



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液体レーザー（第1報） : Tb ³⁺ : POCl ₃ -SnCl ₄ 溶液の分光特性
Author(s)	長島, 健次; Nagashima, Kenji; 鈴木, 道雄 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 54, 287-297
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40956
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_287-298.pdf



液 体 レ ー ザ (第1報)

— Tb^{3+} : $POCl_3$ - $SnCl_4$ 溶液の分光特性 —

長 島 健 次*

鈴 木 道 雄*

(昭和44年4月25日受理)

Liquid Laser (I)

— Spectroscopic Property of Tb^{3+} : $POCl_3$ - $SnCl_4$ Solution —

Kenji NAGASHIMA

Michio SUZUKI

(Received April 25, 1969)

Abstract

The absorption, fluorescence emission and excitation spectra of Tb^{3+} : $POCl_3$ - $SnCl_4$ solution and the fluorescence decay time of this solution are described in detail.

Our experiment shows that the $POCl_3$ - $SnCl_4$ solvent is transparent above $300\text{ m}\mu$ but the $SeOCl_2$ - $SnCl_4$ is above $400\text{ m}\mu$, and the Tb^{3+} : $POCl_3$ - $SnCl_4$ solution has a comparative strong absorption band from $300\text{ m}\mu$ to $400\text{ m}\mu$ and the lifetime of terbium in the solution was 3.3 mS at room temperature.

It is conjectured that a long lifetime as compared with that of terbium β -diketone chelete at room temperature would be due to the heavy atom effect, but the exact mechanism remains unknown.

A possible application as a laser material is briefly considered.

1. 緒 言

光学周波数 (Optical frequency) での誘導放射とメーザ作用は Schawlow と Townes¹⁾ によって初めて提案され、実際のレーザー発振はその後 1960 年に Maiman²⁾ によりルビーを使用して実現された。

翌 1961 年には Javan³⁾ らによって気体レーザーによる最初の連続発振に成功し、1962 年には IBM 社の Nathan⁴⁾ ら、ゼネラルエレクトリック社の Hall⁵⁾ ら、および MIT の Quist⁶⁾ らによって半導体レーザーが実現された。

* 電子工学科 電波応用工学講座

* Department of Electronic Engineering Faculty of Engineering, Hokkaido University

さらに 1963 年 Lempicki⁷⁾ らにより有機化合物に希土イオンを溶かした EuB (europium-benzoylacetate) アルコール溶液で始めて液体レーザーの発振に成功し、その後多くのユーロピウム β ジケトンキレート (europium β diketone chelete) においてレーザー発振が観測された。

ここに液体レーザーの開発が始められたのであるが、有機キレートレーザーはその発光メカニズムが非常にすぐれているにもかかわらず、熱、光などの物理的外力に弱く、また変質しやすく、発振のしきい値もかなり高く、出力も弱いため、固体、気体レーザーと比較して能率の点で大きな差があった。

しかし、1966 年 Adam Heller^{8),9)} らにより有機液体レーザーの欠点を除いた画期的な無機液体レーザーが発表された。これは SeOCl_2 中にネオジウム (Nd^{3+}) を溶解した無機液体であるが、 Nd^{3+} をドーブした結晶やガラスと比べてすぐるとも劣らない発振特性、しきい値などを示している。

液体レーザーの特徴は

1. 試料が光学的に極めて良好な均一性を持っている。
2. 試料の大きさに本質的に制限がない。固体における精密加工は液体においては考慮する必要がなく、ただ容器 (セル) のみの加工の問題となる。
3. 容器の交換および形状はある程度自由である。
4. 固体、半導体などで問題となる冷却が液体では比較的簡単である。
5. 実験検討のさい、容易に濃度や種類の変更ができ、試料作成も簡便に行なうことが可能である。

液体レーザーは以上のような利点があるため、すぐれた材料さえ得られるならばより一層の発展が期待される。

$\text{Nd}^{3+} : \text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4$ レーザーの高出力と低しきい値は、多くの研究者によって確認されている重原子効果¹⁰⁾ (heavy atom effect) のためであろうと想像されるが、詳しいことは分っていない。

しかし、我々はこのすぐれた無機液体レーザー研究のために重原子効果を考慮し、 SeOCl_2 と同系列の POCl_3 を使用した試料を作成し、その吸収スペクトル、発光スペクトル、励起スペクトル、寿命を測定し、あわせてレーザー液体としての使用についても考察した。

POCl_3 を用いた液体レーザーについてはすでに 1968 年 Norman Blumenthal¹¹⁾ らによって、 Nd^{3+} を溶かした溶液によりレーザー発振に成功した旨の報告がなされたが、詳細は不明である。

本論文では $\text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4$ が測定の結果 $400 \text{ m}\mu$ 以上の波長で透明であるのに対して、 $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ が $300 \text{ m}\mu$ 以上の波長で透明であることを利用し、 $300 \text{ m}\mu$ から $400 \text{ m}\mu$ の波長範囲にかなりの強度の吸収帯を持つテルビウム (Tb^{3+}) を $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ に溶解し、その試料溶液についての各種の測定を行ない、その結果について検討を加えている。

この場合、 SeOCl_2 と POCl_3 を比べると、P は Se より原子量が少ないので SeOCl_2 のと

きのような重原子効果はあまり期待されないが、かなりの影響が予想され、この実験の結果より、そのような効果が認められた。

この現象については、さらに希土イオン自身のエネルギー遷移とイオンをとりまく溶媒とのエネルギー相互作用などについての研究が必要である。

2. 実 験

2.1 使用薬品

(1) 塩化テルビウム

$TbCl_3 \cdot 6H_2O$ は純度 99.9%, 和光純薬製を使用した。見た感じは水を吸った食塩のような灰白色の粉末である。

(2) オキソ塩化リン

溶媒として使用した $POCl_3$ は和光純薬製特級試薬で、透明な液状をしている。

(3) 塩化第二スズ

$POCl_3$ と共に溶媒として用いた $SnCl_4$ は白色固形で、和光純薬製試薬特級である。

2.2 実験操作

始めに希土イオンを溶媒中に溶けやすくするために、 $POCl_3$ 中に $SnCl_4$ を 500 g/l の割合で溶かした。

この混合溶媒が希土イオンを溶解する過程はまず



のように反応性の強い $POCl_2$ ができて、希土類の溶解が容易となる。次に $TbCl_3$ は



となって溶解するものと想像される。

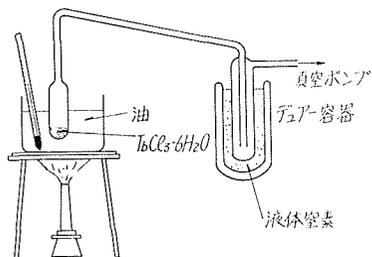


図-1 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 脱水装置

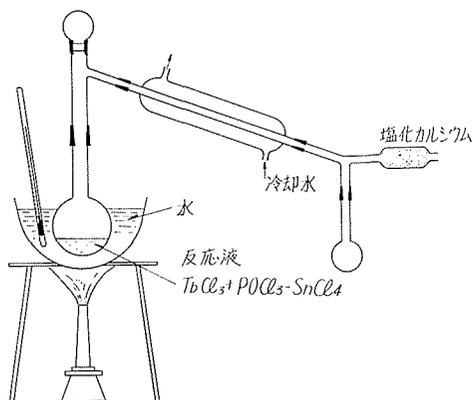


図-2 試料溶液反応装置

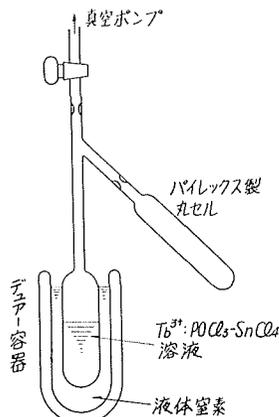


図-3 脱ガス及び分光試料作成装置

まず最初に $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ の脱水を行なう。これは図-1のような実験装置で $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ の適量を容器に入れ、オイルバスで約 $180^\circ C$ に加熱、真空に引きながら約3時間脱水を行なった。

脱水完了後、灰白色の生成物が得られた。この脱水した $TbCl_3$ を Tb の濃度が $0.1 M$ となるように計量し、始めに作っておいた溶媒中に加え、図-2のような反応装置で約 $80^\circ C$ に加熱し、 $TbCl_3$ が完全に溶けてから、さらにその後2時間加熱し続けた。これは反応後溶媒中の $SnCl_4$ をできる限り除くことを目的としている。

できあがった溶液中には、加熱したために生じた溶媒の分解ガスが含まれているので、次に脱ガス操作を行なった。

まず反応させた溶液を図-3のような容器に入れ、最初液体窒素で冷却固化し、真空ポンプで引いて排気し、真空にした後、コックを閉じて凍った試料を常温で溶かす。このとき中に含まれていたガスが出るためにさかんに発泡するのが見られる。

まったくガスが出なくなったらまた冷却し、コックを開いて排気する。この操作を3度くり返し行なった。

$77^\circ K$ に冷却した試料は一樣に固まるのではなく、結晶して固化する。これは $POCl_3$ と $SnCl_4$ が結晶性化合物を作っているためであろう。

できた試料はかすかに黄色を帯びた透明で多少粘性を持った液体である。脱ガス用の容器には試料封入のためのパイレックス製の丸セルを付けておき、容器の中を真空に引いて封じ切った後、丸セルの方に溶液を移し、分光用の試料とした。丸セルに溶液を移すさい、不純物を除くための操作は特別にしなかった。

3. 実験結果および考察

3.1 吸収、発光、励起スペクトル

得られた試料の吸収スペクトルは、日立 recording spectrophotometer で測定し、結果は

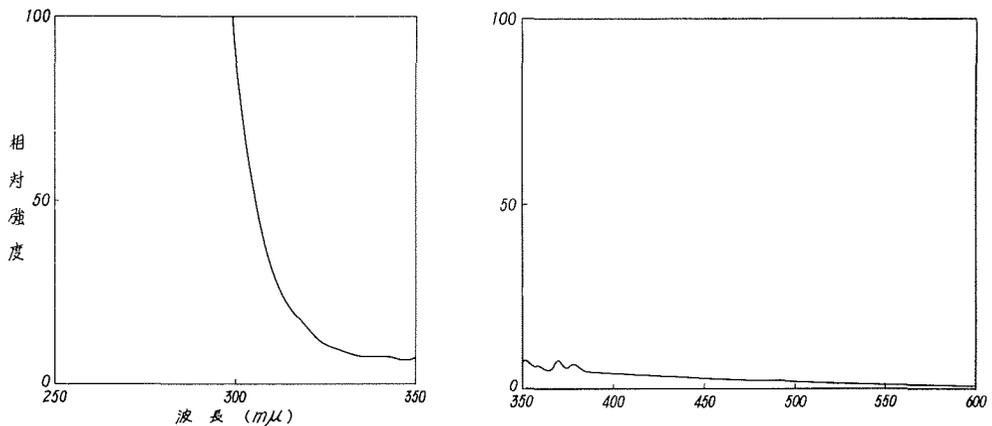


図-4 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 吸収スペクトル

図-4 に示されている。

この測定では試料溶液を 1 cm の角セルに入れて行なったが、Tb の濃度 0.1 M/l では吸収が弱いので、あまりはっきり吸収スペクトルが現われていない。

参考のため図-5 に $TbCl_3$ 水溶液の吸収スペクトルを示したがこれと $POCl_3-SnCl_4$ 溶媒の 300 $m\mu$ 以上の波長での単調に減少するスペクトル曲線を考え合わせると図-4 の結果は Tb^{3+} イオンと溶媒の吸収スペクトルが加え合わさっただけであることが分かる

発光スペクトルは、吸収スペクトルの測定で得られた吸収の大きい波長で励起し、それを短い波長から長い波長へとスイープしたとき得られる蛍光スペクトルである。

図-6 (a) から 図-6 (d) までは、それぞれ励起波長を 285 $m\mu$, 318 $m\mu$, 378 $m\mu$, 488 $m\mu$ としたときの試料溶液の発光スペクトルを表わしている。

測定に用いた装置は、日立 Fluorescence Spectrophotometer とスペクトルを自動的に記録するための日立レコーダを使用した。

この結果よりもっとも強い蛍光は 546 $m\mu$ であることが分かる。またこの結果は自由イオンのときも同じであることを確認するために、 $TbCl_3$ 水溶液の発光スペクトルを調べてみると図-7 (a) から 図-7 (d) までのようになり、作成した試料の発光スペクトルとほとんど同じとなった。

このことは一般のランタニドイオンについていえることであって、このように三価のイオンが安定なのは、その電子配置が $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n=1$ から $n=13$ まで) なので、 $5s^2$, $5p^6$ の電子の殻が内側にある $4f$ 電子の不完全殻を外部からシールドするように働くので、希土イオンをとりまく結晶構造や、溶媒分子からの影響を受けにくくなるためである。

したがって希土イオンの f-f 遷移によって生ずるスペクトルは自由イオンのそれと類似したものとなる。

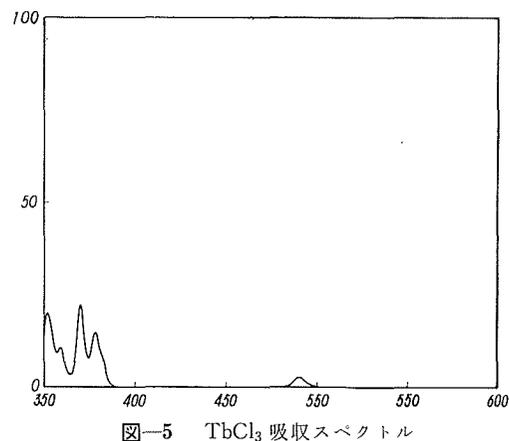
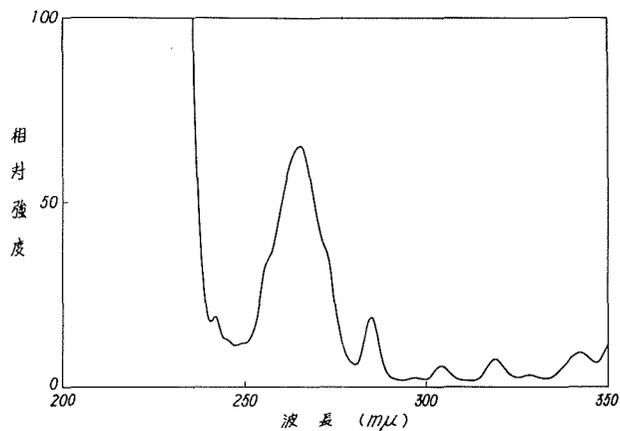


図-5 $TbCl_3$ 吸収スペクトル

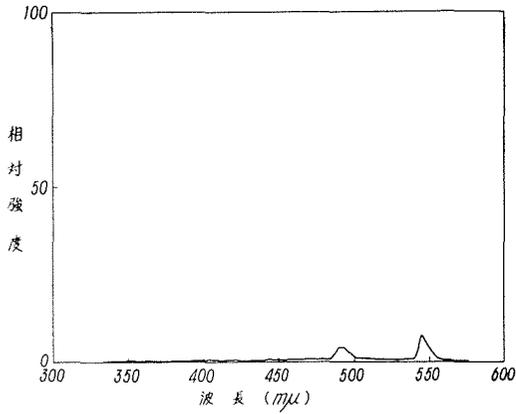


図-6 (a) 試料発光スペクトル (励起波長 285 m μ)

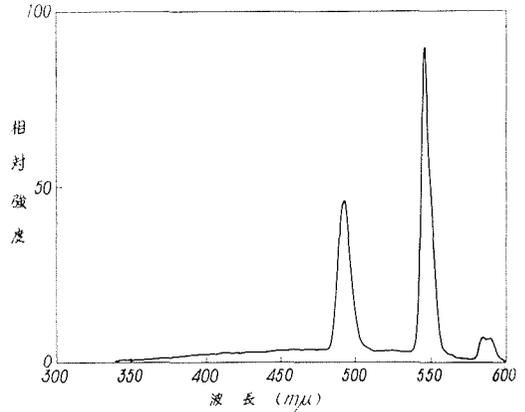


図-6 (b) 試料発光スペクトル (励起波長 318 m μ)

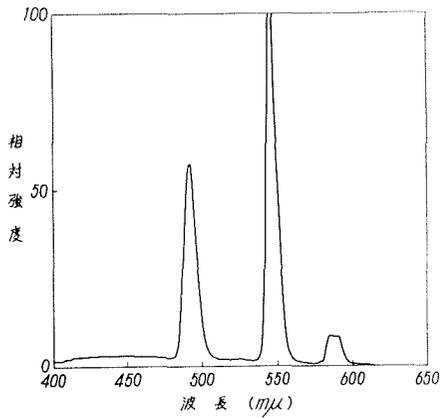


図-6 (c) 試料発光スペクトル
(励起波長 378 m μ)

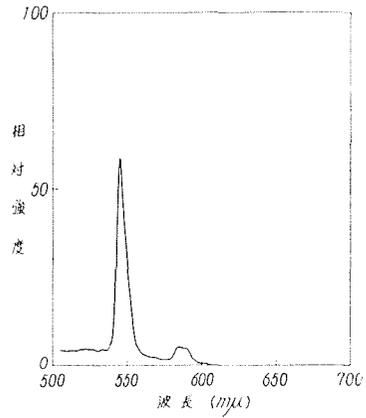


図-6 (d) 試料発光スペクトル
(励起波長 488 m μ)

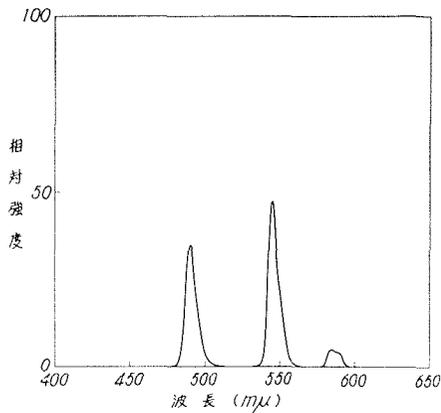


図-7 (a) TbCl₃ 発光スペクトル
(励起波長 285 m μ)

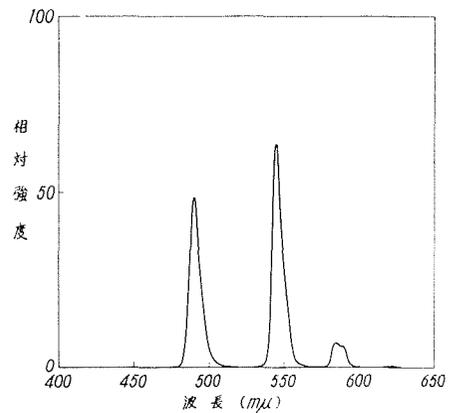


図-7 (b) TbCl₃ 発光スペクトル
(励起波長 318 m μ)

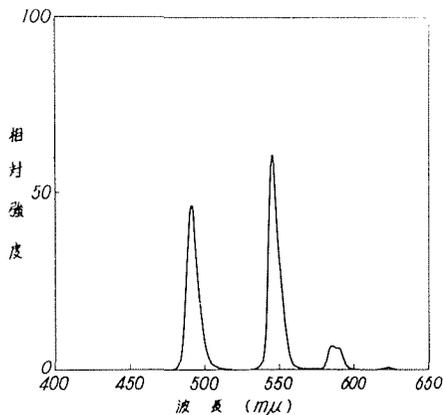


図-7 (c) $TbCl_3$ 発光スペクトル
(励起波長 378 $m\mu$)

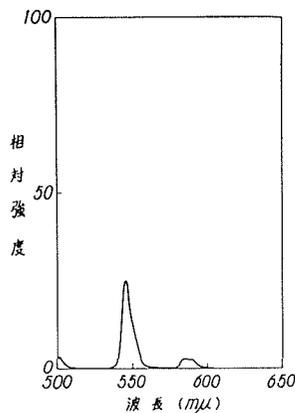


図-7 (d) $TbCl_3$ 発光スペクトル
(励起波長 488 $m\mu$)

また鋭い発光スペクトルを生ずるエネルギー遷移と波長は

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| (1) ${}^5D_4 - {}^7F_6$ (492 $m\mu$) | (2) ${}^5D_4 - {}^7F_5$ (546 $m\mu$) |
| (3) ${}^5D_4 - {}^7F_4$ (584 $m\mu$) | (4) ${}^5D_4 - {}^7F_3$ (620 $m\mu$) |

となっている。ただし波長は測定により得られたものである。これを図示すると 図-8 のようになる。

測定した Tb^{3+} イオンの吸収スペクトル図によれば 300 $m\mu$ 以下にも大きな吸収が見られるが、この範囲では溶媒の吸収のため、 Tb^{3+} イオンを励起することは不可能である。

励起波長範囲を知るためには、試料溶液の励起スペクトルをとってみればよい。

測定方法は、調べようと思う波長を適当に決めて固定し、励起波長をある範囲にわたって変化させ、固定点での発光スペクトル強度をみる方法である。

この実験では、蛍光のもっとも強い 546 $m\mu$ を固定し、励起波長を移動して発光スペクトルを描かせると、図-9 のよ

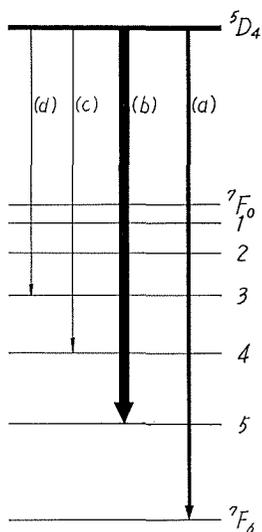


図-8 Tb エネルギー単位図

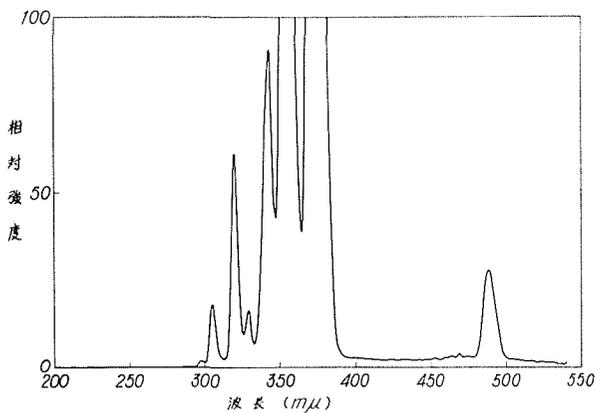


図-9 試料励起スペクトル (発光波長 546 $m\mu$)

うになり、 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ の有効励起波長は $300 m\mu$ から $400 m\mu$ までと、 $490 m\mu$ 付近の 2 箇所であることが確認される。さらに次に蛍光強度の大きい $492 m\mu$ での励起スペクトルをとると、図-10 のようになり、 $300 m\mu$ から $400 m\mu$ の間では、図-9 とほとんど同じスペクトル強度を示している。

これと同時に $TbCl_3$ 水溶液の励起スペクトルも測定してみると、図-11 のようになり、 $200 m\mu$ から $300 m\mu$ の間にも有効励起波長が存在するが、作成した試料では溶媒の吸収のためこの波長域が利用されていない。

3.2 蛍光寿命

レーザ発振の重要な要素の 1 つに蛍光寿命がある。物質に負温度の状態を作り出すためには、上位エネルギー準位の粒子数を下位のものより多くすればよいが、普通の物質での自然放出状態では極めて短時間の内に光子を放出して下位準位に遷移してしまう。この過程の起こる確率は次式で与えられる。

$$A = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} |\mu_{ul}|^2$$

ただし μ_{ul} は双極子能率のマトリックス要素である。

原子内の電子遷移では準位間隔を $\Delta E = h\nu$ として計算すると、可視光領域で、 A は $10^8 s^{-1}$ のオーダーとなる。したがって自然放出の時間は $10^{-8} s$ くらいとなる。

このため普通の状態では誘導放出現象は認められないので、基底準位より上の励起準位を選び、共鳴あるいは、さらに上位エネルギー準位からのエネルギーの非放射遷移などによって、この準位を負温度の状態にし、分布反転を起こさせる訳である。

したがって、レーザ発振のためには励起準位の寿命は長い方がよく、 Tb ではこの準位が 5D にあたり、普通の状態では吸収したエネルギーは非放射遷移によって 5D 準位に達し、これよりエネルギー準位の低い 7F 準位に放射遷移をして蛍光を発するようになっている。

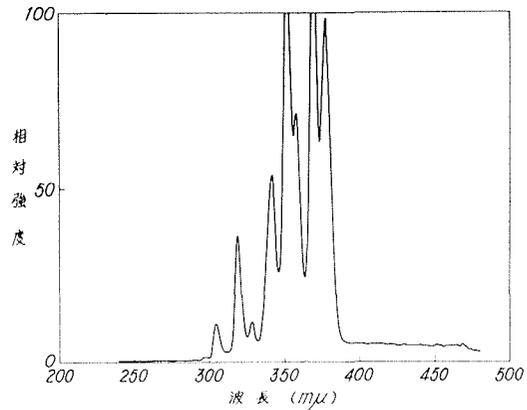


図-10 試料励起スペクトル (発光波長 $492 m\mu$)

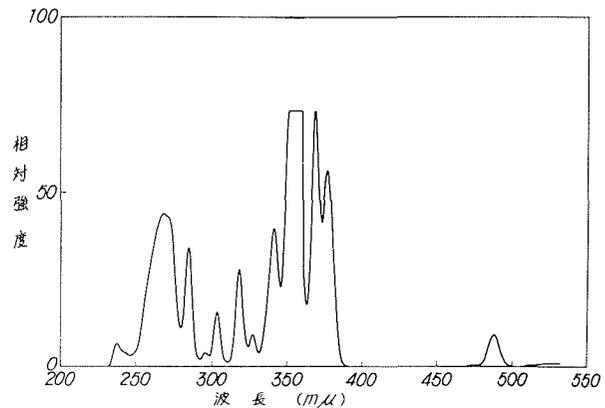


図-11 $TbCl_3$ 励起スペクトル (発光波長 $546 m\mu$)

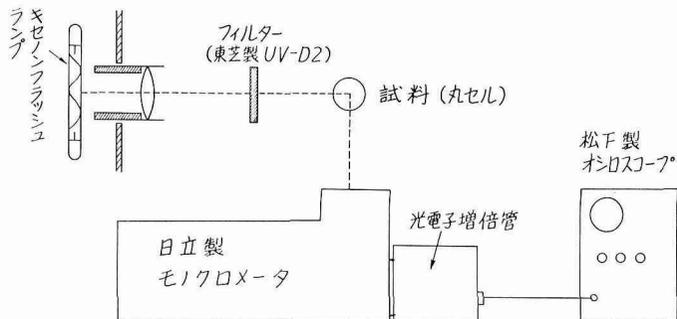


図-12 蛍光寿命測定装置

蛍光寿命測定のための配置図は図-12の通りである。またこの実験のために自作した試料照射装置の配線図を図-13に示す。

キセノンフラッシュランプは電圧 3 kV, 2 μ F の蓄電器を用いて放電させ、その発光の半値幅は約 10 μ S である。

光電子増倍管は可視光から近赤外付近まで分光感度特性が伸びている浜松テレビ製 HTV-R 136 を使用し、入力電圧を 800 V とした。

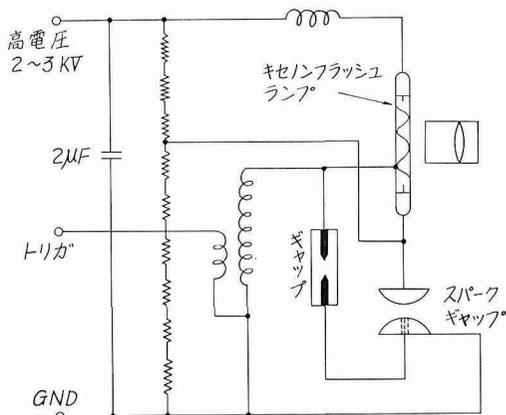
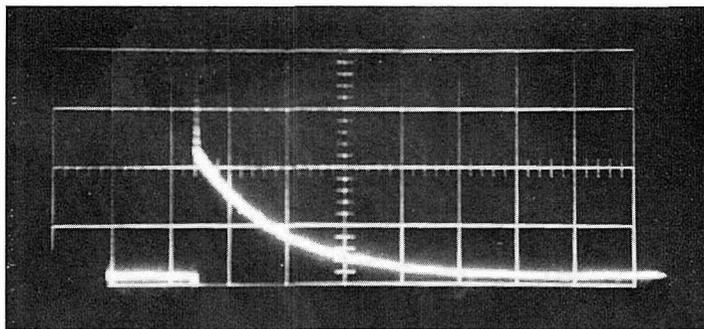


図-13 キセノンフラッシュランプ放電装置

オシロスコープは最低レンジが 5 mV のものであったが、十分波形の観測が可能であった。

蛍光寿命の波形をオシロスコープに描かせ、これをポラロイド写真にとり、片対数方眼紙にプロットして求めた結果は、室温 (20°C) において、3.3 mS となった。その波形を図-14にのせておく。



2 mS/cm

図-14 蛍光寿命波形

4. 結 論

この実験で作成した試料溶液は、 SeOCl_2 を使用したもの程危険ではなく、反応過程においても特別な注意をする必要はなかった。

ただできあがった溶液は POCl_3 の強い刺激臭があり、水に触れると発熱するので、強酸と同様の取り扱いの注意が必要である。

吸収スペクトル、発光スペクトルから、この実験に用いた溶媒中の希土イオンは、本質的に自由イオンのそれと等しいということが分かった。

また溶媒の吸収のために、 $200\text{ m}\mu$ から $300\text{ m}\mu$ までが希土イオンの励起に役立つ有効吸収として利用されていない。これは有機キレートレーザとまったく異なる点である。

さらに蛍光寿命についても、 Tb^{3+} キレートレーザ溶液と非常に違った結果となった。

有機キレート液体である TbTFAA (terbium trifluoroacetylacetonate) をメタノールやトルエンに溶かした。W. R. Dawson¹²⁾ らの実験例では、 Tb^{3+} イオン濃度が $0.01\text{--}0.1\text{ M}$ の範囲のものでは常温で蛍光が弱く、寿命の測定は不能ということであるが、彼等の求めた寿命温度特性曲線より推測すると、 20°C で寿命は $100\ \mu\text{S}$ 以下となっている。

今回実験した試料溶液濃度は 0.1 M であるが、蛍光もかなり強く、その寿命が 20°C で 3.3 mS と求まった。これは TbTFAA の -30°C の温度での寿命に相当している。

この蛍光寿命の長くなる現象および蛍光の増大は、 Tb^{3+} イオンだけのエネルギー遷移の問題ではなく、希土イオンと溶媒との関係、あるいは希土イオンのそれぞれの化合物での配位の仕方などによるものと想像される。

以上の試料溶液の分光特性、寿命などから、レーザ液体として適当であることが分かったが、 Tb はレーザ発振を起こすのに都合のよい特性を備えていながら、現在までのところ TbTFAA をアセトニトリルなどに溶かした溶液においてレーザ発振が認められているに過ぎない¹³⁾。したがって実際のレーザ発振のための条件はこれだけでは決定されず、最終的には発振実験を試みなければならない。

5. 謝 辞

本研究の機会を与えて下さった本学応用電気研究所馬場教授に深謝すると同時に、実験にさいし多大のご援助をいただいた応用電気研究所化学部門の中島助手、藤田技官、その他の方々に心からお礼申し上げます。

文 献

- 1) A. L. Schawlow and C. H. Townes: Phys. Rev., **112** (1958) p. 1940.
- 2) T. H. Maiman: Phys. Rev., **123** (1961) p. 1145.
- 3) A. Javan, et al.: Phys. Rev. Letters, **6** (1961) p. 106.

- 4) M. I. Nathan, et al.: Appl. Phys. Letters, **1** (1962) p. 62.
- 5) R. N. Hall, et al.: Phys. Rev. Letters, **9** (1962) p. 366.
- 6) T. M. Quist, et al.: Appl. Phys. Letters, **1** (1962) p. 91.
- 7) A. Lempicki and H. Samelson: Phys. Letters, **4** (1963) p. 133.
- 8) Adam Heller: Appl. Phys. Letters, **9** (1966) p. 106.
- 9) A. Lempicki and A. Heller: Appl. Phys. Letters, **9** (1966) p. 108.
- 10) たとえば M. R. Wright et al.: J. Chem. Phys., **33** (1960) p. 934.
- 11) Norman Blumenthal et al.: J. Chem. Phys., **48** (1968) p. 5726.
- 12) William R. Dauson et al.: J. Chem. Phys., **45** (1966) p. 2410.
- 13) Sven Bjorklund et al.: Appl. Phys. Letters, **10** (1967) p. 160.