レーザーノート 1

Nd³⁺レーザーモード同期用可飽和色素の開発

佐々木孝友・小河泰輔・山中千代衛*

Developement of Bleachable Dyes for Mode Locked Nd³⁺ Laser

Takatomo SASAKI, Taisuke OGAWA and Chiyoe YAMANAKA*

1. まえがき

パルス動作の固体レーザーによりピコ秒光パルスを得るには、通常増幅媒質と可飽和色素を組み合わせ、Qスイッチと同時にモード同期を行なわせる方法が採用される。

この目的に対して可飽和色素に要求される条件は¹⁾

1) レーザー光の照射に対し分解しないこと。また可視、紫外光の長時間照射に対し劣化しないこと。

2) レーザー媒質の誘導放出断面積 σ_a と可飽和色素の吸収断面積 σ_b との間に

$$\sigma_b \tau \gg \sigma_a T$$

が成立すること。ただし、 τ は色素の上準位の緩和時間、 T は光が共振器中を往復するのに要する時間である。この条件は可飽和色素によりQスイッチが生じるための条件である。

3) $1/\Delta\nu \gg \tau$ であること。ここで $\Delta\nu$ はレーザー発振初期におけるスペクトル幅である。 $1/\Delta\nu$ は発振初期におけるレーザーのパルス幅を示しており、安定なピコ秒パルスを発生させるにはレーザーのパルス幅より光シャッター時間 τ が短いことが必要である。 τ は大体 10^{-10} 秒以下位いが望ましい。

ここでは大出力レーザーとして重要なNdレ

ーザー用の可飽和色素のみに限定する。

従来ガラスレーザーQスイッチングには、Kodak 9740, 9860の2種が使用されてきた。いずれもポリメチン系の色素である。これ等は2), 3)の条件は満たしているが、1)の条件に対しては十分とは言えなかった。このため筆者等はポリメチン系色素に関する種々の同位体について調べ、特に光劣化に強い色素を見い出すのに成功した。

一方ポリメチン系色素に対し、Ni-Complex色素は非常に光劣化に強いことが2年ほど前にわかった。^{2)~4)}所がこの色素は条件3)に関して問題がある。筆者等は種々の溶媒に対して上記の条件を満たすものを調べた。その結果Ni-Complex色素のCH₂I₂溶液はかなり安定したモードロックパルスを発生できることがわかった。

2. ポリメチン系色素の改良

Fig. 1にKodakから発表されているQスイッチ可飽和色素9740, 9860の分子構造式を示す。⁵⁾これに対し筆者等が調べたポリメチン系色素の構造をFig. 2に示す。ただし、R₁, R₂, X⁻に関してはTable 1に示す。このうちNDL 102がKodak 9740の構造に相当する。NDL 102のジクロルエタン溶液の1.06 μ 近傍の吸収特性をFig. 3に示す。他の色素の吸収特性もほぼ同じような特性を示す。分子構造の差によるスペク

* 大阪大学工学部電気教室 (大阪府吹田市山田上)

* Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University. (Yamada-kami, Suita, Osaka)

Fig. 1 Kodakポリメチン色素

Table 1 1.06 μ 用Qスイッチ色素

	R ₁	R ₂	X ⁻
NDL101	H	H	C10 ₄
NDL102	CH ₃	H	C10 ₄
NDL104	H	C ₂ H ₅	C10 ₄
NDL105	CH ₃	C ₂ H ₅	C10 ₄
NDL106	H	CH ₃	C10 ₄
NDL107	CH ₃	CH ₃	C10 ₄
NDL109	H	CH ₃	BF ₄
NDL111	CH ₃	CH ₃	BF ₄
NDL112	H	H	Br

トル変動はTable 1に対してはピーク値で100 Å以内にすぎなかった。Fig. 4はこれ等の色素の光劣化特性を示す。1 KW高圧キセノンランプ光を照射し、Optical Densityの減少を測定

Fig. 3 NDL 102, Kodak 9860 吸収スペクトル

Fig. 4 光劣化特性

した。この測定からNDL 111, 112が特に良好であることがわかる。

次に温度に対する安定性について調べた。色素溶液を恒温槽で75°Cに保ち、その褪色性を見た。その結果をFig. 5に示す。温度に対する安定性はKodak 9860, NDL 112, 101が優れており、800分経過後もOptical Densityの変動は30%以内であった。

Fig. 6は可飽和色素のOptical Densityをか

Fig. 5 熱劣化特性

Fig. 6 Qスイッチ (モード同期) 出力特性

えた時のレーザー出力を測定した結果である。同一濃度に対してNDL101が最も良い出力特性を示している。またそれについてNDL112もよい特性を示している。

以上の結果をまとめると以下ようになる。光吸収による劣化は、光により励起された分子が励起状態において構造に歪みを生じ、その歪みが一部に集中した場合に永久歪、分解が生じる。光劣化特性に対するX⁻イオンの影響を考えると、NDL101とNDL112, NDL106とNDL109の比較から、ClO₄⁻イオンよりBF₄⁻, Br⁻イオンの方が安定であることがわかる。R₁についてはHよりCH₃の方がより安定である。(NDL106とNDL107, NDL109とNDL111との比較)R₂分子はC₂H₅と大きくなると特性は悪くなる。(NDL104, 105の劣化がはやい)

温度特性は分子の基底状態での熱振動に対する安定性を示すもので、R₁, R₂構成分子が簡単なものほど耐熱性は高いことがわかる。耐熱性は熱振動に対する構成分子の応答能力が作用しているものと思われる。

結局光劣化、熱劣化に強く、レーザー出力特性も十分希望できると思われるのはNDL112であり、従来のKodakの色素の特性をうわまわっていると言える。モード同期パルス発生に関して可飽和色素セルを循環型にし、ケミカルポンプでNDL112可飽和色素溶液を循環させた時、大体1日位いの運転で色素が使用不可となる程度であった。ただし使用不可というのは吸収係数が初期値より数%落ちQスイッチパルス包絡線が広くなり始めるような状態をいう。

3. Ni-Complex色素

上述のごとく現在Ndレーザーに一般的に使用されているポリメチン系色素では、まだレーザー光及び背景光の照射による光劣化の問題がある。最近二価遷移金属のジチエン錯化合物が赤外域に強い吸収を有することがわかり、Ndレーザー用可飽和色素として注目を集めている^{2)~4)}この色素をジクロエタン等に溶かした場合、光劣化に対しては全く劣化しないといってさしつ

かえない。所が色素の上準位の寿命がナノ秒となりモード同期パルスが得られないという問題点がある。最近 C_2H_5I を溶媒に用いた場合にはモード同期パルスが得られるという報告がなされている^{6), 7)}

一般に用いられている色素bis-(4-dimethyl-amino-dithiobenzil)-Nickelの構造図をFig. 7に、またジクロルエタン中における吸収曲線をFig. 8に示す。

bis (4-dimethylamino-dithiobenzil)nickel
Fig. 7 Ni-complexの構造式

Fig. 8 ジクロルエタン中のNi-Complexの吸収曲線

報告されているNi-Complex色素の上準位の寿命 τ の種々の溶媒中における値をTable 2に示す。この表で示すように C_2H_5I 溶媒中では τ

はかなり小さい値を示している。しかしこの溶媒もIが光遊離を起こすために安定ではなく実験によるとポリメチン系色素より光劣化が激しかった。このため筆者等は種々の溶媒に対してモード同期特性と光劣化特性を調べた。この結果ポリメチン系色素に比較しより光劣化の安定な、しかもモード同期パルスの得られる溶媒 CH_3I_2 を見出した。

3-1. モード同期特性

モード同期実験は共振器長120cmのNd:YAGレーザー装置を用いた。YAGレーザーはガラスレーザーに比較し発振スペクトルが狭く安定なモード同期条件3)を満たしやすく色素の寿命 τ が多少大きくなっても安定モード同期が希得できる。¹⁾色素を全反射ミラーの前面の厚さ0.5mmのセル中に封じ込めてパルスを発生させた。出力波形はパイプレーナーフォトダイオード(浜松テレビR316)とTectronix 519で観測した。立ち上り応答時間は約0.5nsである。

ポリメチン系色素の一般的溶媒であるジクロルエタンやクロルベンゼンを溶媒とした時のモード同期は部分的に観測されたに過ぎなかった。Fig. 9 (a)にその波形の一例を示す。これは色素の緩和時間がTable 2に示すように長いためである。

Fig. 9 Ni-Complexによるモード同期波形
(a) 溶媒: ジクロルエタン (20ns/div)

τ を小さくする方法として次の2つの効果を持つ溶媒が提案された。⁸⁾

(a) 重原子効果

溶液中に重い原子を含ませることにより、色素の三重項のクエンチングを促進させ、緩和時間を短くする効果である。溶媒には C_2H_5I と

Table 2 種々の溶媒中におけるNi-Complexの上準位寿命 τ

	τ	Ref.
C ₆ H ₅	9 ns	6)
Chloroform	6.2 ± 1.6ns	4)
dichlorethane	2.2 ± 0.4ns	7)
CS ₂	1.5 ± 0.2ns	4)
C ₂ H ₅ I	220ps 90 ± 20ps	6) 7)

CH₂I₂を使用した。

(b) Reversible Electron Transfer効果

励起Ni-Complex色素ではNi原子は正イオンの状態にあり、溶液中に電子の供給源となりやすい陰イオンの濃度を高めることによって基底状態への帰着を早める効果である。溶媒として(CH₃)₂SO, (C₂H₅)₂SO₄, (C₂H₅O)SOを用いた。

各種溶媒に対し最適濃度のNi-Complex色素によるモード同期パルスを観測した。Fig. 9

(b) はCH₂I₂の場合の出力波形である。C₂H₅Iの場合も同様の結果が得られた。重原子効果を示し溶媒でのモード同期は出力が安定で、パルス溶形の再現性も良好であった。Reversible Electron Transfer効果の溶媒はNi-Complexに対し難溶性を示し、溶液不均一のため出力は極端に不安定であり、事実上使用不可と言える。

(b) 溶媒: CH₂I₂

Fig. 9 Ni complexによるモード同期波形(20ns/div)

3-2. 光劣化特性

光劣化特性に関してポリメチン色素と同じ方法で調べた。Fig. 10にその結果を示す。Ni-Complexのジクロルエタン, (C₂H₅)₂SO₄,

Fig. 10 可飽和色素光劣化特性

(CH₃)₂SO 溶液は長時間の光照射に対して全く変化はなく光化学的に安定である。CH₂I₂, C₂H₅Iでは光照射の結果I₂の解離が起り、吸収の劣化が生じると考えられる。しかしCH₂I₂溶液はKodak 9860やNDL 112のポリメチン系色素に比べて緩やかな劣化であり、より安定である。

3-3. 結論

以上各溶液のモード同期特性、光劣化特性の測定結果をまとめるとTable 3のようになる。

Table 3 Ni-Complexのモード同期, 光劣化特性

Solvent	ModeLock	Life
Normal		
(CH ₂ Cl) ₂	X	O
C ₆ H ₅ Cl	X	-
Heavy Atom Ef.		
C ₂ H ₅ I	O	X
CH ₂ I ₂	O	Δ
Electron Transfer Ef.		
(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	Δ	O
(CH ₃) ₂ SO	X	O
(C ₂ H ₅ O) ₂ SO	Δ	-

○: 良 Δ: 不可 X: 全くよくない

(1) Ni-Complex色素の緩和時間を短くするために、重原子効果は特に有効である。

(2) Reversible Electron Transfer効果を

示す $(C_2H_5)_2SO_4$ 等は色素に対し難溶性を示すため溶液不均一を生じ出力は不安定となる。

(3) Ni-Complex色素の C_2H_5I 溶液は光照射による劣化が激しく、ピコ秒実験には使用困難である。

(4) CH_2I_2 溶液 (濃度 10^{-4} Mol/l) はポリメチン系色素に較べ、光劣化特定がよく、YAGレーザーにより安定なモード同期パルスの発生が可能であった。

4. むすび

筆者等が見い出したNi-Complex色素の CH_2I_2 溶液は従来のポリメチン系色素に比較すれば光劣化特性は良好である。まだ緩和時間 τ の測定を行っていないが、Table. 2 の類推から数10 ps以上はある可能性がある。

Ni-Complex 色素は光劣化に対してはすぐれた特性を持つので今後は τ の短くなる溶媒をいかに求めるかが問題となる。

ポリメチン系色素、Ni-Complex色素の試作、提供を載いた日本感光色素株式会社の伴野賢博士に謝意を表します。

参考文献

- 1) 佐々木, 山中; 応用物理 **42** 1119 (1973).
- 2) K. H. Drexhage and U. T. Müller-Westerhoff; IEEE J. Quantum Electron. **QE-8** 759 (1972).
- 3) K. H. Drexhage and K. F. Rodgers; IEEE J. Quantum Electron. **QE-9** 960 (1973).
- 4) D. Marge, B. A. Bushaw and M. W. Windson; IEEE J. Quantum Electron. **QE-10** 394 (1974).
- 5) Kodak カタログ.
- 6) D. Marge, B. A. Bushaw and M. W. Windson; Chem. Phys. Letters **28** 263 (1974).
- 7) R. C. Greenhow and A. J. Street; IEEE J. Quantum Electron. **QE-11** 59 (1975).
- 8) K. H. Drexhage and G. A. Reynolds; Opt. Commun. **10** 18 (1974).