



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液体レーザー（第2報） : P0Cl3-SnCl4溶媒中におけるTb3+, Eu3+イオンの蛍光増加
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, 57, 153-162
Issue Date	1970-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41002
Type	departmental bulletin paper
File Information	57_153-162.pdf



液体レーザ (第2報)

—POCl₃-SnCl₄ 溶媒中における Tb³⁺, Eu³⁺ イオンの蛍光増加—

長島 健次* 鈴木道雄**

(昭和45年4月25日受理)

Liquid Laser (II)

—The Enhancement of Fluorescence in Tb³⁺ and Eu³⁺ ions by the POCl₃-SnCl₄ solvent—

Kenji NAGASHIMA Michio SUZUKI

Department of Electronic Engineering Faculty of
Engineering, Hokkaido University

Abstract

The fluorescence yield of solutions of europium and terbium salts in solution are greatly enhanced by using POCl₃-SnCl₄ solvent. The magnitude of fluorescence intensity from a 10-fold enhancement for terbium chloride to a 20-fold enhancement for europium chloride dissolved in POCl₃-SnCl₄ was compared with a TbCl₃ and EuCl₃ aqueous solution. The enhancement is proportional to the rate of H₂O in the solution. And it was found that the lifetime of the rare earth ions solvated with POCl₃-SnCl₄ was substantially longer than the lifetime of the ions solvated with H₂O. The significant increase in the observed fluorescence intensities and mean decay time is attributed to a decrease in the radiationless process of the excited states of the Tb³⁺, Eu³⁺ ions brought about by the substitution of POCl₃-SnCl₄ for H₂O.

1. 緒 言

固体レーザが実現されて以来、適当な寿命時間を持った鋭い蛍光を発する多数の希土イオンも、誘導放射することがあきらかにされてきたのであるが、それをレーザ発振させるためには、希土イオンが分布反転 (population inversion) をするのに十分な光によって励起されなければならない。この希土イオンの中で特性のすぐれていると思われる Eu³⁺ イオンも、結晶試料での分布反転を得るために十分な程度の吸収帯を持っていない。しかし、有機化合物と希土イオンとのキレートにおいては、Eu³⁺ イオンをとりまわっている配位子の強い吸収帯を利用し、ここで吸収したエネルギーを希土イオンの準安定準位に内部遷移させることにより分布反転が達成され、その結果レーザ発振に成功した。

このユーロピウム β ジケトンキレートを使用した液体レーザは、試料が有機化合物であるため、本質的に物理的外力に弱く、変質の恐れがあり、低温で使用しないと能率が悪いことなどの

* 多治見工業高等学校

** 電波応用工学講座

ため、発振実験にのみとどまった。このため、これらの欠点を除くべく無機液体レーザーが出現した^{1),2)}。これは溶媒に $\text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4$ を用い、これにネオジウムを溶解したもので、現在では SeOCl_2 の代わりに POCl_3 を使用したのも発振実験に成功している³⁾。この $\text{Nd}^{3+}:\text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4$ は極めて良好な発振特性を持ち、その点では画期的であったが、 SeOCl_2 は毒性が強く危険なので、試料合成のときは注意しなければならない。

しかし、多少溶媒に危険がともなっても、これからはあらゆる面で有利な無機液体レーザーが中心となるのは間違いないものと思われる。したがって筆者らは無機溶媒を使用する一連の液体レーザー研究の一環として、まず前回の報告では $\text{Tb}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液の定性的な実験報告のみを述べたが、本論文では希土イオンとしてテルビウムとユーロピウムを使い、試料も数種類作成しさらに詳細な考察を加えた。この結果テルビウム試料の発光強度は水溶液試料とくらべて、10倍に増加し、ユーロピウムにおいては同じく20倍蛍光が増加したことが認められた。さらに蛍光寿命の増加も観測されている。また数種類の試料を分光特性上から検討することにより、発光および蛍光寿命増加現象の主要な内部機構があきらかになった。しかしこれをすぐレーザー発振の可能性と結び付けて考えることはできない。最終的にはやはり発振実験を行なう必要がある。

2. 試料準備

作成した試料としてはテルビウムで3種類、ユーロピウムで1種類である。テルビウムでは(1) 完全無水の $\text{Tb}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 、(2) 脱水した TbCl_3 にわずかに空気中の水分を吸収させ、それを $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒に溶かした試料、(3) 無水の TbCl_3 と結晶水を含んだ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を使用した試料の3種類である。ユーロピウムでは無水の $\text{Eu}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 試料溶液のみを作成した。

無水の試料作成には POCl_3 の誘電定数がかなり低いので、 SnCl_4 を加えても溶解が困難である。一般にイオン性物質が溶媒に溶解するためには、結晶内イオン間の強い引力より大きな力が必要で、イオンと溶媒分子間の引力が格子エネルギーと同じかそれ以上でなければならない。結晶からイオンになるために必要なエネルギーは、イオンの溶媒和によって供給される。普通溶媒の双極子モーメントが大きければ大きい程、イオンとの引力も強く、溶媒和エネルギーも大きい。またイオンを分離した形にしておくのに必要なエネルギーはイオン間力が小さければ少なくてよく、このイオン間力は媒質の誘電定数に依存している。したがって、イオン物質を溶かす溶媒は大きな双極子モーメントおよび高い誘電定数を持たなければならない。 SeOCl_2 は誘電定数(20°Cで46.2)が POCl_3 より高く、希土イオンを溶解することは比較的容易である。試料作成中に気の付いたことは、

(1) POCl_3 は誘電定数が低いので、 SnCl_4 を加えても希土類塩化物を溶解しにくかったが、これは希土イオンの種類に応じて難易の差が大きい。ユーロピウムでは100°C以下で短時間の内に溶解したが、テルビウムは100°C以下では完全に溶かすことができなかった。セリウムにいたってはまったく溶けることはなかった。このように希土イオンの種類により溶解が著しく異なり、さらに溶解の容易なもの程蒸発が激しく、実験操作のとき条件を変えなければならなかった。

(2) かなり溶解の困難な希土イオンであっても、希土類塩化物に H_2O を含んでいるもの、あるいは溶媒中に H_2O を含んでいるものなどは溶解が非常に早く、温度も80°C以下で十分であった。これは、溶液中の H_2O により、 POCl_3 が加水分解を受けて強い酸になるため、あるいは水の誘電定数が高いので、全体的に希土塩を溶かしやすくなっているためと思われる。

3. 分光測定および考察

3.1 発光スペクトルと励起スペクトル

3.1.1 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液

発光スペクトルおよび励起スペクトル測定は日立 MPF-2A Fluorescence Spectrophotometer で行ない、日立レコーダで記録をした。測定にあたり無水の $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液と $TbCl_3$ 水溶液のときは機器を正しく調整して行なったが、試料作成が前後したため H_2O を含んだ $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 試料との絶対比較はできなかった。しかし、発光スペクトル、励起スペクトルとも、蛍光強度は $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ (無水) $>$ $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ (H_2O を含む) $>$ $TbCl_3$ 水溶液となっていることが確認された。無水 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液と $TbCl_3$ 水溶液の発光スペクトル強度を比較すると 図-1 のようになり、励起スペクトルは 図-2 のようになっている。発光スペクトル図で励起波長 $368 m\mu$ と $318 m\mu$ とは蛍光強度比が違っているが、これは $POCl_3-SnCl_4$ 溶媒の吸収特性によるものである。この吸収のなくなる $330 m\mu$ 以上の励起光による各遷移の蛍光線は 10 倍前後の強度増加を示している。励起スペクトルも全体にわたって 10 倍程度の蛍光強度増加が測定された。

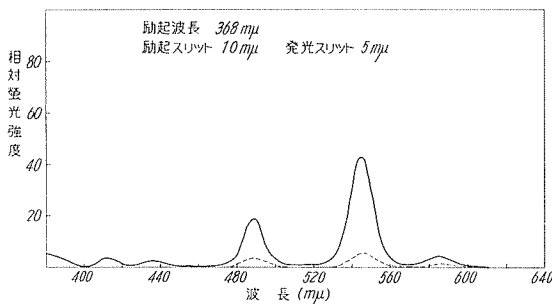


図-1 $POCl_3-SnCl_4$ および H_2O 中における Tb^{3+} イオンの発光スペクトル
 — $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$
 - - - Tb^{3+} 水溶液

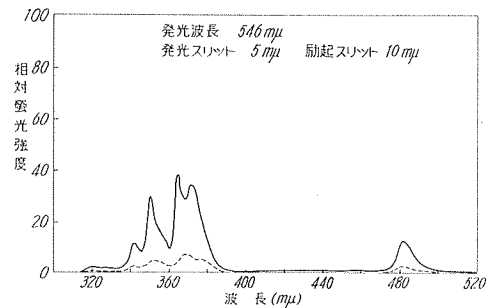


図-2 $POCl_3-SnCl_4$ および H_2O 中における Tb^{3+} イオンの励起スペクトル
 — $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$
 - - - Tb^{3+} 水溶液

$TbCl_3$ 水溶液に励起光を当てると、暗い室内でかろうじて緑色の蛍光が認められる程度のもので、無水 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 試料では、同じ条件で非常に強い蛍光を発生し、室内灯の下でもはっきりと緑色に輝くのが見られる程である。しかし、いずれの場合もスペクトルの形は試料によってあまり変化をしていない。このことから、水溶液の場合も無機溶媒の場合もエネルギー遷移自身には大きな変化はなく、ただ蛍光準位の蛍光収率のみが著しく違っているものと予想される。また4種類の溶液の分光測定により次のことが明白となった。すなわち、脱水した $TbCl_3$ に空気中の水分をわずかに吸収させたものおよび溶媒に $POCl_3-SnCl_4 \cdot xH_2O$ を使用したものは、蛍光強度が $TbCl_3$ 水溶液より大きい、無水 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液より小さくなっており、試料中に含まれる H_2O の分量が直接蛍光強度に影響を与えているということである。前回報告した試料中には H_2O が含まれているので、今回作成した無水の試料より蛍光強度はかなり小さくなっている。この溶液中の H_2O の含有率の大小が蛍光の増減に関係するということから溶媒の重原子効果があきらかとなった。さらに試料溶液中の H_2O の分量が少なくなるにつれて 5D_4 準位からの蛍光線が強くなると同時に、 5D_3 準位から 7F 準位にいたる遷移の蛍光線も強くなるが、

それ以外は本質的に発光スペクトルの形は試料によって変わらない。

3. 1. 2 $\text{Eu}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液

テルビウムとならんで蛍光の強いユーロピウムについても試料を作成し発光スペクトル, 励起スペクトルを調べてみた。これらを図-3, 図-4にのせておく。表-2には発光スペクトルの測定の結果あきらかとなったエネルギー遷移と波長が示されている。ただし波長の値は, それぞれの遷移での最大の蛍光線を表わしている。

Eu^{3+} キレート化合物の例⁴⁾では $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移の蛍光線は2つおよび3つくらいにピークが分裂している。今回の実験でも Eu^{3+} イオンの蛍光線が $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移で3つに分裂し, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移でも3つに分かれているようである。いずれも結晶場中で, 希土イオンの励起準位がある一定のエネルギー幅を持つためである。

水溶液および $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒中の Eu^{3+} イオンの最も強い蛍光を発

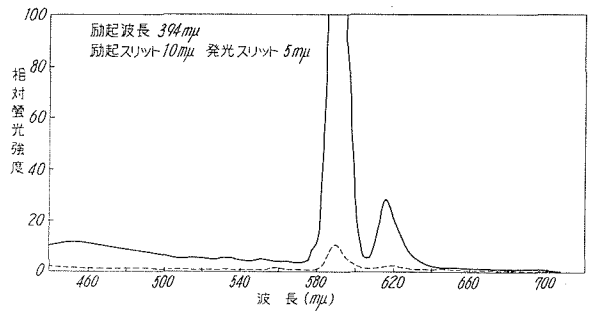


図-3 $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ および H_2O 中における Eu^{3+} イオンの発光スペクトル
 — $\text{Eu}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$
 Eu^{3+} 水溶液

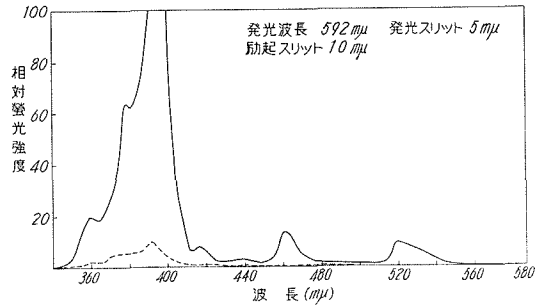


図-4 $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ および H_2O 中における Eu^{3+} イオンの励起スペクトル
 — $\text{Eu}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$
 Eu^{3+} 水溶液

表-1 Tb^{3+} イオンの溶媒中における蛍光線

遷移	TbCl_3 水溶液 ($\text{m}\mu$)	$\text{Tb}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ ($\text{m}\mu$)
$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$	a	381
$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$	a	414
$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$	a	437
$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$	a	458
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	491	491
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	546	546
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	587	586
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	a	620
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$	a	642

注 i) a: 蛍光が弱いため判別不可能
 ii) その他の遷移はスペクトル図より決定不可能
 iii) 測定温度 20°C

TbCl_3 水溶液および $\text{Tb}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液のいずれにおいても, 最も強い蛍光線は $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 遷移の $564\text{m}\mu$ のものである。次に $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 遷移の蛍光線となっているが, $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4}$ 遷移のものも比較的強い蛍光を示している

表-2 Eu^{3+} イオンの溶媒中での蛍光線

遷移	EuCl_3 水溶液 ($\text{m}\mu$)	$\text{Eu}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ ($\text{m}\mu$)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	a	572
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	592	591
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	617	615
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	a	652
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	a	700
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	a	525
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	a	536
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	a	556
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	a	581
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$	a	620

注 i) a: 蛍光が弱くスペクトル図に現われな
 いたため不明

ii) 上記以外の遷移はスペクトル図より判別
 不可能

iii) 波長は 20°C のときの値

最大の蛍光を示す遷移は $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ で, 次は $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ となっている

する遷移は ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ で、次に ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ となっている。 Eu^{3+} キレート化合物では最大の蛍光線が ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移で、続いて ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移となっている。このように最大の蛍光線の波長が逆になっていることが、有機と無機の特徴となっている。

EuCl_3 水溶液中での Eu^{3+} イオンの 5D_1 , 5D_0 準位から基底多重準位への遷移は、溶媒分子に対する非放射遷移によりかなり抑圧されているが、溶媒が重原子化されている $\text{Eu}^{3+}:\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液では、溶媒分子の振動エネルギーと、発光遷移のエネルギーが大きく異なっているため非放射遷移が減少し、発光準位の蛍光収率が高まる。このとき ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移とも同じように蛍光強度が大きくなるのが分かったが、他方 Eu^{3+} キレートにおいては、 Eu^{3+} イオンが有機化合物とキレートを作っていること、および有機溶媒を使用していることなどにより、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移の非放射遷移のみが急激に少なくなるのであろう。

溶媒を $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ にしたときの Eu^{3+} イオンの ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移の蛍光強度は水溶液の場合の20倍に増加した。また励起スペクトル図を見て分かることは、溶媒が $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ と H_2O では、スペクトル強度が全体にわたって20倍以上の差があり、これがそのまま発光スペクトルの増加と関連しているということである。励起スペクトル強度の最も強い波長領域は 5L_7 準位を中心にし、長波長に向って 5D_3 準位, 5D_2 準位, 5D_1 , 5D_0 準位となっている。この順序は溶媒の種類によってほとんど影響を受けない。したがって内部エネルギー遷移機構はどの溶液でも同じであるとしてもよいであろう。このことは発光波長をいろいろと変えて測定した励起スペクトル図が本

表一3 溶媒中のテルビウム塩の
蛍光強度と寿命

塩	溶媒	I_D/I_H	τ (msec)
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	1	0.89
	D_2O	7.8	3.30
	CH_3OH	1.8	1.13
	CH_3OD	3.7	2.60
TbCl_3	H_2O	1	0.43
	D_2O	8.3	3.30
	$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4^*$	10*	3.30**
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2O	1	0.41
	D_2O	6.2	2.45
	H_2SO_4	7.5	2.45
TbEDTA	H_2O	1	0.41
	D_2O	5.5	3.20
	CH_3OH		2.00
	CH_3OD		2.76

ただし I_D/I_H は水溶液を基準としたときの強度比を示す

$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 以外は John L. Kropp and Maurice W. Windsor: J. Chem. Phys. Vol. 42, 1599 (196) による

**は溶媒に $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用したときの値

表一4 溶媒中のヨーロッパウム塩の
蛍光強度と寿命

塩	溶媒	I_D/I_H	τ (msec)
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	H_2O	1	0.1
	D_2O	18	1.9
	CH_3OH	4.7	0.37
	CH_3OD	18.3	1.49
	CH_3COCH_3		0.38
	CD_3COCD_3		1.18
EuCl_3	H_2O	1	0.1
	D_2O	19	2.27
	$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4^*$	20*	
$\text{Eu}(\text{Acetate})_3$	H_2O	1	0.17
	D_2O	9.7	1.78
$\text{Eu}(\text{Acetate-d}_3)$	H_2O		0.21
	D_2O		2.35
EuEDTA	H_2O	1	0.26
	D_2O	6.3	2.05
	CH_3OH		1.05
	CH_2OD		2.10

ただし I_D/I_H は水溶液を基準としたときの強度比を示す

* 以外は John L. Kropp and Maurice W. Windsor: J. Chem. Phys. Vol. 42, 1599 (1965) による

質的に同じであるといったことから証明される。

3.2 $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ の溶媒効果

発光スペクトルと励起スペクトルの測定により、無水の希土塩化物を $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ に溶かしたものは、希土塩化物の水溶液の発光強度より、テルビウムで 10 倍、ユーロピウムでは 20 倍もの増加を示していることが分かった。これは溶媒による影響であることはあきらかである。このように希土類の塩化物、硫酸塩、硝酸塩などは、それらが溶かされる溶媒によって発光強度、蛍光寿命が大幅に変わることがすでに知られている⁵⁾。これと $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒を用いた Tb^{3+} イオン、 Eu^{3+} イオンのときの値とを表-3 と表-4 にのせておく。いずれの場合においても、希土類塩の中で、発光強度、蛍光寿命の増大が認められるものは 3 種の塩化物である。言い換えれば、溶媒効果が著しいのは、中心の希土イオンに 3 個の塩素イオンが結合しているような単純な化合物である。

希土イオンを重原子の溶媒で囲むと、発光強度が大きくなり、蛍光寿命が長くなるが、これは希土イオンの励起準位の非放射緩和が減衰するためであろうと想像される。溶媒に H_2O の代わりに D_2O を使用したことによる希土イオンの寿命および発光強度の増加を Robinson は、 H_2O の分子により発光効率が低められていたのが、 D_2O の代入により非放射遷移によるクエンチングが減少したために、発光効率が高まった結果に基づくものであるとしている。我々が使用した溶媒についてもまったく同様の結論に達した。一般にかなり強い蛍光を発する Eu^{3+} 、 Tb^{3+} イオンでさえ、励起されたエネルギーの 1~3% しか光に変換されない。このように能率が悪い原因の 1 つに、希土イオンの非放射遷移が大きいことが上げられる。この非放射過程の効率を減少させるような溶媒および化合物と、希土イオンが結合しているならば、希土イオンの励起準位からの発光および蛍光寿命は増大することになる。つまり希土類塩の溶媒として、重原子 (H より原子量の大きいもの) で構成されている化合物を使用すれば、励起準位の非放射緩和の効率が減少し、したがって、蛍光収率が高まり、より強い蛍光と、長い寿命を持つようになることを示している。

溶液中の希土イオンの非放射緩和の主要モードは溶媒中に H_2O あるいは H を含む化合物が存在するならば、水素振動へのエネルギー損失という形で現われ、そのような損失は母材の水素振動の数に比例している。水素振動の周波数は比較的高く、この振動エネルギーが、希土イオンの上位励起準位と基底準位との非放射遷移のエネルギー差として対応している。そのため希土イオンをとり囲む母材の原子あるいは分子を重原子のものとするれば、振動の周波数も低くなり (たとえば、 SeOCl_2 では 955 cm^{-1}) 希土イオンの上位励起準位からの非放射遷移も抑制されることになり、クエンチングの効率が低くなるので、希土イオンの励起準位の蛍光収率が高まるわけである。

ここで今回作成した試料についての溶媒効果を検討してみる。まずテルビウムの 4 つの試料の分光測定から次のような事実が分かった。たとえば Dawson, Kropp, Widsor らの論文⁶⁾ によれば、 Tb^{3+} イオンの重水効果は準安定準位である $^5\text{D}_4$ 準位にのみ作用するのであって、それより上位準位には影響はないということであるが、これによれば、溶媒分子は $^5\text{D}_3$ 準位のクエンチングにはまったく関係せず、 $^5\text{D}_4$ 準位の非放射遷移のみを減少させるので、 $^5\text{D}_3$ 準位から ^7F 準位への放射遷移および非放射遷移確率も変わらず、 $^5\text{D}_3$ 準位の蛍光収率は溶媒が H_2O であっても D_2O であっても同じということになる。したがって、 $^5\text{D}_3$ 準位から ^7F 準位へのエネルギー遷移による発光スペクトル強度はすべて共通して同一となるはずであるが、測定結果ではそのようになっていない。 TbCl_3 水溶液では $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 遷移の蛍光線がはっきりしない

が、 $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 試料中の H_2O が減るにしたがって、 $381 m\mu$, $414 m\mu$, $437 m\mu$, $457 m\mu$ の蛍光線が強くなり、 H_2O を含まない状態では ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ スペクトル線は ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ のスペクトル強度よりむしろ強くなっている。このことより 5D_3 準位のクエンチングは H_2O が少なくなるにしたがって減少し、その結果 5D_3 準位からの遷移が強くなるものと想像される。このとき 5D_4 準位からの蛍光も増加しているのであるから、 5D_3 準位のエネルギー遷移配分が変わるとは考えにくい。したがって、ここでは $Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ において 5D_3 , 5D_4 準位ともクエンチングが減少し、蛍光収率が高まると結論してもよいであろう。

ユーロピウムについてもテルビウムと同様の溶媒効果が認められた。試料を $300 \sim 400 m\mu$ の光で励起すると、だいたい色に輝くのがはっきりと見られる。ここでは蛍光寿命を測定しなかったが、これも非常に長くなっていることが予想される。

$EuCl_3$ 水溶液と $Eu^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液を比べると、発光スペクトルでは強度が異なる外はほとんど同一の形をしている。しかし、細部では結晶場の違いからスペクトルも多少変わってくることは当然である。 $EuCl_3$ 水溶液での ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移と ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移の発光強度の比と、 $Eu^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液でのそれらの比では、後者の方の発光強度比がより大きくなっている。したがって、ユーロピウムにおける重原子化された溶液系では、 5D_1 準位よりも 5D_0 準位の方が非放射遷移の能率が大きく落ち、そのため 5D_0 準位からの蛍光線が極めて強くなっている。このことは ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移の蛍光増加からも分かることである。

5D_1 準位は溶媒が H_2O および $POCl_3-SnCl_4$ のいずれにおいても放射遷移と非放射遷移の割合はあまり変わらず、 ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ 準位へのエネルギー伝達効率は同一であることが考えられるので、 5D_0 からの蛍光強度の増加は、 5D_0 準位のクエンチングの減少によるものと思われる。この溶媒によって ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F$ 遷移の蛍光強度に大きな変化はないことの原因として、まず、本来 5D_1 準位の蛍光収率が低いことおよび ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F$ 遷移のエネルギー間隔が H_2O 分子の振動エネルギーとかなり異なり、非放射遷移は変わらないか、あるいは少ないことなどが上げられる。希土イオンのエネルギー間隔との関連性は複雑で簡単には結論を下せない。

3.3 蛍光収率とレート定数⁷⁾ (fluorescence yield and rate constant)

蛍光強度、蛍光寿命に深い関係のある蛍光収率とレート定数について考えてみる。ここでは Tb^{3+} イオンの 5D_4 準位について考察する。

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$ ($n=1, 2, 3, \dots$) の発光遷移のレート定数を k_r とし、 5D_4 準位の非放射遷移のレート定数を k_q とする。 k_q には溶媒分子によるレートと他のあらゆる過程を経て失われるエネルギーに対するレートが含まれているものとする。希土類塩化物水溶液の蛍光寿命を τ_{II} とすれば、この逆数は 5D_4 準位から失われる励起イオンエネルギーのすべてのレートの和であるから

$$1/\tau_{II} = k_r + k_q$$

$Tb^{3+} : POCl_3-SnCl_4$ 溶液において同様に蛍光寿命を τ_D とすれば

$$1/\tau_D = k_r + k_{qd}$$

k_{qd} は溶媒に重原子化合物を用いたときの 5D_4 準位から遷移する非放射クエンチングのレート定数で、一般に $k_{qd} < k_q$ となる。また

$$1/k_r = \tau_0$$

は励起準位の放射寿命である。したがって、 5D_4 準位の蛍光収率 L_{II} と L_D は

$$L_{II} = k_r / (k_r + k_q)$$

$$L_D = k_r / (k_r + k_{qd})$$

となる。ここで放射レート定数 k_r と蛍光のスペクトル分配が水溶液系と重原子溶媒系で変わらないとすれば、次のような関係式が成り立つ

$$L_D/L_H = k_r + k_q/(k_r + k_{qd}) = \tau_D/\tau_H$$

上式よりあきらかなことは、非重原子溶媒系と重原子溶媒系の準安定準位の蛍光収率の比は、蛍光寿命の比になるということである。したがって、溶媒が重原子分子から成る溶液の蛍光寿命を測定して、それが水溶液系に比べて増加しているならば、観測している準位での蛍光収率は高くなっており、非放射レート定数も低くなっているといえる。蛍光収率 L_H , L_D は理論的には k_q , k_{qd} が小さくなればなる程 1 に近づくが、このとき k_q は 0 に近づくのであるから

$$1/\tau_H = (1/\tau_0) + k_q, \quad 1/\tau_D = (1/\tau_0) + k_{qd}$$

において、それぞれの溶液での蛍光寿命 τ_H , τ_D は限りなく励起準位の放射寿命 τ_0 に近づくことになる。しかし、励起準位からの非放射遷移は希土イオンが溶けている母材分子の格子振動が存在し、さらにその他のエネルギー損失遷移がある限り存在し、どのように溶媒を変えても理論的限界によりレート定数 k_r は $1/\tau_H$, $1/\tau_D$ にはなり得ない。レーザ発振のために希土イオンの蛍光を利用するとき、特に液体レーザにおいては、放射寿命を一定に保って蛍光収率のみを高める方法が重要な問題となる。この問題の解決のために、溶媒を重原子化してクエンチングの効率を減少させることは、特にすぐれた方法のひとつといえる。これからも、分光特性がよく取り扱いの容易な溶媒の研究が進めばさらに一層の液体レーザの発展が期待される。

TbCl₃ の ⁵D₄ 準位でのクエンチングのない状態の放射寿命の理論値としては、Geisler と Hellwege⁸⁾ の 14.3 msec という値よりは、Dawson, Kropp と Windsor らの求めた値⁹⁾ 8.3 msec をとる。これは TbCl₃ の H₂O, D₂O での測定値が筆者らの測定値に近かったからである。装置の都合で、今回の実験では無水の Tb³⁺:POCl₃-SnCl₄ 試料の蛍光寿命は求めなかったもので、前回の蛍光寿命時間の 3.3 msec で考えてみる。この場合は、試料中に H₂O が含まれているので、無水の試料の蛍光強度、蛍光寿命と比較して、どちらの値も小さくなっているものと思われる。さ

表—5 Eu³⁺, Tb³⁺ イオンの放射と非放射減衰定数

化合物	溶媒	k_r (sec ⁻¹)	k_q (sec ⁻¹)	τ_0 (msec)
Eu(NO ₃) ₃	CH ₃ OH	550	2800	1.8
	CH ₃ OD	520	140	1.9
	H ₂ O	70	9300	14
	D ₂ O	70	460	14
EuA	CH ₃ OH	1100	5100	0.77
EuB	CH ₃ OH	1700	4200	0.59
EuTTA	C ₂ H ₅ OH	2300	430	0.44
	CH ₃ COCH ₃	1500	330	0.67
EuD	CH ₃ OH	1800	13000	0.56
TbCl ₃	H ₂ O	120	2500	8.3
	D ₂ O	120	200	8.3
TbA	C ₂ H ₅ OH	400	800	2.5

William R. Dawson, John L. Kropp and Maurice W. Windsor: J. Chem. Phys. Vol. 45, 2410 (1966) による

て、 τ_0 が 8.3 msec であれば $k_r = 120 \text{ sec}^{-1}$ となり、 k_q は 184 sec^{-1} となる。したがって溶媒を D_2O とした Dawson らの例⁹⁾ よりさらにレート定数が低くなっている。次に $^5\text{D}_4$ 準位の蛍光収率 L_D は $L_D = k_r / (k_r + k_{qd})$ より $L_D = 0.4$ となる。これも D_2O より大きな値となっており、他の溶媒と比べても大きな値となっている。以上のことから $\text{Tb}^{3+} : \text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液は蛍光収率が高く、非放射遷移によるレート定数も低く、すぐれた試料であるといえる。まったく同様のことが $\text{Eu}^{3+} : \text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液についてもいえるが、蛍光寿命が求まっていないので数値的に示すことはできない。しかし蛍光強度の増加より推測することが可能である。以上によって $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒のすぐれていることがよく分かる。

4. 結 論

一般に、レーザー発振のための条件は、準安定準位から基底準位への長い放射寿命、高い蛍光収率、狭いスペクトル幅を持っていることなどであるが、液体レーザーでは、発光イオンを溶かす溶媒によってそれらはいろいろ変わってくる。そのため現在にいたるまで希土類と有機ポリアミン、ポリカルボン酸、アミノ酸、 β -ジケトンなどとのキレート化合物あるいはその他の有機溶媒での分光特性が調べられ、レーザー発振が試みられてきた。その結果、有機液体レーザーでは、 Eu - β -ジケトンキレートレーザー¹⁰⁾ が発振に成功し、 Tb^{3+} イオンにおいても誘導放射が報告されている。その後、希土イオンを重原子の溶媒たとえば、 D_2O に溶かしたときの発光スペクトルおよび蛍光寿命の増加が認められ、それが Adam Heller らの $\text{Nd}^{3+} : \text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4$ レーザの成功となって表われた。

希土類のキレート化合物を有機溶媒に溶かしたときも、発光および蛍光寿命の増加が見られるのであるが、これは希土イオン自身による励起光の吸収と、有機部分での吸収によるエネルギーが、希土イオンの励起準位に非放射することにより発光準位の蛍光収率が高まるためである。しかし無機溶媒での蛍光増大のメカニズムは、主に励起準位の非放射遷移によるクエンチングの減少に原因がある。このことはすでに確かめられており、同じ考えに基づく今回の溶媒においても確認された。

Robinson¹¹⁾ によれば、重原子溶媒系で蛍光強度、寿命に影響を与える非放射遷移の割合は、遷移の初めと最後の状態の間の振動重なり積分 (vibrational overlap integrals) の積の大きさに依存しているということである。重原子効果は、ある電子間距離に対する振動重なり積分の積を小さくすることにより生ずる。これは溶媒の分子の、より重い原子振動による小さな振幅のためであると考えられる。 POCl_3 を溶媒とする希土イオンの分光特性を調べた結果次のことが分かった。

(1) $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒中に希土イオンを溶かすことによって得られる分光特性は、 H_2O 系のもとの基本的には変わらず、結晶場の違いによる希土イオンのクエンチングへの影響が生ずるだけである。そのため、レーザーの応用のみならず、蛍光の弱い希土類を分光学的に研究する上で、重原子溶媒を使用することは極めて有用であると思われる。

(2) $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 系での蛍光強度と蛍光寿命の著しい増加は、発光準位の非放射遷移の効率を減少させるために生じ、 D_2O を用いた TbCl_3 では $^5\text{D}_4$ 準位のレート定数 k_q が小さくなるのみであるが、 $\text{Tb}^{3+} : \text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶液では、 $^5\text{D}_3$ 準位の k_q も小さくなっていると想像される。

(3) Tb^{3+} , $\text{Eu}^{3+} : \text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 試料での H_2O の影響は予想以上に大きく、これにより H_2O が消光物質として有効であることを示している。

(4) 希土イオンの特徴である $4f$ 不完全殻の外側は、不活性ガス形の電子配置をしており、

$f-f$ 遷移が外部よりしゃへいされ、相互作用が少ないため溶液中にあっても自由イオンのふるまいとあまり変わらない。このことは $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒中でも同様であることが確かめられた。

$\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 溶媒を使用する液体レーザーは、 Nd^{3+} イオンですでに成功しているが、他の希土イオンについてはまだ報告がない。しかし、一連の実験により Tb^{3+} , Eu^{3+} イオンは $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ 無機溶媒中においてすぐれた分光特性を示すことが確かめられたので、レーザー発振の可能性はあると思われるが、最終的には発振実験を試みなければ分からない。今後このシリーズは実際の液体レーザー発振実験へと続いていく予定である。そのときは理論的に同じ考えに基づく多くの重原子溶媒と多数の希土イオンが対象となる。

5. 謝 辞

長期間の分光測定にさいし、各種光学測定機器を利用させていただいた理学部化学第二学科生物有機化学の八木教授に深謝すると同時に、研究室のみなさまに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Adam Heller: Appl. Phys. Letter, **9** (1966), p. 106.
- 2) A. Lempicki and A. Heller: Appl. Phys. Letter, **9** (1966), p. 108.
- 3) Norman Blumenthal et al.: J. Chem. Phys., **48** (1968), p. 5726.
- 4) C. Brecher, H. Samelson et al.: J. Chem. Phys., **42** (1965), p. 1081.
- 5) たとえば, M. R. Wright et al.: J. Chem. Phys., **33** (1960), p. 934.
- 6) William R. Dawson, John L. Kropp et al.: J. Chem. Phys., **45** (1966), p. 2410.
- 7) John L. Kropp and Maurice W. Windsor: J. Chem. Phys., **42** (1965), p. 1599.
- 8) H. F. Geisler and K. H. Hellwege: Z. Physik **136** (1953), p. 293.
- 9) William R. Dawson, John L. Kropp et al.: J. Chem. Phys., **45** (1966), p. 2410.
- 10) A. Lempicki and H. Samelson: Phys. Letters, **4** (1963), p. 133.
- 11) G. W. Robinson: J. Mol. Spectry, **6** (1961), p. 58.