(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-58752
(P2016-58752A)
(43)公開日　平成28年4月21日(2016.4.21)

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
H01S	3/213	(2006.01)	H01S	3/213	5F172
H01S	3/08	(2006.01)	H01S	3/08	

審査請求 有　請求項の数 7　ＯＬ　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2015-247549 (P2015-247549)
(22)出願日　平成27年12月18日 (2015.12.18)
(62)分割の表示　特願2011-201261 (P2011-201261)の分割
原出願日　平成23年9月15日 (2011.9.15)

特許法第３０条第１項適用申請有り　平成２３年９月１日　インターネットアドレス「ｈｔｔｐ：／／ｏｎｌｉｎｅｌｉｂｒａｒｙ．ｗｉｌｃｙ．ｃｏｍ／ｄｏｉ／１０．１００２／ａｄｍａ．２０１１０１８２５／ａｂｓｔｒａｃｔ」に発表

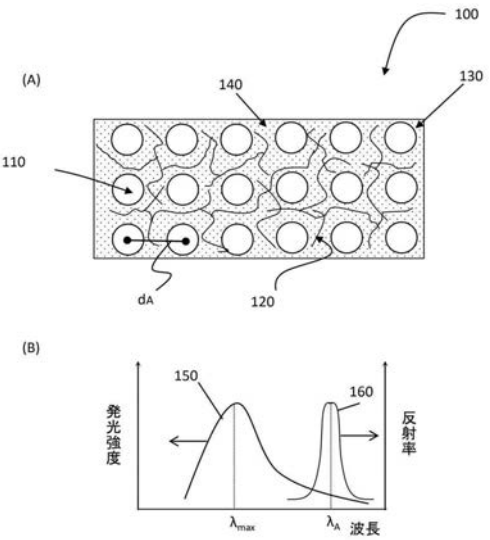
(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　古海　誓一
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　澤田　勉
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　5F172 AE30　AF12　CC10　EE12　NN25

(54)【発明の名称】コロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】　コロイド結晶ゲルを用いたチューナブルなレーザ発振素子、および、その製造方法を提供すること。
【解決手段】　本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子は、コロイド結晶ゲルが、イオン液体および有機色素を含有する高分子ゲルと、高分子ゲル中に自己組織的に周期配列した粒子であって、粒子の配列は、非接触充填状態である、粒子とを含み、コロイド結晶ゲルのストップバンドは、少なくとも有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域に位置し、かつ、蛍光スペクトルの範囲内に位置する。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
コロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子であって、
前記コロイド結晶ゲルは、
イオン液体および有機色素を含有する高分子ゲルと、
前記高分子ゲル中に自己組織的に周期配列した粒子であって、前記粒子の配列は、非接触充填状態である、粒子と
を含み、
前記コロイド結晶ゲルのストップバンドは、少なくとも前記有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域に位置し、かつ、前記蛍光スペクトルの範囲内に位置する、レーザ発振素子。
【請求項２】
前記イオン液体は、親水性であり、かつ、末端にアリル基を有する、請求項１に記載のレーザ発振素子。
【請求項３】
前記イオン液体は、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物、１－アリル－３－エチルイミダゾリウムハロゲン化物、および、１，３－ジアリルブチルイミダゾリウムハロゲン化物からなる群から選択される、請求項２に記載のレーザ発振素子。
【請求項４】
前記有機色素は、ローダミン誘導体、オキサジン誘導体、フルオレセイン誘導体、クマリン誘導体、スチリル誘導体および４－ジシアノメチレン－２－メチル－６（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン（ＤＣＭ）からなる群から少なくとも１種選択される、請求項１に記載のレーザ発振素子。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載のレーザ発振素子の製造方法であって、
自己組織的に周期配列した粒子が網目状高分子によって固定化されたコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させるステップ
を包含し、
前記イオン液体および前記有機色素は、前記含浸させるステップによって得られたコロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも前記有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域に位置し、かつ、前記蛍光スペクトルの範囲内に位置するように選択される、方法。
【請求項６】
前記含浸させるステップは、
水で膨潤した前記コロイド結晶ゲルにイオン液体を含浸させるステップと、
前記イオン液体で膨潤したコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素をさらに含浸させるステップと
を包含する、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記含浸させるステップは、１時間～１４日の間、前記コロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させる、請求項５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、コロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
微粒子が液体媒質に分散された微粒子分散液において、微粒子の単分散性（粒径の均一性）が高く、かつ、粒子体積分率が所定の値を上回ると、微粒子分散液中の微粒子（コロイド粒子とも呼ぶ）は、自己組織的に周期配列した状態をとることが知られている。この

ような状態にある微粒子分散液はコロイド結晶と呼ばれる。コロイド結晶は、電磁波に対するＢｒａｇｇ反射能に起因する特異な特性（フォトニックバンドギャップの形成、光群速度の異常分散等）を発現することから、フォトニック結晶の性質を利用した光学素子への応用が期待されている。

【０００３】

色素を浸潤させたコロイド結晶を用いたレーザがある（例えば、非特許文献１を参照）。非特許文献１によれば、色素を浸潤させたシリカ粒子からなるオパールフォトニック結晶において、三次元方向を切り替えることによって、フォトニックバンドギャップを可変にできると報告している。詳細には、色素を浸潤させたシリカ粒子からなるオパールフォトニック結晶のストップバンドの方位ν_{hkl}を適宜選択することにより、１種のオパールフォトニック結晶であっても、種々の色素に対応したレーザ発振が可能である。しかしながら、ストップバンドの方位を選択することなく、発振波長の微妙な調整あるいは線形なチューナビリティは達成されていない。

【０００４】

色素を細孔に導入した多孔性シリカを用いたコロイド結晶レーザがある（例えば、非特許文献２を参照）。非特許文献２によれば、色素の蛍光波長とコロイド結晶ゲルのストップバンド波長とを整合させることにより、色素を細孔に導入した多孔性シリカからなるコロイド結晶レーザにおいて、レーザ発振が可能であることを報告している。しかしながら、コロイド結晶ゲルの溶媒として水を用いているため、水の蒸発に伴うストップバンド波長の変化によりレーザ発振の長期的な安定性が得られない。また、色素は、多孔性シリカの細孔に導入されているため、十分な発光強度が得られない場合がある。さらに、発振波長のチューナビリティは達成されていない。

【０００５】

最近、イオン液体を含有したコロイド結晶ゲルが開発された（例えば、特許文献１を参照）。特許文献１によれば、イオン液体を溶媒として用いることにより、コロイド結晶ゲルの溶媒が蒸発することはないので、長期的に安定なコロイド結晶ゲルを提供できる。このようなイオン液体を用いたコロイド結晶ゲルのさらなる用途が求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の課題は、コロイド結晶ゲルを用いたチューナブルなレーザ発振素子、および、その製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子は、前記コロイド結晶ゲルが、イオン液体および有機色素を含有する高分子ゲルと、前記高分子ゲル中に自己組織的に周期配列した粒子であって、前記粒子の配列は、非接触充填状態である、粒子とを含み、前記コロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも前記有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域に位置し、かつ、前記蛍光スペクトルの範囲内に位置し、これにより上記課題を達成する。

前記イオン液体は、親水性であり、かつ、末端にアリル基を有してもよい。

前記イオン液体は、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物、１－アリル－３－エチルイミダゾリウムハロゲン化物、および、１，３－ジアリルブチルイミダゾリウムハロゲン化物からなる群から選択されてもよい。

前記有機色素は、ローダミン誘導体、オキサジン誘導体、フルオレセイン誘導体、クマリン誘導体、スチリル誘導体および４－ジシアノメチレン－２－メチル－６（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン（ＤＣＭ）からなる群から少なくとも１種選択されてもよい。

本発明によるレーザ発振素子の製造方法は、自己組織的に周期配列した粒子が網目状高分子によって固定化されたコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させるス

テップを包含し、前記イオン液体および前記有機色素は、前記含浸させるステップによって得られたコロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも前記有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域に位置し、かつ、前記蛍光スペクトルの範囲内に位置するように選択されて、これにより上記課題を達成する。

前記含浸させるステップは、水で膨潤した前記コロイド結晶ゲルにイオン液体を含浸させるステップと、前記イオン液体で膨潤したコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素をさらに含浸させるステップとを包含してもよい。

前記含浸させるステップは、１時間～１４日の間、前記コロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させてもよい。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子は、イオン液体および有機色素を含有する高分子ゲルと粒子とを含む。有機色素がコロイド結晶ゲル中に分散しているので、十分な発光強度が得られる。コロイド結晶ゲル中の粒子は、非接触状態にあるので、コロイド結晶ゲルのストップバンドは外力により可変である。また、コロイド結晶ゲルのストップバンドは、少なくとも有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域に位置し、かつ、蛍光スペクトルの範囲内に位置するので、ストップバンドを外力により制御するだけで、有機色素の極大蛍光波長より長波長領域かつ蛍光スペクトルの範囲内において線幅の狭いレーザ発振をチューナブルに達成できる。

【０００９】

本発明によるレーザ発振装置は、光源と、上記レーザ発振素子と、応力印加手段とを備え、応力印加手段は、レーザ発振素子に応力を印加し、レーザ発振素子におけるコロイド結晶ゲルのストップバンドを線形に変化させるので、容易にチューナブルなレーザ発振を可能にする。

【００１０】

本発明によるレーザ発振素子の製造方法は、自己組織的に周期配列した粒子が網目状高分子によって固定化されたコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させるステップを包含し、イオン液体および有機色素は、含浸させるステップによって得られたコロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域、かつ、蛍光スペクトルの範囲内に位置するように選択される。コロイド結晶ゲルのストップバンドと有機色素の蛍光スペクトルとを適宜選択するだけで、１ステップの操作により本発明のレーザ発振素子を製造できるので、簡便かつ有利である。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明によるレーザ発振素子の模式図

【図２】本発明によるレーザ発振素子のレーザ発振の様子を示す模式図

【図３】本発明によるレーザ発振素子に外力を印加した場合の変化を示す模式図

【図４】本発明によるレーザ発振素子に外力を印加した場合の発振波長のチューナビリティを示す模式図

【図５】本発明による別のレーザ発振素子の模式図

【図６】本発明による別のレーザ発振素子のレーザ発振の様子を示す模式図

【図７】本発明による別のレーザ発振素子に外力を印加した場合の変化を示す模式図

【図８】本発明による別のレーザ発振素子に外力を印加した場合の発振波長のチューナビリティを示す模式図

【図９】本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を製造するフローチャートを示す図

【図１０】本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を製造する別のフローチャートを示す図

【図１１】本発明によるレーザ発振装置を示す模式図

【図１２】光学顕微鏡システムを示す模式図

【図１３】応力印加手段を示す模式図
【図１４】実施例１によるレーザ発振素子のストップバンドの外力依存性を示す図
【図１５】実施例１のレーザ発振素子のストップバンドと圧縮率との関係を示す図
【図１６】実施例１で用いたイオン液体ＡＢＩｍＢｒの吸収スペクトルを示す図
【図１７】圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の反射スペクトルおよび発光スペクトルを示す図
【図１８】圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の三次元ビームプロファイルを示す図
【図１９】圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の一次元ビームプロファイルを示す図
【図２０】圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の発光強度および線幅の励起エネルギーの依存性を示す図
【図２１】実施例１のレーザ発振素子の発光スペクトルのチューナビリティを示す図
【図２２】実施例２のレーザ発振素子の発光スペクトルのチューナビリティを示す図
【図２３】実施例２のレーザ発振素子のレーザ発振の顕微鏡像を示す図
【図２４】比較例１の従来型コロイド結晶ゲルの変化を示す図
【図２５】比較例２の混合溶液の吸収スペクトルを示す図
【図２６】実施例３および比較例２の混合溶液の発光スペクトルを示す図
【図２７】比較例３の混合溶液の吸収スペクトルを示す図
【図２８】実施例３および比較例３の混合溶液の発光スペクトルを示す図
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。
【００１３】
（実施の形態１）
実施の形態１は、本発明によるレーザ発振素子に関する。
【００１４】
図１は、本発明によるレーザ発振素子の模式図である。
【００１５】
本発明によるレーザ発振素子１００は、粒子（微粒子とも呼ぶ）１１０と、網目状高分子１２０と、イオン液体１３０と、有機色素１４０とを含むコロイド結晶ゲルからなる。なお、本明細書において、網目状高分子１２０は、イオン液体１３０および有機色素１４０を含んだ状態にあり、これを総称して「高分子ゲル」という。当然のことながら、粒子１１０は、高分子ゲル中において、結晶構造を構成する周期配列を自己組織的に成しており、結晶学の原理に基づいて光のＢｒａｇｇ反射を示す。さらに、粒子１１０は、互いに接触することなく非接触充填状態にある。
【００１６】
粒子１１０は、コロイド粒子とも呼ばれ、例えば、シリカ粒子、ポリスチレン粒子、高分子ラテックス粒子、二酸化チタン等の酸化物粒子、金属粒子、異なる材料を組み合わせた複合粒子であるが、これらに限定されない。なお、複合粒子とは、２種類以上の異なる材料（材質）を組み合わせて構成されており、例えば、一方の材料が他方の材料でカプセル化されて、１つの粒子を形成しているもの、一方の材料が他方の材料に貫入して１つの粒子を形成しているもの、半球状の異なる材料が結合して１つの粒子を形成しているもの等を意味する。
【００１７】
コロイド結晶ゲルの粒子１１０が非接触充填状態であるか否かは、粒子体積分率から判別できる。同一粒径の剛体球状粒子が接触して最密充填構造をとる場合は、理論的に粒子体積分率は７４％であることが知られている。実際の判定基準としては、理論的な最密充填状態より、粒子間距離が１０％程度大きなところまでは、「実質的に接触している」と

するのが現実的である。この場合の粒子体積分率は約５５％である。そこで、本明細書において、粒子体積分率が５５％未満である場合を非接触充填状態と判定する。イオン液体を含浸させたコロイド結晶ゲルの粒子体積分率は、イオン液体含浸前の出発状態のコロイド結晶ゲルからの体積変化から容易に決定できる。出発状態のコロイド結晶ゲルの粒子体積分率は、作製条件から決めておくことができる。

【００１８】

図１では、粒子１１０は、外力が印加されていない状態において、格子面間隔d_Aを有し、粒子体積分率が最小値であり、ストップバンドが波長λ_Aであるとする。粒子体積分率を適宜調整することによって、コロイド結晶ゲルのストップバンドを制御できる。例えば、粒子体積分率が小さいほど、ストップバンドは長波長となり、粒子体積分率が大きいほどストップバンドは短波長となる。

【００１９】

本発明によるレーザ発振素子１００において、以降で詳述するように、コロイド結晶ゲルのストップバンドは、後述する有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の極大蛍光波長λ_{max}より長波長領域、かつ、蛍光スペクトル１５０の範囲内で可変である。

【００２０】

網目状高分子１２０は、重合性の水溶性分子（モノマーまたはマクロマー）が重合によって形成した高分子が架橋によって三次元的ネットワーク構造を構成した網目状の高分子である。網目状高分子１２０は、上述の粒子１１０の位置を固定し、維持するように機能する。このような水溶性分子は、例えば、アクリルアミド、各種アクリルアミド誘導体（Ｎ－メチロールメタアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－アクリロイソアミノエトキシエタノール、Ｎ－アクリロイソアミノプロパノール、Ｎ－イソプロピルアクリルアミドなど）、または、アクリル酸誘導体、エチレングリコール誘導体が使用可能であるが、これらに限定されない。なお、本明細書において、特に断りを入れない限り、「網目状高分子」とは、重合性の水溶性分子の重合体によって形成された網目状高分子を意図するものとすることに留意されたい。

【００２１】

イオン液体１３０は、分散媒（単に溶媒とも呼ぶ）として機能する。イオン液体１３０は、実質的に蒸気圧が０であるため、蒸発しない。そのため、本発明のレーザ発振素子１００を保管する場合、または、光学素子として実装する場合に、分散媒の蒸発を防ぐために、レーザ発振素子１００を密閉容器等の密閉構造に封止する必要はない。

【００２２】

イオン液体１３０は、好ましくは、親水性であり、かつ、末端にアリル基を有する。これにより、後述する有機色素１４０と良好に混和するので、安定したレーザ発振を可能にする。イオン液体１３０は、より好ましくは、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物、１－アリル－３－エチルイミダゾリウムハロゲン化物、および、１，３－ジアリルブチルイミダゾリウムハロゲン化物からなる群から選択される。これにより、後述する有機色素１４０と確実に混和するので、安定なレーザ発振および高発振強度を可能にする。また、イオン液体１３０と有機色素１４０とが反応することはないので、長期的に安定なレーザ発振素子を提供できる。なお、図１では簡単のため有機色素１４０は、１種の有機色素からなるものとする。

【００２３】

例えば、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物は、水に対する親和性に優れているので、実施の形態３で説明する本発明のレーザ発振素子の製造において有利である。また、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物は、２８０ｎｍ以上の波長域において固有のモル吸収係数を有さないので、光学的に極めて透明である。さらに、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物は、後述する有機色素１４０、中でも、ローダミン誘導体を容易に溶解し得る。また、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物は、環境にやさしい材料として知られており、危険有害性物質識別システム（ＨＭＩＳ）において低リスク化学物質である。

【００２４】
有機色素１４０は、ローダミン誘導体、オキサジン誘導体、フルオレセイン誘導体、クマリン誘導体、スチリル誘導体およびｐ－ジシアノメチレン－２－メチル－６（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン（ＤＣＭ）からなる群から少なくとも１種選択される。これらは、上述のイオン液体１３０と混和し得る。
【００２５】
例えば、ローダミン誘導体としてローダミン６Ｇは、５５０ｎｍ～６２０ｎｍの発光波長を有し、緑色、黄色から橙色を発する。オキサジン誘導体としてフェノキサジンは、５６０～７００ｎｍの発光波長を有し、緑色、黄色、橙色から赤色を発する。別のオキサジン誘導体としてオキサジン１は、６９２ｎｍ～７６８ｎｍの発光波長を有し、赤色を発する。フルオレセイン誘導体としてジソディウムフルオレセインは、５３０ｎｍ～５９０ｎｍの発光波長を有し、黄緑色、緑色から黄色を発する。別のフルオレセイン誘導体としてフルオレセイン２７は、５４０ｎｍ～５８９ｎｍの発光波長を有し、黄緑色、緑色から黄色を発する。クマリン誘導体としてクマリン４は、４６０ｎｍ～５６０ｎｍの発光波長を有し、青色から緑色を発する。別のクマリン誘導体としてクマリン１５３は、５２２ｎｍ～６００ｎｍの発光波長を有し、青緑色、緑色から黄色を発する。スチリル誘導体としてスチルベン１は、４０５ｎｍ～４４６ｎｍの発光波長を有し、青色を発する。ＤＣＭは、５９０ｎｍ～７１０ｎｍの発光波長を有し、赤色を発する。
【００２６】
上述したように、有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の極大蛍光波長は、コロイド結晶ゲルのストップバンドよりも短波長領域、かつ、コロイド結晶のストップバンドが蛍光スペクトルの範囲内で可変となるように、有機色素１４０は選択される。より詳細には、図１に示すように、有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０（図１）の極大蛍光波長はλ_{max}であり、コロイド結晶ゲルの反射スペクトル１６０（図１）のストップバンドはλ_Aである場合、$\lambda_A > \lambda_{max}$であり、かつ、蛍光スペクトル１５０の範囲内に$\lambda_A$が位置する。
【００２７】
例えば、コロイド結晶ゲルのストップバンドλ_Aが７００ｎｍである場合、有機色素１４０としてフェノキサジン、オキサジン１等が使用可能であるが、スチルベン１は使用不可である。コロイド結晶ゲルのストップバンドλ_Aが５００ｎｍである場合、有機色素１４０としてクマリン４、スチルベン１等が使用可能であるが、フェノキサジン、オキサジン１は使用不可である。
【００２８】
次に、図１の本発明によるレーザ発振素子１００のレーザ発振の動作原理を説明する。
【００２９】
図２は、本発明によるレーザ発振素子のレーザ発振の様子を示す模式図である。
【００３０】
図２に示すレーザ発振素子は、図１のレーザ発振素子１００と同一であり、外力が印加されていない状態である。レーザ発振素子１００の膜厚方向に励起光（波長λ_{ex}）が入射すると、レーザ発振素子１００は、励起光（波長λ_{ex}）を変換光２００（波長λ_{emA}）に変換し、出力する。
【００３１】
より詳細には、レーザ発振素子１００の有機色素１４０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０に示す極大蛍光波長λ_{max}を有する蛍光を発し得る。なお、波長λ_{ex}は、有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の波長よりも十分に短い波長であり得る。しかしながら、レーザ発振素子１００は、実際には、蛍光スペクトル１５０を発することなく、レーザ発振素子１００の反射スペクトル１６０のストップバンドλ_Aよりも長波長であり、反射スペクトル１６０および有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の範囲内にある波長λ_{emA}を有する変換光２００を発することができる。これは、反射バンド端近傍における発光フォトンにおける状態密度（ＤＯＳ）の共鳴増強に起因する。すなわち、レー

ザ発振素子１００の反射バンド（反射スペクトル１６０）がフォトニックバンドギャップ（ＰＢＧ）として良好に機能していることを意味する。また、変換光２００のレーザ線幅は極めて狭く、０．０１ｎｍ～５ｎｍの範囲である。

【００３２】

次に、図１の本発明によるレーザ発振素子１００に外力を印加した場合のストップバンドの変化を説明する。

【００３３】

図３は、本発明によるレーザ発振素子に外力を印加した場合の変化を示す模式図である。

【００３４】

図３（Ａ）に示すレーザ発振素子１００は、図１のレーザ発振素子１００と同一であり、外力が印加されていない状態である。レーザ発振素子１００に外力（圧縮応力）を膜厚方向に印加すると、図３（Ｂ）に示すように、レーザ発振素子１００はレーザ発振素子３１０と変化する。このとき、格子面間隔はd_Aからd_B（$d_B < d_A$）へと変化するとともに、ストップバンドもまた、波長λ_Aから波長λ_B（$\lambda_B < \lambda_A$）へと変化する。さらに、レーザ発振素子３１０に外力を膜厚方向に印加すると、図３（Ｃ）に示すように、レーザ発振素子３１０はレーザ発振素子３２０と変化する。このとき、格子面間隔はd_Bからd_C（$d_C < d_B$）へと変化するとともに、ストップバンドもまた、波長λ_Bから波長λ_C（$\lambda_C < \lambda_B$）へと変化する。レーザ発振素子３２０にさらに外力を膜厚方向に印加すると、図３（Ｄ）に示すように、レーザ発振素子３２０はレーザ発振素子３３０と変化する。このとき、格子面間隔はd_Cからd_D（$d_D < d_C$）へと変化するとともに、ストップバンドもまた、波長λ_Cから波長λ_D（$\lambda_D < \lambda_C$）へと変化する。ここで、レーザ発振素子３３０を構成するコロイド結晶ゲルは、接触充填状態にあり、これ以上外力を印加しても、格子面間隔が短くなることはなく、ストップバンドも短波長側にシフトしない。

【００３５】

図３を参照して説明したように、本発明のレーザ発振素子１００を構成するコロイド結晶ゲルは、非接触充填状態にあるので、外力を印加するにつれて、ストップバンドは短波長側へとブルーシフトする。外力の印加に伴う、ブルーシフトは、コロイド結晶ゲルが接触充填状態になるまで続き、それ以降はシフトしない。図３では、特定の非接触充填状態（図３（Ａ）～（Ｃ）等）を示したが、外力の印加の程度によっては、図３（Ａ）～（Ｂ）、図３（Ｂ）～（Ｃ）または図３（Ｃ）～（Ｄ）の間の任意の接触充填状態のコロイド結晶ゲルを達成できることに留意されたい。

【００３６】

次に、本発明のレーザ発振素子１００の発振波長のチューナビリティについて説明する。

【００３７】

図４は、本発明によるレーザ発振素子に外力を印加した場合の発振波長のチューナビリティを示す模式図である。

【００３８】

図４において、レーザ発振素子１００、３１０、３２０および３３０、ならびに、それらのストップバンドは、いずれも、図３で説明したレーザ発振素子ならびにストップバンドと同様であるため、説明を省略する。また、図４の蛍光スペクトル１５０は、図１および図２の蛍光スペクトル１５０と同様である。

【００３９】

図２を参照して説明したように、図４のレーザ発振素子１００に膜厚方向に励起光（波長λ_{ex}）が入射すると、レーザ発振素子１００の有機色素１４０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０に示す極大蛍光波長λ_{max}を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子１００は、蛍光スペクトル１５０を発することなく、レーザ発振素子１００のストップバンドλ_Aよりも長波長であり、かつ、レーザ発振素子１００の反射スペ

クトルおよび有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の範囲内にある波長λ_{emA}を有する変換光を発することができる。

【００４０】

図４のレーザ発振素子３１０に同様に励起光（波長λ_{ex}）が入射すると、レーザ発振素子３１０の有機色素１４０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０に示す極大蛍光波長λ_{max}を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子３１０は、蛍光スペクトル１５０を発することなく、レーザ発振素子３１０のストップバンドλ_Bよりも長波長であり、レーザ発振素子１００のストップバンドλ_Aよりも短波長であり、かつ、レーザ発振素子３１０の反射スペクトルおよび有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の範囲内にある波長λ_{emB}を有する変換光（$\lambda_{max} < \lambda_{emB} < \lambda_{emA}$）を発することができる。

【００４１】

図４のレーザ発振素子３２０に同様に励起光（波長λ_{ex}）が入射すると、レーザ発振素子３２０の有機色素１４０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０に示す極大蛍光波長λ_{max}を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子３２０は、蛍光スペクトル１５０を発することなく、レーザ発振素子３２０のストップバンドλ_Cよりも長波長であり、レーザ発振素子３１０のストップバンドλ_Bよりも短波長であり、かつ、レーザ発振素子３２０の反射スペクトルおよび有機色素１４０の蛍光スペクトル１５０の範囲内にある波長λ_{emC}を有する変換光（$\lambda_{max} < \lambda_{emC} < \lambda_{emB}$）を発することができる。

【００４２】

図４のレーザ発振素子３３０に同様に励起光（波長λ_{ex}）が入射すると、レーザ発振素子３３０の有機色素１４０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０に示す極大蛍光波長λ_{max}を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子３３０は、何らレーザ発振しない。これは、図４では、レーザ発振素子３３０のストップバンドλ_Dが、蛍光スペクトル１５０の極大蛍光波長λ_{max}よりも短波長領域にあるためである。なお、図４においてレーザ発振素子３３０のストップバンドが蛍光スペクトル１５０の極大蛍光波長λ_{max}よりも長波長領域にあり、かつ、蛍光スペクトル１５０内にあれば、レーザ発振素子１００、３１０および３２０と同様にレーザ発振し得ることを理解されたい。

【００４３】

図３および図４を参照して説明したように、ストップバンドおよび有機色素を適宜選択すれば、コロイド結晶ゲルのストップバンドを制御することによって、コロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子の発振波長のチューナビリティが達成される。

【００４４】

（実施の形態２）

実施の形態２は、本発明による別のレーザ発振素子に関する。実施の形態１では、有機色素１４０が一種の例を示したが、実施の形態２では、有機色素１４０が二種以上の例を示す。

【００４５】

図５は、本発明による別のレーザ発振素子の模式図である。

【００４６】

本発明によるレーザ発振素子５００は、粒子（微粒子とも呼ぶ）１１０と、網目状高分子１２０と、イオン液体１３０と、有機色素５１０とを含むコロイド結晶ゲルからなる。粒子１１０、網目状高分子１２０およびイオン液体１３０は、図１を参照して上述したとおりであるため、説明を省略する。また、レーザ発振素子５００の粒子１１０は、非接触充填状態にあり、外力が印加されていない状態である。

【００４７】

有機色素５１０は、実施の形態１の有機色素１４０と同様に、ローダミン誘導体、オキサジン誘導体、フルオレセイン誘導体、クマリン誘導体、および、スチリル誘導体からなる群から少なくとも１種選択されるが、実施の形態２では、２種が混合されているものと

する。実施の形態１の有機色素１４０と同様に、有機色素５１０もまた、イオン液体１３０と混和し得る。

【００４８】

なお、有機色素５１０の組み合わせは、各有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長の異なるものが好ましい。これにより、レーザ発振素子５００の発振波長のチューナビリティを拡げることができる。例えば、有機色素５１０は、蛍光スペクトル１５０を有する有機色素（実施の形態１の有機色素１４０と同様とする）と、蛍光スペクトル５３０を有する有機色素との組み合わせであるとする。蛍光スペクトル１５０は、極大蛍光波長λ_{max}を有し、蛍光スペクトル５３０は、極大蛍光波長λ_{max}'を有する（$\lambda_{max}' < \lambda_{max}$を満たす）。なお、実際の有機色素５１０の蛍光スペクトルは、蛍光スペクトル１５０と蛍光スペクトル５３０とを組み合わせた１つの蛍光スペクトル（図示せず）となり、その形状は有機色素の混合割合によって変化し得ることに留意されたい。

【００４９】

実施の形態１と同様に、本発明によるレーザ発振素子５００において、コロイド結晶ゲルのストップバンド１６０は、有機色素５１０の蛍光スペクトル１５０および５３０の極大蛍光波長λ_{max}およびλ_{max}'より長波長領域、かつ、蛍光スペクトル１５０および５３０の少なくともいずれか一方の範囲内で可変であればよい。

【００５０】

次に、本発明によるレーザ発振素子５００のレーザ発振の動作原理を説明する。

【００５１】

図６は、本発明による別のレーザ発振素子のレーザ発振の様子を示す模式図である。

【００５２】

レーザ発振素子５００の膜厚方向に励起光（波長λ_{ex}'）が入射すると、レーザ発振素子５００は、励起光（波長λ_{ex}'）を変換光６００（波長λ_{emA}'）に変換し、出力する。

【００５３】

より詳細には、レーザ発振素子５００の有機色素５１０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０および５３０に示す極大蛍光波長λ_{max}およびλ_{max}'を有する蛍光を発し得る。なお、波長λ_{ex}'は、有機色素５１０の蛍光スペクトル１５０および５３０の波長よりも十分に短い波長であり得る。しかしながら、実際には、レーザ発振素子５００は、蛍光スペクトル１５０および５３０を発することなく、レーザ発振素子５００の反射スペクトル１６０のストップバンドλ_Aよりも長波長であり、かつ、反射スペクトル１６０ならびに有機色素５１０の少なくとも蛍光スペクトル１５０の範囲内にある波長λ_{emA}'を有する変換光６００を発することができる。また、変換光６００のレーザ線幅は極めて狭く、０．０１ｎｍ～５ｎｍの範囲である。ここで、ストップバンドλ_Aおよび変換光６００の波長λ_{emA}'は、図２を参照して説明したストップバンドλ_Aおよび変換光２００の波長λ_{emA}と同様の場合もあるし、有機色素５１０の組み合わせによっては異なる場合もある。

【００５４】

次に、本発明の別のレーザ発振素子５００に外力を印加した場合のストップバンドの変化を説明する。

【００５５】

図７は、本発明による別のレーザ発振素子に外力を印加した場合の変化を示す模式図である。

【００５６】

図７（Ａ）に示すレーザ発振素子５００は、図５のレーザ発振素子５００と同一であり、外力が印加されていない状態である。レーザ発振素子５００に外力（圧縮応力）を膜厚方向に印加すると、図７（Ｂ）に示すように、レーザ発振素子５００はレーザ発振素子７１０と変化する。このとき、格子面間隔はd_Aからd_B（$d_B < d_A$）へと変化するとともに、ストップバンドもまた、波長λ_Aから波長λ_B（$\lambda_B < \lambda_A$）へと変化する。さら

に、レーザ発振素子７１０に外力を膜厚方向に印加すると、図７（Ｃ）に示すように、レーザ発振素子７１０はレーザ発振素子７２０と変化する。このとき、格子面間隔はd_Bからd_C（$d_C < d_B$）へと変化するとともに、ストップバンドもまた、波長λ_Bから波長λ_C（$\lambda_C < \lambda_B$）へと変化する。レーザ発振素子７２０にさらに外力を膜厚方向に印加すると、図７（Ｄ）に示すように、レーザ発振素子７２０はレーザ発振素子７３０と変化する。このとき、格子面間隔はd_Cからd_D（$d_D < d_C$）へと変化するとともに、ストップバンドもまた、波長λ_Cから波長λ_D（$\lambda_D < \lambda_C$）へと変化する。ここで、レーザ発振素子７３０を構成するコロイド結晶ゲルは、接触充填状態にあり、これ以上外力を印加しても、格子面間隔が短くなることはなく、ストップバンドも短波長側にシフトしない。

【００５７】

なお、ここでは、簡単のため、レーザ発振素子５００に外力を印加した場合の格子面間隔およびストップバンドの変化は、図３を参照して説明したレーザ発振素子１００のそれらと同様であるものとするが、これに限らない。

【００５８】

次に、本発明のレーザ発振素子５００の発振波長のチューナビリティについて説明する。

【００５９】

図８は、本発明による別のレーザ発振素子に外力を印加した場合の発振波長のチューナビリティを示す模式図である。

【００６０】

図８において、レーザ発振素子５００、７１０、７２０および７３０、ならびに、それらのストップバンドは、いずれも、図７で説明したレーザ発振素子ならびにストップバンドと同様であるため、説明を省略する。また、図８の蛍光スペクトル１５０および５３０は、図５および図６の蛍光スペクトル１５０および５３０と同様である。

【００６１】

図６を参照して説明したように、図５のレーザ発振素子５００に膜厚方向に励起光（波長$\lambda_{ex'}$）が入射すると、レーザ発振素子５００の有機色素５１０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０および５３０に示す極大蛍光波長λ_{max}および$\lambda_{max'}$を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子５００は、蛍光スペクトル１５０および５３０を発することなく、レーザ発振素子５００のストップバンドλ_Aよりも長波長であり、かつ、レーザ発振素子５００の反射スペクトルならびに有機色素５３０の少なくとも蛍光スペクトル１５０の範囲内にある波長$\lambda_{emA'}$を有する変換光６００を発することができる。

【００６２】

図８のレーザ発振素子７１０に同様に励起光（波長$\lambda_{ex'}$）が入射すると、レーザ発振素子７１０の有機色素５１０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０および５３０に示す極大蛍光波長λ_{max}および$\lambda_{max'}$を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子７１０は、蛍光スペクトル１５０および５３０を発することなく、レーザ発振素子７１０のストップバンドλ_Bよりも長波長であり、レーザ発振素子５００のストップバンドλ_Aよりも短波長であり、かつ、レーザ発振素子７１０の反射スペクトルならびに有機色素５１０の蛍光スペクトル１５０および／または５３０の範囲内にある波長$\lambda_{emB'}$を有する変換光（$\lambda_{max'} < \lambda_{max} < \lambda_{emB'} < \lambda_{emA'}$）を発することができる。

【００６３】

図８のレーザ発振素子７２０に同様に励起光（波長$\lambda_{ex'}$）が入射すると、レーザ発振素子７２０の有機色素５１０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０および５３０に示す極大蛍光波長λ_{max}および$\lambda_{max'}$を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子７２０は、蛍光スペクトル１５０および５３０を発することなく、レーザ発振素子７２０のストップバンドλ_Cよりも長波長であり、レーザ発振素子７１０のストッ

プバンドλ_Bよりも短波長であり、かつ、レーザ発振素子７２０の反射スペクトルならびに有機色素５１０の蛍光スペクトル１５０および／または５３０の範囲内にある波長λ_{emC}，を有する変換光（λ_{max}，＜λ_{max}＜λ_{emC}，＜λ_{emB}，）を発することができる。

【００６４】

図８のレーザ発振素子７３０に同様に励起光（波長λ_{ex}，）が入射すると、レーザ発振素子７３０の有機色素５１０は、励起光を吸収し、蛍光スペクトル１５０および５３０に示す極大蛍光波長λ_{max}およびλ_{max}，を有する蛍光を発し得るが、実際には、レーザ発振素子７３０は、蛍光スペクトル１５０および５３０を発することなく、レーザ発振素子７３０のストップバンドλ_Dよりも長波長であり、レーザ発振素子７２０のストップバンドλ_Cよりも短波長であり、かつ、レーザ発振素子７３０の反射スペクトルならびに有機色素５１０の蛍光スペクトル１５０および／または５３０の範囲内にある波長λ_{emD}，を有する変換光（λ_{max}，＜λ_{emD}，＜λ_{max}＜λ_{emC}，）を発することができる。

【００６５】

ここで注目すべきは、単一の有機色素１４０のみを用いた実施の形態１において、粒子１１０が接触状態まで外力を印加するとレーザ発振できなかった（図４のレーザ発振素子３３０）が、２種の有機色素５１０を用いることによって、粒子１１０が接触状態まで外力を印加した場合であっても、レーザ発振が可能になることである。すなわち、有機色素の組み合わせによって、レーザ発振のチューナビリティを拡げることができる。レーザ発振のチューナビリティの幅の、短波長側は、少なくとも１つの有機色素の極大蛍光波長に依存し、長波長側は、少なくとも１つの有機色素の蛍光スペクトルの範囲に依存している。

【００６６】

図７および図８を参照して説明したように、ストップバンドおよび有機色素の組み合わせを適宜選択すれば、コロイド結晶ゲルのストップバンドを制御することによって、コロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子の発振波長のチューナビリティが達成されるとともに、チューナビリティを拡げることができる。また、実施の形態２では、簡単のため、有機色素５１０を２種の組み合わせに限定して説明したが、３種以上であっても同様であることは、当業者であれば容易に理解し得る。

【００６７】

（実施の形態３）

実施の形態３は、実施の形態１および２で説明したレーザ発振素子の製造方法に関する。

【００６８】

図９は、本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を製造するフローチャートを示す図である。

【００６９】

ステップＳ９１０：粒子が網目状高分子によって固定化されたコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させる。ここで、粒子、網目状高分子、イオン液体および有機色素は、実施の形態１および２で説明したとおりである。ここで、イオン液体および有機色素を含浸させるべきコロイド結晶ゲルは、乾燥していてもよいし、分散媒を含有していてもよい。なお、分散媒を含有する場合には、イオン液体を除く、水、有機溶媒等既存の任意の分散媒である。コロイド結晶ゲルは、例えば、特開２００６－１２４５２１号公報、Ｓａｗａｄａら，Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．２００１，４０，Ｌ１２２６、および、Ｋａｎａｉら，Ａｄｖ．Ｆｕｎｃｔ．Ｍａｔｅｒ．２００５，１５，２５等を参照して作製してもよい。本発明によるイオン液体および有機色素が含浸されたコロイド結晶ゲルと、イオン液体および有機色素が含浸されるべきコロイド結晶ゲルとを便宜上区別するため、以降では、イオン液体および有機色素が含浸されるべきコロイド結晶ゲルを“従来型コロイド結晶ゲル”と称する。

【００７０】
ステップＳ９１０において、「含浸」とは、従来型コロイド結晶ゲルとイオン液体および有機色素とを接触させる任意の手段を意図し、例示的には、従来型コロイド結晶ゲルをイオン液体および有機色素に浸漬させること、従来型コロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を滴下すること等である。好ましくは、含浸条件は、大気圧中室温にて１時間～１４日間である。このように、本発明の方法によれば、単に、従来型コロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させるだけで、従来型コロイド結晶ゲルにおける分散媒と、イオン液体および有機色素とが自発的に置換する、あるいは、分散媒を含有しない従来型コロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素が自発的に浸透する。その結果、実施の形態１および２を参照して説明したコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子１００および５００が得られる。
【００７１】
イオン液体および有機色素は、ステップＳ９１０によって得られたコロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域、かつ、蛍光スペクトルの範囲内で可変となるように選択されることに留意されたい。コロイド結晶ゲルのストップバンドと有機色素の蛍光スペクトルとを適宜選択するだけで、１ステップの操作により本発明のレーザ発振素子を製造できるので、簡便かつ有利である。
【００７２】
なお、製造効率の観点から、ステップＳ９１０において、加熱しながら含浸させてもよい。これにより、従来型コロイド結晶ゲルが分散媒を含有する場合には、分散媒の揮発を促進させるので、分散媒とイオン液体および有機色素との置換が加速し得る。加熱温度は、従来型コロイド結晶ゲルの分散媒の種類に応じて異なるが、例えば、分散媒として水を用いる場合には、４０℃～１００℃の温度範囲が好ましい。この範囲であれば、粒子の配列を乱すことなく、分散媒のみが揮発し得る。
【００７３】
また、製造効率の観点から、ステップＳ９１０において、減圧雰囲気下または除湿雰囲気下において含浸させてもよい。これにより、従来型コロイド結晶ゲルが分散媒を含有する場合には、分散媒の揮発を促進させるので、分散媒とイオン液体および有機色素との置換が加速し得る。圧力または湿度は、従来型コロイド結晶ゲルの分散媒の種類に応じて異なるが、例えば、分散媒として水を用いる場合には、４ｋＰａ以下の減圧雰囲気または４０％以下の湿度範囲が好ましい。この範囲であれば、常圧で通常湿度の環境下に比べて、分散媒の揮発の加速について有効な効果が期待される。当然のことながら、ステップＳ９１０において、減圧雰囲気下または除湿雰囲気下にて従来型コロイド結晶ゲルを加熱してもよい。
【００７４】
図１０は、本発明によるコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を製造する別のフローチャートを示す図である。
【００７５】
図９のステップＳ９１０は、好ましくは、２つのステップＳ１０１０およびＳ１０２０からなる。
【００７６】
ステップＳ１０１０：分散媒が水である従来型コロイド結晶ゲルにイオン液体を含浸させる。ここでも、好ましくは、含浸条件は、大気圧中室温にて１時間～１４日間である。また、上述したように、加熱および／または減圧・除湿雰囲気下で含浸させてもよい。
【００７７】
ステップＳ１０２０：ステップＳ１０１０についで、イオン液体が含浸されたコロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素をさらに含浸させる。ここでも、好ましくは、含浸条件は、大気圧中室温にて１時間～１４日間である。
【００７８】

このように、イオン液体および有機色素の従来型コロイド結晶ゲルへの含浸を２段階に分けることによって、有機色素が析出するのを防ぐことができるので、好ましい。有機色素は水に溶解しにくい性質を有し得る。したがって、ステップＳ１０１０において従来型コロイド結晶ゲル中の分散媒の水とイオン液体とを予め置換することにより、ステップＳ１０２０において、有機色素が析出することなくコロイド結晶ゲル中に浸透するので、イオン液体と有機色素とを含有するコロイド結晶ゲルを確実に得ることができる。

【００７９】

（実施の形態４）

実施の形態４は、実施の形態１および２で説明したレーザ発振素子を用いたレーザ発振装置に関する。

【００８０】

図１１は、本発明によるレーザ発振装置を示す模式図である。

【００８１】

レーザ発振装置１１００は、光源１１１０と、光源１１１０が発する光を受光し、光の波長を変換するレーザ発振素子１１２０と、レーザ発振素子１１２０に応力を印加する応力印加手段１１３０とを含む。

【００８２】

光源１１１０は、半導体材料あるいは結晶を用いた固体レーザ、CO_2、ＡｒＦエキシマを用いたガスレーザ等任意のレーザ光源であり得、レーザ発振素子１１２０に採用された有機色素を励起し得る波長の光を発する。

【００８３】

レーザ発振素子１１２０は、実施の形態１および２で説明したレーザ発振素子１００、５００であり得る。

【００８４】

応力印加手段１１３０は、レーザ発振素子１１２０の粒子１１０（図１、図５等）の格子面間隔を制御し、ストップバンドを変化させるよう、レーザ発振素子１１２０の膜厚方向に応力を印加する。図示しないが、レーザ発振装置１１００は、応力印加手段１１３０を制御するコンピュータ等の制御部を有してもよい。制御部が、レーザ発振素子１１２０の外力とストップバンドとの関係を予め有していれば、レーザ発振素子１１２０が所望のストップバンドを有するように、あるいは、レーザ発振素子１１２０のストップバンドを線形に変化するように、制御が容易になるので、チューナブルなレーザ発振を可能にする。

【００８５】

次に、レーザ発振装置１１００の動作を説明する。ここでは簡単のため、レーザ発振素子１１２０は、実施の形態１で説明したレーザ発振素子１００と同様であるものとする。

【００８６】

光源１１１０は、波長λ_{ex}を有する励起光を発する。励起光の波長λ_{ex}は、レーザ発振素子１１２０の有機色素を励起させるに十分な波長である。励起光は、レーザ発振素子１１２０に入射され、レーザ発振素子１１２０は励起光を受光する。

【００８７】

レーザ発振素子１１２０の有機色素は、励起光により励起される。ここで、応力印加手段１１３０がレーザ発振素子１１２０に何ら応力を印加せず、レーザ発振素子１１２０のストップバンドがλ_Aである場合、波長λ_{ex}を波長λ_{emA}に変換し、出力する（図２あるいは図４）。

【００８８】

一方、応力印加手段１１３０がレーザ発振素子１１２０に応力を印加し、レーザ発振素子１１２０のストップバンドがλ_Cである場合、波長λ_{ex}を波長λ_{emC}に変換し、出力する（図４）。このようにして、応力印加手段１１３０によりレーザ発振装置１１００は、チューナブルなレーザ発振を可能にする。

【００８９】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【実施例１】

【００９０】

実施例１では、イオン液体として１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物を、有機色素としてローダミン誘導体を用いたコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を製造した。

【００９１】

まず、分散媒として水を含有する従来型コロイド結晶ゲルを特開２００６－１２４５２１号公報、Ｓａｗａｄａら，Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．２００１，４０，Ｌ１２２６、Ｋａｎａｉら，Ａｄｖ．Ｆｕｎｃｔ．Ｍａｔｅｒ．２００５，１５，２５を参照して製造した。

【００９２】

詳細な手順は次のとおりである。単分散のポリスチレン粒子（直径１２０ｎｍ）の水溶性懸濁液をイオン交換樹脂で処理し、脱イオン化により懸濁液中にポリスチレンの多結晶構造を得た。次いで、Ｎ－メチロールアクリルアミド（０．７０Ｍ）およびＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド（４０ｍＭ）の水溶性ゲル前駆体を２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］（０．３５ｍＭ）の光重合開始剤とともに、懸濁液に添加した。続いて、懸濁液をすばやく平板状キャピラリセル（厚さ約１００μｍ）に流しいれ、大面積（１００ｃｍ^2）の単結晶ドメインからなるコロイド結晶を形成した。光重合により、コロイド結晶中の水溶性ゲル前駆体が架橋したネットワーク構造した網目状高分子でコロイド結晶を固定化し、従来型コロイド結晶ゲル（自己組織的に周期配列したポリスチレン粒子が網目状高分子によって固定化されたコロイド結晶ゲル）を得た。

【００９３】

次に、従来型コロイド結晶ゲルにイオン液体および有機色素を含浸させた（図９のステップＳ９１０）。イオン液体は、１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物のうち１－アリル－３－ブチルイミダゾリウム臭化物（以降では簡単のためＡＢＩｍＢｒと称する）であった。有機色素は、ローダミン誘導体のうちローダミン６４０（以降では簡単のためＲｈと称する）であった。

【００９４】

具体的には、従来型コロイド結晶ゲルにＡＢＩｍＢｒを含浸させた（図１０のステップＳ１０１０）。これにより、従来型コロイド結晶ゲル中の分散媒である水がＡＢＩｍＢｒに置換された。含浸は、直径３ｍｍの円形シート状にカットした従来型コロイド結晶ゲルを、大気中室温において１週間、ＡｂＩｍＢｒに浸漬することによって行った。

【００９５】

次いで、ＡＢＩｍＢｒで置換され、膨潤したコロイド結晶ゲルに、ＡＢＩｍＢｒとＲｈとの混合溶液（０．２５ｗｔ％Ｒｈ）を含浸させた（図１０のステップＳ１０２０）。コロイド結晶ゲル中のＡＢＩｍＢｒは、ＡＢＩｍＢｒとＲｈとの混合溶液と置換した。含浸は、コロイド結晶ゲルを、大気中室温において１週間、ＡｂＩｍＢｒおよびＲｈの混合溶液に浸漬することによって行った。その後、ＡＢＩｍＢｒおよびＲｈが含浸されたコロイド結晶ゲルを数十分間真空中に曝し、残留する分散媒（水）を除去した。このようにしてイオン液体（ＡＢＩｍＢｒ）および有機色素（Ｒｈ）を含有するコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を得た。

【００９６】

実施例１のレーザ発振素子について、光学顕微鏡システムを用いて光学測定を行った。

【００９７】

図１２は、光学顕微鏡システムを示す模式図である。

【００９８】

光学顕微鏡システムは、Ｑ－スイッチＮｄ：ＹＡＧレーザ光源（ＰｏｌａｒｉｓＩＩ２

０ＳＴ、Ｎｅｗ　Ｗａｖｅ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ）１２１０と、レーザ発振素子１２２０と、応力印加手段１２３０とを含むレーザ発振装置を備える。詳細には、光学顕微鏡システムは、レーザ発振装置に加えて、ダイクロイックミラー（Ｄｉ１－Ｒ５３２－２５×３６、Ｓｅｍｒｏｃｋ）１２０１、λ／２板１２０２、グランレーザプリズム１２０３、撮像レンズ（Ｕ－ＴＬＵ、Ｏｌｙｍｐｕｓ）１２０４、ＣＭＯＳカメラ（Ｍｏｔｉｃａｍ２０００、Ｓｈｉｍａｄｚｕ）１２０５、分光計１２０６、１００Ｗハロゲンランプ１２０７、顕微鏡用電動式照明器具（ＢＸ－ＲＬＡ２、Ｏｌｙｍｐｕｓ）１２０８および対物レンズ（ＳＬＭＰＬａｎＮ×２０、Ｏｌｙｍｐｕｓ）１２０９を備える。

【００９９】

図１３は、応力印加手段を示す模式図である。

【０１００】

図１２の応力印加手段１２３０は、詳細には、精密制御可能なマイクロメータヘッド１３１０と、バネ１３２０と、ガラス基板１３３０とを含む。応力印加手段１２３０は、ガラス基板１３３０間にレーザ発振素子１２２０を保持する。図面では、２つのマイクロメータヘッド１３１０が示されるが、実際には、３つのマイクロメータヘッドを用いて、レーザ発振素子１２２０のコロイド結晶ゲルの膜厚方向に均一に外力を印加した。

【０１０１】

レーザ発振素子のコロイド結晶ゲルの反射スペクトルを、ハロゲンランプ１２０７を備えた顕微鏡用電動式照明器具１２０８を介して測定した。レーザ発振素子の発光スペクトルを、光源１２１０からのＳＨＧ光（波長５３２ｎｍ）を用いて測定した。光源１２１０のパルス幅は約３ｎｓであり、繰り返し周波数は１０Ｈｚであった。光源１２１０からのＳＨＧ光は励起光としてレーザ発振素子１２２０の膜厚方向にそって伝播し、対物レンズ１２０９を介してフォーカスされる。その結果、レーザ発振素子１２２０の表面に直径約４０μｍの円形スポットを得た。レーザ発振素子１２２０からの共線伝達された発光スペクトルを、電荷結合素子（ＣＣＤ）検出器（ＳＲ－３０３ｉおよびｉＤｕｓ　ＤＵ４２０Ａ、Ａｎｄｏｒ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）を備えた分光計１２０６により測定した。レーザ発振のビーム品質を、ＣＣＤビームプロファイラ（ＢｅａｍＳｔａｒ　ＦＸ－３３、Ｏｐｈｉｒ）により解析した。反射および発光色の顕微鏡像を、相補型金属酸化物半導体カメラにより記録した。

【０１０２】

応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子に外力をした場合の反射顕微鏡像、反射スペクトルおよびストップバンドの外力依存性を調べた。結果を図１４および図１５に示す。ＡＢＩｍＢｒの吸収スペクトルを測定した。結果を図１６に示す。応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子に外力を印加した場合の発光スペクトルおよびその際のビームプロファイルを測定した。これらの結果を図１７～図１９に示す。応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子に外力を印加した場合の発光線幅および発光強度の励起光のエネルギー（励起エネルギー）依存性を調べた。結果を図２０に示す。応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子に外力を印加した場合の発光スペクトルのチューナビリティを測定した。結果を図２１に示す。

【実施例２】

【０１０３】

実施例２は、イオン液体として１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物を、有機色素としてローダミン誘導体の組み合わせを用いたコロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子を製造した。なお、有機色素の組み合わせが、ローダミン誘導体のうちＲｈとスルフォローダミンＢ（以降では簡単のためＳＲと称する）とであり、ＡＢＩｍＢｒで置換され、膨潤したコロイド結晶ゲルに、ＡＢＩｍＢｒとＲｈおよびＳＲとの混合溶液（０．１０ｗｔ％Ｒｈおよび０．２５ｗｔ％）を含浸させた以外は、実施例１と同様であるため、説明を省略する。

【０１０４】

応力印加手段１２３０により実施例２のレーザ発振素子に外力を印加した場合の発光ス

ペクトルのチューナビリティおよびレーザ発光の顕微鏡像を調べた。これらの結果を図２２および図２３に示す。

【実施例３】

【０１０５】

実施例３では、実施例１および２と同様にイオン液体としてＡＢＩｍＢｒを、有機色素として４－ジシアノメチレン－２－メチル－６（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン（ＤＣＭ）と混合した混合溶液（０．２５ｗｔ％ＤＣＭ）を調製し、その発光スペクトルを測定した。結果を図２６および図２８に示す。

【比較例１】

【０１０６】

比較例１では、実施例１において従来型コロイド結晶ゲルを大気中２４時間放置し、変化を調べた。結果を図２４に示す。

【比較例２】

【０１０７】

比較例２は、実施例３において、イオン液体としてアセテート系の１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムアセテートを用いた以外は同様であった。混合溶液（０．２５ｗｔ％ＤＣＭ）の観察、吸収スペクトルおよび発光スペクトルを調べた。これらの結果を図２５および図２６に示す。

【比較例３】

【０１０８】

比較例３は、実施例３において、イオン液体としてアセテート系の１－エチル－３－メチルイミダゾリウムアセテートを用いた以外は同様であった。混合溶液（０．２５ｗｔ％ＤＣＭ）の観察、吸収スペクトルおよび発光スペクトルを調べた。これらの結果を図２７および図２８に示す。

【０１０９】

簡単のため、実施例１～３および比較例１～３の実験条件を表１に示す。

【表１】

	分散媒	有機色素
実施例1	1－アリル－3－ブチルイミダゾリウム臭化物(ABImBr)	ローダミン640(Rh)
実施例2	1－アリル－3－ブチルイミダゾリウム臭化物(ABImBr)	ローダミン640(Rh)およびスルフォローダミンB(SR)
実施例3	1－アリル－3－ブチルイミダゾリウム臭化物(ABImBr)	4－ジシアノメチレン－2－メチル－6(p－ジメチルアミノスチリル)－4H－ピラン(DCM)
比較例1	水	－
比較例2	1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムアセテート	4－ジシアノメチレン－2－メチル－6(p－ジメチルアミノスチリル)－4H－ピラン(DCM)
比較例3	1－エチル－3－メチルイミダゾリウムアセテート	4－ジシアノメチレン－2－メチル－6(p－ジメチルアミノスチリル)－4H－ピラン(DCM)

表1:実施例1～3および比較例1～3の実験条件の一覧

【０１１０】

図１４は、実施例１によるレーザ発振素子のストップバンドの外力依存性を示す図である。

【０１１１】

図１４は、応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子の膜厚方向に外力を印加した際のストップバンドの変化および反射顕微鏡像の変化を示す。図１４において初期状態は、応力印加手段１２３０により外力を印加する前の実施例１のレーザ発振素子の状態である。初期状態では、実施例１のレーザ発振素子は、６９０ｎｍを中心とするストップバンドを示し、反射顕微鏡像によれば暗褐色であった。

【０１１２】

段階的に応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子に外力を印加すると、ストップバンドは、６９０ｎｍから短波長側へとシフト（ブルーシフト）し、最終的には

、最大圧縮状態において５５８ｎｍとなった。同様に、反射顕微鏡像は、暗褐色から橙色を経て緑色まで変化した。なお、応力印加手段１２３０による外力の印加を取り去ると、ストップバンドは、５５８ｎｍから６９０ｎｍへと可逆的に変化した。このことから、実施例１のレーザ発振素子のストップバンドは、外力の印加によって可逆的に変化することが確認された。

【０１１３】

また、応力印加手段１２３０により実施例１のレーザ発振素子に外力を印加しても、単一のストップバンドのみが観察された。このことは、実施例１のレーザ発振素子において、外力が印加された状態であっても、コロイド結晶ゲル中のポリスチレン粒子の周期配列は良好に維持されており、歪み等が発生しないことを示す。

【０１１４】

なお、ストップバンドの外力によるブルーシフトは、格子面間隔ｄ（例えば、図１～図３のd_A～d_D参照）の幾何学的な減少で説明される。

$$\lambda = 2d\sqrt{(n^2 - \sin^2\theta)}$$

ここで、λは、ストップバンドであり、ｄは、格子面間隔であり、ｎは、材料の有効屈折率であり、θは、入射光の角度である。

【０１１５】

図１５は、実施例１のレーザ発振素子のストップバンドと圧縮率との関係を示す図である。

【０１１６】

図１５において縦軸は、ストップバンドλ_{PBG}（ｎｍ）であり、横軸は、レーザ発振素子の膜厚方向の圧縮率R_{com}である。R_{com}は、$R_{com}=(T_0-T)/T_0$で定義される。T_0およびＴは、それぞれ、圧縮前および圧縮後のレーザ発振素子の膜厚である。例えば、$R_{com}=0.1$とは、レーザ発振素子の膜厚が１０％減縮したことを意味する。

【０１１７】

図１５によれば、圧縮率が増大するにつれて、ストップバンドが減少することが分かった。詳細には、最小二乗法を用いてストップバンドの挙動を解析すると、$\lambda_{PBG}=686-406R_{com}$で表された。相関係数は０．９９であった。このことから、本発明によるレーザ発振素子のストップバンドは、圧縮率、すなわち、外力の印加に対して、線形にシフトすることが確認された。

【０１１８】

以上の図１５によれば、本発明によるレーザ発振素子は、それを構成するコロイド結晶ゲル中の粒子が周期配列しており、その配列が非接触充填状態であるため、ストップバンドが可変であることが示された。

【０１１９】

図１６は、実施例１で用いたイオン液体ＡＢＩｍＢｒの吸収スペクトルを示す図である。

【０１２０】

ＡＢＩｍＢｒをジクロロメタンに溶解させた溶液を用いて吸収スペクトルを測定した。ＡＢＩｍＢｒは、２２８ｎｍに吸収を有するが、２８０ｎｍ以上の波長域には何ら吸収を持たないことを確認した。

【０１２１】

図１７は、圧縮率$R_{com}=0.1$における実施例１のレーザ発振素子の反射スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

【０１２２】

図１７のスペクトルａは、反射スペクトルであり、スペクトルｂは、励起エネルギーが１２０ｎＪ／パルスにおける発光スペクトルであり、スペクトルｃは、励起エネルギーが３３０ｎｍ／パルスにおける発光スペクトルである。

【０１２３】

図１７のスペクトルａによれば、R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子のストップバンドは６４５ｎｍであった。このストップバンドは、Ｒｈの極大蛍光波長（約６１０ｎｍ）よりも長波長領域であり、かつ、Ｒｈの蛍光スペクトルの範囲内であった（図２１のＲｈの蛍光スペクトル参照）。

【０１２４】

R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子に光源１２１０から５３２ｎｍの励起光（励起エネルギー：１２０ｎＪ／パルス、フォーカス径：約４０μｍ）を照射した場合、図１７の発光スペクトルｂが得られた。発光スペクトルｂによれば、発振波長は６５３ｎｍであり、これは、R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子のストップバンド（６４５ｎｍ）よりも長波長領域であり、かつ、レーザ発振素子の反射スペクトルおよびＲｈの蛍光スペクトルの範囲内であることが確認された。

【０１２５】

R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子に光源１２１０から５３２ｎｍの励起光（励起エネルギー：３３０ｎＪ／パルス、フォーカス径：約４０μｍ）を照射した場合、図１７の発光スペクトルｃが得られた。発光スペクトルｃによれば、励起エネルギーの増大に伴い、発光スペクトルｂに比べて発光強度が増大し、より明瞭な発光ピークを示した。発振波長は６５３ｎｍであった。ここでも同様に、発振波長は、R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子のストップバンド（６４５ｎｍ）よりも長波長領域であり、かつ、レーザ発振素子の反射スペクトルおよびＲｈの蛍光スペクトルの範囲内であることが確認された。

【０１２６】

図１７によれば、発光フォトンのＤＯＳ増強を介したＰＢＧバンド端効果により、このような単一のレーザ発光ピークが、コロイド結晶ゲルからなるレーザ発振素子から得られることが分かった。

【０１２７】

図１７の挿入図を参照すれば、単一レーザ発振の線幅（Δλ）は０．０６ｎｍであった。キャビティの線質係数（Ｑ）は、Ｑ＝λ／Δλ（ここで、λはレーザ発振の波長である）で表される。発光スペクトルｃからＱ値を算出すると、$１．０９\times１０^{4}$であった。このＱ値は、既存のコロイド結晶を用いたレーザ発振素子の中でももっとも高い値であることが分かった。

【０１２８】

図１８は、圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の三次元ビームプロファイルを示す図である。

図１９は、圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の一次元ビームプロファイルを示す図である。

【０１２９】

図１８および図１９に示すビームプロファイルは、いずれも、励起エネルギーが３３０ｎＪ／パルスの場合のレーザ発振である。図１８および図１９によれば、実施例１のレーザ発振素子によるレーザ発振（ビーム）は、高い対称性の形状を有することが分かった。図１９のビームプロファイルは、理論的なＧａｕｓｓｉａｎフィッティングに９１．２％の高い値で良好に一致した。このような対称性に優れたレーザ発振は、本発明によるレーザ発振素子においてポリスチレン粒子が良好に配列したコロイド結晶ゲルに起因する。図１７で示す狭い線幅の単一モードのレーザ発振、ならびに、図１８および図１９で示す高いビームクオリティは、次世代光電子デバイスの製造に有利である。

【０１３０】

図２０は、圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子の発光強度および線幅の励起エネルギーの依存性を示す図である。

【０１３１】

圧縮率R_{com}＝０．１における実施例１のレーザ発振素子において、レーザ発振波長６５３ｎｍの発光強度および線幅の励起エネルギー依存性を調べることにより、レーザフ

ィードバック効果を発生させるための閾値励起ピーク出力を見つけた。

【０１３２】

励起エネルギーが１７０ｎＪ／パルスを超えると、発光強度は、顕著に増大するとともに、線幅は、４５ｎｍから０．０６ｎｍまで減少した。したがって、閾値励起ピーク出力は、４．５ＭＷｃｍ$^{-2}$と算出された。

【０１３３】

以上の図１７～図２０により、本発明のレーザ発振素子は、それを構成するコロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長より長波長領域、かつ、蛍光スペクトルの範囲内で可変であれば、ストップバンドよりも長波長かつストップバンドの範囲内のレーザ発振することが示された。

【０１３４】

図２１は、実施例１のレーザ発振素子の発光スペクトルのチューナビリティを示す図である。

【０１３５】

発光スペクトルａ～ｅは、それぞれ、圧縮率R_{com}が、０．０９、０．１２、０．１５、０．１８および０．２１におけるレーザ発振である。点線で示す蛍光スペクトルは、Ｒｈの蛍光スペクトルである。

【０１３６】

圧縮率が増大するにつれて、すなわち、外力の印加が大きくなるにつれて、発光スペクトルは連続的に短波長側へシフトした。詳細には、発光スペクトルの発光ピークは、６５５ｎｍから６１２ｎｍまでシフトした。発光スペクトルの形状はいずれも単一の対称性に優れた形状を維持した。また、圧縮率R_{com}が、０．０９～０．２１の範囲であれば、実施例１のレーザ発振素子のストップバンドは、Ｒｈの蛍光スペクトルの極大蛍光波長よりも長波長領域であり、かつ、蛍光スペクトルの範囲内であった（例えば、図１５参照）。

【０１３７】

なお、圧縮率R_{com}が、０．２１を超えると、実施例１のレーザ発振素子は、レーザ発振しなかった。これは、圧縮率R_{com}が０．２１を超えると、実施例１のレーザ発振素子のストップバンドが、Ｒｈの蛍光スペクトルの極大蛍光波長よりも短波長領域にあるためである（例えば、図１５参照）。

【０１３８】

実施例１のレーザ発振素子によれば、ストップバンドが６９０ｎｍ～６００ｎｍの範囲（圧縮率R_{com}が０～０．２１の範囲に相当）において、レーザ発振波長を約５０ｎｍの範囲で適宜チューニングできることが分かった。

【０１３９】

以上の図２１により、本発明によるレーザ発振素子は、それを構成するコロイド結晶ゲルのストップバンドが少なくとも有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長よりも長波長領域、かつ、蛍光スペクトルの範囲内で可変であれば、レーザ発振波長のチューナビリティを達成できることが確認された。また、このようなレーザ発振波長のチューナビリティは、図１２の光学顕微鏡システムに含まれるレーザ発振装置によって容易に達成されることが分かった。

【０１４０】

図２２は、実施例２のレーザ発振素子の発光スペクトルのチューナビリティを示す図である。

【０１４１】

図２２において、発光スペクトルａ～ｇは、それぞれ、圧縮率R_{com}が、０．０９、０．１２、０．１５、０．１８、０．２１、０．２２および０．２５におけるレーザ発振である。蛍光スペクトルＡは、ＲｈとＳＲとを混合した蛍光スペクトルである。蛍光スペクトルＢおよびＣは、それぞれ、ＲｈおよびＳｒの蛍光スペクトルである。

【０１４２】

ＲｈにＳＲを添加することによって、蛍光スペクトルＢおよびＣは、蛍光スペクトルＡに示すように、エネルギー移動により６０４ｎｍを中心とするブロードな蛍光スペクトルとなった。

【０１４３】

圧縮率が増大するにつれて、すなわち、外力の印加が大きくなるにつれて、発光スペクトルは連続的に短波長側へシフトした。詳細には、発光スペクトルの発光ピークは、６５５ｎｍから５８８ｎｍまでシフトした。発光スペクトルの形状はいずれも単一の対称性に優れた形状を維持した。また、実施例２のレーザ発振素子のストップバンドは、圧縮率R_{com}が、０．０９～０．２１の範囲であれば、Ｒｈの蛍光スペクトルＢの極大蛍光波長よりも長波長領域であり、かつ、蛍光スペクトルＢの範囲内であり、圧縮率R_{com}が、０．２２～０．２５の範囲であれば、ＳＲの蛍光スペクトルＣの極大蛍光波長よりも長波長領域であり、かつ、慶応スペクトルＣの範囲内であることが分かった。

【０１４４】

なお、圧縮率R_{com}が、０．２５を超えると、実施例２のレーザ発振素子は、レーザ発振しなかった。これは、圧縮率R_{com}が０．２５を超えると、実施例２のレーザ発振素子のストップバンドが、ＲｈおよびＳｒいずれの蛍光スペクトルＢおよびＣの極大蛍光波長よりも短波長領域にあるためである。

【０１４５】

実施例２のレーザ発振素子によれば、ストップバンドが６９０ｎｍ～５８０ｎｍの範囲（圧縮率R_{com}が０～０．２５の範囲に相当）において、レーザ発振波長を約７０ｎｍの範囲で適宜チューニングできることが分かった。さらに、図２１と比較すると、実施例２のレーザ発振素子のチューナビリティは、実施例１のそれよりも広い。すなわち、有機色素を適宜組み合わせることにより、レーザ発振のチューナビリティを拡げることができることが確認できた。

【０１４６】

図２３は、実施例２のレーザ発振素子のレーザ発振の顕微鏡像を示す図である。

【０１４７】

６５５ｎｍ、６１０ｎｍおよび５８８ｎｍの顕微鏡像は、それぞれ、圧縮率R_{com}が０．０９、０．２１および０．２５の場合の実施例２のレーザ発振素子のレーザ発振を示す。図２３によれば、圧縮率が増大するにつれて、すなわち、外力の印加が大きくなるにつれて、レーザ発光の色は、暗褐色からオレンジ色へと明瞭な変化を示した。なお、応力印加手段１２３０の外力を取り去ると、レーザ発振波長および発光色は、初期状態に戻った。

【０１４８】

以上の図２２および図２３により、本発明によるレーザ発振素子は、それを構成するコロイド結晶ゲルのストップバンドが、少なくとも１種の有機色素の蛍光スペクトルの極大蛍光波長よりも長波長領域、かつ、蛍光スペクトルの範囲内で可変であれば、レーザ発振波長のチューナビリティを達成できるとともに、有機色素の組み合わせによってチューナビリティの拡大が確認された。また、このようなレーザ発振波長のチューナビリティは、図１２の光学顕微鏡システムに含まれるレーザ発振装置によって容易に達成されることが分かった。

【０１４９】

図２４は、比較例１の従来型コロイド結晶ゲルの変化を示す図である。

【０１５０】

図２４（Ａ）および（Ｂ）は、それぞれ、比較例１の従来型コロイド結晶ゲルの製造直後、および、大気中２４時間放置後の様子を示す。図２４（Ａ）に示されるように、製造直後、従来型コロイド結晶ゲルは、赤色の構造色を示した。しかしながら、図２４（Ｂ）に示されるように、大気中２４時間放置後、従来型コロイド結晶ゲルの赤色の構造色は消失し、透明であった。これは、従来型コロイド結晶ゲル中の分散媒である水が蒸発することにより、コロイド結晶構造に歪みが生じたためである。なお、図示しないが、本発明の

実施例１および２のレーザ発振素子は、製造直後および大気中２４時間放置のいずれも、構造色に変化はなかった。以上より、本発明のレーザ発振素子は、分散媒としてイオン液体を用いているので、分散媒が蒸発することなく、長期間安定であることが確認された。

【０１５１】

図２５は、比較例２の混合溶液の吸収スペクトルを示す図である。

【０１５２】

比較例２の混合溶液は、図２５の吸収スペクトルに示すように５００ｎｍ以下にＤＣＭ固有の吸収バンドを示したが、図２５の挿入図に示すように、濃い茶褐色を示した。一方、実施例３の混合溶液は、赤色を示した（図示せず）。このことは、比較例２の混合溶液中において、イオン液体とＤＣＭとの間に何らかの反応が生じたことを示す。

【０１５３】

図２６は、実施例３および比較例２の混合溶液の発光スペクトルを示す図である。

【０１５４】

図２６の発光スペクトルａおよびｂは、それぞれ、実施例３の混合溶液の発光スペクトルおよび比較例２の混合溶液の発光スペクトルである。図２６より、比較例２の混合溶液は何ら発光を示さなかった。一方、実施例３の混合溶液は、ＤＣＭによる発光を示した。

【０１５５】

図２７は、比較例３の混合溶液の吸収スペクトルを示す図である。

【０１５６】

比較例３の混合溶液は、図２７の吸収スペクトルに示すように５００ｎｍ以下にＤＣＭ固有の吸収バンドを示したが、図２７の挿入図に示すように、濃い茶褐色を示した。一方、実施例３の混合溶液は、赤色を示した。このことから、比較例３の混合溶液中において、イオン液体とＤＣＭとの間に何らかの反応が生じたことを示す。

【０１５７】

図２８は、実施例３および比較例３の混合溶液の発光スペクトルを示す図である。

【０１５８】

図２８の発光スペクトルａおよびｂは、それぞれ、実施例３の混合溶液の発光スペクトルおよび比較例３の混合溶液の発光スペクトルである。図２８より、比較例３の混合溶液は何ら発光を示さなかった。一方、実施例３の混合溶液は、ＤＣＭによる発光を示した。

【０１５９】

以上の図２５～図２８によれば、本発明のレーザ発振素子を構成するコロイド結晶ゲルに用いられる、末端にアリル基を有するハロゲン系のイオン液体とＤＣＭとは一切反応しないため、安定なレーザ発振を可能にすることが確認された。詳細には、本発明におけるレーザ発振素子において、末端にアリル基を有した１－アリル－３－ブチルイミダゾリウムハロゲン化物、１－アリル－３－エチルイミダゾリウムハロゲン化物、および、１，３－ジアリルブチルイミダゾリウムハロゲン化物からなる群から選択されるハロゲン系が好ましいことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【０１６０】

本発明のレーザ発振素子は、イオン液体を用いているので、耐環境性に優れる。また、本発明のレーザ発振素子は、連続的なチューナビリティを有しているので、可変レーザに好適である。また、本発明のレーザ発振素子は、極めて小型であり、微小レーザに好適である。本発明のレーザ発振素子は、単一微小光源、光増幅器、低閾値レーザ発振装置、高輝度ディスプレイ等への応用が期待される。

【符号の説明】

【０１６１】

１００、３１０、３２０、３３０、５００、７１０、７２０、７３０、１１２０、１２２０　レーザ発振素子

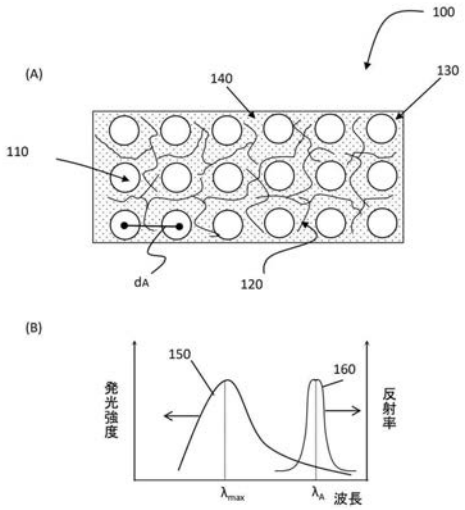
１１０　粒子

１２０　網目状高分子

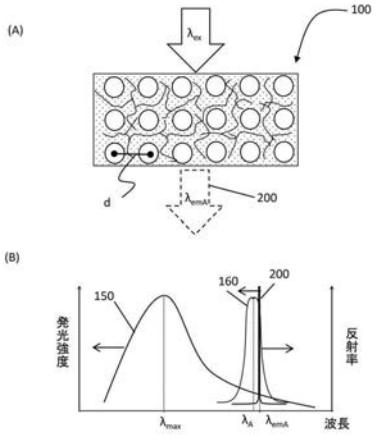
１３０　イオン液体
１４０、５１０　有機色素
１５０、５３０　蛍光スペクトル
１６０　反射スペクトル
２００、６００　変換光
１１００　レーザ発振装置
１１１０、１２１０　光源
１１３０、１２３０　応力印加手段
１２０１　ダイクロイックミラー
１２０２　λ／２板
１２０３　グランレーザプリズム
１２０４　撮像レンズ
１２０５　ＣＭＯＳカメラ
１２０６　分光計
１２０７　１００Ｗハロゲンランプ
１２０８　顕微鏡用電動式照明器具
１２０９　対物レンズ
１３１０　マイクロメータヘッド
１３２０　バネ
１３３０　ガラス基板

【先行技術文献】
【特許文献】
【０１６２】
【特許文献１】国際公開ＷＯ２００９／１４８０８２号パンフレット
【非特許文献】
【０１６３】
【非特許文献１】Ｓｈｋｕｎｏｖら，Ａｄｖ．Ｆｕｎｃｔ．Ｍａｔｅｒ．２００２、１２、１、Ｊａｎｕａｒｙ
【非特許文献２】Ｙａｍａｄａら，Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．２００９、２１、４１３４－４１３８

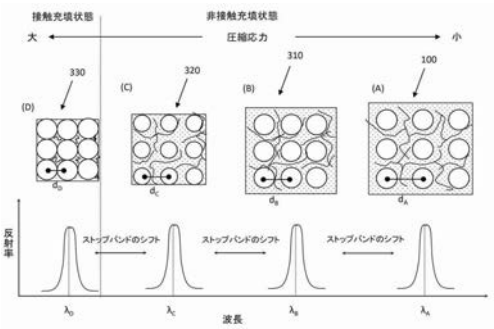
【図１】


100
(A)
140
130
110
dA
120
(B)
150
160
発光強度
反射率
λmax
λA
波長

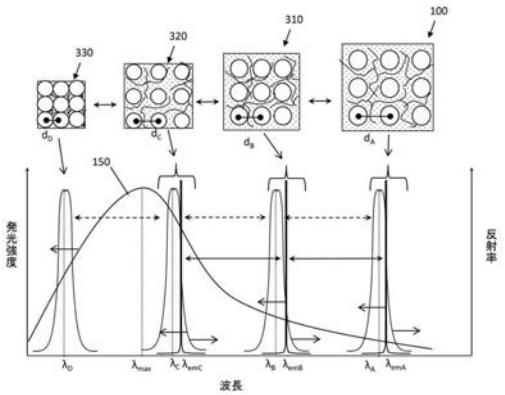
【図２】


(A)
λex
100
d
λemA
200
(B)
150
160
200
発光強度
反射率
λmax
λA
λemA
波長

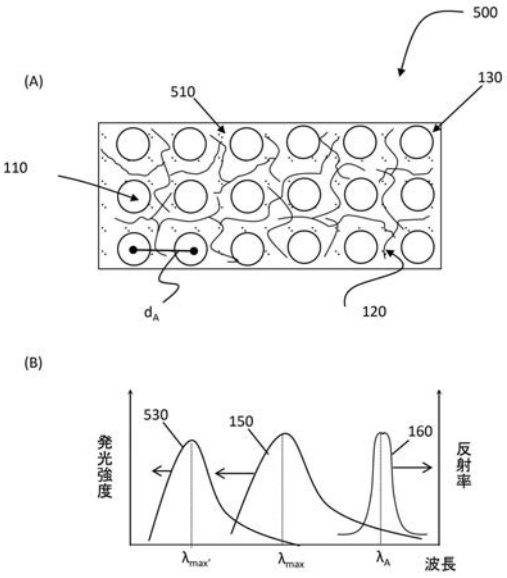
【図３】


接触充填状態
非接触充填状態
大
圧縮応力
小
330
320
310
100
(D)
(C)
(B)
(A)
ストップバンドのシフト
ストップバンドのシフト
ストップバンドのシフト
反射率
波長

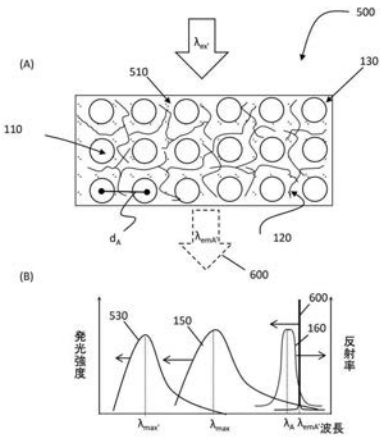
【図４】


330
320
310
100
150
発光強度
反射率
波長

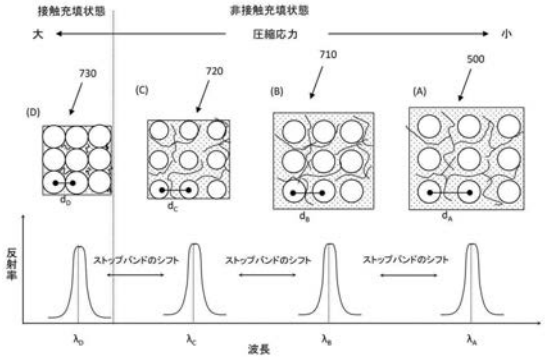
【図５】


500
(A)
510
130
110
dA
120
(B)
530
150
160
発光強度
反射率
λmax'
λmax
λA
波長

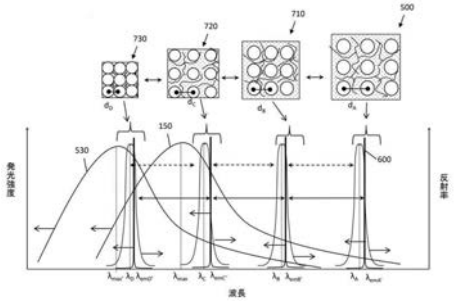
【図６】



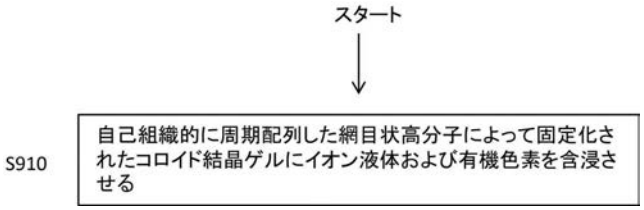
【図７】



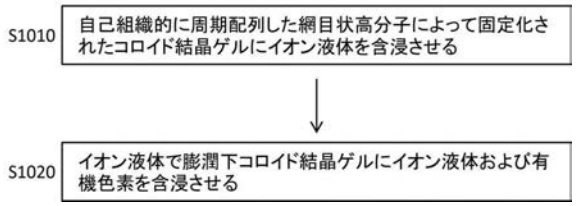
【図８】



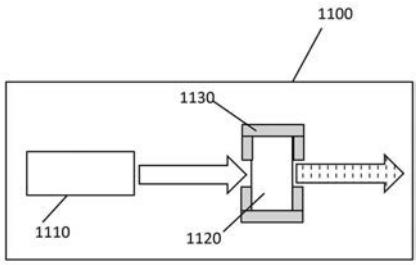
【図９】



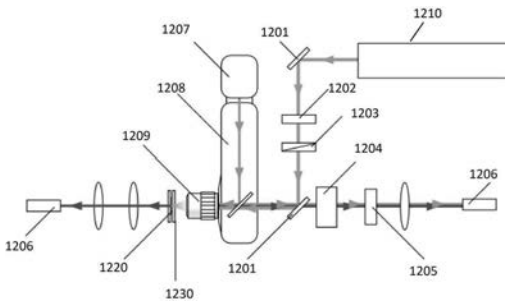
【図１０】



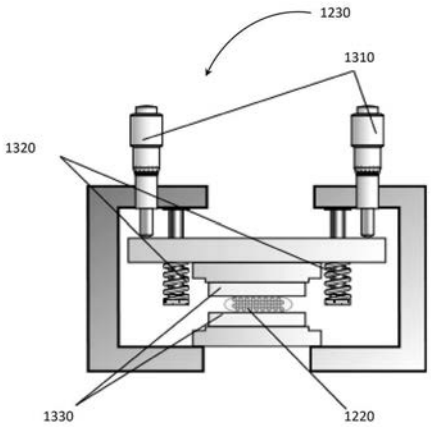
【図１１】



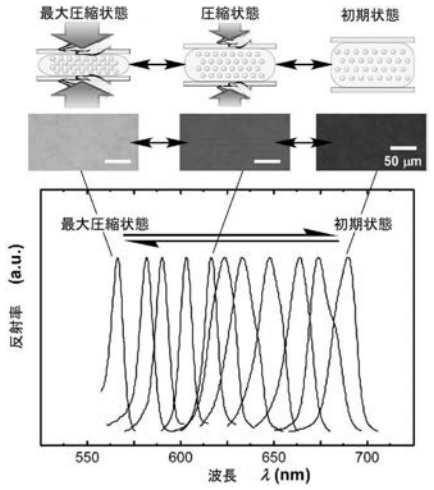
【図１２】



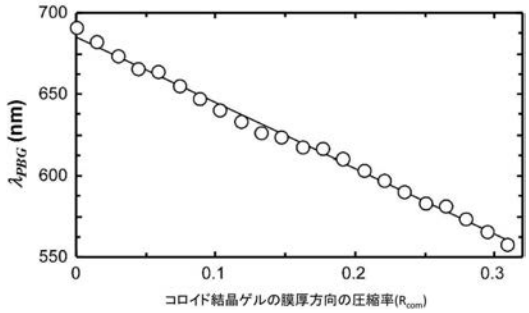
【図１３】



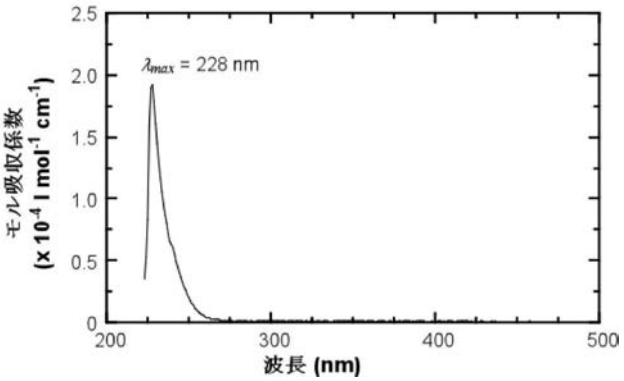
【図１４】



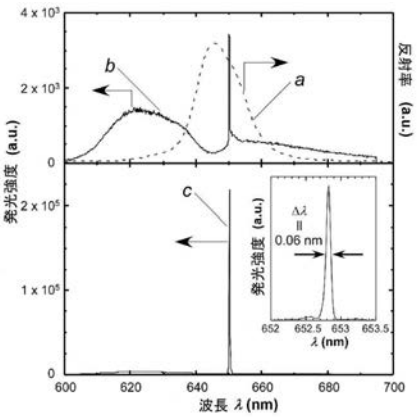
【図１５】



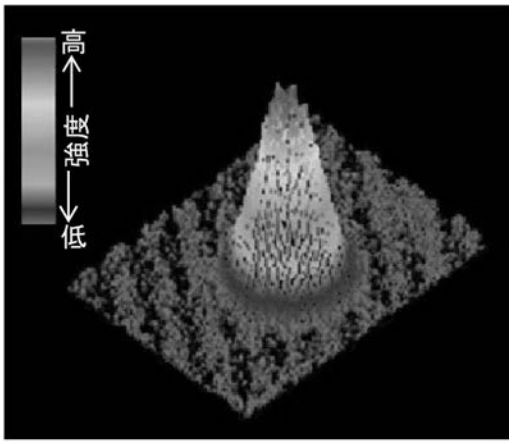
【図１６】



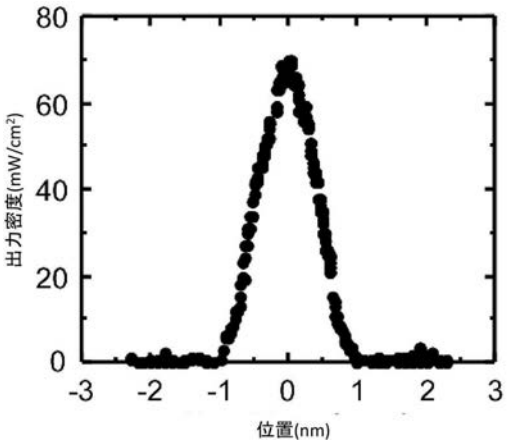
【図１７】



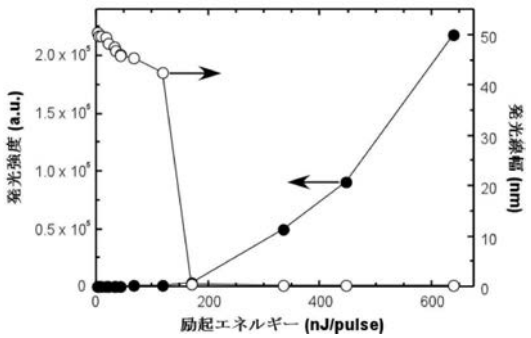
【図１８】



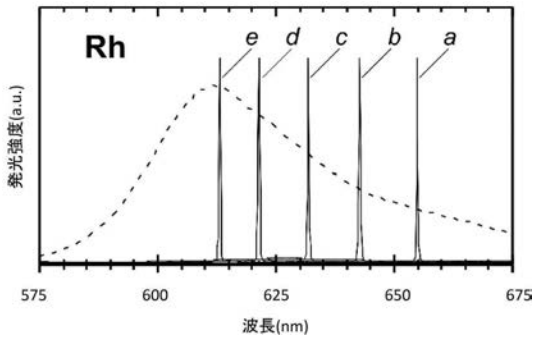
【図１９】



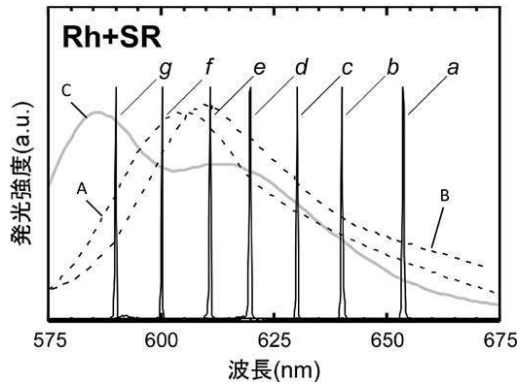
【図２０】



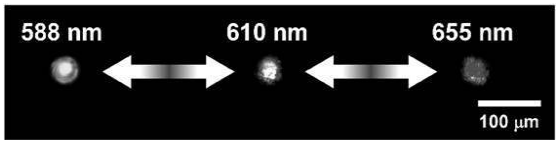
【図２１】



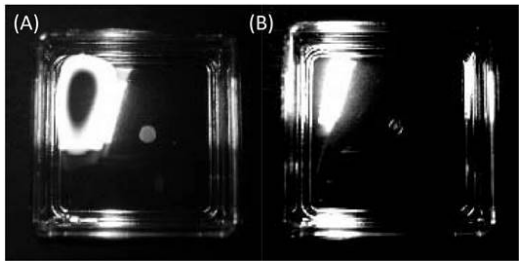
【図２２】



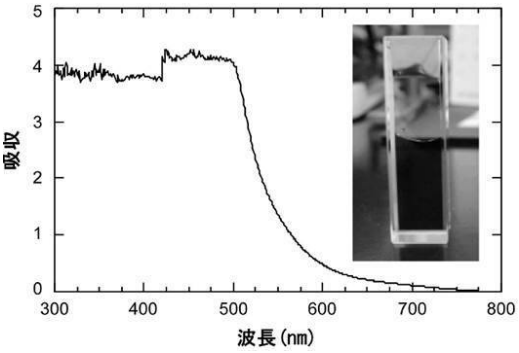
【図２３】



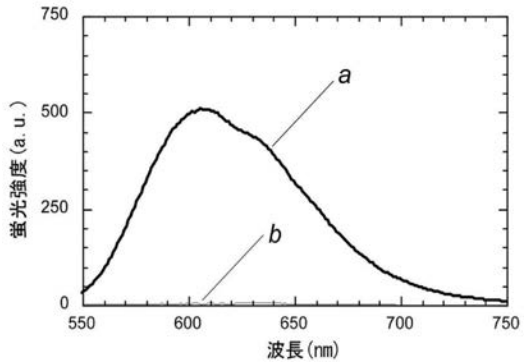
【図２４】



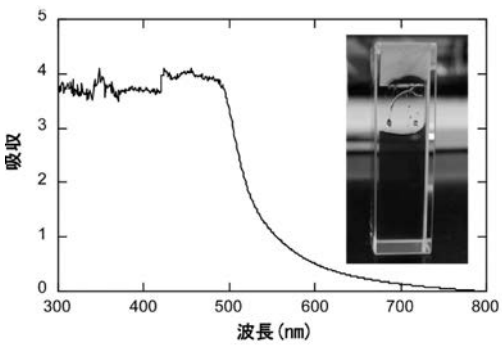
【図２５】



【図２６】



【図２７】



【図２８】

