

微小透明真球粒子配列体と光機能

Close packed spherical submicron particles and optical functions

プロジェクト代表者：曾越宣仁（理工学研究科基礎化学コース・助手）

Norihito Sogoshi (Graduate School of Science & Engineering, Research Associate)

1 緒言

透明で微小な（ < 1 マイクロメートル）真球粒子は、さまざまな光学機能を持ちうる点で非常に注目を集めている。代表的な研究としては、球の内側表面に沿って光が全反射を繰り返して共鳴モードが生じるが、これはウィスパーリングギャラリーモード(囁きの回廊)と呼ばれ、このモードを利用したレーザー発振や、さらにはビーズを連ねた光導波路などが盛んに研究されている。また、真球粒子を3次元に最密充填した配列体は、空間的に規則正しく屈折率が疎密を繰り返す事により、興味深い光学物性が現れる。すなわちビーズ配列体の中のある方向、ある周波数の光の伝搬が禁止されたり、光の速度が極めて遅くなったりする。これを半導体結晶中の電子があるエネルギー帯で存在できない禁制帯になぞらえて、フォトニック結晶、光禁制帯と呼んだりもする。

代表者はこのような興味深い光物性をもつ透明微粒子に注目し、研究を開始した。大きな目的としては、光の伝搬、偏光面を強力に変調するために透明微粒子を用いた新しい方途を開発することである。もし化学的プロセスで簡単に作製できる透明微粒子でこれらが可能になれば、光通信において、従来高価な材料を使わざるを得なかった光アイソレーター、可視光通信などにおいて大きなインパクトを持つと展望している。また光の速度を極めて遅くする事ができれば、単一フォトン进行操作する光情報処理において多いに役立つと思われる。

以上のような研究背景から代表者は次の各項目について研究を行った。

(1) 磁性をおびた微粒子からなる溶液コロイド結晶は、外場によりその周期を変調する事ができる。これにより磁場をかけて構造色に変化するコロイド結晶を実現した。これは磁場により透過波長を調節できるスイッチング素子につながる。この研究を発展・深化させ、より顕著に磁場応答する微粒子系の開発、また光変調の機構の解明をすすめているところである。また、この研究の過程で、微粒子の配列形成ダイナミクスは思ったより不思議な現象が隠されている事が分かった。微小な微粒子は、水中をブラウン運動している。しかし、粒子同士が静電反発力で相互作用しているコロイド結晶では、多数の粒子が集団的に運動することも考えられる。ただし溶媒の粘性によりこのような運動はきわめて短い時間しか持続せず、少数の粒子しか関与しないはずである。したがって、多数の粒子の集団運動はほとんど観測にかからないと考えていたが、実際には粒子が配列を組むと同時に、きわめて特徴的な運動が観測された。この現象を粒子間の距離、反発力の大きさを制御しつつ研究を行った。

(2) 光の速度を制御して巨大磁気光学効果、巨大非線形光学効果を示す光学素子を実現する。先に述べたフォトニック結晶を用いると「極めて遅い光」を発生できる。この光は媒質と強く相互作用して、各種光学過程を強める。代表者はこの点に注目し、特に強い磁気光学効果を持つ磁性フォトニック結晶を実現することを企画した。具体的には微小な磁性コアを持つ透明微粒子からなる磁性コロイド結晶をガラス基板上に形成する。規則正しく微粒子を配列させると、粒子からのランダムな散乱は押さえられ、特定の波長、散乱角のブラッグ散乱が支配的になる。すなわち玉虫色を放つ磁性体が実現される。ほとんどの磁性体は可視光を強く吸収するので、この透明な磁性体という性質は重要である。またフォトニ

ック結晶による光の群速度遅延により、光と磁性の相互作用は強められている。このような結果を期待して研究を進めた。

2 実験と結果

2.1 溶液コロイド結晶の集団的ブラウン運動

粒径のそろったポリスチレン微粒子（直径 130 nm）を分散した溶液をイオン交換樹脂で徹底的に脱塩して、溶液コロイド結晶を得た。溶液コロイド結晶においては、粒子間の静電反発力により、各粒子が等間隔に並んでおり、その間隔は粒子濃度に反比例する。静電反発力は Debye 長程度で減衰するため、溶液中のイオン濃度を制御して反発距離を制御できる。配列構造は欠陥を多く含む最密充填構造(fcc)である。この系を対象として、レーザードップラー光散乱計を使って、微粒子の運動の激しさを測定した。測定原理は、波長 840nm の単色光を試料に照射し、散乱されてきた光の強さの時間的揺らぎを観測して、微粒子の運動性を計るものである。粒子濃度を変化させつつ、散乱光の揺らぎの時間スケールをプロットしたところ Fig. 1 の結果が得られた。この結果によると、平均粒子間距離が Debye 距離よりも近づく約 0.1 vol%において、運動の激しさが上昇した。このとき粒子の配列構造を示す構造色が出現した。すなわち、粒子が結晶格子を組んだときに粒子の運動が激しくなる事を示している。粒子の運動ダイナミクスを考察すると、結晶格子を組んだときに、隣り合う粒子が溶媒と周りの粒子を引き連れて運動する格子振動が生じ、またこのとき粒子はより激しく（より速く）運動しているということが分かった。また別の実験では、コロイド結晶に電解質を加えて Debye 距離を縮めてゆくと、粒子間の静電反発力が弱くなることで、この運動性が小さくなる事も確かめた。

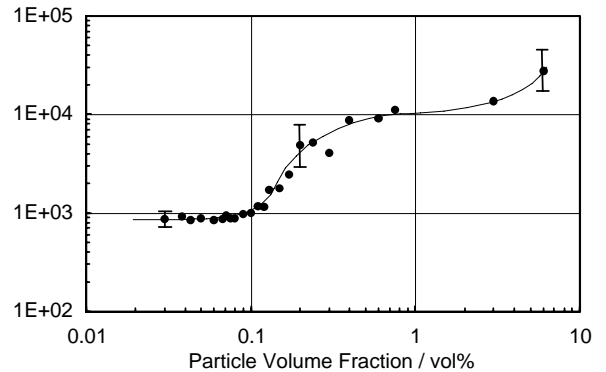


Fig. 1 Time decay constant of the autocorrelation function vs. particle volumetric fraction. Samples were prepared by deionization of aqueous 130 nm polystyrene suspensions and allowed to stand for one week. The solid circles are the experimental result and the curve is a

2.2 磁性フォトニック結晶と磁気光学効果

超常磁性の酸化鉄を核とするシリカコロイド複合粒子（平均粒子径 210 nm）を合成し、それをガラス基板の上に堆積させて、膜厚の異なるオパール膜を作製した。我々が用いている粒子では、粒子径分布が比較的大きいため、厚みが増すにつれて粒子が雑に充填されてくる傾向にある。よって粒子数十層の厚みを持つ膜はオパール構造内部に乱れがある膜と言える。これを利用して、オパール秩序構造を持つ場合、構造内部に乱れがある場合の二種類の膜を作製した (Fig. 2)。構造性の度合いは、これらの膜断面の SEM 像および反射スペクトルから評価した。

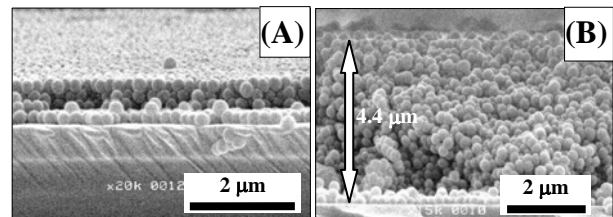


Fig. 2. SEM cross-sectional images of different films composed of spheres with a diameter of 210 nm. Each panel corresponds to (A) thickness is four layers (0.80 μm) with a well-ordered structure and (B) \approx 20 layers (4.2 μm) with a disordered structure, respectively.

次に、超伝導磁石と位相変調法を使ったファラデー効果測定装置を使って上述の二種類の膜についてファラデー効果を測定し比較を行った。この際、測定波長は使用したオパール膜の Bragg 回折波長 (480nm) から、約 10%長波長側にシフトした波長 (532nm) とした。いずれの膜も、磁場に対してファラデー旋光角が直線的に増加していることがわかった。それぞれの膜について、10 テスラにおけるファラデー旋光角を単位膜厚あたりに換算した結果を Fig. 2 に示す。その結果、無秩序なもの (layer number $N=20$) に比べて、秩序構造を持つ膜 ($N=1\sim 4$) のファラデー旋光角は、単位膜厚あたりの旋光角が約 3 倍になっていることがわかった。これは、オパール構造中での光の群速度遅延によって、ファラデー効果が増強されていることを示唆された。

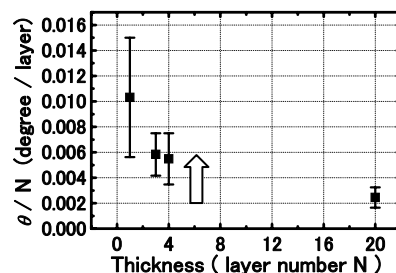


Fig. 3. Faraday rotation angle per layer (θ / N) plotted against the film thickness. Three samples with well ordered layers shows larger Faraday rotation (θ / N) due to slowed group velocity of light.

4 まとめ

可視光の波長と同程度の周期で格子を組んだ微粒子配列体を、光散乱、磁気光学効果などの光学的手法で研究を行った。

溶液コロイド結晶における微粒子の運動性を評価したところ、粒子間の静電反発力による粒子集団の格子振動が観測された。

透明磁性微粒子を基板上に配列させた磁性フォトニック結晶の Faraday 効果について検討したところ、光と配列を組んだ磁性粒子の相互作用が増強され、大きな Faraday 旋光角が観測された。