

平成22年5月21日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19350110

研究課題名（和文）

ハード及びソフト系コロイド組織体による量子光学効果発現

研究課題名（英文）

Quantum-Optical Effects of Hard and Soft Colloidal Organization

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）：コロイド粒子のブラウン運動及び表面特性により形成されるハード系、そしてコロイド粒子表面の電気二重層により形成されるソフト系のコロイド結晶において、ブラッグ反射による光閉じ込め効果を用いた高効率光子再吸収型電子励起エネルギー移動を実現した。また、混合粒子系最密充填型コロイド結晶において、偏析（セグレグレーション）効果を用いた高次規則構造形成を行った。これらは、レーザー発振などコロイド結晶を用いた量子光学効果実現への基礎を築くものである。

研究成果の概要（英文）：Efficient electronic excitation energy transfer (re-absorption or trivial type) has been attained by the photon trapping effect caused by Bragg reflection in hard- (formed due to the Brownian motion and the surface properties of colloidal spheres) and soft-type (formed due to the repulsive force of electrical double layers of constituent colloidal spheres) colloidal crystals. Furthermore, higher-order crystalline structure has been fabricated by segregation effects for the closest packing mixture type colloidal crystals. These basic findings fulfill the quantum-optical effects, e.g., laser radiation in colloidal crystal organizations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
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：量子光工学、結晶成長、高性能レーザー、走査プローブ顕微鏡、メゾスコピック系、コロイド結晶、蛍光性色素、Nd-YAG レーザー

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノメートルオーダーの規則構造構築について様々な試みが行われているが、コロイド結晶はコロイド微粒子が自己組織的により発現するナノ規則構造体である。このコロイド結晶には、分散媒中にて形成されるものについては、コロイド粒子のブラウン運動及び表面特性により形成されるハード系、そして、コロイド粒子表面の電気二重層の静電反発により形成されるソフト系、また、分散媒が無い場合には、粒子最密充填構造により形成される型がある。

コロイド結晶に白色光を照射すると、ブラッグ反射により虹色の彩光色を示すことからわかるように、コロイド結晶を形成するコロイド微粒子の粒子間隔は、ちょうど可視光の波長領域と一致するため、光の回折、干渉を用いて光の制御に用いることが可能である。このコロイド結晶が最近特に注目されたのは、1970年代の終わりからその可能性が理論的に示されたフォトニック結晶としての利用である。自己組織化規則構造形成のメリットを生かし、1990年代終わりから様々な結晶がフォトニックバンドギャップの発現に用いられた。

コロイド結晶を様々な量子光学素子、例えばレーザー発振素子として用いるためには、その材料としての特性を十分調査し、添加する色素等の種類、濃度等を最適化する必要がある。我々は独自の脱塩技術を用い巨大コロイド単結晶の安定した発現に成功してきたが、この技術をコロイド結晶の量子光学効果発現へと応用することを試みた。

2. 研究の目的

コロイド結晶の量子光学効果を発現するためには、光子の有効利用が必要である。例えばレーザー発振においては、電氣的励起や光励起で電子励起状態の反転分布を実現する必要がある。また、植物が行っている光合成においては、その巧みなクロモホア配置により高効率な光子捕集を実現している。

我々は、以前からの研究でコロイド結晶がブラッグ反射により光閉じ込め効果を発現することを見出し、その現象についての定量的研究を続けてきた。単に光を結晶内に閉じ込めるだけでは、その閉じ込められた光子はいずれ外部に放出されるか、熱として失活する。そこで、植物における光合成で実現され

ている高効率光捕集を人工的に実現する意味からも、高効率な電子励起エネルギー移動を実現することを計画し、本研究へと繋がった。

更に実用的な観点からは、単に一種類のコロイド微粒子から形成されるコロイド結晶よりも、多種粒子混合系から形成される高次規則構造系の方がより多くの応用に供することが出来る。我々は以前より合金構造を持つコロイド結晶の発現に成功してきたが、ここに粒子偏析（セグレゲーション）効果を組み合わせ、更に高次のナノ構造形成を実現することを計画した。

本研究の結果は主にこれら2つの成果へと繋がったので、以後、(1)コロイド結晶における高効率電子励起エネルギー移動の実現、そして、(2)偏析効果を用いた高次ナノ規則構造形成、に分けて報告する。

3. 研究の方法

(1)コロイド結晶における高効率電子励起エネルギー移動の実現

コロイド結晶においては、結晶を構成するコロイド粒子間隔がちょうど光の波長領域のため、外部から白色光を入射した場合にはブラッグ反射による彩光色を示す。これに対し、例えば蛍光性色素による結晶内部からの発光については、光子が結晶内部に閉じ込められる現象が発生する。この閉じ込められた光子は、多重反射を経ていずれ結晶外へ出るか、または結晶内部の微少吸収成分により吸収され熱となる。そこで、この結晶内部にエネルギー受容体となる第二の色素を共存させれば、これへのエネルギー移動効率が光閉じ込め効果により増大することが期待される。本研究では、このような光エネルギーの高効率移動の可能性について、実験的検証を行った。

コロイド試料としては、球形で単分散のコロイダルシリカ（CS91、 $d=110\text{ nm}$ ）、またはポリメタクリル酸メチル（GW3、 $d=98\text{ nm}$ ）粒子の水分散液等を用いた。分散液は、イオン交換樹脂により長期間十分に脱塩されたものを用いた。この分散液に、電子励起エネルギードナーとして Fluorescein (FL)、アクセプターとして Rhodamine 6G (R6G) または Rhodamine B (RB) 等を共存させた。分散液の体積分率を調整することで、コロイド結晶の Bragg ピークを FL の蛍光ピーク波

長に一致させることで、反射スペクトル測定により光の閉じ込め効率を求めた。電子励起エネルギーの移動効率は、分光蛍光光度計でそれぞれの色素の蛍光スペクトルを測定することで定量した。

(2) 偏析効果を用いた高次ナノ規則構造形成

自然界における構造形成のほとんどは、非平衡エネルギー散逸過程における自己組織化プロセスによって行われている。これらの最も単純化されたモデルとして、コロイド微粒子混合系における乾燥散逸構造形成メカニズムを検討し、高次規則構造の発現に成功した。このような高次規則構造は、コロイド組織体における量子光学効果発現において、例えば光導波路形成等への応用が可能である。

これまでに、数種類のコロイド微粒子の粒径、形状、比率等を適切に選べば、合金結晶構造を発現することが分かっている。この合金結晶は、単一微粒子から形成される結晶構造とは異なった光物性を持つが、さらに微粒子の偏析効果を用いることで、より高次の二次元、または三次元構造を構築できることを見出した。

具体的には、異なった粒径を持つ3種のコロイドシリカのそれぞれ2種、または3種混合系の乾燥散逸構造について、近接写真撮影、光学顕微鏡観察、共焦点顕微鏡観察、走査プローブ顕微鏡観察、そして反射スペクトル測定により、粒子の空間分布状況を調査した。近接写真撮影ではミリメートルからセンチメートルオーダー、光学顕微鏡及び共焦点顕微鏡（膜厚測定が可能）ではミクロンオーダー、走査プローブ顕微鏡ではナノメートルオーダーの構造解析が可能である。また、反射スペクトル測定ではやはり可視光領域のナノメートルオーダーの構造解析が可能である。

コロイド粒子としては、CS161 ($d = 183 \pm 18.6$ nm) CS300 ($d = 305 \pm 9.1$ nm) CS1000A ($d = 1.205 \mu\text{m} \pm 14$ nm) の3種を用いた。これらの2種、または3種混合系のコロイド分散液をカバーガラス、時計皿、シャーレ上で乾燥させ、発現する乾燥散逸構造における微粒子の分散状況を調査した。

4. 研究成果

(1) コロイド結晶における高効率電子励起エネルギー移動の実現

CS91 分散液に FL を共存させた系での蛍光スペクトル測定より、コロイド結晶がそのブラッグ波長で FL の蛍光の 71 % を結晶内に閉じ込めたと言う結果が得られた。Fig. 1 は、CS91 分散液に FL と R6G を共存させた系において、(a) は反射スペクトル、(b) は蛍光スペクトルの結果を示す。実線は NaCl 無添

加でコロイド結晶発現下、破線は NaCl を 8.0×10^{-5} M 添加して結晶を融解させたときのスペクトルである。(a) の反射スペクトルにおいて、結晶が存在するときには Bragg ピークが見えているが、結晶の融解とともにピークは消失した。なお、長波長側で強度が上がっているのは、除去しきれなかったブラッグ反射以外の入射光によるものである。(b) の蛍光スペクトルにおいて、R6G の蛍光強度が結晶存在時には結晶融解時と比べ 2.26 倍になっている。これは、結晶内部に閉じ込められた FL の蛍光が効率よく R6G に移動したためと考えられる。R6G にかえて RB を使った場合には、最大 1.41 倍の増大が得られた。R6G に比べ増大率が小さかったのは、FL の蛍光と RB の吸収の重なりが R6G とのそれに比べ小さかったためと考えられる。

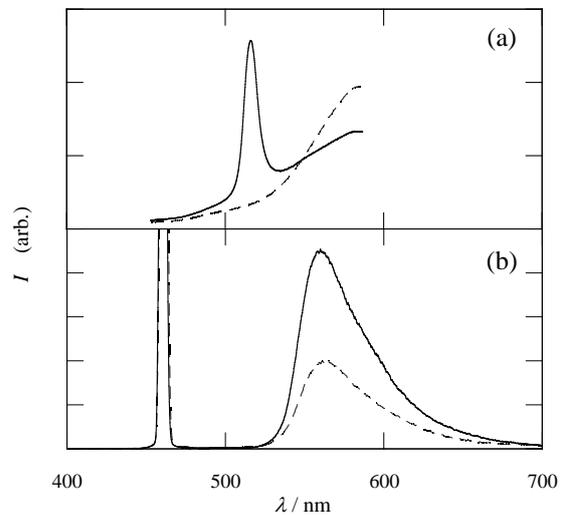


Fig. 1 (a) Reflection and (b) fluorescence spectra of CS91 + FL + R6G suspension. $\phi = 0.074$, $[\text{FL}] = 2.0 \times 10^{-6}$ M, $[\text{R6G}] = 1.0 \times 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 460$ nm. Solid line: $[\text{NaCl}] = 0$ M, broken line: 8.0×10^{-5} M.

(2) 偏析効果を用いた高次ナノ規則構造形成

CS161、CS300、CS1000A の内2種のコロイドシリカを混合した分散液の乾燥散逸構造については、いずれも内側と外側2本のリング状パターンが発現した。この2本のリングは肉眼でも色が異なり、反射スペクトル測定によっても、内側のリングが大粒径の微粒子、外側のリングが小粒径の微粒子からのブラッグ波長に対応する反射ピークが観察された。

走査プローブ顕微鏡によりコロイド微粒子を直接観察した結果でも、内側リングはほぼ大粒子、外側リングはほぼ小粒子より構成されている事が裏付けられた。Fig. 2 は、CS300 (小粒子) と CS1000A (大粒子) を a ~ g それぞれの組成で混合した時に発現する乾燥散逸構造におけるリング状パターンの、走査プローブ顕微鏡観察結果である。若干異

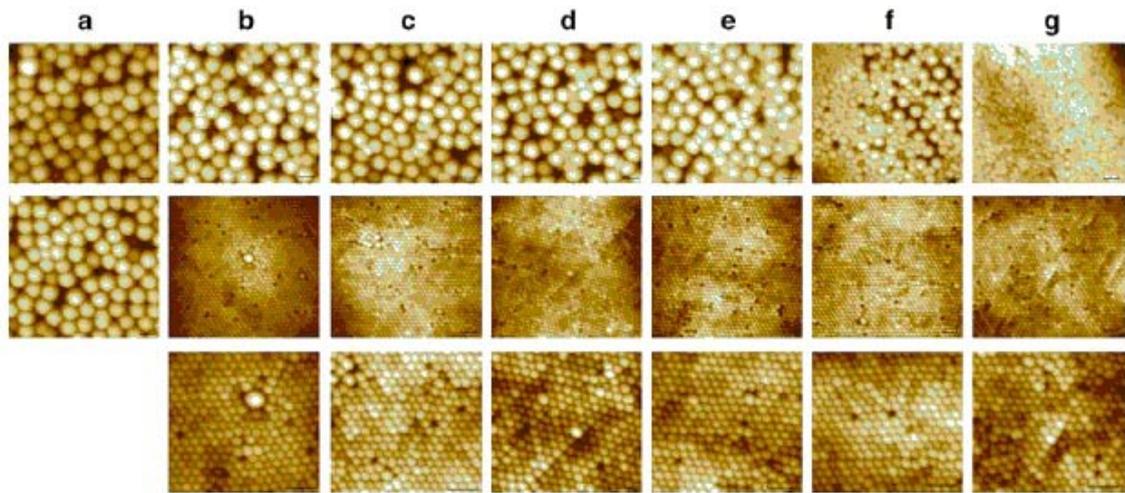


Fig. 2 AFM observation of the dried films of mixed spheres CS1000A (1) + CS300 (2) on a cover glass at 24 °C. **a:** $\phi_1 = 0.0137$, $\phi_2 = 0$; **b:** $\phi_1 = 0.0110$, $\phi_2 = 0.00275$; **c:** $\phi_1 = 0.0089$, $\phi_2 = 0.00480$; **d:** $\phi_1 = 0.0069$, $\phi_2 = 0.0069$; **e:** $\phi_1 = 0.00482$, $\phi_2 = 0.0089$; **f:** $\phi_1 = 0.00275$, $\phi_2 = 0.0110$; **g:** $\phi_1 = 0$, $\phi_2 = 0.0137$. Top frames air-film interface area of the inner broad ring, scan area = $10 \times 10 \mu\text{m}$; middle frames outer edge broad ring, scan area = $10 \times 10 \mu\text{m}$; bottom frames outer edge broad ring, scan area = $5 \times 5 \mu\text{m}$.

種粒子の存在が確認されるが、ほぼ完全な粒子分離が達成されている事がわかる。

これはすなわち、コロイド分散液乾燥過程において液対流による偏析効果が発動し、自己組織化的に大粒子と小粒子を分離した高次構造を発現したものである。

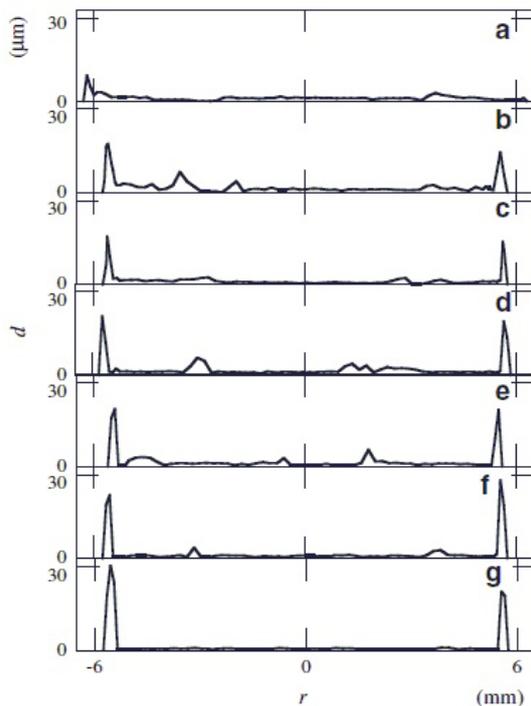


Fig. 3 Thickness profiles of the dried films of mixed spheres CS1000A (1) + CS161 (3) on a cover glass at 24 °C. **a:** $\phi_1 = 0.0137$, $\phi_3 = 0$; **b:** $\phi_1 = 0.0110$, $\phi_3 = 0.0027$; **c:** $\phi_1 = 0.0089$, $\phi_3 = 0.0048$; **d:** $\phi_1 = 0.0069$, $\phi_3 = 0.0069$; **e:** $\phi_1 = 0.0048$, $\phi_3 = 0.0089$; **f:** $\phi_1 = 0.0027$, $\phi_3 = 0.0110$; **g:** $\phi_1 = 0$, $\phi_3 = 0.0137$.

Fig. 3 に、カバーガラス上に発現した乾燥散逸構造パターンの断面構造を示す。測定は

共焦点顕微鏡により行った。これは、CS161 (小粒子) と CS1000A (大粒子) を、やはり a~g それぞれの組成で混合した時に発現したパターンについての結果である。外側リングの小粒子分布と内側リングの大粒子分布が良く見てとれる。

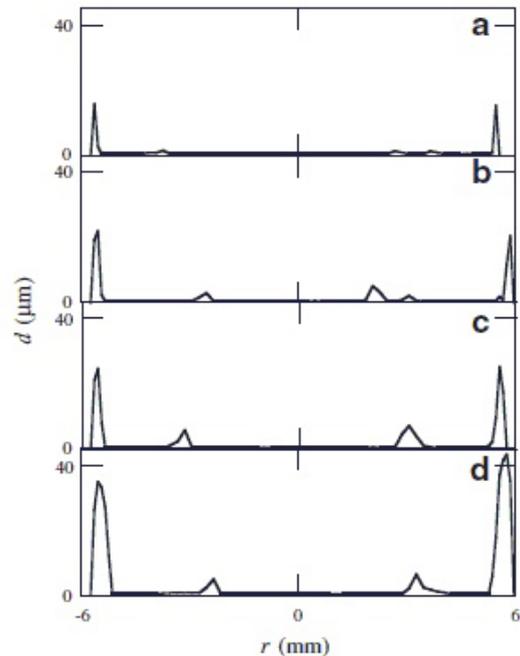


Fig. 4 The thickness profiles of the dried film (d) of the ternary sphere mixtures CS1000A (1) + CS300 (2) + CS161 (3) as a function of the distance from the pattern center (r) at 25 °C. $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 =$ **a:** 0.00229, **b:** 0.0046, **c:** 0.0069, **d:** 0.0128.

Fig. 4 に、CS161 (小粒子)、CS300 (中粒子)、CS1000A (大粒子) の3成分混合系について発現した乾燥散逸構造パターンの断

面構造を示す。a、bの場合には三重のリングが発現し、外側からそれぞれが粒径の小さい順にCS161、CS300、CS1000A粒子から構成されていた。

(3)得られた成果の国内外におけるインパクト、今後の展望等

電子励起エネルギー移動の効率化については、自然界では植物の光合成中心で既に行われている。しかし、ナノ組織体のブラッグ反射による光閉じ込め効果を用いて高効率な電子励起エネルギー移動を人工的に実現したのは、我々が世界で最初である。本研究の成果として得られた基礎的指針を更に実用的観点から発展させることで、多種の量子光学素子を実現することが出来る。

ナノ微粒子の規則配列等については、我々の研究も含め、様々な試みがなされている。しかし本研究では、単一微粒子の規則配列を更に微粒子混合系の高次組織構造を実現出来た。このような構造は、量子光学素子として、例えば光の方向性誘導、スイッチング、ネットワーク分割等、多くの応用に供することが出来る。今後更に偏析現象を顕著化するようにパラメータの最適化を行えば、より完全な高次構造を実現することも可能であると考える。

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 25 件)

1. Akira Tsuchida, Yuji Ohi, Shinya Takahashi, Hiroshi Kimura and Tsuneo Okubo, Photon Trapping and the Enhancement of Electronic Excitation Energy Transfer Efficiency Caused by Colloidal Crystals, *Macromol. Symposia*, 査読有, **288**, 87-94, 2010.
2. Tsuneo Okubo, Akira Hagiwara, Hiromi Kitano, Junichi Okamoto, Shinya Takahashi and Akira Tsuchida, Dissipative Crystallization of Water-Soluble Polymers, *Proceedings of the 10th Asian Textile Conference*, 査読有, **G1-O-24**, 1-8, 2009.
3. Hiroshi Kimura, Shinya Takahashi and Akira Tsuchida, Viscosity Change of Aqueous Hectorite Suspension on Applying an Electric Field, *Proceedings of the 10th Asian Textile Conference*, 査読有, **G5-P-26**, 1-2, 2009.
4. Tsuneo Okubo, Junichi Okamoto and Akira Tsuchida, Conventional, Sedimentation, and Drying Dissipative Patterns of Colloidal Crystals of Poly(methyl methacrylate) Spheres on a Cover Glass, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 1123-1133, 2008.
5. Tsuneo Okubo, Junichi Okamoto and Akira Tsuchida, Sedimentation and Drying

Dissipative Patterns of Ternary Mixtures of Colloidal Silica Spheres Having Different Sizes, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 941-949, 2008.

6. Tsuneo Okubo, Keisuke Kimura and Akira Tsuchida, Drying Dissipative Patterns of Colloidal Crystals of Silica Spheres on a Cover Glass at the Regulated Temperature and Humidity, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 621-629, 2008.
 7. Tsuneo Okubo, Junichi Okamoto and Akira Tsuchida, Sedimentation and Drying Dissipative Patterns of Binary Suspensions of Colloidal Silica Spheres Having Different Sizes, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **286**, 385-394, 2008.
 8. 土田 亮, 木村 浩, 大久保恒夫, コロイド結晶の電気光学効果, *高分子論文集*, 査読有, **64**, 135-146, 2007.
 9. Tsuneo Okubo, Naoyuki Nakagawa and Akira Tsuchida, Drying Dissipative Patterns of Colloidal Crystals of Silica Spheres in Organic Solvents, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **285**, 1247-1255, 2007.
 10. Tsuneo Okubo, Miyuki Nozawa and Akira Tsuchida, Kinetic Aspects in the Drying Dissipative Crack Patterns of Colloidal Crystals, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, **285**, 827-832, 2007.
 11. Hiroshi Kimura, Yasushi Nakayama, Akira Tsuchida and Tsuneo Okubo, Rheological Properties of Deionized Chinese Ink, *Colloids Surf., B: Biointerfaces*, 査読有, **56**, 236-240, 2007.
 12. Junichi Okamoto, Hiroshi Kimura, Akira Tsuchida, Tsuneo Okubo and Koichi Ito, Colloidal Crystals of Core-Shell Type Spheres with Poly(styrene) Core and Poly(ethylene oxide) Shell, *Colloids Surf., B: Biointerfaces*, 査読有, **56**, 231-235, 2007.
- [学会発表] (計 80 件)
1. 木村 浩, Novel Electrorheological Fluid Using Aqueous Hectorite Suspension, The 1st FAPS Polymer Congress (FAPS), 2009年10月23日, 名古屋.
 2. 土田 亮, 単分散コロイド分散系での乾燥散逸構造発現の直接観察, 第58回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本.
 3. 木村 浩, 低電界強度で作動するエレクトロオロジー流体-ヘクトライト粒子水分散液, 第58回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本.
 4. 土田 亮, Photon Trapping and the Enhancement of Electronic Excitation Energy Transfer Efficiency Caused by Colloidal Crystals, The 10th Asia Textile Conference

(ATC-10), 2009年9月9日, 上田.

5. 木村 浩, Viscosity Change of Aqueous Hectorite Suspension on Applying an Electric Field, The 10th Asia Textile Conference (ATC-10), 2009年9月9日, 上田.
6. 土田 亮, Photon Trapping and the Enhancement of Electronic Excitation Energy Transfer Efficiency Caused by Colloidal Crystals, The 2nd International Symposium on Advanced Particles (ISAP-2009), 2009年4月29日, 横浜.
7. 木村 浩, Electrorheological Effect in Aqueous Hectorite Suspension, The 2nd International Symposium on Advanced Particles (ISAP-2009), 2009年4月28日, 横浜.
8. 土田 亮, コロイド結晶系における光閉じ込め効果と電子エネルギー移動, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008年11月14日, 神戸.
9. 木村 浩, 低電界強度でエレクトロレオロジー (ER) 効果を発現するコロイド水分散液, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008年11月14日, 神戸.
10. 土田 亮, コロイド結晶における電子励起エネルギー移動, 第17回繊維連合研究発表会, 2008年8月29日, 奈良.
11. 木村 浩, 流動場におけるコロイド結晶の結晶格子面の配向現象, 第17回繊維連合研究発表会, 2008年8月29日, 奈良.
12. 土田 亮, コロイド結晶による電子エネルギー移動効率の増大効果, 第57回高分子年次大会, 2008年8月29日, 横浜.
13. 木村 浩, コロイド結晶への静的・動的せん断変形に伴う結晶格子面の配向, 第57回高分子年次大会, 2008年8月29日, 横浜.
14. 土田 亮, 反射スペクトル及び走査プローブ顕微鏡によるコロイド分散液の乾燥散逸構造解析, 平成19年度繊維学会秋季研究発表会, 2007年10月26日, 京都.
15. 木村 浩, 脱塩系コロイド水分散液における電気粘性効果の粒子濃度依存性, 平成19年度繊維学会年次大会, 2007年6月21日, 横浜.

[その他]

ホームページ等

<http://apchem.gifu-u.ac.jp/~polymer1/>

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

木村 浩 (KIMURA HIROSHI)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号 : 40313910

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :