

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550010

研究課題名(和文) ランダム光散乱媒体を利用したフラクタル反応場の開発

研究課題名(英文) Fractal Reaction Field in Scattering Random Media

研究代表者

鈴木 炎 (Suzuki, Honoh)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准教授

研究者番号：10216434

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：ランダム媒体における光近接場の多重散乱をエネルギーの高効率利用のために活用する目的で、散乱体並びに光パイプ形成条件の実験的・理論的検索を行うとともに、その最適化を目指して Mie 近接場の理論計算を行った。レーザー光を照射した場合に、各種散乱体の周囲に発生する光電場の三次元微細構造を任意精度で計算することに成功し、その描像を確立した。また、ポリマー粒子が形成する長距離秩序が光の多重散乱に特異的な効果をもたらすこと、並びに、超音波とレーザー照射によって気泡間相互作用を精密に制御することが可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Optical near-field and multiple scattering in random media are promising for the optimal utilization of light energy. A variety of scattering materials and conditions for realization of light pipes have been explored with the aid of theoretical simulations of the Mie scattering field. Three-dimensional microstructures of the laser light field near the scatterer have been successfully calculated in the framework of arbitrary precision scheme. A long-ranged ordering of polymer particles shows strong impact on the optical multiple scattering. Inter-bubble interactions can be controlled via an acoustic field and laser irradiation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：Mie 散乱 多重散乱 ランダム媒体

1. 研究開始当初の背景

近年、局所的な光学環境、すなわち分子近傍空間の光子場(フォトンモード)を微調整することで、分子内・分子間の光化学過程をリモートコントロールする試みが注目を集めている。例えば、マイクロキャピティやフォトニック構造内に色素分子をドープすると、量子電気力学効果(空間モード選択)によって、自発発光や分子間エネルギー移動を促進もしくは抑制することができる。

このような目的のための媒体として検討されているもののひとつに、「無秩序(ランダム)媒体」、すなわち光散乱性ナノ・マイクロ粒子の高密度サスペンションがある。最近、われわれは、高分子水溶液の相転移を利用したランダム媒体の研究によって、古典領域の多重散乱を利用することによっても、色素分子間の光化学過程を外部からコントロールすることが可能であることを見出した。その結果から本研究の着想を得た。

2. 研究の目的

(1) ランダム媒体における光パイプ構造発現の最適条件を実験的・理論的に検索することにより、この原理を、汎用性が高く、広い材料・溶媒・光波長へ応用できる概念として確立する。

(2) 光パイプ空間をナノ・マイクロフラクタル反応炉として利用し、高効率の合成光化学や医療への応用を目指す。

3. 研究の方法

一般に、レーザーを用いた光反応場の効率に関して大きな障害となるのは、照射時間・体積内における反応剤の枯渇であると考えられる。反応剤の拡散供給が律速となる場合、入射光エネルギーのかなりの部分が浪費されてしまう。

一方、フラクタル反応場においては、その短寿命性・局所性と、フラクタルの枝分かれ構造に由来する巨大表面積のおかげで、周縁からの拡散供給が速やかに行われ、枯渇を回避できるはずである。その鍵となる条件は、(1) 光パイプ発現の時間的・空間的ランダム性を確保すること、並びに (2) レーザー入射面からの深度に伴って、太い光パイプが多重散乱の効果で徐々に枝分かれしてゆくこと、の二点である。したがって、本研究においては、最適条件の探索や光反応の効率化とともに、光パイプの幾何構造を実験的に観測または理論的に予測し、制御することが必須となる。

以上を念頭に置き、初めに、ランダム媒体を構成する散乱体として、光パイプ効果に最適なものを実験的・理論的に検索した。次いで、ランダム媒体中にプローブ色素を加え、その場合の最適条件を検索した。

これらと並行して、レーザー光を照射した場合に、各種散乱体の周囲に発生する光電場

の三次元微細構造(近接 Mie 散乱場)を理論的に任意精度で計算することに成功し、その描像を定量的に確立した。

4. 研究成果

(1) 研究実施計画に従い、平成23年度は、主としてランダム媒体並びに光パイプ形成条件の実験的・理論的検索を行うとともに、光パイプの立体構造をとらえる目的で、現有の顕微システムと本補助金で購入した光学系を組み合わせさせた装置を構築した。

Mie 近接場によって光パイプを形成するためには、高効率で入射光を集約する粒子素材と構造が必要になる。そこで、高分子溶液の相転移を利用するほかに、ナノ粒子を金属薄膜でコーティングしたナノシェルや、医療への応用を念頭に置き、生体親和性の高い各種散乱体として、ポリ乳酸、リポソーム(脂質二分子膜マイクロベシクル)、アルブミン安定化マイクロバブルを調製し、球構造のサイズやドープ可能な色素濃度範囲などの制御を試みた。

リポソームは逆相蒸発法・Vortex 法・超音波法・エーテル注入法により、また蛋白質被覆マイクロバブルは超音波法により合成した。また、ナノシェルとして、銀薄膜をコーティングしたシリカ粒子を利用し、還元法により種々のサイズのナノシェルを作製した。

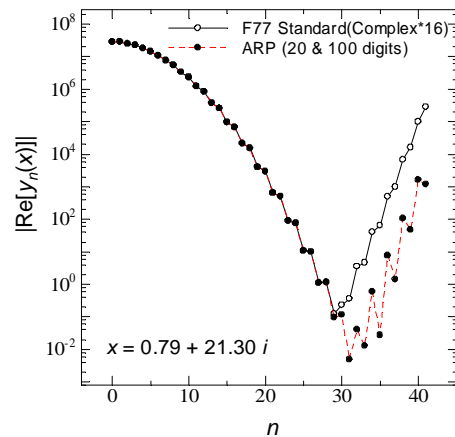


図1 球面 Bessel 関数の計算

さらに、各種散乱材料・溶媒に関する Mie 理論計算・シミュレーションを行い、種々の構造において、近接場ローブの形成とそのサイズ・集光強度に対する散乱体材料、直径、構造(核径・膜厚)の影響を調べた。

そのプログラム開発過程で、複素三角関数の発散に起因する球面 Bessel 関数の計算困難性に直面した。そこで任意精度計算スキームを導入することにより、この問題を克服し、従来困難とされてきた大粒子・大吸収・共鳴条件近傍などの場合にも、原理的に高精

度の計算が可能となることを示した(図1)。また、Mie 散乱や多重散乱の理論・実験家が集う国際学会 LIP 2012 (Lasers and Interactions with Particles) に出席し、この成果を発表した。

このように、理論的側面では、Mie 近接場の理論計算において当初の予想を上回る計算上の困難に遭遇したものの、フレキシブルな計算スキームを利用したプログラムの開発によって問題を回避することができ、さらに、この手法に興味を示す欧米の研究者との交流によって、本研究の学際的重要性を認識することができた。

(2) 平成24年度は、23年度に確立した Mie 近接場の理論計算法をさらに発展させ、光パイプ形成の最適化とナノ・マイクロフラクタル反応炉への応用を試みた。

ランダム媒体を構成する光散乱性粒子として、特にポリスチレン粒子並びにマイクロバブルに注目し、前者の系においては長距離秩序を検出・制御する目的で、光散乱の角度依存分光測定を行い、また、後者の系では気泡のサイズ・並進運動と気泡間相互作用を制御する目的で、超音波共鳴スペクトロメータを構築した。

その結果、ポリマー粒子が形成する長距離秩序が光の多重散乱に特異的な効果をもたらすこと、並びに、超音波とレーザー照射によって気泡間相互作用を精密に制御することが可能であることを見出した。

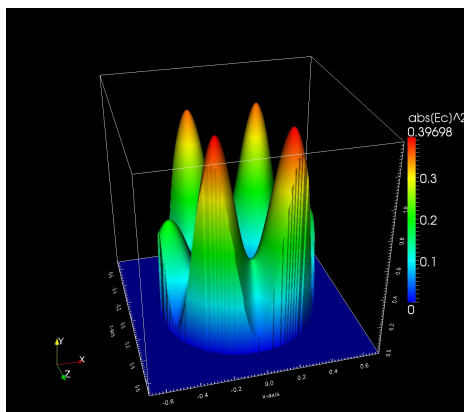


図2 Mie 近接場

また、Mie 近接場計算の成果(図2)を論文にまとめて発表するとともに、リポソーム系におけるレーザー - 粒子間相互作用に関する一連の成果を、著書(共著の1章)として発表した。

(3) 平成25年度は、24年度に作製法を確立した光散乱性粒子(ポリスチレン粒子並びにマイクロバブル)をさらに発展させ、反応場形成への応用を試みた。上記の各種ランダム媒体にプローブ色素を加え、散乱粒子サイ

ズ・濃度、色素濃度などの要素を変えて、最適条件を探索した。

ポリスチレン粒子に関しては、作製・精製法を最適化することにより、溶液中においてランダム配列相とフォトリック結晶相の発現を制御する条件を探索した。ランダム媒体を構成する散乱粒子としての観点からは、相転移制御は光パイプのオン・オフコントロールにつながるため興味深い。またマイクロバブルの系では、気泡サイズを動的にモニターするために、超音波共鳴スペクトロメータの改良、拡張 Mie 散乱シグナルの観測、並びにフリンジパターンのイメージングを行った。

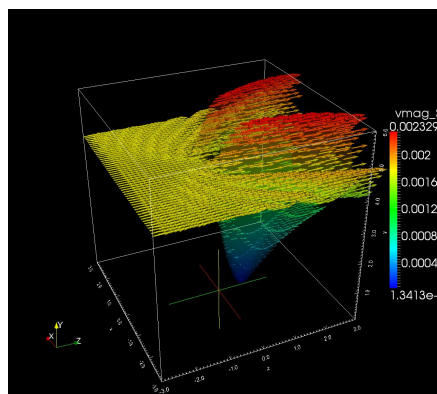


図3 気泡周囲の近接場

その結果、ポリマー粒子が形成する長距離秩序をオン・オフすることにより、光の多重散乱にも特異的な効果が現れること、並びに、超音波と Mie 散乱モニタリングによって気泡の空間・時間的安全性が確保できることを明らかにした。さらに、Mie 近接場の精密計算(図3)によって、散乱体近傍における楕円偏光の発生を理論的に予測することができた。

【位置づけとインパクト】上記学会での議論によって、高分子水溶液ランダム媒体の光化学においてわれわれが見出した Mie 近接場と多重散乱の相乗効果は、ナノ・マイクロフォトリック分野で最近注目されている Photonic Jet と呼ばれる現象やフォトリック結晶と関連が深く、また、超音波化学において重要なトピックである気泡ダイナミクスとも関連することが明らかになった。また、この手法に興味を示す欧米の研究者から共同研究の打診を受けており、本研究の学際的重要性を再認識することができた。

【今後の展望】光化学反応を高効率で引き起こす条件の決定と、局所的重合を利用したフラクタル構造の「レプリカ」生成に関しては、当初の予想以上に条件探索に時間がかかっており、実験を継続中である。しかし、困難

は本質的なものではないと考えられ、光パイプの直接観測と同様に、実現可能性について十分な感触を得ている。

この効果の学際的重要性が広く認識されれば、新領域へのさらなる応用が可能になるものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) H. Suzuki and I-Y. S. Lee: Mie Scattering Field inside and near a Coated Sphere: Computation and Biomedical Applications, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 126, 56-60 (2013). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.09.006>

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) 鈴木 炎, 武田 益宗, 稲 慶樹, 前北 浩希: 単一気泡とレーザーパルスの相互作用, 第 36 回溶液化学シンポジウム, 札幌, Oct 9 (2013).

(2) 鈴木 炎, I-Y. S. Lee, 大西 智暁, 小出 真: 超音波スペクトロスコピーによる単一気泡ダイナミクスの検討, 第 35 回溶液化学シンポジウム, 東京, Nov 13 (2012).

(3) H. Suzuki and I-Y. S. Lee: Mie Scattering Field inside and near a Coated Sphere: Computation and Biomedical Applications, LIP 2012: Lasers and Interactions with Particles, Rouen France, Mar 26 (2012).

(4) 鈴木 炎, I-Y. S. Lee, 紫藤亮二: 溶液中での単一気泡の安定性と準周期運動, 第 34 回溶液化学シンポジウム, 名古屋, Nov 17 (2011).

〔図書〕(計 1 件)

(1) H. Suzuki, I-Y. S. Lee and T. Sakai: Laser-Induced Rupture of Infrared Dye-Doped Liposomes, Nanomaterials for Biomedicine (Ed. by R. Nagarajan), ACS Publications, Chapter 8, pp 175-189 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1021/bk-2012-1119.ch008>

〔その他〕

ホームページ等

<http://www3.u-toyama.ac.jp/chemweb/lang/ja/research/faculty-members/physical-chemistry/suzuki-group/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 炎 (SUZUKI, Honoh)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・

准教授

研究者番号 : 10216434

(2)研究分担者

LEE, I-Yin Sandy (LEE, I-Yin Sandy)

富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・

助教

研究者番号 : 80324028

(削除 : 平成 25 年 4 月 17 日)

(3)連携研究者

なし