

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04642

研究課題名(和文) 液滴の相転移を利用した制御性と柔軟性をもつマイクロレーザの開発

研究課題名(英文) Development of tunable microlasers by the use of phase transition in droplets

研究代表者

斉藤 光徳 (SAITO, Mitsunori)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：60205680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレングリコールには透明な液体状態と白濁した固体状態の2つの相があり、常温付近で温度を上げるか下げるかで状態を制御できる(双安定性)。固体中では強い散乱が生じるので、蛍光色素を分散させると光が固体中に閉じ込められてレーザ発光が起こる(ランダムレーザ)。また、色素に発光エネルギーを与えるための励起光も散乱で閉じ込められ微小な体積で吸収されるので、発光強度の増強が起こる。これらの現象を利用して、高効率の発光材料を作製した。

研究成果の概要(英文)：Polyethylene glycol takes either the clear liquid phase or the white solid phase at around room temperature depending on whether it is heated or cooled (bistability). When fluorescent dye is dispersed in the solid phase, the strong scattering induces a laser emission due to the light confinement (random lasing). The strong scattering also increases the absorption of the excitation light, which leads to the enhancement of the fluorescence emission. High-efficiency fluorescent materials have been fabricated by the use of these characteristics.

研究分野：光材料工学

キーワード：レーザ 色素 散乱 相転移 ポリエチレングリコール 誘導放出

1. 研究開始当初の背景

近年、フレキシブルあるいはウェアラブルな機器の開発がさかんにしており、光分野においても柔軟性を持つ微小なデバイスの開発が求められている。柔軟性という観点では液体材料に関心が持たれており、従来の固体材料では実現できない機能の発現が期待されている。また、これらの液体材料を微小化した際に光の吸収・放出効率が低下することを避けるため、強い散乱によって光を閉じ込めるランダム媒質の研究もさかんに行われている。しかしながら、液体材料に光機能性を持たせるために用いられる有機色素は、耐光性や耐熱性に欠けるといった問題があった。またランダム媒質を構成するには超微粒子を液体中に分散させる方法が取られていたが、その微粒子と反応して色素の光機能が失われるという問題も指摘されていた。

2. 研究の目的

これらの問題を解決するため、本研究ではポリエチレングリコール(PEG)を分散マトリクスとして用いることを提案した。後述のように、PEGは固体状態において強い散乱を示すため、超微粒子を分散させなくてもランダム媒質となる。常温付近で融解して透明な液体となるため光学機能の制御が可能であるばかりでなく、同じ温度で固体状態と液体状態の両方が安定に存在するため、双安定な光学機能を実現できる。この材料を用いて、柔軟な液体をベースとする耐久性に優れた微小な発光性素材を開発することを、本研究の目的とした。

3. 研究の方法

最初に、有機色素をPEG中に溶かして吸収・散乱特性を評価し、それにもとづいて双安定性を持つ微小レーザを作製することを試みた。次に、耐久性に優れた希土類元素発光体をPEG中に分散させて発光特性を評価するとともに、散乱によって吸収・発光機能が高効率になることを示す実験を行った。

4. 研究成果

(1) 微小液滴の相転移によるレーザ制御

PEGは分子量によって分類され、分子量を付けてPEG600のように表記される。図1のように液相では透明、固相では白濁状態となる。顕微鏡写真が示すように、固相では同心円状のドメインがランダムに集合した微細構造が見られ、これが散乱の原因となって白濁すると考えられる。融点は分子量の増大とともに高くなり、また凝固点が融点と異なるという性質を持つ。例えばPEG600の場合、加熱過程では21°Cで溶けるが、冷却過程では15°Cで固まるので、15~21°Cの間で透明と白濁の両方の状態が存在する双安定性を示す。双安定領域は分子量の異なるPEGを混合することで拡大し、例えばPEG300とPEG2000を混合すると、2~38°Cで双安定となる。

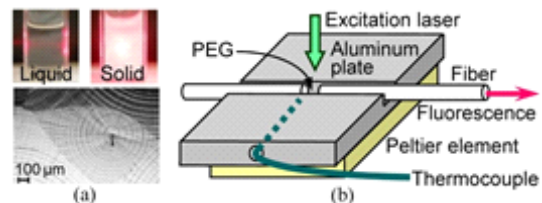


図1 (a) 液相(透明)および固相(白濁)のPEGの写真と、顕微鏡で観察した固相の微細構造。(b) 色素分散PEGの吸収やレーザ発光を観測するためのサンプルセル。

散乱性と双安定性という2つの特長を利用すると、制御可能なマイクロレーザを作製できると考え、図1(b)のようなサンプルセルを構成した。アルミニウム板に掘られた幅1mmの溝に、2本の光ファイバが1mmの間隔をあけて挿入されている。この1mmの隙間にPEGを入れて微小なサンプルを形成することで、熱応答性が向上し、光の入出力も容易になる。アルミニウム板の下にはペルチェ素子を取り付けてあり、正または負の電圧を印加することにより、加熱も冷却も可能になる。温度は、サンプルの近傍にまで挿入した熱電対によって測定し制御できる。サンプルの透過スペクトル(PEGの散乱や色素の吸収)は、左のファイバからランプ光を入射し、右のファイバの出射端に分光器を置くことで測定できる。また、上方から励起光を照射することで、サンプルが放出する蛍光のスペクトルを測定することもできる。

常温で散乱性固体となるPEG6000を70°Cで液相にし、有機蛍光色素のロダミン6Gを 10^{-3} モル/l溶かした後、図1(b)のサンプルセルに入れて発光スペクトルを観測した。励起には、波長527nm、パルス幅10ns、パルスエネルギー29~190μJ、ビーム径1mmのNd:YLFレーザを使用した。図2(a)は70°Cの液相で測定した発光スペクトルであり、自然放出の幅広い発光帯が見られる。サンプルを30°C付近まで冷却すると相転移が起きて散乱性固体となり、図2(b)のような強い発光が生じた。励起光強度を190μJまで上げると、発光ピークの半値幅は10nmまで狭くなった。図2(c)は、発光ピークの高さと半値幅の励起光強度依存性を示す。液相ではピークの高さが励起光強度に比例して上昇し、半値幅にも変化が見られない。一方、固相では励起光強度が50μJを越えるあたりからピーク値が急激に上昇し、それともなって半値幅も減少して誘導放出の傾向を示している。図2(d)に示す光ファイバからの出射光は、液相では緑色となっており、微小なサンプルでは励起光が十分に吸収されずに周囲の金属などで反射されて出てきていることが分かる。一方、固相では橙色のロダミンの発光が見られ、PEGの散乱によって光路長が増して励起光が十分に吸収されたことを示している。このような散乱体中での誘導放出現象はランダムレーザ発光と呼ばれて近年注目を集めているが、

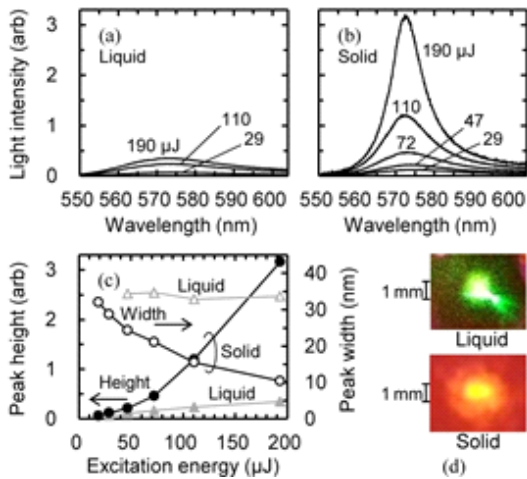


図2 色素を混合した PEG6000 の (a) 液相、および (b) 固相での発光スペクトル。図中の数値は励起光(波長 527nm)のパルスエネルギーを表す。(c) 発光ピークの高さ(丸印、左軸)および半値幅(三角印、右軸)の励起光強度による変化。(d) 液相および固相において光ファイバの出射端で観察された光。

PEG の散乱はレーザー光(厳密には増幅された自然放光または ASE 光と呼ばれる)を発生させるのに有効であることがこの実験で示された。

図 3(a)は、温度を上昇させていく過程で発光スペクトルの変化を測定した結果である。52℃までは固相を保っていて強い発光が見られるが、それを越えると融解が始まって散乱が減るため発光が弱くなり、65℃では自然放出状態になる。一方、図 2(b)に示す冷却過程では、52℃付近から固化が始まって発光が強くなり、40℃で元のレーザー発光状態に戻っている。注目すべきことは、52℃においてレーザー発光が起こる状態と起こらない状態の両方が存在すること、すなわち双安定性が生

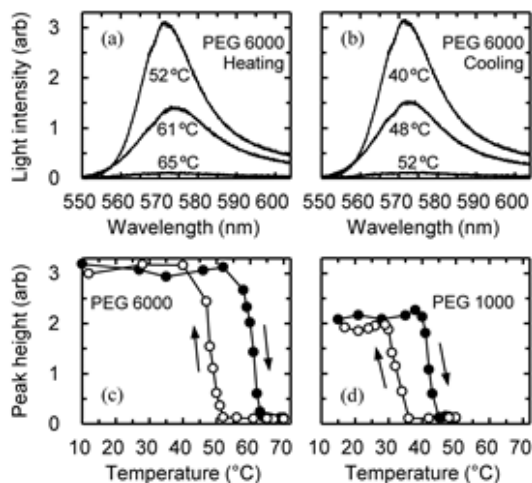


図3 PEG6000 の (a) 加熱過程、および (b) 冷却過程における色素の発光スペクトル変化。(c) PEG6000、または (d) PEG1000 を溶媒とする色素溶液の発光ピークの高さが温度によって変化する様子(●は加熱過程、○は冷却過程)。

じることである。図 3(c)は発光ピーク値の温度変化を示している。加熱過程と冷却過程で異なる状態となるヒステリシスが現れており、50~60℃で双安定となることが分かる。図 3(d)は PEG1000 で同様の実験を行った結果であり、40℃付近に双安定領域が見られる。

(2) 柔軟性と耐久性を持つ高効率発光液体

柔軟性を持つデバイスを開発するうえで液体の流動性は有用であり、微小流体素子(マイクロフルイディックデバイス)や液滴の研究がさかんに行われている。通常の液体レーザーは、発光効率の良いロダミンなどの有機色素を用いるが、一般に有機化合物は光劣化(褪色)が起こりやすく、特に高エネルギー密度のレーザー光を局部的に集中させるマイクロレーザーにおいては色素の発光機能の低下が問題となる。希土類元素イオンは無機の蛍光体であり、耐光性に優れていることが利点である。しかしながら、有機色素と比べて光吸収係数が何桁も小さく、マイクロメートルオーダーの微小素子では励起光を十分に吸収できないという問題がある。そこで、希土類元素発光体を分散させるマトリクスとして PEG を用いれば、散乱による光路長の増大で励起光を効率よく吸収できるのではないかと考えた。

図 4(a)は、塩化ユウロピウム (EuCl_3) を純水と PEG600 に溶かした溶液(いずれも濃度は 0.01 モル/l)に、左から紫色レーザー光(波長 396 nm)を照射したときの写真である。水溶液中ではほとんど発光が見られなかったが、PEG 溶液からは励起ビームに沿って強い発光が現れた。この発光のスペクトルを測定すると、図 4(b)に示すように、PEG では波長 613nm の発光が、水の場合と比べて 100 倍近くも増強されていることが分かった。

PEG による発光増強を詳しく調べるため、水と PEG の混合液を溶媒とする EuCl_3 溶液を作製し、PEG の混合比による発光の変化を調べた。図 4 に示したように、 Eu^{3+} イオンの発光スペクトルには複数のピークが現れたが、それぞれのピーク強度が PEG の混合比によってどのように変化するかを図 5 に示す。どの発光ピークも、PEG の混合比が 90% を越えたあたりから急激に増大しはじめた。波長 613nm の発光ピークの増大は特に顕著で、水

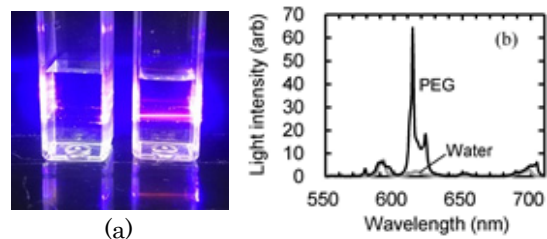


図4 (a) Eu^{3+} の水溶液(左)と PEG 溶液(右)に、左側から紫色レーザービームを照射した時の写真。(b) 水溶液(灰色線)と PEG 溶液(黒線)を紫色レーザーで励起した時の発光スペクトル。

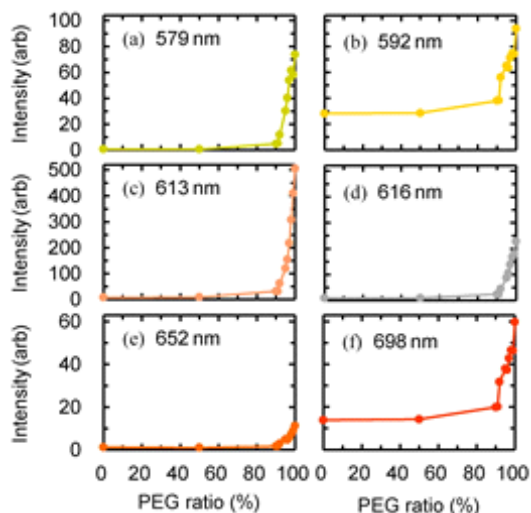


図5 水とPEG600の混合溶媒に溶かしたEu³⁺の発光強度。横軸は溶媒中に含まれるPEGの濃度を表す。(a)~(f)は、各発光ピーク波長での測定値である。

溶液では最も強かった592nmの発光ピークを追い抜いて、最強の発光ピークとなった。613nmの発光強度は、PEG100%の溶液では水溶液の80倍に達した。Eu³⁺イオンのこれらの発光は⁵D₀と呼ばれるエネルギー準位からの電子遷移によって起こるが、この準位は水分子の分子振動と共鳴しやすいため、エネルギーを奪われて(クエンチされて)発光が弱まると言われている。したがって、PEGによって水分子がEu³⁺イオンの周囲から排除されることが発光増強の原因ではないかと推定される。また、希土類元素イオン中の電子遷移には量子力学的な禁止則があるが、配位場(周囲の原子や分子が形成する電界や磁界)の非対称性によって電子遷移が許容されることが知られている。613nmの発光を生じる⁵D₀→⁷F₂の電子遷移は本来禁止されているが、PEGが形成する配位場によってこの禁止則が解かれることが、この波長の発光が選択的に増強されることと関係していると推定される。

液体状態での発光増強は、固体状態のPEGでも同様に見られた。図6は、常温で固体となるPEG1000と、常温で液体のPEG600の中でのEu³⁺イオン(濃度0.01モル/l)の発光強度を比較した実験結果である。サンプルは厚さ1~5mmのガラスセルに入れ、片面から紫色レーザーを励起光として照射し、反対面から発光を観測した。厚さ1mmのセルでは、散乱によって励起光の吸収が増える効果で、固体の方が液体より2倍ほど強い発光を示した。2mmのセルでも固体の方が発光が強かったが、5mmになると励起光がセルの終端まで届かなくなるため、固体からの発光は弱くなった。この結果から分かるように、固体PEGは散乱によって励起光を入射端近傍の狭い領域に閉じ込める効果があり、マイクロレーザのような微小な試料の効率的な励起に有効であることを示している。

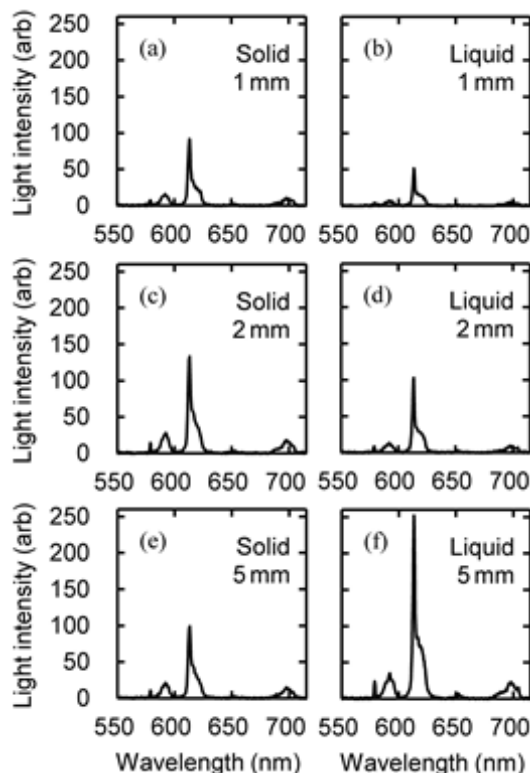


図6 固相のPEG1000(左列)、および液相のPEG600(右列)中のEu³⁺の発光スペクトル。試料を入れたガラスセルの厚さは1~5mm。

(3) まとめ

本研究でマトリクスとして採りあげたPEGは、無機・有機を問わず様々な色素に溶解度を示す両極性の持ち、揮発性がないので流体光学デバイスを作製するのに有用である。さらに、上記の実験結果で示した光散乱特性、双安定性が加わることにより、他の素材にはない特異なマトリクスになることが実証された。今後このPEGの特性を活かして、高機能な微小流体デバイスが作製できるようになると期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ① M. Saito and T. Koketsu, "Fluorescence enhancement of a bleach-resistant solution for use in microfluidic devices," *Opt. Mater. Express*, vol. 8, pp. 676–683 (2018). 査読有 <http://dx.doi.org/10.1364/OME.8000676>
- ② M. Saito, T. Hashimoto, and J. Taniguchi, "Fabrication of disk droplets and evaluation of their lasing action," *Opt. Lett.*, vol. 42, pp. 4119–4122 (2017). 査読有 <http://dx.doi.org/10.1364/OL.42.004119>
- ③ M. Saito and S. Kimura, "Polygonal pits on silicon surfaces that are created by laser-assisted chemical etching," *AIP Adv.*, vol. 7, pp. 025018/1–10 (2017). 査読有 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4973980>

- ④ M. Saito and T. Hamazaki, “Self-enhancement and suppression of optical pulses by use of photochromism in elastomer,” *Opt. Express*, vol. 24, pp. 22395–22402 (2016). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.022395>
- ⑤ M. Saito and Y. Nishimura, “Bistable random laser that uses a phase transition of polyethylene glycol,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, pp. 131107/1–4 (2016). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4945093>
- ⑥ M. Saito and H. Uemi, “A spatial light modulator that uses scattering in a cholesteric liquid crystal,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, pp. 033102/1–6 (2016). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4942964>
- ⑦ M. Saito, T. Nishimura, and T. Hamazaki, “Fade-resistant photochromic reactions in a self-healable polymer,” *Opt. Express*, vol. 23, pp. 25523–25531 (2015). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.23.025523>
- ⑧ M. Saito, A. Maruyama, and J. Fujiwara, “Polarization-independent refractive-index change of a cholesteric liquid crystal,” *Opt. Mater. Express*, vol. 5, pp. 1588–1597 (2015). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1364/OME.5.001588>

〔学会発表〕（計 24 件）

- ① M. Saito and K. Tsuji, “Bistable optical functions of polyethylene glycol,” 2nd International Conference on Dielectrics (1–5 July, 2018, Budapest).
- ② K. Yamada, Y. Nishimura, and M. Saito, “Rewritable droplet array for creating digital 3D display,” OSJ-OSA Joint Symposia (30–31 October, 2017, Tokyo).
- ③ K. Yoneda, J. Nogami, and M. Saito, “Nano-sized free volume for dye diffusion in a flexible ring laser,” OSJ-OSA Joint Symposia (30–31 October, 2017, Tokyo).
- ④ M. Saito and T. Koketsu, “Fluorescence enhancement of europium ions in a scattering matrix,” 5th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (27 February–1 March, 2017, Porto).
- ⑤ M. Saito and T. Hashimoto, “Whispering gallery mode emission of a cylindrical droplet laser,” 5th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (27 February–1 March, 2017, Porto).
- ⑥ M. Saito and Y. Nishimura, “Phase-dependent stimulated emission in a polymer,” 17th International Conference on Laser Optics (27 June–1 July, 2016, Saint Petersburg).
- ⑦ M. Saito and T. Morigami, “Construction of a 3-D droplet array in a metabolic elastomer,” 10th International Conference on Composite Science and Technology (2–4 September, 2015, Lisboa).

- ⑧ M. Saito, “Droplet formation and arrangement in a flexible polymer,” Energy Material Nanotechnology Meeting on Droplets (8–11 May, 2015, Phuket). 招待講演

〔図書〕（計 1 件）

- ① M. Saito 他, “Polyethylene glycol as a bistable scattering matrix for fluorescent materials,” in *Recent Developments and Trends in Optics, Photonics and Laser Technologies* (Springer, 2018). ページ数未定、印刷中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 光徳 (SAITO Mitsunori)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号： 60205680