

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655212

研究課題名（和文）ソフト系コロイド結晶を用いたチューナブルレーザー発振

研究課題名（英文）Laser Radiation by Soft Type Colloidal Crystals

研究代表者

土田 亮（TSUCHIDA AKIRA）

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60183076

研究成果の概要（和文）：単分散コロイド微粒子の水分散液に蛍光色素を添加し、発現させたコロイド結晶の可視光のブラッグ反射を蛍光色素の発光バンドに一致させ、Nd:YAGレーザーのパルス光で励起することで色素レーザー発振した。レーザー発振に方向性を持たせる目的で混合系コロイド結晶を作成したところ、乾燥散逸構造発現における偏析効果により系統的に粒子混合比が変化した。偏析条件の最適化で発振の空間的コヒーレンシー及び発振波長が制御できることが示された。

研究成果の概要（英文）：Colloidal crystals were formed using aqueous dispersion of monodispersed colloidal spheres doped with fluorescence dyes. The Bragg reflection wavelengths of the crystals were matched with the fluorescent band of the dyes. Dye laser radiation from the crystals was observed by the excitation of a Nd:YAG laser pulse. Mixed type colloidal crystals were designed to attain the spatial coherency and wavelength tuning of the laser radiation. The sphere ratio of the mixed type crystals changed systematically due to the segregation effects of drying dissipative structure of the colloidal systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

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：コロイド結晶、レーザー発振、光閉じ込め効果、ブラッグ反射、蛍光色素

1. 研究開始当初の背景

コロイド結晶とは、ナノメートルからマイクロメートルサイズのコロイド微粒子が規則正しく並んだ構造体である。このコロイド結晶には、微粒子のブラウン運動及び表面特性で発現するハード系と、微粒子の表面に発達した電気二重層どうしの反発により発現するソフト系とがある。図1にこのソフト系コロイド結晶の模式図を示す。赤い丸がコロイド微粒子、その周囲の黄色の丸が微粒子表面に発達した電気二重層を示す。水中のコロイド微粒子は多くの場合負に帯電するので、電気二重層は正のイオンから成る。この正の

電気二重層どうしの反発によりコロイド結晶が発現する。

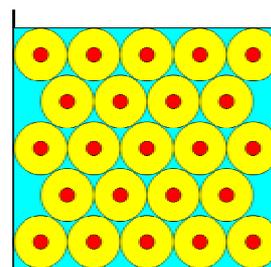


図1. 水中に発現したコロイド結晶模式図.

コロイド結晶を構成するコロイド微粒子の粒子間隔はちょうど光の波長領域と一致するため、結晶を白色光源で照らすとブラッグ反射により特定の波長の光を反射し、美しい彩光色を示す。もしこの光源が結晶内部にあったら、結晶の「光閉じ込め効果」によりブラッグ波長の光が結晶内部に閉じ込められる。この効率を高めることで結晶内部に反転状態を実現すれば、レーザー発振を行わせることが可能と考えられる。

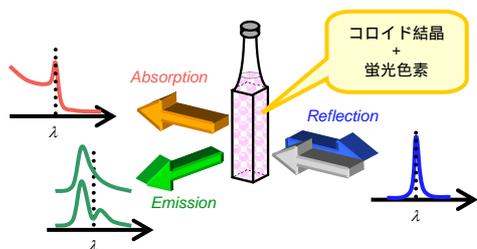


図 2. コロイド結晶のブラッグ反射.

コロイド結晶を発現した分散液に白色光を入射したときの様子を、図 2 に示す。反射スペクトルにおいては、結晶のブラッグ反射条件を満たす波長にピークを生じる。他方、吸収スペクトルにおいては、ブラッグ反射で戻された光の波長で吸収ピークが現れる。このコロイド結晶に蛍光色素をドープすると、色素の蛍光スペクトル上に谷が生じる。これは、図 3 に示すとおり、色素の蛍光の一部がブラッグ反射により結晶内に戻されたためであり、我々はこれを「光閉じ込め効果」と呼んでいる (A. Tsuchida *et al.*, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 688, 2006)。

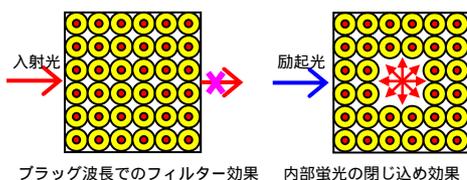


図 3. コロイド結晶の光閉じ込め効果.

この閉じ込められた光は、時間をかけて結晶から抜け出すか、または再度色素に吸収されて無輻射失活する。近年我々は、結晶に第二の色素をドープし、これへのエネルギー移動効率が 2.26 倍にも高められることを見出した (A. Tsuchida *et al.*, *Macromol. Symp.*, **288**, 87, 2010)。

2. 研究の目的

研究目的として、このソフト系コロイド結晶を用いてレーザー発振を実施することが第一の目的である。更に、コロイド結晶の状態を変化させることで、レーザー発振の空間的コヒーレンシー及び発振波長を制御することで

ある。

また、ハード系コロイド結晶について、現時点で唯一レーザー発振が実現している最密充填型については、結晶面間隔が固定されているため波長可変は不可能である。ハード系でブラウン運動により発現しているコロイド結晶においては、電気二重層が発達していないため濃度変化によるレーザー波長可変は可能であるが、実用的には使いにくい。そこで我々は、最密充填型のコロイド結晶を混合系微粒子で発現させ、その偏析 (セグレーション) 効果を用いることで、レーザー発振の空間的コヒーレンシー及び発振波長を制御することを試みた。

3. 研究の方法

シリカ、PMMA の 2 種類の単分散コロイド粒子について、それらの水分散液において巨大単結晶発現を行った。これらの巨大単結晶に色素分子をドープし、Nd:YAG レーザにより励起してレーザー発振の有無を確認した。

具体的には、2 種のコロイド粒子それぞれについて、分散液にイオン交換樹脂を共存させ十分な脱塩を行うことで、コロイド結晶を発現させた。ここで、脱塩度を上げすぎると単結晶は安定になるが、結晶の大きさについては小さくなる。一般的には、結晶の臨界融解濃度直前において最大結晶が得られるので、Nd:YAG レーザの励起波長、色素の吸収・発光波長、結晶のブラッグ波長を適切にマッチングさせながら脱塩度を調節した。また、本目的に適切なコロイド結晶はその結晶面がそろったものであるため、測定セルの厚さ (光学長) をミリメートル単位で順次変化させ、最適値を決定した。

次に、発現させたコロイド結晶に色素 (例えばローダミン 6G 等の水溶性色素) を加え、コロイド粒子表面に吸着させた。色素は水と粒子表面双方に平衡分配されるが、レーザー発振の実現目的からはどちらに存在していてもかまわない。但し、電気二重層の安定化の見地からは、コロイド粒子表面に存在していた方が都合がよい。このように調製されたソフト系巨大コロイド単結晶を Nd:YAG レーザ励起し、色素レーザー発振を行わせた。

ハード系コロイド結晶への展開については、コロイド微粒子水分散液として、球形の単分散ポリメタクリル酸メチル微粒子 (綜研化学) を分散質とした。大粒径微粒子は粒径が 300 ± 38.6 nm の GW8、小粒径微粒子は粒径が 149 ± 17.7 nm の GW4 である。イオン交換樹脂により十分に脱塩したそれぞれの水分散液を、マイクロピペットによりカバーガラス上に 100 μ L 滴下して、25 $^{\circ}$ C の室内で自然乾燥させた。乾燥状況を CCD 顕微鏡でビデオ撮影するとともに、マルチチャンネル分光測光装置により時間分割反射ス

ペクトルを測定した。乾燥後のフィルム試料については、膜厚を共焦点顕微鏡により求め、微粒子の配列状況を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で観察した。

4. 研究成果

研究成果の概略については以下のとおりであるが、詳細については次項の雑誌論文及び学会発表を参照して頂ければ確認可能である。

シリカコロイド微粒子 (CS82、ローダミン 6G 色素をドープ) 水分散液の体積分率を適当に調整し、ローダミン 6G の蛍光バンドにブラッグピークを固定した。これを Nd:YAG レーザの 2 次高調波で励起することで、レーザ発振を確認することが出来た。発振の波長並びに空間的コヒーレンスを調べることで、レーザ発振で有ることを確認した。

研究が行われたハード系コロイド結晶への展開は、まだ雑誌論文投稿準備中であるので、以下に多少詳しく記述する。

単分散コロイド微粒子として、コロイダルシリカ (Si、密度 $d = 2.2$)、ポリスチレン (PSt、 $d = 1.06$)、そしてポリメタクリル酸メチル (PMMA、 $d = 1.2$) を用いた。イオン交換樹脂により十分に脱塩したそれぞれの水分散液を、マイクロピペットによりカバーガラス上に $100 \mu\text{L}$ 滴下して、 25°C の室内で自然乾燥させた。更にこれらの微粒子について、密度の大小、粒径の大小の異なる混合液系を様々な混合比率で調整し、それらに付いての乾燥散逸構造を出現させた。乾燥状況を CCD 顕微鏡でビデオ撮影するとともに、マルチチャンネル分光測光装置により時間分割反射スペクトルを測定した。乾燥後のフィルム試料の膜厚を共焦点顕微鏡により求め、微粒子の配列状況を走査型プローブ (SPM) 顕微鏡で観察した。得られた粒子配列画像の動径分布関数を調べ平均粒子間距離の標準偏差を求め、更に二次元フーリエ変換 (2-D FFT) のパワースペクトルより粒子の配列状況を定量的に評価した。

図 4 に、粒径 109 nm の単分散 PSt 微粒子水分散液の液滴乾燥過程を示す。カラー表示ならば液滴下直後から彩色光が見え、反射スペクトルのブラッグピークからも結晶状態を保ったまま乾燥が進むことがわかる。結晶粒子間隔は時間とともに短くなり、最終的には最密充填の間隔となった。出現した乾燥散逸構造は、外周部が高く中央が低い。これは、微粒子が液対流により外周部に輸送されたためと考えられる。

走査プローブ顕微鏡により、パターン中央、外周部、そしてその中間の三か所で粒子の配列状態を観察したところ、粒径 149 nm の単

分散 PMMA 微粒子水分散液について図 5 に示すように、外周部ほど微粒子がよく結晶化している様子がわかった。2 次元フーリエ変換のパワースペクトルでも、fcc 結晶の六角形パターンが外周部に近いほどよく見て取れる。

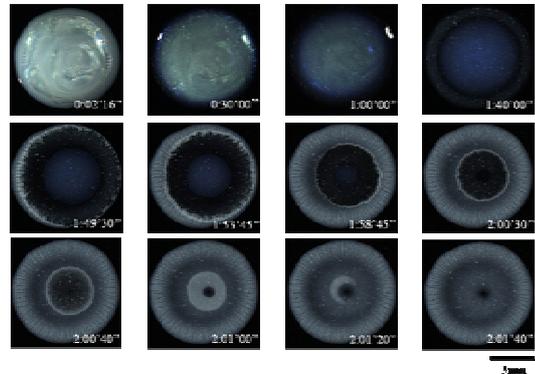


図 4. ポリスチレン微粒子 (D1B76) 水分散液が 25°C で発現した最密充填系コロイド結晶。 $\phi = 0.0361$ 、 $d = 109 \text{ nm}$ 、 $100 \mu\text{L}$ 。

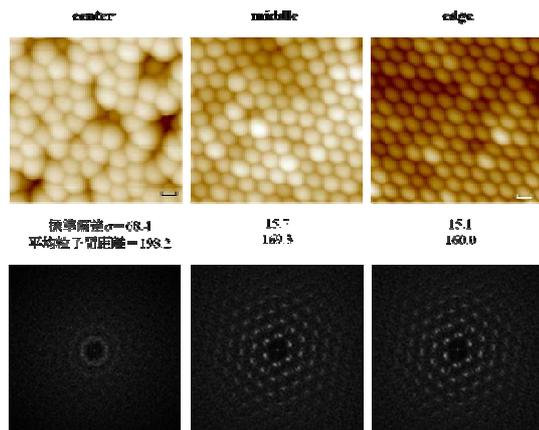


図 5. PMMA (GW4) 微粒子が発現した乾燥散逸パターンの走査型プローブ顕微鏡写真 (上)、そしてその 2-D FFT 画像 (下)、水中、 25°C 。 $\phi = 0.03$ 、 $d = 149 \text{ nm}$ 、 $100 \mu\text{L}$ 、上面、スケール = 150 nm 。

大きさ又は密度の異なる微粒子を混合した時に発生する偏析効果はブラジルナッツ効果とも呼ばれ、最近では小惑星イトカワにおける岩石分布もこれにより説明されている。微粒子混合系の乾燥時に重力により発現する上下方向の偏析効果では、粒径が同じなら密度の小さい粒子が上へ、密度が同じなら粒径の大きい粒子が上へ移動する。図 6 に、粒径 300 nm と 149 nm の PMMA 微粒子混合系における乾燥散逸構造の走査プローブ顕微鏡写真、そしてそれを統計処理した粒子個数密度を示す。偏析効果により、パターンの

上面、そして中央部に大粒子が多く分布している様子がわかる。

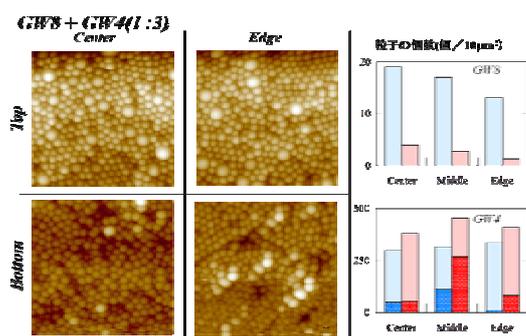


図 6. PMMA (GW8 + GW4) 微粒子が発現した乾燥散逸パターンの操作プローブ顕微鏡写真、水中、25 °C. $\phi_{GW8} + \phi_{GW4} = 0.0293 + 0.0877$, 100 μL , スケール = 100 nm.

以上、微粒子混合系の偏析効果を用いることにより、微粒子の分布を系統的に制御した薄膜の作成に成功した。これは即ち、ブラッグ波長の勾配形成に成功したとすることであり、これらの系で光閉じ込め効果を用いたレーザ発振を行えば、発振の空間的コヒーレンス及び発振波長が制御可能であることが示された。

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 14 件)

- 1) Crystal Structure of Thermosensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in the Deionized Aqueous Suspension as Studied by the Static Light-Scattering Measurements. Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 661–668, 2013 (査読有).
<http://link.springer.com/journal/396>
- 2) Drying Dissipative Structures of Thermosensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). Influence of Gel Size. Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 1901–1911, 2012 (査読有).
<http://link.springer.com/journal/396>
- 3) Kinetic Studies of Colloidal Crystallization of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki, Kiyoshi Shibata and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 1403–1412, 2012 (査読有).
<http://link.springer.com/journal/396>
- 4) Drying Dissipative Structures of Thermo-Sensitive Gel Spheres of

Poly(*N*-isopropylacrylamide). Influence of Degree of Cross-Linking of the Gels.

Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 867–877, 2012 (査読有).

<http://link.springer.com/journal/396>

- 5) Drying Dissipative Structures of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide) with Low Degree of Cross-Linking. Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 411–421, 2012 (査読有).

<http://link.springer.com/journal/396>

- 6) Colloidal Crystallization of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). Influence of Gel Size. Daisuke Suzuki, Tomoyo Yamagata, Koji Horigome, Kiyoshi Shibata, Akira Tsuchida and Tsuneo Okubo. *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 107–117, 2012 (査読有).

<http://link.springer.com/journal/396>

- 7) Electro-Optic Effects of Colloidal Crystals. Tsuneo Okubo, Akira Tsuchida and Maria Stoimenova. *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **162**, 80–86, 2011 (査読有).

<http://www.journals.elsevier.com/advances-in-colloid-and-interface-science/>

- 8) Dissipative Crystallization of Potassium Salt of Poly(riboadenylic acid). Tsuneo Okubo, Shinya Takahashi and Akira Tsuchida.

Colloids Surf., B: Biointerfaces, **87**, 11–17, 2011 (査読有).

<http://www.journals.elsevier.com/colloids-and-surfaces-b-biointerfaces/>

- 9) Colloidal Crystallization of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). Influence of Degree of Cross-Linking of the Gels. Daisuke Suzuki, Koji Horigome, Tomoyo Yamagata, Kiyoshi Shibata, Akira Tsuchida and Tsuneo Okubo. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1799–1808, 2011 (査読有).

<http://link.springer.com/journal/396>

- 10) Dissipative Crystallization of Sodium Salts of Poly(*d*-glutamic acid), Poly(*l*-glutamic acid), and Their Low Molecular Weight Analogs. Tsuneo Okubo, Shinya Takahashi and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1729–1737, 2011 (査読有).

<http://link.springer.com/journal/396>

- 11) Colloidal Crystals Formed by Aqueous Suspensions of Monodispersed Silica, Polystyrene, and Poly(methyl methacrylate) Colloidal Spheres. Junichi Okamoto, Akira Tsuchida and Tsuneo Okubo. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1653–1660, 2011 (査読有).

- <http://link.springer.com/journal/396>
- 12) Colloidal Crystallization of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide) with Low Degree of Cross-Linking. Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki, Tomoyo Yamagata, Koji Horigome, Kiyoshi Shibata and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1273–1281, 2011 (査読有).
<http://link.springer.com/journal/396>
 - 13) Drying Dissipative Structures of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki, Tomoyo Yamagata, Akihiro Katsuno, Mikito Sakurai, Hiroshi Kimura and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 807–816, 2011 (査読有).
<http://link.springer.com/journal/396>
 - 14) Colloidal Crystallization of Thermo-Sensitive Gel Spheres of Poly(*N*-isopropylacrylamide). Tsuneo Okubo, Daisuke Suzuki, Tomoyo Yamagata, Akihiro Katsuno, Mikito Sakurai, Hiroshi Kimura and Akira Tsuchida. *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 291–299, 2011 (査読有).
<http://link.springer.com/journal/396>

[学会発表] (計 22 件)

- 1) 土田 亮、カチオン性ゲル粒子分散液のコロイド結晶化、平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、平成 24 年 9 月 26 日、福井
- 2) 土田 亮、タンゲステン酸コロイド微粒子混合系における乾燥散逸構造発現、平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、平成 24 年 9 月 25 日、福井
- 3) 土田 亮、疎水性基板上における乾燥散逸構造発現、平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、平成 24 年 9 月 25 日、福井
- 4) 土田 亮、大小及び軽重コロイド微粒子混合系における乾燥散逸構造発現、平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、平成 24 年 9 月 25 日、福井
- 5) 土田 亮、コロイド分散液混合系の乾燥散逸構造における偏析効果、第 61 回高分子討論会、平成 24 年 9 月 21 日、名古屋
- 6) 土田 亮、感温性ハイドロゲル粒子のコロイド結晶発現機構、第 61 回高分子討論会、平成 24 年 9 月 19 日、名古屋
- 7) 土田 亮、感温性ハイドロゲル結晶の速度論的解析、平成 24 年度繊維学会年次大会、平成 24 年 6 月 7 日、東京
- 8) 土田 亮、感温性ハイドロゲル結晶液の乾燥散逸構造、平成 24 年度繊維学会年次大会、平成 24 年 6 月 7 日、東京
- 9) 土田 亮、ポリメタクリル酸メチル微粒子混合系の偏析効果を用いた高次構造の構築、平成 24 年度繊維学会年次大会、平成 24 年 6 月 7 日、東京

- 10) 土田 亮、疎水性基板上に発現する乾燥散逸構造、平成 24 年度繊維学会年次大会、平成 24 年 6 月 7 日、東京
- 11) 土田 亮、異方形タンゲステン酸コロイド微粒子を用いた乾燥散逸構造の構築、平成 24 年度繊維学会年次大会、平成 24 年 6 月 7 日、東京
- 12) 土田 亮、コロイド微粒子の偏析効果を用いた乾燥散逸構造発現、第 61 回高分子年次大会、平成 24 年 5 月 31 日、横浜
- 13) 土田 亮、ポリヌクレオチド水溶液の乾燥に伴う散逸的結晶化、第 61 回高分子年次大会、平成 24 年 5 月 30 日、横浜
- 14) 土田 亮、Poly(*N*-isopropylacrylamide)ハイドロゲル微粒子のコロイド結晶化、第 60 回高分子討論会、平成 23 年 9 月 30 日、岡山
- 15) 土田 亮、Poly(*N*-isopropylacrylamide)ハイドロゲル微粒子の乾燥散逸構造、第 60 回高分子討論会、平成 23 年 9 月 30 日、岡山
- 16) 土田 亮、偏析効果を用いたコロイド微粒子の高次構造構築、第 60 回高分子討論会、平成 23 年 9 月 28 日、岡山
- 17) 土田 亮、熱応答性ハイドロゲル分散液の巨大コロイド結晶化、平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会、平成 23 年 9 月 9 日、香川
- 18) 土田 亮、熱応答性ハイドロゲル分散液の乾燥散逸構造、平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会、平成 23 年 9 月 9 日、香川
- 19) 土田 亮、DNA および関連ポリヌクレオチド溶液の散逸的結晶化、平成 23 年度繊維学会年次大会、平成 23 年 6 月 9 日、東京
- 20) 土田 亮、混合系コロイド分散液の乾燥散逸構造における偏析効果、第 60 回高分子年次大会、平成 23 年 5 月 27 日、大阪
- 21) 土田 亮、DNA および関連ポリヌクレオチド水溶液の散逸的結晶化、第 60 回高分子年次大会、平成 23 年 5 月 27 日、大阪
- 22) 土田 亮、Poly(*N*-isopropylacrylamide)ハイドロゲル微粒子の超低濃度コロイド結晶化、第 60 回高分子年次大会、平成 23 年 5 月 27 日、大阪

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.gifu-u.ac.jp/busshitsu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土田 亮 (TSUCHIDA AKIRA)
岐阜大学・工学部・教授
研究者番号：60183076

(2) 研究分担者

高橋 紳矢 (TAKAHASHI SHINYA)
岐阜大学・工学部・助教
研究者番号：40377700