

氏 名	武 藤 真 三
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭 和 63 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 47 年 3 月 山梨大学大学院工学研究科電気工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	励起エネルギー移動を利用する色素レーザーの高性能 化に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 稲場 文男 東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 脇山 徳雄

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 総 論

色素レーザーは波長可変レーザーの代表的なものの一つであり、各種物質の分光分析への利用をはじめとして、最近ではその工学的応用や医療応用などへの拡大も盛んに検討されている。しかし、このような様々な応用分野の要求に応えるためには、さらにその高性能化を計ることが必要となる。このため、これまでに種々の色素レーザーの高性能化の方法が考案されてきているが、これらはいずれもレーザー装置が複雑になったり、高価であるなどの問題点を含んでいるので、より簡便で、かつ有効な色素レーザーの高性能化の方法の実用化が強く望まれている。

このような観点から、本論文では、実用的な色素レーザーの高性能化を簡単に実現することを主目的として、混合色素系の励起エネルギー移動を利用した色素レーザー (Energy Transfer Dye Laser: ETDL と略称する) の動作開発に関する研究を系統的に進めた。すなわち、ETDL とカスケード ETDL によるレーザー発振出力の高出力化、および、多量エネルギー移動型 ETDL による波長同調範囲の拡大などを理論的ならびに実験的に検討し、これらが色素レーザーの高性能化に対して簡便かつ有効で、実用性も高いことを明らかにする。

第 2 章 色素レーザーの構成と動作特性およびその高性能化に関する基本的考察

光励超型の色素レーザーの構成と動作特性を概観し、その実用的価値を更に高める上で要求され

る性能改善について考察を加える。

色素レーザーの基本的構成を図1に示す。このような構成において、色素材料の種類や濃度を順次交換すると近紫外から近赤外にわたる任意の波長域でレーザー発振が得られるが、実用的な紫外光励起の色素レーザーなどにおいては多くの場合、そのレーザー出力は670 nm以上の長波長域と430 nm以下の短波長域で低い。

また、連続波長同調範囲は各色素に対してい

れも数10 nmであって、発振帯域を変えるにはその度色素の種類や濃度を交換しなくてはならないという厄介な操作を必要とする。従って、色素レーザーの実用的価値をさらに高めるためには、次の点を中心にその高性能化を計る必要があるといえる。すなわち、

- (I) 長波長域 (> 670nm) および短波長域 (< 430 nm) での高出力化、
- (II) 連続波長同調範囲の拡大

などである。

色素レーザーの高出力化を得るには、図1における励起光源部（電気入力、 η_1 ）の改善を計るか、変換効率 η_2 の改善を計る必要があるが、励起光源部の改善は容易ではない。そこで本論文では、 η_2 の改善による(I)と(II)の実現に主眼をおいた色素レーザーの高性能化について検討した。

(I)において長波長域でレーザー出力の低い主な要因は、レーザー色素の吸収断面積が励起光の波長域で小さくて、励起光エネルギーが有効に利用されないことにある。しかしこのような場合でも、

励起光の波長域での吸収が大でかつそのけい光帯域がレーザー色素の吸収帯に大きく重なる色素（ドナー色素）を加えると、励起されたドナー色素からのエネルギー移動によってアクセプターであるレーザー色素が効率よく励起され、レーザー発振出力が増大する現象を生じる。これをエネルギー移動色素レーザー（Energy Transfer Dye Laser; ETDLと略称する）動作と呼んで、本論文ではこのETDL動作を利用した色素レーザーの高性能化を進める。この系における光エネルギーの流れを図2に示した。この場合、励起光エネルギーの各色素への分配とエネルギー移動励起はレーザー共振器内の色素セル中で生じるので、他の色素レーザーの高出力化法のような複雑な光学系を構成しなくてもすむ。また、動作条件の制御によ

ってはドナーおよびアクセプターの両色素の発振帯域にまたがったレーザー発振も生じ得るので、それゆえ波長同調範囲の拡大法としても利用可能である。さらに、この方法は短波長域にも適用可能であり、色素レーザーの高性能化法としては簡便で応用性に富むものとして期待できる。

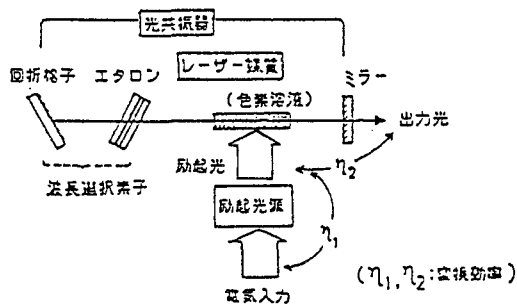


図1 色素レーザーの基本的構成

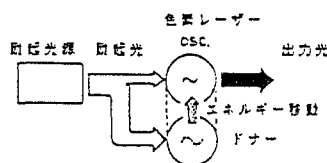


図2 エネルギー移動（型）色素レーザーにおける光エネルギーの流れを示す模式図

第3章 エネルギー移動色素レーザー用材料の選定

高出力化が望まれる波長域用のレーザー色素をアクセプターとして、効率よい励起エネルギー移動を生じるドナー・アクセプター色素体（これをETDL用材料と呼ぶ）の選定を行った。

実用的なETDL用材料の選定に際して考慮すべき条件は、以下のようである。

- (a) ドナー色素のけい光量子収率が高く、そのけい光帯域がアクセプター色素の吸収帯域と大きく重なるもの、
- (b) ドナー色素の吸収断面積が励起光の波長域で大きいもの
- (c) 色素混合時に化学変化などによる新たな損失を生じないもの

ドナーおよびアクセプター色素とも一般によく知られて入手が容易なものの中から、これらの条件を満たす長波長域用と短波長域用の混合色素系のエネルギー移動速度定数を実測した。多くのETDL用材料において非放射的共鳴エネルギー移動の速度定数が多いことが明らかになり、本論文ではその値が $1 \times 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上のものを利用することとした。

第4章 エネルギー移動励起による長波長域色素レーザーの高性能化

ETDL動作により、紫外域 N_2 パルスレーザー励起の長波長域（670nm以上）色素レーザーの高性能化が容易に実現できることを実験結果を中心に明らかにする。

色素レーザー共振器（共振器長2cm）は長波長域ETDL用材料をエタノールに溶かして入れた $1 \times 1 \text{ cm}$ の石英ガラス製セルの片面と100%反射ミラーで構成し、これを円筒レンズで直線状に集光した N_2 レーザー光（ピーク出力約100kW、パルス幅約5ns）で横励起した。図3にRhodamine B-Nile Blue ETDL (RB-NB ETDLと略す)の発振特性のドナー色素濃度依存性を示す。

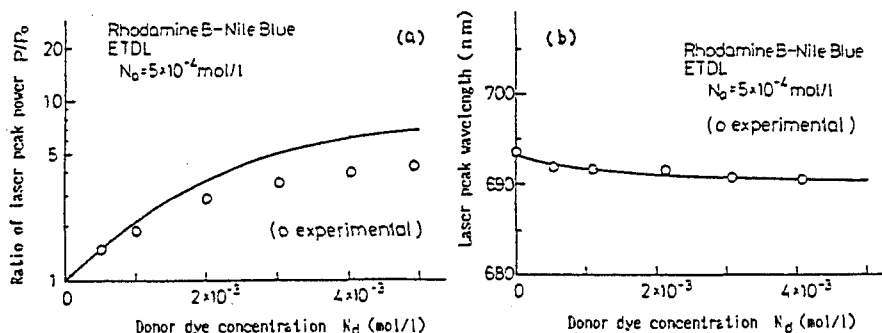


図3 R rhodamine-Nile Blue ETDLにおける出力増加の割合(a)と発振中心波長(b)のドナー色素濃度依存性

このような発振特性は他のETDL材料でも得られ、長波長域ETDLの特徴として

- 有効なドナー色素濃度は $3 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ で、3～4倍の高出力化が得られる、
- 発振中心波長はドナー色素の濃度増加に伴ってわずかに短波長側にシフトする、
- アクセプター色素濃度がかなり低くても発振可能なので、濃度同調範囲を短波長側に拡大できる

などが明らかになった。

次に、ETDLの動作解析によってこれらの理論的考察を行った。励起一重項状態のドナーおよびアクセプター色素の分子密度をそれぞれ n_d 、 n_a として、励起エネルギー移動と高濃度ドナー色素による濃度消光を考慮に入れてレート方程式を表し、その数値計算から得られる n_a の最大値 n_{am} を、アクセプター色素の発振波長域 λ での利得係数を与える式

$$g_a(\lambda) = [\sigma_e(\lambda) + \sigma_a(\lambda)] n_{am} - \sigma_a(\lambda) N_a \quad (1)$$

に代入すると、この g_a の最大値を与える波長がレーザー発振の中心波長として求められる。また、このときのレーザー発振のピーク出力強度を P_a 、アクセプター色素のみのときその値を P_{a0} とすると、ETDL動作による発振出力の増加の割合は

$$P_a/P_{a0} = \exp[(g_a - g_a(N_d=0))l] \quad (2)$$

と表せる。この方法でRB-NB ETDLの動作特性を計算した結果を実験値とともに図3に示してある。計算値と実験値のよい一致が得られ、長波長域ETDLの特徴を理論的にも明らかにすることができた。

以上、ETDLの動作開発による長波長域色素レーザーの高性能化が容易に実現できることが実験的ならびに理論的に示された。

第5章 励起エネルギー移動を利用する短波長域色素レーザーの高性能化

短波長域のレーザー色素材料のけい光寿命は一般に1~2 nsと短く、励起光のパルス幅内では十分な反転分布が得られ難いので、430 nm以下も高出力レーザー動作の得られ難い波長域の一つとなっている。ETDL動作を用いると励起光エネルギーの有効利用が計れるので、この波長域においても色素レーザーの高出力化が実現可能と期待できる。

第3章で選定した短波長域ETDL用材料におけるレーザー発振特性のドナー色素濃度依存性の測定結果例を後述する理論的特性とともに図4に示す。発振効率 $\eta = 17 \sim 20\%$ という高い値が

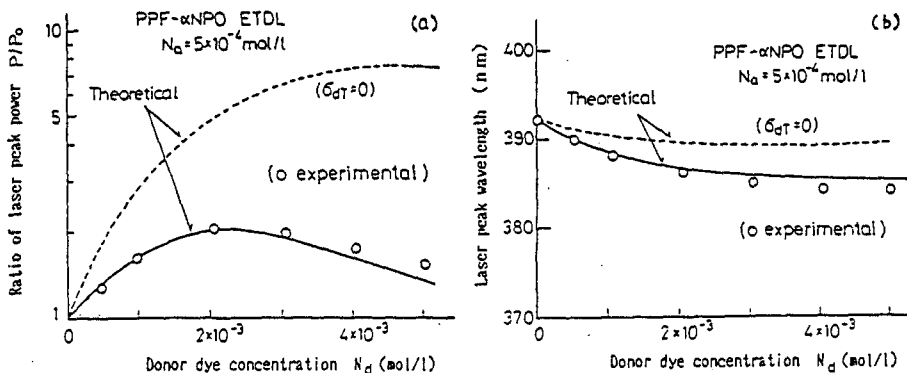


図4 PPF- α NPO ETDLにおけるピーク出力増加の割合(a)と発振中心波長(b)のドナー色素濃度依存性

得られた。他の短波長域ETDLでも類似の結果が得られ、短波長域ETDLに特徴的な動作特性として

- 高出力化に有効なドナー色素濃度は $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/lで、それ以上の高濃度では出力低下をきたす、
- 発振中心波長はドナー色素濃度増加に伴って大きく短波長側にシフトする

などが明らかにされた。また、短波長域ETDLにおいてはドナーおよびアクセプターの両色素の発振帯域にまたがった波長同調も実現できた(図5)。

短波長域ETDLに特徴的な動作特性についての理論的考察を加えた。シンチレタ材料を用いる短波長域ETDL材料においては、ドナー色素の相対的に大きな三重項吸収がアクセプター色素の発振帯域に重なるので、それによる吸収損(ドナー色素のT-T吸収断面積を σ_{dT} とする)を考慮に入れた。すなわち、第4章の解析法を拡張した動作解析の結果を、PPF- α NPO ETDLを例にとって先の図4に併せて示した。同図で理論値と実験値のよい一致が得られており、短波長域ETDLでは励起エネルギー移動過程にドナー色素の三重項状態の影響が加わることが認められる。

このように、430nm以下の短波長域でもETDLの動作開発により、色素レーザーの高性能化が容易に実現できた。また、その動作特性もドナー色素の三重項状態の影響を考慮に入れた本論文の解析によって初めてよく説明された。

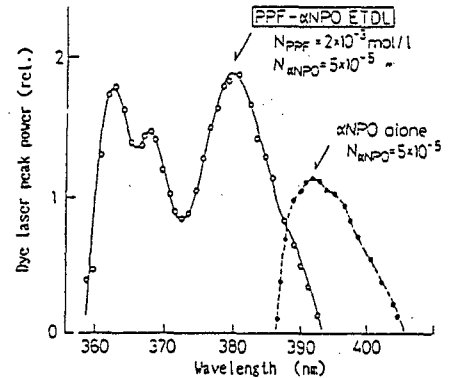


図5 PPF- α NPO ETDLにおける出力同調特性

第6章 カスケードエネルギー移動効果による色素レーザーの効率改善

より長波長域の色素レーザーの効率改善を計ることを目的として、混合3色素系のカスケードエネルギー移動を利用した色素レーザー(カスケードETDL)の開発を試みた。

図6の模式的エネルギー準位図に示すように、色素1,2および色素2,3がそれぞれドナー・アクセプター色素対として作用すると、主ドナーとなる色素1のけい光帯域と主アクセプターである色素3の吸収帯が離れていてその間の重なりがなくても、中間色素2の S_1 状態を経由するカスケードエネルギー移動によって主アクセプター色素の効率よい励起が可能となる。

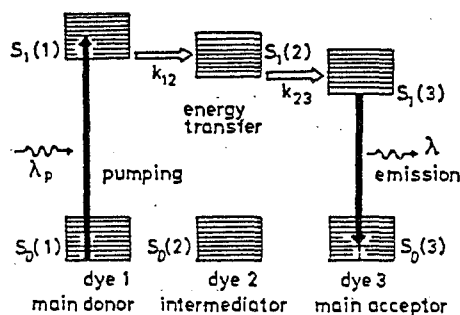


図6 混合3色素系におけるカスケードエネルギー移動と励起および発光過程を示す模式的エネルギー準位図

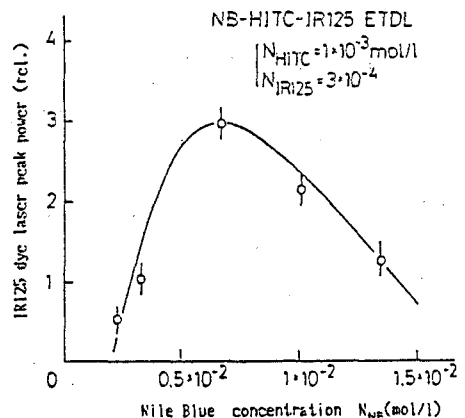


図7 Nile Blue-HITC-IR125カスケードETDLにおける発振ピーク出力(波長 \sim 900nm)の主ドナー色素濃度依存性

Rhodamine B-Nile Blue-HITC(RB-NB-HITC)系やNile Blue-HITC-1R125(NB-HITC-1R125)系などはこのようなカスケードETDL用材料として有効である。紫外域 N_2 パルスレーザー励起におけるこれらのカスケードETDLの発振特性の測定例を図7に示すが、カスケードエネルギー移動によって初めて、近赤外域900nm帯色素レーザーの顕著な高出力化が得られることが明らかである。

実用的なカスケードETDLを実現し、近赤外域などにおける N_2 パルスレーザー励起色素レーザーの高出力化を初めて可能にした。

第7章 連続波長同調範囲の広いエネルギー移動色素レーザーの動作開発

一種類のレーザー色素材料における波長同調範囲は通常20nm以下で、発振帯域を変えるにはその度に色素溶液の交換を行わなければならない。この厄介な操作なしで広い波長範囲にわたって波長同調が可能となれば、色素レーザーの操作性は大幅に改善されることになり、その結果は発振効率の改善とともに色素レーザーの応用上有用となる。

このような観点から、本章では連続波長同調範囲の広い色素レーザーの開発を計る。

その実現法として、本章では図8に示すような混合4色素系の多重エネルギー移動現象を利用した。混合した各色素の発振帯域(波長 λ_i)における利得係数 $g_i(\lambda_i)$ がいずれも共振器損失 α_0 よりも大きい、すなわち

$$g_1(\lambda_1), g_2(\lambda_2), g_3(\lambda_3), g_4(\lambda_4) > \alpha_0 \quad (3)$$

であれば、それぞれの色素での同時発振を生じることになり、これが連続波長同調範囲の広いエネルギー移動色素レーザーの動作条件を与えるといってもよい。

前章までの結果に基づいて、有効な混合4色素系の材料を選定すると、Rhodamine 6G-Safranin T-Cresyl Violet-Nile Blue(R6G-ST-CV-NB)系とCoumarin 1-Acriflavine-Uranine-Rhodamine 6G(CI-A-U-R6G)系が使用可能となる。

まず、これらの材料において条件式(3)を満たす最適色素濃度を混合4色素系におけるレート方式を基本式として理論的に導出した。その結果を図9および図10に示す。

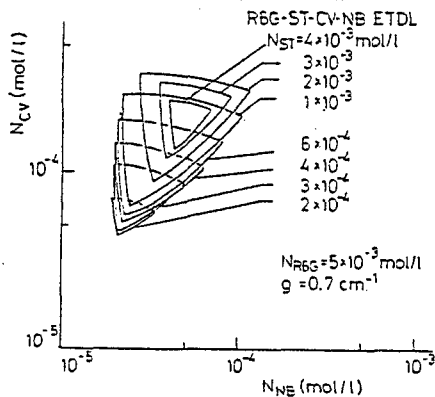


図9 連続波長同調範囲の広いR6G-ST-CV-NB 4色素系ETDLの動作温度領域(ST色素の最適濃度 N_{ST} の導出)

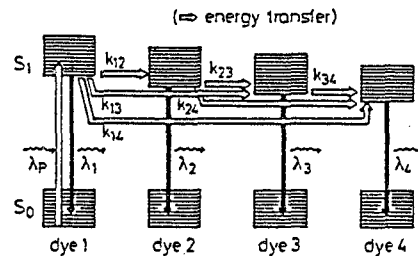


図8 混合4色素系の多重エネルギー移動過程を表す模式的エネルギー準位図

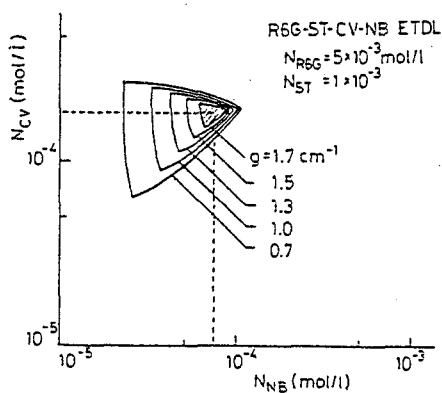


図10 連続波長同調範囲の広いR6G-ST-CV-NB 4色素系ETDLの動作温度領域(CVおよびNB色素の最適濃度 N_{CV} と N_{NB} の導出)

これらより、R6G-ST-CV-NB系で連続波長同調範囲の広いETDL動作を生じる最適色素濃度の組み合わせの理論値として

$$\left. \begin{aligned} N_{R6G} &\sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}, N_{ST} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}, N_{CV} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, \\ N_{NB} &\sim 7 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

を得た。同様に、C1-A-U-R6G系でのその値は

$$\left. \begin{aligned} N_{C1} &\sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}, N_A \sim 9 \times 10^{-5} \text{ mol/l}, N_U \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, \\ N_{R6G} &\sim 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

が導かれた。

(4)あるいは(5)の濃度で混合した色素溶液を準備し、 N_2 パルスレーザーで励起したときの出力波長同調特性を実験的に測定した。その1例を図11に示した。上の2種類の混合4色素系ETDLでいずれも連続波長同調範囲が130nmに及ぶ色素レーザー発振が得られ、理論的および実験的に連続波長同調範囲の広いエネルギー移動色素レーザーが実現できることが初めて明らかにされた。

この2種類の混合4色素系ETDLで可視光のはほぼ全域をカバーすることができるので、この結果は色素レーザーの応用に際して高い有用性を与える。

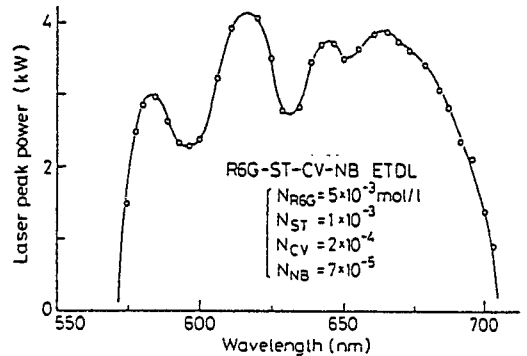


図11 Rhodamine 6G-Safranin T-Cresyl Violet-Nile Blue ETDLにおける出力同調特性

第8章 結 論

本論文では、色素レーザーの高性能化を計る一方法として励起エネルギー移動による色素レーザー；ETDLの利用が有効であることを考察し（第2章）、その動作開発を理論および実験の両面から系統的に行った。すなわち、ETDL用材料の選定（第3章）に基づく効率のよい種々の長波長域ETDL（第4章）や短波長域ETDL（第5章）の動作開発による色素レーザーの高性能化、カスケードETDLによる近赤外域色素レーザーの効率改善（第6章）、および、連続波長同調範囲が十分に広い4色素系ETDLの動作開発（第7章）などを計って、これらが実用的にも有用な紫外域 N_2 パルスレーザー励起の色素レーザーの高性能化を実現する上で簡便かつ有効に利用できることを明らかにした。これらの結果は本論文で初めて得られたもので実用的にも高い有用性を与える、また他の紫外レーザー光励起やフラッシュランプ励起の色素レーザーにもほぼそのまま適用できるので、今後の色素レーザーの応用範囲の拡大に大きく貢献するものと期待される。

審査結果の要旨

色素レーザーは可視部を中心として、近紫外から近赤外の領域にわたり発振波長の同調可能なレーザーとして広く実用に供されており、その応用はさまざまな分野に及んでいる。しかし、広範囲の波長域をカバーするためには多くの種類の色素材料の交換が必要であり、発振効率も低い材料が多いなど、なお工学的に解決すべき幾つかの問題が残されている。

著者はこのような観点から、色素レーザーの実用的に優れた高性能化を計るために、混合色素系における高効率の励起エネルギー移動効果を利用する方式を新たに提案し、その動作特性を実験と理論の両面から系統的に研究してきた。本論文はその成果をとりまとめたもので、全編8章よりなる。

第1章は総論である。第2章では、光励起型色素レーザーの主要な動作機構と特性を総合的に検討して、その高性能化のための問題点を具体的に論じている。

第3章では、異種の混合色素間の励起エネルギー移動を利用する色素レーザーの材料について詳細に検討を行い、その分光特性と速度定数の測定に基づいて実用性を有する色素材料の組合せを選定している。

第4章では、紫外域の N_2 気体レーザーを励起光源として、前章において選定した数種類の混合2色素系を用いて、680～880nmの長波長域における励起エネルギー移動方式色素レーザーの高出力性を実証すると共に、それらの動作特性を実験的ならびに理論的に明らかにしている。

第5章では、従来十分な出力が得られていなかった波長430nm以下の短波長域における色素レーザーの高効率化を計るために、実用的な混合色素系と動作方法のさらに詳しい考察を行い、動作解析の結果とよく一致した性能の改善が得られることを確認している。

第6章は、さらに近赤外域における色素レーザーの高性能化を目的としたものであって、混合3色素系のカスケードエネルギー移動を利用する方式を初めて開発し、実用的に優れた見るべき成果を得ている。

第7章では、色素レーザーの連続波長同調範囲の拡大のためには多重混合色素系が有用であることを理論解析によって明示すると共に、2種類の混合4色素系を用いると可視部全域をカバーすることが可能なことを実験的に実証している。これらは実用上有用な知見であり、高く評価される。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、混合色素系を用いたエネルギー移動方式色素レーザーの研究開発を新たに行い、その高性能性を明らかにして、幾つかの重要な知見を得たものであって、電子工学ならびに光エレクトロニクス発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。