

氏名（本籍）	柴田規善（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 282 号
学位授与日付	平成 18 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Electro-Optic and Photophysical Processes of Colloidal Crystals (コロイド結晶における電気光学効果および光物理過程に関する研究)
学位論文審査委員	(主査) 教授 土田 亮 (副査) 教授 紘村知之 教授 守屋慶一 助教授 武野明義

## 論文内容の要旨

単分散コロイド粒子を十分に脱塩することにより発現するコロイド結晶は、その粒子間隔がちょうど光の波長領域と一致するため、光学素子としての応用が可能である。コロイド結晶は負に帯電した粒子が互いに弱い静電的斥力相互作用により形成されているため、例えば電場を印加すると協奏的な運動応答性が現れる。可視光領域の粒子間隔をもつ結晶が示す運動モードは、入射光の持つ情報（波長、振幅、位相、波形など）を種々に変調する電気光学効果を誘起する。すなわちコロイド結晶を用いることで入射光情報を変換・伝達可能なことが本論文により示されている。また、光の波長オーダーで周期的に屈折率が変化するフォトニック結晶としてのコロイド結晶は最近その応用が注目されているが、本論文ではコロイド結晶の光特性について、電気光学効果及び光エネルギーの効率利用の見地から研究が行われている。

第1章では、コロイド結晶の光学特性に関する基礎的な概説と、本論文の構成について述べられている。

第2章では、従来用いられてきた白色光源の代わりにHe-Neレーザ光を用いたときのコロイド結晶の電気光学効果について述べられており、印加電場波形と光応答波形の関係について定量的な評価がなされている。コロイド結晶のブラッグピーク波長をレーザ波長と一致させ、正弦波電場を印加することで電気光学効果を発現させる。ここに電場と同じ方向から光を入射し、反射光と透過光の強度変化を観測したところ、応答波形の振幅強度が従来の白色光に比べ約100倍となり、レーザ光を光源として用いることにより結晶の電場変形に対する測定感度が大きく向上することが判明した。また粒子濃度を変化させ、結晶のブラッグピークをレーザ波長から10 nm程度シフトさせると応答波形が二次高調波主体から基本波主体に変化することが示され、さらにブラッグピークのシフト方向が短波長側か長波長側かで位相が180°異なる応答波形を得ることができた。このように光源としてレーザ光を用いることで応答波形の制御が容易となり、希望する高調波成分や位相差を得る

ことが可能となった。これらより、結晶のブラッグピーク波長と光源波長との位置関係は、電場応答を決めるために非常に重要であることが明らかとされた。

第3章では、表面を無水マレイン酸-スチレン共重合体で修飾されたシリカ粒子が発現するコロイド結晶と、その結晶中に低分子ゲル化剤を加えることで得たゲル固定化結晶の電気光学効果を、反射スペクトル及び反射光強度測定により比較検討している。コロイド結晶の固定化は実用的な電気光学素子の構築のために重要である。電場による結晶格子の変化量はゲル化により減少したが、ゲル固定化結晶の応答波形の印加周波数依存性、電場強度依存性、及び位相の遅れなどについては、ゲル化していない結晶やこれまでの無修飾シリカ粒子による結晶と同様の特徴を示し、電気光学素子として応用が可能であることが示された。

第4章では、コロイド結晶内部に蛍光物質を共存させ、結晶内部から光を発生させると蛍光スペクトル上に谷が現れるコロイド結晶の光閉じ込め効果について、結晶層の厚さや結晶の配向に注目し定量的な実験が行われている。コロイド結晶に蛍光性色素をドープし、結晶のブラッグピークを色素の蛍光バンドと一致させると現れる谷の深さを光閉じ込め効率とした。この効率について、蛍光が透過する結晶層の数に比例して増加する、観測角度には依存せずほぼ一定である、セルの曲率の増加とともに減少する、塩の添加により単結晶サイズを増加させると増加する、という傾向が示された。結晶層の厚さや、セル壁面において不均一核より発現した結晶の割合が光閉じ込め効率に大きく寄与することが判明した。

第5章では、前章で示された光閉じ込め効果を用いた光エネルギーの有効利用の試みが行われている。単分散コロイダルシリカ粒子が発現するコロイド結晶にエネルギー移動可能な二種類の蛍光色素、ローダミン 110 (エネルギードナー) とローダミン B (エネルギーアクセプター) を共存させ、アクセプター側の蛍光強度の変化からエネルギー移動効率の変化が見積もられた。この結果、結晶のブラッグピークをドナー側の蛍光バンドと一致させるとアクセプター側の蛍光強度が結晶融解時と比べ約 20%増加し、コロイド結晶の光閉じ込め効果によりエネルギー移動効率が増加することが判明した。更に粒子濃度を変化させ比較したところ、高粒子濃度側でアクセプター側の蛍光強度が増加していたことから、光の多重散乱もエネルギー移動効率の増加に寄与していることが示された。植物の行う光合成では効率の良いエネルギー移動系が構築されているが、コロイド結晶を用いることによりその複雑な機構の一部が人工的に実現できることが証明された。

補遺では、第4章や第5章で用いた色素のコロイダルシリカ粒子への吸着の基礎的研究として、種々の色素の吸着挙動について調べられている。

## 論文審査結果の要旨

単分散コロイド粒子を十分に脱塩することにより発現するコロイド結晶は、その粒子間隔がちょうど光の波長領域と一致するため、例えば電場で光を変調する電気光学素子としての応用が可能である。また、光の波長オーダーで周期的に屈折率が変化するフォトニック結晶としてのコロイド結晶は、最近その応用が注目されている。

本論文ではコロイド結晶の光特性について、電気光学効果及び光エネルギーの効率利用の見地から研究を行っている。最初に、従来用いられてきた白色光源の代わりに He-Ne レーザ光を用いた時のコロイド結晶の電気光学効果について調べ、印加電場波形と光応答波形の関係について検討を加えている。コロイド結晶のブラッグピーク波長をレーザ波長と一致させると測定感度が従来の白色光に比べ約 100 倍向上し、レーザ波長と結晶のブラッグピーク波長とを適当に配置することにより二次高調波の発現が制御できることが明らかとなった。これは、コロイド結晶を波形変換素子等として利用する上で重要な知見である。

次に、表面を無水マレイン酸-スチレン共重合体で修飾されたシリカ粒子が発現する結晶と、その結晶分散液中に低分子ゲル化剤を加えることで得たゲル固定化結晶の電気光学効果を、反射スペクトル及び反射光強度測定により比較検討している。電場による結晶格子の変化量はゲル化により減少するが、ゲル固定化結晶の応答波形の印加周波数依存性、電場強度依存性、及び位相の遅れなどについては、ゲル化していない結晶またはこれまでの無修飾シリカ粒子による結晶と同様の特徴を示し、電気光学素子として応用が可能であることが示された。

本論文では更に、コロイド結晶内部に蛍光物質を共存させ、結晶内部から光を発生させることで蛍光スペクトル上に谷が現れるコロイド結晶の光閉じ込め効果について調査している。蛍光スペクトル上の谷の深さを光閉じ込め効率とし、結晶層の厚さや結晶の配向に注目した定量的な実験を行った結果、この効率は蛍光が透過する結晶層の数に比例して増加する、観測角度には依存せずほぼ一定である、セルの曲率の増加とともに減少する、塩の添加により単結晶サイズを増加させると増加する、という傾向を示した。これらより、結晶層の厚さやセル壁面において不均一核より発現した結晶の割合が光閉じ込め効率に大きく寄与することが明らかとされた。

また、この光閉じ込め効果を色素間における電子励起エネルギー移動効率の向上に応用する試みが行われた。コロイド結晶にエネルギー移動可能な二種類の蛍光色素を共存させ、エネルギーアクセプター側の蛍光強度の変化からエネルギー移動効率の変化が見積もられた。この結果、結晶のブラッグピークをエネルギードナー側の蛍光バンドと一致させるとアクセプター側の蛍光強度が結晶融解時と比べ約 20%増加し、コロイド結晶の光閉じ込め効果によりエネルギー移動効率が増加することが判明した。植物の行う光合成では効率の良いエネルギー移動系が構築されているが、コロイド結晶を用いることによりその複雑な機構の一部が人工的に実現できることが証明された。

以上より、本論文ではコロイド結晶の電気光学効果と光閉じ込め効果について、独創的かつ系統的な研究が行われており、これらはコロイド結晶を光学素子として応用する上で重要であり、博士論文としてふさわしい内容であることを確認した。

## 最終試験結果の要旨

平成18年2月1日午後2時より約1時間に渡って最終試験を実施した。

論文内容が約40分で講演され、この後約20分程度の質問を受けた。質問としては、1) 二次高調波発生 of 要因について、2) 二次高調波の利用について、3) コロイド結晶に塩を添加したときのブラッグピークの挙動について、4) ゲル化のメカニズムについて、5) ポリマー修飾粒子のポリマー部の様子について、6) 論文内容における最大の発見と今後の展望について等であった。2) については回答にやや曖昧な点があったものの、他に関してはほぼ明快に答えることが出来た。

以上のことから、最終試験には合格と判定された。