入射すると、媒質と光の相互作用が極めて大きくなる。これは、「フォトニック結晶」の「フォトニックバンドギャップ」が起因している。従来、フォトニック結晶は、半導体デバイス作製の微細加

工技術を駆使して集積されているが、その煩雑な作製プロセスのために、簡便に得ることは容易でない。

一方、フォトニック結晶の一種である「コロイド結晶」とは、微小粒子が3次元規則配列した集積体を指し(図1)、興味深いことに、分散液中で働くコロイド微粒子の静電相互

作用を巧みに利用すると、微小粒子は自発的にコロイド結晶構造を形成する。コロイド結晶は、ブラッグ条件を満たす波長の光を反射する。粒径が数百ナノメートルのコロイド結晶では、可視波長域に発現した反射光、すなわちフォトニックバンドギャップを目で観察できる。最近の研究動向を調べてみると、様々なコロイド結晶構造の作製手法の確立から新しい光センサーの開発まで飛躍的に発展した。しかし、応用研究は、温度やイオン等の外部刺激によって反射波長の変化を観察する受動的な「光学センサー」に限られているのが現状である。

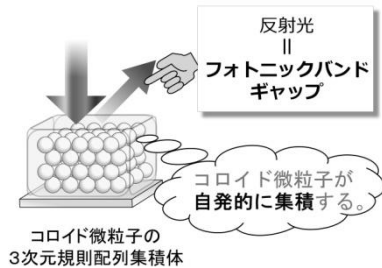


図1 コロイド結晶の構造。

申請者は、最近、より積極的なブラッグ反射の利用として「コロイド結晶によるレーザー発振」に成功している。粒径が約 200 nm のポリスチレン微粒子のコロイド結晶膜と発光性高分子膜を組み合わせると、レーザーが発振する(図 2)。レーザー発振前後では、発光の強度が数千倍に増強するとともに、その線幅は 50 nm から 0.17 nm に急変した。理論計算を行うと、レーザー発振は、フォトニックバンドギャップの欠陥モードに由来していた。特筆すべき点として、レーザー発振に要する光励起パワーは既報値より二桁以上も低く、世界レベルでトップの値であった。全てが汎用性高分子で構成されたフレキシブルレーザーの作製も実現し、無機材料を基盤としたレーザーデバイスでは成し得ない柔軟性や加工性を付与させることに成功した。しかしながら、レーザー発振の波長を自由自在にチューニングできていないことが現在の課題であった。

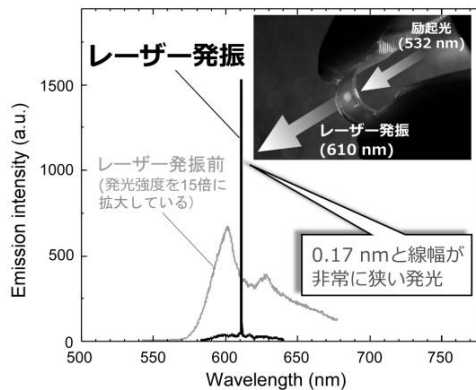


図2 コロイド結晶によるレーザー発振。挿入図は、全高分子によるフルカラーレーザーの写真。

2. 研究の目的

本研究は、高分子ゲルで固定化した高配向コロイド結晶膜の弾性特性を利用して、レーザー発振の波長チューニングである。この目標を実現するために、「粒径が数百 nm の単分散・高分子コロイド微粒子」を設計・合成することから始まり、「高配向コロイド結晶膜の作製」と「高分子ゲルによる膜の安定化」を行う。光の伝搬特性や分散関係を測定し、理論解析と併せて考察する。フェルスターエネルギー移動を利用したブロードに発光する高分子コロイド結晶膜を作製し、高分子の弾性特性によってレーザー発振を広い波長範囲で自由自在にチューニングできる方法論を確立する。

3. 研究の方法

不揮発性液体であるイオン液体に着目して、永続的に安定化したコロイド結晶ゲル膜を作製した。重要なポイントとして、非最密充填型のコロイド結晶膜を作製することである。はじめに、直径が 120 nm のポリスチレンコロイド微粒子の水分散液に、高分子ハイドロゲル前駆体である *N*-Methylolacrylamide と *N,N'*-Methylenebisacrylamide、さらに光重合開始剤として 2, 2'-Azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamide]を加えた。このコロイド分散液を 100 μm の隙間を持ったキャピラリーセル中に流動させると、良配向のコロイド結晶膜を得ることができた。その後、紫外線を照射することで、高分子ハイドロゲルで固定化された良配向コロイド結晶膜(コロイド結晶ハイドロゲル膜)をキャピラリーセルから取り出すことができた。

次いで、このコロイド結晶ハイドロゲル膜を水溶性イオン液体である 1-Allyl-3-butylimidazolium bromide (ABImBr) に浸漬し、その後、蛍光色素である Rhodamine 640 (Rh) と Sulforhodamine B (SR) が混合した ABImBr 溶液に浸漬した。コロイド結晶ゲル膜を長時間、開放した状態で放置すると、高分子ハイドロゲルの溶媒である水が自然に蒸発するとともに、イオン液体と蛍光色素がコロイド結晶ゲル膜中に浸透し、乾燥した大気中においても永続的に安定なコロイド結晶ゲル膜を調整することができた。

4. 研究成果

Rh 色素の ABImBr 溶液で安定化したコロイド結晶ゲル膜の反射スペクトルを測定すると、690 nm にブラック反射が現れた。この膜を膜厚方向に 10% 圧縮すると、ブラッグ反射のピーク波長は 645 nm に短波長側にシフトした(図 3A)。このブラッグ反射波長のシフトは、コロイド結晶ゲル膜は非最密充填型であるので、圧縮応力によって厚み方向の粒

子面間隔が狭くなったためである。膜厚方向に 10% 圧縮したコロイド結晶膜の反射バンドは、Rh 色素の自然放出による蛍光バンドと完全に重なっており、光励起によって効率的なレーザー発振が期待できる。

この 10% 圧縮したコロイド結晶ゲル膜の法線方向から Nd:YAG レーザーの第 2 高調波である 532 nm の光で励起し、透過方向の発光スペクトルを高感度 CCD 分光器で測定した。光励起エネルギーが 120 nJ/pulse にすると、特異な発光スペクトルを示した (図 3A)。コロイド結晶の反射バンド波長における発光の抑制だけでなく、反射バンド端における群速度異常によって反射バンドの長波長端で鋭い発光ピークが現れた。さらに、光励起エネルギーを増加すると、330 nJ/pulse では、先の鋭い発光ピークの強度が数千倍に増加し、シングルな発光ピークに変化した (図 3B)。つまり、レーザー発振の発現である。このレーザー発振時の高分解能発光スペクトル測定を行うと、その半値幅は 0.06 nm にも達しており、光共振器の品質の指標となる Q 値は 1.1×10^4 と算出できた。高分子材料で作製した他の光共振器と比べると、この Q 値は世界トップレベルで大きい値であった。この高い Q 値は、本コロイド結晶ゲル膜は良配向で、高品質の光共振器として機能していることを示唆している。また、レーザー発振時のビームプロファイルを測定すると、対称的な形状を示した (図 3B・挿入図)。1 次元ビームプロファイルについては、理論的フィッティングによって 90% 以上でガウシアン形状であることが分かった。

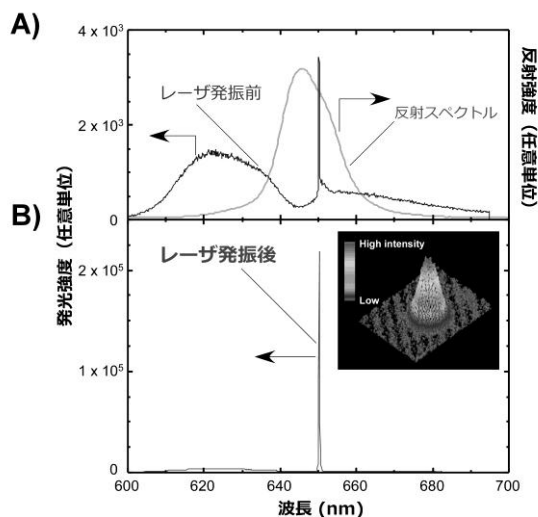


図 3 蛍光色素を含むイオン液体溶液で安定化したコロイド結晶ゲル膜の反射スペクトル (A) と発光スペクトルの変化 (A, B)。

さらに、高分子ゲルは柔軟性に富んでいるので、コロイド結晶ゲル膜にさらに圧縮応力を加えれば、レーザー発振の波長をチューニ

ングできると考えた。レーザー発振が起こる条件は、発光色素の蛍光バンドとコロイド結晶のブラッグ反射波長が同じ波長範囲で重なり合っていることである。ここでは、レーザー波長チューニング範囲をより広くするために、Rh 色素と SR 色素を混合し、エネルギー移動によるブロードな蛍光バンドを調整した。Rh 色素と SR 色素を混合した ABImBr 溶液を含むコロイド結晶ゲル膜に、機械的圧縮応力を加えた時のレーザースペクトルである (図 4A)。コロイド結晶ゲル膜に 9% から 25% まで圧縮応力を加えると、レーザー波長は 655 nm から 588 nm に連続的に短波長側にシフトした。もちろん、圧縮応力を弱めれば、レーザー波長も長波長側に戻った。すなわち、レーザー波長は 588 nm から 655 nm までの波長範囲で連続的、かつ可逆的にチューニングすることに成功した。過去、弾性高分子で作製した光共振器を用い、機械的応力による波長可変レーザー発振を報告した研究例があるが、ここで達成した 67 nm というレーザーチューニング範囲は世界トップレベル値である。さらに、このレーザー波長変化について顕微発光像を観察してみると、655 nm では赤色、610 nm ではオレンジ色、588 nm では黄色に変色することも確認することができた (図 4B)。

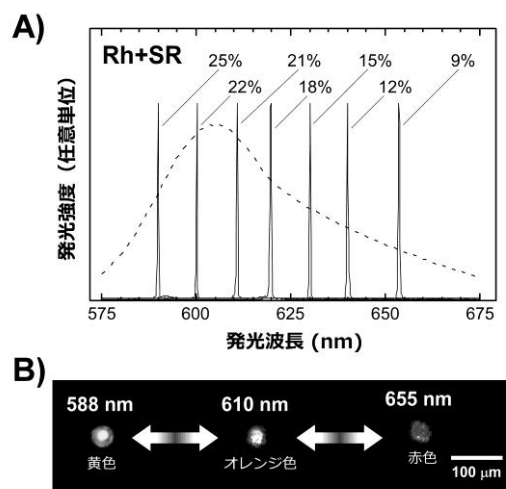


図 4 蛍光色素を含むイオン液体溶液で安定化したコロイド結晶ゲル膜を用いた機械的応力によるレーザースペクトル変化 (A) とレーザーの色変化 (B)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 23 件)

- 1) **S. Furumi**, Self-assembled organic and polymer photonic crystals for laser applications, *Polymer J.*, 査読有、45 巻、2013 年、579-593.
- 2) **古海 誓一**, 高分子ゲルによるソフトな波長可変レーザー, *O Plus E*, 査読無、35 巻、2013 年、197-198.

- 3) **古海 誓一**、高分子によるソフトチューナブルレーザー ～高分子でレーザーを操る～、プラスチック、査読無、64 巻、2013 年、68-72.
 - 4) **S. Furumi**、Recent advances in polymer colloidal crystal lasers、*Nanoscale*、査読有、4 巻、2012 年、5564-5571.
 - 5) **S. Furumi**、H. Fudouzi and T. Sawada、Dynamic photoswitching of micropatterned lasing in colloidal crystals by the photochromic reaction、*J. Mater. Chem.*、査読有、22 巻、2012 年、21519-21528.
 - 6) **S. Furumi**、Widely tunable laser action from a colloidal crystal gel film with an ionic liquid、*Polymers*、査読無、61 巻、2012 年、336-336.
 - 7) A. Gopal, M. Hifsudheen, **S. Furumi**、M. Takeuchi and A. Ajayaghosh、Thermally assisted photonic inversion of supramolecular handedness、*Angew. Chem. Int. Ed.*、査読有、51 巻、2012 年、10505-10509.
 - 8) Y. Sawada, **S. Furumi**、A. Takai, M. Takeuchi, K. Noguchi and K. Tanaka、Rhodium-catalyzed enantioselective synthesis, crystal structures, and photophysical properties of helically chiral 1,1'-bitriphenylenes、*J. Am. Chem. Soc.*、査読有、134 巻、2012 年、4080-4083.
 - 9) S. Takami, **S. Furumi**、Y. Shirai, Y. Sakka and Y. Wakayama、Impact of magnetic field on molecular alignment and electrical conductivity in phthalocyanine nanowire、*J. Mater. Chem.*、査読有、22 巻、2012 年、8629-8633.
 - 10) **S. Furumi**、T. Kanai and T. Sawada、Widely tunable lasing in a colloidal crystal gel film permanently stabilized by an ionic liquid、*Adv. Mater.*、査読有、23 巻、2011 年、3815-3820.
 - 11) **S. Furumi**、T. Kanai and T. Sawada、Photonic crystals: Laser action squeezed out、*NPG Asia Mater.*、査読有、2011 年、doi: 10.1038/asiamat.2011.170.
 - 12) **S. Furumi** and K. Ichimura、Highly sensitive photoalignment of calamitic and discotic liquid crystals assisted by axis-selective triplet energy transfer、*Phys. Chem. Chem. Phys.*、査読有、13 巻、2011 年、4919-4927.
 - 13) **S. Furumi**、Self-assembled organic and polymer photonic crystals for laser applications、*Polymers*、査読無、60 巻、2011 年、694-694.
 - 14) **古海 誓一**、自己組織化による有機フォトニック結晶レーザー、*化学工業*、査読無、62 巻、2011 年、528-535.
 - 15) **古海 誓一**、コレステリック液晶を用いた波長変換材料、*機能材料*、査読無、31 巻、2011 年、26-35.
 - 16) T. Kaseyama, **S. Furumi**、X. Zhang, K. Tanaka and M. Takeuchi、Hierarchical assembly of a helicene functionalized with phthalhydrazide、*Angew. Chem. Int. Ed.*、査読有、50 巻、2011 年、3684-3687.
 - 17) J.-M. Yu, T. Sakamoto, K. Watanabe, **S. Furumi**、N. Tamaoki, Y. Chen and T. Nakano、Synthesis and efficient circularly polarized light emission of an optically active hyperbranched poly(fluorenevinylene) derivative、*Chem. Commun.*、査読有、10 巻、2011 年、3799-3801.
 - 18) **S. Furumi**、Recent progress in chiral photonic band-gap liquid crystals for laser applications、*Chem. Rec.*、査読有、10 巻、2010 年、394-408.
 - 19) **S. Furumi**、Polymer colloidal photonic crystals for laser applications、*J. Imaging Soc. Jpn.*、査読有、49 巻、2010 年、530-534.
 - 20) **S. Furumi**、H. Fudouzi and T. Sawada、Self-organized colloidal crystals for photonics and laser applications、*Laser & Photon. Rev.*、査読有、4 巻、2010 年、205-220.
 - 21) **S. Furumi**、Polymer colloidal photonic crystal laser、*Polymers*、査読有、49 巻、2010 年、530-534.
 - 22) **S. Furumi**、N. Tamaoki、Glass-forming cholesteric liquid crystal oligomers for new tunable solid-state laser、*Adv. Mater.*、査読有、22 巻、2010 年、886-891.
 - 23) H. Fudouzi, **S. Furumi** and T. Sawada、Opal photonic crystals、*Expected Mater. for the Future*、査読無、10 巻、2010 年、8-15.
- [学会発表] (計 9 件)
- 1) **Seiichi Furumi**、“Soft and tunable photonic crystal lasers by self-assembling organic materials”、1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials-2012 (ICEAN 2012)、2012 年 10 月 23 日、オーストラリア・ブリスベン (招待講演) .
 - 2) **古海 誓一**、“3 次元メゾスコピック・エンジニアリングによる有機アクティブレーザー光源の創出”、科学技術振興機構・プロレスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製、2012 年 10 月 5 日、東京都千代田区 (招待講演) .
 - 3) **古海 誓一**、“高分子によるソフト・チューナブルレーザー”、内閣府・産学官連携推進会議 若手研究者による科学・技術説明会、2012 年 9 月 28 日、東京都千代田区 (招待講演) .

- 4) **古海 誓一**、“自己組織化による有機フォトニック結晶レーザー”、九州大学 先導物質化学研究所 講演会、2011年12月6日、福岡県春日市（招待講演）。
- 5) **古海 誓一**、“自己組織化によるチューナブル液晶レーザー”、日本液晶学会 液晶フォトニクス光デバイス研究フォーラム、2011年10月28日、東京都中央区（招待講演）。
- 6) **古海 誓一**、“自己組織化による有機・高分子フォトニック結晶レーザーの創製”、高分子学会 高分子討論会、2011年9月28日、岡山県岡山市（受賞講演）。
- 7) **Seichi Furumi**、“Self-assembled organic materials leading to organic solid-state lasers”、Collaborative Conference on 3D & Materials Research (3DMR)、2011年6月27日、韓国・済州島（招待講演）。
- 8) **古海 誓一**、“自己組織化による有機・高分子フォトニクスデバイスの創製”、北海道大学 電子科学研究所 講演会、2011年1月21日、北海道札幌市（招待講演）。
- 9) **Seichi Furumi**、“Self-assembled photonic crystals for organic solid-state lasers”、9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2010)、2010年12月14日、兵庫県神戸市（招待講演）。

〔図書〕（計2件）

- 1) **古海 誓一**、シーエムシー出版、バンドギャップエンジニアリングー次世代高効率デバイスへの挑戦ー、2011年、178-187。
- 2) **古海 誓一**、玉置 信之、シーエムシー出版、液晶ー構造制御と機能化の最前線ー、2010年、254-265。

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：コロイド結晶からなるレーザー発振素

子、レーザー発振装置およびその製造方法
 発明者：**古海 誓一**、澤田 勉
 権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
 種類：特許
 番号：特願 2011-201261
 出願年月日：2011年9月15日
 国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/hadou/furumi>

受賞

- 1) **古海 誓一**、船井情報科学振興財団 船井学術賞、受賞内定。
- 2) **古海 誓一**、高分子学会 日立化成賞、2011年9月29日。
- 3) **古海 誓一**、コニカミノルタ画像科学振興財団 画像科学奨励賞、2010年3月1日。

新聞・メディア掲載

- 1) 日経産業新聞、「素子1個でレーザー光変色」、2012年9月13日・11面に掲載。
- 2) SYNFACT of the month、「Helically Chiral 1,1'-Bitriphenylenes」、2012年5月16日・612ページに掲載。

6. 研究組織

(1)研究代表者

古海 誓一 (FURUMI SEIICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30391220

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし