

平成22年 5月22日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 ~2009

課題番号：20760451

研究課題名 (和文) 表面プラズモンを利用した電場不均一媒質の作製と光拡散現象の制御

研究課題名 (英文) Preparation of the medium with a random electromagnetic field by use of surface plasmon resonance for the control of light diffusion

研究代表者

村井 俊介 (MURAI SHUNSUKE)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20378805

研究成果の概要 (和文)：

金属微粒子が分散した系内において、金属微粒子の表面プラズモン励起に伴う局所的な電場の増大・散乱断面積の増加が光の拡散・多重散乱現象に与える影響を調べた。特に異方性の高い構造をもつ金属微粒子を分散させることで、入射光の波長・入射角度によって系内の電場強度分布がまったく異なる系を作製した。系内にレーザー色素および光化学反応性イオンを導入して、特異な電場強度分布を生かした光機能性の発現に成功した。また、金属微粒子がマトリックスの複屈折率を増大することを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

We have fabricated systems dispersed with metal nanoparticles, and examined the effects of increased scattering cross section and local electric field due to the surface plasmon resonance to the light diffusion and multiple scattering. Especially, the metal nanoparticle with a high anisotropic structure was prepared to examine the shape effects to the light diffusion. Optical functionalities based on multiple scattering of light have been elucidated. Examples include metal-nanoparticle-based random laser and optical hole burning. Moreover, the metal microparticle was found to enhance the birefringence of the matrix.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2400000	720000	3120000
2009年度	900000	270000	1170000
年度			
年度			
年度			
総計	3300000	990000	4290000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性ガラス、表面プラズモン、ランダム媒質

1. 研究開始当初の背景

光の波長程度の大きさの誘電体がランダムに分散した系に入射した光は多重散乱を受け、互いに干渉する。その結果、コヒーレント後方散乱、光のアンダーソン局在などの

興味深い現象が観察される。近年、多重散乱現象を利用した特異な機能発現に向けた研究が数多く展開されている。例えば、多重散乱体と発光材料を組み合わせることにより、共振器なしでもスペクトル幅の狭くなるレー

ザー発振に類似した現象が起こる。これはランダムレーザーと呼ばれ、理論および実験の両面から研究されている。また光反応性分子を系に導入することにより、入射光が作る三次元干渉パターンを記録する光記録効果も知られている。これらの物理現象は系内における光の拡散・多重散乱現象を基礎としており、拡散経路内で光の増幅が起こるときにランダムレーザー現象が、光化学反応が起こるときに光記録効果が得られる。

一方、金属の表面に局在した電子の集団的振動である表面プラズモンは、光と相互作用することで表面近傍の電場強度の増大を引き起こす。この効果が発光や非線形光学効果などの光物理現象の増幅をもたらすことが報告されている。また、金属のプラズマ振動数近傍においては金属微粒子の散乱効率が飛躍的に増大することも知られている。たとえば、誘電体と比べ、銀微粒子の可視光に対する散乱断面積は1~2桁程度高い。

研究代表者はこれまで、液相法により多孔質ガラスを作製し、ガラスとマクロ孔の屈折率差に起因する多重散乱を利用することにより、可視光のガラス内部への局在化およびこれを用いたレーザー発振・光メモリー効果など光機能性の発現を試みてきた(研究略歴参照)。また2005年から2年間交付された若手研究(B)において、板状ガラスの両面に電極を取り付け加熱しながら電圧を印加する手法(熱ポーリング)により、ガラス中に金属微粒子を析出することに成功した。また、2006年からは表面プラズモンと発光中心とのエネルギーのやり取りを利用することで、発光特性を制御する研究を行っている。2年間に渡って金属微粒子の性質を研究する中で、金属微粒子を散乱体として系内に導入することで、電場強度が局所的に増強され空間的に不均一であり、かつ散乱強度の高い特異な系が作製可能になるという着想を得、本研究課題にとりかかった。

2. 研究の目的

本研究においては金属微粒子として可視短波長領域にプラズマ振動数がある銀微粒子を用い、**金属微粒子分散型散乱媒質**を作製する。媒質内にレーザー色素あるいは光化学反応分子を導入しランダムレーザー発振、光記録効果の測定をおこない、系内での光の振る舞いについて考察する(図1)。

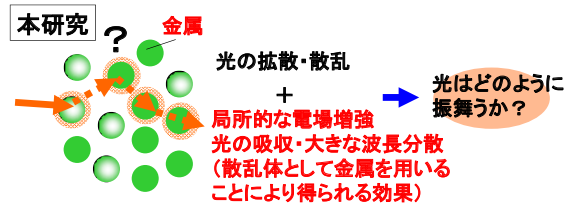
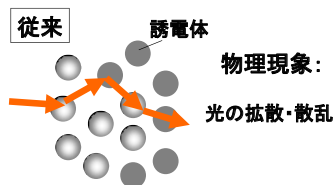


図1. 本研究の狙いおよび従来の研究との違い

3. 研究の方法

研究の手順は大きく分けて(1)試料作製、(2)光機能性測定実験(①光記録効果実験および②ランダムレーザー実験)の2段階からなる。

(1)試料作製: 散乱中心としてAg粒子を選択する。これはAgが可視域で高い散乱断面積を持つこと、およびナノ微粒子の作製に関して多くの報告があり、異方性のある構造の作製ができることによる。Ag微粒子は光機能物質の種類によって最適な方法により作製する。すなわち、光反応性イオンとしてSm²⁺を使用する際は、作製手順に還元性ガス中の加熱によってSm³⁺をSm²⁺へ還元する過程を含むため、その際に同時にAg⁺をAgへと還元する。一方、色素を導入する系では熱処理により色素が分解してしまうため、還元剤を用いた化学的手法により粒子を作製する。

光記録効果は媒質に入射する光が媒質内に形成する多重散乱パターンを光化学反応によって記録する。本実験では蛍光測定によってパターンを読み出すことを想定しているため、光化学反応前後で発光波長が変化する物質が必要となる。本研究では、この条件を満たす物質としてSm²⁺あるいはフォトクロミック色素2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)indole, (SP1)を選択する。Sm²⁺は可視光照射によりSm³⁺へと光イオン化する。2価と3価で発光波長が異なるため、2価の発光強度を通じて多重散乱パターンの読み出しが可能である。スピロピラン系化合物SP1は無色であるが、UV光照射により開環反応をおこし赤色に着色する。着色した状態で吸収バンド内の波長の光を照射すると無色な最初の状態(閉環構造)に戻る。閉環・開環状態で発光波長が変わるので、光記録効果へ応用できる。

ランダムレーザー現象は、多重散乱により媒質中に閉じ込められた光が増幅されてレーザー発振に至る現象である。したがって系内に効率の高い発光物質を導入する必要がある。本研究ではこの条件を満たす物質としてrhodamine6G色素(R6G)を使用する。

R6Gは可視域で非常に効率よく発光する。ただし、異方性のあるAg微粒子を扱う場合、その形状により散乱断面積が最大となる波長がシフトするため、適宜色素を選択して実験を行う。

(2) 光機能性測定

①光記録効果測定 多重パターン書き込みには波長可変の色素レーザーを使用する。試料を乗せた回転ステージを利用し、さまざまな波長・入射角度で試料にパターンを書き込む。その後のパターン読み出しには書き込みに使ったレーザーをNDフィルターで1/100程度に弱めて使用する。読み出し光の波長・入射角度を変化させながら光反応物質の蛍光を検出すると、読み出し光のパターンが書き込み光のパターンと一致するとき蛍光が減少し、ホールとして認識される。従来の系では、試料の発光を反射配置においたレンズで集光して直接光電子増倍管に入れていたが、本研究では発光を光ファイバーを通して光電子増倍管に入れる系を構築した。

②ランダムレーザー発振実験 試料に導入された色素に応じて励起源にピコ秒パルスNd:YAGレーザーの2倍波あるいは3倍波を使用し、試料からの発光を分光器、CCDの組み合わせで検出した。

4. 研究成果

(1) 光記録効果測定

光記録効果に関して、1の実験で用いた銀微粒子を用い、光化学反応分子としてスピロピランをドーブした高分子フィルムに担持した。光記録効果測定をおこなったところ、チタニアを使用した場合の100分の1の数密度で同等の散乱強度を示すことがわかり、光記録媒質としての銀微粒子の優位性が明らかとなった(図2)。

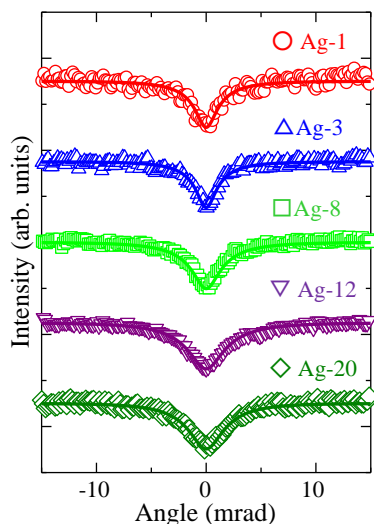


図 2. 銀微粒子を散乱体とした系の光記録効果測定結果。0 mrad における信号のディップが情報記録がなされていることを示す。

(2) ランダムレーザー発振実験

作製した銀微粒子をR6Gをドーブした高分子フィルムに担持し、532nmのパルスレーザー光で励起することでランダムレーザー発振を確認した。レーザー発振は散乱媒質として酸化チタニアの中で最も散乱強度が高いチタニア微粒子を担持させた場合に比べ低閾値で起こり、ランダムレーザー媒質としての銀微粒子の優位性が明らかとなった(図3)。

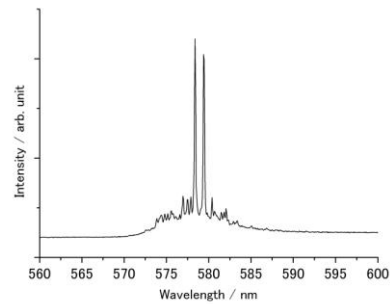


図 3. 銀微粒子を分散させた系におけるランダムレーザー現象。発光スペクトルの鋭い線がレーザー発振を示している。

(3) 金属微粒子を複屈折を有するマトリクスに導入すると、局在表面プラズモン共鳴周波数付近で波長選択的に複屈折率の増幅が見られた。マトリクスのわずかな複屈折が局在表面プラズモン共鳴を通じて増強される機構を明らかにした(図4)。

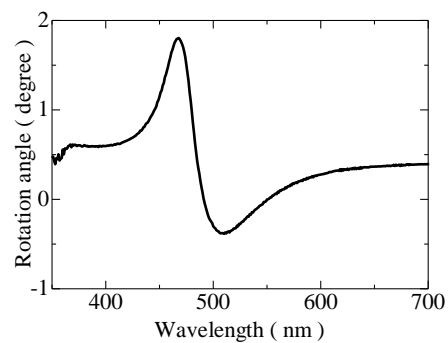


図 4. 銀微粒子を分散させたガラスにおける複屈折に由来する旋光現象。表面プラズモンの共鳴波長付近で特徴的な信号が現れる。

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 5 件)

① S. Murai, K. Fujita, X. Meng, and K. Tanaka, "Random Dispersion of Metal Nanoparticles Can form a Laser Cavity"

Chem Lett 39 (2010) 532-537 (査読有)

② S. Murai, R. Hattori, K. Fujita, and K. Tanaka, "Optical Birefringence in Tellurite Glass Containing Silver Nanoparticles Precipitated through Thermal Process"

Appl. Phys. Express 2 (2009) 102001-1-3 (査読有)

③ X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Random Lasing Actions Induced by Silver Nanoprisms"

J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 56, 645-650 (2009) (査読有)

④ S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka

"Temperature tunable light diffusion in a macroporous, random medium infiltrated with liquid crystal"

Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, 49 (2008), 301-304 (査読有)

⑤ S. Murai, K. Fujita, T. Hirao, K. Nakanishi, K. Hirao, K. Tanaka

"Scattering-based hole burning through volume speckles in a random medium with tunable diffusion constant"

Applied Physics Letters, 93 (2008) 151912-1-3 (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

① 服部良祐、村井俊介、藤田晃司、田中勝久 "局在表面プラズモンによる複屈折性の増幅効果"

日本セラミックス協会 2010 年会 (2010 年 3 月 22 日) 東京農工大学 小金井キャンパス

② 真野匡史、藤田晃司、村井俊介、Meng Xiangeng、田中勝久

"多孔質散乱体と発光材料の組み合わせによるランダムレーザー発振"

粉体粉末冶金協会平成 21 年度秋季大会 (2009 年 10 月 28 日) 名古屋国際会議場

③ X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Observation of Coherent lasers in metal nanoparticle-dye-polymer composites"

Fourth International Conference on Surface Plasmon Photonics (2009 年 6 月 24 日) アムステルダム(オランダ)

④ 村井俊介

"有機色素を浸透させた多孔質媒体におけるランダムレーザー現象"

第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年

4 月 2 日) 筑波大学

⑤ 藤本 裕・村井俊介・藤田晃司・田中勝久 "銀ナノ粒子を分散させた光散乱媒質における空間選択的な光化学反応"

第 47 回セラミックス基礎科学討論会 (2009 年 1 月 8 日) グランキューブ大阪 (大阪国際会議場)

⑥ X. Meng, K. Fujita, Y. Zong, S. Murai, and K. Tanaka

"In situ synthesized polymer films embedded with superfine silver nanoparticles towards applications in random lasers with coherent feedback"

Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (2008/7/21), Edmonton, Alberta (Canada)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp/contents/publication.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村井 俊介 (MURAI SHUNSUKE)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号 : 20378805

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：