

液体レーザー

付 Kerr・Faraday シャッター

大阪大学工学部 山中千代衛

緒言

Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) の研究はルビー中の Cr^{+++} イオンなどの刺戟発光を用いた固体系の方式が広く行われ、ついで Ne He 等の気体レーザーの開発がすすんで来た。今年になってはじめて液体系をレーザーに利用した研究結果が 2, 3 あらわれるようになった。

液体レーザーにおいては外部より、ポンピングの光を供給し、これを有機分子に投射して刺戟放出を行わせる。その方式を大別すると励起を有機分子に吸収させいわずに population inversion を発生させるものと誘導ラマン効果を用いるものとに分類出来る。前者を P I レーザー、後者を I R レーザーと呼ぶことにする。

従来のレーザーが無機物を用いるのと異なって液体レーザーはその機能が有機物質内で行われるから多数の波長が容易に実現される。

したがって通信の分野にも重要な多様性を与えることになり、1つのチャンネルから別のチャンネルにスイッチしたい時には単に液体の交換を行えばよいことになる。

またこの種の液体レーザーの関発研究は有機分子内の構造、エネルギー移動を解明することになり化学物理的基礎知識の増大に役立つところ極めて大である。

P I レーザー

ルビーレーザーにおいては 3 レベル系が用いられる。ポンピング光は Cr^{+++} イオンを 4F の状態にしここか

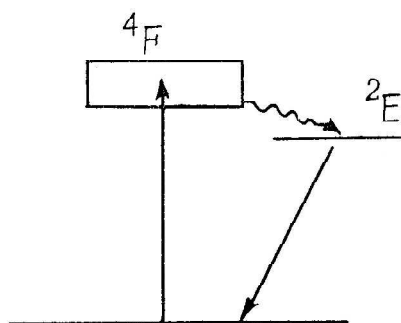


図 1

ら光放出のない過程で 2E 状態にうつり、ついで 2E より基底状態にうつる時に 6943\AA の赤い光を放出する。図 1 にその様子を示す。液体レーザーにおいてもほぼ同様の遷移により発光する。

(i) RCA の実験⁽¹⁾

これは RCA で開発中のものでポリメチルメタアクリレート (PMMA) 中に Eu tris [4, 4, 4-trifluoro-1-(2 thienyl)-1, 3 butanedione] を 10^{-4} モル固溶体にしたものを用いフイフメント状に形成し液体窒素温度に冷却して用いる。エネルギーレベルは図 2 のようになり

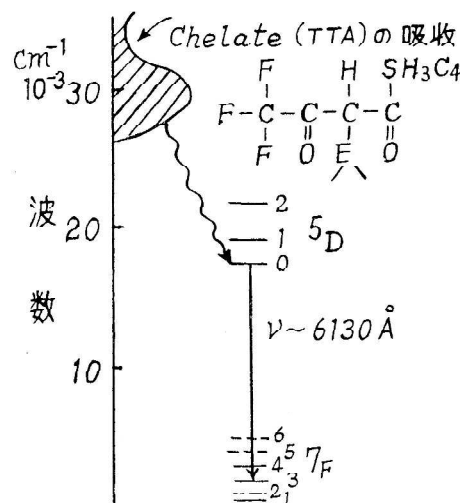
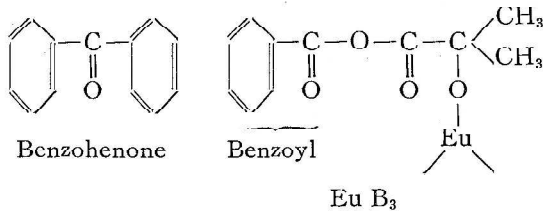


図 2 EuTTA in PMMA のレベル

4 レベル系である。ポンピング光は Chelate (TTA) の部分に吸収される。そのスペクトルは 3400\AA であるこのエネルギーが有効に Eu^{+3} イオンの 5D_0 レベルへうつり $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の遷移で 6130\AA の光を発する。ポンピング光を次第に強めて行くと螢光の発光寿命が減少し、ある値をこすと発振状態になりレーザー作用を示すようになる。

(ii) General Telephone Electronics Lab の実験⁽²⁾

Eu-dibenzoylmethide (EuD_2), benzophenone⁽³⁾, Eu-benzoylacetate (EuB_2) 等をアルコールなどにかして 6000\AA 台の発光を得ている。次に構造式を示す。



これらは主として Benzoyl 化有機金属塩で発振可能な最小 Eu イオン濃度は発振空洞の Q の評価から推論され $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度である。誘電体多層膜反射鏡で形成した空洞中に入れキセノンフラッシュでポンピングを行うと初め蛍光が観測されるがポンピングの強化につれ発振状態が出現しキセノン光のピークが生じるより前にレーザー光のピークがあらわれるようになる。入力光を増大させる程レーザー光の tail が减小し、刺戟発光による発振の模様を証明するようになる。図 3 はその模様を示

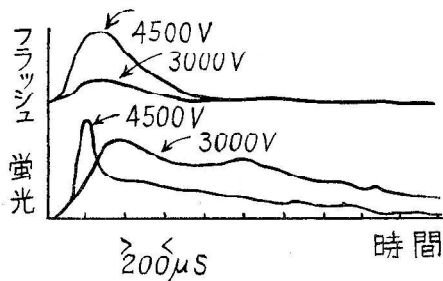


図 3

したものである。特にレーザー光の tail がより早期に减小するのは図 2 において 5D_0 より上に更に $h\nu$ だけエネルギーの高い励起レベルがありその寿命がかなり長いため、 5D_0 レベルの励起イオン数は吸収によるその励起レベルの (up) と刺戟発光による 7F_2 レベルへの (down) とで减小する結果と考えられる。

(iii) Semi-Elements の実験⁽⁴⁾

terbium の化合物を有機液体にとかし紫外線でポンピングを行ない、 5460\AA の緑の可干渉光を得ている。詳細は未発表である。

I R レーザー

Hughes⁽⁵⁾社においてルビーレーザーの giant pulse 発生の実験中たまたま発見されたものでその後も同社において研究がつづけられている。ルビーレーザーにニトロベンゼンの Kerr cell を用い空洞の Q を低下させた状態で光ポンピングを実施し、その後 Kerr cell シャッターを動作させて空洞の Q を高めると急激な発振がおこって大きな刺戟発光パルスが発生する、これを Q-spoiling 法と称するが、たまたまこの実験中にニトロベンゼン中よりルビー発光 6943\AA とは異なった Satellite 発光

7670\AA をみとめた。

Raman 効果⁽⁶⁾⁽⁷⁾とは周知のように分子の固有振動 ν_1 が入射光 ν と結合して $\nu \pm \nu_1$ のスペクトル線としてあらわれるものでこの Raman 散乱による光は強度が弱く、偏光度がつよいため蛍光とははっきり区別され、したがって P I レーザーのようにレベル間の遷移を用いるものではない。なお Raman 散乱の断面積が小であるためベンゼンで (10^{-30}cm^2 位) 入射光に極めて強い光源を用いる必要がある、このためルビーレーザーよりの giant pulse が用いられる。このようにルビーレーザーからの可干渉光により誘導されるラマン光はこれまた可干渉光であることが実験で実証されている。

すなわち光ビームの発散度が 1 milliradian 程度でルビーレーザーと同程度であり、第 2 にスペクトル線の巾が極めてせまくなり、第 3 に入射光にはっきりと一定の threshold が存在する。またルビー光と液体光との周波数の差は常に Raman shift の数表の通り出現する。

I R レーザーの構成は giant pulse ルビーレーザーを用いその feed back path 中にラマン物質を挿入するだけでよしい。この場合 Q-spoiler として用いられる Kerr cell のニトロベンゼンともう 1 つのラマン物質が併存する点に注意が必要である。

Hughes 社の実験では当初芳香族の ring 化合物のみに誘導ラマンが認められ表 1 のような結果が報告されていたが、最近筆者へ⁽⁸⁾ の私信によれば非芳香族でも観測されるようである。

表 1 emission shift
 C_6H_6 と C_6D_6 の shift の相違に注意

液 体	ルビー周波数 - 液体周波数 (cm^{-1})	最強ラマン シフト (cm^{-1})
Benzene	3064 ± 4	3064
	990 ± 2 $2 \times (992 \pm 2)$	991.6
Nitrobenzene	1334 ± 2	1345
	$2 \times (1346 \pm 2)$	1004
	$3 \times (1340 \pm 5)$	
Tolvene	1004 ± 4	785 1002
	2852 ± 1	801 2853
重水素 benzene C_6D_6	944.3 ± 1	944.7
	$2 \times (944 \pm 1)$	2292

結 言

液体レーザーはまだ研究が開始されたばかりで他の部門のように系統的研究の段階ではない。しかし米国、英国⁽⁹⁾において、2, 3 の研究センターが出来つつあり国内においては筆者らの研究室で取り上げつつある。この

レーザーは液体の循環により冷却を行うことが出来るという本質的利点をもち、有機物の選択により広い波長領域をカバーすることが可能である。この方法により多数の波長が役立つようになれば物質の分光研究にとって貴重な手段となることは確実である。

文 献

1) N.E. Wolff et al. : App. Phys. L **2** 152 (1963)

2) A. Lempicki et al. : ibid 159 (1963)
 3) D.J. Moranz et al. : J. Chem. Phys. **37**, 2041 (1962)
 4) New Scientist **16** 367 (1962)
 5) J. Woodbury et al. : Phys. Rev. L **9** 455 (1962)
 6) R.W. Hellwarth : Phys. Rev. **130** 1850 (1963)
 7) H.J. Bernstein : J. O. S. A. **45** 237 (1955)
 8) M. Geller : New woodbury-Raman Laser materials 1963 (to be published)

付 Kerr シャッターと Faraday シャッター

1. カーセルシャッター

光学的異方性を有する物質中では、光の速度は方向により異なり、その結果複屈折を示す。通常の状態では光学的に等方性であって電界を加えると異方性があらわれ、屈折率に方向性を生じ、複屈折の現象を強く示す。液体、気体が多く知られているがこの現象をカー効果という⁽²⁾⁽³⁾。これは電界により構成分子のダイポールが配向するため異方性が出るのである。カー効果は普通 10^{-9} 秒程度であるから高速シャッターとして充分に利用できる。レーザーの共振系のQスポイラーとしても適している。表1に大きなカー効果をもつ物質の一覧表を示す。

表 1

物 質	カ一定数	固有抵抗 (Ωcm)	誘電率
二硫化炭素 CS ₂	3.6×10^{-7}	10^{16}	2.5
クロロホルム CHCl ₃	-3.2×10^{-7}	10^8	5.0
アセトン C ₃ H ₆ O	16×10^{-7}	10^7	20.0
ニトロベンゼン C ₆ H ₅ NO ₂	400×10^{-7}	10^{10}	36.0

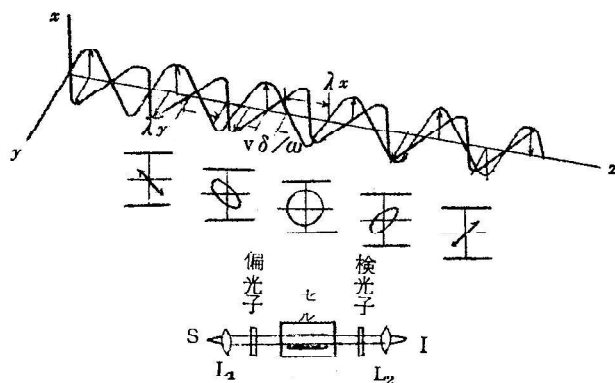


図 1 光ベクトルの変化

図1に示すようにセルの電界に対し角度 ϕ だけかたよった平面偏光が入射したとする。その電気ベクトルを電界に平行な成分と垂直な成分とに分解する。両成分は液体中を異なった速度 v_x, v_y で伝搬するから図1(a)のように波長が異なってくる。すなわち平面偏光は次第にだ円偏光になってくる。初めの角度 $\phi = 45^\circ$ の場合、両成分間の位相差 δ が $\pi/2$ の奇数倍になると平面偏光は円偏光になり、 δ が π の奇数倍になると入射光と直角をなす平面偏光になる。 δ が π の偶数倍のときには透過光と入射光とは同一の偏光状態にある。カー定数の定義としては

$$\frac{n_x - n_y}{\lambda} = KE^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここに n_x, n_y はそれぞれ電界に平行、垂直方向の屈折率、 λ は真空中の光の波長(cm)、Eは印加電界(esu)位相差 δ は $\delta = 2\pi LKE^2$ とかける。ここにLは電界下の光の行路(cm)である。

図1(b)のように偏光子、セル、検光子の構成でカーセルシャッターを作り、その透過率を求める。

(1)式より

$$\phi T_\alpha = 50 [\cos^2(\phi - \alpha) - 2\sin 2\alpha \sin 2\alpha \sin^2 \delta / 2] \dots (2)$$

となる。ここに α は検光子と電界とのなす角度である。最適条件として $\phi = 45^\circ, \alpha = -45^\circ$ にすると

$$\frac{\pi}{4} T_{-\pi/4} = 50 \sin^2(\pi LKE^2) \dots \dots \dots (3)$$

がえられる。カーセルの全開放電圧を V_0 とすると、任意の電圧Vに対しての透視率は

$$\frac{\pi}{4} T_{-\pi/4} = 50 \left[\sin^2 \pi / 2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (4)$$

となる。図2にその様子を示す。

偏光板には方解石ニコルおよびポラロイドH等が使用される。

前者は透過性よく光学的には理想的であるが、かなり軸長になり高価である。後者は安価であるが青く着色し

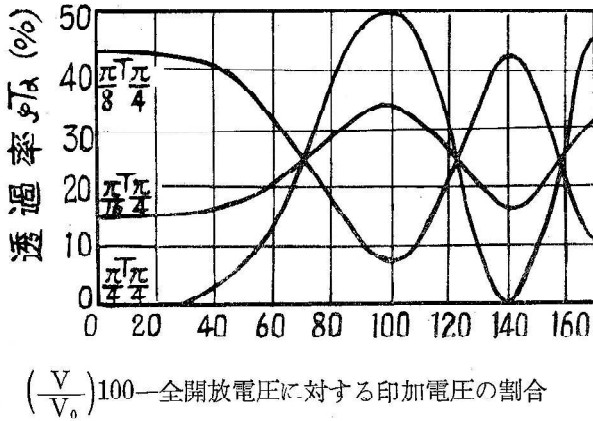


図2 カーセルの電気光学的特性

いて透過性に劣る。しかしフィルム状をなすから着装に便利である。ポラロイドフィルム⁽⁴⁾はポリビニルアルコールもしくはその誘導体を基体にし、高分子のミセルを定方向に配列させその間に多コード偏光素子を吸着したものである。セル媒体としてはカー定数のもっとも大きいニトロベンゼン⁽⁵⁾⁽⁶⁾が広く使われている。ニトロベンゼンの蒸気は毒性が強く、また皮膚より吸収されて血液を破壊するから、取扱いに充分注意を要する。また化学的にやや不安定であり、図3に示すように紫外部より短

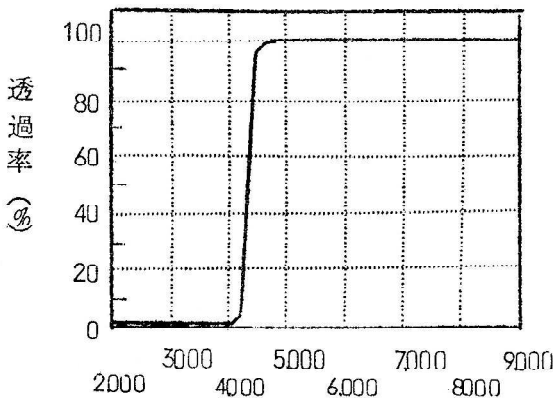


図3 ニトロベンゼン1cm厚さの透過スペクトル

い波長に対し不透明である等の欠点を有する。ピエゾ結晶において認められる電界依存の光学的屈折異常現象を一般的に Pockel 効果という。カー効果は等方性物質中の Pockel 効果といえることができる。固体結晶のセルを用いると液体セルの場合悩まされる不純物の影響、劣化現象等を除外できるので最近大いに注目されている。対称性の低い結晶において光学的誘導率 ($=n^2$, n : 屈折率) は方向により異なり、一般に光学的だ円体で表現される。電圧印加によってこれに変化が生じる場合、誘電テンソルの逆数の変化は

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \left(\frac{1}{n^2}\right)_i - \left(\frac{1}{n_0^2}\right)_i = \sum_{j=1}^3 \gamma_{ij} E_j$$

とかける。ここに $i=1, 2, \dots, 6$, $j=1, 2, 3$ 添字 0 は境界のない場合を表わす。 γ_{ij} は 3 階の電気光学テンソルである。実測された Pockel 定数 γ_{ij} を示すと表 2 のごとくである。

表2 Pockel 定数 ($[10^{-8} \times (\text{静電ポルト/cm})^{-1}]$)

結 晶	対称性	Pockel 定数	複屈折による光路差が半波長になる電圧 (kV) ($\lambda=5.461\text{\AA}$)
水 晶	D_3	$\gamma_{41}=1.4, \gamma_{11}=0.59$	
ロッセル塩	D_2	$\gamma_{41}=-6.0, \gamma_{52}=-5.1, \gamma_{63}=0.95$	
電気石	C_{3v}	$\gamma_{22}=0.9$	
塩 素 酸 ナトリウム	T	$\gamma_{41}=1.19$	200
硫化亜鉛	T_d	$\gamma_{41}=5.0$	12.4
亜塩化銅	T_d	$\gamma_{41}=18.4$	6.2
ADP	V_d	$\gamma_{63}=-25, \gamma_{41}=62$	9.6
KDP	V_d	$\gamma_{63}=-3.2, \gamma_{41}=26$	7.5

ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) は Z 軸が顕著な Pockel 効果を示し、高速シャッタとして実用化されている。この場合 Z 軸に対し角度 ϕ をもつ入射光については $\delta=2\pi d/\lambda \{ (n_0^2-n^2)/2n_0n \} \sin^2\phi$ で示される位相差が生じるので漏れ光が存在する。このためカメラの口径角を大きくできない欠点がある。電圧を印加すると $\Delta=2\pi/\lambda \cdot n_0^3 \gamma_{63} V$ なる位相差を生じ、入射光強度 I_0 と透過光強度 I との間には $I/I_0 = \sin^2 \Delta / 2$ なる関係がある。この場合、電界方向は光軸と同じ Z 軸にとられるためいろいろと設計上難点がある。

Zns や CuCl では元来構造が立方格子を組むから電界と光軸の方向は互に垂直に選ぶことができるが、後者は最近人工的に合成されるようになった。

変形カーセルとしては transmission line⁽⁷⁾ 形のものがある。

(2) ファラデー効果シャッタ 平面偏光が磁界内におかれた等方性物質を通過するとき偏光面に回転を生じる。これをファラデー効果という。回転角を θ とすれば $\theta = \gamma H l$

となる。

ここに l は物質内の光の通過距離、 H は磁界の強さ、 γ は Voldet 定数と称し、電流方向に偏光面が回転するものを正にとる。表 3 に二、三の物質の Voldet 定数を与えてある。この方法によればカメラとして視野を充分広くとることが可能である。短所としては大電流による強磁界が必要であり、電流振動が起きると多重露出を与える心配がある。動作時間はマイクロ秒に長に適している。

表 3 Verdet 定数

物質	波長 λ	温度 (°C)	V
空気	578	0	6.27×10^{-6}
H ₂ S	〃	〃	41.5×10^{-6}
nC ₄ H ₁₀	〃	〃	44.0×10^{-6}
H ₂ O	589	20	1.399×10^{-2}
燐	〃	33	13.3×10^{-2}
ベンゼン	539~578	15.0	3.00×10^{-2}
石英ガラス	546.1	定温	1.654×10^{-2}
NaCl	〃	〃	4.10×10^{-2}
CuCl	〃	〃	$20+3 \times 10^{-2}$
Zns	〃	〃	28.7×10^{-2}

ファラデーシャッターは高速度写真のみならずこの偏光面回転を利用してμ波技術と同様単流素子として用いられレーザー光増巾に使われる。

(3) カーセルの問題点

ニトロベンゼンの精製はセルの破壊電圧を上昇させるため、不純物によるカー定数の低下を防ぐため、電界分布の distortion⁽⁷⁾を防止するためぜひ必要である。この変歪の測定より逆に液中のイオン移動度が推算される。

市販の試薬特級クラスで 10⁹ Ω-cm 程度である。イオン移動度を 10⁻³~10⁻⁴ cm²/sec·Volt とすると不純物濃度は 10¹³~10¹⁴ である。カーセルに用いるニトロベンゼンは比抵抗 10¹¹, 出来れば 10¹² Ω-cm 程度が望ましい。

(1) アルミウム, カルシウム の弱塩基で酸の痕跡 (0.003%) (NiIO₃, H₂SO₄) をのぞく。

(2) イオン交換樹脂

(3) CaCl₂ で水分除去

(4) 真空分別蒸溜

(5) 分別結晶 5°C 凝固点

(6) 電解洗滌により破壊電圧, 抵抗はそれぞれ次のように上昇する。

$$45\text{kV/cm} \rightarrow 50\text{kV/cm}$$

$$10^9 \Omega\text{cm} \rightarrow 10^{12} \Omega\text{cm}$$

電極面のメッキには反射の問題を考慮する。

(4) ファラデーセルの問題点

電流パルスを用いるため時間的制御⁽⁸⁾が μs 程度になる。

設計例 ガラス ミノルタ SF-11 (重フリント)

$$d=25\text{mm}$$

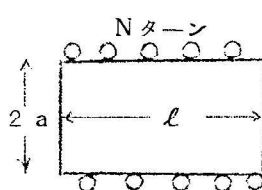
$$\text{屈折率 } 1.788 \sim 9$$

$$l=37\text{mm}$$

$$\text{比重 } 4.72$$

$$\text{分散 } 25.6$$

$$\text{Verdet Const } 0.1180$$



$$H = \theta/\gamma l \quad \theta = 90^\circ, \gamma = 0.1180 \quad l = 3.2\text{cm}$$

$$\therefore H = 14300 \text{ Gauss}$$

$$= \frac{NI}{\sqrt{l^2 + 4a^2}} \text{ [MKS]}$$

$$2a = 3.2 \times 10^{-2}, l = 3.2 \times 10^{-2}, N = 5$$

I = 10300 Amp を要する。

$$\text{インダクタンス } L = 0.987 \times K \times \mu^* \times \frac{4a^2 N^2}{l} \times 10^{-2} \mu\text{H}$$

$$= 0.545 \mu\text{H}$$

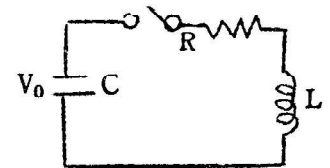
Stray を含め L ~ 1 μH とすると C = 1 μF

damping Resist 0.5Ω とする

$$I = \frac{V_0}{\omega l} e^{-\alpha t} \sin \omega t$$

$$\omega = \left[\frac{1}{LC} \left(1 - \frac{CR^2}{4L} \right) \right]^{1/2}$$

$$\alpha = \frac{R}{2L}$$



$$I_{max} = V_0 \sqrt{\frac{C}{L}} \exp\left[\frac{-\gamma \sin^{-1}(1-\gamma^2)^{1/2}}{(1-\gamma^2)^{1/2}} \right] = V_0 \sqrt{\frac{C}{L}} f(\gamma)$$

I_{max} に対する時間

$$t_m = \sqrt{LC} (1-\gamma^2)^{-1/2} \sin^{-1}(1-\gamma^2)^{1/2}$$

$$\text{Where } \gamma = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{C}{L}}$$

$$\therefore \alpha = 2.1 \times 10^5$$

$$\omega = 8.9 \times 10^5$$

$$\gamma = 0.274$$

$$V_0 = 13.6\text{kV}$$

$$t_m = 1.47 \times 10^{-6} \text{ sec}$$

文 献

- 1) 山中, 山村, 電学誌 **78**, 1130 (昭33)
- 2) たとえば A. M. Zarem, E. E. **68**, 282 (1949)
- 3) 光学 物理実験学 6 河出
- 4) 依田, 照学誌 **42**, 7 (昭33)
- 5) P. Fayolle, P. Naslin, High Speed Photo **5**, 101 (1954)
- 6) J. W. Beams, H. S. Morton, J. A. Phys **22**, 523 (1951)
- 7) P. Chong, C. Yamanaka, T. Suita, J. Phys. Soc. Japan. **13**, 760 (1958)
- 8) N. J. Felici, ETZ **83**, 487 (1962)
- 9) 山中, 山村, 電学誌 **81** 430 (昭36)
- 10) 西垣, 山中, 山村, 核融合研究 **8** 235 (昭37)
- 11) 山中, 中井, 山村, 電気学会関西大会原稿 2-13 (昭36)