

様式 6

論 文 目 録

報告番号	甲 工 乙 工 第 135 号 工 修	氏 名	高橋 敏正
学位論文題目	マイクロ微粒子共振器によるレーザー発振現象に関する研究		
論文の目次			
1. 序論			
2. 実験システム			
3. 非線形高分子微粒子の光閉じ込め効果			
4. 回転楕円体微粒子共振器の光閉じ込め効果			
5. 微粒子共振器内における色素間エネルギー移動			
6. 総括			
業績リスト			
謝辞			
参考論文			
主論文			
1) "Morphology dependent resonant lasing of a dye-doped microsphere prepared by non-linear optical material", T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, T. Karatsu, A. Kitamura, K. Kamada, and K. Ohta, Thin Solid Films, 331 (1998) 298.			
2) "Excitation Energy Transfer between Dye Molecules in the Lasing Microparticle", T. Takahashi, K. Fujiwara, S. Matsuo, and H. Misawa, J. Photochem. Photobio., A: Chem., in press (1999).			
副論文			
1) "Spectral Shift in Lasing Wavelengths due to Optical Kerr Effect in a Dye-doped Microsphere of Organic Polymer", T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, T. Karatsu, A. Kitamura, K. Kamada, and K. Ohta, Nonlinear Optics, in press (1999).			
2) "Three-Dimensional Optical Data Storage in Vitreous Silica", M. Watanabe, H-B. Sun, S. Juodkazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii, and H. Misawa, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 37, (1998) L1527.			

備考

- 論文題目は、用語が英語以外の外国語のときは日本語訳をつけて、外国語、日本語の順に列記すること。
- 参考論文は、論文題目、著者名、公刊の方法及び時期を順に明記すること。
- 参考論文は、博士論文の場合に記載すること。

論文内容要旨

報告番号	甲 工 乙 工 第 135 号 工 修	氏 名	高橋 敏正
学位論文題目	マイクロ微粒子共振器によるレーザー発振現象に関する研究		
<p>内容要旨</p> <p>マイクロメートルサイズの球形微粒子の中で色素が発光すると自由空間の場合とは異なり、ある条件を満足する波長の光だけが微粒子内に閉じ込められて共振しレーザー発振する。このような共振は形態依存共振 (MDR) と呼ばれている。微粒子共振器は原理的に極めて高い Q 値を持つが、共振器自身の長さがマイクロメートルオーダーであるため、時間的応答が速く、ピコ秒オーダーのパルス光を発生させることも可能になるという特長を有する。これまでに微粒子共振器を用いた低しきい値レーザー、微小光プローブなどに関する研究が報告されている。本研究は、(1) 微粒子共振器を用いた非線形光学現象の増強、(2) 共振現象の微粒子形状依存性、(3) 微粒子共振器内のエネルギー移動の各現象に着目し、微粒子共振器における光と物質との相互作用について明らかにすることを目的とした。</p> <p>(1) に関しては比較的大きな非線形光学 (NLO) 応答を示す高分子材料を用いて共振器となる微粒子を作製し、共振器の光閉じ込め効果が 3 次の NLO 応答にあたる影響について検討を行った。NLO 応答を示す高分子材料であるポリシラン誘導体 (ポリシクロヘキサシラン、PCMS) を微粒子化し、それを微粒子共振器とするレーザー発振を観測したところ、ポンプ光パワーの増大に伴いレーザー発振ピークの波長シフトが観測された。本波長シフトについて 3 次の NLO 現象に基づく光カー効果を用いて検討したところ、微粒子内部の界面近傍における実効的なパワー密度が、ポンプパルス光よりも 30 倍以上増強されることが明らかとなった。これは、微粒子の MDR によりバルク材料に比べ効率良く NLO 効果を誘起できることを示している。</p> <p>(2) に関しては、これまでに全く検討されていない回転楕円体微粒子中の MDR 現象を明らかにするため、化学的手法を駆使して回転楕円体微粒子を作製し、その光共振現象について検討した。その結果、球形微粒子とは異なり、回転楕円体微粒子の持つ空間的な異方性により発振スペクトルが測定部位ごとに異なることを見いだした。これは、空間情報と波長情報を相互に変換できることを意味しており、従来にはない新しい光メモリーなどの光デバイスとして利用できることを示唆している。またフォトントンネリングによるレーザー発振の抑制も観測され、近接場顕微鏡のプローブとしても応用できることが明らかとなった。</p> <p>(3) に関しては、球形高分子微粒子共振器中に、エネルギー供与体となる色素とエネルギー受容体となるそれぞれの色素をドーブし、レーザー発振状態における色素間のエネルギー移動過程について検討した。その結果、エネルギー移動効率は、粒径を大きくすることにより増大することが明らかとなった。この結果は、従来、バルク溶液中などでエネルギー移動効率を制御するパラメーターであった温度や色素濃度と同様、微粒子共振器においては粒径という新しいパラメーターによってエネルギー移動を自由に制御できることを示している。さらに、時間分解発光スペクトルの観測から極めて高速なエネルギー移動過程が存在することも明らかになった。</p> <p>これら微粒子共振器内における光と物質との相互作用に関する詳細な研究は、今後 MDR 現象を利用した光論理演算子、光プローブ、マイクロレーザー光源など様々なマイクロ光デバイスの開発のための極めて重要な基礎的知見を与えるものと考えられる。</p>			

マイクロ微粒子共振器による
レーザー発振現象に関する研究

1999年3月

高橋敏正

マイクロ微粒子共振器による
レーザー発振現象に関する研究

1999年3月

高橋敏正

目次

1. 序論	
1.1. 緒言	1
1.2. 微粒子レーザー発振現象の概要	5
1.3. 本研究の意義と目的	10
1.4. 本論文の構成	11
文献	13
2. 実験システム	
2.1. 緒言	15
2.2. 実験装置	15
3. 非線形高分子微粒子の光閉じ込め効果	
3.1. 緒言	19
3.2. ポリシラン誘導体	20
3.3. 非線形高分子微粒子作製法	21
3.4. 発光スペクトルのポンプパワー依存性	24
3.5. 発振ピークの波長シフトの起源	30
3.6. 微粒子中の実効的光電場の増強	31
3.7. まとめ	36
文献	37

4. 回転楕円体微粒子共振器の光閉じ込め効果	
4.1. 緒言	39
4.2. 回転楕円体微粒子作製	42
4.3. 共振波長の観測位置・励起位置依存性	47
4.4. 発光スペクトルにおけるポンプ光の偏光面依存性	49
4.5. 回転楕円体微粒子の時間分解発光スペクトル	55
4.6. まとめ	58
文献	59
5. 微粒子共振器内における色素間エネルギー移動	
5.1. 緒言	61
5.2. 試料作製	63
5.3. ドナー色素のみ, アクセプター色素のみをドーブした微粒子の発光スペクトル	64
5.4. ドナー・アクセプター色素をドーブした微粒子からの発光スペクトルの粒径依存性	68
5.5. 発振微粒子の時間分解発光スペクトル	72
5.6. まとめ	75
文献	76
6. 総括	77
業績リスト	79
謝辞	81

1. 序論

1.1. 緒言

21世紀は光の時代とも言われており, 光が関与し機能を発揮する新しい機能性材料や光デバイスなどの開発が様々な研究分野において活発に進められている. 光はこれら材料やデバイスに対し, 主にエネルギー源や情報源として関与している. たとえば, 緑色植物において営まれている光合成は, 光をエネルギー源として水と炭酸ガスから糖を生産しているが, これと同様にシリコンなどの半導体を用いた太陽電池は, 光エネルギーを電気エネルギーに変換する光デバイスである. さらに最近では, 高速道路の街灯のランプカバーや自動車のボディに, 比較的大きなバンドギャップを持つ半導体の酸化チタンを含む薄膜を被覆し, これらの表面に付着する汚れを光化学的に分解し, 常に清浄に保つメンテナンスフリーの商品も開発されている. これも光エネルギーの化学的変換の一例である.

他方, 光は情報としても極めて重要な役割を果たしている. たとえば, 半導体レーザーと光ファイバーを利用した光通信, そして, コンパクトディスク (Compact Disc, CD) やデジタルビデオディスク (Digital Video Disc, DVD) といった光ディスクメモリ技術など, 光を利用し情報をハンドリングする光デバイスは今日の高度情報化社会を支える基盤技術となっている. さらに, 現在, 種々の製造業などで進められている設計から販売までの効率化をめざした生産・調達・運用支援統合情報システム (CALS) [1] などにおいては膨大なデータを高速に処理する必要性から, 光がもつ情報の多重性・高速性を利用した光デバイスの研究が盛んに行われている.

光を用いた情報処理技術において究極的には, 固体材料分野で原子を一個一個操作するのと同様に, 極限的な光デバイスによって光子を一つ一つ操ることが光科学・技術の目標であるといわれており[2], 光デバイスの高密度化・高集積化により大量データの高速処理化が図られている. 光デバイスとして今後重要になると考えられている光スイッチを例に挙げると, 低パワーで速く大きな屈折率変化を誘起できる

ことが要求される。しかしながら、高密度化・高集積化にともない、素子を微小化すると、光とスイッチング材料との相互作用長が短くなり、低パワーで大きな屈折率変化を誘起できなくなる。このことを補完する方法として、キャビティの中に光を閉じ込めることが挙げられる。光がキャビティ内に閉じ込められることは、無限に長い物質中を光が進むことと同じで、光と物質の相互作用が増大し、大きな効果を誘起できる (図 1.1)。

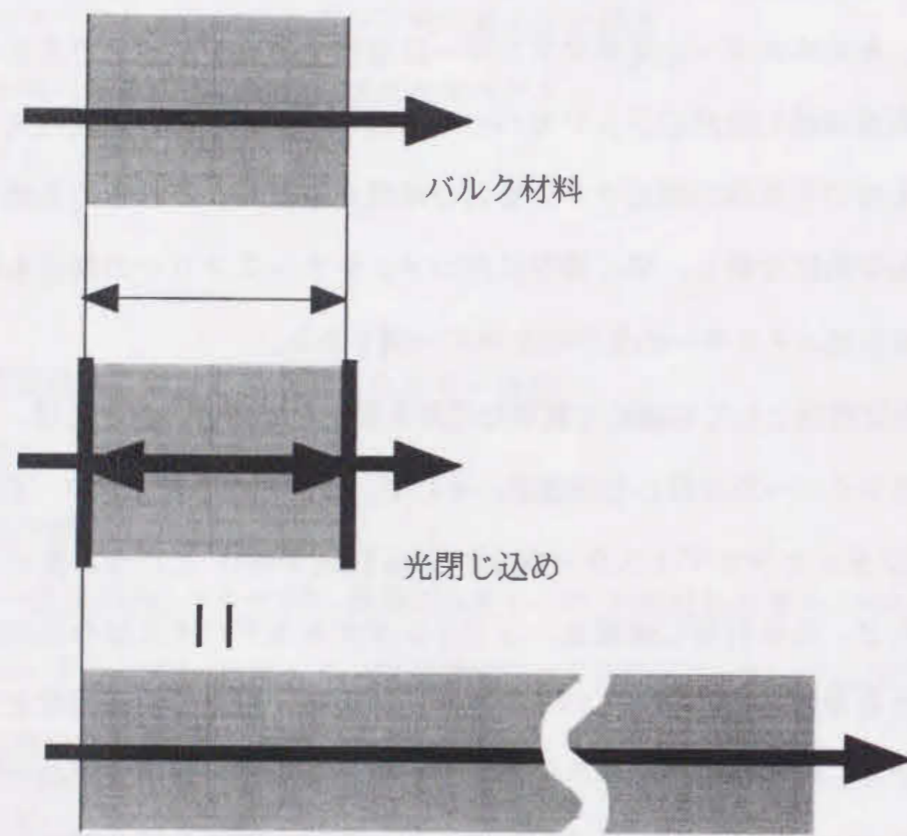
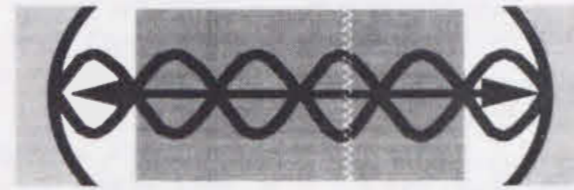


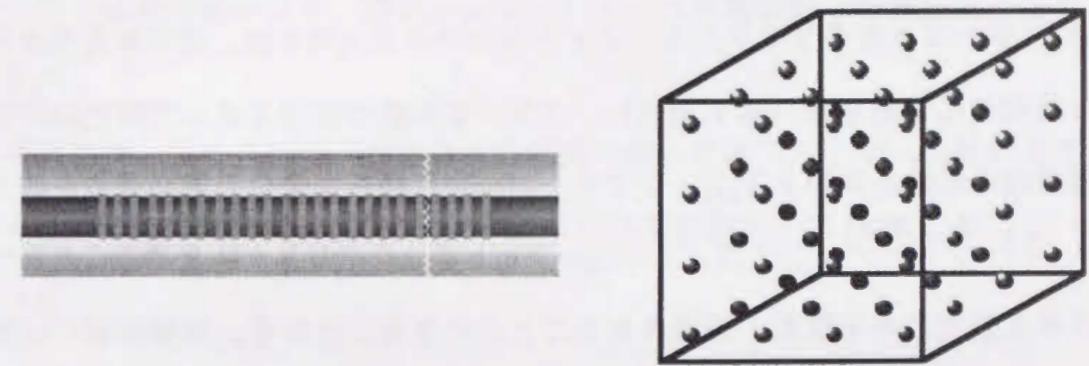
図 1.1 光閉じ込めによる光と物質の相互作用の増強の模式図。

光閉じ込めの方法として、主に (a) エタロン、(b) フォトニッククリスタル、(c) 形態依存共振 (Morphology Dependent Resonance, MDR) の3つが挙げられる。以下にそれらの概要を述べる (図 1.2)。

(a)



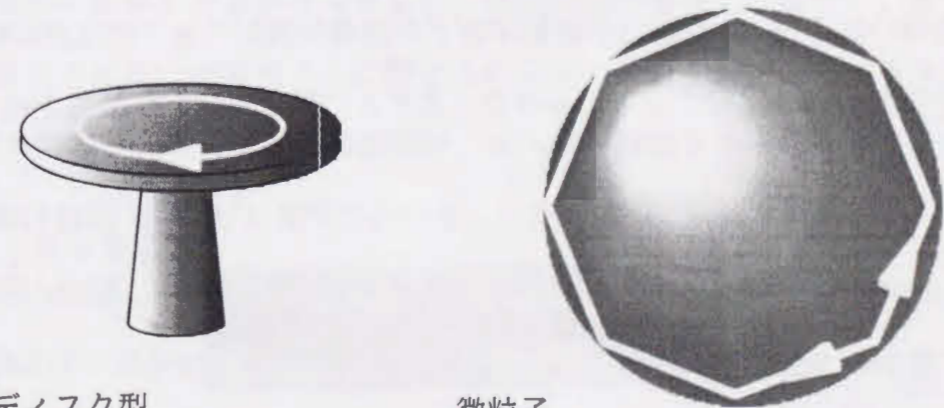
(b)



ファイバグレーティング

3Dフォトニッククリスタル

(c)



ディスク型

微粒子

図 1.2 各種光閉じ込めの模式図。

(a) ファブリー・ペロー型共振器、(b) フォトニッククリスタル、(c) 形態依存共振 (MDR)

(a) エタロン： He-Ne レーザーや YAG レーザーの共振器としても使用されているエタロン（ファブリー・ペロー型共振器）は 2 枚のミラー間に光を閉じ込める方法であり，ミラー間に生じる定在波が共振波長となる（図 1.2 (a)）．キャビティ内で発光した光がミラーによって反射を繰り返し，元の位置で位相がそろったような波長の光がキャビティ内に効率よく閉じ込められる．ミラー間を反射し元の位置に戻ってきた光でも位相がそろわない波長の光は，多重反射による干渉により減衰する．

(b) フォトニッククリスタル： フォトニッククリスタルは，屈折率を多次元にわたり周期的に変動させ（図 1.2 (b)），ブラッグ反射の原理によって特定の周波数帯の電磁波の伝搬を抑制する[3]．ファイバー中に屈折率変化の周期構造を導入したファイバークレーティングは，1次元のフォトニッククリスタルと見ることができ，ある波長の光のみを反射・透過させることができることから，波長弁別が可能であり，波長多重光通信の弁別器としても有望である（図 1.3）[4]．また，3次元フォトニッククリスタル内部からの発光は，欠陥などの局在場を通してのみ外部に取り出すことができ，理想的なキャビティとなる可能性がある．すでに様々な半導体加工技術を用いた手法 [5] や高分子微粒子などの誘電体微粒子を 3 次元的に配列することにより作製した 3 次元フォトニッククリスタルに関する研究が報告されている[6]．

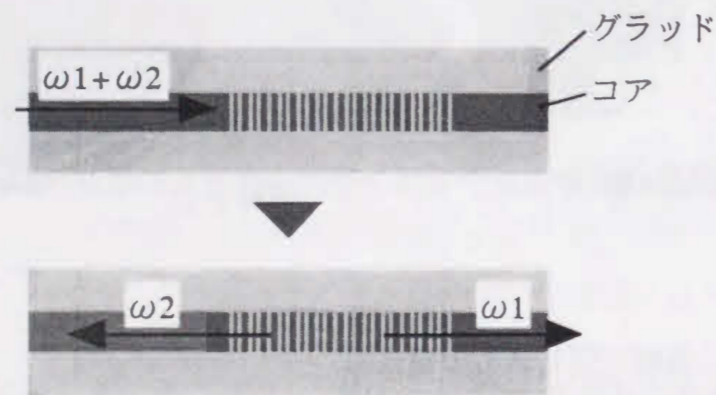


図 1.3 ファイバークレーティングによる波長弁別の模式図．

(c) 形態依存共振 (MDR)： MDR は，微粒子や，リソグラフィ技術で作製したマイクロディスク型などの形状の構造物をマイクロキャビティとして利用する（図 1.2 (c)）．ディスクや微粒子内部の界面近傍における発光は，これら界面で全反射を繰り返すことが可能であり，光が構造物内部を一周し元の位置で位相がそろったような波長の光がキャビティ内に効率よく閉じ込められる．界面での全反射現象を利用していることから，ファブリー・ペロー型共振器に比べ非常に Q 値が高い（エネルギーの閉じ込め効率がよい，損失が少ない）といった理論的な計算結果も報告されている[7]．

本研究では，マイクロ光デバイスへの応用や微小領域の光化学への展開を考え，これら光閉じ込めの中で，Q 値が高く微小化の可能な微粒子の MDR に着目し，研究を行った．

1.2. 微粒子レーザー発振現象の概要

次に微粒子共振器の概要について述べる．前述したように，マイクロメートルサイズの球形微粒子の中で色素が発光すると，自由空間の場合とは異なり，ある条件を満足する波長の光だけが微粒子内に閉じ込められて共振する．このような共振は MDR と呼ばれており，この微粒子共振器は，レーザー発振を引き起こすことに十分な，非常に高い Q 値 (10^4 - 10^8) を持つということが理論的に計算されている．実際，無機結晶や微小液滴，有機高分子などの微粒子を共振器としたレーザー発振が報告されている[8-12]．以下に，微粒子共振器におけるレーザー発振現象の特徴である (1) 共振波長，(2) 共振パルス光の減衰時間，(3) 全反射にともなうエバネッセント場の存在について説明する．

(1) レーザー発振微粒子からの発光スペクトルには，自然放出発光バンドの特定波長において，いくつかの鋭い共振ピークが現われる．これは，微粒子内側の界面

近傍で、共振波長における実効的な光電場が増強されることを意味する[7]。微粒子内でどのような波長の光が共振し、どの程度の割合で微粒子内に光が閉じ込められるかは、幾何光学では答えられず光を波として扱う波動光学が必要になる。つまり、微粒子に関して波動光学から導かれる Mie 散乱の理論を用いる必要がある [13, 14]。得られる解は、次のパラメーターによって、 $P_{m,l}$ と表すことができる。

(P) 偏光によるモード P は、それぞれ TE (電場ベクトルが入射面に垂直な成分)、TM (磁場ベクトルが入射面に垂直な成分) モード成分に対応している。

(m) モード番号 m はファブリー・ペロー共振器の縦モードの番号に対応し、微粒子の半円周上における定在波の数を示している。

(l) あるモード m について、それぞれに l 番目の根を次数 l で表わすと、各共振ピークは $TE_{m,l}$ と $TM_{m,l}$ で指定できる。

また、モード番号 m が大きいとき、 $P_{m,l}$ と $P_{m+1,l}$ の波長間隔 $\Delta\lambda_{m,l}$ は、次式で表すことができる。

$$\Delta\lambda_{m,l} = \lambda^2 \tan^{-1}(n^2-1)^{1/2} / [\pi n_2 d (n^2-1)^{1/2}] \quad (1.1)$$

ここで、 λ : ピーク波長、 n_1 : 微粒子の屈折率、 n_2 : 周囲の媒質の屈折率、 $n = n_1/n_2$ 、 d : 微粒子の直径である。

(2) 微粒子共振器内では、一度誘導放出した光が微粒子内部に閉じ込められ周回する。この光は微粒子共振器の Q 値が非常に高いため、全反射の際の損失よりも、主にドーブした色素の再吸収により減衰する。つまり非常に長い媒質中を進む光の減衰に相当し、このとき再吸収による減衰の時定数 τ_a は、ランベルト・ベールの法則より[15]:

$$\tau_a = n_1 / [\ln 10 \varepsilon(\lambda) a c] \quad (1.2)$$

と表せられる。ここで、 n_1 : 微粒子の屈折率、 $\varepsilon(\lambda)$: 吸光係数、 a : 色素濃度、 c : 真空中での光速度である。

また、微粒子共振器は、共振器自身の長さがマイクロメートルオーダーであるため、例えば、粒径 $10 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.5 の微粒子内部を一周するのに要する時間はおよそ 150 fs であり、時間的応答が本質的に速いという特徴を持つことから、ピコ秒オーダーのパルス光を発生させることが可能になる。これは、微粒子レーザー発振が超高速スイッチなどの新しい光デバイスに応用できることを示唆している[11]。

(3) 微粒子共振器における光閉じ込めは界面での全反射現象によるものである。全反射に伴う現象を波動方程式とスネルの法則でみると、低屈折率側の媒質に光がエバネッセント場と呼ばれる境界面から波長より短い領域に局在することが導かれる (図 1.4)。エバネッセント場の電場は境界面に垂直な方向に指数関数的に減衰し、時間平均をとるとその方向にはエネルギーの流れはない。ここで光の強度は、

$$I_{\text{ext}} = E_t E_t^* \\ = E_0^2 [4 n_1^2 \cos^2 \theta_i / (n_1 \cos \theta_i + \text{Re})^2 + \text{Im}^2] \exp(-4 \pi z \text{Im} / \lambda_0)$$

となる。ここで、

E_0 : 入射波の電場の振幅、 E_t : 屈折波の電場の振幅

$$\text{Re} = [\{ (\Theta^2 + 4 n_2^4 \kappa^2)^{1/2} + \Theta \} / 2]^{1/2}$$

$$\text{Im} = [\{ (\Theta^2 + 4 n_2^4 \kappa^2)^{1/2} - \Theta \} / 2]^{1/2}$$

$$\Theta = n_2^2 (1 - \kappa^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_i$$

n_1 : 媒質 1 の屈折率、 n_2 : 媒質 2 の屈折率、 κ : 消衰係数、 θ_i : 入射角、 z : 界面からの距離、 λ_0 : 真空中の波長である。

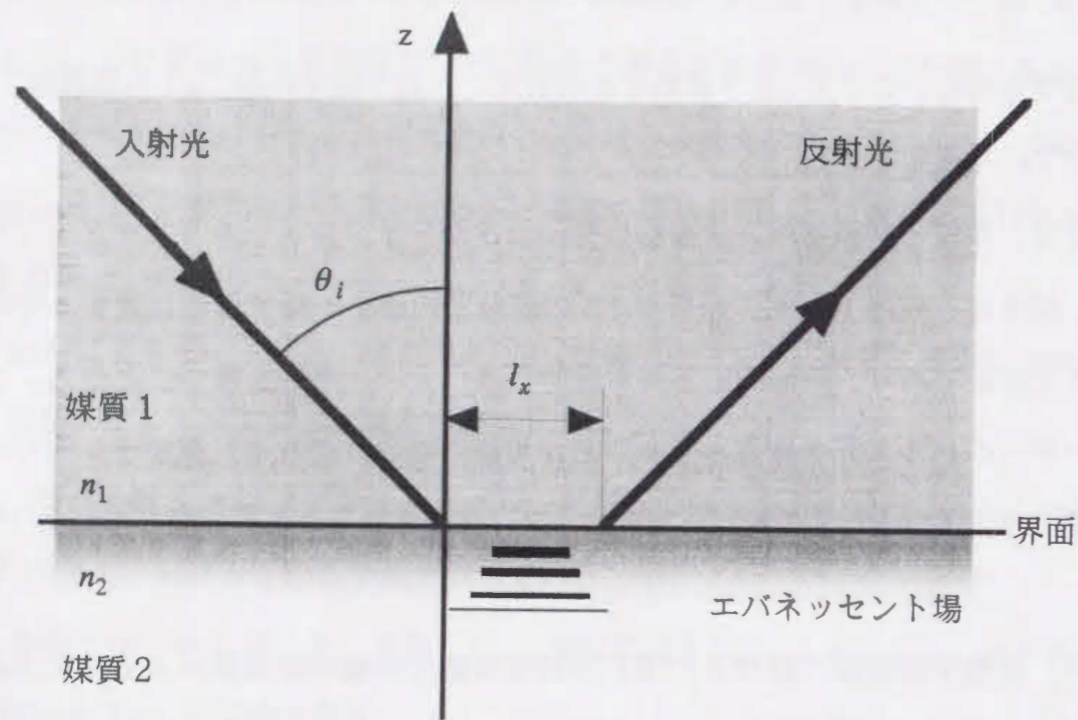


図 1.4 全反射現象の模式図。
 n_1 : 媒質 1 の屈折率, n_2 : 媒質 2 の屈折率, θ_i : 入射角,
 l_x : グース・ヘンシェンシフト.

媒質 2 に吸収がない場合 ($\kappa=0$), 右辺第一項は z 成分が消え, 屈折光の電場の進行は x 成分のみとなり, z 方向にはエネルギーの流れがないことが分かる. また z 方向には試料の吸収係数や屈折率, 入射角に依存する値で光強度が減衰していることがわかり, 吸収がなく z 方向に光の染みだしがあるがエネルギーの流れはない領域がある. この領域をエバネッセント場という. また, $E_1/E_0 = \exp(-1)$ のときの z の値を有効しみこみ深さ d_p といい,

$$d_p = \lambda_0 / 2\pi \text{Im}$$

と表せられ, この領域は波長よりも小さい[13].

このエバネッセント場に, 例えば媒質 1 の屈折率に近い物質 1 が入ってきた場合, エバネッセント場を通して媒質 1 から物質 1 へエネルギーの流れが生じる. これをフォトン・トンネリングという (図 1.5).

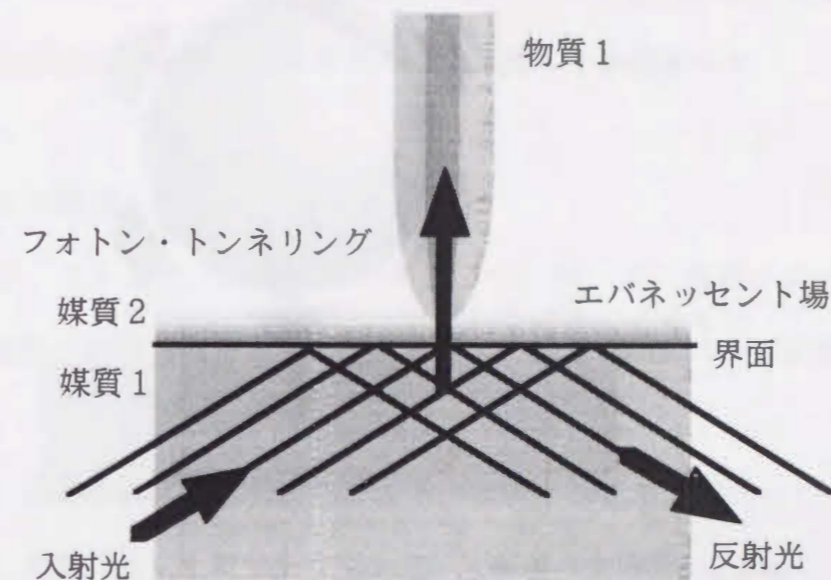


図 1.5 フォトン・トンネリングの模式図.

トンネリングするエネルギー量は媒質 1 の界面からの距離に依存するので, エネルギー量つまり光の強度を観測することにより, 距離を計測することが可能になる. 一方, 微粒子共振器のレーザー発振においても, 微粒子の周りの波長オーダーの領域にエバネッセント場が生じ, このエバネッセント領域も共振器の一部となる. したがって, この領域に他の物質が入ってくると, フォトン・トンネリングが生じ, エネルギーが共振器外に漏れる (図 1.6). そのためレーザー発振強度が低下し, さらにレーザー発振のしきい値以下に達するとレーザー発振が抑制される. エバネッセント場は波長オーダーの広がりがあるため, このことを利用すると, ナノメートルオーダーの分解能で対象物までの距離測定ができることになる[11, 16]. エバネッセント場のフォトン・トンネリング現象を用いて, 従来の光学顕微鏡の限界を超える分解能を有する近接場光学顕微鏡の研究開発も盛んに行われている[17, 18].

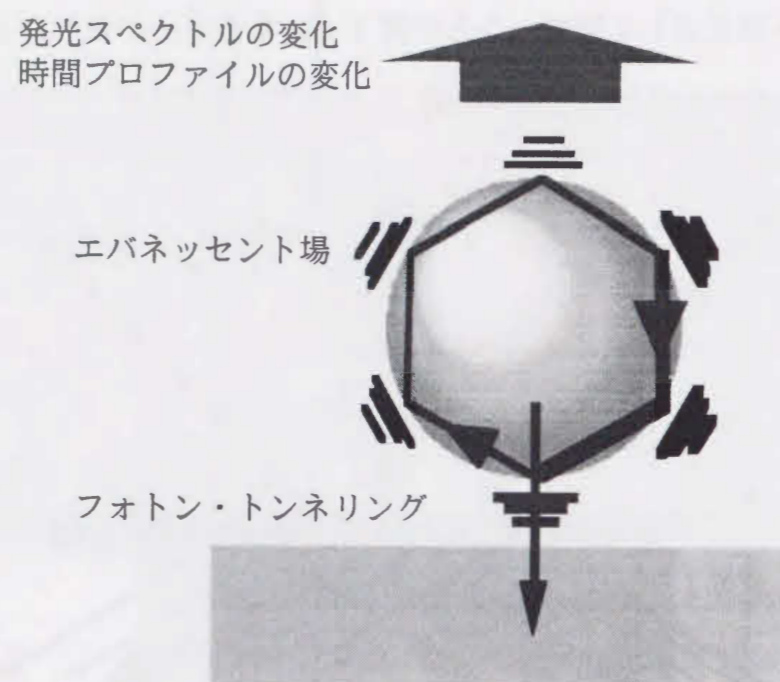


図 1.6 微粒子共振器のフォトン・トンネリング。

1. 3. 本研究の意義と目的

微粒子共振器は極めて高いQ値を持つため、これまでに低しきい値レーザー、微小光プローブや微小反応場への応用を目指して研究が行われてきた。とくに、高分子微粒子、半導体微粒子、さらに液滴などの球形微粒子共振器を用いて、粒径やドーブ色素濃度を变化させた共振が検討されてきた[19-22]。

本研究では、微粒子材料や、微粒子形状、ドーブ色素を变化させ、微粒子共振器における光と物質との相互作用について、より詳しく実験的に明らかにすることを目的とした。とくに、大きな非線形光学 (nonlinear optics, NLO) 応答を示す高分子材料を用いて共振器となる微粒子を作製し、共振器の光閉じ込め効果が NLO 応答にあたる影響について検討を行った。また、MDR については、従来、球形微粒子の粒径を变化させた研究が行われていただけであるが、非球形である回転楕円体微粒子を作製し微粒子形状を变化させ、その光学応答について検討し解析を行った。さらに、

単一色素ではなく、エネルギードナーとなる色素とエネルギーアクセプターとなる色素を同時に微粒子共振器となる高分子微粒子にドーブし、そのエネルギー移動過程の詳細について検討し解析を行った (図 1.7)。このような研究は、光センサーや光プローブ、マイクロ光デバイス、微小領域における光物理化学現象の解明など、多岐にわたる研究分野に大きな影響を与えると考えられる。

1. 4. 本論文の構成

本研究では、1) 微粒子材料、2) 微粒子の形状、3) 微粒子にドーブする色素を变化させ微粒子共振器内における光と物質との相互作用について詳細な検討を行った。

第 1 章では、微粒子共振器を概観した上で、本研究の意義と目的について述べた。

第 2 章では、実験システムについて述べる。

第 3 章では、光デバイス材料として有望な NLO 効果を示す高分子材料を微粒子化した場合の光閉じ込め効果について述べる。

第 4 章では、空間異方性を持つ回転楕円体微粒子を作製し、その光閉じ込めにおける形状の効果について述べる。

第 5 章では、微粒子内にドナー・アクセプターの 2 種類の色素分子をドーブした場合の光学応答について述べる。

第 6 章では、これらの内容を総合的に総括し、マイクロ光デバイスへの可能性について考察する。

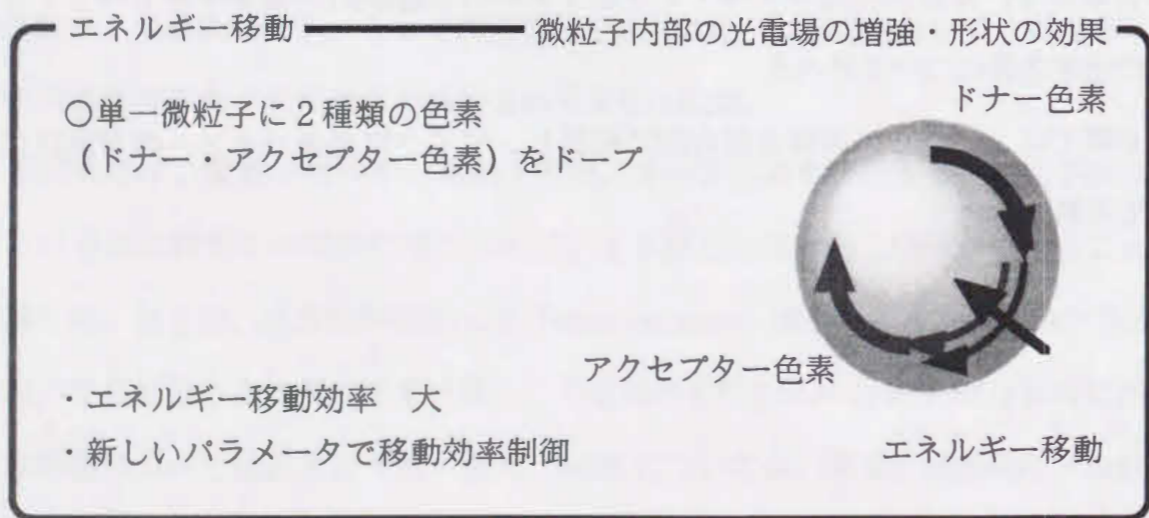
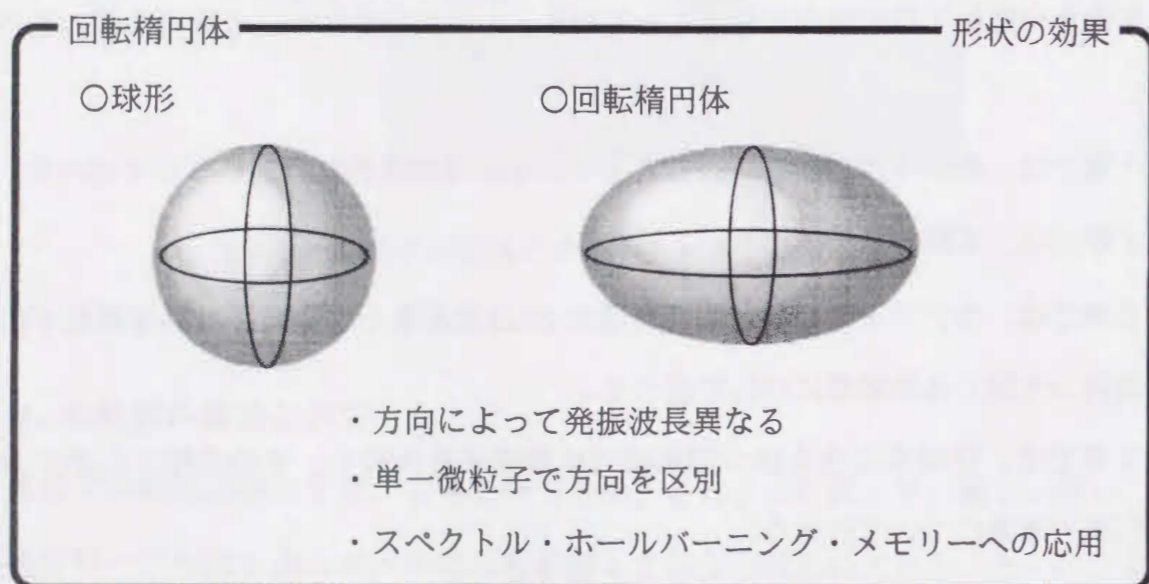
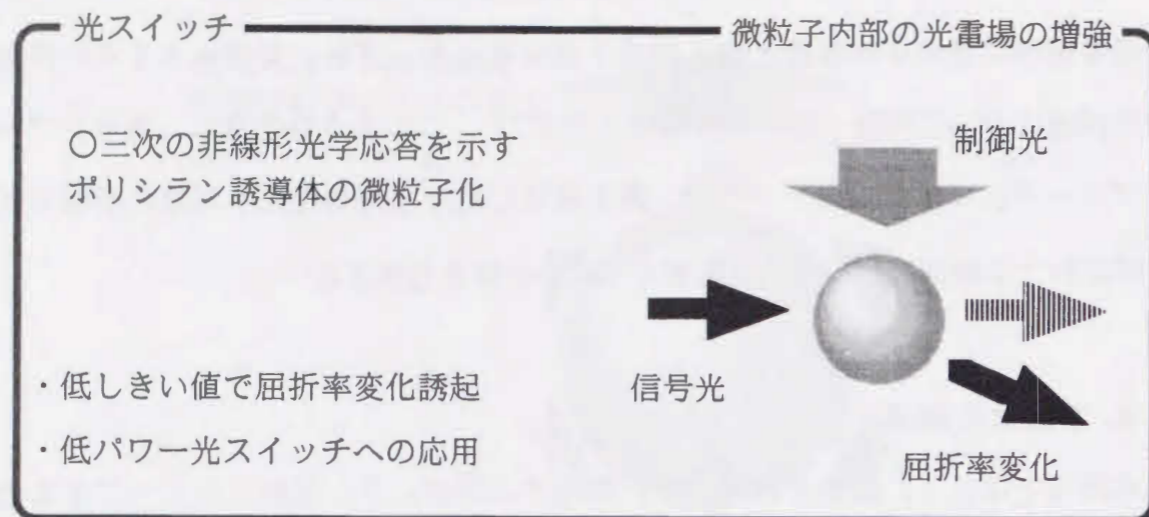


図1.7 研究テーマ.

文献

- [1] いろいろな定義があり, Continuous Acquisition and Life-cycle Support: 「生産・調達・運用支援統合情報システム」, 「調達情報システム」, 「電子取引支援システム」や最近では Commerce At Light Speed: 「光速商取引」が挙げられる.
- [2] 五神真: 高分子 **45** (1996) 101.
- [3] 馬場俊彦, 池田充貴, 神澤尚久, ハンスブロム: 応用物理 **67** (1998) 1041.
- [4] 水波徹: 応用物理 **67** (1998) 1029.
- [5] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, and J. Bur: Nature **394** (1998) 251.
- [6] K. Fukuda, H.-B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L508.
- [7] H. M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long, and R. K. Chang: Opt. Lett. **9** (1984) 499.
- [8] R. K. Chang and A. J. Campillo (ed.): *Optical Processes in Microcavities* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [9] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L99.
- [10] H. Misawa, R. Fujisawa, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L788.
- [11] K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1144.
- [12] K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: Chem. Phys. Lett. **210** (1993) 89.
- [13] 増原極微変換プロジェクト編: 「マイクロ化学」(化学同人, 1993).
- [14] M. Kerker: *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic Press, San Diego, 1969).

- [15] K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: Chem. Phys. Lett. **210** (1993) 89.
- [16] K. Sasaki, H. Fujiwara, and H. Masuhara: J. Vac. Sci. Technol. B **15** (1997) 2786.
- [17] 井上康志, 河田聡: 応用物理 **67** (1998) 1376.
- [18] 大津元一: 応用物理 **65** (1996) 2.
- [19] P. W. Barber and R. K. Chang (ed.): *Optical effects associated with small particles* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [20] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, and V. S. Ilchenko: Phys. Lett. A **137** (1989) 393.
- [21] M. Nagai, F. Hoshino, S. Yamamoto, R. Shimano, and M. Kuwata-Gonokami: Opt. Lett. **22** (1997) 1630.
- [22] S. Arnold and L. M. Folan: Opt. Lett. **14** (1989) 387.

2. 実験システム

2.1. 緒言

本章では, 研究で用いたレーザー捕捉システム, 励起レーザーシステム, 空間時間分解顕微分光システムなど, 実験装置の構成と観測手法について述べる. 本研究では, 微粒子共振器として, 蒸発などによって形状が変わる液滴ではなく, 形態の経時変化がほとんどなく極めて安定な高分子微粒子を用いて実験を行った. このことは, 試料のハンドリングの容易さや時間分解発光スペクトルの測定など長時間測定が可能という点で, 液滴に比べ有利である.

2.2. 実験装置

本研究で使用した光学システムの構成を図 2.1 に示す. 発光スペクトルの観測は, 光学顕微鏡 (Nikon, OPTIPHOT-2) 下で行った. Qswitched mode-lock Nd³⁺: YAG レーザー (EKSPLA, PL 2143 A) の第 2 高調波 (532 nm, FWHM ~30 ps, 繰り返し周波数 10 Hz) をポンプパルス光として顕微鏡に導入し, 対物レンズ (Nikon Fluor 40×, N.A. 0.85) を通して試料に集光照射した (図 2.1(a)). 微粒子からの発光は同じ対物レンズによって集められ, 分光器 (Oriel Instruments, MULTISPEC 257) と ICCD (Intensified Charge Coupled Device) カメラ (HAMAMATSU Photonics, C6394-01) を用いてその発光スペクトルを測定した. 検出された発光スペクトルはコンピュータに取り込み, 解析を行った (図 2.1(b)). スペクトルの分解能は, 分光器のグレーティングと分光器の入射スリット幅, そして検出器の解像度に依存する. しかしながら実験に使用したスリット幅では検出器の解像度が優位になり, 入射スリット幅によらず分光に使用したグレーティングに依存し, 1200 lines/mm のとき発光スペクトルの波長分解能は 0.12 nm, 2400 lines/mm のとき 0.06 nm であった. また, 時間分解発光スペクトルの測定のためにストリークカメラ (HAMAMATSU Photonics, C4334-01, 時間分解能 <15ps) を使用した. このとき時間分解能に関する装置関数は

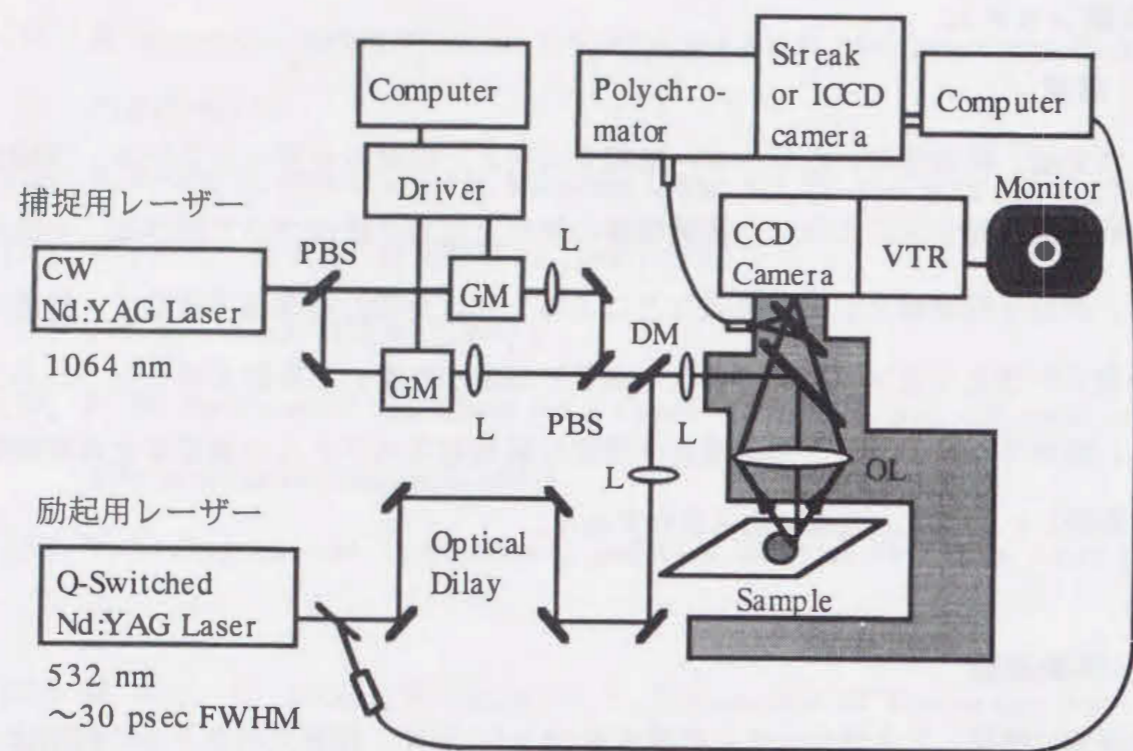


図 2.1 実験装置.

L: レンズ, DM: ダイクロイックミラー, GM: ガルバノミラー,
PBS: 偏光ビームスプリッタ, OL: 対物レンズ.

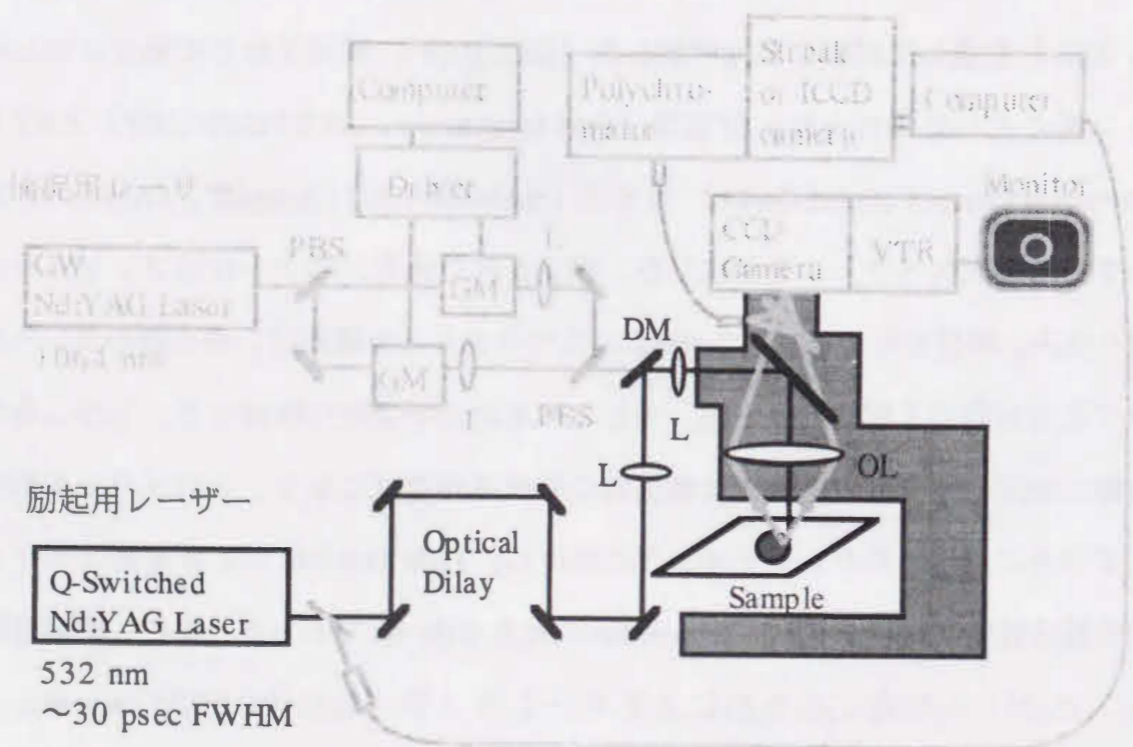


図 2.1 (a) 励起レーザーシステム.

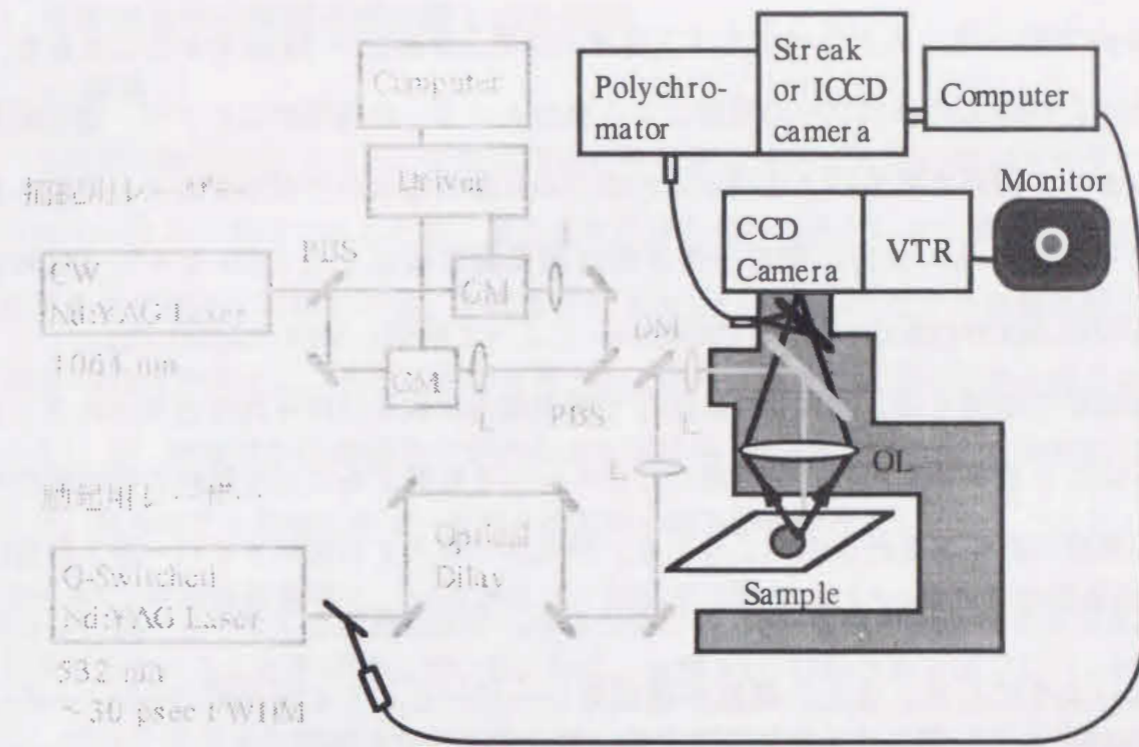


図 2.1 (b) 空間時間分解顕微分光システム.

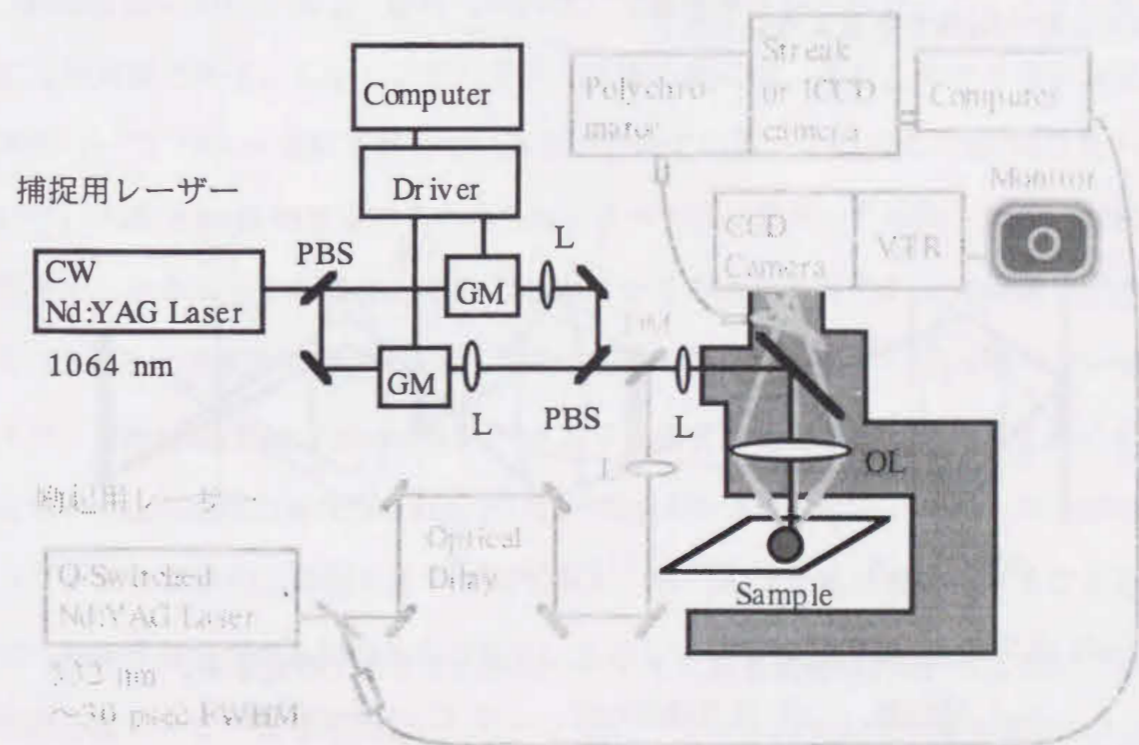


図 2.1 (c) レーザー捕捉システム.

～50 psであった。ストリークカメラ自身の時間分解能は～15 psであることから、これは、パルス光のパワーの変動による測定トリガーの時間的ふらつき、電気的なジッター、遅延光学系によるパルス光のパルス幅の増大などが生ずることによるものと考えられる。また、微粒子の挙動は顕微鏡に装着した CCD カメラ (SONY, DXC-930, 3CCD COLOR VIDEO CAMERA) によって観測し VTR で記録した。

試料からの発光は、測定条件に応じて顕微鏡内に取り付けられた色ガラスフィルターにより波長を選択し、結像面にピンホールを配置することで試料の特定部位からの発光のみ測定を行った。このとき、分光器に導入する光ファイバーの入射面は図 2.2 に示す後ろ側焦点面 (d) の位置におき、空間分解能をファイバー開口に依存しないようにした。また、微粒子捕捉用レーザーとして CW Nd³⁺: YAG レーザー (Spectron, SL903T; 1064 nm, TEM₀₀, Dia 2.2 mm) を用い、必要に応じて微粒子を捕捉操作した (図 2.1(c))。さらに、ポンプ光の偏光依存性を測定できるように、ポンプレーザー光の光軸上に波長板 (λ/2 板, λ/4 板) を置き、ポンプレーザー光の偏光状態を制御できるようにした。

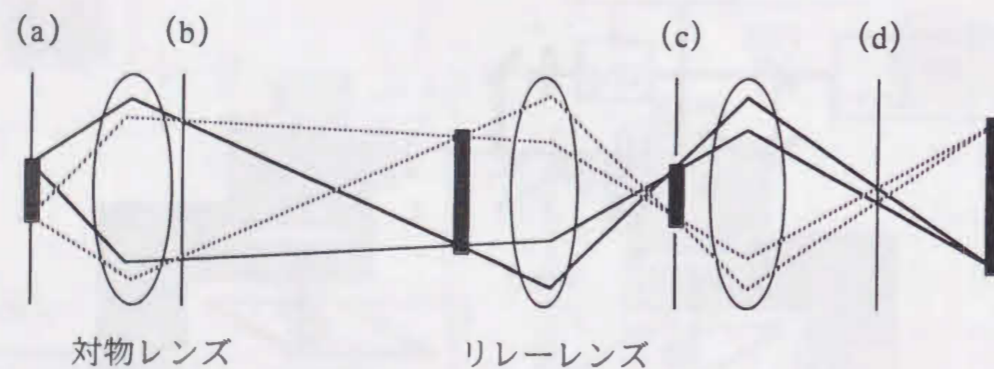


図 2.2 試料の発光を光ファイバーに導入するまでの光学系。
(a) 試料面, (b) 後ろ側焦点面, (c) ピンホール位置,
(d) 光ファイバー入射面。

3. 非線形高分子微粒子の光閉じ込め効果

3.1. 緒言

3 次の非線形光学 (NLO) 材料は高速応答可能な光スイッチ, 光シャッター, 光メモリーなどに利用できるため, 最近活発に研究が行われている。特に 3 次の NLO 効果を示す種々の有機材料は, 半導体材料や K^{*}DP や LiNbO₃ などの無機結晶よりも高速 NLO 応答を示し, また成形の容易さなどから, 様々な研究分野から注目されている [1, 2]。無機材料の非線形光学効果の起源は格子振動によるが, 有機材料においては, 動きやすく分極しやすい非局在の共役π電子系が寄与している。このことは, 有機 NLO 材料は低損失で, 分極が形成・消滅する時間内 (～100 fs) の高速時間応答が可能であることを示唆している。特に, 有機 NLO 材料であるポリシラン誘導体は, ポリチオフェン誘導体などとならび, 他のポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリスチレンなどの高分子に比べ, 大きな 3 次の NLO を示すことが種々の研究から示されている。これらポリシラン誘導体などの共役高分子材料が示す光カー効果 (Optical Kerr Effect, OKE) を利用すれば, 光論理素子などの光デバイスを作製することが可能である。しかし, デバイス化するためには, まだ, その 3 次の非線形感受率 ($\chi^{(3)}$) が 2～3 桁不足しているといわれている。これらの有機 NLO 材料において, 大きな NLO 効果を得るためには, より大きい値の $\chi^{(3)}$ を持つ新しい材料を創製することが必要となるが, それとは別に分子が感じる実効的な光電場を大きくすることも一つの有効な手法となる。長尺の石英ガラスファイバー [3] やポリマー光ファイバー (Polymer Optical Fiber, POF) [4] を用い光と媒質との相互作用長を長くすることで十分な非線形効果が得られたといった報告がなされている。また, ファブリー・ペローエタロン内に非線形光学材料を導入し実効的な光電場を増強することで, 光カー効果を増大させる報告もなされている [5]。一方, V. B. Braginsky らは CaF₂:Sm²⁺ 微粒子にレーザー光を照射したところ, 低いパワーで光双安定現象を観測した [6]。微粒子共振器内においては光の実効的な光電場が増強されており [7-13], 超高速応答

を示す3次のNLO材料を用いて微粒子共振器を作製すれば、NLO効果を増大させることができると考えられる。

ここでは有機高分子の中で比較的大きい $\chi^{(3)}$ を持つポリシクロヘキシルメチルシラン(PCMS)と小さい $\chi^{(3)}$ を持つPMMAの色素(ローダミンB, RhB)ドープ微粒子からのレーザー発振光の観測を行った。さらに、共振波長の波長シフトのポンプパワー依存性から微粒子内部の光電場の増強についても検討を行った。

3.2. ポリシラン誘導体

PCMSは、Wurtzタイプの結合反応によって合成を行った[14, 15]。得られたPCMSの分子量(M_w)は、 4.3×10^4 ($M_w/M_n = 2.4$)であった。これは一つの高分子鎖に340のシリコン原子が連なることに相当する。

また、PCMSの線形屈折率 n_0 をプリズムカップリング法で、 $\chi^{(3)}$ を縮退四波混合(DFWM)法で測定を行ったところ、それぞれ $n_0 = 1.6195 (\pm 0.0004)$ (632.8 nm), $\chi^{(3)} = 6 \times 10^{-13}$ esu (532 nm) が得られた。表3.1に代表的な材料の $\chi^{(3)}$ の値を示す。

表3.1 代表的な材料の $\chi^{(3)}$ 値。

材料名	$\chi^{(3)}$ [esu]	波長[μm]	測定方法	文献
石英ガラス SiO_2	2.8×10^{-14}	1.90	第三高調波発生法	[16]
アゾベンゼン-PMA	3.2×10^{-12}	1.90		
ポリジアセチレン (真空蒸着膜)				
E c	2.9×10^{-10}	1.90		
E \perp c	3.0×10^{-12}	1.90		
半導体結晶材料 AlGaAs/AlAs-MQW	3.5×10^{-10}	1.97		
$[(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{Si}]_n$ フィルム (unoriented)	1.1×10^{-11}	1.06	メーカーフリンジ	[17]
$(\text{PhSiMe})_n$ フィルム (amorphous)	1.5×10^{-12}	1.06		

3.3. 非線形高分子微粒子作製法

PCMSの色素ドープ微粒子は、PCMS (50 g/dm^3) と RhB ($1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) のクロロホルム溶液 ($\sim 0.2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$) を、微小開口 ($\sim 50 \mu\text{m}$) を持つマイクロピペットからポリエチレングリコール (PEG, $M_w \sim 200$) 水溶液 (10 vol%, $\sim 2 \text{ dm}^3$) 中に出射し、微小液滴を形成させることによって作製した (図3.1)。

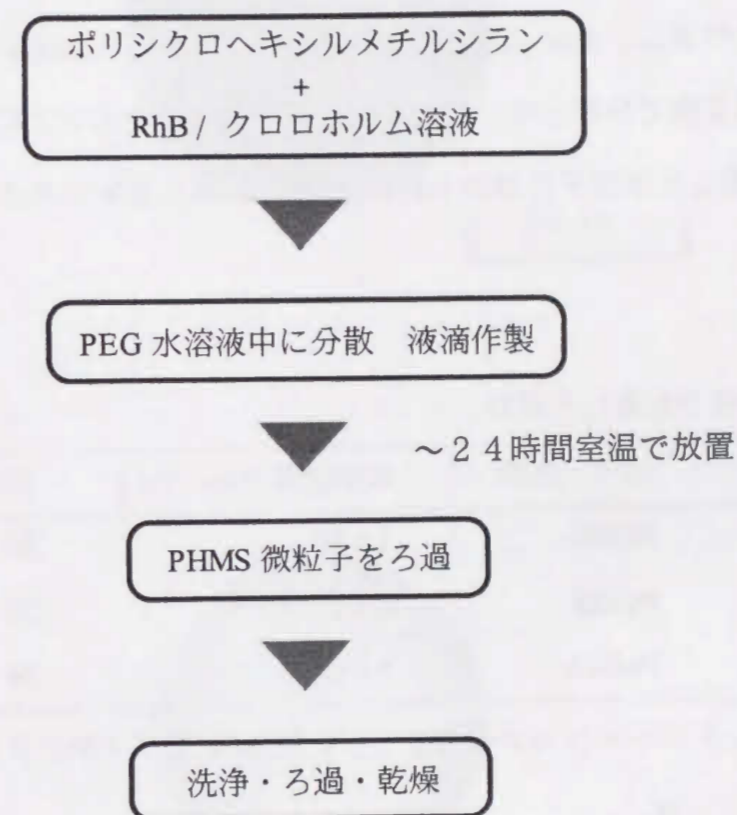


図3.1 ポリシラン誘導体微粒子作製フローチャート。

クロロホルムは疎水的ではあるが、微小液滴はゆっくりと水に溶けるため、表面張力により真球になったPCMS-クロロホルム液滴からクロロホルムが水に溶けだし、PCMS微粒子が得られる。液滴形成後 ~ 24 時間室温で放置し、ポリカーボネイト製のメンブランフィルター (ADVANTEC, 孔径: $8 \mu\text{m}$) によって濾過、洗浄したあと乾燥して微粒子を取り出した。その結果、直径5-50 μm のRhBドープPCMS微粒子

が得られた。図 3.2 に得られた PCMS 微粒子の光学顕微鏡写真を示す。図 3.2 (a) は PCMS-クロロホルム液滴を蒸留水中に分散させて作製した微粒子で、図 3.2 (b) は PEG 水溶液中に分散させて作製した微粒子である。PEG 水溶液系では透明な微粒子が得られたが、水（蒸留水）系では微粒子内部に気泡のようなものができ不透明なもの得られた。内部に気泡などがあるとその部分で光が散乱され、MDR が乱されるため、PEG 水溶液中で得られた透明な微粒子を実験に使用した。また、色素ドーブ PMMA 微粒子は、RhB のメタノール溶液 ($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) に、PMMA 微粒子を ~ 24 時間室温で分散させ、微粒子に色素を含浸させることにより作製した [12]。本研究で使用した微粒子のホスト材料と RhB 濃度と直径を表 3.2 に示す。

表 3.2 本研究で使用した試料。

試料	ホスト材料	RhB濃度 [mol / dm ³]	直径[μm]
PS1	PCMS	1×10^{-2}	24
PS2	PCMS	1×10^{-3}	28
PM1	PMMA	1×10^{-2}	28

PCMS: ポリシクロヘキシルメチルシラン, PMMA: ポリメタクリル酸メチル,
RhB: ローダミン B.

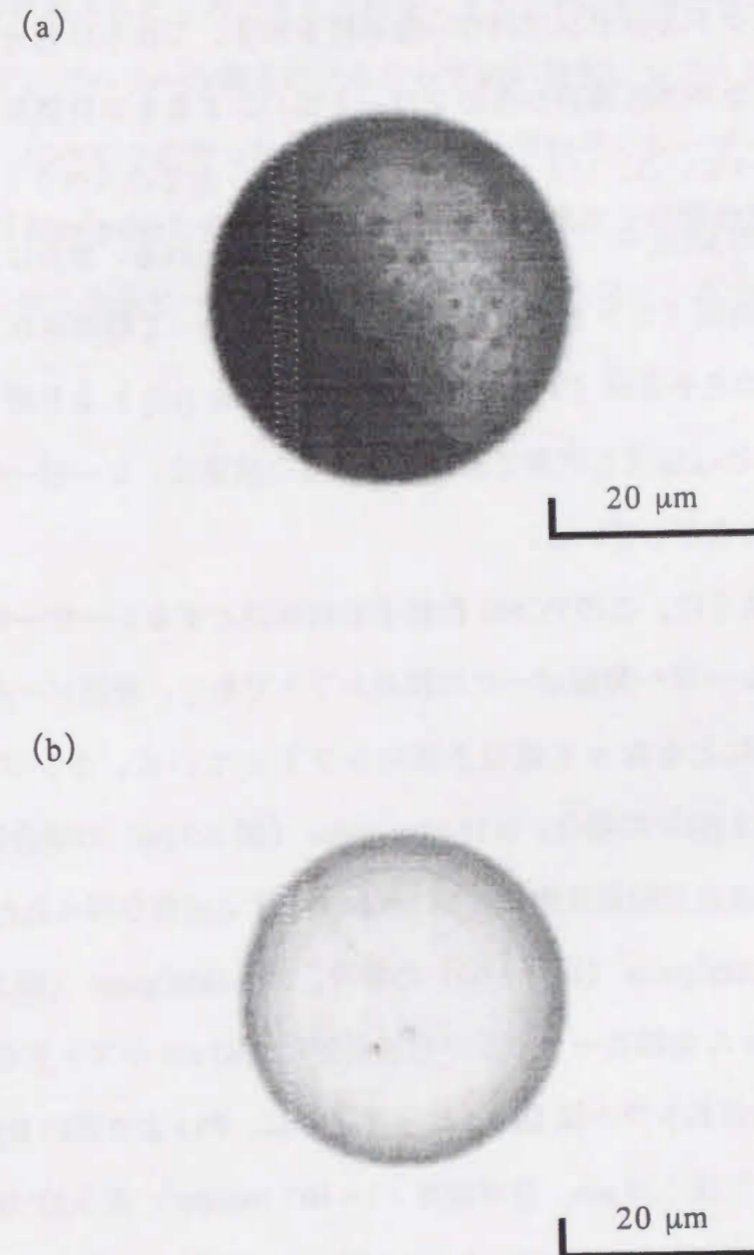


図 3.2 得られた PCMS 微粒子。

(a) 水中で作製した微粒子, 粒径: 33 μm.

(b) PEG 水溶液中で作製した微粒子, 粒径: 31 μm.

3.4. 発光スペクトルのポンプパワー依存性

図 3.3 に、PS1 (PCMS 微粒子, 粒径: 24 μm , 色素濃度: 1×10^{-2} mol/dm³, 表 3.2) からの発光スペクトルのポンプパワー依存性を示す。これらの発光スペクトルは、RhB をドーブした PCMS 薄膜からのブロードなバンドをもつ自然放出光のスペクトルとは全く異なっている。いくつかの鋭いピークは、全てのスペクトルで観測され、それらは微粒子の MDR モードに起因するものと考えられる。さらに、図 3.4 に示すように、発光の時間プロファイルが、短いパルスとなって観測された。発光パルスは、自然放出光の光子寿命 (PMMA 薄膜の場合 3.3 ns [12]) より短く、レーザーパルス (~ 30 ps) とほぼ同じ程度である。これらの結果は、レーザー発振が微粒子内で誘起されたことを示している。

図 3.3 に示すように、この PCMS 微粒子を共振器とするレーザー発振の最も注目すべき特徴は、レーザー発振ピークの波長シフトであり、発振ピークの波長がポンプパワーの増大にともなって短波長側にシフトしている。ポンプパワーが 0.20 J/cm²/pulse (図 3.3 (b)) の場合、0.15 J/cm²/pulse (図 3.3 (a)) の場合に比べて 614.2 nm の発振ピーク波長が短波長側に 0.26 nm シフトする結果が得られた。また、ポンプパワーが 0.29 J/cm²/pulse (図 3.3 (c)) の場合、0.15 J/cm²/pulse (図 3.3 (a)) の場合に比べて 614.2 nm の発振ピーク波長が短波長側に 0.83 nm シフトする結果が得られた。これと同様な波長シフトは図 3.5 に示すように、PS1 より低い RhB 濃度の PS2 (PCMS 微粒子, 粒径: 28 μm , 色素濃度: 1×10^{-3} mol/dm³, 表 3.2) からの発光スペクトルにおいても観測された。ポンプパワーが 0.13 J/cm²/pulse (図 3.5 (b)) の場合、0.07 J/cm²/pulse (図 3.5 (a)) の場合に比べて 612.0 nm の発振ピーク波長が短波長側に 0.03 nm シフトする結果が得られ、ポンプパワーが 0.22 J/cm²/pulse (図 3.5 (c)) の場合、0.07 J/cm²/pulse (図 3.5 (a)) の場合に比べて 612.0 nm の発振ピーク波長が短波長側に 0.05 nm シフトする結果が得られた。

PS2 の発光スペクトルは PS1 の発光スペクトルに極めて類似しており、いくつか

の鋭いピークが観測され、それらの発光時間プロファイルは自然放出の光子寿命よりも短く、ポンプパルスとほぼ同程度であった。したがって、PS2 も PS1 と同様、レーザー発振が誘起されたものと考えられる。また、PS2 の場合もレーザー発振ピークの波長が、ポンプパワーの増大にともなって低い波長にシフトしたが、シフト量は PS1 の場合に比べて小さかった。一方、PMMA 微粒子のレーザー発振 (ポンプパワー: 0.29-0.58 J/cm²/pulse) も観測されたが、PCMS 微粒子の場合と異なり、ポンプパワーの増大に伴う発振ピークの波長シフトは観測されなかった (図 3.6)。



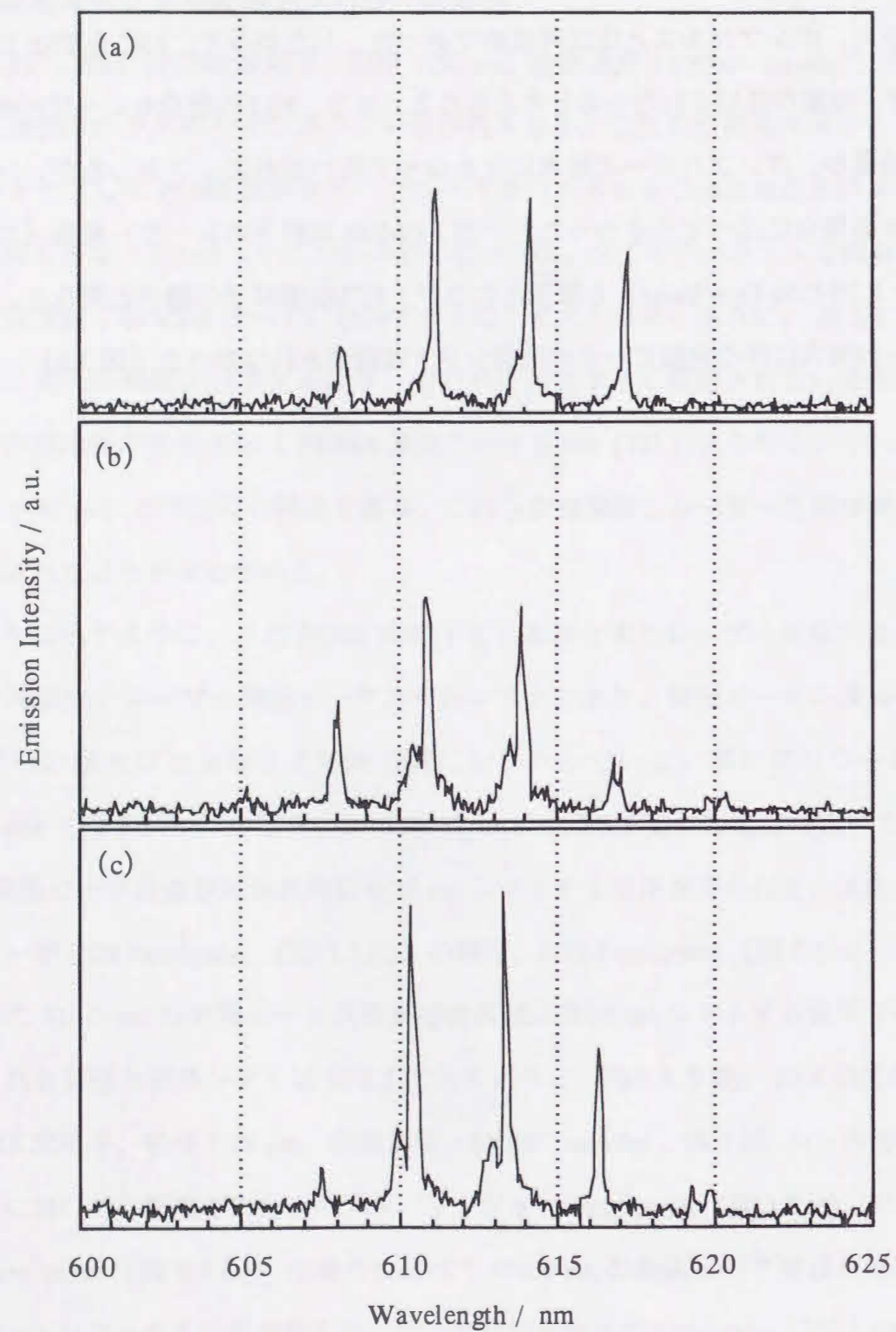


図 3.3 試料 PS1 の発光スペクトル。
 ポンプパワー：(a) 0.15, (b) 0.20, (c) 0.29 J/cm²/pulse.
 PS1：粒径 24 μm, RhB濃度 1×10⁻² mol/dm³.

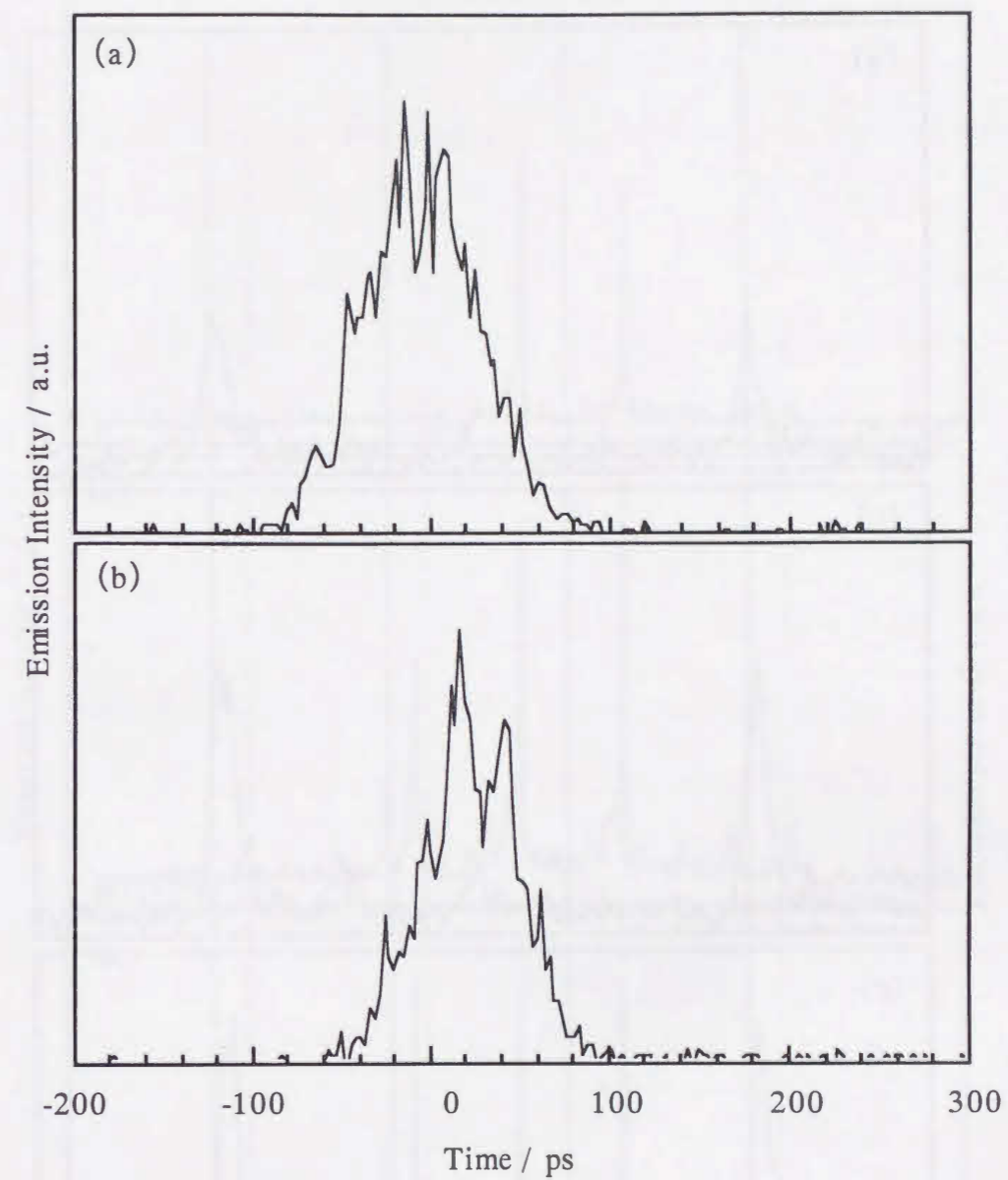


図 3.4 試料 PS1 の発光の時間プロファイル。
 (a) ポンプ光, (b) RhB ドープ PCMS 微粒子。
 PS1：粒径 24 μm, RhB 濃度 1×10⁻² mol/dm³.

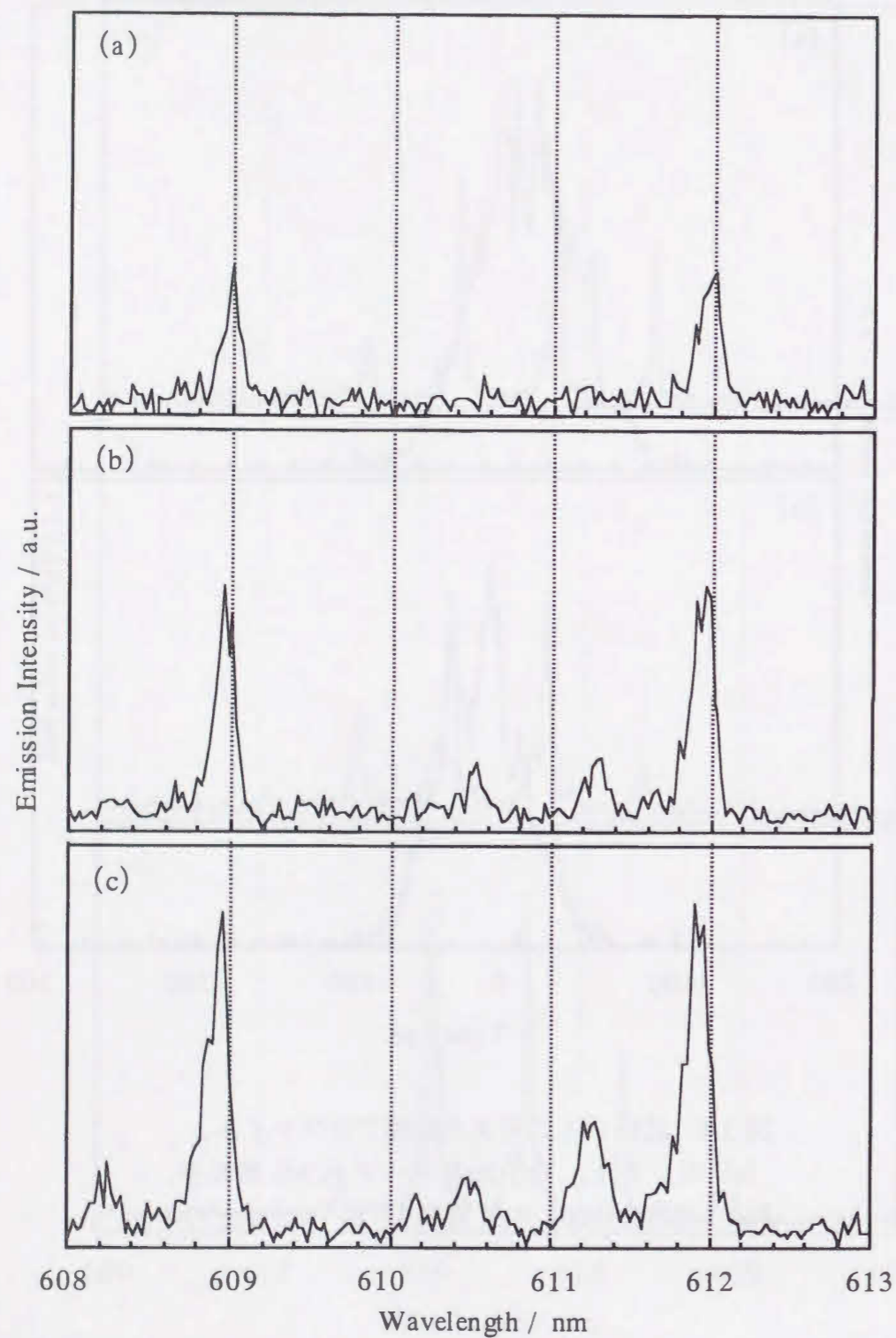


図 3.5 試料 PS2 の発光スペクトル。
 ポンプ光パワー： (a) 0.07, (b) 0.13, (c) 0.22 J/cm²/pulse.
 PS2：粒径 28 μm, RhB濃度 1×10⁻³ mol/dm³.

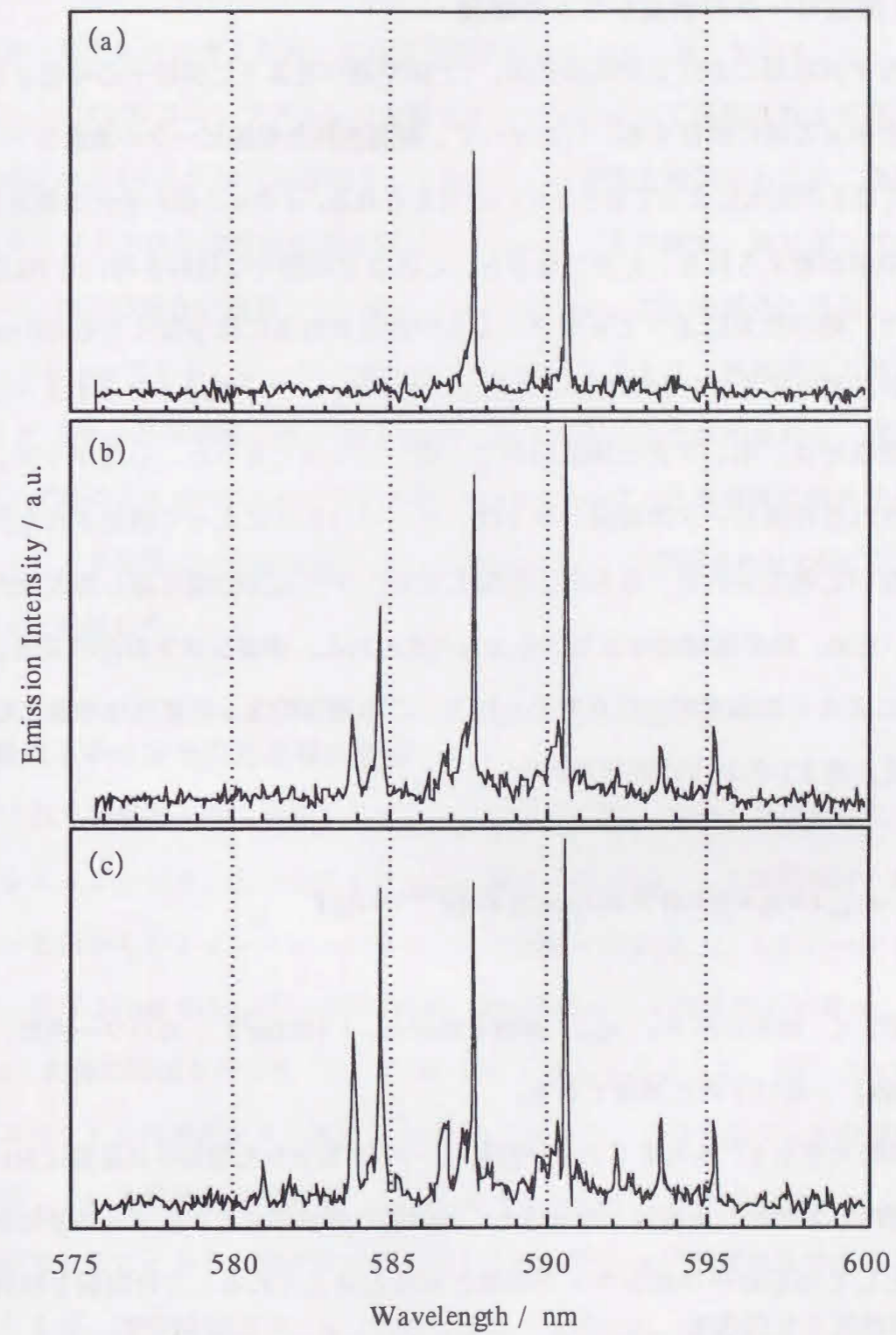


図 3.6 試料 PM1 の発光スペクトル。
 ポンプ光パワー： (a) 0.29, (b) 0.41, (c) 0.58 J/cm²/pulse.
 PM1：粒径 28 μm, RhB濃度 1×10⁻² mol/dm².

3.5. 発振ピークの波長シフトの起源

微粒子共振器における共振波長は、1.2節で述べたように微粒子の粒径 d と微粒子の屈折率 n の値に依存する。したがって、観測された発振ピークの波長シフトは、 d もしくは n の変化によって生じたものと考えられる。 d や n の値の変化の要因として、熱の効果が考えられる。しかしながら、これまでの様々な材料を用いた NLO の研究により、熱の効果によって n や d に変化が誘起されるには少なくとも 100 ps 程度の時間が必要であることが明らかにされている [18]。一方、図 3.4 に示すように、レーザー発振光は、ポンプ光とほぼ同程度の短いパルスであった。したがって、ここで観測された発振ピークの波長シフトは、単一のパルスによって誘起された熱の効果ではないと考えられる。さらに、使用したポンプパルスの繰り返し周波数が 10 Hz と低いため、熱の蓄積効果もないものと考えられる。波長シフトの他の要因として、OKE による n の過渡的变化が考えられる。この過渡的な n の変化は非線形屈折率を用いて、式 3.1 のように表せられる。

$$n = n_0 + n_{\text{NLO}} I = n_0 + [(4\pi)^2 \times 10^7 / (c n_0^2)] \text{Re}\{\chi^{(3)}\} I \quad (3.1)$$

ここで、 n_0 : 線形屈折率、 n_{NLO} : 非線形屈折率、 I (W/cm²) : 光パワー密度、そして c (cm/s) : 真空中の光速度である。

比較的大きな $\chi^{(3)}$ を有する NLO 材料によって作製された微粒子共振器においては、共振器内の実効的な光電場が増強され、過渡的に屈折率変化が生ずる可能性があり、結果として発振ピークのシフトが観測されることが考えられる。この問題を検討するために、まず、PCMS と PMMA の $\chi^{(3)}$ の値を測定した。得られた PCMS の $\chi^{(3)}$ は、532 nm で 6×10^{-13} esu であり、PMMA の値 (5×10^{-14} esu [19]) より一桁大きかった。ここで、式 3.1 よりそれぞれの材料について n_{NLO} を計算すると、PCMS の場合 $n_{\text{NLO}} = 1.2 \times 10^{-14}$ cm²/W、PMMA の場合 $n_{\text{NLO}} = 1.2 \times 10^{-15}$ cm²/W となる。仮に光パワー密度が

同じならば、屈折率変化量は PCMS の方が一桁大きくなり、共振ピーク波長のシフト量も大きくなるものと考えられ、これは実験結果ともよく一致している。

一方、この OKE はポンプ光および発振光それぞれによって誘起される可能性がある。観測された OKE がどちらの光により誘起されたのかを検討するため、発振ピークの波長シフトの色素濃度依存性の測定を行なった。その結果、同じポンプパワー条件下で、PS1 の場合の波長シフト量は $\Delta\lambda = 0.83$ nm、PS2 の場合の波長シフト量は $\Delta\lambda = 0.05$ nm であり、レーザー発振ピークの波長シフトは、色素濃度の高い試料 (PS1) の方が、色素濃度の低い試料 (PS2) より大きいことが示された。波長シフトがポンプ光による OKE によって引き起こされたならば、色素濃度に依存するとは考えにくく、本発振ピークの波長シフトは発振光によって誘起された OKE によるものであると結論した。

3.6. 微粒子中の実効的光電場の増強

観測された発振ピークの波長シフトについてさらに詳しく検討するために、実験結果とシミュレーションとの比較を行った。微粒子の共振ピークの波長は、微粒子の d と n の値からシミュレーションすることが可能である [7]。シミュレーションによって、直径 24 μm のレーザー発振 PCMS 微粒子における屈折率変化量 $n_{\text{NLO}} \cdot \Delta I$ (式 3.1) の値の評価を行った (図 3.7, 表 3.3)。前述したように、図 3.2(c) で観測されたスペクトルの波長シフト量は、0.83 nm であった。このスペクトルの波長シフトに対応している屈折率変化量は、 $n_{\text{NLO}} \cdot \Delta I = -2.2 \times 10^{-3}$ と計算された。 $n_{\text{NLO}} \cdot \Delta I$ が負の値をとることから、発振波長域における PCMS の $\chi^{(3)}$ の値は負であることが示唆されるが、DFWM 法では、 $\chi^{(3)}$ の絶対値だけが得られ、その符号を実験的に得ることはできない。

$\chi^{(3)}$ と n_0 、 n の変化量を用いて、式 3.1 から微粒子内部の実効的な光パワー密度の変化量 (ΔI_{eff}) を計算することが可能である。図 3.8 に PS1 に関するポンプパワー

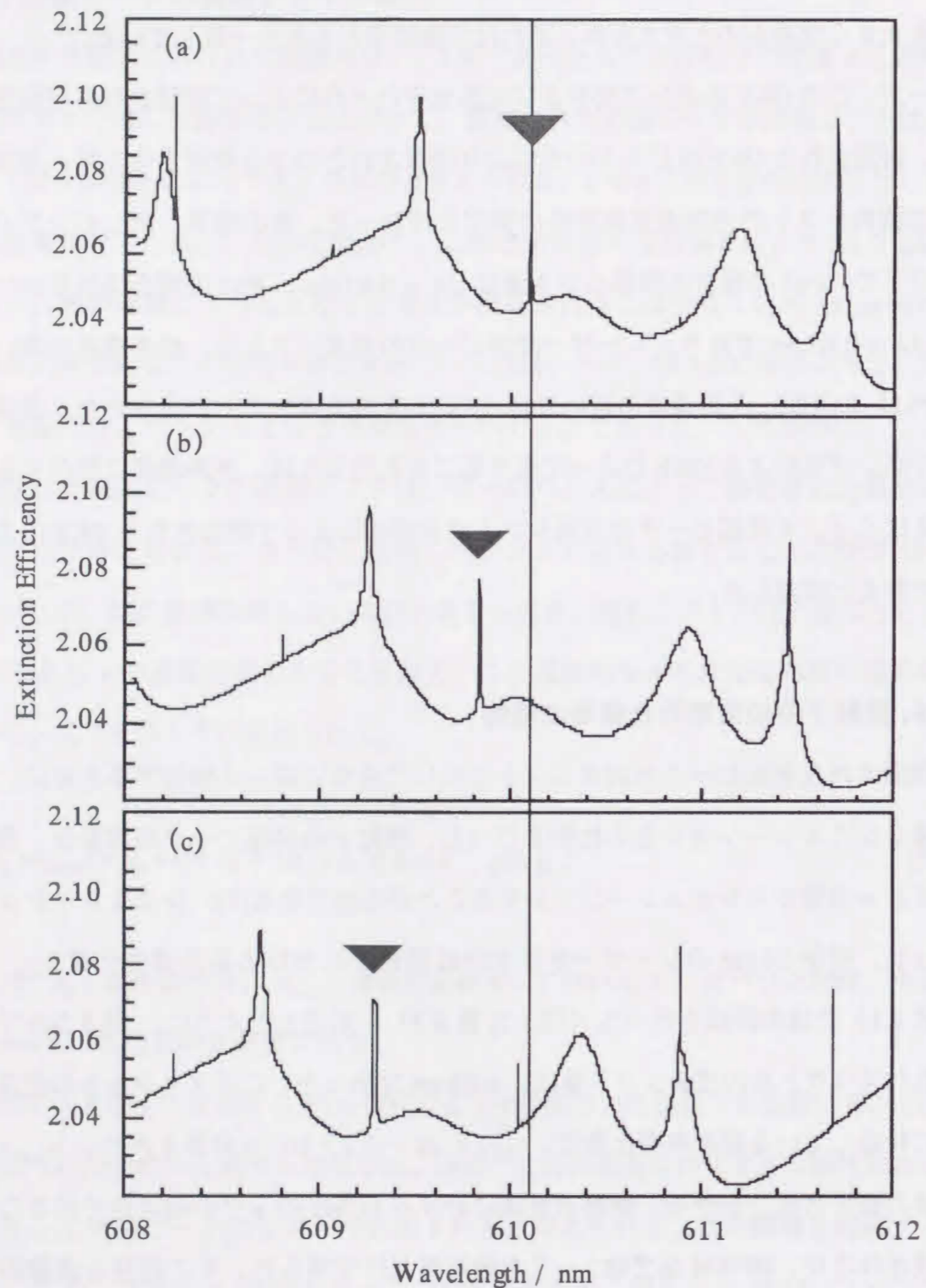


図 3.7 共振ピークのシミュレーション.
 (a) 屈折率 $n = 1.6195 + 0.0000i$ の場合, (b) $n = 1.6188 + 0.0000i$ の場合,
 (c) $n = 1.6173 + 0.0000i$ の場合. 粒径: $24 \mu\text{m}$.

表 3.3

粒径: $24 \mu\text{m}$ の球形微粒子の屈折率変化による共振ピークの波長シフト量.

屈折率	屈折率の変化量	共振ピークの波長シフト量 [nm]
$1.6195 + 0.0000i$ (基準)	0.0000	0.00
$1.6188 + 0.0000i$	0.0007	0.26
$1.6173 + 0.0000i$	0.0022	0.81

* 微粒子周辺の屈折率: 空気の屈折率 $n = 1.0000 + 0.0000i$ として計算.

(ΔI_{pump}) と ΔI_{eff} のプロットをそれぞれ示す. 同様に, PS2 に関するプロットを図 3.9 に示す. PS1, PS2 どちらの場合も, 図に見られるように, 計算された ΔI_{eff} の値は, ΔI_{pump} の値とおおよそ比例しており, PS1 の場合, ΔI_{eff} の値は ΔI_{pump} の値よりおよそ 30 倍大きくなり, PS2 の場合はおよそ 2 倍大きくなった. これは, 光の実効的なパワー密度が, 効率的に微粒子内部の界面近傍で増幅されるということを示している. PS2 の増幅率が低いのは, 微粒子内の色素濃度が低く, 効率よくポンプ光を色素が吸収しないためと考えられる. したがって, 観測された 3 次の NLO 効果による発振ピークの波長シフトは, このような微粒子 MDR の高い増幅係数によって引き起こされたものと考えられる. さらに微粒子内部の光のパワー密度を PS1 の場合と同じ値として, PMMA ($n_0 = 1.494$, $\chi^{(3)} = 5 \times 10^{-14} \text{esu}$) 微粒子の発振ピークのシフト量を計算することも可能であり, その値は PM1 に関しておよそ 0.07nm となり本研究で用いた装置の波長分解能と同程度の小さい値が得られた.

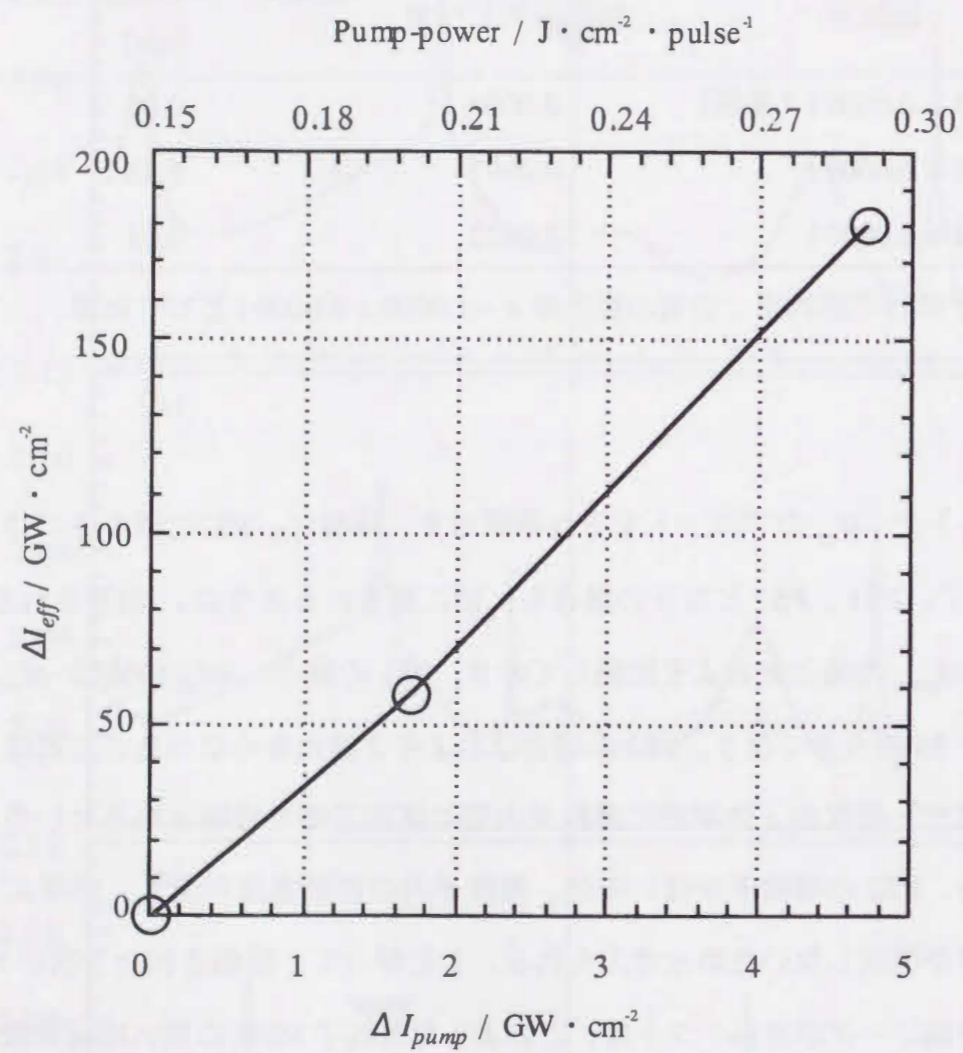


図 3.8 試料 PS1 におけるポンプ光パワー (ΔI_{pump}) と ΔI_{eff} のプロット.

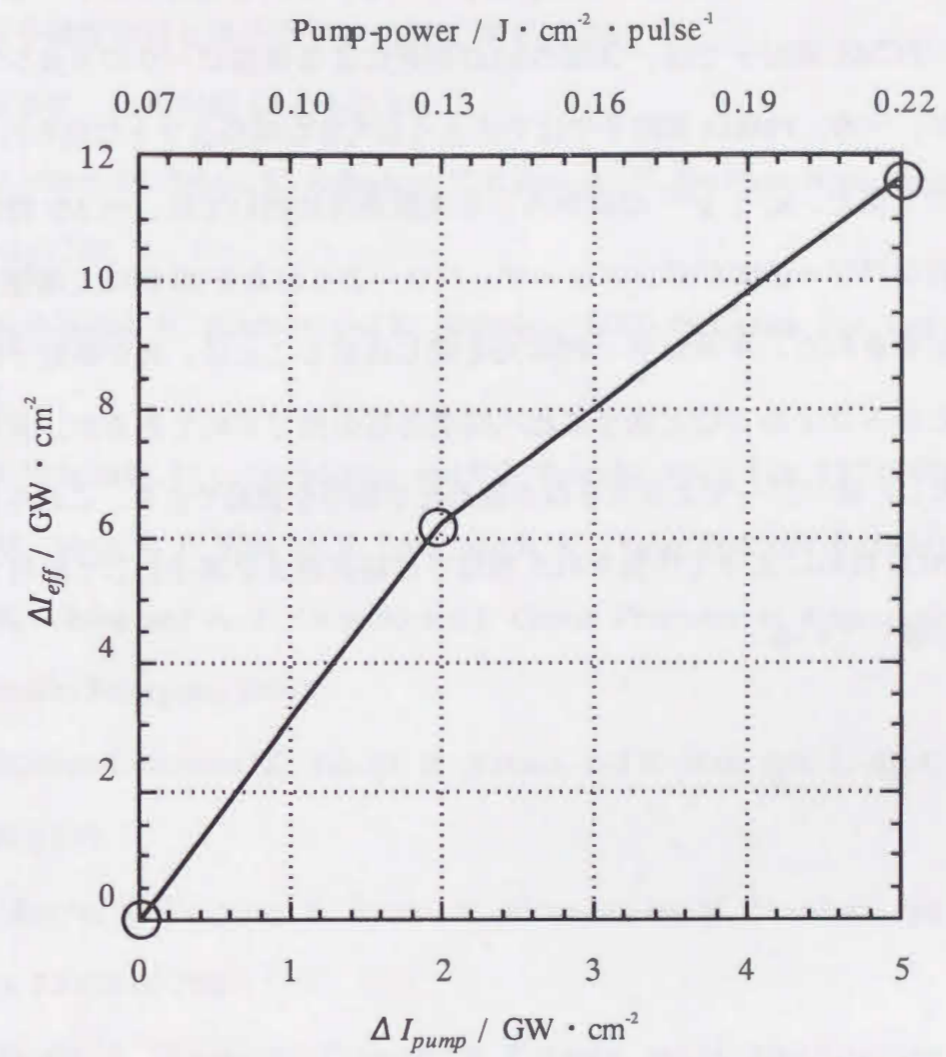


図 3.9 試料 PS2 におけるポンプ光パワー (ΔI_{pump}) と ΔI_{eff} のプロット.

3.7. まとめ

PCMS および PMMA 微粒子に色素をドーブし、それら微粒子のレーザー発振を観測した。PCMS 微粒子では、3 次の NLO 効果による発振ピークの波長シフトが観測されたが、一方、PMMA 微粒子ではそのような大きな波長シフトは見られなかった。波長シフト量と、 n_0 と $\chi^{(3)}$ の値から、本実験条件においては、PCMS 微粒子内の光の実効的なパワー密度がポンプレーザーパワーよりおよそ 30 倍以上増強可能であることが計算された。キャビティ内に光を閉じ込めることは、光が微粒子内部で周回することからフィルムなど素子に比べ時間応答の面で不利であるが、実効的な光電場が増大し、低パワーでより大きな非線形光学効果を誘起できる。これらの結果は、3 次の NLO 材料によって作製された微粒子が超高速光学素子として利用できることを強く示唆している。

文献

- [1] 戒能俊邦：応用物理 **67** (1998) 1125.
- [2] 「分子機能材料と素子開発」(NTS, 東京, 1994).
- [3] 坪井泰住：応用物理 **64** (1995) 471.
- [4] H. Kanbara, M. Asobe, K. Kubodera, T. Kaino, and T. Kurihara: Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 2290.
- [5] H. Kobayashi, H. Kanbara, and K. Kubodera: IEEE Photonics. Tec. Lett. **2** (1990) 268.
- [6] V.B. Braginsky, M.L. Gorodetsky, and V.S. Ilchenko: Phys. Lett. **137** (1989) 393.
- [7] H. M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long, and R. K. Chang: Opt. Lett. **9** (1984) 499.
- [8] R. K. Chang and A. J. Campillo (ed.): *Optical Processes in Microcavities* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [9] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L99.
- [10] H. Misawa, R. Fujisawa, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 788.
- [11] K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1144.
- [12] K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: Chem. Phys. Lett. **210** (1993) 89.
- [13] P. W. Barber and S. C. Hill (ed.): *Light Scattering by Particles: Computational Methods* (World Scientific, Singapore, 1990).
- [14] J. F. Rabolt, D. Hofer, R. D. Miller, and G. N. Fickes: Macromolecules **19** (1986) 611.
- [15] L. A. Harrah and J. M. Zeigler: Macromolecules **20** (1987) 601.

- [16] 高分子学会編：「入門レーザー応用技術 有機・高分子材料」（共立出版，1993）。
- [17] R.D. Miller and J. Michl: Chem. Rev. **89** (1989) 1359.
- [18] P.N. Prasad and D. J. Williams: *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (John Wiley and Sons, New York, 1991).
- [19] H. S. Nalwa and S. Miyata (ed.): *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (CRC Press, Boca Raton, 1997).

4. 回転楕円体微粒子共振器の光閉じ込め効果

4.1. 緒言

情報のマルチメディア化に伴い、画像や音声など大容量のデータを自在に扱うことが可能なメモリーシステムの高密度化・大容量化の要求が高まっている。CD-ROM (Compact Disk -Read Only Memory) や光磁気ディスクメモリー (Magneto-Optical Disk memory, MOD) などのメモリーシステムは、記録媒体のある表面にビットを形成することにより情報を記録している。記録密度を上げるためには、書き込み・読み出し光の波長を短くして、例えば従来の赤色レーザー光ではなく波長の短い青色のレーザー光を用い、記録ビットの大きさを小さくし、記録密度を上げる方法や [1]、記録媒体を三次元的に使用し、表面だけでなく内部の空間にもビットを形成することによって記録密度を上げる方法が研究されている [2, 3]。また、光の波長多重性を利用し、同一のビットに複数の情報を形成することが可能な光化学ホールバーニング (Photo-chemical Hole Burning, PHB) 現象が、高密度記録可能なメモリーとして注目されている [4]。その原理は、光化学的に活性な色素を高分子中などの非結晶媒質中に分散させてその媒体にレーザー光のように波長幅の狭い光を照射すると、そのポンプ光に共振する色素分子のみ選択的に励起されて光化学反応を起こし、別波長の光を吸収するようになる。このため、不均一広がりにより生ずるブロードな色素吸収のスペクトルの中に鋭い吸収率の減少 (ホール) が生じる。液体ヘリウム (~ 4 K) 程度の極低温では、このスペクトル中にホール数を 1000 本程度つくることが可能であることも報告されている [5]。言い換えると、同一空間におよそ 1000 ビットの情報を書き込むことが出来ることになる。この現象を用いると、従来の数百～千倍の記憶容量が獲得できることから、次世代のメモリーシステムとして盛んに研究が行われている。しかし、ホールが熱的に不安定であるため、極低温でしか実現されていないのが現状である。一方、球形微粒子を多数個用いて、室温でスペクトルにホールをあけるホールバーニング現象が報告がされている [6]。

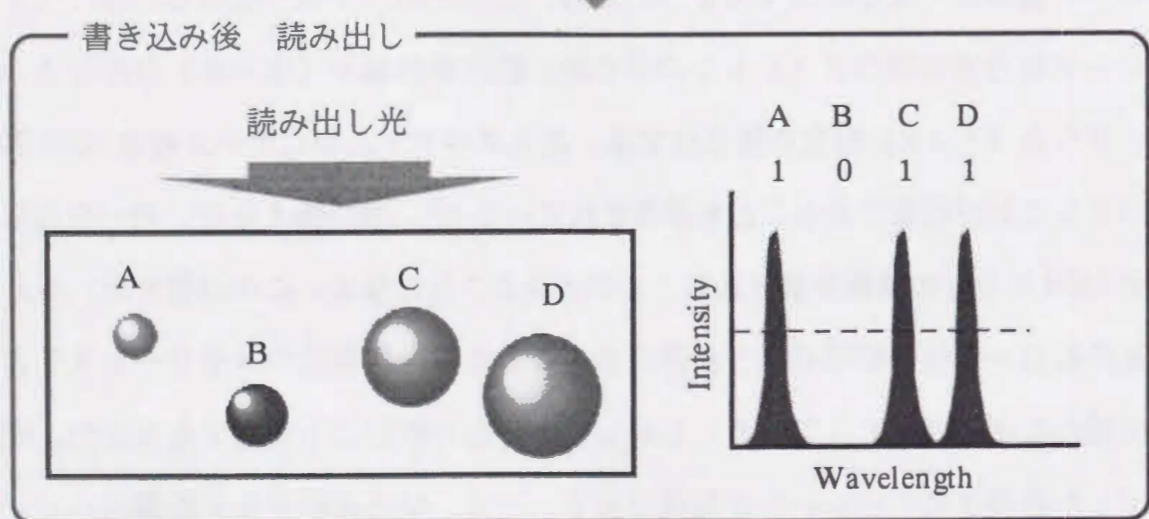
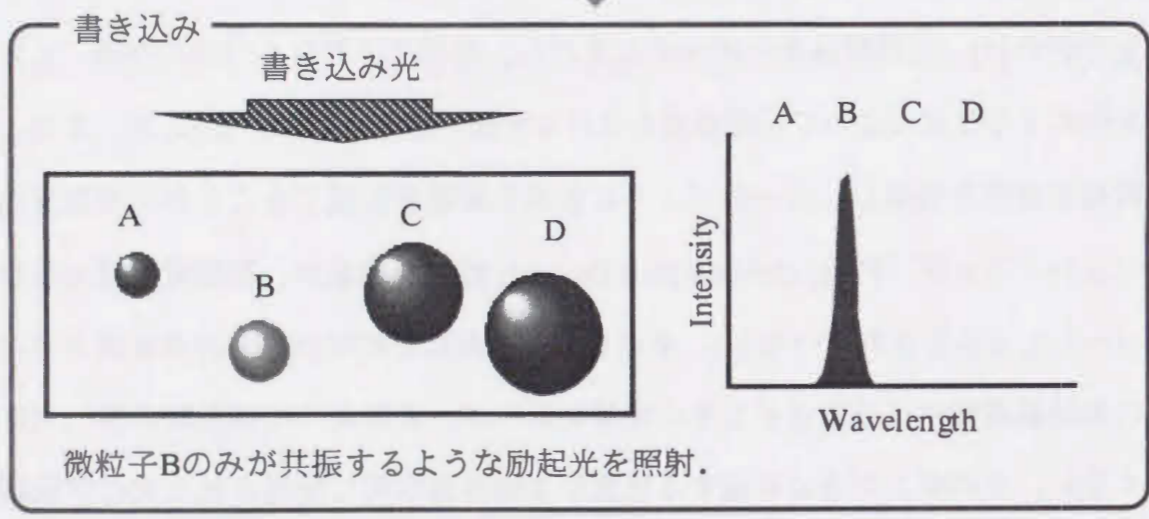
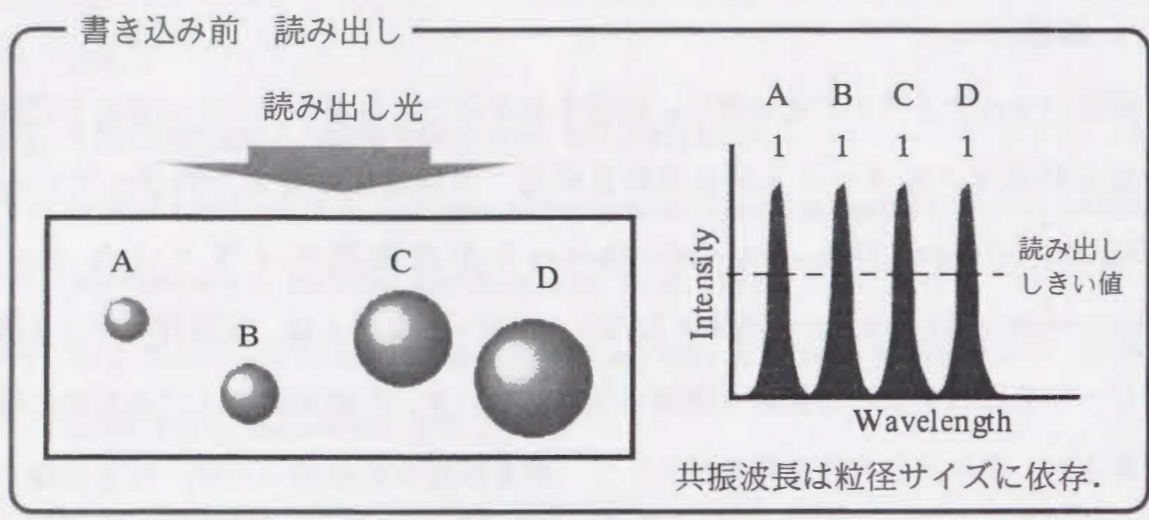


図 4.1 微粒子の MDR を利用した常温ホールバーニング.

少しずつ粒径の異なった多数個の微粒子レーザーを用い、それら全体からの発光スペクトルを観測すると、共振波長がそれぞれ異なるため、全体からのスペクトルはブロードになる。これらの微粒子のうち特定粒径の微粒子に共振するレーザー光を照射し、微粒子中の色素を退色させれば、その粒径に対応した共振波長の発光が減少し、常温でブロードなスペクトル中にホールを形成することが可能となる (図 4.1)。しかし、これも多数個の微粒子を用いる必要があるという欠点がある。これらの欠点を解決する方法として、微粒子に空間異方性をもたせ、単一微粒子でも光が周回する方向によって異なったモードのレーザー発振を誘起させることができれば、単一微粒子で常温ホールバーニングを行うことが可能になる (図 4.2)。

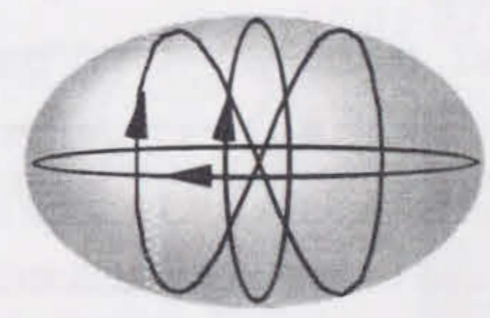


図 4.2 回転楕円体微粒子共振器.

これまで、形態依存共振 (MDR) については、球形や円盤形など、断面が円形の形態についてしか研究がなされていない [7-17]。一方、R. K. Chang らはノズルから液滴を出射させ、液滴が扁長形回転楕円体から球形、そして扁平形回転楕円体へと形状と大きさが変化する過程についての瞬間的な共振スペクトルの観測を行い、共振ピークのシフト量から液滴の表面張力と蒸発速度をしている [18]。本研究では、微粒子共振器の形態依存特性を明らかにするために、液滴ではなくより安定した形状を保つ高分子微粒子を用いて回転楕円体微粒子を作製し、その光閉じ込め効果やフォトン・トンネリングに関して検討を行った。この回転楕円体微粒子は、球形の場合

と異なり、空間的な異方性を持つため、それぞれの空間毎に様々なモードによってレーザー発振すると考えられるため、空間情報を波長情報に、また波長情報を空間情報に相互変換できる新しい光メモリーとして利用できる可能性がある。すなわち、このような空間異方性を有するマイクロキャビティをセンサーとして用いた場合、一個の楕円体微粒子で多数の球形微粒子を用いた場合と同じ能力を有するセンサーを構築することが可能になると考えられる。このように回転楕円体の光共振現象はマイクロ光メモリーとしても、またマイクロセンサーとしても応用することができ、極めて興味深い。

4.2. 回転楕円体微粒子作製

回転楕円体微粒子の作製は、図 4.3 に示すように (1) 色素ドーブ微粒子を作製し、(2) その微粒子を分散した水溶性高分子フィルムを作製し、(3) ガラス転移温度以上の高温下で微粒子分散フィルムを延伸することで回転楕円体に変形させ、(4) フィルムのみを水に溶かし、成形した回転楕円体微粒子をとりだすことを行なった[19]。楕円体を形成する前に球形微粒子に色素を含浸する理由は、楕円体形成後に色素を含浸すると、含浸に使用する溶媒が微粒子内部に浸透・膨潤し、微粒子自身の表面張力によって最も安定であるもとの球形に戻ってしまうためである。以下に各行程を詳しく説明する。

(1) まず、ローダミン B (RhB; Exciton) のメタノール溶液 ($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$) に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子 (積水化成工業, MB-50, 5 mg) を室温で ~ 24 時間分散させ、微粒子に色素の含浸を行なった。色素をドーブした微粒子はポリカーボネイト製のメンブランフィルター (ADVANTEC, 孔径: $8 \mu\text{m}$) で濾過、洗浄したあと室温で自然乾燥 (~ 24 時間) して取り出した。

(2) 次に、RhB をドーブした PMMA 微粒子をポリビニールアルコール (PVA; ナカライテスク, 重合度: 約 500) 水溶液 (10 wt%, 30 g) に分散させ、その溶液を

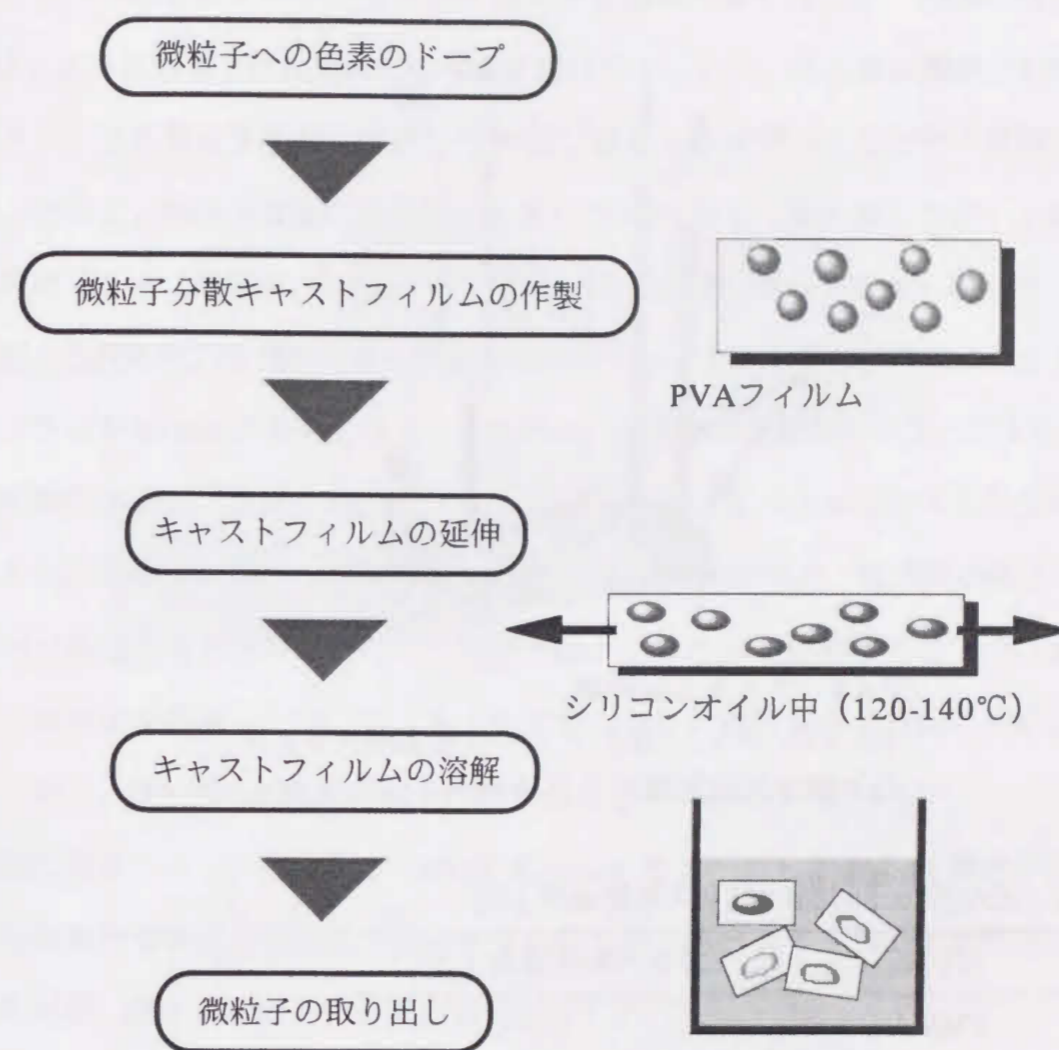


図 4.3 色素をドーブした回転楕円体微粒子の製作フローチャート。

26 mm × 76 mm のスライドガラス (Matsunami Microslide Glass) 上におよそ $5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ づつ展開し、室温で自然乾燥させてキャストフィルムを作製した。さらにこのキャストフィルムを延伸するために 10 mm × 76 mm に切断した。

(3) このフィルムを PMMA と PVA のガラス転移温度 T_g 以上の温度である 120-140 °C の温度範囲のシリコンオイル (TORAY DAW CORNING SILICONE, SRX 390, $\sim 1 \text{ dm}^3$) 中でハンドメイドの延伸機 (図 4.4) を用いて延伸した (表 4.1)。クランプ (図 4.4 (b)) にフィルムを固定し、延伸後の長さにストッパー (図 4.4 (c)) を調整した後、オイルバスに入れハンドル (図 4.4 (a)) を操作しフィルムを延伸した。

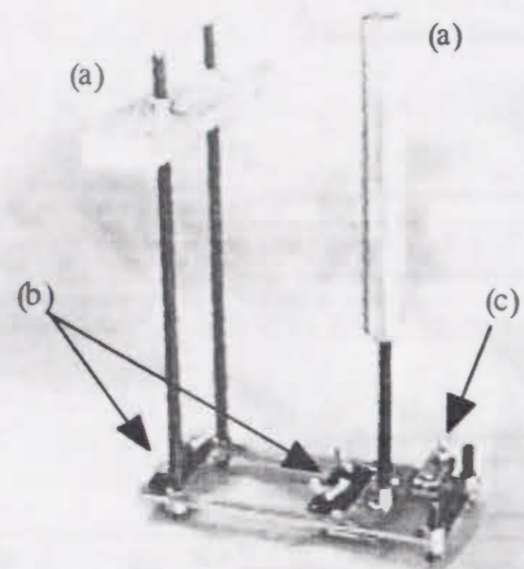


図 4.4 フィルム延伸機。
(a) ハンドル, (b) フィルム固定用クランプ,
(c) 延伸比設定用ストッパー。

表 4.1 主な高分子材料のガラス転移温度 [20].

材料名	ガラス転移温度 T_g [°C]
PMMA	105
ポリスチレン	95-109
ポリビニルアセテイト	34-39
PVA	85

PMMA: ポリメタクリル酸メチル, PVA: ポリビニルアルコール。

(4) PMMA は水には不溶であるが, PVA は可溶であるので, 上記延伸後にフィルムを水に浸漬させることにより PVA フィルムのみを溶解し, 微粒子をろ過し取り出した。まず, ヘキサンでフィルムに付着したシリコンオイルを良くふき取り, ~ 80 °C のイソプロパノール-水の混合溶液 (10/90 v/v, 0.2 dm^3) にフィルム (4 枚) を浸け, 15 分間室温でゆっくりと攪拌し PVA フィルムを溶解した。その後室温で 1 日放

置し, メンブランフィルターを用いて微粒子を濾過し取り出した。PVA の重合度約 500 は, より高い重合度のものに比べ水に溶けやすいため, 延伸後に微粒子を取り出しやすく, また微粒子表面に付着した PVA を除去しやすかったことから実験に使用した。さらに, 微粒子表面にわずかに付着した PVA を良く取り除くために, 取り出した微粒子を水 (蒸留水, 0.2 dm^3) 中に 1 日分散させ, 濾過し洗浄し取り出した。

作製した回転楕円体微粒子の光学顕微鏡写真を図 4.5 に示す。延伸前の長さ 50 mm のフィルムを 60 mm に延伸したとき, 軸比 (=長軸長/短軸長, アスペクト比) 1.2 の回転楕円体微粒子が得られ, また 50 mm のフィルムを 70 mm に延伸したとき, 軸比 1.4 の回転楕円体微粒子が得られ, 延伸比 (=延伸後の長さ/延伸前の長さ) とおおよそ同じ軸比のものが得られた。本実験では, フィルムを延伸することで, 扁長型の回転楕円体を作製したが, フィルムを圧縮したり, 直行する 2 方向に同時に延伸することで, 扁平型の回転楕円体も作製できると考えられる (図 4.6)。

同様の方法でローダミン 6 G (Rh6G; Exciton) をドーブした PMMA 微粒子についても回転楕円体微粒子の作製を行い実験を行った。本研究で使用した微粒子の材料と色素材料, 濃度, 微粒子サイズを表 4.2 に示す。

表 4.2 本研究で使用した試料。

試料	色素材料	色素濃度 [mol / dm^3]	長軸長 [μm]	短軸長 [μm]	軸比
EL1	RhB	1×10^{-2}	31	23	1.4
EL2	Rh6G		41	27	1.5
EL3	Rh6G		46	32	1.4
EL4	RhB		60	51	1.2
SP1	Rh6G	1×10^{-2}	28	28	1.0
SP2	RhB		27	27	1.0

RhB: ローダミン B, Rh6G: ローダミン 6G。

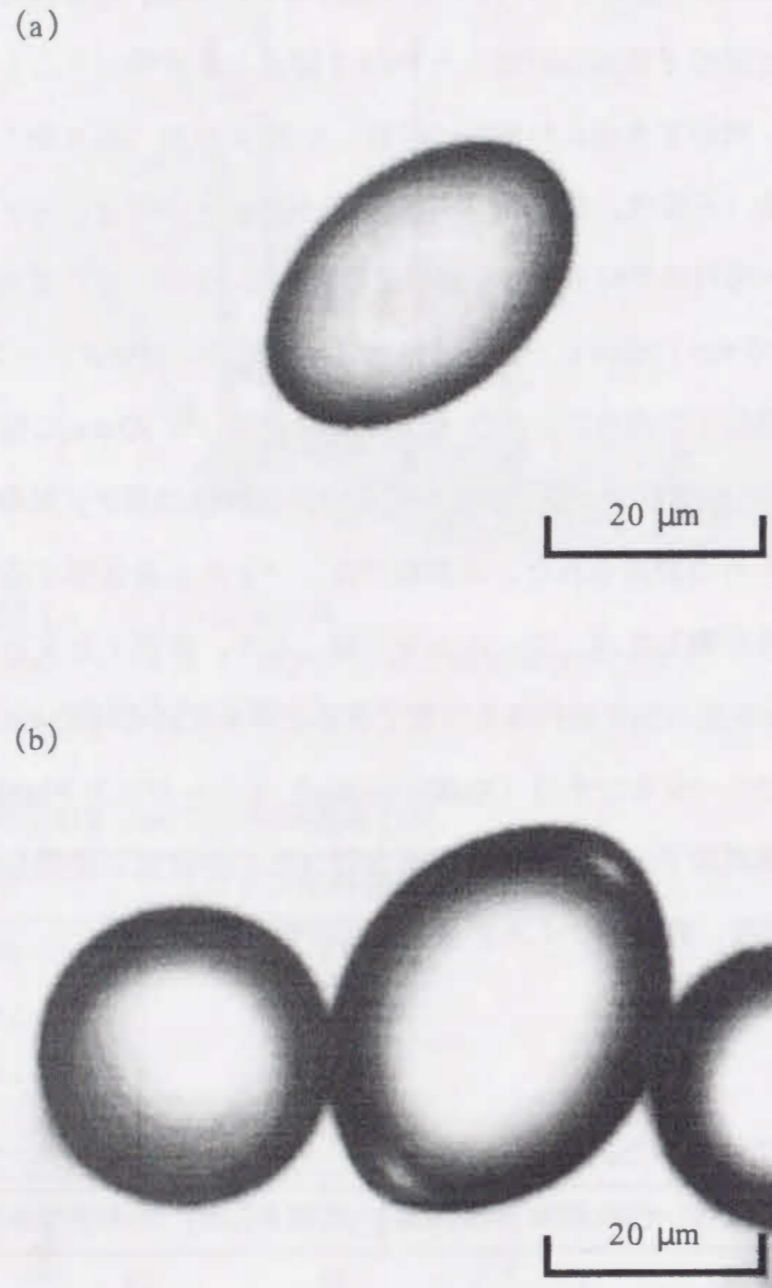


図 4.5 作製した回転楕円体微粒子。
 (a) 軸比 (=長軸長 32 μm / 短軸長 21 μm) 1.5 の回転楕円体微粒子。
 (b) 粒径 26 μm の球形微粒子、
 軸比 (=長軸長 39 μm / 短軸長 29 μm) 1.3 の回転楕円体微粒子共振器。

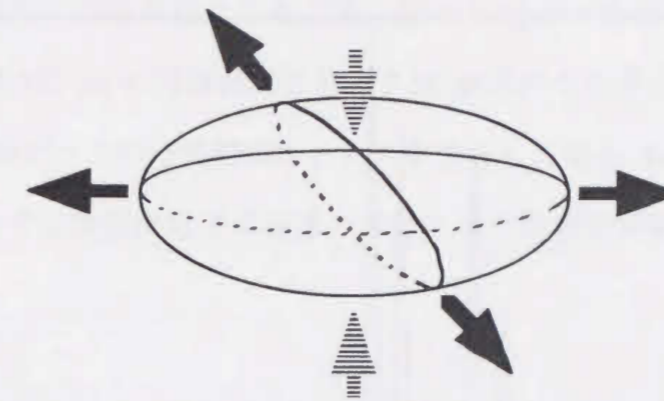


図 4.6 扁平型回転楕円体。

4.3. 共振波長の観測位置・励起位置依存性

作製した回転楕円体微粒子共振器 (EL1; 長軸長: 31 μm, 短軸長: 23 μm, 軸比: 1.4) を水中に分散し, 円偏光のポンピングパルスレーザー光 (波長 532 nm, FWHM ~ 30 ps, 0.5 J/cm²/pulse) を用いて, 微粒子の 2 μm 程度の領域を局部的に励起した。図 4.7 (a) は短軸端 (S点) のみを, (b) は長軸端 (L点) のみを励起し, 微粒子全体からの発光をストリークカメラで測定したものである。それぞれ鋭いピークを持つ発光スペクトルが観測された。後に示すが, ピーク波長において発光強度の時間プロファイル測定したところポンピングパルス光と同程度で発光が減衰することや, また別の試料 (EL2) について発光ピーク強度のポンプパワー依存性を測定したところ, 発光ピーク強度が入射ポンプ光強度に対し非線形に増大することが確認された。したがって, 回転楕円体微粒子においても観測される発光ピークの出現はレーザー発振現象によるものと結論できる。図 4.7 (a) に示す微粒子においては S 点のみを励起した場合, 励起部位とその対角部位から強い発光が観測された。また, L 点のみを励起した場合, 励起部位とその対角部位のほかに L 点と S 点の中間付近の

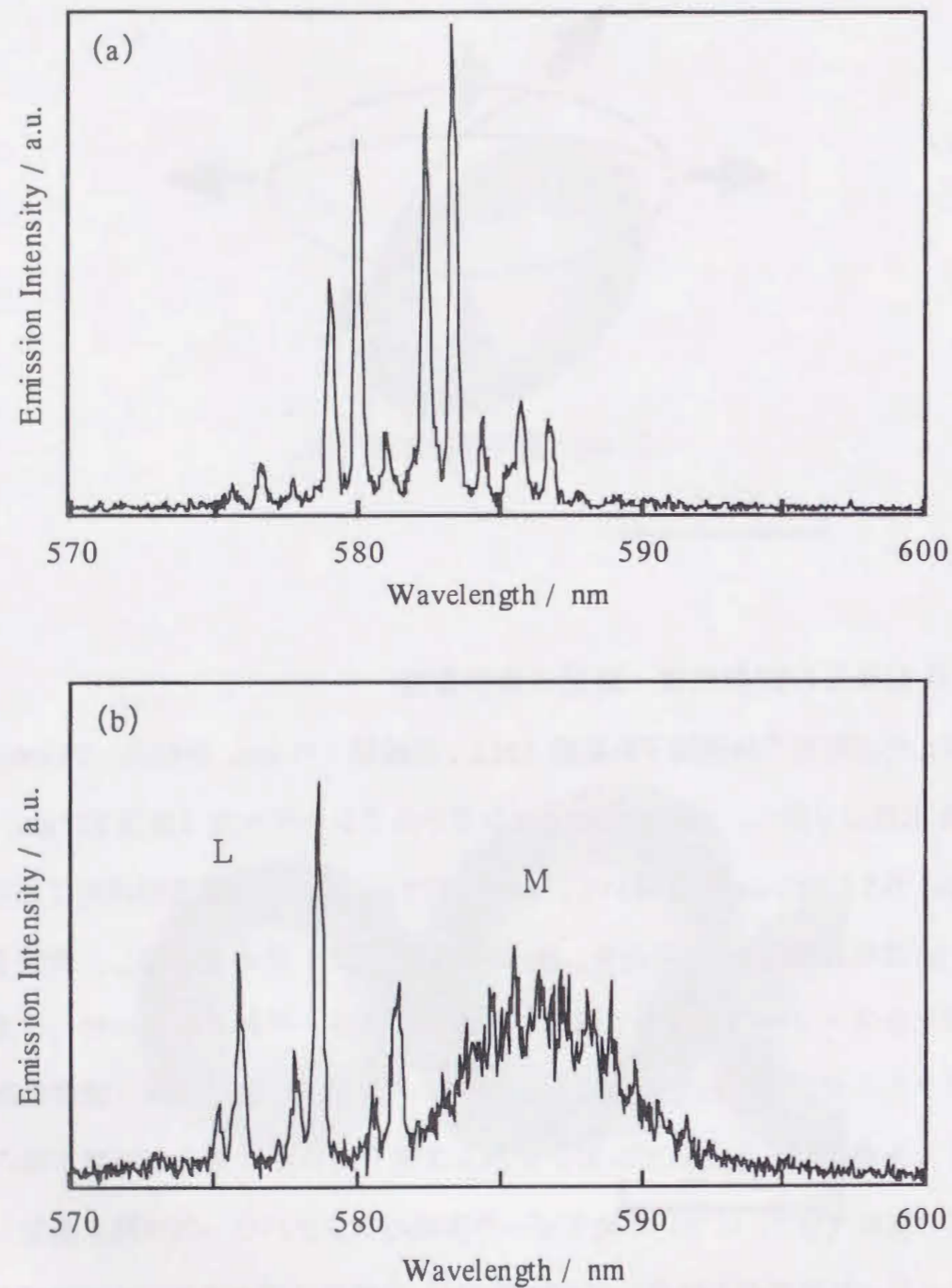


図 4.7 RhB をドーブした回転楕円体微粒子の発光スペクトル。
 (a) S 点, (b) L 点のみを励起した場合。
 試料 EL1: 軸比 (=長軸長 31 μm / 短軸長 23 μm) 1.4 .

部位 (M 点) の 6 カ所から強い発光が観測された。そこでピンホールを用いて直径 5 μm の領域を局所的に観測を行ったところ, 図 4.7 (b) の 575-582 nm の領域のピークは L 点から, 582-592 nm の波長領域のピークは M 点からの発光によるものと帰属できた。一方, 共振ピークの波長間隔は, S 点を励起した場合 $\Delta\lambda = 3.4 \text{ nm}$ であった。1.2 節で示したように球形微粒子共振器の共振ピークの波長間隔 $\Delta\lambda_{\text{th}}$ は次式で与えられる。

$$\Delta\lambda_{\text{th}} = \lambda^2 \tan^{-1}(n^2-1)^{1/2} / [\pi n_2 d (n^2-1)^{1/2}] \quad (1.1)$$

ここで, λ : ピーク波長, n_1 : 微粒子の屈折率 (PMMA の屈折率: 1.49), n_2 : 周囲の媒質の屈折率 (水の屈折率: 1.33), $n = n_1/n_2$, d : 微粒子の直径である。

この式を用いて同じ軸長の粒径を持つ球形共振器で計算したところ $\Delta\lambda_{\text{th}} = 3.3 \text{ nm}$ となり, 球形の MDR が適用できる結果が得られた。また, L 点を励起した場合は $\Delta\lambda = 2.8 \text{ nm}$ となり同様に球形微粒子の共振波長間隔と比較したところ, 粒径 31 μm の球形の場合は $\Delta\lambda_{\text{th}} = 2.4 \text{ nm}$ となり, 楕円体の方が広いピーク間隔になり, 長軸方向では球形に比べて短いキャビティで共振していることを示唆している。さらに, 回転楕円体微粒子の軸比を 1.6 にまで大きくすると, 長軸の先端部から励起位置が 2~3 μm 変化しただけで, 最も強く発光する部位が大きく変化することが観測された。これらのことは, 回転楕円体微粒子を共振器とした場合には, 球形微粒子共振器とは異なり, 励起位置により共振状態が微粒子の中で著しく変化することを示している。

4.4. 発光スペクトルにおけるポンプ光の偏光面依存性

つぎに, 回転楕円体微粒子 (EL2; 長軸長: 41 μm , 短軸長: 27 μm , 軸比: 1.5) についてポンプ光の偏光状態を変化させ S 点のみを局所的に励起して発光スペクトル

の観測を行った。図 4.8 (a) は微粒子界面に対し平行な偏光面で励起した場合の発光スペクトルおよびその発光強度のポンプ光パワー依存性である。また、図 4.9 は界面に垂直な偏光状態で励起した場合の (a) 発光スペクトル, (b) 発光強度のポンプ光パワー依存性である。図 4.8 および 図 4.9 いずれの場合もポンプ光のパワーの増大に伴いピーク発光強度が非線形的に増大することが示され、対応するポンプ光パワー領域においてレーザー発振していることが明らかとなった。また、発光スペクトルを比較すると、照射するポンプ光の偏光面によって、発振波長域が異なっている。さらに、別の回転楕円体微粒子 (EL3; 長軸長: $46 \mu\text{m}$, 短軸長: $32 \mu\text{m}$, 軸比: 1.4) の場合でも同様に、照射ポンプ光の偏光面によってピークの波長帯域がシフトする現象が観測できた (図 4.10)。一方、球形微粒子 (SP1; 粒径: $28 \mu\text{m}$) を用いて対照実験を行ったところ、照射するポンプ光の偏光面によって TE と TM モードのピーク強度に変化は見られたが、ピークの波長域は変化せず同じ領域において発振が観測された (図 4.11)。このことは、球形微粒子では形状に異方性がなく方位に寄らず発振モードが縮退しているが、回転楕円体では、形状の異方性から縮退が解かれ分離して観測されたものと考えられる。

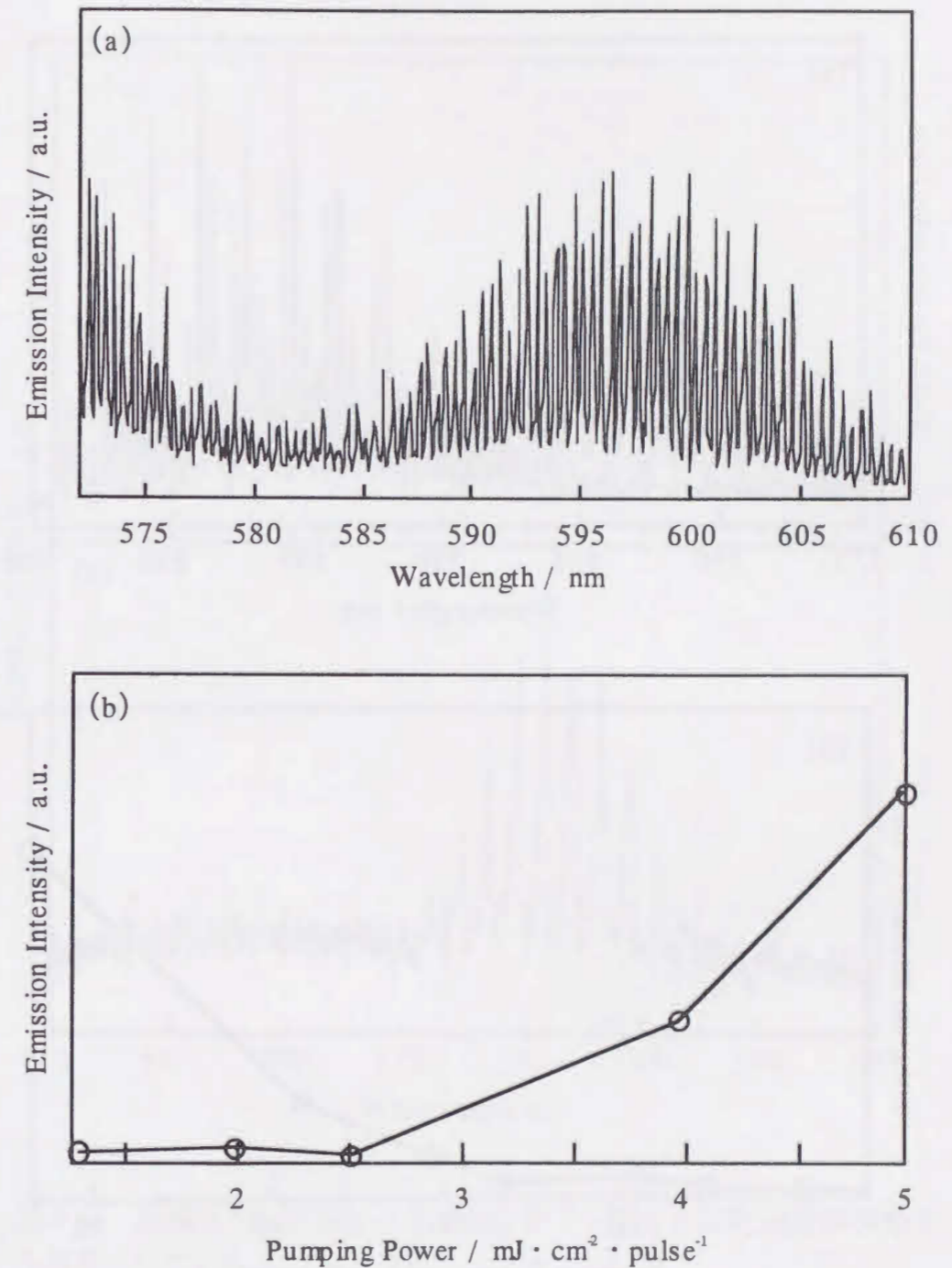


図 4.8 微粒子界面に対し平行な偏光面で励起した場合の試料 EL2 の発光。
 (a) 発光スペクトル (ポンプ光パワー: $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$), (b) ポンプ
 パワー依存性 (ピーク波長: 600.3 nm)。S 点を励起し、励起箇所を直径 ~ 4
 μm の領域で観測。試料 EL2: 軸比 (=長軸長 $41 \mu\text{m}$ / 短軸長 $27 \mu\text{m}$) 1.5。

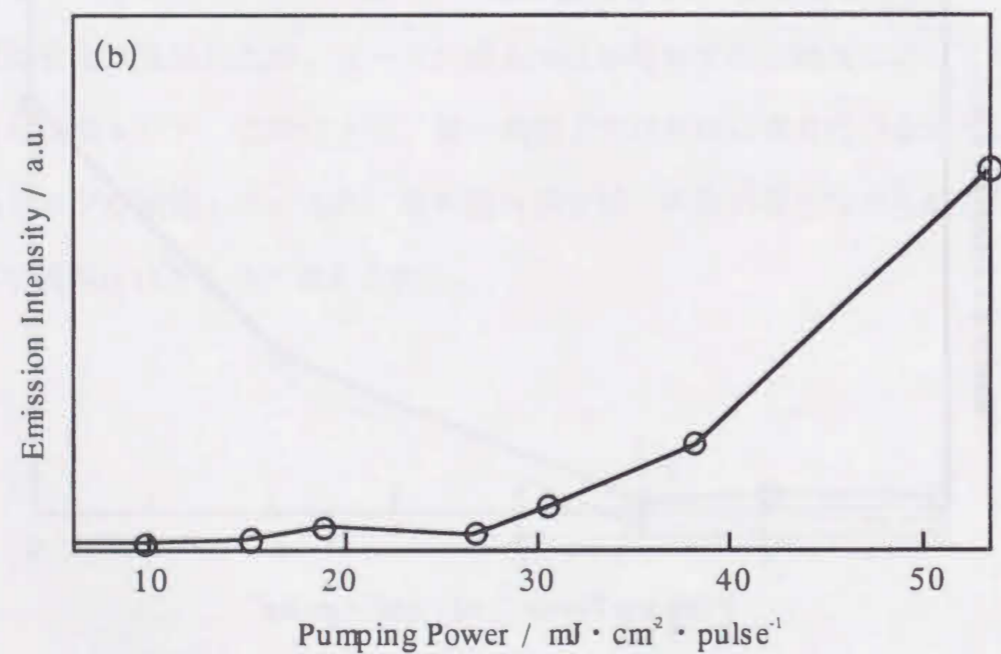
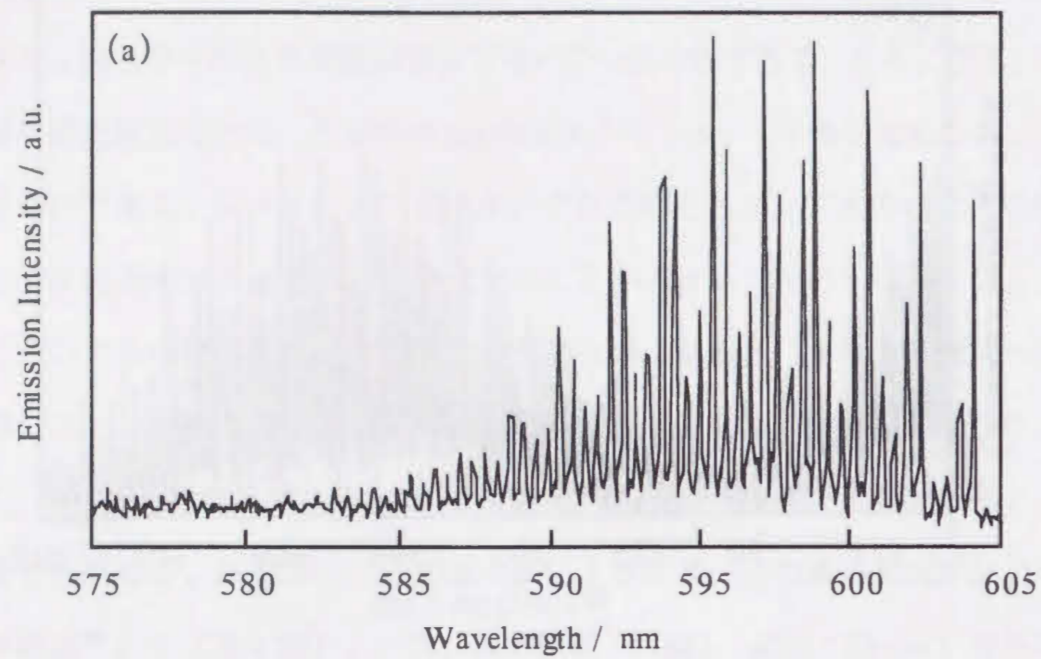


図 4.9 微粒子界面に対し垂直な偏光面で励起した場合の試料 EL2 の発光。
 (a) 発光スペクトル (ポンプ光パワー: $53 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{pulse}^{-1}$), (b) ポンプ
 パワー依存性 (ピーク波長: 598.8 nm)。S 点を励起し, 励起箇所を直径 $\sim 4 \mu\text{m}$
 の領域で観測。試料 EL2: 軸比 (=長軸 $41 \mu\text{m}$ / 短軸 $27 \mu\text{m}$) 1.5。

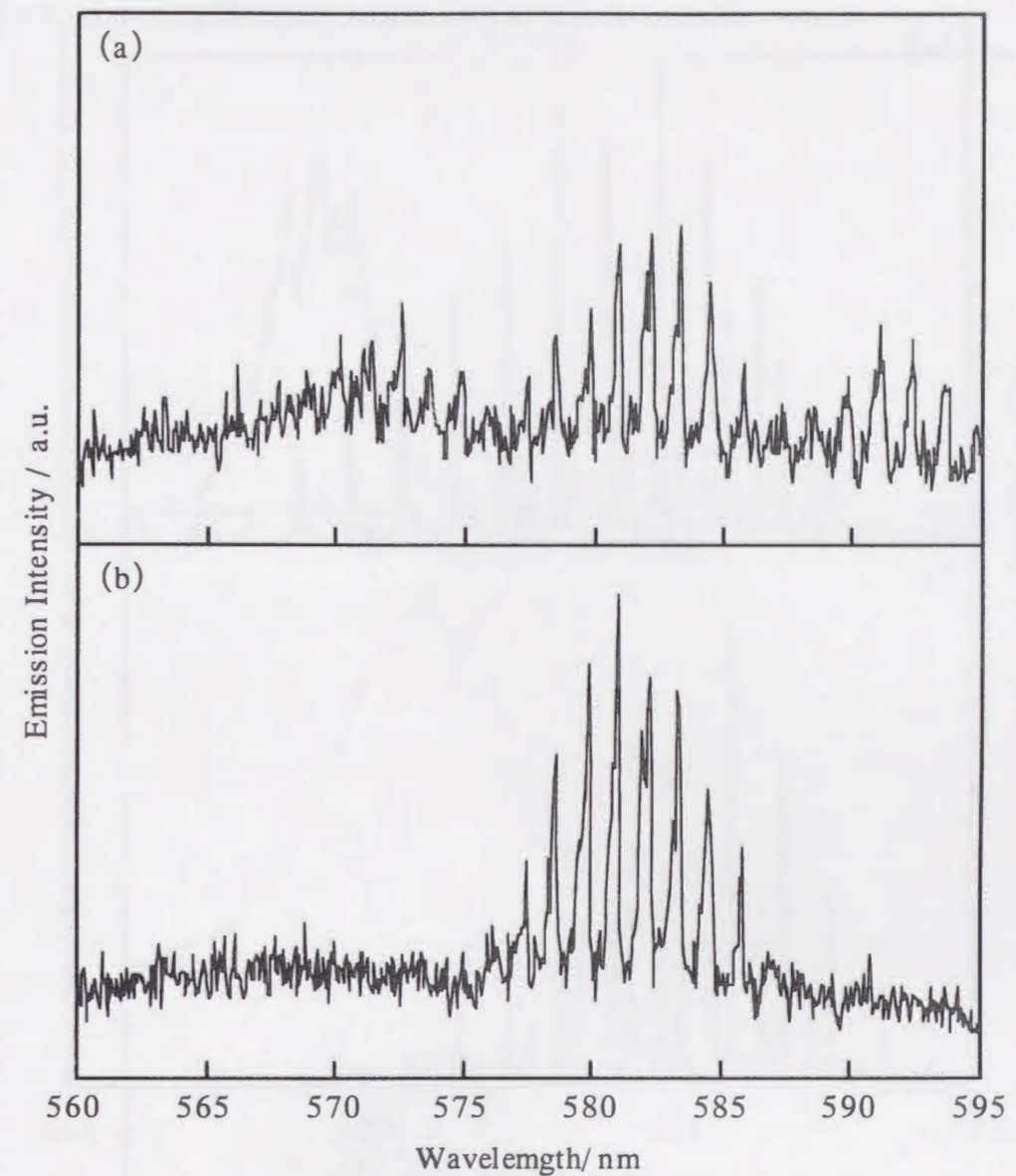


図 4.10 円偏光ポンプ光による Rh6G をドーピングした回転楕円体微粒子
 の発光スペクトル。
 (a) 円偏光励起, (b) 直線偏光励起 (微粒子界面に垂直な偏光)。
 S 点を励起し, 励起箇所を直径 $\sim 4 \mu\text{m}$ の領域で観測。
 試料 EL3: 軸比 (=長軸長 $46 \mu\text{m}$ / 短軸長 $32 \mu\text{m}$) 1.4。

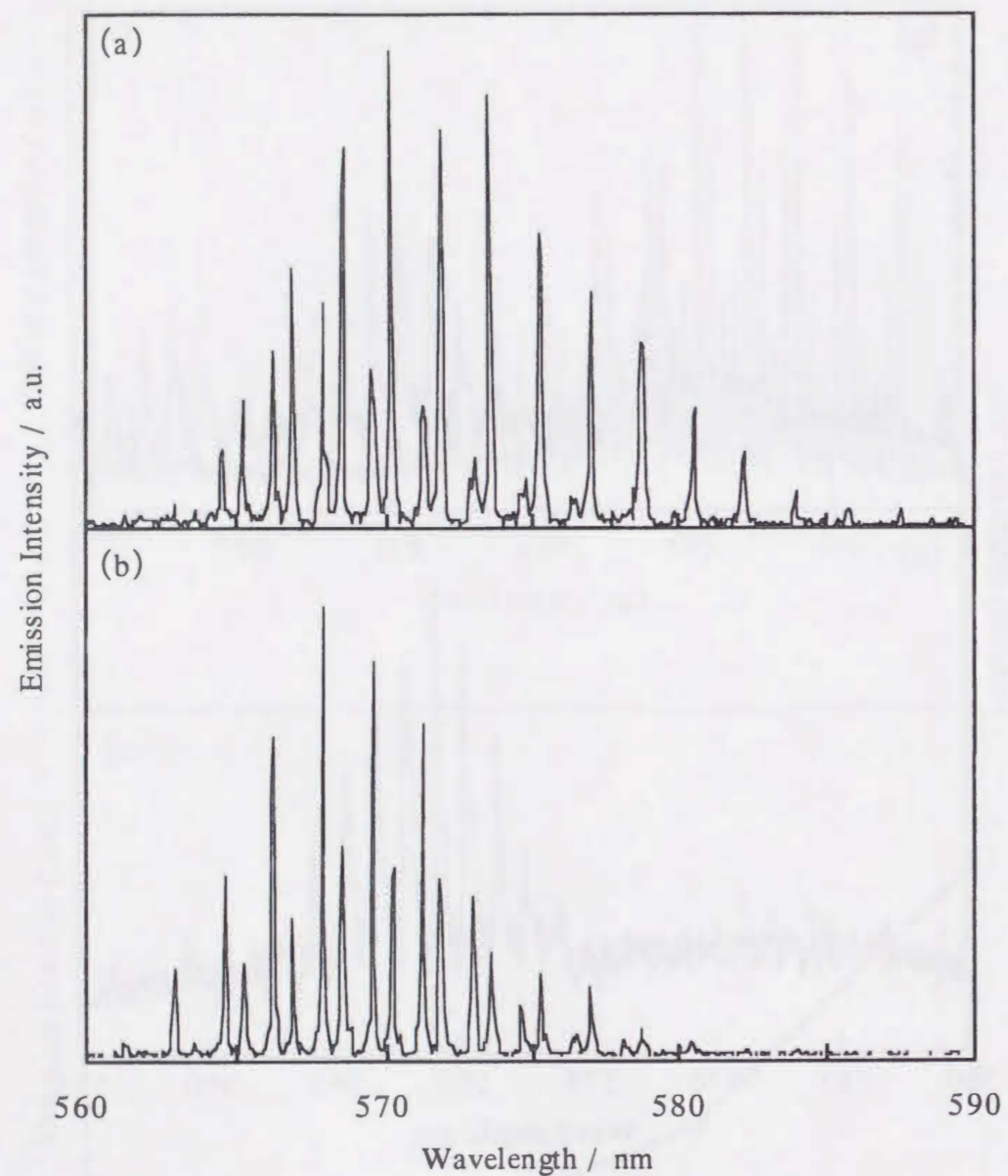


図 4.11 Rh6G をドーブした球形微粒子の発光スペクトルのポンプ偏光面依存性.

(a) 微粒子界面に対し平行な偏光面で励起した場合, (b) 微粒子界面に対し垂直な偏光面で励起した場合. S 点を励起し, 励起箇所を直径 $\sim 4 \mu\text{m}$ の領域で観測. 試料 SP1 : 粒径 $28 \mu\text{m}$.

4.5. 回転楕円体微粒子の時間分解発光スペクトル

図 4.12 に発光時間プロファイルの結果を示す.

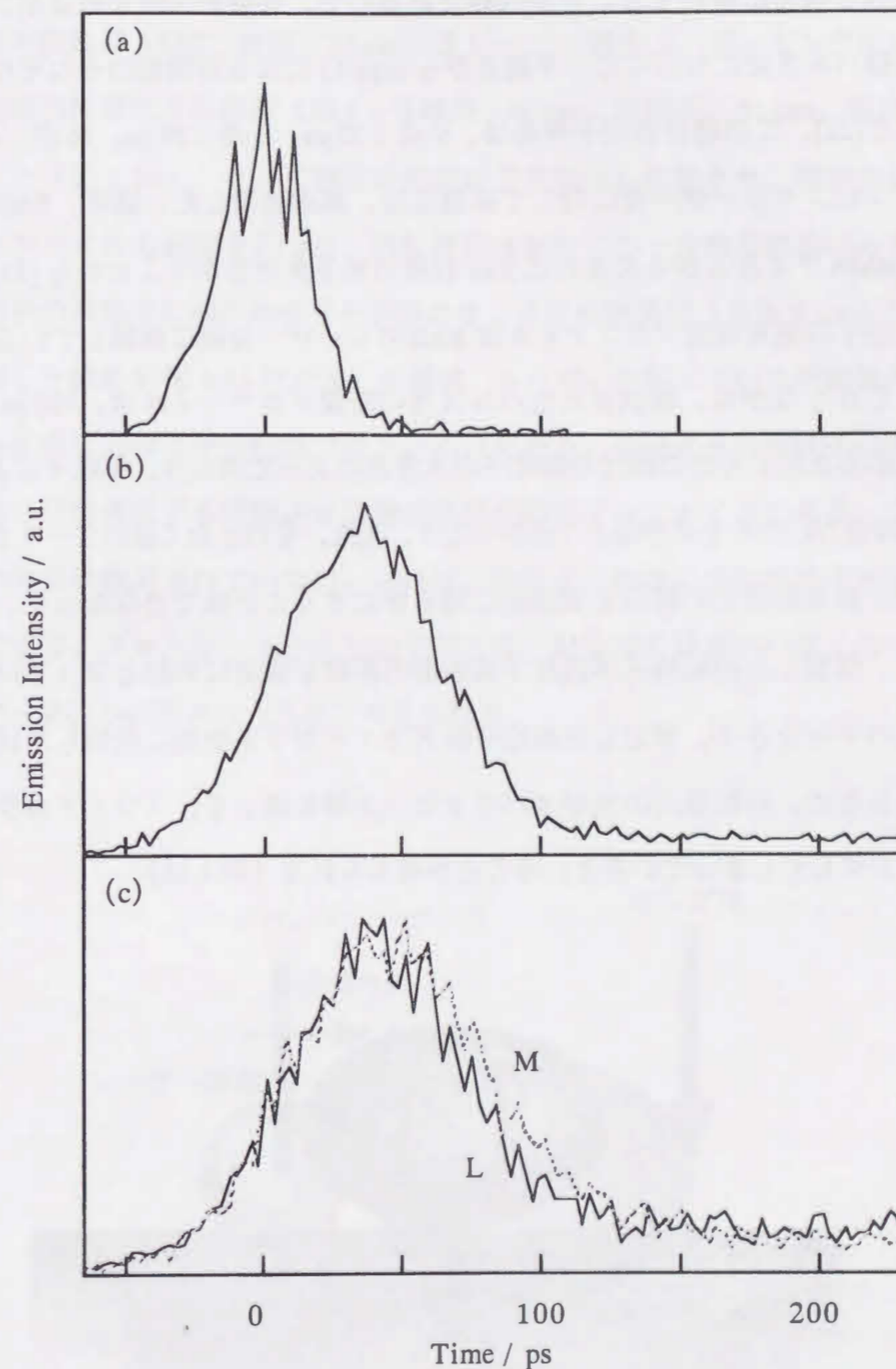


図 4.12 RhB をドーブした回転楕円体微粒子の発光の時間プロファイル.

(a) ポンプレーザー光, (b) S 点を励起した場合の発光, (c) L 点を励起した場合の発光 (実線: L 点からの発光, 破線: M 点からの発光).

試料 EL1 : 軸比 (=長軸長 $31 \mu\text{m}$ / 短軸長 $23 \mu\text{m}$) 1.4 .

実験システムのジッターのため、レート方程式によるカーブフィッティングによって光子寿命を精密に解析することが困難であるので、実験的な時定数はポンプパルス光と発振パルス光についてピーク高さから $\exp(-1)$ になる時間幅のそれぞれの差から概算した[21]。この場合の光子寿命は、S点：22 ps, L点：39 ps, M点：43 ps となり、ポンピングレーザー光に対して高速応答、高速緩和した。通常、RhBをドープしたPMMAフィルムからの発光は3 ns程度の光子寿命を示すことから[21]、回転楕円体微粒子の発光時間プロファイルはRhBのレーザー発振に帰因していると結論できる。しかしながら、観測されたパルス光の時間プロファイルは、100 ps以内の速い時間応答を示すものの軸比や微粒子の大きさによって異なり、微粒子によってS点の光子寿命がL点の光子寿命より長かったり、また、それと全く逆のケースもあり、光子寿命と観測部位との関係を実験的に明らかにすることはできなかった。その原因として、作製した回転楕円体微粒子共振器の形状が完全に対称となっていないなどの形状の不完全さや、測定した微粒子はスライドガラス表面に接触した状態で観測しているため、共振器内の光がエバネッセント場を通して、スライドガラス側にトンネリングしてしまっているということが考えられる(図4.13)。

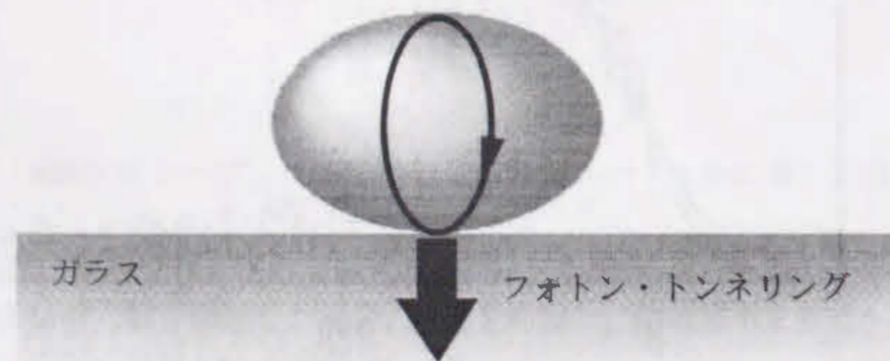


図 4.13 フォトン・トンネリングの模式図。

つぎにレーザー発振している回転楕円体微粒子のエバネッセント場に他の物体が進入・接触することにより、回転楕円体微粒子のQ値に変化が見られるか実験を行った。球形微粒子(SP2; 粒径: 27 μm)をレーザー捕捉し、ポンピング用レーザー光で回転楕円体微粒子共振器(EL4; 長軸長: 60 μm , 短軸長: 51 μm , 軸比: 1.2)を励起した(図4.14)。そして捕捉球形微粒子を操作し接触させ、接触前後の発光時間プロファイルの観測を行った。回転楕円体微粒子の一方の長軸端のみを励起し、その対角の長軸端に別の微粒子を接触させ、その接触部位(直径5 μm)からの発光を観測した結果を図4.15に示す。実線は、レーザー発振している回転楕円体微粒子の発振波長における発光時間プロファイルであり、破線はその微粒子に別の発振していない球形微粒子を接触させた場合の発光時間プロファイルである。この場合、もはや発振は観測されていない。これは、微粒子共振器に他の微粒子を接触させることにより、フォトン・トンネリングが起き、共振器のQ値が小さくなったため、レーザー発振が抑制されたためと考えられる。

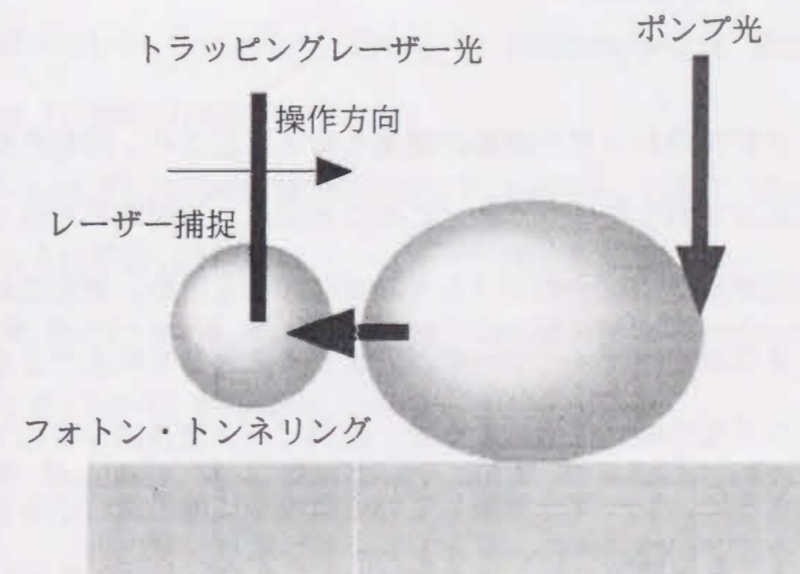


図 4.14 フォトン・トンネリング実験模式図。

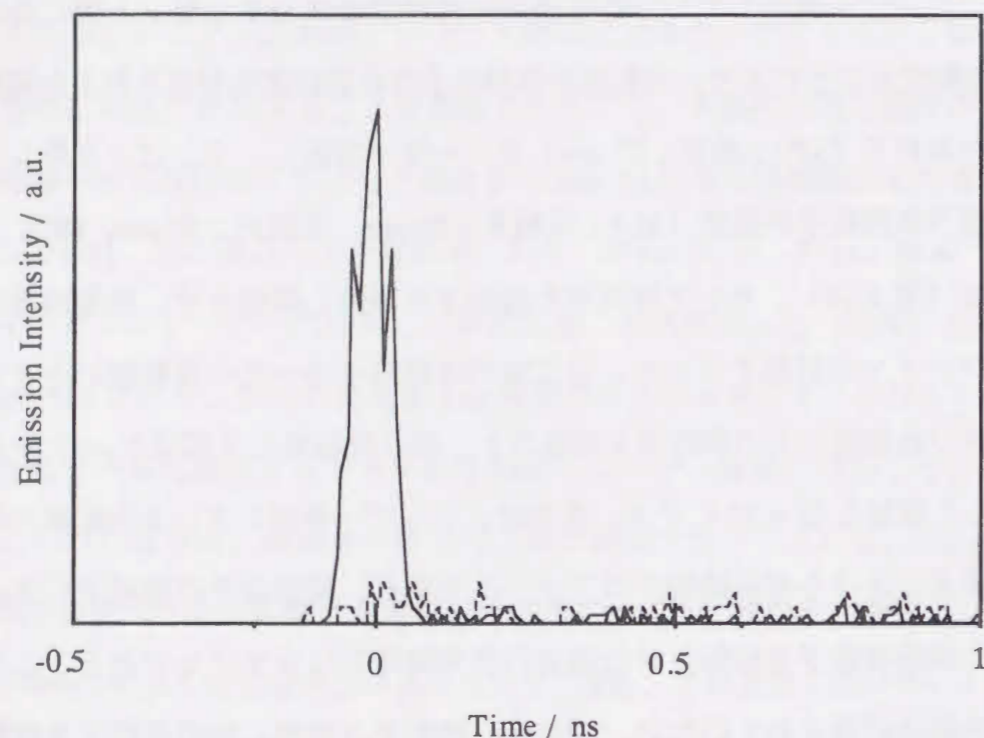


図 4.15 フォトン・トンネリング前後における RhB をドーブした回転楕円体微粒子の発光時間プロファイル。
 実線：回転楕円体微粒子 (EL4) のみの場合の発光，
 破線：球形微粒子 (SP2) を接触させた場合の発光。
 試料 EL4：軸比 (=長軸長 60 μm / 短軸長 51 μm) 1.2，
 試料 SP2：粒径 27 μm 。

4.6. まとめ

回転楕円体微粒子からのレーザー発振の観測を行ったところ、励起位置により共振波長が変化することが明らかになった。このことから、空間的異方性を持つ回転楕円体微粒子は共振波長が微粒子のポジション毎に異なるため、波長情報と空間情報を相互変換できる新しい光メモリーなどのデバイスとして利用できることが示された。また、ポンプ光の偏光状態によって、発光ピーク波長域が変化することが明らかになった。さらに、レーザー発振している微粒子に他の微粒子を接触させると、発振が停止することが観測され、フォトン・トンネリングにより共振器の Q 値が小さくなり、マイクロセンサーとしても利用できることが実験的に明らかになった。

文献

- [1] 中村修二：応用物理 **65** (1996) 676.
- [2] 入江正浩：応用物理 **66** (1997) 228.
- [3] M. Watanabe, H.-B. Sun, S. Juokazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii, and H. Misawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1527.
- [4] 田中耕一郎, 末元徹, 平尾一之：応用物理 **65** (1996) 58.
- [5] 中塚宏樹：応用物理 **63** (1994) 141.
- [6] S. Arnold, C.T. Liu, W.B. Whitten, and J.M. Ramsey: Opt. Lett. **16** (1991) 420.
- [7] P. Chylek, H.-B. Lin, J. D. Eversole and A. J. Campillo: Opt. Lett. **16** (1991) 1723.
- [8] L. M. Folan, S. Arnold, and S. D. Druger: Chem. Phys. Lett. **118** (1985) 322.
- [9] H. M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long, and R. K. Chang: Opt. Lett. **9** (1984) 499.
- [10] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L99.
- [11] K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: Chem. Phys. Lett. **210** (1993) 89.
- [12] H. Misawa, R. Fujisawa, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L788.
- [13] K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1144.
- [14] P. W. Barber and R. K. Chang (ed.): *Optical effects associated with small particles* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [15] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, and V. S. Ilchenko: Phys. Lett. **A137** (1989) 393.
- [16] M. Nagai, F. Hoshino, S. Yamamoto, R. Shimano, and M. Kuwata-Gonokami: Opt. Lett. **22** (1997) 1630.

- [17] S. Arnold and L. M. Folan: *Opt. Lett.* **14** (1989) 387.
- [18] M. M. Mazumder, D. Q. Chowdhury, S. C. Hill, R. K. Chang: *Optical processes in microcavities*, ed. R. K. Chang and A. J. Campillo (World Scientific, Singapore, 1988) 209.
- [19] M. Nagy and A. Keller: *Polymer Communic.* **30** (1989) 130.
- [20] J. Brandrup and E. H. Immergut (ed.): *Polymer handbook* (A Wiley-Interscience publication, 1989) third ed.
- [21] K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 89.

5. 微粒子共振器内における色素間エネルギー移動

5.1. 緒言

励起ドナー分子から非励起アクセプター分子への励起エネルギー移動は、光合成をはじめとした数多くの光化学反応の初期過程に深く関わっており、極めて重要な光素過程である。緑色植物においてはアンテナクロロフィルと呼ばれる色素が光を吸収し、クロロフィル間をつぎつぎに励起エネルギーが移動し、最終的に光合成反応中心に励起エネルギーが輸送される。これまでに人工的な光合成分子システムを構築する試みとして、Langmuir-Blogett (LB) 多層膜を用いて、励起エネルギー移動効率を制御する研究がなされている [1]。一方、これら LB 膜をはじめとする分子集合体を用いたエネルギー移動制御の研究とは別に微粒子共振器内において効率よくエネルギー移動が生じることが報告されている [2-5]。微粒子共振器は、原理的にフアブリー・ペロー型共振器よりも Q 値が高く、界面近傍に光が効率よく閉じ込められ [6-11]、バルクの場合に比べて微粒子内部の光と物質間の相互作用が増強されるため [12-14]、エネルギー移動の効率が増強されると期待される。

これまでにドナー色素とアクセプター色素をドープした微粒子共振器における色素間のエネルギー移動のメカニズムやエネルギー移動効率の増強に関する研究が報告されている [2-5,14]。Arnoldらは、ドナー色素としてCoumarin-1、アクセプター色素としてローダミン6G (Rh6G) を用い、それらを含むグリセリン液滴を作製し、ドナー色素の自然放出過程におけるエネルギー移動について検討した [2,14] (図 5.1)。

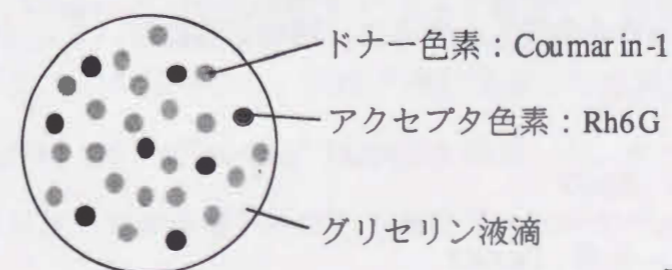


図 5.1 Arnoldらが用いた試料。

その結果、微粒子内ではバルク溶液に比べ、微粒子の形態依存共振 (MDR) により

エネルギー移動の効率が 100 倍以上増強されることを明らかにしている。また、Armstrong はアクセプター色素（ローダミン B : RhB）をドープしたサブマイクロメートルサイズのポリスチレン微粒子作製し、それをドナー色素（Fluorescein-548）のエタノール溶液に分散し、その溶液の微小液滴を用いてエネルギー移動に関する実験を行っている [3] (図 5.2)。この場合、ポリスチレン微粒子の粒径が大きくなると、アクセプター色素のレーザー発振光とドナー色素のレーザー発振光が観測され、再吸収機構によるエネルギー移動が支配的になることが示されている。

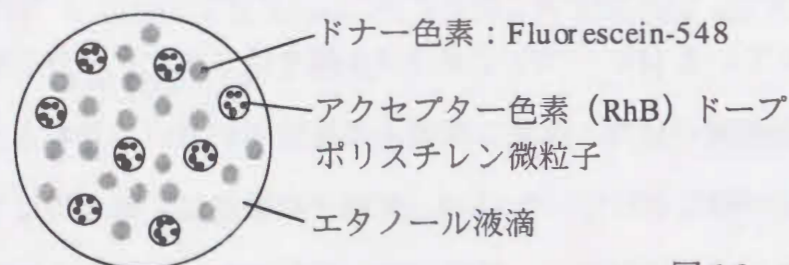


図 5.2 Armstrong が用いた試料。

一方、ポリスチレン微粒子の粒径が小さくなると、Förster 機構によるエネルギー移動が顕著になったとも報告している。これらの研究とは別に理論的なアプローチもなされている。Leungらは微粒子内のエネルギー移動について、再吸収機構を用いて理論的に検討し、エネルギー移動効率が Q 値に強く依存すると報告している [4]。

本研究では、レーザー発振条件下における微粒子共振器内でのエネルギー移動に関して検討するため、液滴ではなく形状が安定している高分子微粒子を用いて実験を行った (図 5.3)。まず、ドナー・アクセプター色素ドープ微粒子について、発光スペクトルの微粒子共振器粒径依存性を測定し、さらに、時間応答についてピコ秒時間分解発光スペクトルの観測を行った。

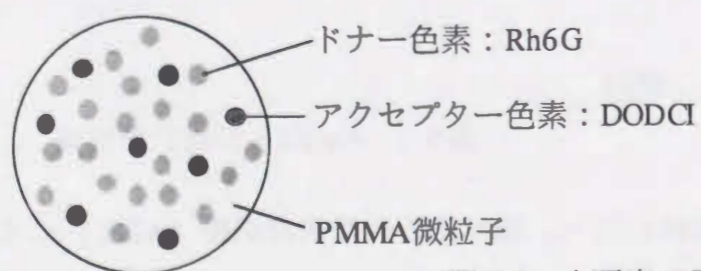


図 5.3 本研究で用いた色素をドープした微粒子。

5.2. 試料作製

本研究では架橋ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子 (綜研化学, MR-60G, 粒径 30-60 μm) を微粒子共振器として用い、これにドナー色素としてローダミン 6G (Rh6G; Exciton), アクセプター色素として 3,3'-diethyloxadicarbocyanine Iodide (DODCI; Exciton) をドープして実験に使用した。ドナー色素とアクセプター色素をドープした PMMA 微粒子を作製するために、Rh6G ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) と DODCI ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) のアセトン-メタノール (50/50 v/v) 溶液 (0.01 dm^3) に PMMA 微粒子 (50 mg) を 48 時間浸漬させて微粒子内に色素を含浸させた。そして、色素をドープした微粒子をポリカーボネイト製のメンブランフィルター (ADVANTEC, 孔径 : 8 μm) によって濾過し、微粒子を洗浄し室温で自然乾燥を行った。その後、得られた微粒子を蒸留水中に分散させたものを実験試料として用いた。

マイクロキャビティ中における光子寿命を議論するには、微粒子にドープした色素の濃度を測定する必要がある。しかしながら、微粒子内の色素濃度は直接測定することが困難であるので、以下の実験により色素濃度の推定を行った。まず、PMMA (M_w 5-10 $\times 10^5$) /クロロホルム溶液 (5 wt%) から PMMA のキャストフィルムを作製し、Rh6G ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) または DODCI ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) のメタノール溶液 (0.01 dm^3) に PMMA 薄膜を 48 時間浸漬させてそれぞれの色素を含浸した。その後、色素を含浸したフィルムを室温で自然乾燥した後、表面を超純水で洗浄した。フィルム厚さと吸光度を膜厚計 (Salan, DEKTAK3030) と分光光度計 (SHIMAZU, UV-3100PC) によって測定し、PMMA 薄膜に含浸された色素濃度を求めた。この結果から、微粒子内に含浸した色素濃度は、それぞれ $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ Rh6G, $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ DODCI と推定した。またドナーもしくはアクセプターのどちらか一方のみをドープした微粒子も同様の方法により作製し実験に用いた。本研究で使用した微粒子の粒径、色素材料、濃度を表 5.1 に示す。

表 5.1 本研究で使用した試料.

試料	Rh6G濃度 [mol / dm ³]	DODCI濃度 [mol / dm ³]	直径[μm]
R1	1 × 10 ⁻² (5 × 10 ⁻⁴)	0	31
R2			48
R3			56
D1	0	1 × 10 ⁻³	40
D2		(5 × 10 ⁻⁵)	63
RD1	1 × 10 ⁻² (5 × 10 ⁻⁴)	1 × 10 ⁻³ (5 × 10 ⁻⁵)	33
RD2			40
RD3			56
RD4			40
RD5			55

*かっこ内の値は実際に含浸された色素濃度の概算値.

Rh6G : ローダミン 6G, DODCI : 3,3'-diethyloxadicyanin Iodide.

5.3. ドナー色素のみ, アクセプター色素のみをドーブした微粒子の発光スペクトル

様々な粒径の Rh6G ドープ PMMA 微粒子 (R1-R3) にポンプ光 (波長 532 nm, FWHM ~ 30 ps, 0.64 J/cm²/pulse) を照射し, 発光スペクトルの観測を行った (図 5.4). ドナー色素である Rh6G のみをドーブした微粒子の場合, それぞれの粒径 (31, 48, 56 μm) において, 570-610 nm の波長領域に共振ピークが観測された. しかし, 610 nm 以上の波長領域には共振ピークが見られなかった. これらのピーク間隔は, Δλ = 2.3, 1.5, 1.3 nm (それぞれ粒径 31, 48, 56 μm) であった. 共振ピークの波長間隔 Δλ_{th} は 1.2 節で示したように次式で与えられる.

$$\Delta\lambda_{th} = \Delta\lambda^2 \tan^{-1}(n^2-1)^{1/2} / [\pi n_2 d (n^2-1)^{1/2}] \quad (1.1)$$

ここで, λ : ピーク波長, n₁ : 微粒子の屈折率 (PMMAの屈折率 : 1.49), n₂ : 周囲の媒質の屈折率 (水の屈折率 : 1.33), n = n₁/n₂, d : 微粒子の直径である.

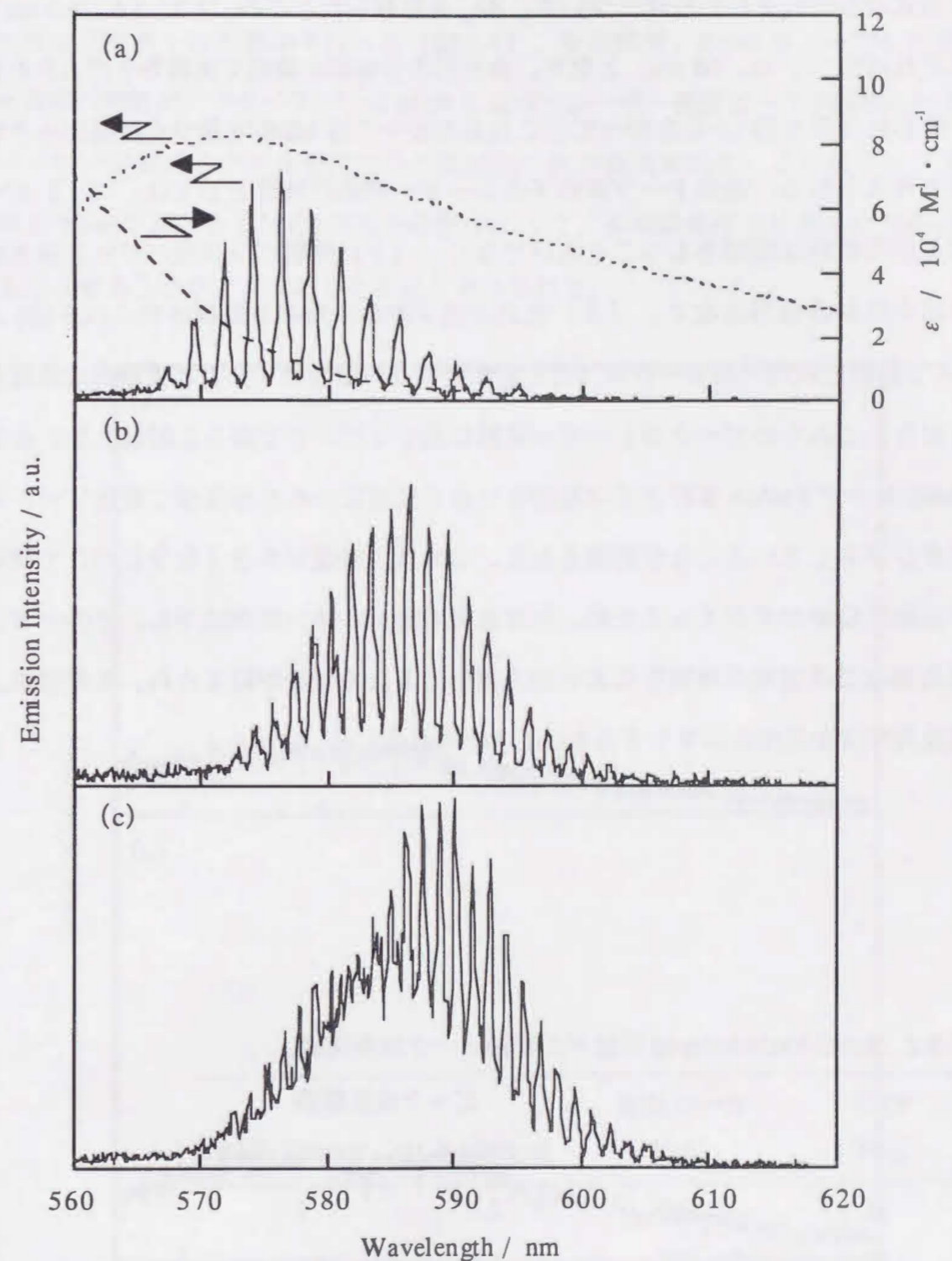


図 5.4 Rh6G ドープ PMMA 微粒子の発光スペクトル (実線). 粒径 : (a) 31, (b) 48, (c) 56 μm. Rh6G ドープ PMMA フィルムの吸収 (破線), 発光 (点線) スペクトル.

この式からそれぞれの粒径について、 $\Delta\lambda_m$ を計算したところ、2.3, 1.6, 1.3 nm (それぞれ粒径 31, 48, 56 μm) となり、分光器の分解能の範囲で実験から得られた値と一致した (表 5.2)。したがって、これらのピークは MDR に基づく共振ピークであると考えられる。色素ドープ微粒子のレーザー発振の特徴としては、(1) ピーク波長が周期的な間隔をもつことだけでなく、(2) 照射ポンプ光パワーと発光強度の依存性が非線形になり、(3) 色素の光子寿命の短縮も観測される [5,8-10]。図 5.4 で観測された共振ピークは (2) および (3) も満たすことが実験的に確認されており、これらのピークがレーザー発振に基づくピークであると結論した。また、Rh6G ドープ PMMA 微粒子では粒径が大きくなるにつれ長波長側に発振ピークの極大がシフトしていることが観測された。これは、粒径が大きくなるにつれて微粒子共振器の Q 値が大きくなるため、長波長側の発振しきい値が低下し、その一方、短波長領域では色素の再吸収による損失が生じるため発振が抑えられ、その結果、発振波長が長波長側にシフトするものと考えられる。

表 5.2 Rh6G-PMMA-doped 微粒子の発振ピーク波長間隔。

粒径 [μm]	ピーク波長 [nm]	ピーク波長間隔	
		測定値 [nm]	計算値 [nm]
31	580	2.3	2.3
48	580	1.5	1.6
56	580	1.3	1.3

アクセプター色素である DODCI のみをドープした微粒子 (D1-D3) についても同様の発光スペクトルの観測を行った (図 5.5)。その結果、Rh6G をドープした微粒子と同様の照射ポンプ光パワーでは MDR に基づくレーザー発振ピークが観測されず、弱いブロードなスペクトルを持つ自然放出光のみが観測された。これはポンプ光の波長 532 nm における DODCI の吸光係数が小さく、本実験条件では有効に反転分布を生じさせることができなかつたためと考えられる。

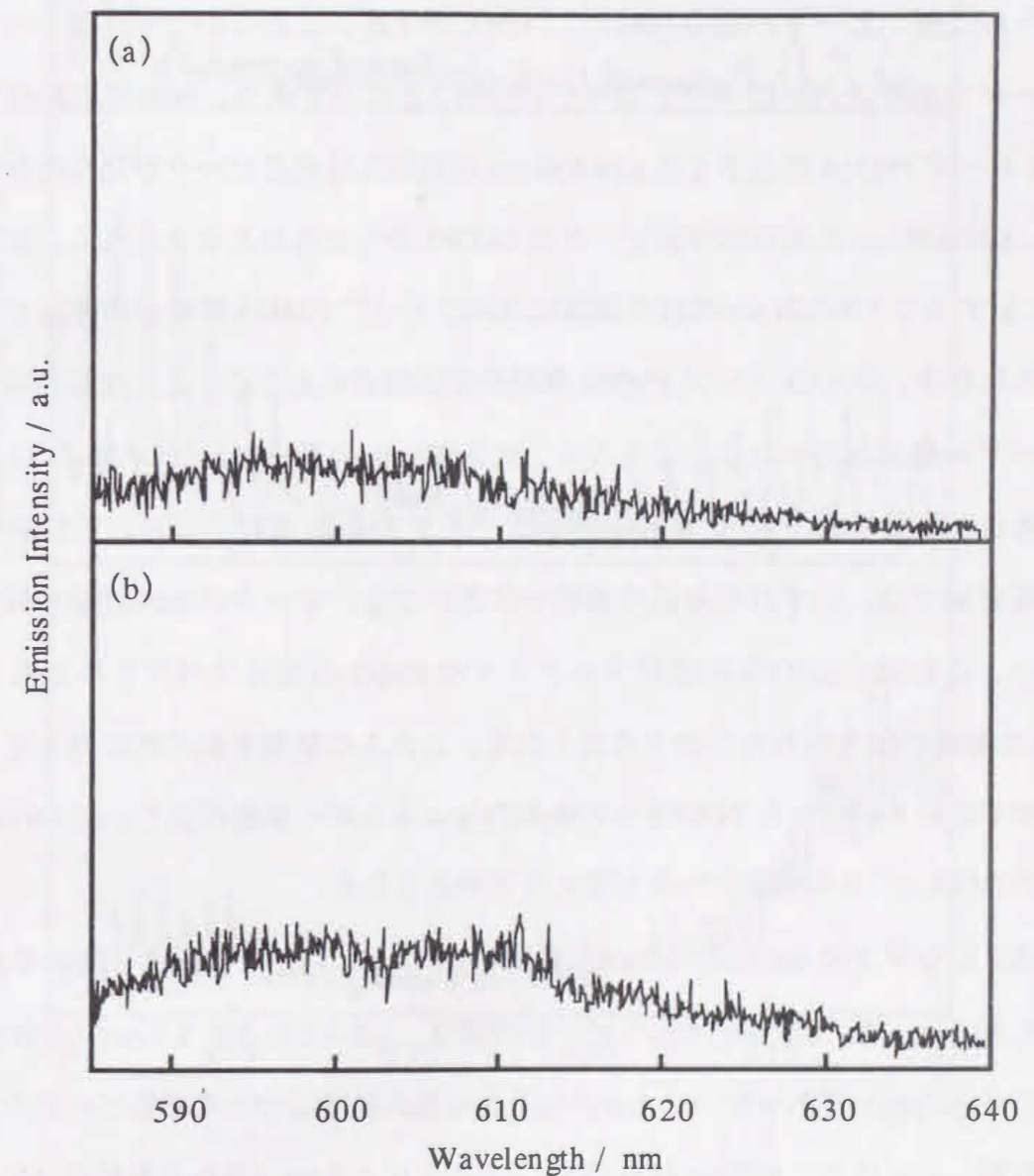


図 5.5 DODCI ドープ PMMA 微粒子の発光スペクトル。
粒径: (a) 40, (b) 63 μm 。

5.4. ドナー・アクセプター色素をドーブした微粒子からの発光スペクトルの粒径依存性

次に、ドナー色素とアクセプター色素両方をドーブした微粒子について検討した。様々な粒径の Rh6G-DODCI ドーブ PMMA 微粒子 (RD1-RD3) にポンプ光 ($0.64 \text{ J/cm}^2/\text{pulse}$) を照射し、発光スペクトルの観測を行った (図 5.6)。どの粒径でも、主に $570\text{-}590 \text{ nm}$ と $610\text{-}630 \text{ nm}$ の二つの発光バンドが見られ、両方のバンドの発光スペクトルに鋭いピークが観測された。(後に示すが、これらのピークはレーザー発振ピークであることが明らかとなった。) 図 5.4 に示す通り、同程度の粒径を持つ Rh6G ドーブ PMMA 微粒子では $610\text{-}630 \text{ nm}$ の領域には発振ピークが見られないことから、 $610\text{-}630 \text{ nm}$ の領域の発振ピークは DODCI からのものと考えられる。また、図 5.4 に示す通り $570\text{-}590 \text{ nm}$ の波長領域に Rh6G ドーブ PMMA 微粒子の発振ピークが観測されたが、DODCI ドーブ PMMA 微粒子では前述のように、この波長領域では全くレーザー発振がみられないことから、 $570\text{-}590 \text{ nm}$ の発振ピークは Rh6G によるものであると帰属した。また、Rh6G-DODCI ドーブ PMMA 微粒子において $590\text{-}610 \text{ nm}$ の波長領域では、いずれの粒径の微粒子においても、ピークの出現が強く抑制されている。これは、DODCI の吸収スペクトルが Rh6G の発光スペクトルと重なり、Rh6G の発振が抑えられたためと考えられる。これらの結果を総合的に見ると、微粒子内部で励起 Rh6G から DODCI への効率的なエネルギー移動が生じ、 $610\text{-}630 \text{ nm}$ の領域の DODCI からの発振ピークが生じたと考えられる。

図 5.6 に示す 580 nm 付近のピーク間隔は、 $\Delta\lambda = 2.1, 1.7, 1.2 \text{ nm}$ (それぞれ粒径 $33, 40, 56 \mu\text{m}$) で、 620 nm 付近のピーク間隔は、 $\Delta\lambda = 2.4, 2.0, 1.5 \text{ nm}$ (それぞれ粒径 $33, 40, 56 \mu\text{m}$) であった。式 1.1 からそれぞれの粒径について共振ピークの波長間隔を計算したところ、 580 nm 付近で $\Delta\lambda_{\text{th}} = 2.3, 1.9, 1.3 \text{ nm}$ (それぞれ粒径 $33, 40, 56 \mu\text{m}$)、 620 nm 付近で $\Delta\lambda_{\text{th}} = 2.6, 2.1, 1.5 \text{ nm}$ (それぞれ粒径 $33, 40, 56 \mu\text{m}$) となり、分光器の分解能の範囲で一致する (表 5.3)。したがってこれらのピークは MDR に

基づく共振ピークだと考えられる。

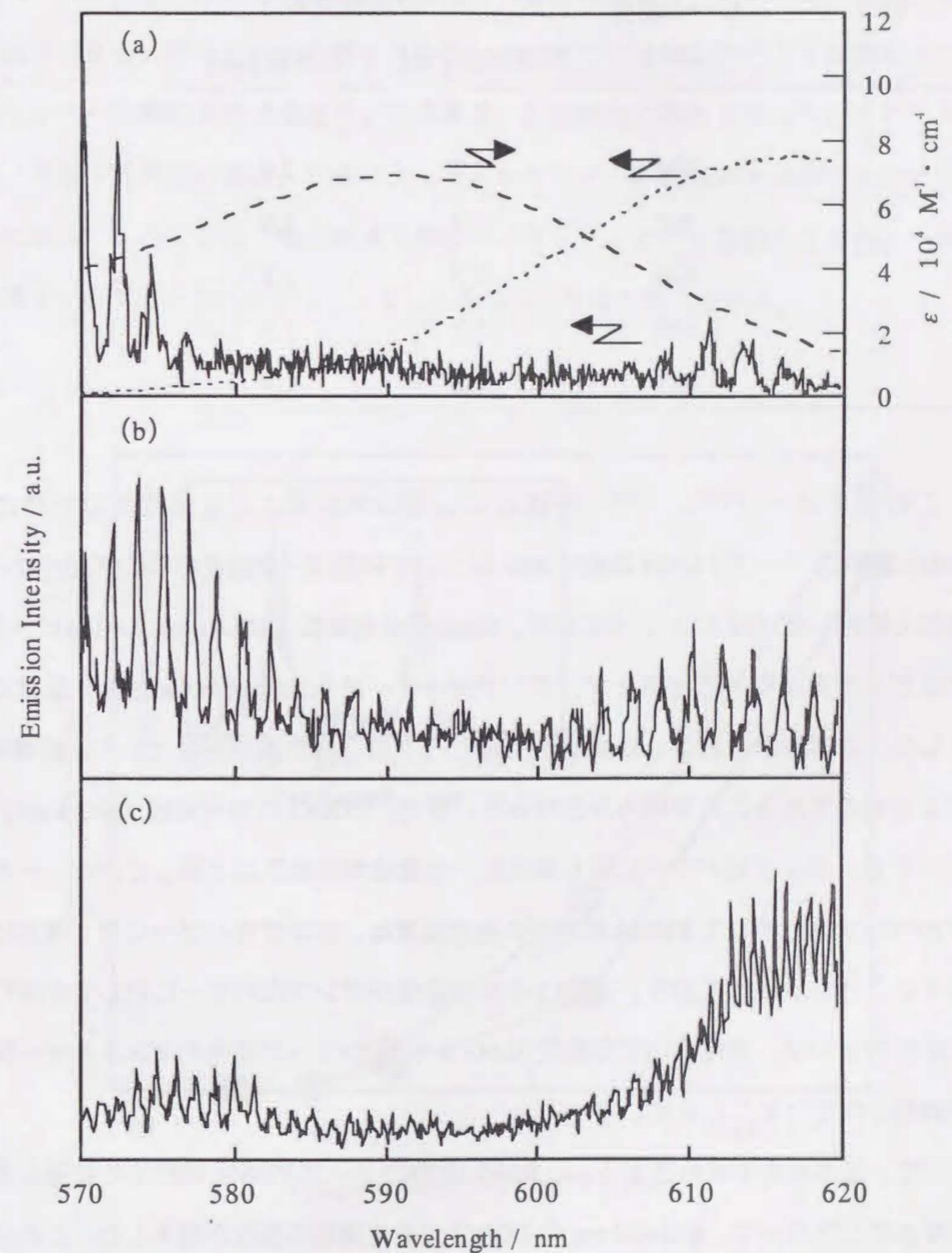


図 5.6 Rh6G-DODCI ドーブ PMMA 微粒子の発光スペクトル (実線)。粒径: (a) 30 , (b) 40 , (c) $56 \mu\text{m}$ 。DODCI ドーブ PMMA フィルムの吸収 (破線)、発光 (点線) スペクトル。

表 5.3 Rh6G-DODCI-doped PMMA 微粒子の発振ピーク波長間隔.

粒径 [μm]	ピーク波長 [nm]	ピーク波長間隔	
		測定値 [nm]	計算値 [nm]
33	580	2.1	2.3
	620	2.4	2.6
40	580	1.7	1.9
	620	2.0	2.1
56	580	1.2	1.3
	620	1.5	1.5

これらのピークがレーザー発振によるものであることを確認するために、Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子 RD4 について共振ピーク強度のポンプ光パワー依存性を検討した (図 5.7)。その結果、Rh6Gの発光領域 (578.0 nm) の共振ピーク強度はポンプ光パワーに比例せず、ポンプ光パワーが $0.19 \text{ J/cm}^2/\text{pulse}$ 以上で急激に増大した。これらのことからRh6Gの発光のピークは、自然放出光ではなく、誘導放出によるものであることが明らかとなった。また、DODCIの発光領域 (609.4 nm) についても、ポンプ光パワーに対し発光ピーク強度が非線形に上昇している。一方、DODCIのみドープした PMMA 微粒子の発光強度は、ポンプ光パワーに対し線形に上昇することが示されており、DODCIの発光強度がポンプ光パワーに対して非線形的に増大するのは、微粒子内での励起 Rh6G から DODCI への効率的なエネルギー移動が誘起されていることを示している。

一方、図 5.6 に示されるように、Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子の粒径が大きくなるにしたがって、610-630 nm の DODCI の発光領域の強度が増大した。これは主に次の 2 つの要因が考えられる。まず、微粒子粒径の増大にともない、微粒子共振器の Q 値が増加し、その結果光閉じ込め効率が増大したという点と、Rh6G の発振ピークの極大波長が長波長側にシフトしたため、DODCI の吸収波長域との重なりが大き

くなったためであると考えられる。これらの結果は、粒径サイズを変更することにより、エネルギー移動効率を制御できることを示しており、エネルギー移動効率を制御する新しい手法となると考えられる。これまでバルク溶液のような均一系でのエネルギー移動効率は、温度や、色素濃度、色素配向によって制御がなされてきたが、微粒子共振器の場合、粒径によってもエネルギー移動効率を制御することが可能になる。このことは、発光領域を微粒子のサイズによって選択できる新しい微小光源などのフォトニックデバイスとしても応用できると考えられる。

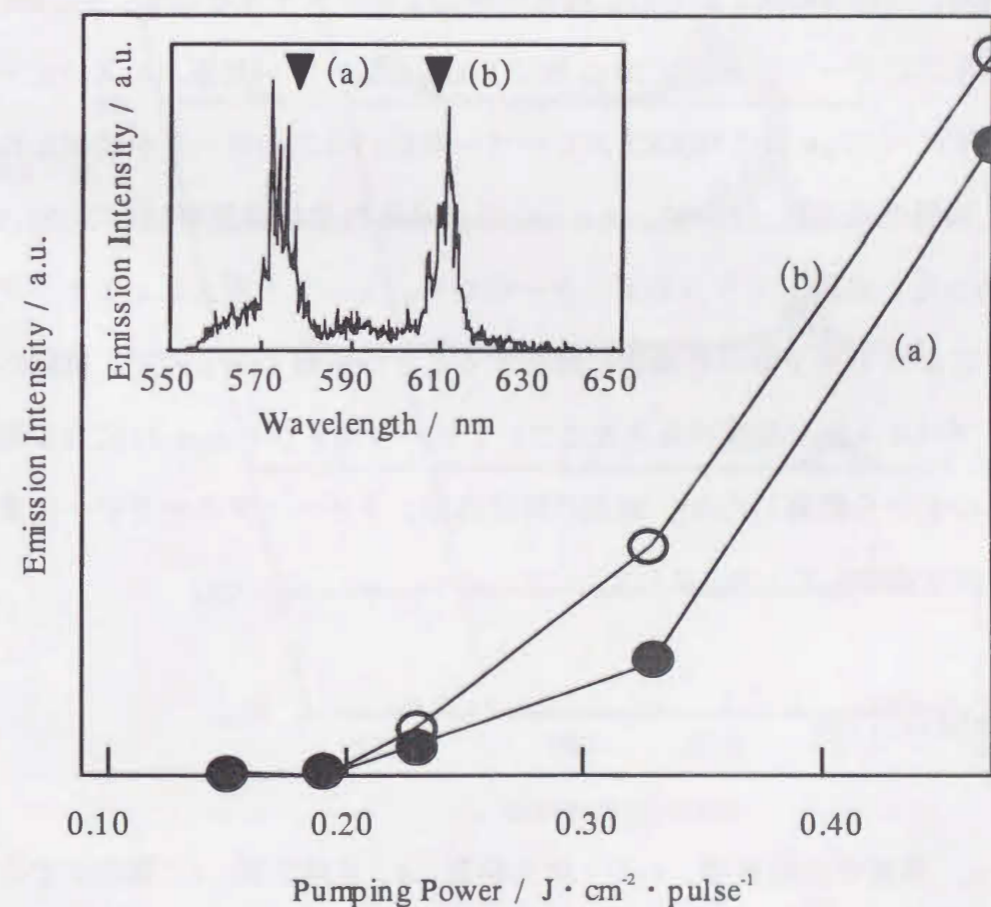


図 5.7 Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子における共振ピーク強度のポンプ光パワー依存性.

(a) 578.0, (b) 609.4 nm のピーク強度. 試料 RD4: 粒径 $40 \mu\text{m}$.

5.5. 発振微粒子の時間分解発光スペクトル

ドナー・アクセプター色素ドーブ微粒子のエネルギー移動のダイナミクスを検討するために、時間分解発光スペクトルの観測を行った。これまで、微粒子共振器内のエネルギー移動に関するダイナミクスが実験的に検討された例は我々の知るかぎりない。そこで時間応答調べるために、ストリークカメラを用いて Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子 RD5 の時間分解発光スペクトルの観測を行った。図 5.8 に示す時間分解発光スペクトルから、明らかに時間経過にともない長波長側へ発振ピークの移動が見られる。また、図 5.9 に (a) ポンプパルス光、(b) Rh6G からの発振光、(c) DODCI からの発振光の時間プロファイルを示す。532 nm のポンピングパルスのピークから、 ~ 20 ps 後に Rh6G のレーザー発振パルスのピークがあらわれ、更に ~ 50 ps 後に DODCI のレーザー発振パルスのピークが観測された。このとき、減衰の時定数 (τ) は、 $\tau = 10, 63$ ps (それぞれ波長領域 575-585, 621-625 nm) であった。実験システムのジッターのため、レート方程式によるカーブフィッティングによって光子寿命を精密に解析することが困難であるので、実験的な時定数はポンプパルス光と発振パルス光についてピーク高さから $\exp(-1)$ になる時間幅のそれぞれの差から概算した[8]。減衰の時定数は、ドナー・アクセプター色素のそれぞれの吸収を考慮して、式 1.2 より、

$$\tau_a = n_1 / [\ln 10 \epsilon(\lambda) a c] \quad (1.2)$$

ここで、 n_1 : 微粒子の屈折率、 $\epsilon(\lambda)$: 吸光係数、 a : 色素濃度、 c : 真空中での光速である。

$\tau_a(580 \text{ nm}) = 3 \text{ ps}$, $\tau_a(620 \text{ nm}) = 25 \text{ ps}$ と算出され、これらの値は測定誤差の範囲内であり、実験値と一致している。610-630 nm の DODCI の発光領域によるレーザー発振のピーク時間が、570-590 nm の Rh6G のレーザー発振のピーク時間に比べ ~ 50 ps 遅

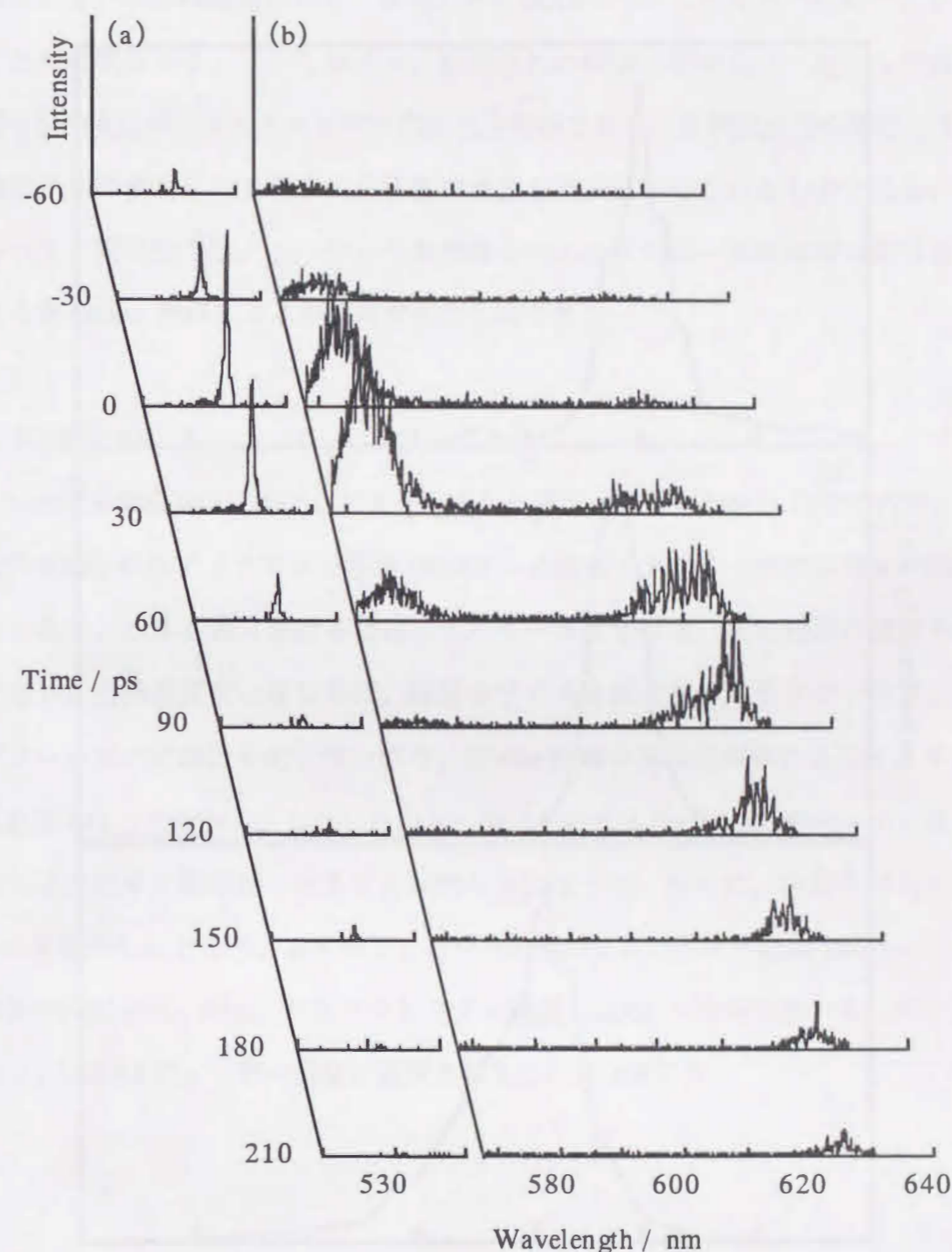


図 5.8 Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子の時間分解発光スペクトル。
(a) ポンプパルス光、(b) Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子からの発振光。
試料 RD5: 粒径 55 μm 。

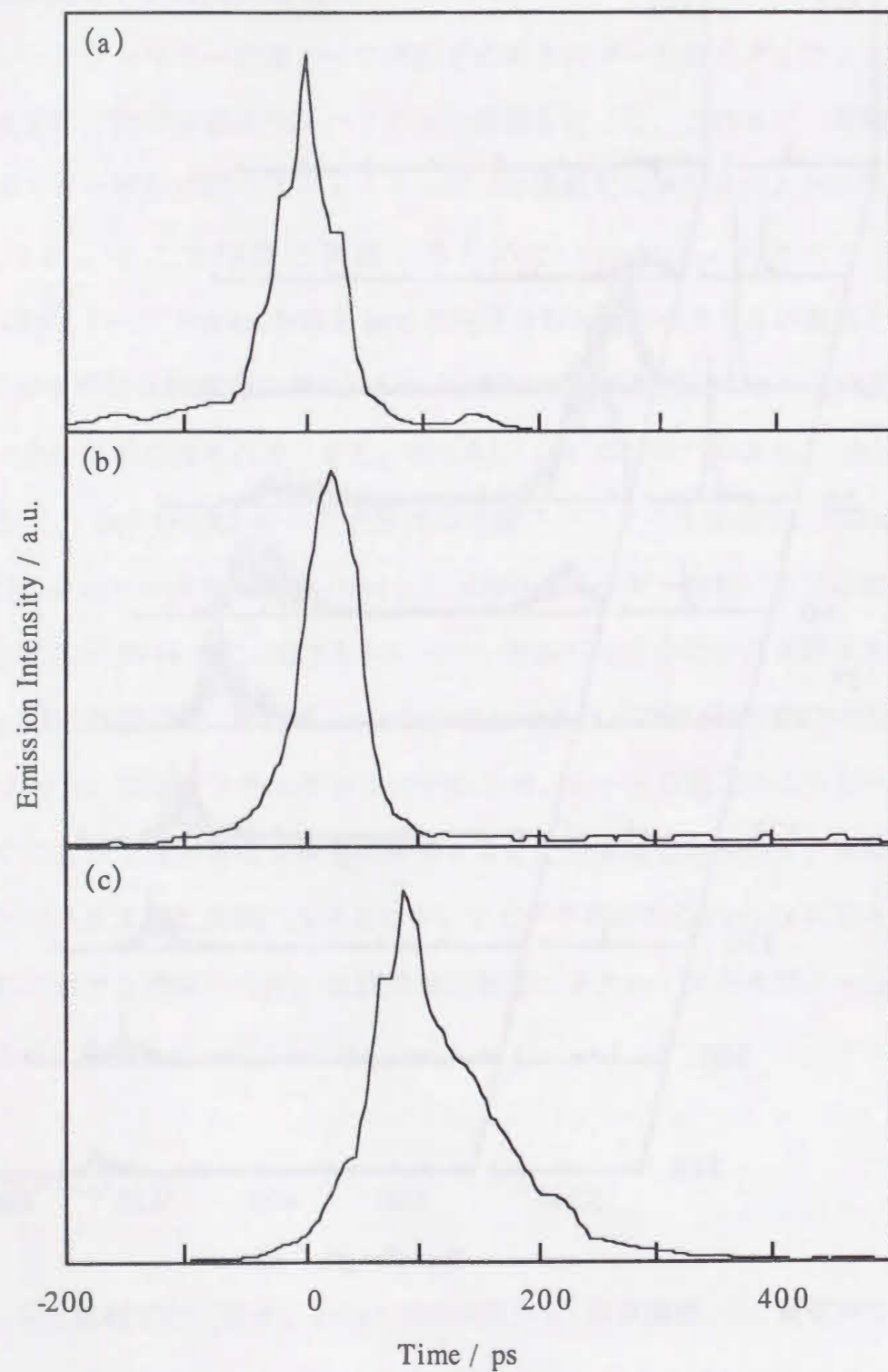


図 5.9 Rh6G-DODCI ドープ PMMA 微粒子の発光時間プロファイル。
 (a) ポンプパルス光, (b) Rh6G からの発振光, (c) DODCI からの発振光
 の時間プロファイル。試料 RD5: 粒径 55 μm 。

れている。この時間遅れから、Rh6G から DODCI へのエネルギー移動が生じていることが示唆される。しかしながら、観測された時間分解発光スペクトルの減衰は、誘導放出光に帰因するキャビティ内の光子寿命であり、自然放出光の場合と異なり、微粒子内の励起される色素の分子数の減衰を直接反映しているものではない。したがって、現段階では、レーザー発振微粒子内のエネルギー移動機構が再吸収機構によるか Förster 機構によるか判断することはできない。

5.6. まとめ

レーザー発振条件におけるドナー・アクセプタードープ PMMA 微粒子内で、ドナー色素 Rh6G からアクセプター色素 DODCI への励起エネルギー移動の増強が観測された。また、バルク系における励起エネルギー移動効率、主に色素の濃度や温度に依存し、色素濃度が一定ならば、粒径やサイズを変化させてもドナー色素とアクセプター色素の距離は変化しないので、Förster 機構や再吸収機構によらずエネルギー移動効率は一定である。しかしながら、微粒子内ではそのほかに微粒子の粒径によってもその効率を制御ができることが明らかになった。さらに、時間分解発光スペクトルを観測したところ、まずポンピング光の照射によりドナー色素 Rh6G のレーザー発振が誘起され、Rh6G からアクセプター色素 DODCI へ効率的なエネルギー移動が生じ、DODCI のレーザー発振が誘起されることが示された。

文献

- [1] N. Ohta, N. Tamai, T. Kuroda, T. Yamazaki, T. Nishida, and I. Yamazaki: *Chem. Phys.* **177** (1993) 591.
- [2] L. M. Folan, S. Arnold, and S. D. Druger: *Chem. Phys. Lett.* **118** (1985) 322.
- [3] R. L. Armstrong: *Optical processes in microcavities*, ed. R. K. Chang and A. J. Campillo (World Scientific, Singapore, 1988) 257.
- [4] P. T. Leung and L. Young: *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 2894.
- [5] K. Kamada, K. Sasaki, R. Fujisawa, and H. Misawa: *Microchemistry*, ed. H. Masuhara (Elsevier, Amsterdam, 1994) 257.
- [6] H. M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long, and R. K. Chang: *Opt. Lett.* **9** (1984) 499.
- [7] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L99.
- [8] K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 89.
- [9] H. Misawa, R. Fujisawa, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L788.
- [10] K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1144.
- [11] P. W. Barber and R. K. Chang (ed.): *Optical effects associated with small particles* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [12] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, and V. S. Ilchenko: *Phys. Lett.* **A137** (1989) 393.
- [13] M. Nagai, F. Hoshino, S. Yamamoto, R. Shimano, and M. Kuwata-Gonokami: *Opt. Lett.* **22** (1997) 1630.
- [14] S. Arnold and L. M. Folan: *Opt. Lett.* **14** (1989) 387.

6. 総括

本研究により明らかになったことを以下にまとめる。

(1) NLO 応答を示す高分子材料 PCMS を微粒子化し、それを微粒子共振器とするレーザー発振を観測したところ、ポンプ光パワーに依存したレーザー発振ピークの波長シフトが観測された。本波長シフトについて、3次の NLO 現象に基づく OKE を用いて検討を行ったところ、微粒子内部の界面近傍における実効的なパワー密度が、ポンプパルス光よりも、30倍以上増強されることが明らかとなった。このことは、微粒子はバルク材料に比べ、その MDR により効率的に大きな NLO 効果を誘起できることを示している。

(2) 空間異方性を持つ回転楕円体微粒子を作製し、その光閉じ込め効果について検討したところ、球形微粒子とは異なり、方位によって発振波長が異なる結果が得られた。これらのことは、空間情報と波長情報を相互変換できることを意味しており、回転楕円体微粒子共振器は、従来にない新しい光メモリーなどの光デバイスとして利用できることを示している。またフォトンネリングによるレーザー発振の抑制が観測され、プローブやセンサーとしても応用できることが明らかとなった。

(3) ドナー・アクセプターの2種類の色素をドープした微粒子の光閉じ込め効果について検討したところ、レーザー発振条件下で、30-60 μm の直径を持つ高分子微粒子内において、励起状態のドナーから基底状態のアクセプター分子へのエネルギー移動が観測された。エネルギー移動効率は、粒径の増大に伴って増加した。この結果は、微粒子共振器内では励起エネルギー移動効率を温度や色素濃度ではなく、新しいパラメーターである粒径の変化によって自由に制御できることを示している。さらに、時間分解発光スペクトルの観測を行ったところ、ポンプ光照射後 ~ 20 ps 後にドナー分子である Rh6G の発光が立ち上がった後 ~ 50 ps 後にアクセプター分子である DODCI の発光が立ち上がることから Rh6G から DODCI へのエネルギー移動が生じていることが明らかになった。

本研究により、微粒子共振器は、微小領域のセンシング（マイクロマシンのセンサー、近接場顕微鏡のプロブ）、光コンピュータの論理演算子素子、光スイッチやメモリーなどマイクロ光デバイスの要素技術としても重要であることが示された。最後に将来の展望としては、Q値の非常に高い微粒子共振器により無閾値レーザーを構築することや、自然放出光を自由に制御するといったことが可能になると考えられ、今後、これらの応用研究も発展するものと期待される。

業績リスト

本研究に関する発表論文

1. T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, T. Karatsu, A. Kitamura, K. Kamada, and K. Ohta: "Morphology dependent resonant lasing of a dye-doped microsphere prepared by non-linear optical material", *Thin Solid Films* **331** (1998) 298.
2. T. Takahashi, K. Fujiwara, S. Matsuo, and H. Misawa: "Excitation Energy Transfer between Dye Molecules in the Lasing Microparticle", *J. Photochem. Photobio., A: Chem.*, in press (1998).
3. T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, T. Karatsu, A. Kitamura, K. Kamada, and K. Ohta: "Spectral Shift in Lasing Wavelengths due to Optical Kerr Effect in a Dye-doped Microsphere of Organic Polymer", *Nonlinear Optics*, in press (1998).

その他の発表論文

1. M. Watanabe, H-B. Sun, S. Juodkazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii, and H. Misawa: "Three-Dimensional Optical Data Storage in Vitreous Silica", Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **37** (1998) L1527.

国際会議

1. T. Takahashi, K. Fujiwara, and H. Misawa: "Energy Transfer Dynamics in a Lasing Particle", The 8th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, August, p.72, 1997.
2. T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, T. Karatsu, A. Kitamura, K. Kamada, and K. Ohta: "Morphology Dependent Resonant Lasing of a Dye-doped Microparticle Prepared by Nonlinear Optical Material", International Workshop on Nano-molecular Electronics '97, December, 0-21, 1997.
3. T. Takahashi, S. Matsuo, H. Misawa, T. Karatsu, A. Kitamura, K. Kamada, and K. Ohta: "Spectral Shift in Lasing Wavelengths due to Optical Kerr Effect in a Dye-doped Microsphere of Organic Polymer", 4th International Conference on Organic Nonlinear Optics, p.152, 1998.

謝辞

本研究は、徳島大学大学院工学研究科 三澤弘明 教授のご指導のもと徳島大学大学院工学研究科において行ったものであり、その間実に多くの方々のお世話になりました。ここに謹んで感謝の意を申し上げます。

研究室配属当初（1993年4月）の実験装置も設備も不十分な状態から現在までの長きに渡り、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜り、また本研究論文作成にあたっても多くのご貴重なご教示をいただいた三澤弘明 教授に心より御礼の言葉を申し上げます。

ご多忙な折り、実験装置を使用させていただいたり測定のご指導をしていただき、微粒子の光閉じ込め効果に関する様々の有益なご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 増原宏 教授、北海道大学電子科学研究所 笹木敬司 教授、大阪工業技術研究所 鎌田賢司 博士に心から感謝いたします。

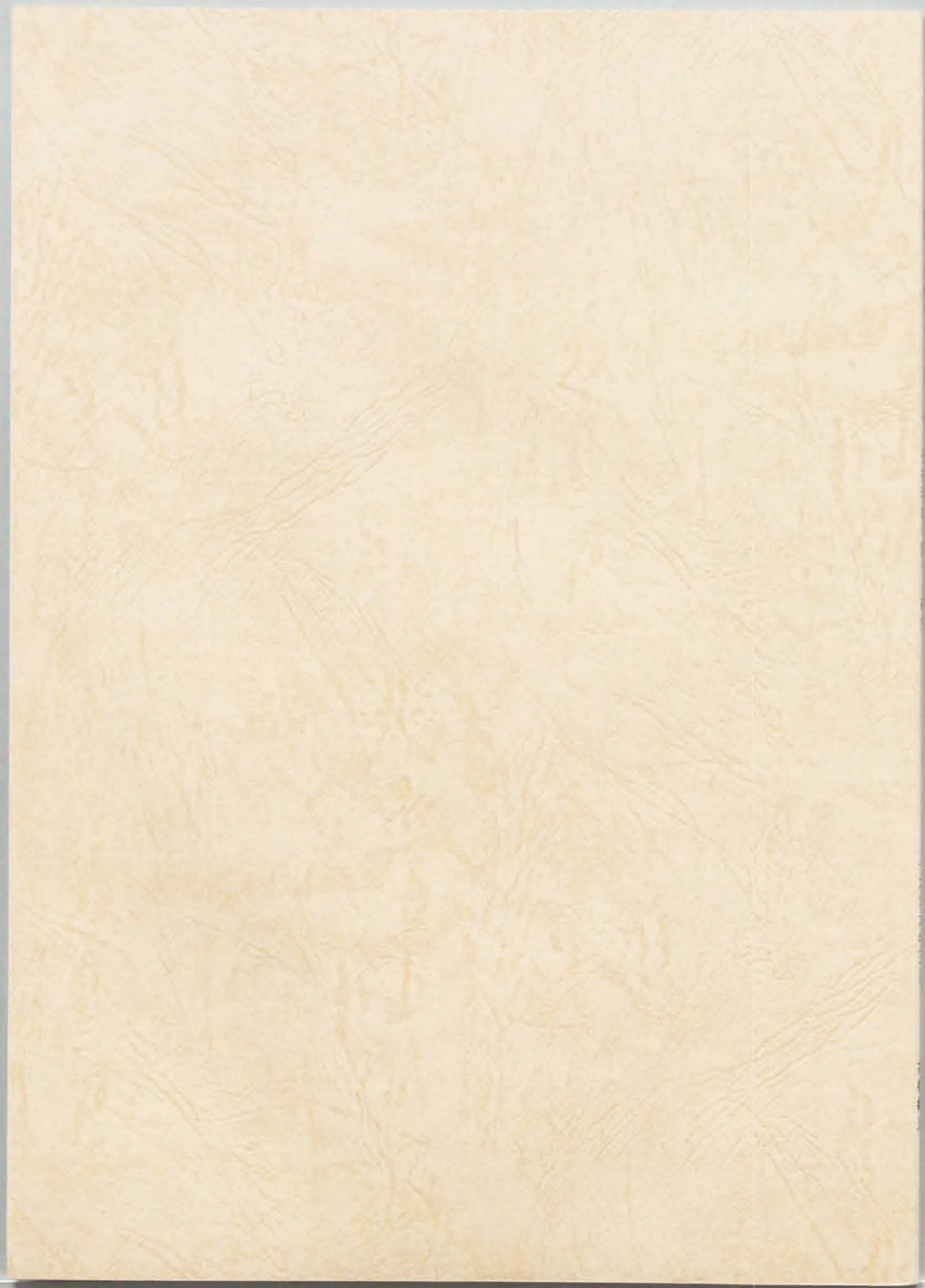
また、種々のポリシラン誘導体をご提供していただき、光学材料に関する様々のご助言をいただいた千葉大学工学部 唐津孝 助教授に心から感謝いたします。

さらに、実験装置から論文作成のことまで研究に関する多岐に渡る助言をいただいた徳島大学工学部 松尾繁樹 助手、徳島大学サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー Saulius Juodkazis 博士および孫洪波 博士に深く感謝いたします。

そして、延伸装置作製など実験装置の作製にご尽力いただいた徳島大学工学部 小松敏夫 技官、装置の制御プログラムの作成やコンピュータ全般に渡って様々な助言をいただいた和歌山大学システム工学部 三輪昌史 助手に深く感謝いたします。

最後に、ここに書ききれなかった研究活動を励まし多くのアドバイスをくださった皆様、そして長い学生生活に渡り温かく援助していただいた両親に心から感謝いたします。

1999年1月 高橋 敏正



論文審査の結果の要旨

報告番号	甲工 乙工第 135号 工修	氏名	高橋敏正
審査委員	主査 三澤弘明 副査 西田信夫 副査 英崇夫		
学位論文題目 マイクロ微粒子共振器によるレーザー発振現象に関する研究			
審査結果の要旨 <p>マイクロメートルサイズの球形微粒子の中で色素が発光すると自由空間の場合とは異なり、ある条件を満足する波長の光だけが微粒子内に閉じ込められて共振しレーザー発振するという形態依存共振 (MDR) を示す。本研究は、(1) 微粒子共振器を用いた非線形光学現象の増強、(2) 共振現象の微粒子形状依存性、(3) 微粒子共振器内のエネルギー移動の各現象に着目し、微粒子共振器における光と物質との相互作用について明らかにしている。</p> <p>(1) に関しては比較的大きな非線形光学 (NLO) 応答を示す高分子材料を用いて共振器となる微粒子を作製し、共振器の光閉じ込め効果が3次のNLO応答にあたえる影響について検討を行い、微粒子内部の界面近傍における実効的なパワー密度が、ポンプパルス光よりも30倍以上増強されることを明らかにしている。</p> <p>(2) に関しては、これまでに全く検討されていない回転楕円体微粒子中のMDR現象を明らかにするため、化学的手法を駆使して回転楕円体微粒子を作製し、その光共振現象について検討した。その結果、球形微粒子とは異なり、回転楕円体微粒子の持つ空間的な異方性により発振スペクトルが測定部位ごとに異なることを見いだしている。</p> <p>(3) に関しては、球形高分子微粒子共振器中に、エネルギー供与体となる色素とエネルギー受容体となるそれぞれの色素をドーブし、レーザー発振状態における色素間のエネルギー移動過程について検討し、エネルギー移動効率は、粒径を大きくすることにより増大することを明らかにしている。</p> <p>以上本研究は、極めて新規的かつ独創的であり、本論文は博士(工学)の学位授与に値するものと判定する。</p>			