

京都大学	博士（工学）	氏名	村井 俊介
論文題目	Studies on photonic materials having disordered structures and tailored light scattering properties（乱れた構造と制御された散乱特性をもつ光機能材料に関する研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、酸化物多孔体や金属ナノ粒子分散系など、微視的な構造が制御されたランダムフォトリック媒質を作製し、このような系に特徴的な光散乱現象をはじめとする基礎的な光物性を明らかにするとともに、ランダムレーザー、ホールバーニング、プラズモンに基づく複屈折の増強などの新しい現象を利用した光機能材料の設計指針を提案した研究の成果をまとめたものであって、序章と終章を含めた7章からなっている。 序章では特に光散乱現象に重点を置きながら、光と物質の相互作用にかかわる一般的な現象を解説し、それらを背景として、本論文で着目した課題と研究の意義について説明している。特に、粒子による光散乱がミー理論によって精度よく取り扱われてきたといった歴史的経緯にふれながら、多数の粒子が存在する系における多重散乱の解析の困難さを指摘すると同時に、こういった系に現れる興味深い現象、たとえば、コヒーレント後方散乱によって描像が明らかになる光の弱い局在、光の強い閉じ込めが実現するアンダーソン局在、光ゲインが存在する媒質におけるランダムレーザー発振、およびランダム媒質と光化学反応の組合せで実現するホールバーニング現象について述べている。物質科学の側面からは、ランダム媒質としての酸化物と金属の特徴を説明し、特に後者は表面プラズモン共鳴の重要性を強調している。 第1章では、ランダム媒質として共連続構造を持つ酸化物多孔体を合成し、その光散乱特性を調べた結果が述べられている。相分離を伴うゾルゲル法を用いて微視的構造を制御した多孔質シリカを作製し、コヒーレント後方散乱測定から得られる光散乱強度と細孔径ならびに気孔率との関係を明らかにしている。さらに、光散乱特性と微視的構造との関係をミー散乱理論を用いて解析し、実験結果の再現に成功している。また、多孔質シリカの細孔に液晶（4-シアノ-4'-n-ペンチルビフェニル）を導入し、液晶のネマチック相とアイソトロピック相の相転移に伴う屈折率の変化を利用して、温度変化により多孔質シリカの光散乱特性を制御することに成功している。 第2章では、多孔質シリカならびに多孔質チタニアを用いたランダムレーザーの作製について述べている。ここでは光ゲインとして細孔に含浸した色素溶液（ローダミン 6G あるいは 640 のメタノール溶液）を利用している。特に多孔質チタニアに関して、非常に光散乱能の高い試料を用いた場合には発光スペクトルに非常に線幅の狭いレーザー発振線が複数現れることを見いだしている。また、多孔質チタニア試料表面の異なる場所において光励起を行い、レーザーモードが空間的にどの程度の広がりを持つかを見積もって、狭線幅で鋭いレーザー線に対応するモードがランダム媒質において強く局在した状態にあることを明らかにしている。			

第 3 章では、少量の Sm^{2+} を添加したアルミノケイ酸塩ガラスの多孔体と Ce^{3+} を添加した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶の多孔体を作製し、それらをランダムフォトリック媒質として光の多重散乱に基づくホールバーニング現象の観察に成功している。いずれの系においても希土類イオンの光イオン化（前者では Sm^{2+} から Sm^{3+} への $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d$ 遷移を介した変化、後者では Ce^{3+} から Ce^{4+} への $4f \rightarrow 5d$ 遷移を介した変化）が利用されている。とりわけ、従来のスペクトルホールバーニング現象とは異なり、入射角多重モードでのホールの形成が実証されている。アルミノケイ酸塩ガラス多孔体では細孔に液晶を導入し、相転移による屈折率変化を利用することにより、異なる温度で同一の空間に異なる干渉パターンを形成して、温度多重モードでのホールの生成も可能であることを示している。一方、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 結晶の系では、前駆体となる多孔質ゲルの乾燥過程が最終的に得られる $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 結晶多孔体の骨格構造に影響を及ぼし、焼成温度が結晶性に関係することから、光散乱特性が合成プロセスに大きく依存することを明らかにしている。

第 4 章では、前章までに扱った酸化物ではなく銀のナノ粒子を散乱体として用いたランダム媒質を作製し、ホールバーニング現象の観察に成功している。ホール生成にはスピロピランの光異性化反応が使われている。本章では銀ナノ粒子を用いたランダム媒質と同時にチタニアナノ粒子を用いた系も作製し、粒径や体積分率などの条件をそろえた上で光散乱特性の違いを検討している。散乱過程の解析にはホールバーニングとともにコヒーレント後方散乱を利用し、測定結果から、銀ナノ粒子の散乱能はチタニア粒子と比べると著しく高く、この高い散乱能は銀ナノ粒子の表面プラズモンに起因すると推察している。

第 5 章では、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に基づく複屈折の増幅現象の発見と機構の解明について記述している。 Ag^+ を含有するテルライトガラスに熱処理あるいは熱ポーリングを施すと銀ナノ粒子が析出し、本来、光学的等方体であるガラスが複屈折を示し、しかも銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴波長付近で複屈折が増幅されることを見いだしている。この現象の機構として、まず、熱的な応力あるいは直流電場によってガラスマトリックスに異方性が導入され、それが銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収に入射光の偏光依存性をもたらし、この共鳴吸収の差が Kramers-Kronig の関係を通して屈折率の異方性に反映されるというモデルを提唱している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、微視的な構造が制御された酸化物ならびに金属を利用してランダムフォトリック媒質を作製し、光散乱現象をはじめとする基礎的な光物性を明らかにすると同時に、ランダムレーザー、ホールバーニング、プラズモンに基づく複屈折の増強などを利用した新しい光機能材料を開拓することを目的とした研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 相分離を伴うゾルゲル法を利用して種々の多孔質構造を持つ非晶質シリカを合成し、コヒーレント後方散乱測定に基づいて光の散乱過程を明らかにした。また、光散乱特性と多孔質構造との相関関係を見だし、散乱体をミー理論の枠内で扱うことによって、光の輸送平均自由行程と細孔径との関係を再現することに成功した。

2. 骨格に屈折率の異なる酸化物を用いると同時に微視的構造を多様に変化させた多孔体を作製し、細孔にローダミンのメタノール溶液を含浸してランダム媒質とした系において光の強い閉じ込めが起こる領域を実現し、ランダムレーザー発振が観察されることを明確に示した。

3. 少量の希土類イオンを添加したアルミノケイ酸塩ガラスならびに $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶の多孔体を合成して、希土類イオン (Sm^{2+} および Ce^{3+}) の光化学反応に基づくホールバーニング現象が室温において波長多重ならびに入射角多重の両方のモードで起こることを見だし、高密度光記録材料への展開の可能性を示唆した。

4. スピロピランを含有し、銀ナノ粒子を分散した高分子膜において、スピロピランの光異性化を利用したホールバーニング現象の観察に成功した。この現象を酸化物散乱体を利用した場合と比較することにより、銀ナノ粒子の表面プラズモンに起因する光散乱の増大が、効率的なホールバーニング現象の発現に寄与することを明らかにした。

5. 熱処理あるいは熱ポーリングによって銀ナノ粒子が析出したテルライトガラスを作製し、銀の表面プラズモン共鳴波長において複屈折の増幅が観察されることを明らかにした。この現象に対して、テルライトガラスマトリックスに導入された光学的異方性のために表面プラズモン共鳴吸収が入射光の偏光に依存し、それが Kramers-Kronig の関係を通して巨視的な屈折率の異方性を導くというモデルを提唱した。

以上、本論文は、様々な微視的構造を持つ酸化物あるいは金属から成るランダムフォトリック媒質の作製に成功し、その光散乱特性など基礎物性を明らかにすると同時に、ランダムレーザー等種々の光機能材料の設計指針を示したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 5 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。