

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13696

研究課題名(和文) アンチストークス蛍光放射を使ったナノ領域のレーザー冷却

研究課題名(英文) Laser cooling of nanometer area using anti-Stokes fluorescence radiation

研究代表者

梶川 浩太郎 (Kajikawa, Kotaro)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：10214305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、液体中で固-液界面近傍のナノ領域を局所的に冷却する光学的手法を提案し、実験とシミュレーションにより界面近傍の熱拡散や比熱などのパラメータを考察することである。冷却には有機色素分子であるローダミン101からのアンチストークス(AS)蛍光放射時による冷却効果を使う。その結果、有機色素からのAS蛍光を用いて、レーザー冷却が可能であることを示した。冷却速度は3時間で3.4 程度であった。これは、断熱的な条件で理論から予想される値よりずっと小さいが、熱拡散を考慮していないためである。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to propose an optical method for locally cooling the nanometer region in a liquid and to study parameters such as thermal diffusion and specific heat near the interface by experiment and simulation. For cooling, we used anti-Stokes fluorescence in Rhodamine 101 which is an organic dye molecule. The excitation efficiency was improved by limiting the excitation area using the total reflection attenuation method. As a result, it was shown that laser cooling can be performed using AS fluorescence from organic dye. The cooling rate was about 3.4 K in 3 hours. This is much smaller than the value expected from the theory under adiabatic conditions. This is because thermal diffusion is not taken into consideration.

研究分野：光機能性材料

キーワード：アンチストークス蛍光 レーザー冷却

1. 研究開始当初の背景

ナノ領域における局所的な温度制御法（加熱と冷却）の開発は、基礎科学への貢献だけでなく、高精度な合成化学や微細加工、光熱治療などの医療の分野への応用が期待できる。本研究では、液体中で固・液界面近傍のナノ領域を局所的に冷却する手法を開発して、界面近傍で起こる熱拡散や比熱などの熱パラメータを測定してシミュレーションとの比較を行い、その妥当性を考察する。

光で物質を加熱するのは容易であるが、冷却することは難しい。光学的冷却法として気体原子のドップラー冷却が知られているが溶液系には適用できない。本研究では、励起光より高いエネルギーの蛍光が輻射される現象であるアンチストークス(AS)蛍光輻射を使ったレーザー冷却が、溶液系でも使えることを明らかにする。この冷却法は半導体や希少金属を含む固体結晶の報告例はいくつかあるが、色素分子における冷却は確立しておらず、さらに、ナノ領域を局所的に冷却する手段としては皆無である。この目的のために、局所的な温度の観測手法（ナノ領域の温度の2次元分布を画像化）の確立も同時に行う。基礎科学だけでなく医療など様々な分野への波及効果が大きい。また、ナノ領域における温度測定や温度制御の研究は始まったばかりである。分子レベルに迫る微小領域における熱拡散や熱容量、界面での熱伝達など、これまでの熱工学では取り扱われてこなかった課題である。光を使えばこの微小領域にアクセスできるため、ヒーター等を熱源としたこれまでの熱工学の実験では得られなかった知見が得られる。これらは、微細加工、光熱治療、半導体素子の評価や生命現象の解明などの分野で役立つ。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液体中で固・液界面近傍のナノ領域を局所的に冷却する光学的手法を提案し、実験とシミュレーションにより界面近傍の熱拡散や比熱などのパラメータを考察することである。冷却手法にはアンチストークス(AS)蛍光輻射時による冷却効果を使う。AS 蛍光は、励起光より高いエネルギーの蛍光が輻射される現象である。AS 蛍光輻射を使った冷却は図 1(a)のエネルギーダイアグラムに示すように、振動や回転のエネルギーを取り込んだ蛍光が輻射される現象である。そのため、輻射時に媒質の熱エネルギーが取り込まれる。これまで、イットリウムがドーパされた無機結晶や半導体などで研究が行われており、数 10℃に及ぶ冷却が観測されている[1]。等に解説がある。

図 1(b)に示すように AS 蛍光輻射は有機色素でも観測できるので、その溶液にレーザーを照射すれば冷却が起こる。Clark らはセルに入れた有機色素ローダミン 101 を使った冷却を報告している[2]。しかし、実験条件や解析に関する不備が指摘されており、その光学

配置や測定法でレーザー冷却をクリアに実証するのは難しそうである。本研究では、全反射による電場増強効果を利用することにより励起効率が格段に改善し、励起範囲を限定することにより、熱容量を飛躍的に小さくして放射伝熱を抑えることにより精度の向上を目指す。

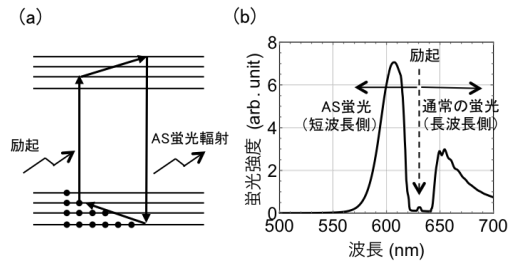


図 1 (a) AS 蛍光のエネルギーダイアグラム (b)AS 蛍光のスペクトルの概念図

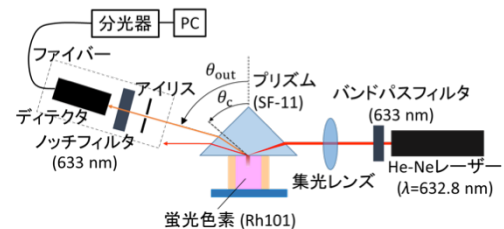


図 2 冷却および温度測定に用いた光学系

3. 研究の方法

本研究では図 2 に示すようにレンズによる集光と全反射減衰法を使い、励起領域を数 100nm 厚の範囲に絞る。溶液は溶媒をエタノールとしたローダミン 101 溶液である。この色素は量子効率ほぼ 1 であり、申請者の実験により 633nm の光励起により強い AS 蛍光を輻射することが確認されている。高屈折率ガラスを使ったプリズム底面での全反射減衰法を使うことにより、色素をプリズム底面から染みだしたエバネッセント光で励起する。エバネッセント光は、増強されており効率よく色素を励起できる。また、その侵入長は、波長の半分程度であるため、冷却される領域は厚さ 300nm 程度、面積は励起光のスポットのサイズに限られる。

4. 研究成果

図 3 に AS 蛍光の照射時間依存性を示す。AS 蛍光による冷却が生じ温度が低下するため、AS 蛍光が小さくなっていることがわかる。別の実験から AS 蛍光と温度の関係から、冷却温度を見積もった。図 3 に示した結果から、3 時間で 5.1%の AS 蛍光の減少がおこったことわかり、これより 3.4℃の温度低下が生じたことになる。次に、AS 蛍光を 1 時間励起して冷却し、その後、5 時間励起せずにおく（非冷却）ことを 2 回繰り返した場合の AS 蛍光

の強度の測定結果を示す。尚、非冷却時でも、温度測定のために短時間励起を行っている。得られた結果を図4に示す。冷却のためのレーザーを照射している時にはAS蛍光が低下し、温度の下がっているのに対して、非冷却時には緩やかに温度が上昇していることがわかる。

ローダミン101の量子効率を1とした際の冷却速度を見積もると0.22K/sとなった。実験から得られた冷却速度より速く、実験と理論の間で一致がみられない。この理由の一つとして、計算では溶液中の熱拡散を無視していることがある。今後、拡散を取り入れた計算を行い、実験結果との比較を行うことが課題である。

以上をまとめると、有機色素からのAS蛍光を用いて、レーザー冷却が可能であることを示した。冷却速度は3時間で3.4℃程度であった。これは、断熱的な条件で理論から予想される値よりずっと小さいが、今後は拡散などを考慮した計算を行い、実験との比較を行っていく予定である。

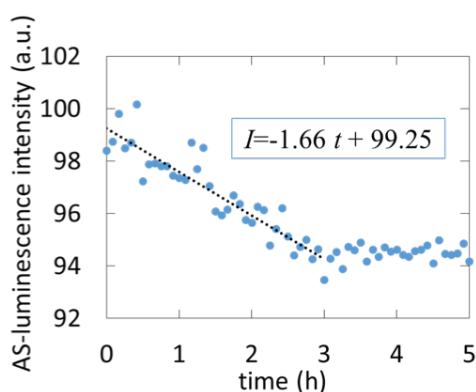


図3 冷却時間とAS蛍光強度

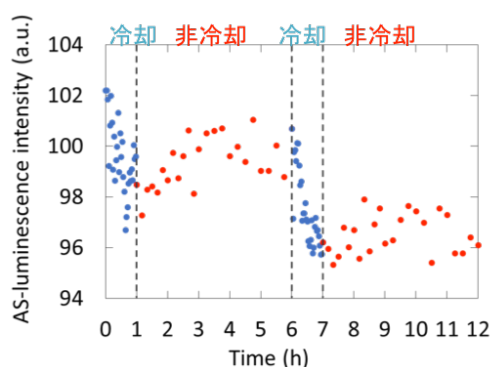


図4 冷却と非冷却を繰り返した場合のAS蛍光強度の時間的变化

参考文献

① M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, Nature

Photon **1** (2007) 693

② J. L. Clark and G. Rumbles, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 2037.

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3件)

① Ken Yamamoto, Ryotaro Togawa, Ryushi Fujimura and Kotaro Kajikawa, "Local temperature variation measurement by anti-Stokes luminescence in attenuated total reflection geometry", Opt. Express, **24**, 19026-19031 (2016). DOI: 10.1364/OE.24.019026 査読有

② Juri Ito, Kotaro Kajikawa, "Measurement of Molecular Length of Self-Assembled Monolayer Probed by Localized Surface Plasmon Resonance", Proceedings of SPIE, Vol. 9745, 97450T (2016). DOI: 10.1117/12.2212226 査読無

③ Yusuke Nagai, Chen Shao-Chieh, Kotaro Kajikawa, "Two-dimensional coherent random laser in photonic crystal fiber with dye-doped nematic liquid crystal", Applied Optics, **56**, 8969-8972 (2017). DOI: 10.1364/AO.56.008969 査読有

[学会発表] (計16件)

① Kotaro Kajikawa, "Bio-metamaterial: Black Ultrathin Gold Film Fabricated on Leaves of Plants" Sep. 28 (2016), International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2016, Tsukuba International Congress Center, F-3-01 (招待講演)

② 梶川浩太郎「メタマテリアルによる光吸収と物質の透明化」平成27年度日本学術振興会第142委員会B部会 第131回研究会 2016.9.9 東京理科大学Portaの第2会議室(招待講演)

③ R. Togawa and K. Kajikawa, "Local Refrigeration by Evanescent Anti-Stokes Luminescence", The 14th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO-14) Tu-9P-94, Sep. 6 (2016), Act City Hamamatsu Concert Hall & Congress Center, Hamamatsu, Japan.

④ Kotaro Kajikawa and Hisashi Karube, "Blackbody Metamaterial Composite film of Nanoparticle and Polymer", 8th International Congress on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2017) P1, July 25, 2016, Torremolinos Congress Center, Spain

⑤ Kotaro Kajikawa "Optical Cloaking of Metallic Cylinder and Film", The First A3 Metamaterials Forum, I-5, July 5, 2016, Katahira Sakura Hall, Sendai, Japan (招待講演)

⑥ 山本賢、外川 遼太郎、藤村 隆史、梶川 浩太郎 「ATR 法によるアンチストークス蛍光を用いた局所的な温度変化の測定」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 朱鷺メッセ 2016 年 9 月 13 日、13p-C302-11

⑦ 古澤 崇哉、築田 大輝、下条 雅幸、梶川 浩太郎 「トリミスチン表面を鋳型に用いた黒体メタマテリアル」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 朱鷺メッセ 2016 年 9 月 15 日、15p-B12-15

⑧ Kotaro Kajikawa, "Broadband Light Absorber of Cicada Surface Covered with Gold Thin Film", PIERS in Singapore 2017 年 11 月 19-22 日 (招待講演)

⑨ 梶川浩太郎, "表面プラズモンとメタマテリアル" 14 回日本写真学会光機能材料セミナー 2017 年 8 月 30 日(招待講演)

⑩ Kotaro Kajikawa, "Optical Cloaking with Existing Materials", META2017 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Songdo Convensia 2017 年 7 月 25-27 日仁川 (招待講演)

⑪ Kotaro Kajikawa, "Bio-Metamaterials", The second A3 Metamaterials Forum 2017 年 6 月 25-28 日上海 (招待講演)

⑫ 清田謙吾、梶川 浩太郎, 「2次元金属パッチアレーの赤外異常透過」第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 19 日早稲田大学

⑬ 小林佑輔、梶川 浩太郎, 「円柱構造の光学クローキング」第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 17 日 早稲田大学

⑭ 小林 万里子、古澤 崇哉、築田 大輝、下条 雅幸、梶川 浩太郎, 「蟬の翅の表面を鋳型に用いた黒体メタマテリアル」第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 17 日早稲田大学

⑮ 長井祐輔、梶川 浩太郎, 「フレキシブルな色素 WGM レーザー」第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 20 日 早稲田大学

⑯ Rahul Kumar, Kotaro Kajikawa, "Analysis of Cylindrical Hyperbolic Metamaterials by using

Effective Medium Approximation"第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 18 日早稲田大学

[図書] (計 1 件)

① 梶川浩太郎 先端機能材料の光学 2016 年 12 月 20 日 内田老鶴圃 全 223 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
なし

○取得状況 (計 0 件)
なし

[その他]

ホームページ:

<http://www.opt.ip.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶川 浩太郎 (KAJIAKWA KOTARO)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号: 10214305

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし