
 修士論文 (1979年度)

CWモード同期レーザーによるピコ秒分光の研究

大阪大学・理・物理 太田博信

目 次

第Ⅰ章 序 論	382
§ 1.1 レーザー分光学とピコ秒分光	382
§ 1.2 本研究の目的	382
第Ⅱ章 CWモード同期レーザーの開発	383
§ 2.1 レーザーの原理と各種レーザー	383
§ 2.2 多モード発振とモード同期	384
§ 2.3 アルゴンレーザーのモード同期	389
§ 2.4 CW色素レーザーの製作	392
§ 2.5 CWモード同期色素レーザーの開発	397
§ 2.6 パルス幅の測定	398
第Ⅲ章 ピコ秒分光測定システムの開発	401
§ 3.1 単一光子計数法	401
§ 3.2 システムの概要	402
§ 3.3 システムの時間応答	405
第Ⅳ章 二次放出光の時間特性の測定とその応用	413
§ 4.1 光散乱とルミネッセンスの時間特性	413
§ 4.2 ZnTeの二次放出光の過渡的振舞	414
§ 4.3 蛍光とラマン散乱の分離	421
第Ⅴ章 結論と今後の課題	425
§ 5.1 結 論	425
§ 5.2 今後の課題	426
参 考 文 献	427
謝 辞	428

第 I 章 序 論

§ 1.1 レーザー分光とピコ秒分光

レーザーの出力光は単色性や指向性に優れ、従来の方法では得ることのできなかった全く新しい光であり、その応用範囲は極めて広い。光と物質との相互作用を研究する分光学の分野においてもレーザーは光源として幅広く応用され、ラマン散乱スペクトルの測定などに欠くべからざるものとなっている。そればかりでなく、レーザーは超高分解能の分光や各種の非線形分光など全く新しい分光学の出現をもたらした。ピコ秒分光学もレーザーの発明により新しく開拓された分野である。これはモード同期レーザーによって得られるピコ秒 (10^{-12} 秒) あるいはそれ以下の非常に時間幅が狭いパルス光を使って物質の光に対する超高速の時間応答を研究するものである。すでに溶液中の分子の回転や、振動の緩和時間の測定をはじめ、半導体中の電子や正孔の示す各種の緩和過程の時間特性とか、目が光を感じる際の化学過程の過渡的な振舞いなど種々の超高速の現象を対象に研究が進められている。このような超高速現象の研究を行なうには、モード同期 YAG:Nd レーザーのような繰り返しが遅く出力の大きなレーザーとストリークカメラあるいは光カーシャッターなどを組み合わせたシステムが通常用いられるが、この方法では測定に時間がかかり精度も十分高くないいうえに、励起に弱い光を使わなければならないような測定には用いることができないという難点がある。例えば生体を対象とする測定では、試料の損傷の問題があり、また半導体などを対象とする場合も強い光を励起に用いると、高密度に作られた励起子や自由担体の間の相互作用のために全く性質が変わってしまう。このような場合には励起光強度を十分に弱くして測定を行なわなければならないが、その際には必然的に光検出系もより高感度なものが要求されることになる。一般に速い減衰時定数をもった蛍光は強度が弱いのが常であり、超高速現象の研究では微弱光を対象としなければならない場合が少なくない。したがって高感度でしかも精度の高い分光システムを開発することがピコ秒分光のひとつの大きな課題であると考えられる。

§ 1.2 本研究の目的

前節で述べたように優れた高感度のピコ秒分光システムを開発することは微弱光を対象とした超高速現象の研究を行なう上で極めて重要であり、その応用範囲は非常に広いものになると考えられる。そこでわれわれは、安定な高速繰り返しピコ秒パルスレーザーを開発すると共にこれを極めて高感度な単一光子計数法と組み合わせることにより、高感度、高精度、高分解能

および高効率の分光システムを開発することを目的とした。さらに従来の方法では測定を行なうことができなかった研究の例として半導体の二次放出光の過渡的振舞いの問題を取り上げわれわれのシステムを用いて超高速の時間特性を測定することを試みた。また、ラマン分光の際に障害となる蛍光を除去する問題にもこのシステムを適用し、その有用性を確かめた。

第Ⅱ章 CWモード同期レーザーの開発

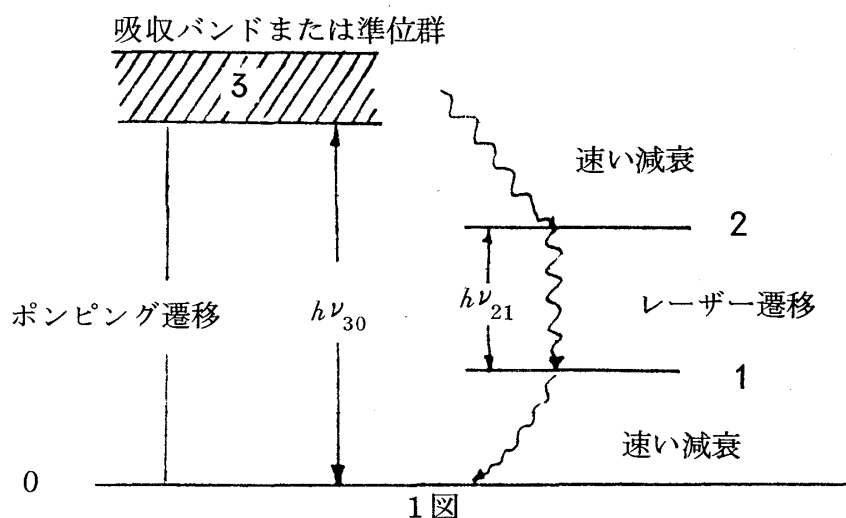
微弱光を対象としたピコ秒分光の研究では測定を多数回繰り返してデーターを蓄積することにより S/N 比を上げることが重要であり、そのためには時間幅が狭くしかも出力が安定しているばかりでなく、繰り返し速度が速いパルス光源の開発が望まれる。CWモード同期レーザーは繰り返しが速く、時間幅の非常に短い、しかも指向性や単色性に優れたパルス光を発生させることができ、このような光源として最適なものと思われる。特に次章で述べるように、これを単一光子計数法と組み合わせれば極めて高感度なピコ秒分光システムができるばかりでなく、10 ps 程度の時間分解能が得られると考えられ、その場合測定に要する試料の大きさも非常に小さくてよい。さらに、光パルスの繰り返しが速いため短時間で測定を完了することができ測定装置や解析も非常に簡単化できる。このような理由からわれわれは、ピコ秒分光用光源としてCWモード同期 Ar^+ レーザーならびに色素レーザーの開発を行なった。

§ 2.1 レーザーの原理と各種レーザー

レーザーは誘導放出を利用した光の増幅器ならびに発振器であるが、これを実現するためにはまず分布反転状態（負温度状態）を作る必要がある。

右図は理想的な4準位レーザーの模型図を示す。

基底状態にある、原子、分子、イオンなどは、放電や光照射によって励起状態3へ励起され、さらに極めて短時間($10^{-7} \sim 10^{-12}$ s)に

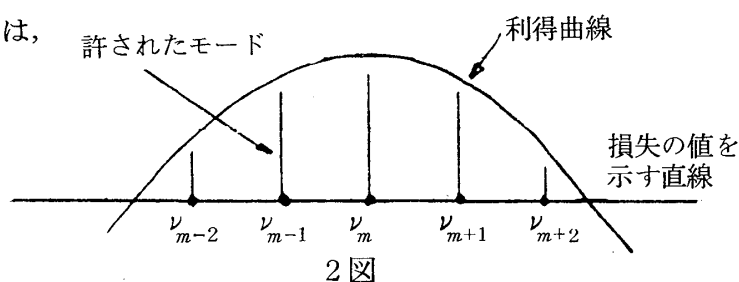


起こる非放射遷移などで励起状態 2 へ移る。励起が強かつ適当な条件が満足されれば、このような過程により状態 2 にある粒子数を状態 1 にある粒子数より大きくすることができる。このような分布反転状態にある系に振動数 ν_{21} なる光が入射すると $1 \rightarrow 2$ の吸収よりも $2 \rightarrow 1$ の誘導放出が確率的に上回る。誘導放出は入射光と同じ周波数同じ位相で起こるのでこの場合には入射光はコヒーレントに増幅されることになる。これがレーザー増幅器の原理である。さらにこれに共振器をつけ増幅利得が共振器損失を上回るようにしてやれば、光の発振器ができる。例えばレーザー媒質の両側に高反射率の鏡を平行に向い合わせておき、光をフィードバックさせると鏡面の法線方向にそって進む光はレーザー媒質中を何度も往復し繰り返して誘導放出を受けるので最初に自然放出によって発生した弱い光のうちで鏡の法線方向に進む光だけが選択的に増幅されることになる。したがって共振器の損失よりも増幅利得が大きければこの光の振幅は増加し続けてやがてレーザー媒質の利得が飽和して共振器損失と等しくなった発振状態に達する。レーザーは増幅器としてよりもむしろこのような発振器として使われるのが普通である。レーザーの発振光は、単色性、指向性に優れているため極めて応用範囲が広く、用途に応じて様々なレーザーが開発使用されている。中でも Ar^+ レーザーは青から緑の波長領域の数本の線で時間的に連続 (CW) で安定な発振をし、出力も数十 mW ~ 数 W と大きいためラマン散乱を初め各種の分光実験の光源として極めて有用である。また色素レーザーは、レーザー媒質として有機色素 (ある可視波長のかなり広い範囲に強い吸収を持っている化合物) を用いるが、これは可視の波長領域にかなり幅の広いしかも高い効率の発光を示す。このために、色素レーザーはかなり広いスペクトル領域にわたって連続的に発振周波数の同調を行なうことができ、さらに色素の種類を変えることによって可視全域にわたった任意の波長で発振可能である。この特性のゆえに色素レーザーは分光光学への応用のうえで最も重要なレーザーと云える。また色素レーザーでは発振スペクトルの幅が広いいためモード同期の方法により極めて時間幅の狭い光パルスが発生させることができ、超高速過渡現象の研究に非常に適している。

§ 2.2 多モード発振とモード同期²⁾

媒質の両側に平行に鏡を置いた Fabry-Perot 共振器では、光は共振器内で定在波を作っており共振器長を ℓ とすると、共振周波数は、

$$\nu_m = \frac{mc}{2\ell} \quad (m = 1, 2, 3) \quad (2-1)$$



となる。2 図はレーザーの利得曲線

と共振周波数との関係を示したものである。可視部付近で普通利得曲線の幅は広く ℓ が十分小さい場合を除き、多くの共振周波数が利得曲線の幅の中に含まれる。そしてレーザー線のスペクトル線が、ドップラー幅などの不均一広がりによる場合は利得が損失を上回るすべての共振周波数で発振が可能であるから、可視部付近では一般に多くの縦モードで発振することになる。このような多モード発振が起っている状態での共振器内での全光電界は n を整数として

$$e(t, z) = \frac{1}{2} \sum_n E_n \exp [i \{ (\omega_0 + n\omega) t - k_n z + \phi_n \}] + \frac{1}{2} \sum_n E_n \exp [i \{ (\omega_0 + n\omega) t + k_n z + \phi_n \}] \quad (2-2)$$

と書ける。ただし、和はすべての発振モードにわたってとることとし、 ω_0 は任意に選ばれた基準のモードの角周波数である。また ω はモード間隔で

$$\omega = \omega_m - \omega_{m-1} = \frac{\pi c}{\ell} \quad (2-3)$$

で表わされる。 ϕ_n は n 番目のモードの位相である。このように、レーザーが多数のモードで発振している場合、普通モード間の位相は互に無関係であり、このためにモード間で乱雑な干渉が生じる。したがって、レーザーの出力は時間と共に乱雑に変動することになり、レーザーの有用性を大幅にそこなっている。この問題を解決するために、ふたつのやり方が考えられている。ひとつは、単一モードのみで発振するように、エタロンを共振器内に挿入する方法で、もうひとつはモードの位相 ϕ_n の相互関係が一定になるようにするモード同期の方法である。後者の方法では、レーザーの出力は高速で繰り返す時間幅の狭いパルス列となる。

次に、このモード同期について述べる。簡単のため (2-2) 式で ϕ_n および E_n がモードによらず一定である場合を考え、 $z=0$ とすると、発振が N 個 (奇数とする) のモードについて起っていると仮定して、(2-2) 式は

$$e(t) = E \sum_{n=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp [i \{ (\omega_0 + n\omega) t + \phi \}] = E \exp \{ i(\omega_0 t + \phi) \} \frac{\sin N\omega t/2}{\sin \omega t/2} \quad (2-4)$$

となる。ただし、 E_n および ϕ_n はモードによらず一定であるのでそれぞれ $E_n = E$ 、 $\phi_n = \phi$ とした。

ところで、レーザーの平均パワーは $e(t) e^*(t)$ に比例するから

$$P(t) \propto \frac{\sin^2(N\omega t/2)}{\sin^2(\omega t/2)} \quad (2-5)$$

を得る。

$P(t)$ の数学的な性質から次のようなことがいえる。

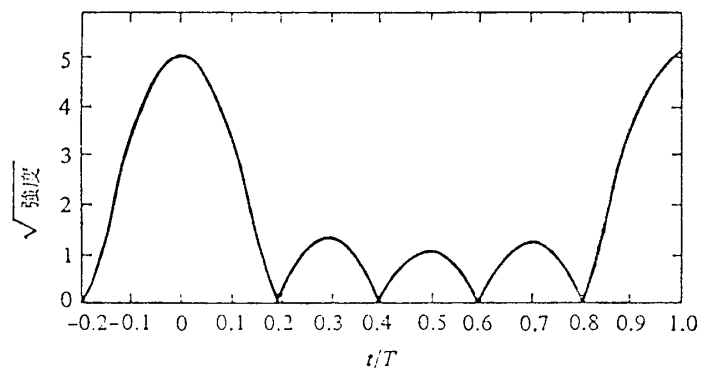
1. 出力は周期 $T = 2\pi/\omega = 2\ell/c$ のパルス列の形で放出される。
2. ピークの出力は平均パワーの N 倍に等しい。ただし N はモード同期のかかっているモード数を表わす。
3. 各パルスのピークから 0 に至るまでの時間によって定義されるパルス幅は $\tau = \frac{N}{T}$ で与えられる。発振しているモードの数は $N = \frac{\Delta\omega}{\omega}$ と書ける。 $\Delta\omega$ は利得の線幅である。これらのことより

$$\tau = T/N \approx (2\pi/\omega) \cdot (\omega/\Delta\omega) = 1/\Delta\nu$$

となる。すなわちモード同期パルスの幅は周波数単位で表わした利得の線幅の逆数にほぼ等しい。

一例として 5 つのモード ($N=5$) が発振しているとき、式 (2-4) で与えられる $\sqrt{P(t)}$ の理論曲線を下図に示す。

今までは、 $z=0$ としてモード同期を時間の関数としてだけ考えてきたが、空間的にはパルスの周期が $\frac{2\ell}{c}$ であることからわかるように、モード同期によりレーザー発振のエネルギーが空間的に束ねられ、これが鏡の間を速さ c で往復することになる。



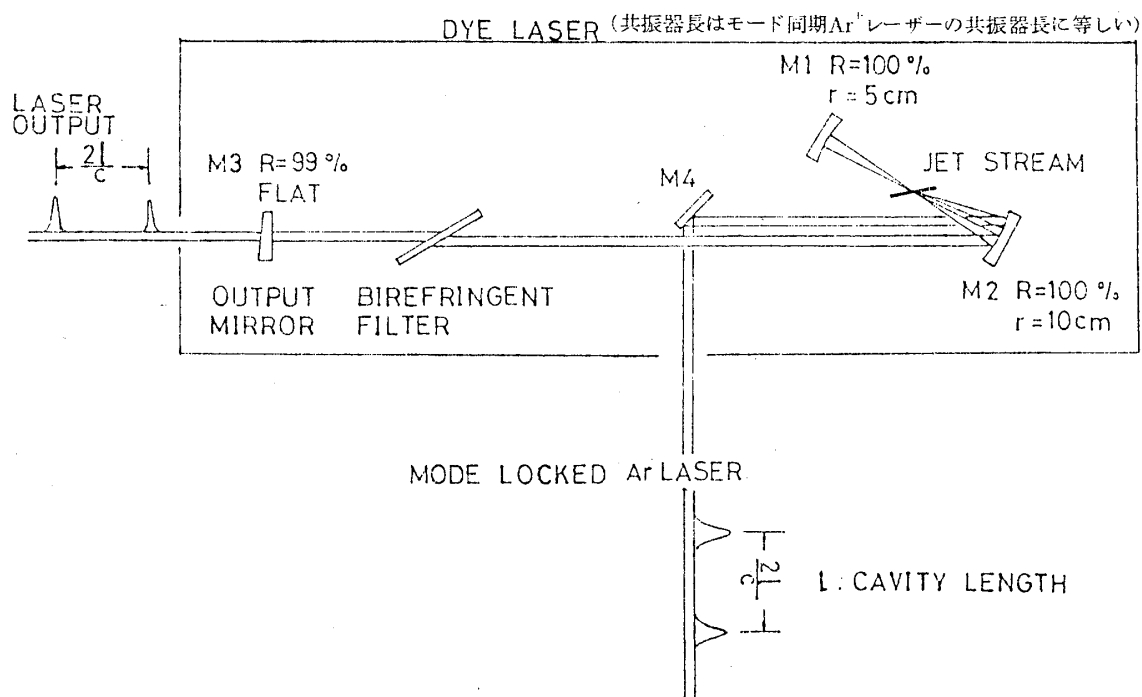
3 図

このようなモード同期は、実際には

レーザーの損失または利得を角周波数 $\omega = \frac{\pi c}{\ell}$ で変調することにより達成することができる。これについて定性的に説明する。損失変調のひとつの方法としてレーザー共振器内に薄いシャッターを挿入したと考える。シャッターは一周期の大部分は閉じ毎周期 $T = 2\pi/\omega$ ごとに τ_{open} の間だけ開くものとする。この場合には、単一モード発振は損失が大きすぎて発振しない。また同様に位相のそろわない多モード発振も抑圧されてしまう。しかしながら、ひとつだけ例外が存在する。すなわち、式 (2-4) のように位相関係が決められたとすると、共振器内の光エネルギーの空間分布は、幅の狭い進行波パルスの形をとる。このパルスがちょうどシャッターの

開く時間にシャッター位置を通過し、さらにシャッターの開く時間 τ_{open} に比べて、パルスの間幅 τ が短いとするとこのモード同期パルスはシャッターによる減衰を被むらないことになる。もし位相関係が乱れ始めると、生ずるモード同期パルスの裾が広がることになるが、この部分は周期的に開閉するシャッターにより切りとられてしまう。このことが位相関係を継続的にもとにもどす作用を持っていると考えることができる。

モード同期を行なう方法には、強制モード同期と受動モード同期の二種類がある。さらに前者には、超音波による音響光学効果などを用いて、レーザーの損失を変調する方法と増幅利得を変調する synchronous pumping 法とがあり、一方、後者は普通可飽和吸収体を用いて行なわれる。synchronous pumping 法とは周期 T に合わせて励起を行なう方法で、これにはさらに2つのやり方がある。ひとつはモード同期レーザーをこのレーザーと共振器長が等しい別のレーザーの励起光源として用いる方法である。このようにすると、モード同期レーザーのパルス光がレーザー媒質を励起する周期と、それによって放出される光が共振器内を往復する周期とが一致し、しかも、非常に短いパルス光で励起するためレーザー媒質の利得は極く短時間だけ大きくなる。したがって共振器内の光のうちレーザー媒質が励起された時にそこにやって来た光のみが繰り返し増幅されやがて発振する。(4図)



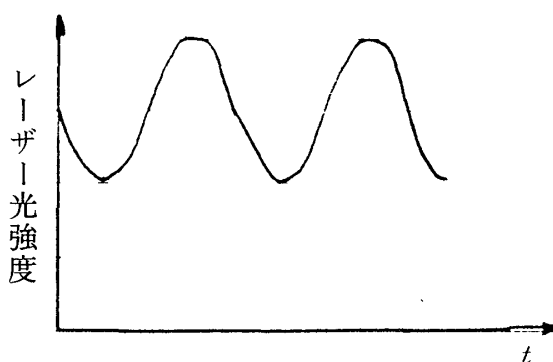
4 図

以上のことを先ほど述べたモード同期の定性的な説明と対応させると、パルス光によってレーザー媒質に反転分布が生じた時がシャッターが開いている状態に対応し、レーザー媒質が励

起されていない時がシャッターが閉じている状態に対応する。

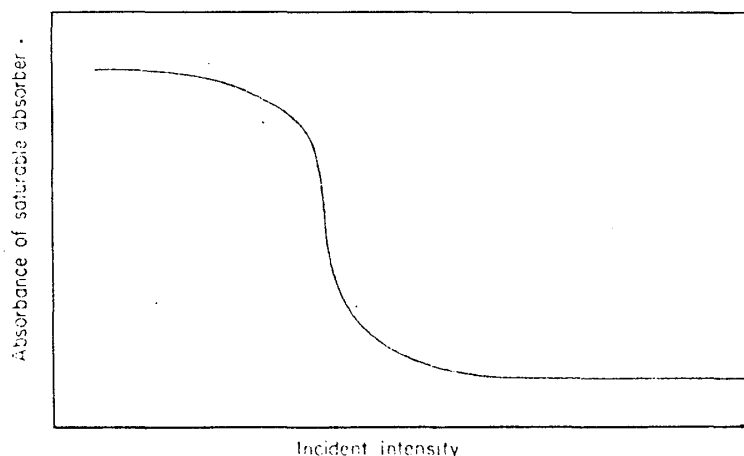
もうひとつの方法は、レーザーの強度を図のように周波数 f で変調し、これを用いて共振器長を $\ell = \frac{c}{2f}$ となるように調整した別のレーザーを励起する方法である。

これにより、変調の周期 T と共振器内を光が、往復する周期とを一致させることができ、励起強度を十分弱くすると、変調の一周期の大部分の時間は発振のしきい値以下であり、励起強度が最も大きくなる極く短時間の間だけが発振可能となる。この時にレーザー媒質の所にやって来た共振器内の光だけが繰り返し増幅されやがて発振を起す。



5 図

次に可飽和吸収体を用いる方法について説明する。可飽和吸収体は、6 図に示すような吸収特性をもっており、共振器内の様々な大きさをもったパルス状のノイズ光がこの吸収体を通過すると強度の強いパルス光は損失が少なく、弱いものは損失が大きい。



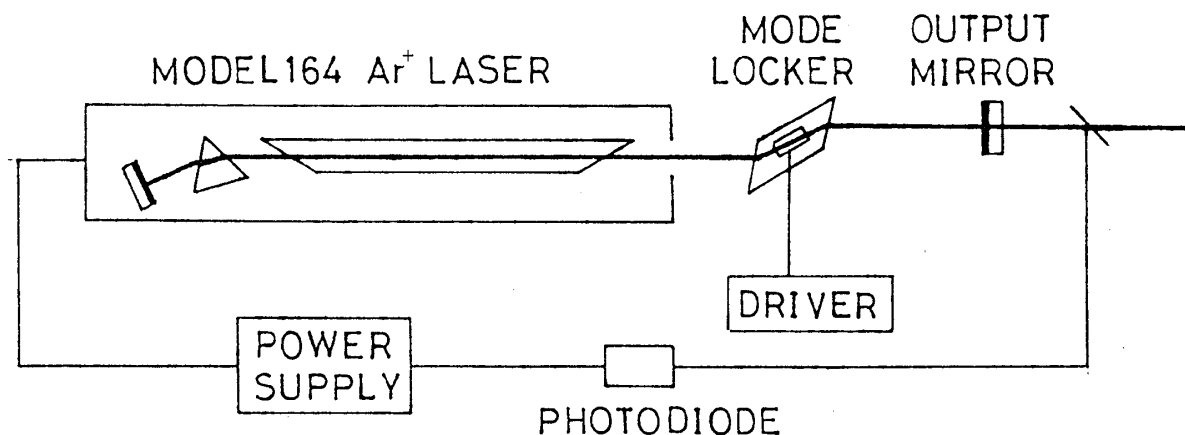
6 図

利得がこの損失を上回るパルスは成長を始めるが、可飽和吸収体の非線形性のためにこれらのパルスのうちただひとつのパルスだけが残し他は消滅してしまう。さらにこのパルスは共振器内を何度も往復するうちに可飽和吸収体によって立ち上がり部分を、レーザー媒質の利得の飽和によって立ち下がり部分を切りとられやがて一定の幅を持ったパルスとなる。

われわれは、超音波変調器を用いて Ar^+ レーザーにモード同期をかけ、さらにこのモード同期 Ar^+ レーザーを励起光源として synchronous pumping 法により色素レーザーにモード同期をかけた。また色素レーザーに関しては CWA^+ レーザーの出力を変調し、これで励起する方法や、可飽和吸収体として DODCI を用いる受動モード同期の方法も試みた。

§ 2.3 Ar⁺レーザーのモード同期

図はモード同期Ar⁺レーザーの構成図である。Ar⁺レーザーとしては、Spectra-Physics社の



7図

Model 164 Ar⁺レーザーを使用した。このレーザーの共振器長は105 cmである。この共振器長のままでモード同期をかけた場合には得られるパルスの繰り返し周期は約7 nsとなり周期が短か過ぎて測定に不便である。そこで共振器の一方の鏡をはずして外部に置き、共振器長を約180 cmとしてパルスの繰り返し周期を約12 nsとなるようにした。モード同期はこの共振器内に超音波光変調器を挿入して約81 MHzの変調を加えることにより行なった。

8図はわれわれが設計した超音波変調器の構成図である。LiNbO₃は電極間に加えられた変調信号を超音波に変換する素子である。LiNbO₃の共振周波数 f はその厚さ d で決まり、

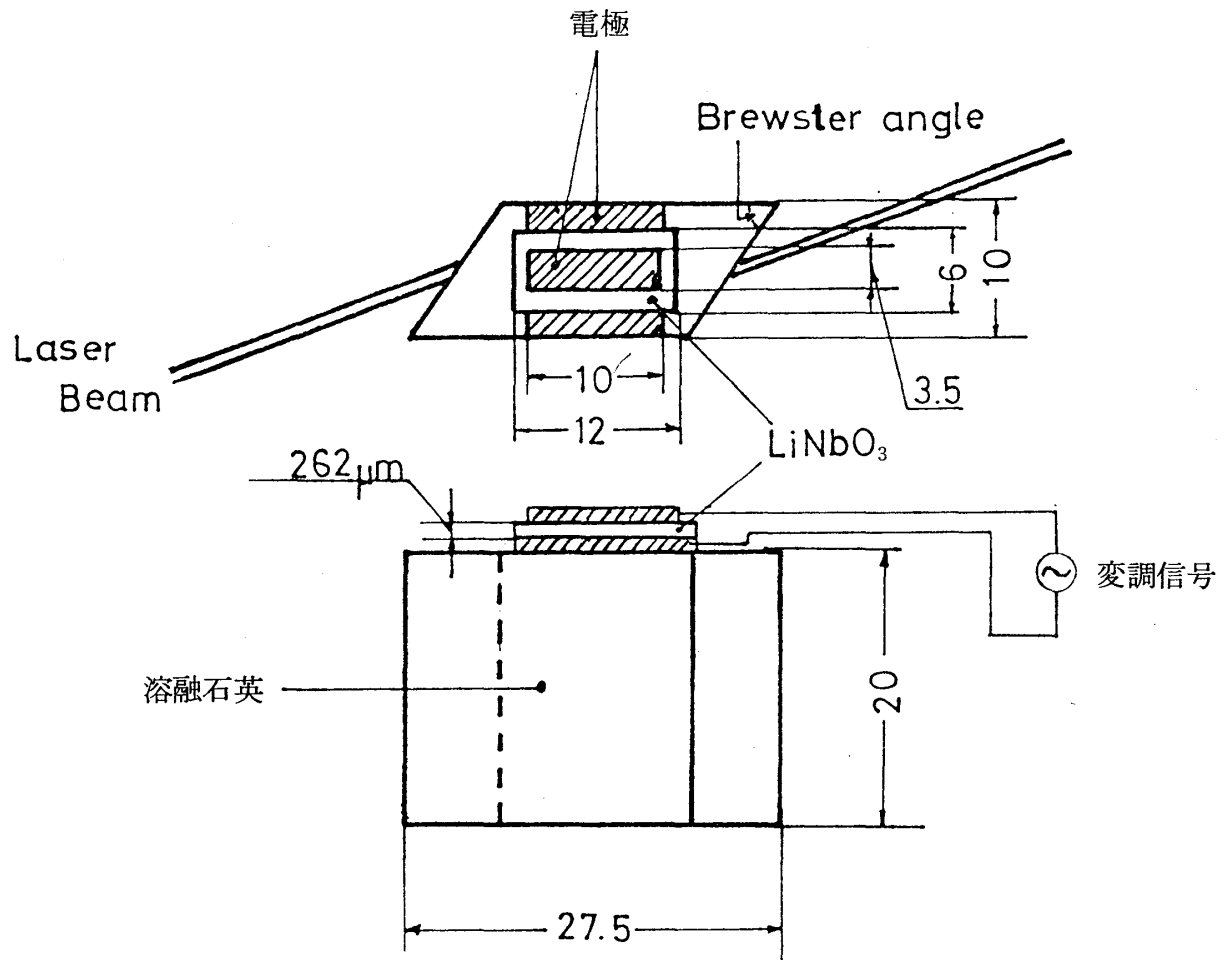
$$d = \frac{v}{2f} \times (2n-1) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2-6)$$

の関係がある。ここで v はLiNbO₃中の音速で 7.4×10^5 cm/sであり、 n は励振の次数である。われわれは、LiNbO₃の厚さを、 $f = 42.37$ MHz、 $n=2$ として決定した。ここで $n=2$ としたのは $n=1$ だとLiNbO₃の厚さが薄くなり研磨が困難となるためである。この結果LiNbO₃の厚さ d は

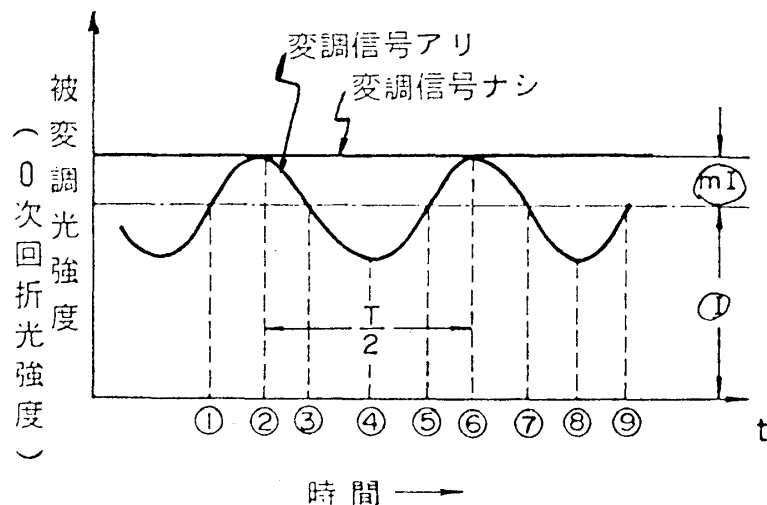
$$d = 262 \quad (\mu\text{m})$$

となった。

LiNbO₃によって発生した超音波により溶融石英中に超音波の定在波が生じるが、それに応じて光弾性効果のために屈折率も空間的に変化する。この屈折率の周期的な変化により溶融石英中に位相格子ができ、レーザー光はこれによって一部回折され損失となる。位相格子は時間的に変化するので0次回折光(回折されない光)強度は図に示すような時間的変化を受ける。



8 図



9 図

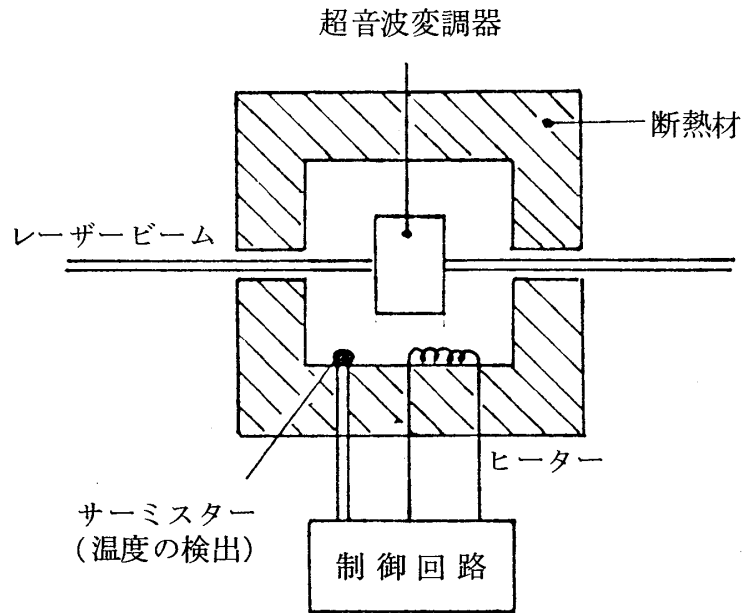
この場合、電気変調信号の一周期中には、定在波の振幅がゼロとなる（損失がゼロ）となる瞬間が2度あるため光の変調周波数は電気変調信号の周波数の2倍となる。

ところで超音波変調器の変調周波数の温度係数は、 $1.2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ と大きく、一方共振帯域の幅は数十kHz～百kHzと狭いため超音波変調器は一定の温度の下に使用しなければならな

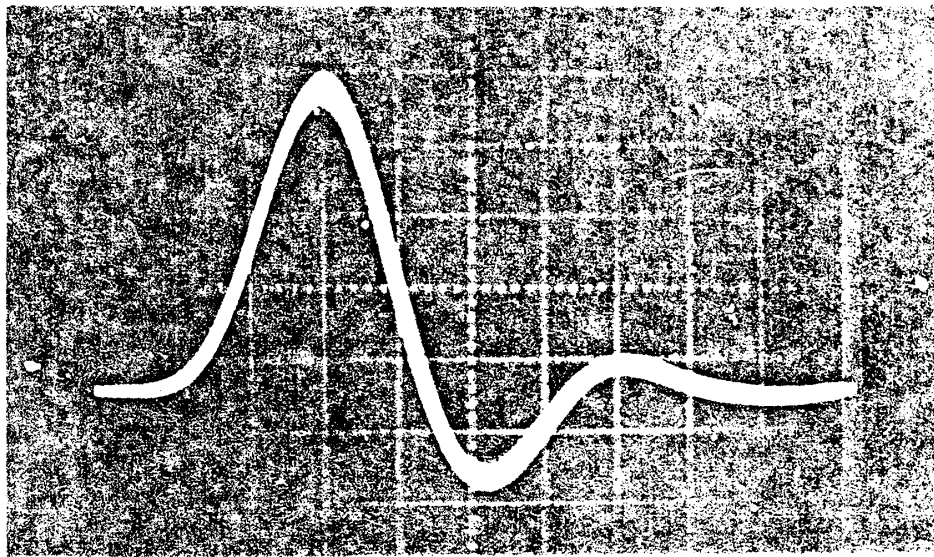
い。

そこで10図のように超音波変調器を断熱材で囲んだ容器に入れさらに、ヒーターで暖め容器内の温度を室温より高く保つようにした。

サーミスターで容器内の温度を検出しこれと初めに設定した温度との差に応じてヒーターに流れる電流の大きさを制御することにより超音波変調器の温度を一定に保つようにした。これにより長時間非常に安定にモード同期がかけられるようになった。



10 図



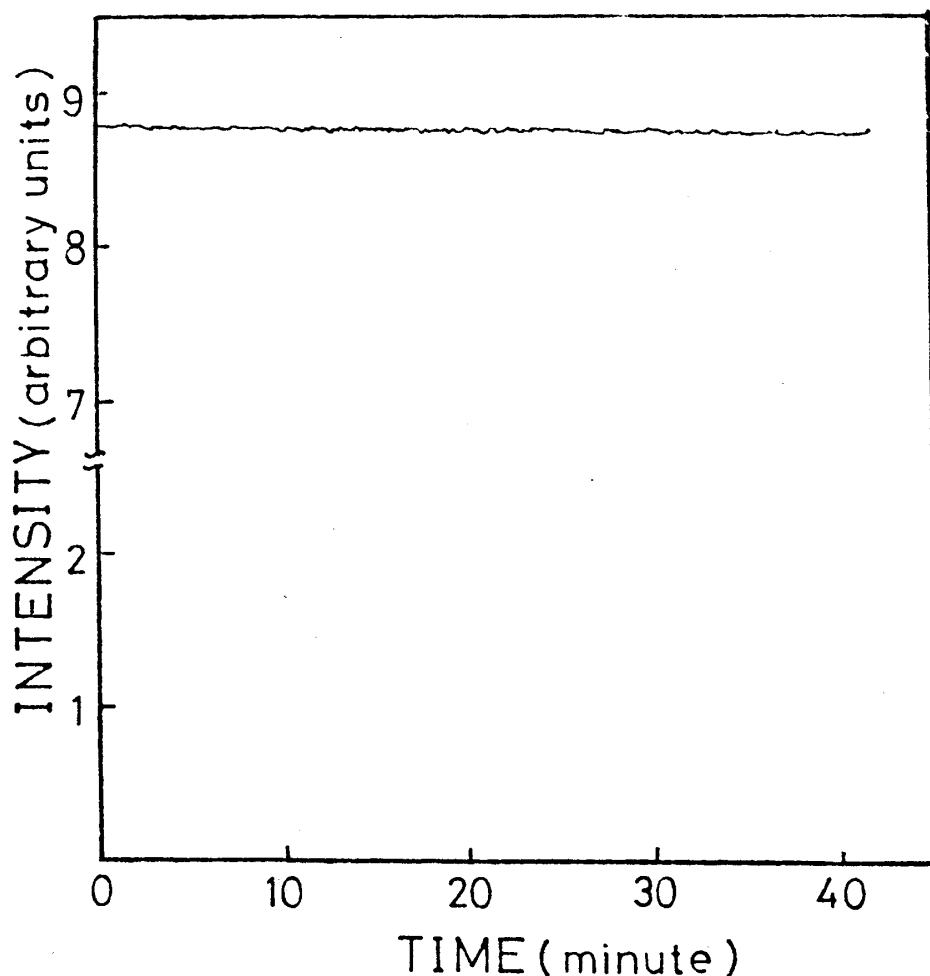
11 図

11図はこのようにして得られたモード同期 Ar^+ レーザーの出力を高速応答のピンフォトダイオード (NEC model LSD-39B) で受けオシロスコープ (TEKTRONIX model 7904) で見た時の波形である。1目盛は 0.5 ns でありパルスの幅は約 0.9 ns となるが、これはフォトダイオードの応答時間が遅いために広がっているもので実際のパルス幅は約 200 ps と推定される。なお、小さい方のパルスは検出回路中で電気的なパルスが反射して生じたものでレーザー光にサブパルスがあるわけではない。また、レーザーの出力を安定にするため出力の一部をフォトダイオードで受けその出力をさらに Ar^+ レーザーの電流制御回路にフィードバックさせた。こ

太田博信

れにより長時間出力を安定にさせることができた。(12図)

このように安定なモード同期は Ar^+ レーザーの青から緑(457.9 nm~514.5 nm)の8本すべての発振線について得られた。



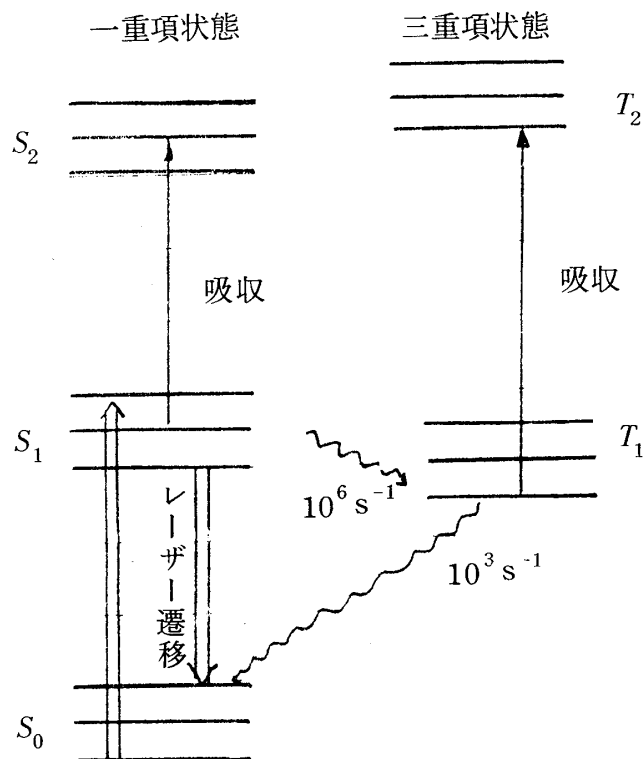
12図

§ 2.4 CW色素レーザーの製作³⁾

13図は、有機色素分子のエネルギー準位とその間の遷移とを表わしたものである。

$S_0 \rightarrow S_1$ 遷移による吸収係数は大きく、その遷移のスペクトル線幅は広い。したがって色素分子は光照射により効率よく励起され、さらに、励起された分子は非放射過程を経て S_1 の最低状態にたまり、この状態から S_0 の振動励起状態への遷移で発光する。レーザーにはこの発光を使うが遷移の終状態が、振動励起状態であることのために色素はその蛍光スペクトルの波長で比較的よい透過率を持つ。このように吸収と発光の波長が異なることはレーザー発振が容易に起こるための重要な条件である。

ところで一重項状態から三重項状態への遷移はスピン禁制であるが図のように T_1 と S_1 のようにふたつの状態のエネルギーが近いと両者の間の非放射遷移の確率は必ずしも小さくない。しかも三重項状態の寿命は普通 10^{-3} s程度で長い場合には数秒にもなる。したがって強い励起を行なった場合、三重項状態 T_1 に分布がたまることになるが多くの色素で、 $T_1 \rightarrow T_2$ 遷移による光吸収の波長は、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の蛍光の波長と重なるため、これがレーザーにとって光の損失となる。さらに、三重項状態に分子がトラップされてしまうとレーザー過程に関与する分子数が少なくなり増幅利得が低下する。



13 図

このために一般に色素レーザーでは、連続的に励起を行なっても発振開始後 10^{-7} s程度で発振が停止してしまう。色素レーザーが連続発振するためには、最低限誘導放出による利得が、三重項間の遷移による吸収損失とバランスする必要がある、その条件は、

$$\tau_T \leq \frac{\sigma_e}{\sigma_T k_{ST}} \quad (2-7)$$

で与えられる。ここで τ_T は T_1 の寿命であり、 σ_e は一重項の放出断面積、 σ_T は三重項の吸収断面積、 k_{ST} は一重項から三重項への遷移確率である。したがってこの条件を満足しないような色素を使って連続発振させるためには $\sigma_e/\sigma_T k_{ST}$ よりも、短時間に励起部分の色素を循環させる必要がある。ローダミン 6 G に対しては $\sigma_e/\sigma_T \approx 10$ 、 $k_{ST} \sim 10^7$ sなので励起の部分の直径を $10 \mu\text{m}$ として必要な循環速度 v を計算してみると、(2-7)式より

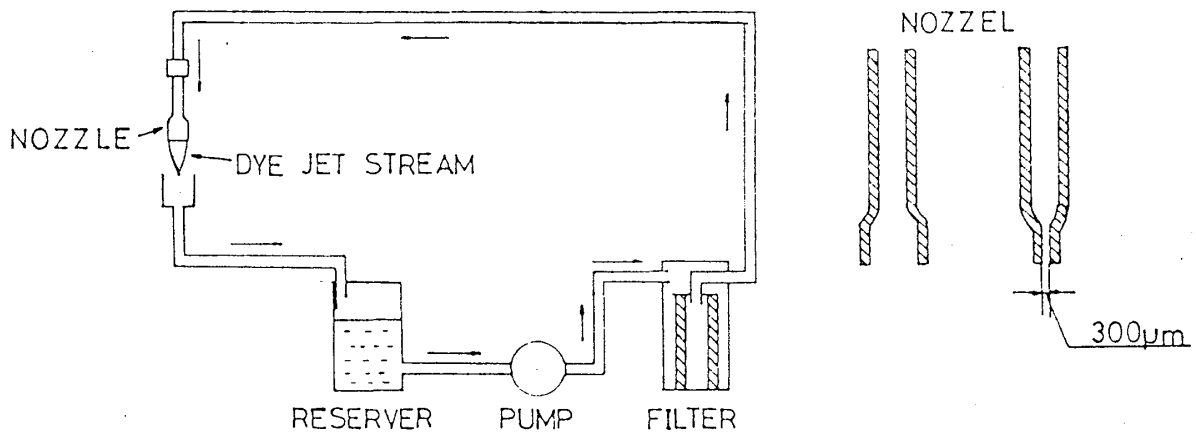
$$\frac{10^{-5}}{v} \leq \frac{\sigma_e}{\sigma_T k_{ST}} = 10^{-6} \quad (2-8)$$

したがって

$$v \geq 10 \text{ (m/s)}$$

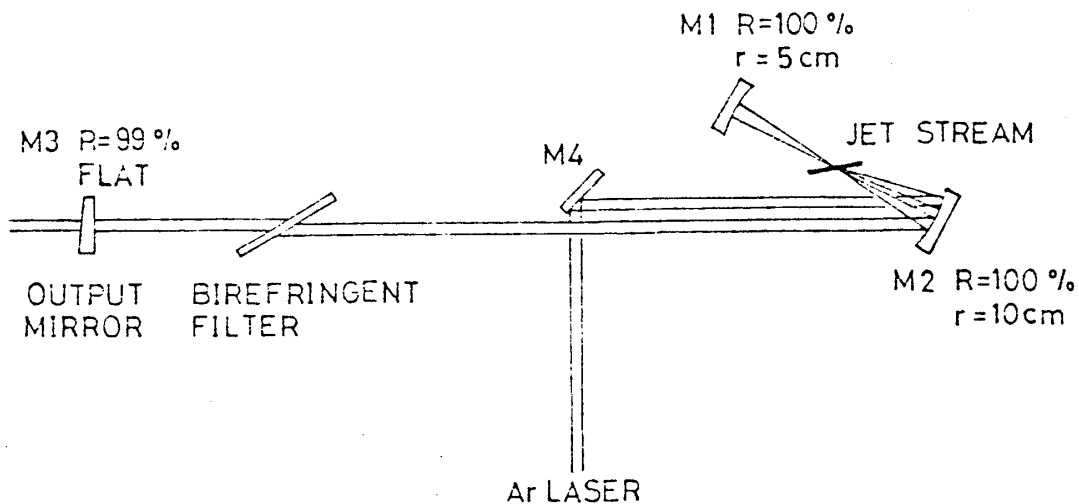
となる。したがって色素は相当の高速で循環させることが必要である。14 図はこれを実現する

ためにわれわれが製作した色素循環システムを示す。



14 図

色素溶液を図のようなノズルから吹き出させることにより膜厚約 $300\ \mu\text{m}$ の光学的にきれいな膜を作り（少なくとも、膜を通して新聞の活字を見た時、活字が歪まない程度の均一さが必要である）。さらに、ノズルから吹き出した色素溶液は冷却のため、一時リザーバーに蓄えポンプで循環させた。なおジェットの流速は約 $7\ \text{m/s}$ で先ほど求めた値とほぼ同程度であった。



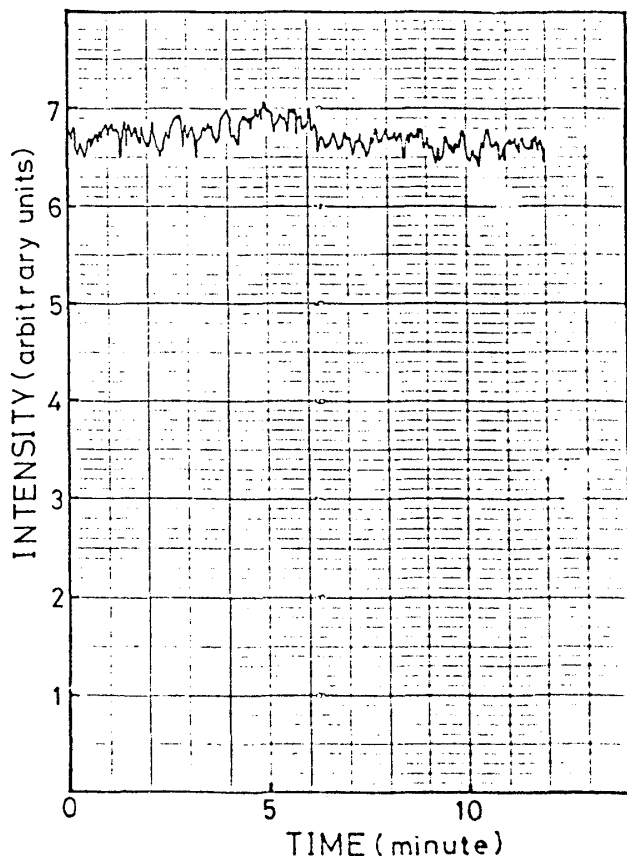
15 図

15 図は14図のような色素循環システムを用いて製作したジェットストリーム型色素レーザーの構成図である。色素はローダミン6 Gを使用し、これをエチレングリコールに溶かし($1.2 \times 10^{-3}\ \text{Mol/l}$) ノズルから吹き出させジェットストリームを作っている。これは凹面鏡M2の焦点の位置にあり膜面での反射による損失を少なくするためレーザービームとBrewster角をなすようにしてある。励起には Ar^+ レーザーの $514.5\ \text{nm}$ 線を使用しており、これは図のようにM4、M2で反射されジェットストリーム中の色素を励起する。励起された色素から放出される蛍光は、M1、M2、M3でそれぞれ反射される。凹面鏡M1の曲率中心はM2の焦点と一致し

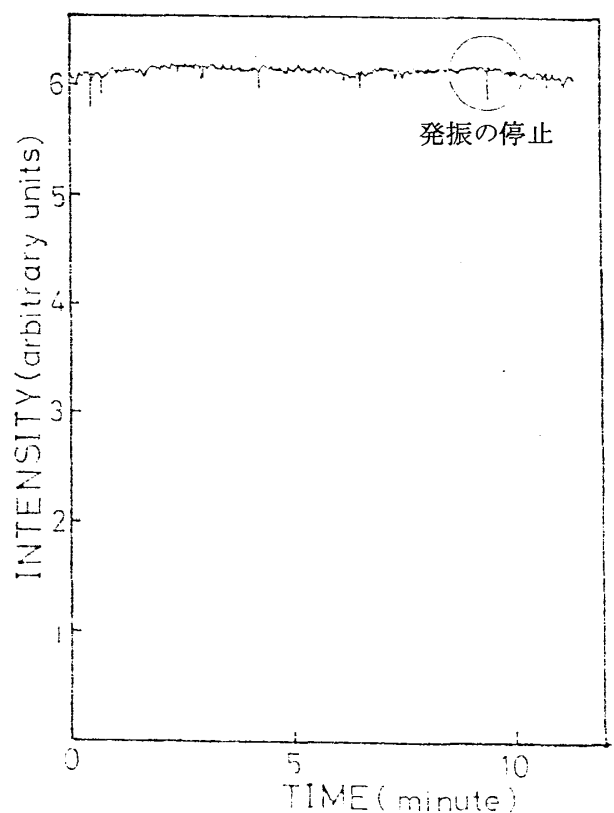
ているので、この焦点から出た色素の蛍光はM1で反射され再び焦点の位置へもどり、ここで増幅されM2で反射される。さらにこの光は、ビームに対して垂直に置かれた平面鏡M3によって反射され再びM2に戻り焦点に集光し、増幅される。このような過程が多数回繰り返され、色素レーザーは発振する。

16図は厚さ10mmの鉄板の上に共振器を置いた時の色素レーザーの出力を示したものである。出力が比較的緩やかに変動しているのは床からの機械的な振動が共振器に伝わるために生ずることが実験の結果わかった。そこで床からの振動が共振器に伝わるのを防ぐため、定盤(2400mm×1200mm×200mm)をエアークッションの上に載せ、さらに、共振器を定盤に強固に固定した。また、空気中の比較的大きな塵による発振の一時的な停止(17図)を防ぐため、共振器内のビームはガラス管の中を通すようにした。このようにすることによりレーザー光出力強度の安定度は大幅に改善され、出力の変動を±1%程度に抑えることができた。(18図)

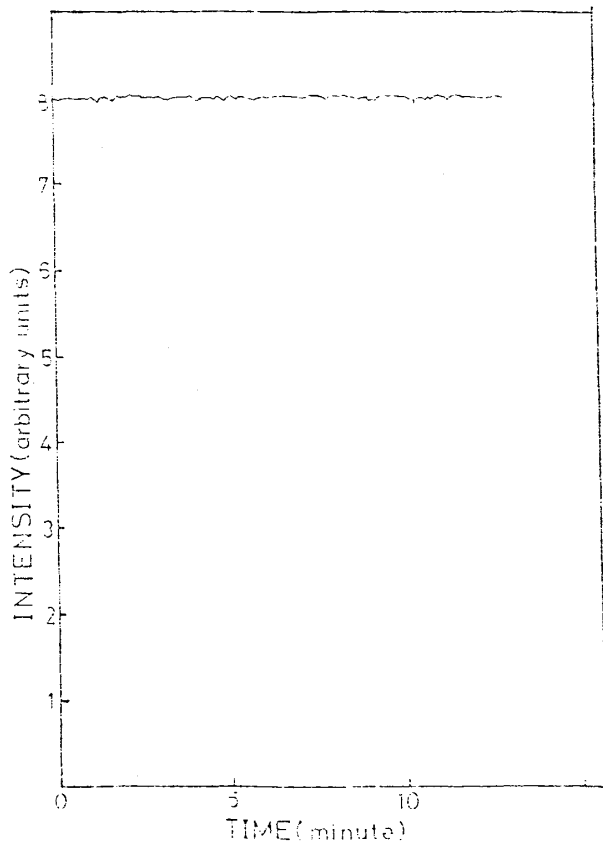
19図は Ar^+ レーザー入力に対する色素レーザーの出力をグラフにしたものである。発振のしきい値は100 mWで、300 mWまでは、色素レーザーの出力は、ほぼ直線的に増加していくが、600 mW以上では出力は飽和する傾向を示す。これは、レーザー媒質である色素の利得が飽和したためと考えられる。



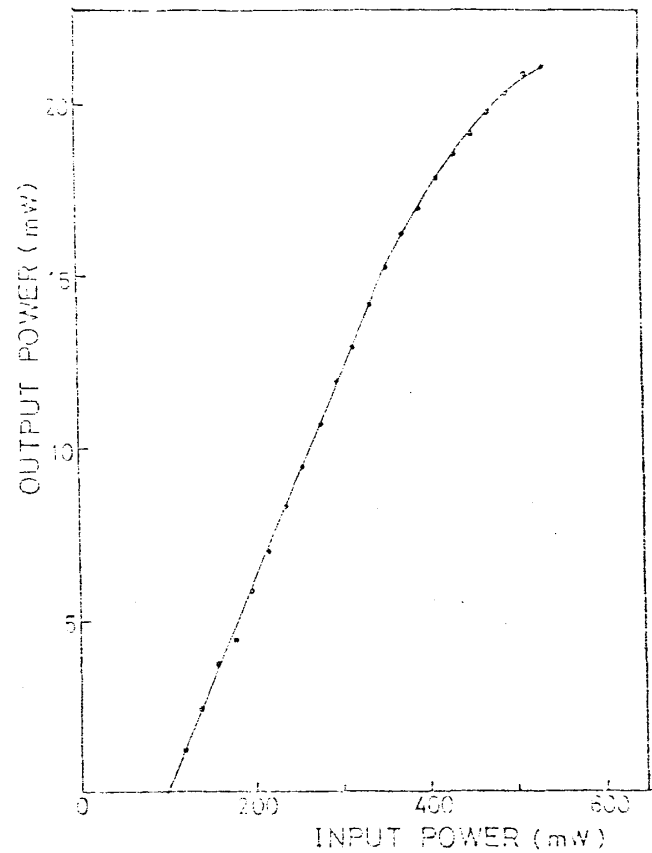
16 図



17 図

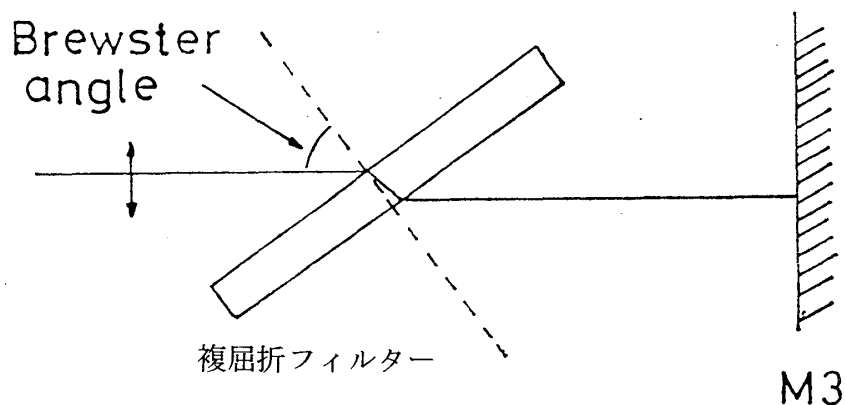


18 図



19 図

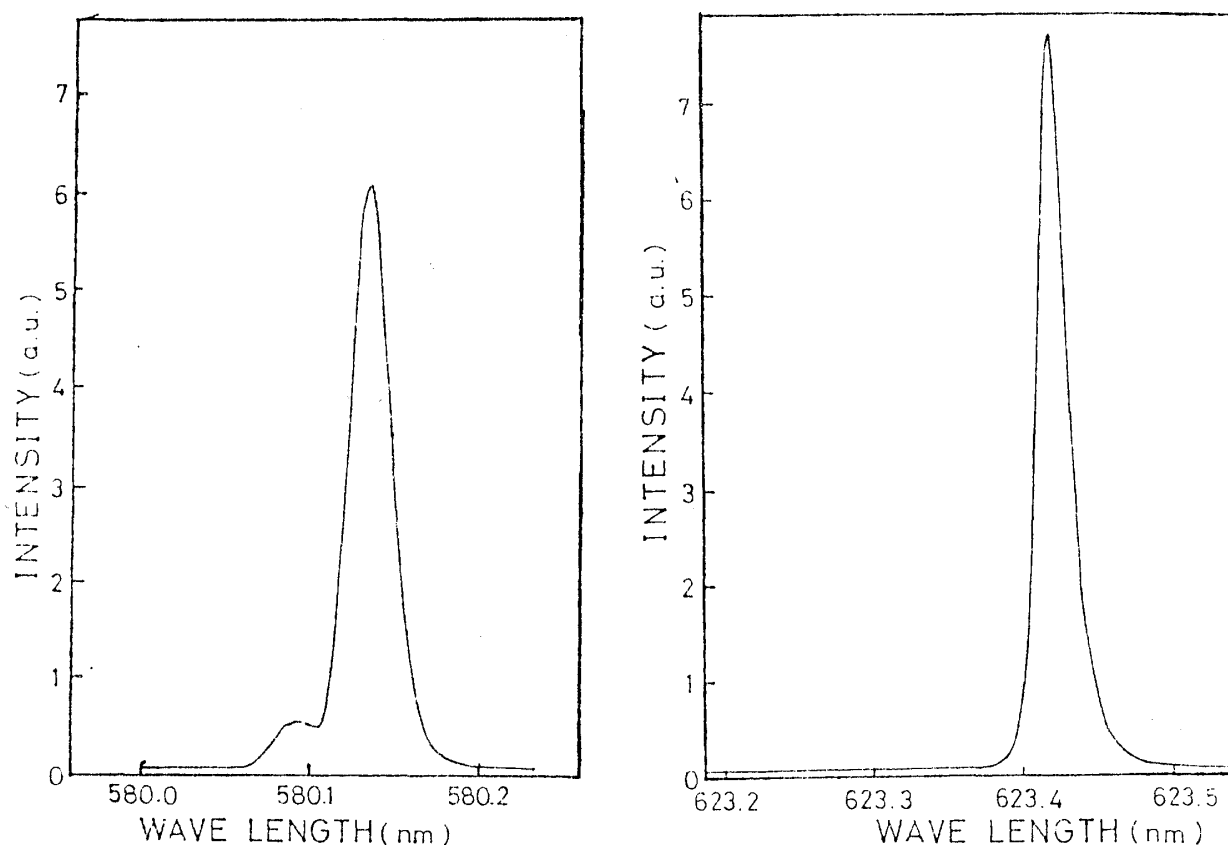
色素レーザーの出力波長の同調は複屈折フィルターを、15 図に示すように共振器内に Brewster 角で挿入することにより行なった。複屈折フィルターは面内に c 軸を含む薄い水晶の板でできておりその厚さは $455\ \mu\text{m}$ に設計した。水晶は異方性をもっているため 20 図のような直線偏光を入射させた場合フィルターを通過した光は一般に楕円偏光となるがその離心率は入射光の波長によって異なる。フィルターを透過した光は M3 によって反射され再び複屈折フィルタ



20 図

ーに入射するがその際、表面での反射による損失がないのは、フィルターを透過した光が入射光と同じ方向に偏った直線偏光の場合だけである。このような条件は c 軸が入射面に平行また

は垂直の場合を除き、特定の波長に対してのみ満足され、したがってこの特定の波長のみが発振可能となる。この特定の波長は入射面と c 軸方向とのなす角によって変わるから複屈折フィルターの面に直角な軸のまわりにフィルターを回転させることにより発振波長の同調を行なうことができる。実際、われわれの装置の場合 Ar^+ レーザーの入力 300mWの時波長同調領域は580 nm～625 nmであり得られた出力光の幅は 0.02 nm～0.04 nmであった。(21 図) またプリズムによる同調も試みたが複屈折フィルターはプリズムに比べて損失が少なく、共振器の調整も簡単でより優れていることが知られた。



21 図

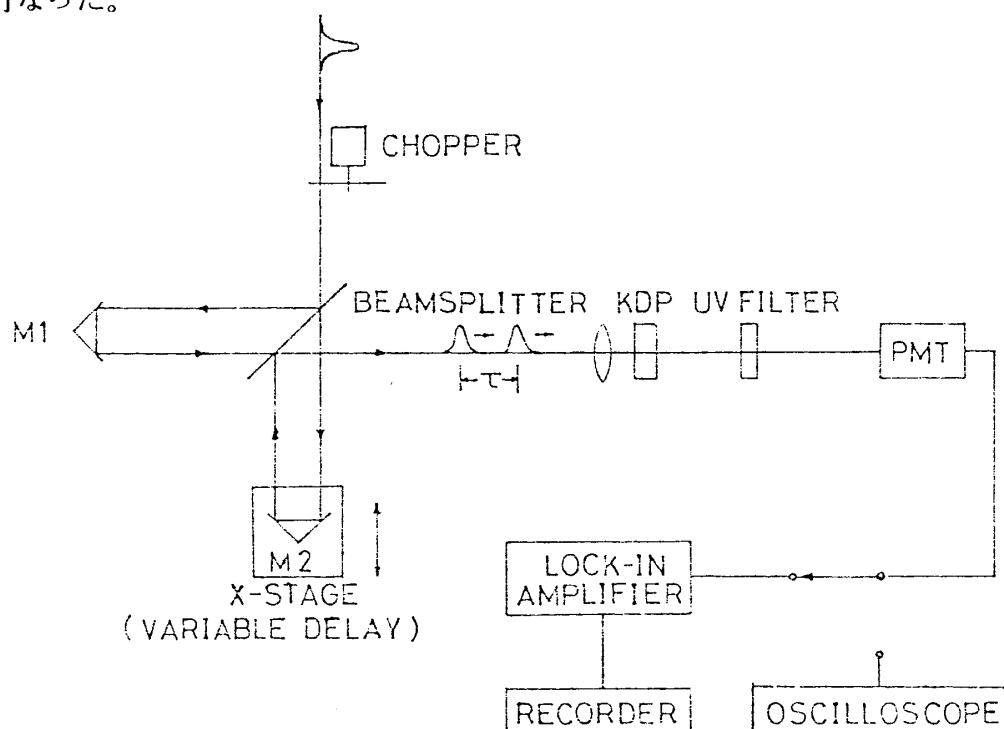
§ 2.5 CWモード同期色素レーザーの開発

われわれはローダミン 6 G 色素レーザーにモード同期をかけるため可飽和吸収体を用いる方法と, synchronous pumping を用いる方法のふたつの方法を試みた。可飽和吸収体としては DODCI を用いたが, この方法では, Ar^+ レーザーの励起強度を強くするとダブルパルスが発生するため, 色素レーザーは発振のしきい値近くで動作させる必要があることが知られた。したがって色素レーザーの出力は不安定になりやすく, しかも強度が弱いためピコ秒分光の光源としてわれわれの目的に適さないと考えられる。

一方, synchronous pumping 法では励起強度を増してもダブルパルスが発生することもなく, 色素レーザーの出力は十分に強くしかも安定にすることができたことがわかった。また DODCI は 580 nm 付近に吸収のピークをもっているが⁴⁾この付近ではローダミン 6 G の利得が非常に大きくモード同期がかからず, この利得が十分に小さくなりかつ DODCI の吸収が十分に大きい, 590 nm~610 nm の間でしかモード同期がかからない。これに対して synchronous pumping 法では, このような波長に対する制限がなくまた, レーザー媒質となる色素を変えた場合でも, 何も変えることなく全く同じようにモード同期をかけることができ非常に便利である。このため, 後で述べるピコ秒分光システムでは synchronous pumping 法を使った波長可変 CW モード同期レーザーを光源として採用することにした。

§ 2.6 パルス幅の測定⁵⁾

幅が 100 ps 以下のパルス光になると, 高速応答のフォトダイオードとオシロスコープとの組み合わせでパルスの幅を測定することは困難である。このようなピコ秒パルスの幅を測定する方法として, 第 2 高調波発生法 (SHG 法), 二光子蛍光法 (TPF 法), ストリークカメラを用いる方法等, 様々な方法が開発されている。CW モード同期レーザーのようにパルスのピーク値はあまり高くないが, 繰り返し周期が速い場合には SHG 法が適している。そこで 22 図のようなパルス幅測定装置を作り, SHG 法によりモード同期色素レーザーの出力パルスの時間幅の測定を行なった。



22 図

モード同期レーザーからの出力パルスを図のようにビームスプリッターでふたつに分け、それぞれM1, M2, で反射させ、再びビームスプリッターの部分で重ね合わせる。しかし、このふたつのパルスは図に示したように光路差を光速で割った時間 τ だけ時間的にずれている。このふたつのパルスをレンズで集光しKDP結晶(KH_2PO_4 , 大きさ $20\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 4\text{ mm}$)に位相整合条件²⁾を満足するように入射させると、入射光(角周波数 ω)の2倍の周波数の光が発生する。これをフォトマルで受けてその出力をlock-in-ampで増幅しレコーダーに記録する。その際、位相整合条件に十分に合わせるには、 ω の光をUVフィルターで除去し、 2ω の光のみを検出するようにしておき、フォトマルの出力をオシロスコープでみながら、その出力が最大となるようにレーザービームに対するKDPの角度を調整した。このようにして測定した 2ω の光の強度 $I^{(2\omega)}$ は τ の関数となっており、

$$\frac{I^{(2\omega)}(\tau)}{I_0^{(2\omega)}} = 1 + 2G^{(2)}(\tau) \quad (2-9)$$

$$G^{(2)} \equiv \frac{\langle I^{(\omega)}(t+\tau) I^{(\omega)}(t) \rangle}{\langle \{I^{(\omega)}(t)\}^2 \rangle} \quad (2-10)$$

$$I_0^{(2\omega)} = I^{(2\omega)}(\tau \rightarrow \infty) \quad (2-11)$$

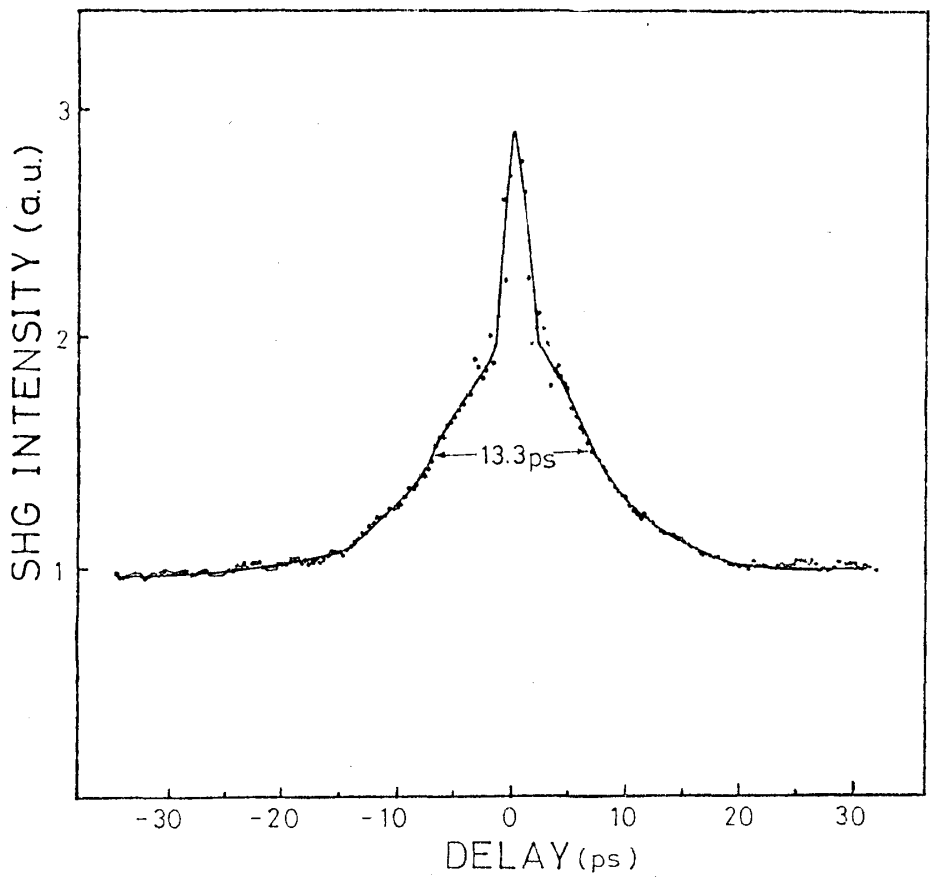
の関係があることが知られている。ただし $I^{(\omega)}(t)$ は ω の光の強度を、また $\langle \rangle$ は時間平均を表わしている。したがって τ の大きさを変えて $I^{(2\omega)}(\tau)$ の大きさを測定し、 $G^{(2)}(\tau)$ の半幅値を求めれば、(2-9)式より逆に $I^{(\omega)}(t)$ の幅を求めることができる。われわれはM2を載せているステージを矢印の方向に $50\text{ }\mu\text{m}$ ずつ移動させて τ を変え、 $I^{(2\omega)}(t)$ を測定した。その結果を23図に示す。

測定結果からパルスの半幅値を求めるためにいくつかの注意が必要である。ひとつは(2-10)式からわかるように $I^{(\omega)}(t)$ の対称性に関係なく $G^{(2)}(\tau)$ は τ について対称となり、 $I^{(\omega)}(t)$ の関数形についての情報は失われてしまう。このため $G^{(2)}(\tau)$ の半値幅から $I^{(\omega)}(\tau)$ の半値幅を求める場合 $I^{(\omega)}(t)$ の関数形を仮定する必要がある。表1に代表的なパルス波形、および、その半値幅 Δt と $G^{(2)}(\tau)$ の半値幅 $\Delta \tau$ との関係を示した。

もうひとつ注意することは、完全なモード同期レーザーから得られたパルスを測定した時と、不完全なモード同期レーザーから得られたパルスを測定した時とで $G^{(2)}(\tau)$ の半値幅

表1

パルス波形	$\Delta \tau / \Delta t$
$1 \ (0 \leq t \leq 1)$	1
$\exp \{-t^2 / \Delta t^2\}$	$\sqrt{2}$
$\text{sech}^2(t / \Delta t)$	1.55
$\exp(-t / \Delta t)$	2
$t \geq 0$	



23 図

を求める位置が異なるという点である。表 2 にそれぞれの場合について $G^{(2)}(\tau)$ の半値幅を求める位置を示した。

表 2

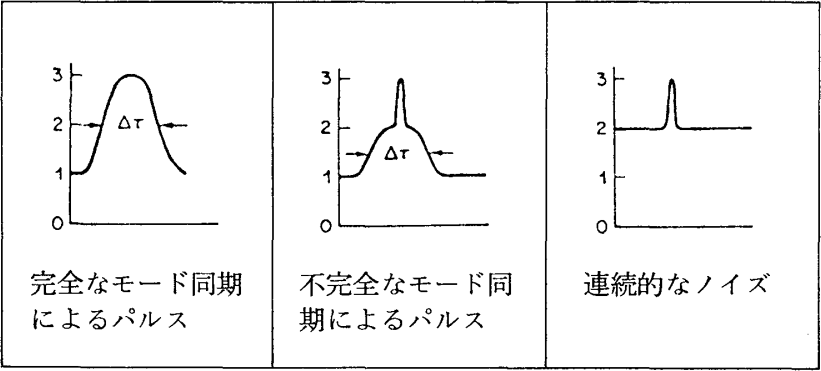


表 3

中心波長 (nm)	パルス幅 (ps)
624.5	8.0
620.3	7.8
615.0	8.0
611.4	9.4
594.5	8.0
590.6	9.4
585.5	10.1
580.3	9.0

表 2 より 23 図は不完全なモード同期レーザーより得られたパルスによるものであることがわかった。したがって、もとのパルスをガウス形と仮定し、23 図に示した部分の半値幅よりパルスの半値幅を求めると、9.4 ps であった。このような測定を波長を変えて行なった結果を表 3 に示す。

第Ⅲ章 ピコ秒分光測定システムの開発

この章では高速繰り返しピコ秒パルスレーザーと単一光子計数法とを組み合わせ、蛍光寿命測定システムの測定原理、実際の測定方法、システムの時間応答について述べる。

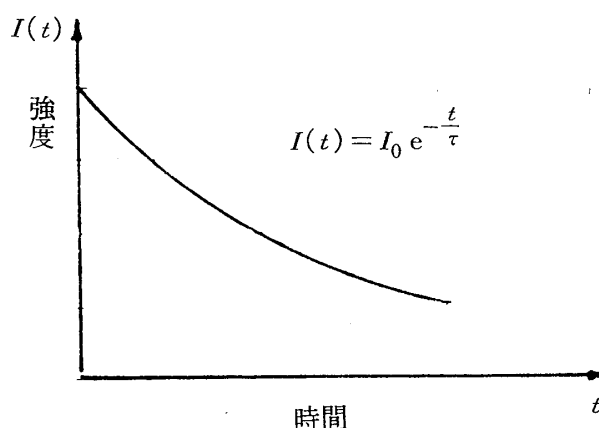
§ 3.1 単一光子計数法

この方法は、光子ひとつひとつを計数するもので、極めて高感度であり、微弱な光パルスの時間特性の測定に非常に適している。次にこの方法を使って蛍光寿命を測定する原理について述べる。

24図は δ -関数的なパルス光で励起した時、時間と共に蛍光の強度が減衰していく様子を示したものである。光強度と光子数は比例するので光子数の時間変化は蛍光の減衰と同じ時間変化を示し

$$n(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad n_0 = n(0)$$

(3-1)



24図

となる。これはひとつの励起パルスで試料を

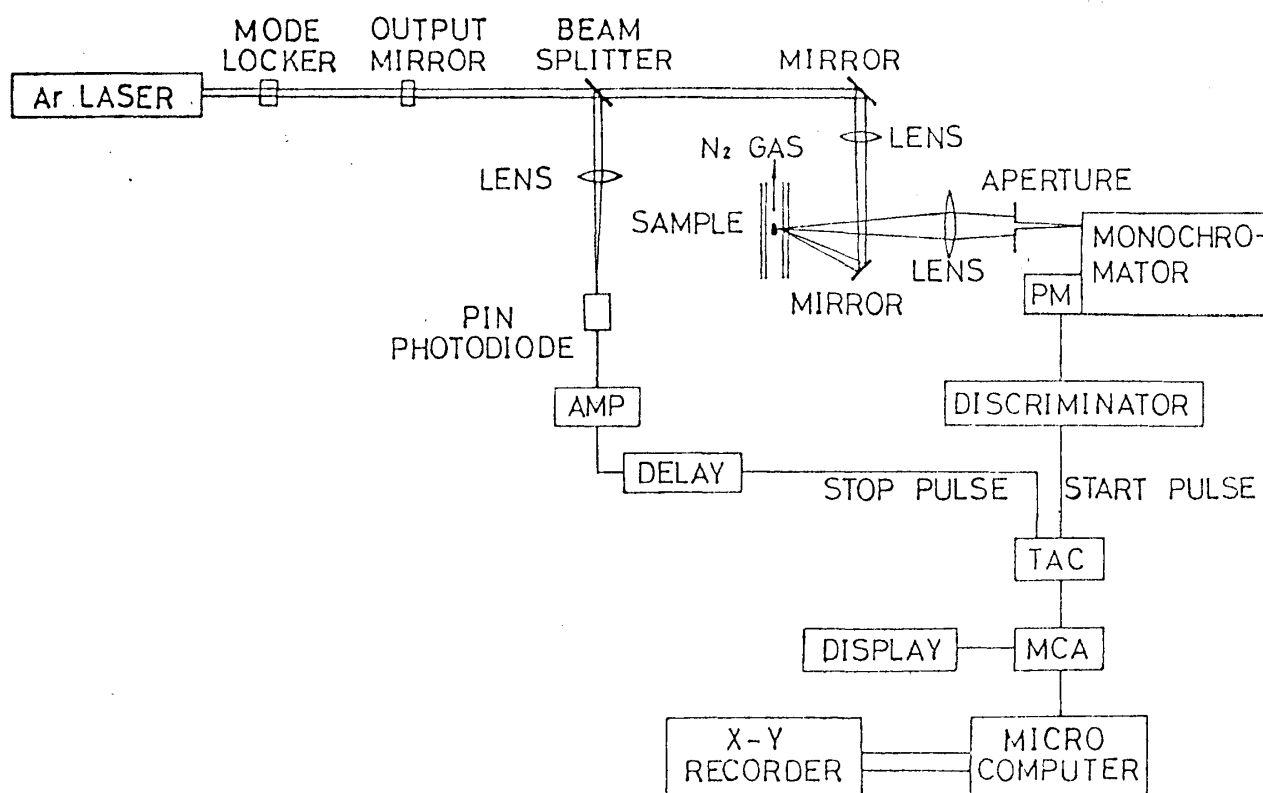
励起し、試料から放出される光子を検出した時、検出した光子数が時間と共にどのように変化するかを表わしている。

ところで、ひとつの励起パルスに対してただひとつの光子しか検出しないとすれば、 $n(t)$ は時刻 t に光子を検出する確率になる。したがって、このような測定を何度も繰り返し、光子数の分布がどのようになるかを調べれば蛍光の強度の時間変化を得ることができることになる。つまり、ひとつの励起パルスに対して、ただひとつの光子しか検出しないようにしておき、試料が励起されてから光子が検出されるまでの時間を測定する。このような測定を多数回（数万～数十万回）繰り返せば、統計的な平均として、光子数の時間に対する確率分布が得られるわけである。これが単一光子計数法である。この方法で重要なことは“同時に2個以上の光子を検出してはならない”ということである。なぜなら、同時に2個以上の光子を検出すると、測定される時間としては、最初のパルスまでの時間ということになるため得られた光子の確率分布が真のものから歪んでしまうからである。したがって、同時に2個以上の光子を

検出する確率が無視できるようにする必要があるが、そのためには、5～20個の励起パルスに対して1個の光子しか検出されないようにしておけばよい。このように励起パルスは5%～20%以下の効率で利用しなければならないので、短時間で測定を完了させるためには、励起パルスの繰り返し速度はかなり高いことが必要である。この意味で高速繰り返しピコ秒パルスを出すCWモード同期レーザーは、単一光子計数法を用いた蛍光寿命測定装置の光源として極めて適していると云える。さらに、レーザーを用いると、スペクトル幅が狭いためにスペクトル分解能を非常に高くすることができ、またビームの集光性が良いために必要とされる試料の大きさが極めて小さくてよいなどの利点もある。

§ 3.2 システムの概要

単一光子計数法と高速繰り返しピコ秒パルスレーザーとを組み合わせることにより製作した蛍光寿命測定システムのブロックダイアグラムを25図に示す。光源としては§ 2.3で述べたモ

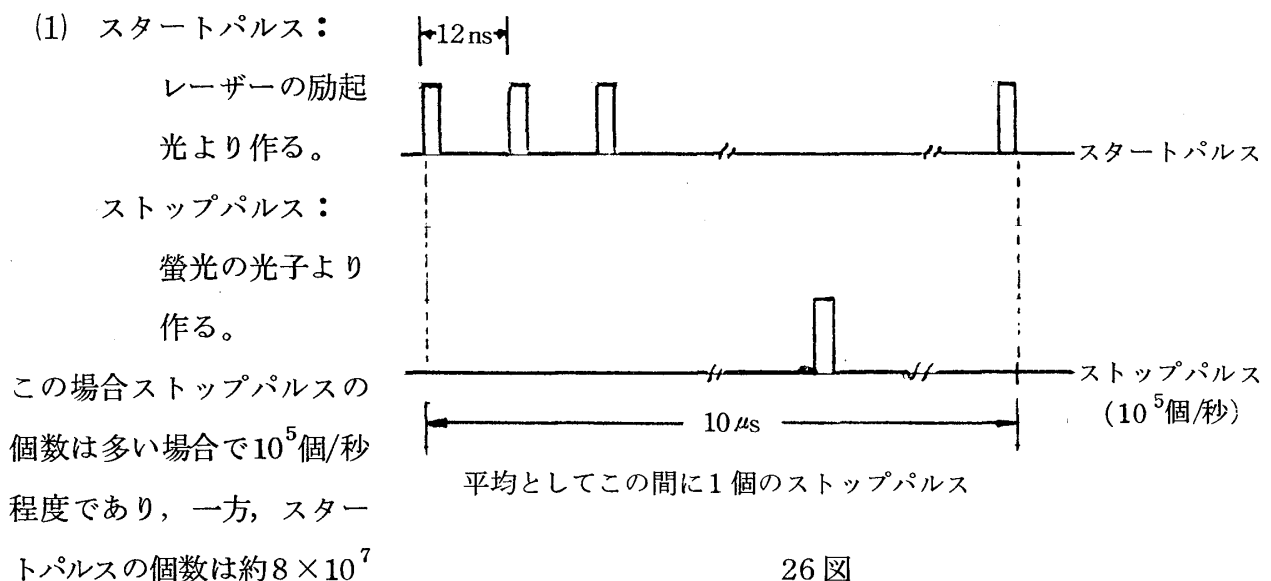


25図

ード同期Ar⁺レーザーを使用しており図のようにその出力をビームスプリッターでふたつに分ける。一方のパルス光で試料を励起し、二次放出光をダブル分光器 (Spex 14018) で分光する。これをフォトマル (浜松テレビ R928) で受け、ディスクリ増幅した後、時間間隔の測定を開始するためのスタートパルスとして、TAC (Time-to-Amplitude-Converter, Ortec 467) に

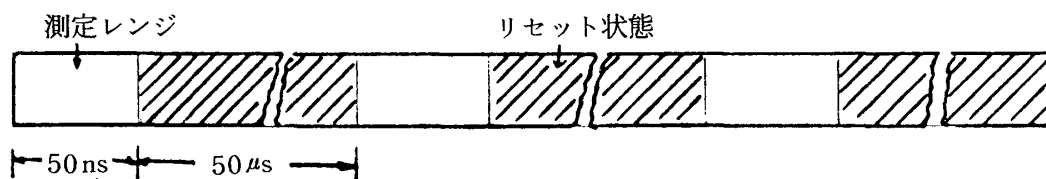
入力する。もう一方の光パルスは、高速応答のピンフォトダイオード (NEC model LSD-39 B) で受け、増幅、遅延した後、時間間隔を測定するためのストップパルスとしてTACに入力する。TACはスタートパルスとストップパルスとの時間間隔をこれに比例した電気的なパルスに変換する装置であるが、その出力は大きさに応じてMCA (Lecroy model 3001) の多数のチャンネルのうちどれかひとつのチャンネルに記録蓄積される。従ってチャンネル数は時間に対応しており、TACのレンジが50 nsのとき、1チャンネルは25 psに対応する。データが蓄積される様子は同時にブラウン管に表示することができ、蓄積したデータはマイクロコンピュータに送りデータの解析を行なわせる。また、データはX-Yレコーダーに記録させることもできる。

ところで、TACを用いて、試料が励起されてから光子が検出されるまでの時間を測定するためには、TACにスタートパルスとストップパルスとを入力する必要がある。つまり、TACはスタートパルスが入力されると時間間隔の測定を開始すると同時にストップパルスを受け入れる状態となり、ストップパルスがTACの測定レンジ内にやってくればスタートパルスとストップパルスとの時間間隔に比例した電圧を出力し、リセット状態となる。リセット状態は5 μ s 続き、この間はスタートパルスは受け入れられず、したがって、TACは測定を行なうことができない。また、測定レンジ内にストップパルスがやってこなかった場合、時間間隔の測定は無効となり、したがってTACは出力を出さず自動的にリセット状態となる。通常スタートパルスは励起光をフォトダイオードで受け電気的なパルスに変換したものを用い、⁶⁾ ストップパルスは蛍光の光子をフォトマルで受け電気的なパルスに変換したものを使うが、われわれは、逆の方法をとっている。このスタートパルスとストップパルスとの関係をそれぞれの場合について考えてみる。



26 図

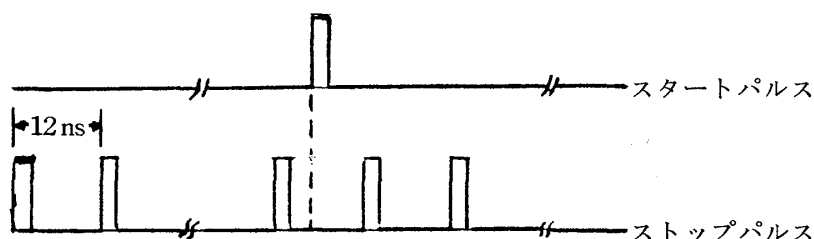
個/秒である。したがってTACにスタートパルスが入力された時、測定レンジ内にストップパルスがやってくることは非常に稀れでありほとんどの場合、時間間隔の測定は無効となり、自動的にリセット状態になる。以後 $5\mu\text{s}$ の間は測定ができない状態となる。(下図)



27 図

(2) スタートパルス：蛍光の光子より作る。

ストップパルス：励起光より作る。

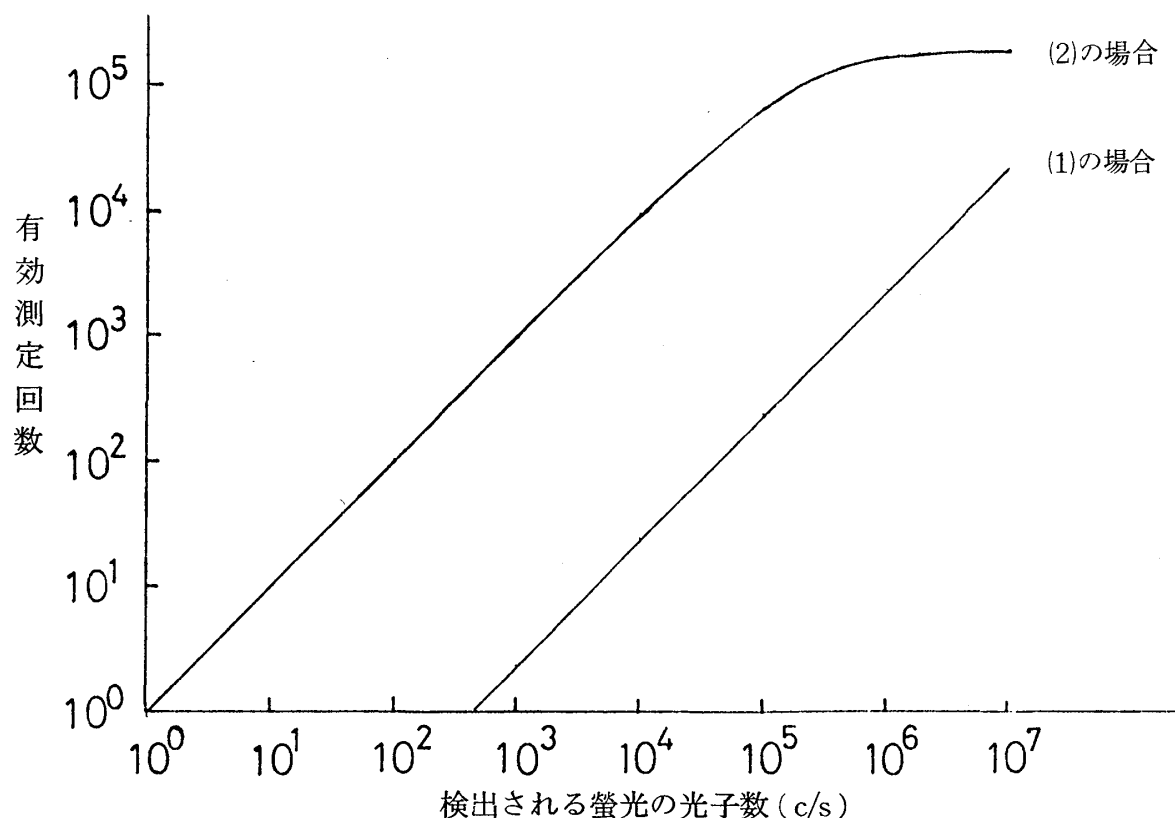


28 図

この場合はストップパルスが12nsごとに周期的にやってくるので、TACがスタートパルスを受け入れた場合は必ず有効な測定が行なわれる。

以上のことから明かなようにTACのスタートパルスとストップパルスとを通常の場合と逆にすると著しく計数効率を増すことができる。(29 図)

単一光子計数法に用いるフォトマルは高い増幅率と速い立ち上がり時間をもつばかりでなく、電子走行時間のばらつきが小さなものでなければならない。なぜなら、この電子走行時間のばらつきがこのような測定システムの分解能を決める最も大きな因子となるからである。したがって通常、このようなシステムでは電子走行時間のばらつきを小さくするよう特別に設計されたヘッドオン形のフォトマルRCA 8850, RCA C31024等を使用するが⁶⁾これらのフォトマルは高価であり、また大型なので扱いにくい。また、一般にヘッドオン形のフォトマルの電子走行時間はサイドオン形のそれに比べて大きい電子走行時間が小さいほど、システムの分解能に対する、電子走行時間のばらつきの影響は小さい。これらの理由によりわれわれはサイドオン形のフォトマル(浜松テレビ R928)を使用した。後で述べるように、うまく使うとこれで十分に高い分解能を得ることができることが分かった。このフォトマルの増幅率は印加電圧が1000Vのとき 2×10^7 でパルスの立ち上がり時間は約1.8nsである。また、暗電流パルスを減少させ



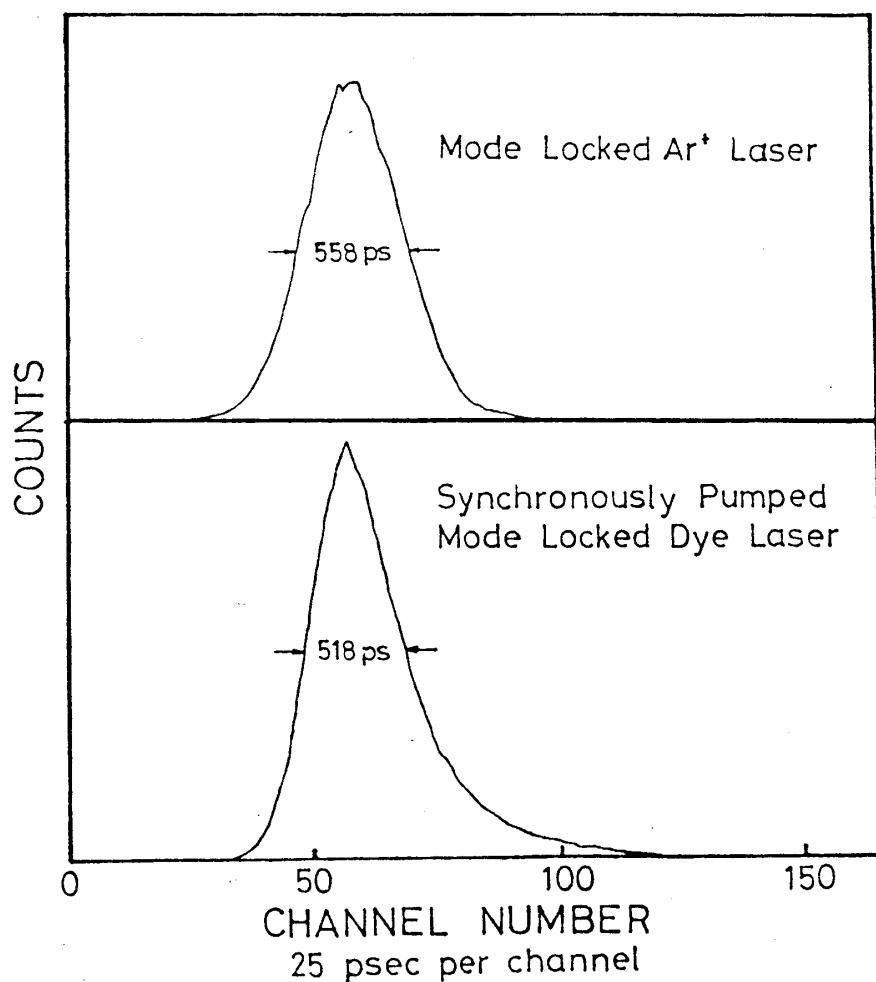
29 図

るためフォトマルを冷却しており測定は暗電流パルス 20 c/s 以下で行なうことができた。

なお、フォトマルからの暗電流パルスのカットするために、われわれは、自作のコンパレータ (AMD. Am685 を 2 個使用) を使用している。これは極めて簡便で廉価な方法であるが leading edge timing 法を使用しているため入力の大さきによって出力パルスのタイミングが異なり、これがシステムの分解能を決定するひとつの因子となりうる。これについては次節で詳しく述べる。

§ 3.3 システムの時間応答

30 図は 25 図のシステムで測定したモード同期 Ar^+ レーザーのパルス波形およびモード同期色素レーザーのパルス波形を示しており、それぞれパルスの半値幅は約 558 ps, 約 518 ps であった。モード同期 Ar^+ レーザーの出力パルスの時間幅は約 200 ps であり、また、§ 2.6 で述べたようにモード同期色素レーザーの出力パルスの時間間隔は SHG 法により 10 ps 程度であることが知られている。このようにわれわれのシステムで測定したパルスの時間幅が本来のそれより広くなるのは、光子がフォトマルに入射した後、コンパレータから出力パルスが出力されるまでの時間にばらつき (ジッター) があるためであると考えられる。すなわち、コンパレータからの出力は TAC のスタートパルスとして使用されるので、TAC でスタートパルスとス



30 図

トップパルスとの時間間隔を測定したとき、真の測定値がジッターの大きさによって定まる一定の幅をもってしまう。この他にもジッターとしては、TACそのもののジッターやストップパルスのジッターが考えられるが、TACの分解能は10 ps以下であり、また、ストップパルスのジッターもレーザーの出力が非常に安定であるためフォトマルやコンパレーターのジッターに比べて十分に小さいと考えられる。

次にこのようなジッターが測定にどのような影響を与えるかを考察する。

δ 関数的な信号に対する装置の応答関数を $f(t)$ とし、本来の蛍光またはレーザーの波形を $E(t)$ とすると、この装置を使って得られる蛍光の減衰の様子またはレーザー波形 $F(t)$ は

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(u) f(t-u) du \quad (3-2)$$

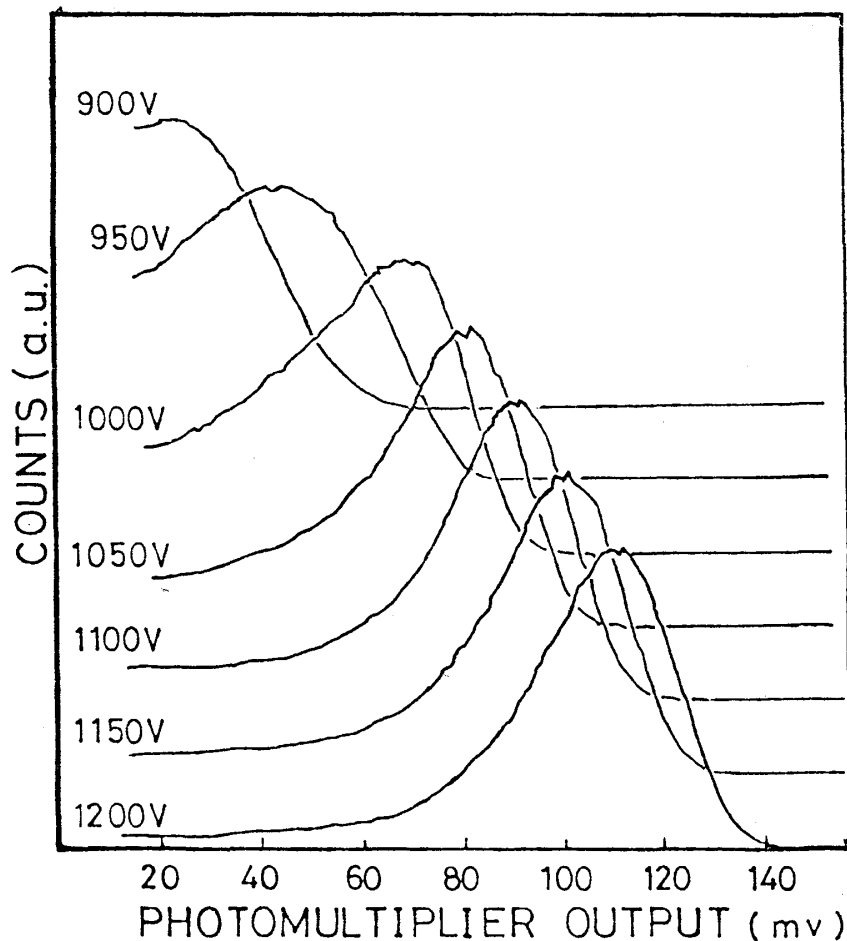
となる。⁷⁾ $E(t)$, $f(t)$ が共にガウス型であれば $F(t)$ もガウス型となり、 $E(t)$, $f(t)$ の幅を Δt_1 , Δt_2 とすると $F(t)$ の幅 Δt は

$$\Delta t = \sqrt{(\Delta t_1)^2 + (\Delta t_2)^2} \quad (3-3)$$

となる。この式からわかるように $\Delta t_1 \ll \Delta t_2$ のときは、実際に観測される波形の幅はほとんど、装置関数 $f(t)$ の幅によって決まってしまう、この幅の大きさによって測定装置の分解能が決定される。ところで、この幅の大きさは、先ほど述べたように主として光子がフォトマルに入射してからコンパレーターの出力パルスが出るまでの時間間隔のばらつきによって決まるが、このばらつきの原因としては、フォトマル中での電子走行時間のばらつき、コンパレーターから出力パルスが出されるタイミングが入力パルスの大きさによって異なるために生ずるばらつきなどがあげられる。これらのばらつきがどの程度の大きさを持っているかを調べるためいくつかの実験を行なった。

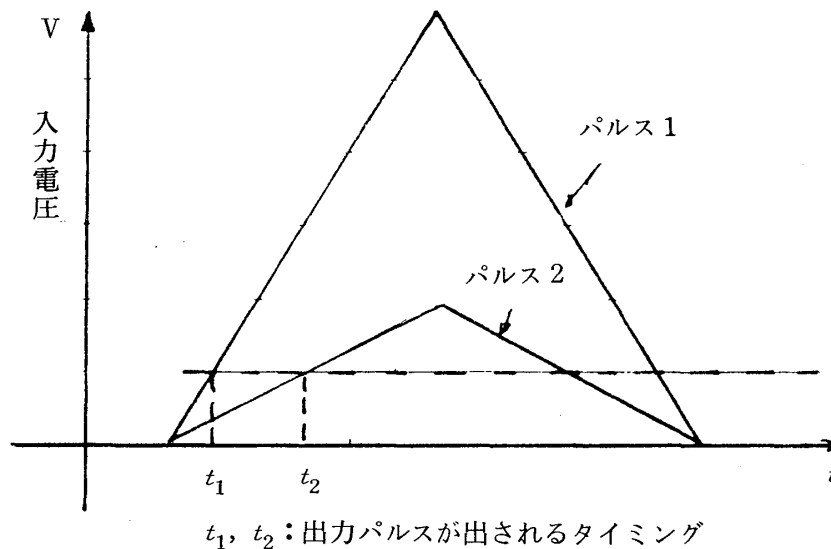
(1) コンパレーターによるばらつき

31図はフォトマルからの出力パルスの分布を測定した結果を示したものである。これから明らかにようにフォトマルの出力パルスはかなり広い範囲にわたって分布している。これはフォトマルの光電面における光電子放出およびその後の各ダイノードにおける光電子放出過程が本



31図

来ばらつきをもった現象であるためである。コンパレーターは入力パルス電圧がある一定の値を越えた点をもって時間の基準としているため (leading edge timing) このような様々な大きさのパルス電圧がコンパレーターに入力した時、入力した時刻と出力パルスが出てくる時刻との時間関係にばらつきが生ずると考えられる。これは 32 図より明らかであろう。

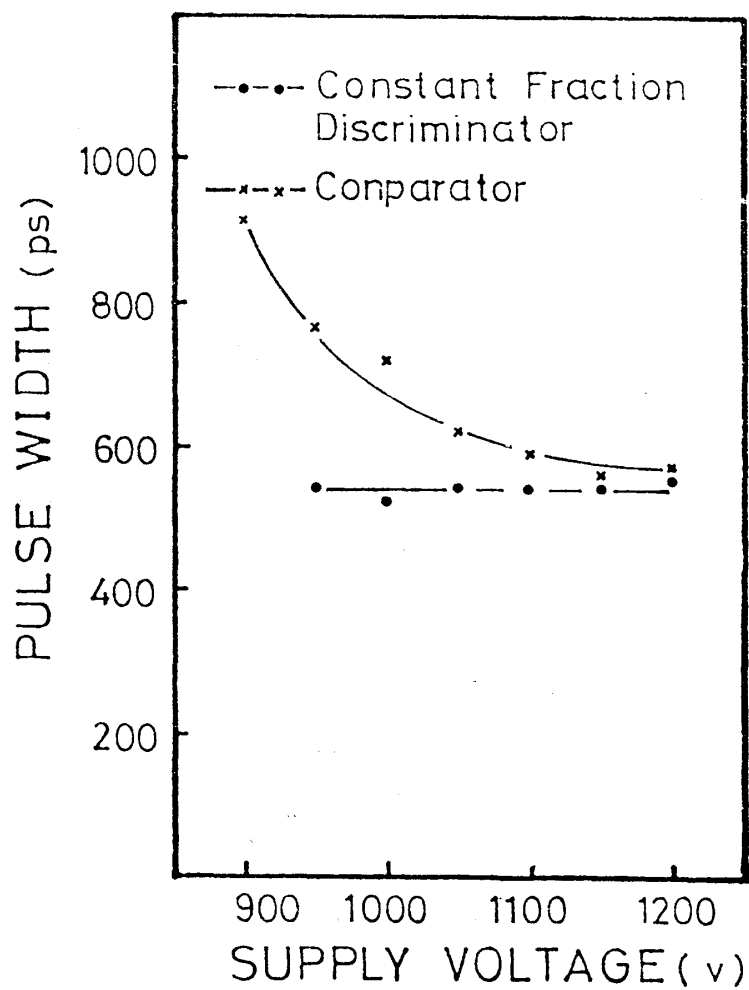


32 図

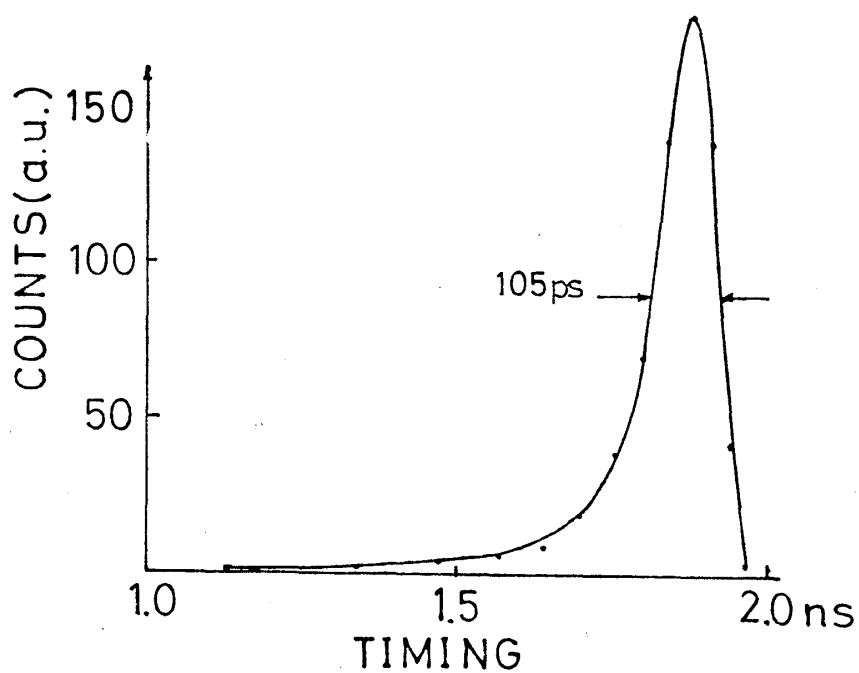
そこでこの効果の大きさを調べる目的で原理的には、入力パルスの大きさによらず一定のタイミングで出力を出す Constant-Fraction-Discriminator (CFD) を用いた場合との比較を行った。

33 図はフォトマルの印加電圧を変えて、モード同期 Ar^+ レーザーのパルスの時間幅を測定した結果である。

これよりコンパレーターを使った場合、フォトマルに対する印加電圧が低いときはかなり時間幅が広がるが、1200V 付近になると CFD を使用した場合と余り変らない結果が得られることがわかる。これは、フォトマルからの出力パルスの幅が狭い (1.8ns) うえにフォトマルの印加電圧が高くなるとフォトマルからの出力パルスの大きさがディスクリレベルより相当大きな値をもつためと考えられる。フォトマルの印加電圧が 1200V の場合の出力パルスの分布 (31 図) をもとにして、コンパレーターから出力されるパルスがどのような時間的広がりをもつか計算から求めてみた。ディスクリレベルは 10 mV、フォトマルからの出力パルスはガウス形をしており半値幅は 2 ns であるとした。結果を 34 図に示す。これから出力パルスの出されるタイミングの時間的なばらつきはかなり小さい (幅 105 ps) ことがわかる。このことから、フォトマルの印加電圧が 1200V 付近になるとコンパレーターを使った場合と CFD を使った場合とで余り差がないことが理解できる。



33 図



34 図

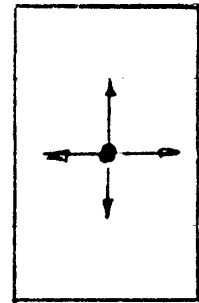
(2) フォトマルにおけるばらつき

フォトマルの電子走行時間には相当なばらつきがあるが、その主要な原因としては光電面から放出された光電子が第1ダイノードに達するまでの時間のばらつきが考えられ、⁸⁾ さらにこれは

(i) 光電面の場所によるちがい

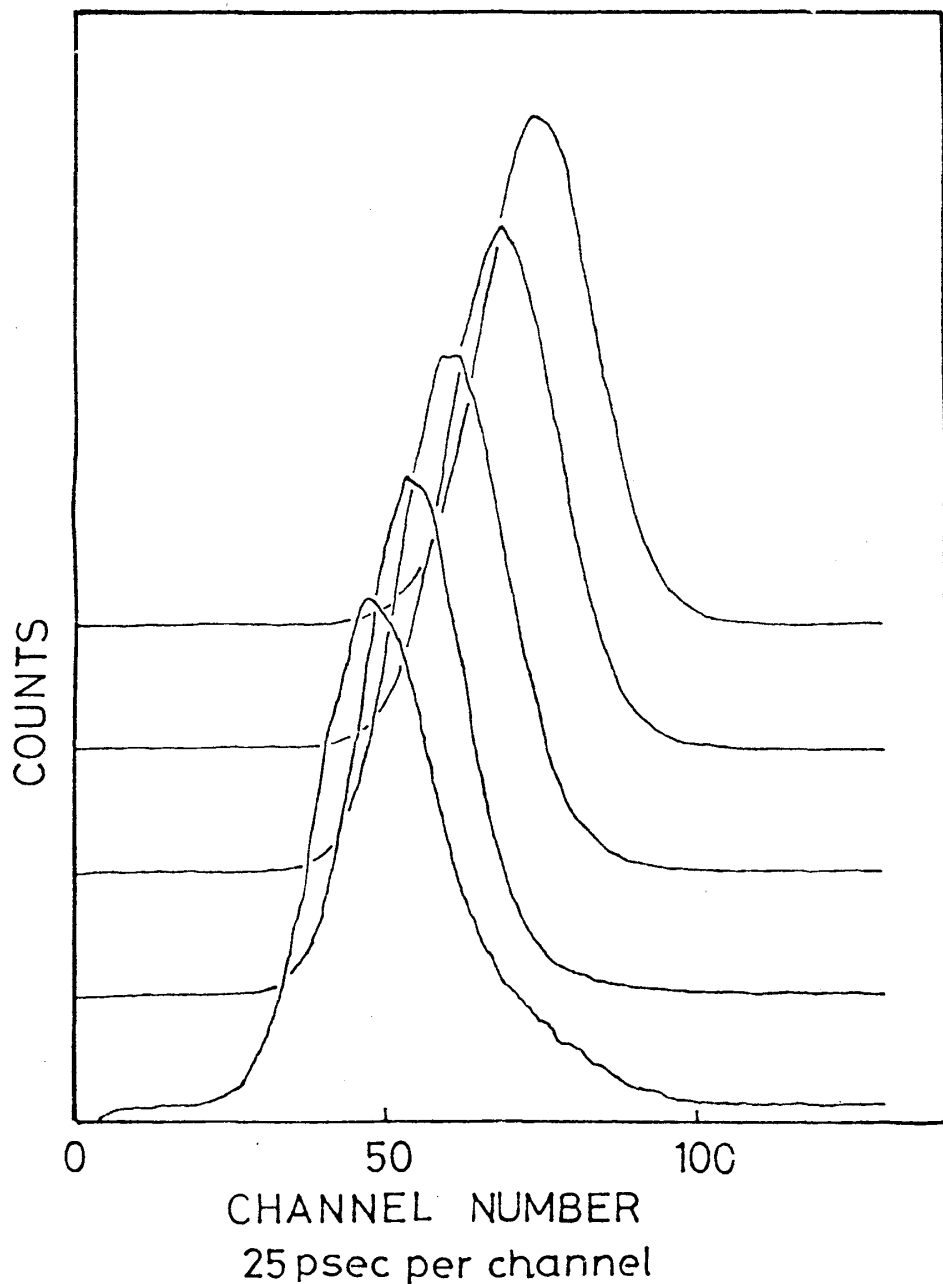
(ii) 光電子の初速度のばらつき

のふたつによって生ずると思われる。このような電子走行時間のばらつきを調べるため、次のような実験を行なった。

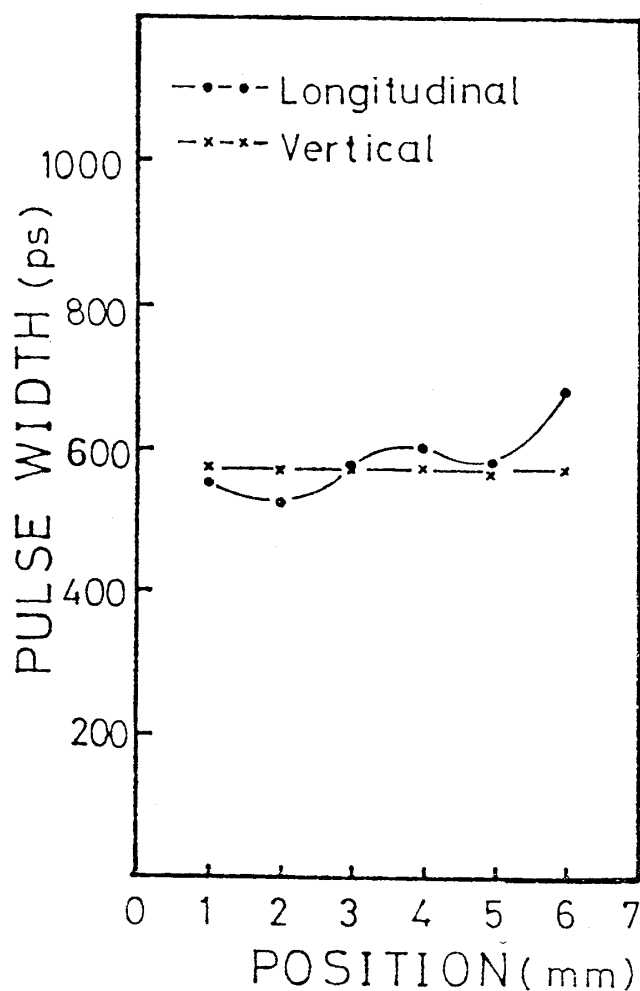


フォトマルの光電面

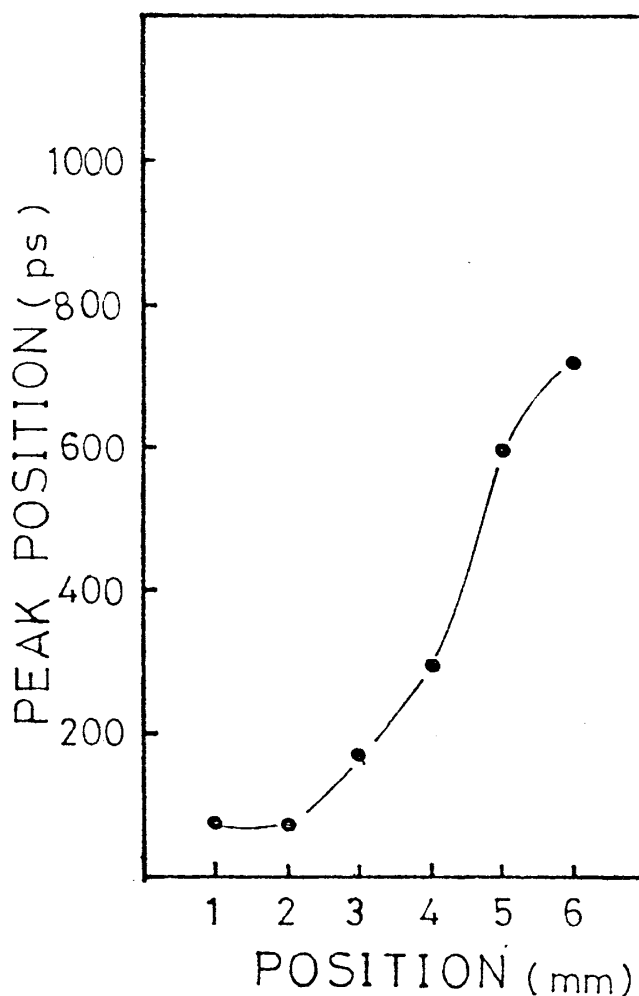
35 図



36 図



37図



38図

入射光を直径1mm程度のスポットにして当てることによりフォトマルの光電面の一部だけを使用するようにして、このスポットを図のように上下、左右に1mmずつ移動させ、モード同期 Ar^+ レーザーのパルスの波形を25図のシステムで測定した。この場合電子走行時間のばらつきは、測定したパルスの時間幅に敏感に反映される筈である。

なお、光電面の場所によってフォトマルのゲインが変化することによる効果を除くため、この測定ではコンパレーターのかわりにCFDとアンプの組み合わせを使用した。36図はその測定の一例である。37図は、光電面上でのスポット位置とレーザーパルスの半値幅との関係を、38図は光電面上でのスポット位置とレーザーパルスのピーク位置との関係をそれぞれ示している。このふたつの図から次のことがいえる。

- (i) 光電面上での上下の位置の変化に対しては、電子走行時間、およびそのばらつきにはほとんど変化がないが、左右の位置の変化に対しては、これらの変化は相当大きい。
- (ii) 37図は光電面の場所によって電子走行時間のばらつきに大きな差があることを示しており、これは光電子の初速度のばらつきによると考えられる。

- (iii) 38 図は光電面の場所によって電子走行時間の大きさに差があることを示しており、光電面全体を使用したとき、場所による電子走行時間の違いが電子走行時間のばらつきの原因となる。

(3) ジッターの見積り

フォトマルの電子走行時間のばらつきおよびコンパレーターのジッターの大きさを次のようにして見積ってみた。これらのばらつきがガウス分布に従っているとすると、装置関数の幅 Δt が、レーザーパルスの幅 Δt_ℓ 、フォトマルの電子走行時間のばらつきの幅 Δt_p 、コンパレーター、およびCFDによるジッターの幅 Δt_c により決まっている場合

$$(\Delta t)^2 = (\Delta t_\ell)^2 + (\Delta t_p)^2 + (\Delta t_c)^2 \quad (3-4)$$

が成立する。

ところでCFDは原理的には入力パルスの大きさによって出力パルスが出るタイミングは変わらないが、それ自体が幅 150 ps 程度のジッターをもっていることが知られている。CFDを使った時、モード同期 Ar^+ レーザーのパルス幅は約 518 ps であったから、上式に、 $\Delta t = 518$ ps, $\Delta t_\ell = 200$ ps, $\Delta t_c = 150$ ps を代入して、フォトマルの電子走行時間のばらつきの幅 Δt_p を求めると

$$\Delta t_p = 456 \text{ ps}$$

となる。

一方、コンパレーターを使った時、モード同期 Ar^+ レーザーのパルスの時間幅は約 550 ps であった。この値、および $\Delta t_\ell = 200$ ps, $\Delta t_p = 456$ ps を用いてコンパレーターのジッターの幅 Δt_c を求めると

$$\Delta t_c = 234 \text{ ps}$$

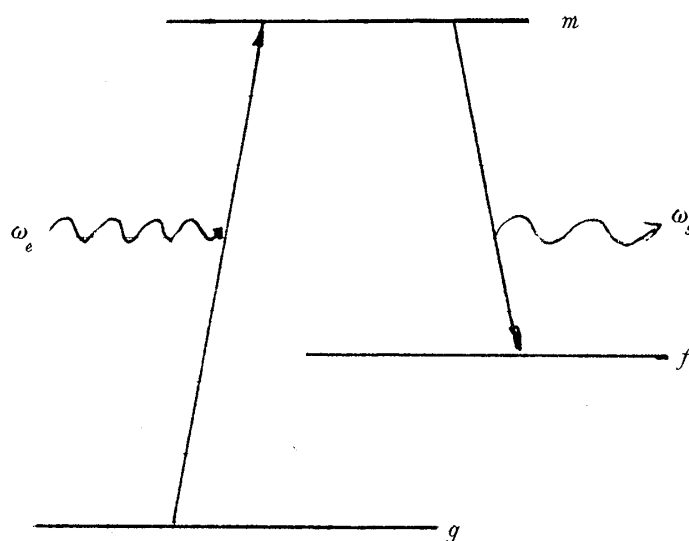
となる。以上のことから装置関数の幅は主にフォトマルの電子走行時間のばらつきによって決まっていると結論される。したがって実際測定を行なう場合、このフォトマルの電子走行時間のばらつきをいかに小さくするかが重要になってくる。このためにはフォトマルの光電面のごく一部だけを使用し、さらに電子走行時間のばらつきが小さい部分を選ぶ必要があることがわかった。

第Ⅳ章 二次放出光の時間特性の測定とその応用

われわれのシステムの有用性を確かめ、その実際の性能を明らかにするために光散乱とルミネッセンスの時間特性の問題を取り上げ実験を行なった。まず、ZnTeをバンド間励起した際に現われる、ポラリトン発光ならびに鋭いLO線についてその減衰時間特性の測定を行なったが、これは以前、モード同期YAG:Ndレーザーをベースにした光パラメトリック発振器と光カーシャッターを用いて試みられたが高密度励起効果のために成功しなかったものである。次に光散乱とルミネッセンスの時間特性の違いを利用してラマン測定においてバックグラウンドの螢光を除去することを試みた。これらの結果はわれわれのシステムが極めて優れた性能をもつことを実証するとともにその有用性を明瞭に示すものである。

§ 4.1 光散乱とルミネッセンスの時間特性

物質に光を照射した場合、異なる振動数の光が放出される過程として、光散乱とルミネッセンスがある。例えば39図のような三準位系に振動数 ν_e の光が入射したとするとはじめに g 状態にあったのが m 状態を中間状態として f 状態に遷移し、入射光子を吸収すると共に他の光子を放出する過程が光散乱であり、光吸収により一度 m 状態に上げられた後、光を放出して f 状態に移る過程がルミネッセンスである。つまり光散乱では m 状態への遷移は虚(virtual)の遷移であるのに対してルミネッセンスでは実(real)の遷移である点異なる。こ



三準位系による共鳴二次光学過程

39 図

のため光散乱で放出される光の振動数は $\nu_e - (\nu_f - \nu_g)$ となり、入射光の振動数に依存するのに対して、ルミネッセンスでは $\nu_m - \nu_f$ となって ν_e に依存しない。したがって、 ν_e が $(\nu_m - \nu_g)$ と異なるときは両者を振動数で区別することが可能であるが、 ν_e が $(\nu_m - \nu_g)$ に等しいとき、つまり共鳴励起の際には両者の区別が困難になる。この場合に両者の関係がどうなるかは議論の多い問題である。

例えば十分に時間幅が狭いパルス光で共鳴励起を行なった場合に二次放出光強度の時間的振舞いがどうなるかに関しても様々な意見が文献に見られる。例えば

- (i) 光散乱の場合もルミネッセンスと同じく共鳴中間状態の分布の減衰時定数で減衰するものとするもの
- (ii) 光散乱の場合には励起パルスと同じ時間的な振舞いをするものとするもの
- (iii) 光散乱の場合の減衰時定数は τ_{mf}^{-1} (ただし $2\tau_{ij}$ は ij 状態間の遷移に対応するスペクトル線の均一半値幅を角周波数単位で表わしたもの) となるとするもの

などである。しかし、光の吸収と放出がひとつながりのコヒーレントな量子過程として起こる場合が、光散乱でそうでないのが、ルミネッセンスであるという定義をとることになると39図のような三準位系を時間幅の十分短いパルスによって共鳴励起した場合には全二次放出光強度は共鳴中間状態の分布の減衰時定数で減衰し、散乱光成分のみをとり出せば $\exp(-2\nu_{mq}t)$ なる時間依存性を示すべきであると考えられる。また、エネルギー的に十分広く連続分布した状態への励起では二次放出光の強度はそれが光散乱であれば励起パルスと同じ時間的振舞いをする筈であると思われる。一方、共鳴からはずれたパルス励起の場合、つまり励起光のパルス幅を τ_p 、共鳴からのずれを角周波数で表わしたものを Δ としたときに $\tau_p > |\Delta|^{-1}$ が満足される場合には散乱光強度は励起光パルスと同じ時間的振舞いをするのに対して、この場合もルミネッセンスであれば強度は m 状態の分布の減衰時定数で減衰すると考えられる。

§ 4.2 ZnTeの二次放出光の過渡的振舞い

Ⅱ－Ⅶ族半導体を単色光でバンド間励起した際に励起光からLO(縦型光学)フォノンエネルギーの整数倍だけエネルギーのずれた所に鋭い発光線が現われることが知られており、その基因に関しては共鳴ラマン散乱によるとする考え方⁹⁾とホットな励起子によるルミネッセンスであるとする考え方が提案¹⁰⁾されているが励起子エネルギーの近傍ではポラリトン効果を考慮する必要があるため、その解釈は難しい問題を含んでいる。そこでわれわれのピコ秒分光システムを使って実際にZnTeをバンド間励起した時に現われる二次放出光について過渡的な時間特性の測定を行なってみた。測定結果について述べる前に実験の説明を理解する上で重要となる励起子ポラリトンとその発光過程について述べる。

(1) 励起子ポラリトン^{1)~3)}と分散曲線

ポラリトンとは分極波と電磁波とが結合した連成波のエネルギー量子のことである。分極波には、光学フォノンや励起子などがあるが、励起子ポラリトンは励起子と光子が相互作用し合う結果形成されるポラリトンである。

励起子ポラリトンの分散曲線 $\omega(k)$ を40図に実線で示す。破線は相互作用のない場合の励起子とフォトンの分散を表わしている。励起子とフォトンとの相互作用のためにポラリトンの分散曲線は交差することなくふたつの分枝を形成する。比較的 ω が大きい場合の上の分枝のポラリトン (UP:Upper Polariton) および ω が小さい所での下の分枝のポラリトン (LP:Lower Polariton) は、フォトンのみであり比較的 k が大きい場合 ($k \gg k_p$, k_p 相互作用のない励起子とフォトンの分散曲線が交わる点の波数), 下の分枝のポラリトンは

励起子的である。励起子とフォトンの本来の分散曲線が交差する付近では両者の相互作用が強くポラリトンという描像が重要となる。

(2) 励起子ポラリトンと光学過程

エネルギーが $\hbar\omega_L$ より大きな光で結晶を励起するとふたつのポラリトンが形成されるが、ほとんどはフォトンの様相の強いUPとなる。結晶中に生成されたポラリトンはそれぞれの群速度で結晶中を伝播しやがて結晶表面に到達するとある確率で同じエネルギーのフォトンとなって外へ出て行く。ところでポラリトンはその励起子成分を通じてフォノンと相互作用することにより各分枝内及び分枝間で散乱される。結晶中に生成されたUPのあるものは、このようなポラリトン-フォノン相互作用により同一分枝上の低い状態へ散乱され、そこからフォトンとなって外へ出て行く (UPによる2次放出光)。またUPのあるものは下の分枝上に散乱されLPとなる。LPはさらにフォノンを放出しながら低い状態へ落ちてゆき、やがて“Bottle neck” (下分枝で波数が k_p 程度の所) に到達すると、ポラリトンの状態密度が小さくなるのでフォノンによる散乱確率は急速に小さくなり、しかもフォトンの様相が強くなるため、ほとんど確実にフォトンとなって外へ出て行く (LPによる2次放出光)

(3) 発光スペクトル

41図はZnTe結晶を82Kにおいて Ar^+ レーザーの514.5 nm光で励起したときの発光スペク

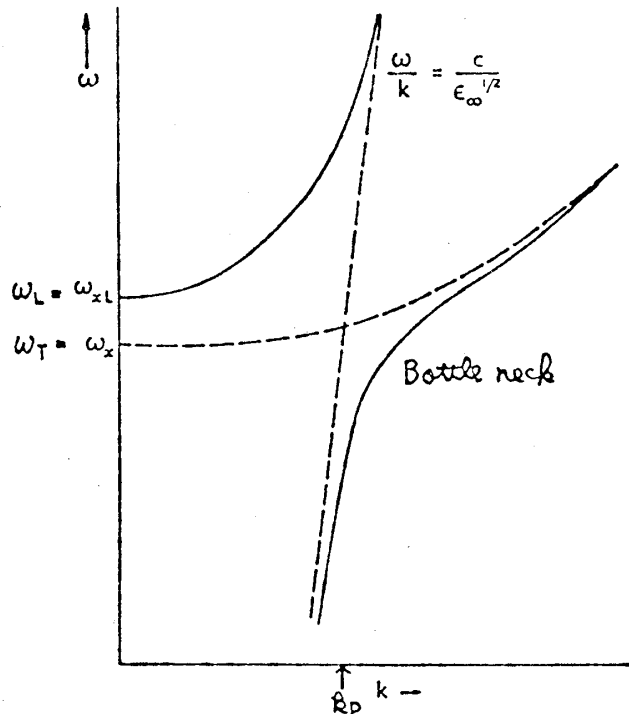
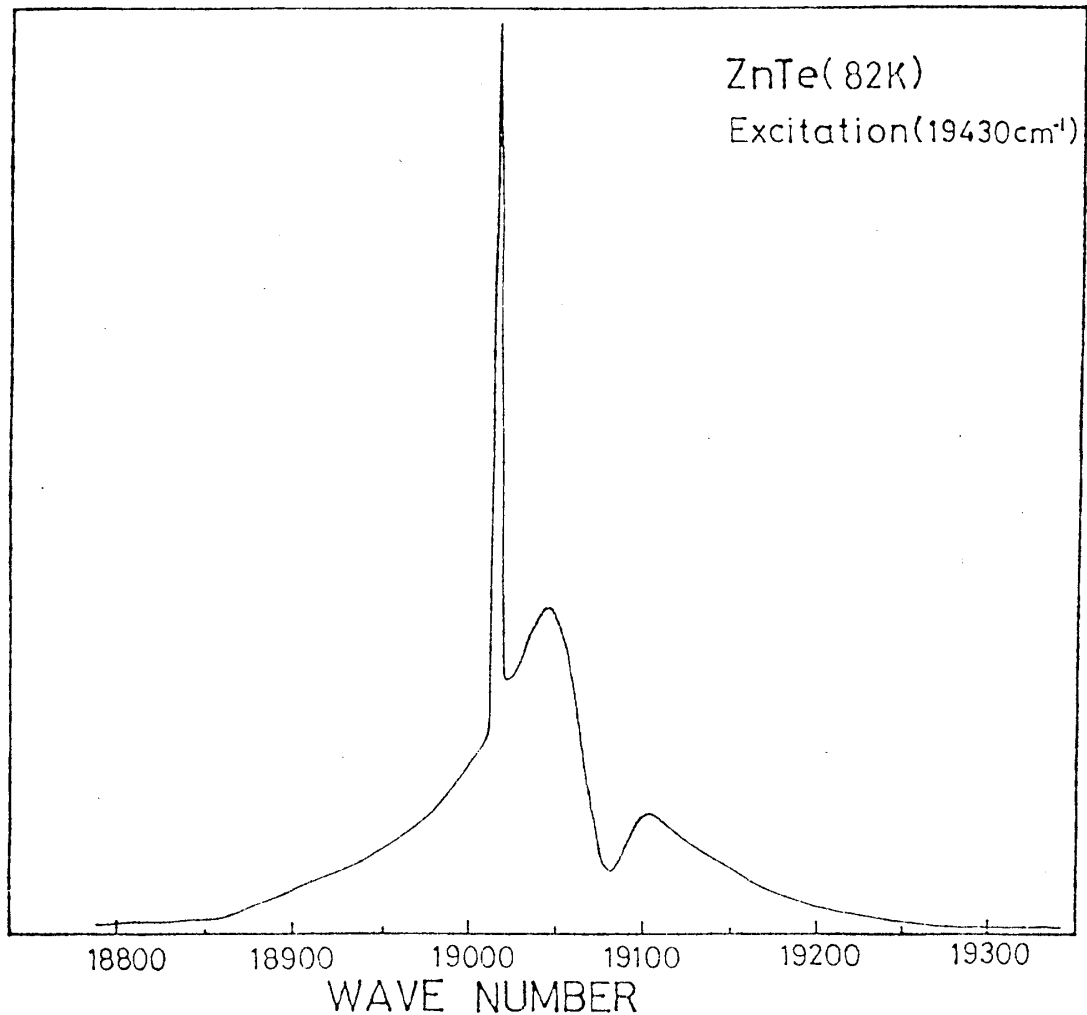


FIG. 4. The dispersion curves for polaritons in the vicinity of an exciton resonance. The dashed lines represent the curves in the absence of coupling between the e.m. radiation and the excitons.

40 図



41 図

トルである。ふたつの幅の広いピークはUPの発光及びLPの発光に対応している。これらのポラリトンは励起の後、種々の緩和過程を経て分散曲線上の様々なエネルギーの所に分布したもので、その発光は幅が広い。一方 19010 cm^{-1} 付近の鋭い線は、レーザーの光子エネルギーよりも 2 LO フォノンエネルギーだけ低い位置にあり、この線の基因については次のふたつの解釈がある。ひとつは共鳴ラマン散乱であるという解釈で、これは、ひとつの光子を吸収しふたつの LO フォノンとひとつの光子を放出する過程がひとつながりのコヒーレントな過程である。もうひとつの解釈は、ホットポラリトンによる螢光であるというもので、この過程は作られたポラリトンが準熱平衡状態になる前に、光子を放出する過程であるが、先の共鳴ラマン散乱と異なるのは、光子の吸収と放出とがひとつながりの過程ではなく独立に生ずるということである。

(4) 二次放出光の時間特性

42 図の黒丸は UP ピーク (19105 cm^{-1}) での Zn Te の発光についてわれわれのシステムで時

間特性を測定した結果である。また、白丸は励起レーザーパルスについて測定された時間特性を示している。われわれのシステムでは繰り返しが速いパルスを励起に用いているうえに、TACのスタートパルスとストップパルスを逆にして計数効率を上げているため、このような測定は数秒～数十秒で完了できる。これらのデータをもとに、モーメントの方法¹⁴⁾により発光の減衰定数を求めると $75 \text{ ps} \pm 1 \text{ ps}$ となった。実線はこの値を使って計算により発光の減衰の様子を再現したもので、実験結果とたいへん良く一致している。

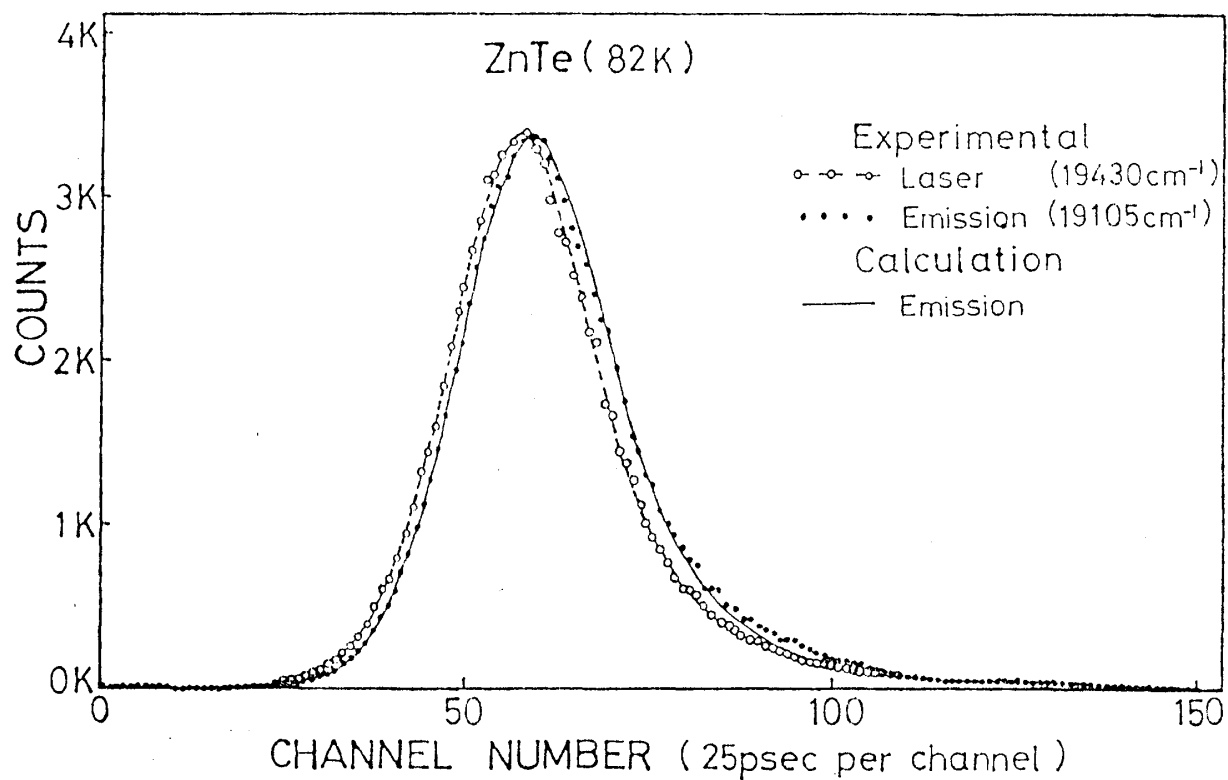
43 図の黒丸はLPピーク (19050 cm^{-1}) におけるZnTeの発光の時間特性について同様の測定をした結果である。これにより発光の減衰定数は $109 \text{ ps} \pm 1 \text{ ps}$ と定められた。実線はこの値を使って計算により発光の減衰の様子を再現したもので、この場合も実験結果とたいへんよく一致している。

以上の実験からわれわれのシステムでは 100 ps 以下のしかも微弱な蛍光の寿命を非常に精度よく測定できることが知られ、システムの分解能は 10 ps 程度であることが結論される。

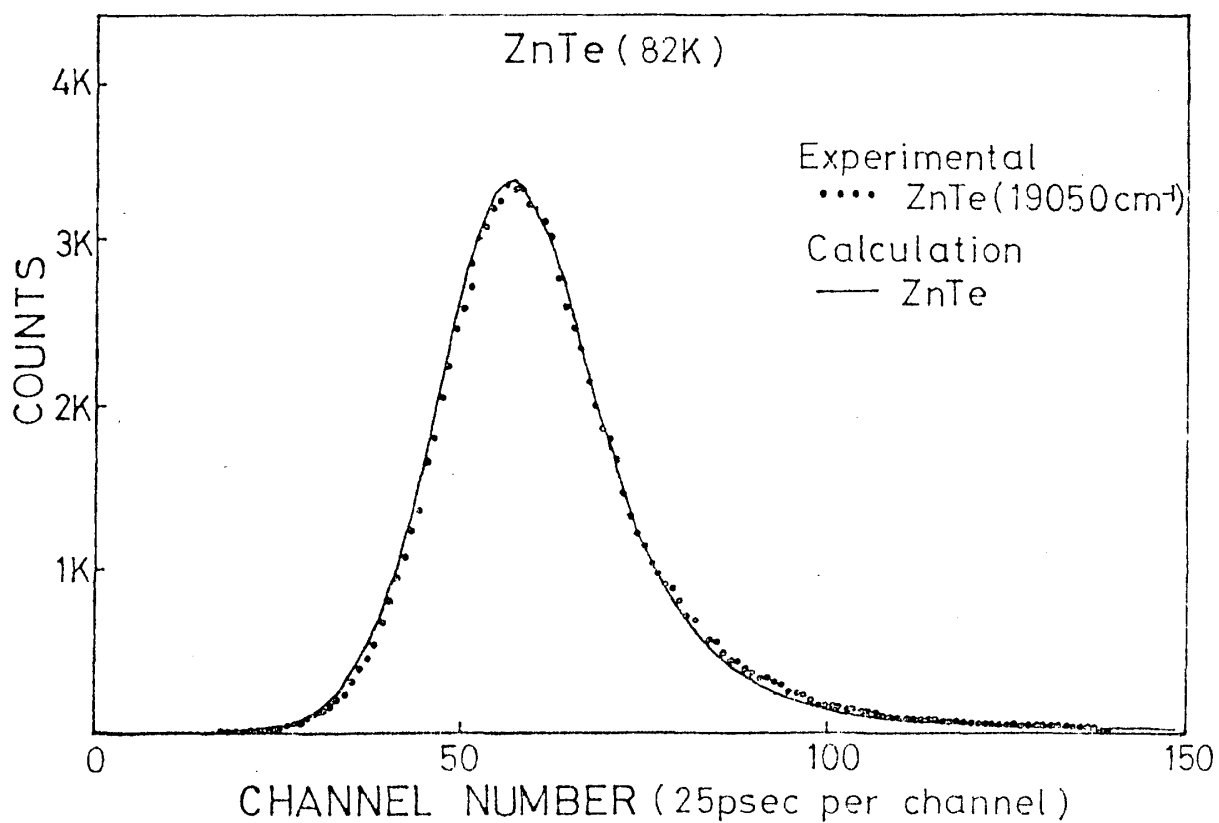
次に 19010 cm^{-1} 付近の鋭い線についても同様な発光の時間特性について調べた。ただしこの場合は、結晶を励起する場所を変え、44 図のようにこの線の強度がLPピーク強度よりも相当強い場所を選んで測定した。

45 図は鋭い2LO線の近傍での幅広い蛍光について測定した結果で、蛍光の時間変化はレーザーパルスのそれより明らかに遅れており、計算の結果、蛍光寿命は 98 ps となった。一方46 図は鋭い線について時間特性を調べた結果である。実線はレーザーパルスの時間特性を×印は発光のそれを示しており両者は完全に一致していることがわかる。以上の実験からだけで、この鋭い線が共鳴ラマン散乱によるものかホットルミネッセンスによるものかを決定することはできないが、時間分解能 $\sim 10 \text{ ps}$ の範囲内で励起光と同じ時間特性を示したことは、§4.1で述べたように光散乱の機構と一致する結果である。

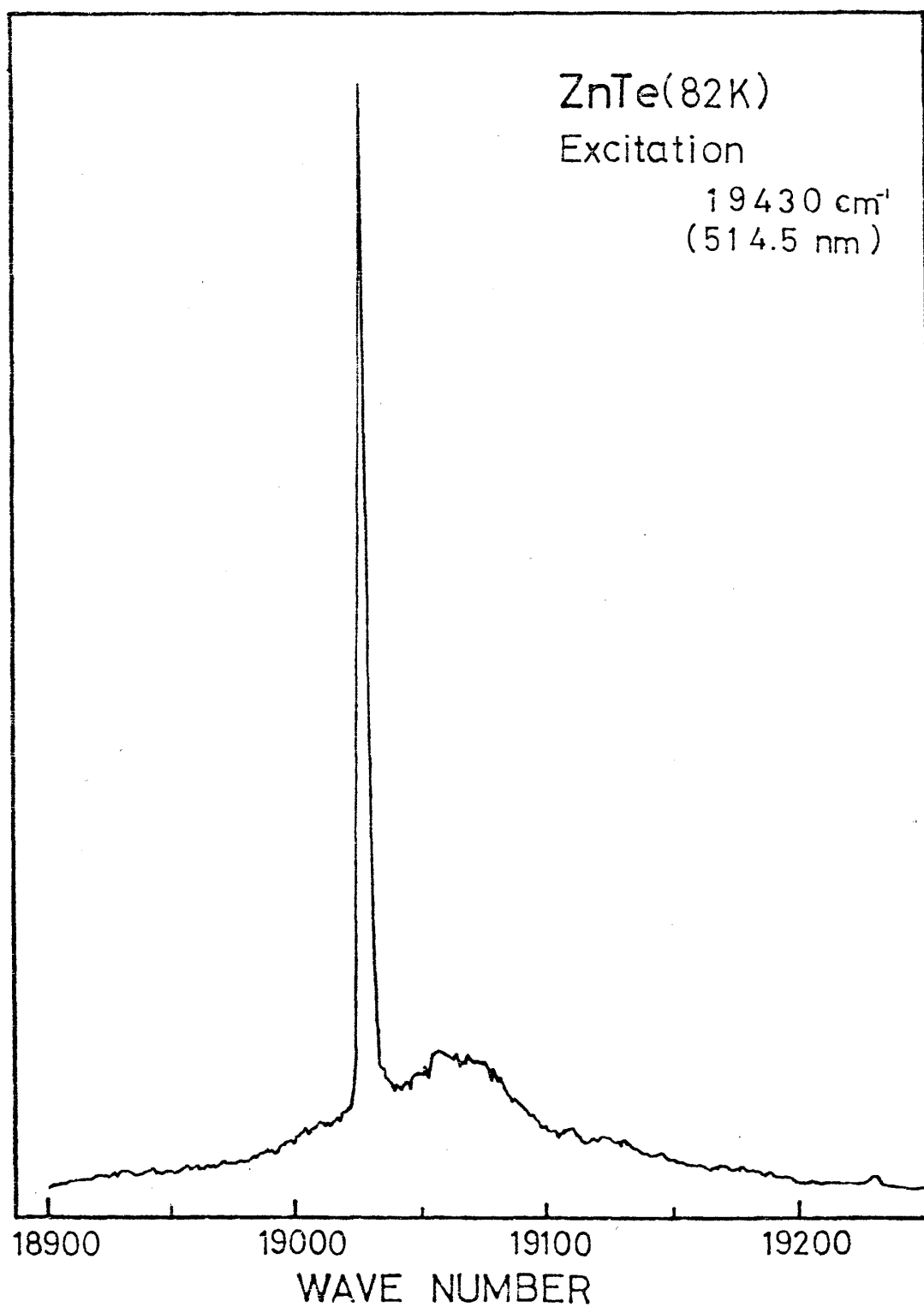
なおピコ秒分光の見地から見ると、上の実験は、弱い励起光を使わなければならない条件の下で、しかも励起光から数十nmという近傍にある半導体の二次放出光という微弱な発光を対象に 100 ps 以下の減衰定数を $\pm 1 \text{ ps}$ の精度で決め、しかもそれに要する時間が数秒、試料は 1 mm 角以下ということでわれわれのシステムの色々な優れた点を明瞭にデモンストレートしているものである。



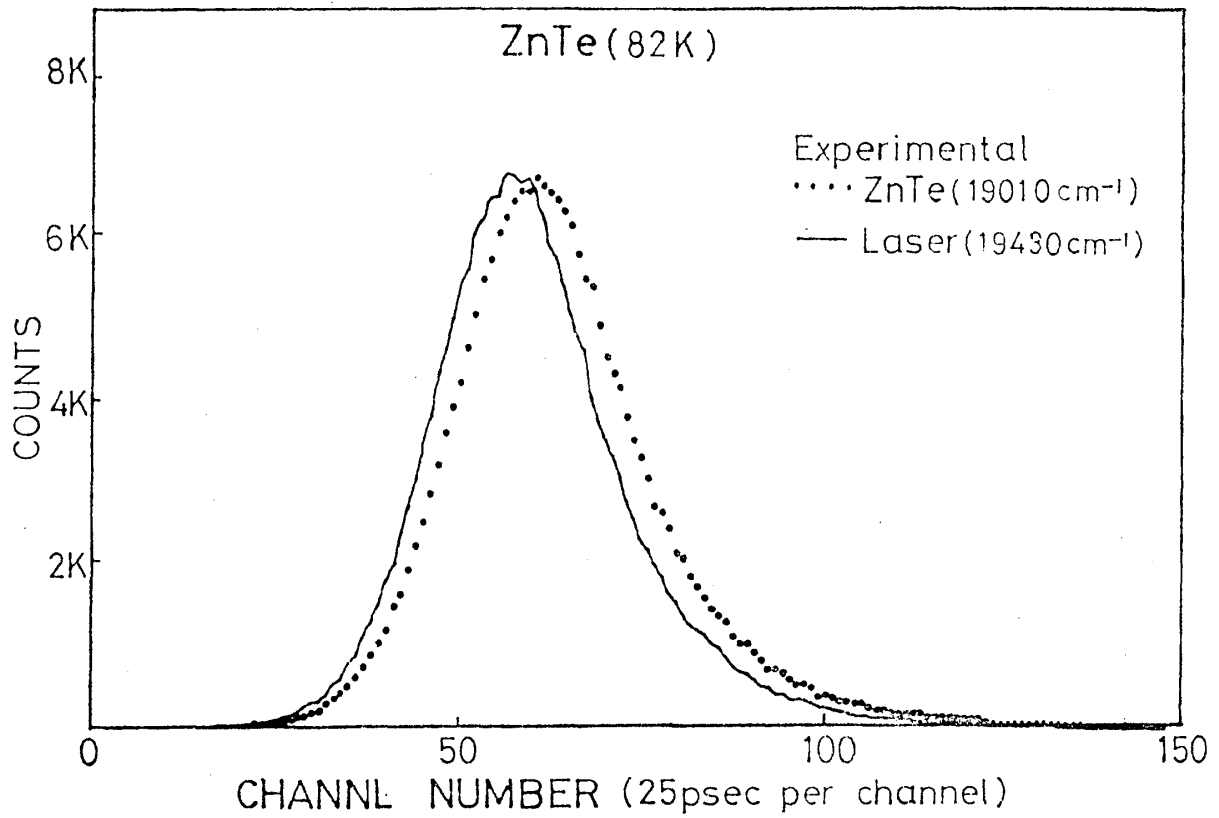
42 図



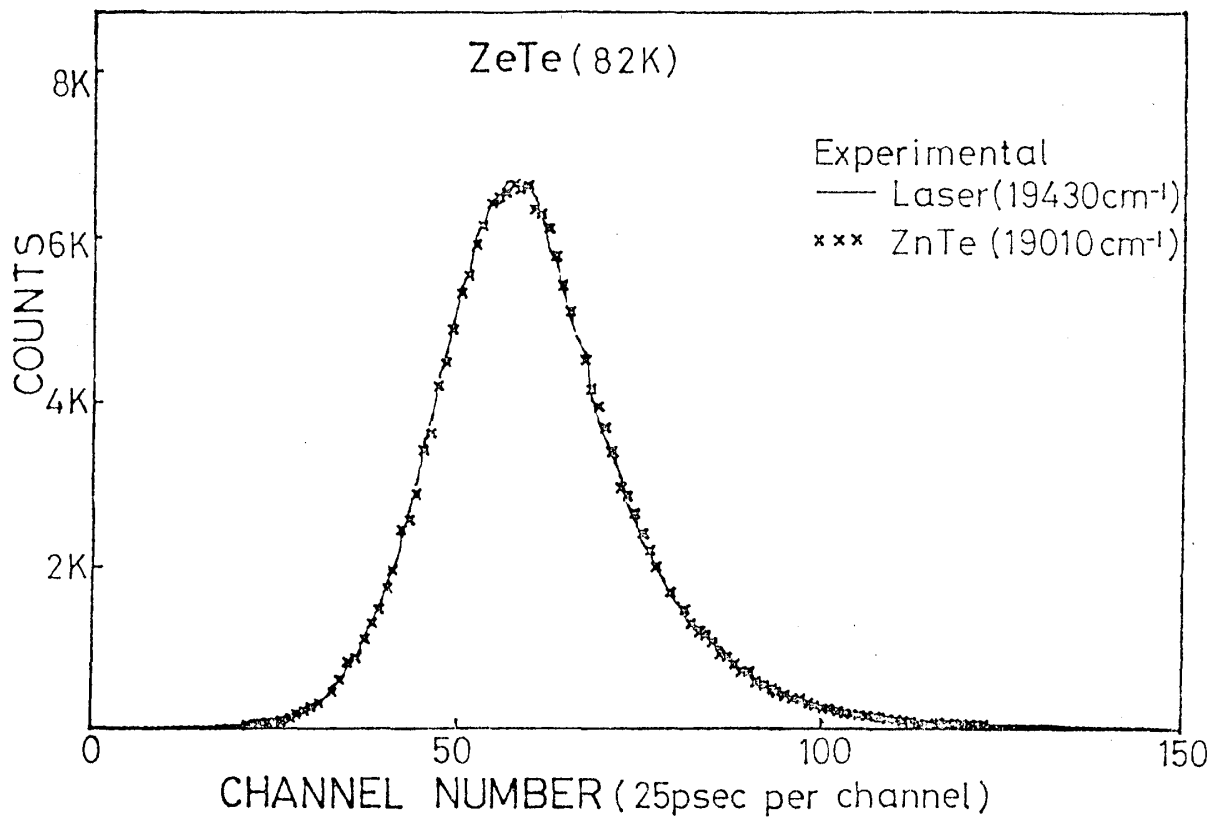
43 図



44 図



45 図



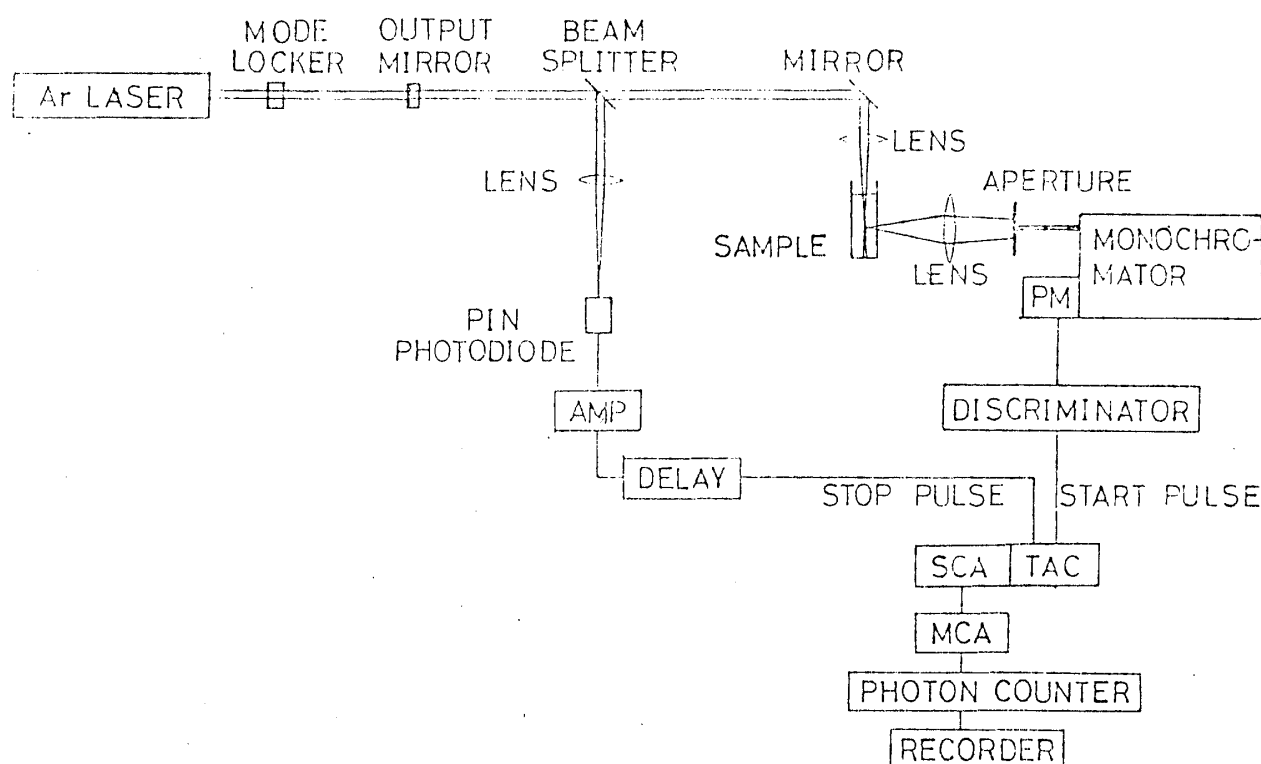
46 図

§ 4.3 蛍光とラマン散乱の分離

ラマン散乱は物理、化学、生物などの分野で重要であるばかりでなく、分析など工業的な応用も色々考えられる。しかしながらラマン散乱の信号は一般に弱く、バックグラウンドとして存在する不純物などによる強いルミネッセンスがしばしば、測定の大きな障害となる。これを改善するためのひとつの方法として光散乱とルミネッセンスの時間特性の違いを利用する方法が考えられる。¹⁵⁾すなわち $\tau_p \gg |\Delta|^{-1}$ の場合は先にも述べたように、光散乱は励起光と同じ振舞いをするが、ルミネッセンス強度は励起状態の分布の減衰時定数で減少するので、十分に時間幅の狭い光パルスを励起に用い、これと同時に放出される光子のみを検出するようにすれば著しくルミネッセンスを除くことができると考えられる。実際にわれわれのシステムを使ってこれを試みラマン信号の S/N 比が大幅に改善されることを確かめた。この節では実際の測定方法およびトルエンに微量のローダミン 6G を溶したものを試料として測定した結果について述べる。

(1) 測定方法

47図は上で述べたような測定を行なうためのシステムのブロックダイアグラムである。測定方法はピコ秒パルスレーザーと単一光子計数法を用いる点では、蛍光寿命を測定するシステム（図 25）と全く同じである。異なるのは TAC と共に SCA（single-channel-analyser）を使用

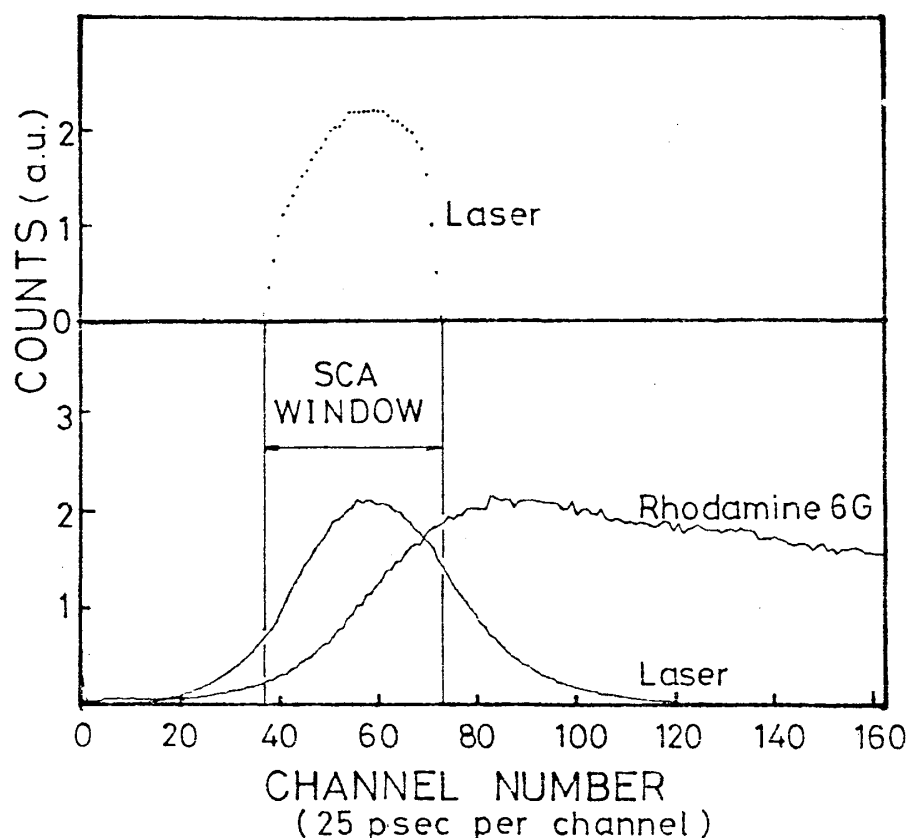


47 図

している点である。SCAは励起パルスが継続している間に放出されたラマン散乱の光子または蛍光の光子のみが、フォトンカウンタによって計数されるようにするために使用する。その方法は以下の通りである。

まず、TACでスタートパルスとストップパルスとの時間間隔（励起光とそれによって放出される光子との時間間隔に対応）に比例したシグナルが作られる。このシグナルの大きさがSCAの上限と下限との間（SCAのウィンドウ）にあれば、TACから出力が出されるがもしこの範囲になればTACの出力を妨害するシグナルがSCAより出されTACの出力は生じない。

48図の下段はSCAを介さないで測定した時のレーザーパルスの時間特性、およびローダミン6Gの蛍光の減衰を示したものであり、48図の上段はSCAを介して測定した時のレーザーパルスの時間特性を示している。ただしこれらの測定は25図のシステムを使って行なった。47図のシステムを使って48図に示したSCAのウィンドウ内にやってくる光子のみを検出してラマン散乱のスペクトルを測定すれば、通常の方法でスペクトルを測定した場合に比べて著しく蛍光を除去することができる。なぜなら、ラマン散乱の時間特性はレーザーのそれと一致しており、ラマン散乱による光子の大部分はSCAのウィンドウ内に入るのに対して、蛍光の光子はごく一部しかこのウィンドウ内に入らないからである。



48図

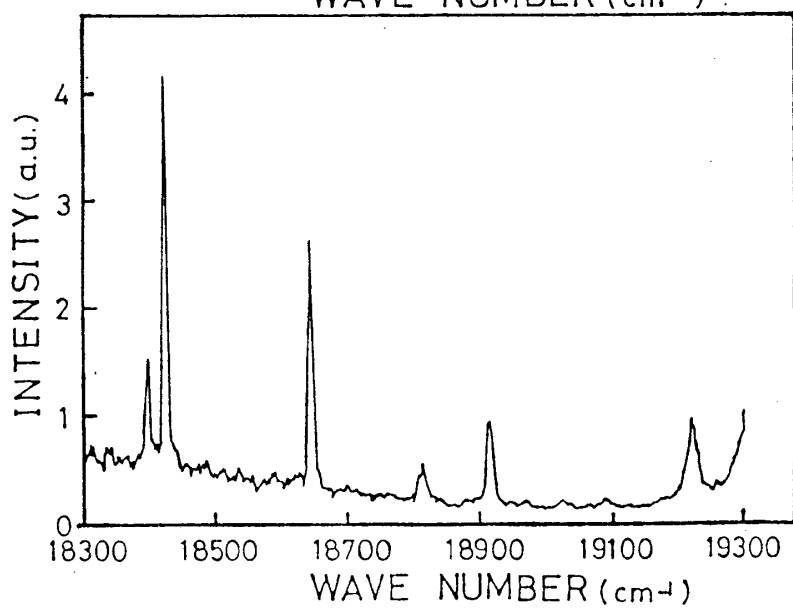
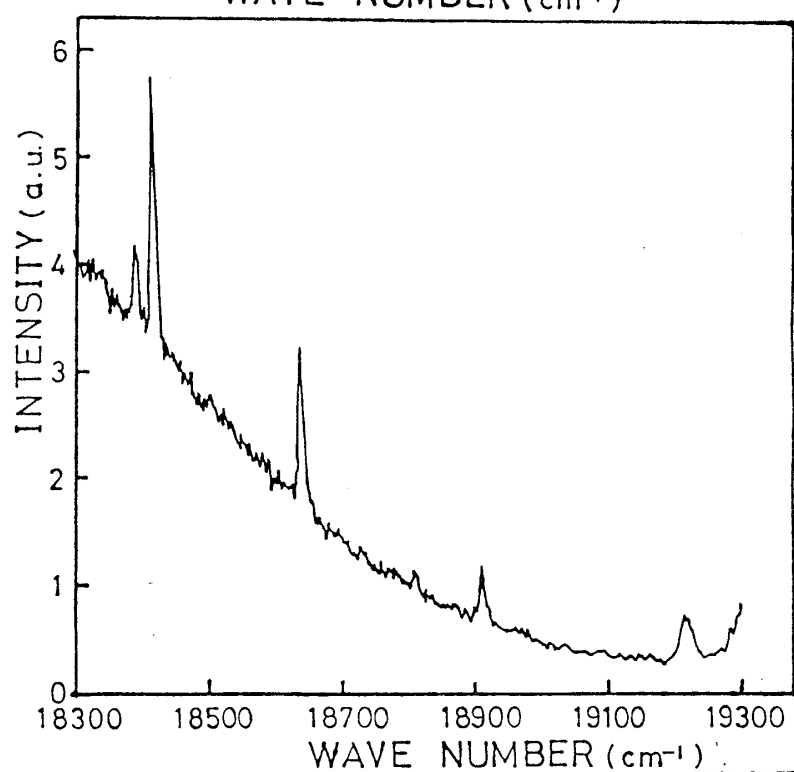
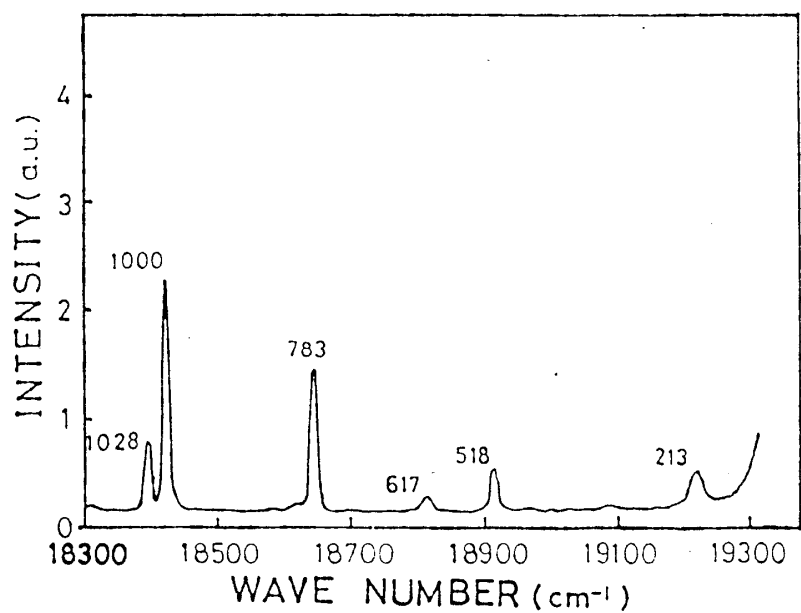
(2) ラマンスペクトルの測定

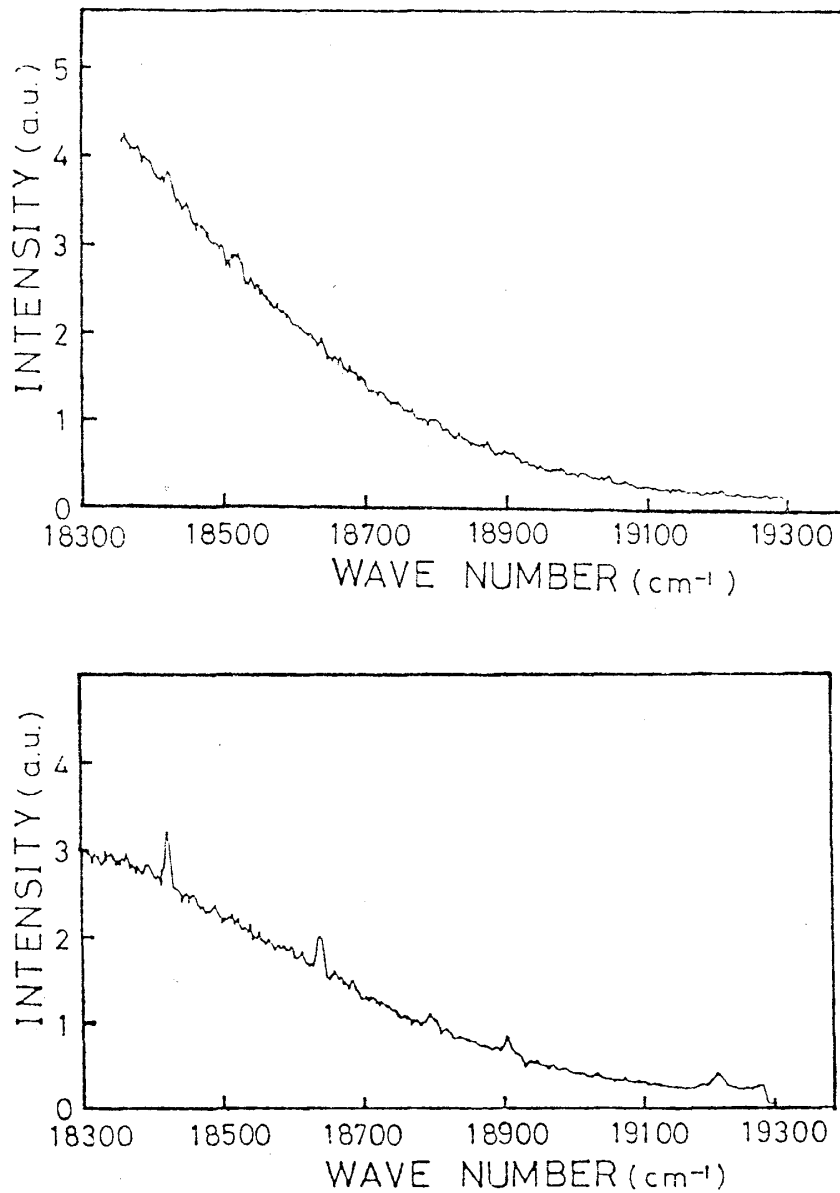
試料としてはトルエンにローダミン6 Gを 1×10^{-7} モル/ ℓ 溶したものと、 4×10^{-8} モル/ ℓ 溶したもののふたつについてラマンスペクトルの測定を行なった。

49図の上段はトルエンのみのラマンスペクトルを示しており、中段および下段はトルエンにローダミン6 Gを 4×10^{-8} モル/ ℓ 溶したものを試料として用いラマン散乱のスペクトルを測定した結果である。通常の方法で測定した場合のスペクトル(中段)と、このシステムを使って測定した場合のスペクトル(下段)を比較するとほぼ完全に蛍光によるバックグラウンドが除去されていることがわかる。また、通常の方法で測定した場合、 617 cm^{-1} のピークはあまり明瞭に現われていないが、このシステムで測定した場合は明らかにピークとなって現われている。このピークについて通常の方法で測定した場合の S/N 比とこのシステムで測定した場合の S/N 比とを比較すると、このシステムでは約6倍も S/N 比が改善されていることがわかる。

50図はトルエンにローダミン6 Gを 1×10^{-7} モル/ ℓ 溶したものを試料として用いラマン散乱のスペクトルを測定した結果である。

上段は通常の方法で測定した場合のスペクトルを下段はこのシステムを使って測定した場合のスペクトルを示している。通常の方法で測定した場合はどこにラマン散乱のピークがあるのか殆どわからないが、このシステムを使った場合は 213 cm^{-1} 、 518 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} に明らかにピークが見られる。この結果は、われわれのシステムの有用性を明瞭に示すものである。





50 図

第 V 章 結論と今後の課題

§ 5.1 結 論

超音波変調器を設計し、これを Ar^+ レーザーの共振器中に挿入することにより 514.5 nm ~ 454.5 nm の間の 8 本のレーザー線すべてについてモード同期を行なわせることができた。さらに出力パルスの強度、波形、繰り返し周期などの安定化を試み、特に超音波変調器の温度制

御を行なうこと、ならびにレーザー出力の一部をフォトダイオードで受けてレーザーの励起電流の制御回路にフィードバックさせることのふたつにより十分に安定にすることができた。また、このレーザーを励起光源として用いることにより、広い範囲(580 nm~625 nm)にわたって波長可変でしかも時間幅が10 ps程度的高速繰り返し(~80 MHz)超短光パルスが発生するモード同期色素レーザーを開発した。

さらにこれらのCWモード同期レーザーと単一光子計数法とを組み合わせることにより高感度、高分解能、高効率のピコ秒分光システムを完成することができた。

また、このシステムの性能を詳細に調べた結果、システムの分解能がほとんどフォトマルでの電子走行時間のばらつきによって決定していることを明らかにした。この電子走行時間のばらつきは、フォトマルの光電面の場所によって相当異なっているが、光電面の極く一部を使用することによりこのばらつきを小さくし、RCA 8850, RCA C 31024等の電子走行時間のばらつきを小さくするために特別に設計されたフォトマルを使った場合にほぼ匹敵する性能を得ることができた。

またわれわれのシステムでは、フォトマルからのノイズを切るために通常使用されるCFDとアンプの組み合わせのかわりに廉価で簡便な自作のコンパレーターを使用した。フォトマルに印加する電圧を高くすることにより、CFDとアンプとの組み合わせにほぼ匹敵する性能を得ることができた。

さらにこのシステムを用いて窒素温度付近におけるZn Teの二次放出光の時間特性を測定した結果100 ps程度の微弱な蛍光の寿命を短時間(30秒~1分程度)に、しかも非常に精度よく(2乗平均誤差 ± 1 ps)決定することができることが知られた。

さらにまたこのシステムをラマン散乱スペクトルの測定に使用することにより、通常の方法で測定した場合にしばしば問題となる蛍光によるバックグラウンドを大幅に除去できることを明らかにし、このシステムの有用性を確かめた。

§ 5.2 今後の課題

われわれのシステムは高感度、高分解能、高効率ではあるがなお、測定範囲、TACの非線形性、装置関数の幅、計数効率等に改善の余地がある。

(1) 測定範囲とTACの非線形性

現在のわれわれのシステムでは測定可能な寿命の範囲は数十ps~2 ns程度までである。測定可能な範囲はひとつにはレーザーパルスの繰り返し周期によって決まる。これはTACに入力されるスタートパルスとストップパルスとの時間間隔のうち測定に有効なものはレーザー

パルスの繰り返し周期以下のものだけであるという理由からであり、したがって蛍光寿命が長くなると極くはじめの部分しか測定することができなくなり解析が困難となる。もうひとつの制限はTACの線形性の問題であり、TACはスタートパルスとストップパルスの時間間隔が4 ns以下では全く応答せずまた4 ns～8 ns付近までは著しく線形性がないため使用することができない。これらの問題を解決するためにはcavity damperによりパルスの繰り返し周期を減少させればよい。ここでcavity damperはレーザーパルスの繰り返し周期の整数倍の周期でレーザーパルスを切り出す装置である。

(2) 装置関数の幅について

われわれのシステムの装置関数の幅は約520 psであるが、これは主にフォトマルの電子走行時間のばらつきによるものであることがわかった。したがって電子走行時間のばらつきの小さなフォトマルを開発することによりさらに装置関数の幅が小さくすることが期待される。

なお、波長により装置関数が異なるという報告¹⁶⁾があり、これについても調べてみる必要があるだろう。

(3) 計数効率

現在われわれのシステムではダブルの分光器を使用しているが、グレーティングを2つ使用しているため分解能はシングルの分光器に比べて良いが光損失は大きい。蛍光の時間特性を測定する場合はシングルの分光器で十分であり、これにより計数効率を向上させることができる。

また、われわれは、フォトマルの光電面の極く一部を使用するため、分光器の入口スリットに口径1.2 mmのアパーチャーを使用しており、このため約1桁光子の計数が減少している。これを改善するためには、アパーチャーを取り除き、かわりに分光器の出口スリットの後にレンズを入れ分光器の出口スリットから出た光をフォトマルの光電面に集光すればよい。このようにすれば、アパーチャーを使用した時と同様に、フォトマルの光電面のごく一部を使用することができ、しかも計数効率は向上させることができると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 霜田光一, 矢島達夫: 量子エレクトロニクス(上)
- 2) AMNON YARIV : 光エレクトロニクスの基礎
- 3) 石田祐三, 矢島達夫: 応用物理学会量子エレクトロニクス研究会主催 昭和54年冬期研究会「レーザーの製作法と使用法」
- 4) E.P. Ippen, CV. Shark and A. Diens : AppL. Phys. Lett 21 (1972) 348.
- 5) S. L. Shapiro : Ultrashort Light Pulse.

太田博信

- 6) Vaughn J. Koester and Robert M. Dowben : Rev. Sci. Instrum. 48 (1978) 1186.
- 7) Rodney Loudon : The quantum theory of light.
- 8) Branko Leskovor : Nuclear instruments and Methods 123 (1975) 145.
- 9) Y. Oka, T. Kushida : Solid State Commu. 27 (1978) 1367.
- 10) Gross E., Permogorov S., Morozenko Ya. & Kharlamov B., : Phys. Status Solidi (B) 59 (1973) 551.
- 11) J.J. Hopfield : Phys. Rev. 112 (1958) 1555.
- 12) E. Burstein : Comments on Solid State Phys. 1 (1969) 202.
- 13) 豊沢 豊 : (現代物理学の基礎 8) 物性Ⅱ. (1972).
- 14) J. Isenberg, R.D. Dyson, R. Hanson : Biophysical Journal 13 (1973) 1090.
- 15) Richard P. Van Duyne, David L. Jeanmaire, D.F. Shriver : Analytical Chemistry 46 (1974) 213.
- 16) Ph. Wahl, J.C. Auchet and B. Donzel : Rev. Sci. Instrum, 45 (1974) 28.

謝 辞

櫛田先生には、この2年間仕事や理解の遅い僕を終始忍耐強く御指導頂きました。こうしてなんとか修士論文を書き上げることができましたのも偏に櫛田先生の御陰です。心から感謝致します。

助手の木下さんには、研究のみならずあらゆることにわたり、親身になって相談にのって頂き、言葉では言い尽せないほど御世話になりました。

斉宮先生、木村さんにはしばしば適切な助言を頂き実験を行なう上で大変に参考になりました。

また、発振器を貸して下さった末田研究室の小林先生、および色素レーザーやパルス幅の測定方法について色々と教えて下さった松尾研究室の張先生、黒堀さんに深く感謝致します。

最後に、この2年間陰ながら僕の研究ならびに実生活をささえて下さったすべてのみなさんに感謝致します。