

第9章 時間分解発光

1. はじめに

本実験では、可視光付近の波長領域を対象とし、蛍光物質における吸収スペクトル、反射スペクトル、発光スペクトル、および発光の時間減衰の観測を行う。試料として遷移金属化合物であるチタンサファイア結晶 ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) と蛍光色素 (DCM) を用いる。遷移金属化合物はルビー ($\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$) やアレクサンドライト ($\text{Cr:BeAl}_2\text{O}_4$) 等によく知られるように非常に美しい色を呈する。また蛍光色素は高効率で発光するため、レーザー媒質や生体分子マーカーなどに用いられる。このような性質が光学測定によって量子論的に解釈できることを、実験を通じて理解してほしい。

2. 実験原理

2.1 光と物質の相互作用の半古典論

ここでは、光は古典的な電磁場として扱い、物質は量子論で扱うことにする。このような取り扱い方を半古典論的な扱いという。

時間に依らない系を考え、そのハミルトニアン \hat{H}_0 の固有関数と固有エネルギーをそれぞれ $\psi_n(\mathbf{r})$ 、 $\hbar\omega_n$ とすると、時間を含まない Schrödinger 方程式は、

$$\hat{H}_0\psi_n(\mathbf{r}) = \hbar\omega_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad (1)$$

と与えられる。この系に周波数 ω の光の電場が作用するとする。このとき波動関数の時間発展は、

$$i\hbar\dot{\psi}(\mathbf{r}, t) = \left[\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}(t) \right] \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

$$\hat{H}_{\text{int}}(t) = -e\hat{x}E_0 \cos \omega t \equiv -\hat{d}E_0 \cos \omega t, \quad (3)$$

を解くことにより求めることができる。ここで \hat{d} は電気双極子モーメントの演算子であり、 x 軸方向に偏向した一様な電磁場を仮定する (電気双極子近似)。また、可視光領域では、光の波長は原子の大きさに比べて十分長いことから、電

場は位置に依らないとした (長波長近似)。時間に依存した波動関数を定常状態での波動関数で展開し、

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m C_m(t) e^{-i\omega_m t} \psi_m(\mathbf{r}). \quad (4)$$

これを、式(2)に代入すると、

$$\text{LHS} = \sum_m \left[\hbar\omega_m C_m e^{-i\omega_m t} \psi_m(\mathbf{r}) + i\hbar \dot{C}_m e^{-i\omega_m t} \psi_m(\mathbf{r}) \right], \quad (5)$$

$$\text{RHS} = \sum_m \left[\hbar\omega_m C_m e^{-i\omega_m t} \psi_m(\mathbf{r}) + C_m e^{-i\omega_m t} \hat{H}_{\text{int}} \psi_m(\mathbf{r}) \right]. \quad (6)$$

両辺の第一項同士がキャンセルすることに注意。左から $\psi_n^*(\mathbf{r})$ をかけ全空間で積分すると、波動関数の規格直交条件 ($\langle n|m \rangle = \delta_{nm}$) より、

$$i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-i\omega_n t} = \sum_m C_m e^{-i\omega_m t} \int d\mathbf{r} \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{int}} \psi_m(\mathbf{r}). \quad (7)$$

したがって、

$$\begin{aligned} \dot{C}_n(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m C_m e^{i(\omega_n - \omega_m)t} \int d\mathbf{r} \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{int}} \psi_m(\mathbf{r}), \\ &= \frac{iE_0}{\hbar} \cos \omega t \sum_m C_m e^{i(\omega_n - \omega_m)t} \int d\mathbf{r} \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{d} \psi_m(\mathbf{r}), \\ &= \frac{iE_0}{\hbar} \cos \omega t \sum_m C_m e^{i\omega_{nm}t} d_{nm}, \end{aligned} \quad (8)$$

が得られる。ここで、

$$\omega_{nm} \equiv \omega_n - \omega_m, \quad (9)$$

$$d_{nm} \equiv \int d\mathbf{r} \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{d} \psi_m(\mathbf{r}) \quad (10)$$

である。ここでは簡単のため、基底状態 $\psi_1(\mathbf{r})$ と励起状態 $\psi_2(\mathbf{r})$ だけからなるような二準位系を考え、 $d_{11}=d_{22}=0$ とする。このとき、

$$\dot{C}_2(t) = \frac{id_{21}E_0}{\hbar} \cos \omega t e^{i\omega_{21}t} C_1(t), \quad (11)$$

$$\dot{C}_1(t) = \frac{id_{12}E_0}{\hbar} \cos \omega t e^{i\omega_{12}t} C_2(t), \quad (12)$$

となる。ここで、 $\cos \omega t = (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2$ として、 $e^{\pm i(\omega_{21} + \omega)t}$ の項は積分に寄与しないとすると (回転波近似)、

$$\dot{C}_2(t) = \frac{id_{21}E_0}{2\hbar} e^{i(\omega_{21} - \omega)t} C_1(t), \quad (13)$$

$$\dot{C}_1(t) = \frac{id_{12}E_0}{2\hbar} e^{i(\omega_{12}+\omega)t} C_2(t), \quad (14)$$

となる¹。この連立微分方程式を解けば、二準位系に光が照射されたときの波動関数、

$$\psi(\mathbf{r}, t) = C_1(t)e^{-i\omega_1 t}\psi_1(\mathbf{r}) + C_2(t)e^{-i\omega_2 t}\psi_2(\mathbf{r}), \quad (19)$$

を求めることが出来る。ただし、一般に励起状態は有限の寿命を持ち、 $E_0=0$ の場合にも基底状態へと緩和することから、次のように右辺第二項に自然放出を表す項を加える。

$$\dot{C}_2(t) = \frac{id_{21}E_0}{2\hbar} e^{i(\omega_{21}-\omega)t} C_1(t) - \frac{\Gamma_1}{2} C_2(t). \quad (20)$$

$E_0=0$ のとき、

$$|C_2(t)|^2 \propto e^{-\Gamma_1 t}, \quad (21)$$

となり、 $\tau_1 = \Gamma_1^{-1}$ は準位2の寿命と呼ぶ。次にこの系に誘起される分極を求めよう。分極 P は電気双極子モーメントの期待値だから、

$$\begin{aligned} P(t) &= \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{d} \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= C_1^* C_2 e^{i\omega_{12} t} d_{12} + C_2^* C_1 e^{i\omega_{21} t} d_{21}. \end{aligned} \quad (22)$$

$C_1^* C_2$ を微分することにより、 $C_1^* C_2$ の運動方程式を求めると、

$$\frac{d}{dt}(C_1^* C_2) = \dot{C}_1^* C_2 + C_1^* \dot{C}_2, \quad (23)$$

となる。ここに式(14), (20)を代入すると、

$$\frac{d}{dt}(C_1^* C_2) = \frac{id_{21}E_0}{2\hbar} e^{i(\omega_{21}-\omega)t} (|C_1|^2 - |C_2|^2) - \frac{\Gamma_1}{2} C_1^* C_2. \quad (24)$$

これより基底状態と励起状態の分布数差により分極が作られることが分かる。分極は基底状態と励起状態の重ね合わせ状態(コヒーレンス)を反映しているた

¹共鳴条件 $\omega = \omega_{21}$ では、

$$\dot{C}_2(t) = \frac{id_{21}E_0}{2\hbar} C_1(t), \quad (15)$$

$$\dot{C}_1(t) = \frac{id_{12}E_0}{2\hbar} C_2(t). \quad (16)$$

したがって、

$$\ddot{C}_2(t) = - \left(\frac{d_{21}E_0}{2\hbar} \right)^2 C_2(t). \quad (17)$$

これを解くことにより、

$$|C_2(t)|^2 = \sin^2 \left(\frac{d_{21}E_0 t}{2\hbar} \right). \quad (18)$$

光照射を続けると基底状態と励起状態の間で振動する。これをラビ振動と呼ぶ。

めに、一般に分極の緩和時間は励起状態の寿命 (τ_1) よりはるかに短い。そこでコヒーレンスの緩和時間 $\tau_2 = \Gamma_2^{-1}$ を導入して、

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(C_1^*C_2) &= \frac{id_{21}E_0}{2\hbar}e^{i(\omega_{21}-\omega)t}(|C_1|^2 - |C_2|^2) - \frac{\Gamma_1}{2}C_1^*C_2 - \Gamma_2C_1^*C_2, \\ &= \frac{id_{21}E_0}{2\hbar}e^{i(\omega_{21}-\omega)t}(|C_1|^2 - |C_2|^2) - \frac{\Gamma}{2}C_1^*C_2.\end{aligned}\quad (25)$$

ただし、 $\Gamma/2 = \Gamma_2 + \Gamma_1/2$ である。また、 $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ なので、 $\Gamma/2 \sim \Gamma_2$ となる。光の電場が弱いときには、光照射されてもほとんど基底状態に分布しているとする (弱励起近似)。つまり $|C_1|^2 - |C_2|^2 = 1$ とする。これは摂動展開した場合の第一項のみを用いることに相当する。このとき、

$$\frac{d}{dt}(C_1^*C_2) = \frac{id_{21}E_0}{2\hbar}e^{i(\omega_{21}-\omega)t} - \frac{\Gamma}{2}C_1^*C_2.\quad (26)$$

$E_0 = 0$ のとき、

$$C_1^*C_2 \propto e^{-\Gamma t/2},\quad (27)$$

となることから、分極 P は、角周波数 ω_{21} で振動しながら、緩和時間 $(\Gamma/2)^{-1} \sim \tau_2$ で減衰する。一定の光が十分以前から作用したとすると、

$$C_1^*C_2 = \frac{d_{21}E_0}{2\hbar} \cdot \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega)t}}{\omega_{21} - \omega - i\Gamma/2},\quad (28)$$

が得られる。結局、分極 P は、

$$P(t) = \frac{|d_{21}|^2 E_0}{2\hbar} \left[\frac{e^{-i\omega t}}{\omega_{21} - \omega - i\Gamma/2} + c.c. \right],\quad (29)$$

となる。 $c.c.$ は複素共役を表す。今の場合、

$$E(t) = E_0 \cos \omega t = \frac{E_0}{2} (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}),\quad (30)$$

であり、電気感受率 χ を用いると、 $P = \varepsilon_0 \chi E$ だから、

$$P(t) = \varepsilon_0 \frac{E_0}{2} [\chi(\omega)e^{-i\omega t} + \chi(-\omega)e^{i\omega t}].\quad (31)$$

したがって、式 (29) と式 (31) を比べることにより、

$$\chi(\omega) = \frac{|d_{21}|^2}{\varepsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{\omega_{21} - \omega - i\Gamma/2}.\quad (32)$$

複素誘電率 $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0 (1 + \chi(\omega))$ の実部 ε' と虚部 ε'' は、

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{|d_{21}|^2}{\hbar} \frac{\omega_{21} - \omega}{(\omega_{21} - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2},\quad (33)$$

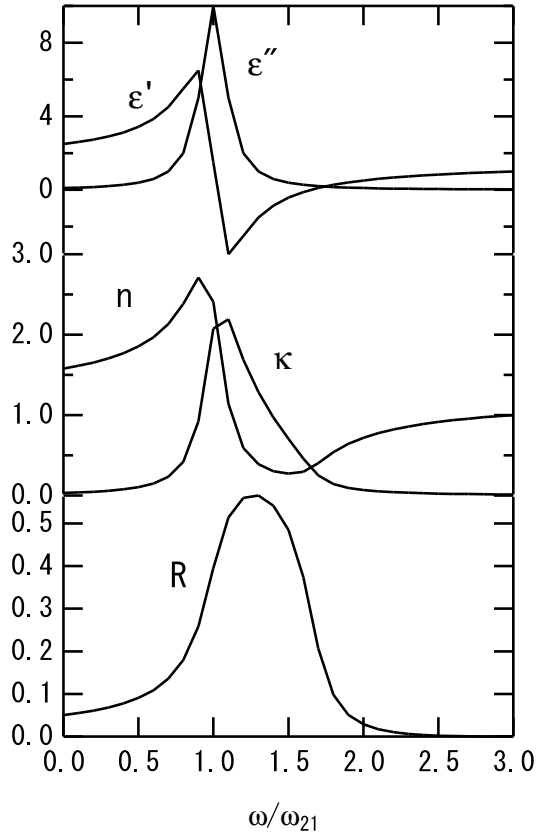


図 1: ϵ' 、 ϵ'' 、 $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ と $R(\omega)$ 。 $\Gamma = 0.2\omega_{21}$ 、 $|d_{21}|^2 = \hbar\omega_{21}$ 、 $\epsilon_{\infty} = 1.5$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{|d_{21}|^2}{\hbar} \frac{\Gamma/2}{(\omega_{21} - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (34)$$

となる。ここで、回転波近似で無視していた非共鳴項の寄与として $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_{\infty}$ とした。これより、 ϵ'' は $\omega = \omega_{21}$ に中心がある半値幅 Γ のローレンツ型関数であることがわかる。一方、 ϵ' は $\omega = \omega_{21} - \Gamma/2$ に最大値、また $\omega = \omega_{21} + \Gamma/2$ に最小値を持つ分散型の曲線になる (図 1 参照)。

2.2 振動子強度

$\Gamma \ll \omega_{21}$ であるときには、

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0} \frac{\Gamma/2}{(\omega - \omega_{21})^2 + (\Gamma/2)^2} = \pi\delta(\omega - \omega_{21}), \quad (35)$$

と書ける。ここで $\delta(\omega)$ はディラックのデルタ関数。このとき誘電率の虚部は、

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\pi |d_{21}|^2}{\hbar} \delta(\omega - \omega_{21}). \quad (36)$$

ここで振動子強度 f_{21}

$$f_{21} = \frac{2m_0}{\hbar e^2} |d_{21}|^2 \omega_{21}, \quad (37)$$

を導入する。 m_0 は電子の質量。このとき振動子強度は総和則、

$$\sum_m f_{m1} = 1, \quad (38)$$

を満たす²。なお、水素原子の $1s \rightarrow 2p$ 遷移では、 $f_{2p1s}=0.42$ である。このとき、

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\pi e^2}{2m_0} \frac{f_{21}}{\omega_{21}} \delta(\omega - \omega_{21}). \quad (46)$$

一般の物質は、遷移エネルギーの異なる多くの2準位系の集合と考えられる。このような2準位系が体積 V 中に N_0 個あったとすると、

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\pi e^2}{2m_0 V} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_{21i}}{\omega_{21i}} \delta(\omega - \omega_{21i}). \quad (47)$$

²総和則を示す。

$$\langle n | [\hat{x}, \hat{H}_0] | g \rangle = -(\epsilon_n - \epsilon_g) \langle n | \hat{x} | g \rangle = -\frac{\hbar \omega_{ng}}{e} \langle n | \hat{d} | g \rangle, \quad (39)$$

より、

$$\sum_n f_{ng} = \frac{2m_0}{\hbar e^2} \sum_n \langle g | \hat{d} | n \rangle \langle n | \hat{d} | g \rangle \omega_{ng} = -\frac{2m_0}{\hbar^2 e} \sum_n \langle g | \hat{d} | n \rangle \langle n | [\hat{x}, \hat{H}_0] | g \rangle = -\frac{2m_0}{\hbar^2} \langle g | \hat{x} [\hat{x}, \hat{H}_0] | g \rangle, \quad (40)$$

ここで、

$$[\hat{x}, \hat{H}_0] = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\hat{x} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} \hat{x} \right) = \frac{i\hbar}{m_0} \hat{p}_x. \quad (41)$$

したがって、

$$\sum_n f_{ng} = -\frac{2i}{\hbar} \langle g | \hat{x} \hat{p}_x | g \rangle. \quad (42)$$

同様にして、

$$\langle g | [\hat{H}_0, \hat{x}] | n \rangle = -\frac{\hbar \omega_{ng}}{e} \langle g | \hat{d} | n \rangle, \quad (43)$$

より、

$$\sum_n f_{ng} = \frac{2i}{\hbar} \langle g | \hat{p}_x \hat{x} | g \rangle. \quad (44)$$

式(42)と式(44)の両辺の和を取ることにより、

$$\sum_n f_{ng} = -\frac{i}{\hbar} \langle g | [\hat{x}, \hat{p}_x] | g \rangle = 1. \quad (45)$$

振動子強度は遷移エネルギーによらずほぼ一定とし ($f_{21i} = f_{21}$)、プラズマ周波数 $\omega_{pl}^2 = N_0 e^2 / \epsilon_0 m_0 V$ を用いると³、結局誘電率の虚部は、

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\pi \epsilon_0 \omega_{pl}^2 f_{21}}{2N_0} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{\delta(\omega - \omega_{21i})}{\omega_{21i}}. \quad (52)$$

2.3 複素屈折率

光の周波数領域では光磁場と物質の相互作用は無視できる ($\mu = \mu_0$) ので、物質の屈折率 n は、

$$n = c/v = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}, \quad (53)$$

と書ける。この定義を拡張して、

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\tilde{\epsilon}/\epsilon_0}, \quad (54)$$

を複素屈折率とよぶ。したがって誘電率の実部 $\epsilon'(\omega)$ と虚部 $\epsilon''(\omega)$ は、複素屈折率の実部 $n(\omega)$ と虚部 $\kappa(\omega)$ を用いてそれぞれ、

$$\epsilon'/\epsilon_0 = n^2 - \kappa^2, \quad (55)$$

$$\epsilon''/\epsilon_0 = 2n\kappa, \quad (56)$$

³プラズマ周波数 ω_{pl} の意味について考えてみる。回転波近似を用いないで計算を進めると、

$$\chi(\omega) = \frac{|d_{21}|^2}{\epsilon_0 \hbar} \frac{2\omega_{21}}{\omega_{21}^2 - \omega^2 - (\Gamma/2)^2 - i\omega\Gamma}. \quad (48)$$

これに振動子強度 f_{21} とプラズマ周波数 ω_{pl} を代入し、さらに体積 V 中に N_0 個の振動子が存在していたとすると、

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_{pl}^2}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_{21}}{\omega_{21}^2 - \omega^2 - (\Gamma/2)^2 - i\omega\Gamma}. \quad (49)$$

ω が十分大きいときには f_{21} を $\sum f_{n1} = 1$ と置き換えることができるので、

$$\chi(\omega) = -\frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (50)$$

結局誘電率は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}\right). \quad (51)$$

したがって、 $\omega = \omega_{pl}$ の時に $\epsilon = 0$ となる。2.3 節で示すように、このとき屈折率 $n = 0$ となることから、これは物質中での電場の振動の波長が非常に長くなることを意味する。つまり、プラズマ周波数は自由電子が物質中の広い空間領域で位相をそろえて振動する周波数を意味する。また $\omega < \omega_{pl}$ では n が純虚数となるので、電磁波は物質中を伝播できず表面で反射される。

と書ける。これを逆に解くことにより、

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2\varepsilon_0} \left[\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \right]}, \quad (57)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{2n(\omega)\varepsilon_0}. \quad (58)$$

物質中を z 軸方向に伝播する電磁波について、平面波の解、

$$E(z, t) = E_0 \exp[i(k_z z - \omega t)], \quad (59)$$

を仮定する。物質中の光の分散関係 $k = n\omega/c$ から、この平面波は複素屈折率 \tilde{n} を用いて、

$$\begin{aligned} E(z, t) &= E_0 \exp\left[i\left(\frac{\tilde{n}\omega}{c}z - \omega t\right)\right] \\ &= E_0 \exp\left[i\left(\frac{n\omega}{c}z - \omega t\right) - \frac{\omega\kappa z}{c}\right], \end{aligned} \quad (60)$$

となり κ が平面波の減衰を表すことが分かる。このことから複素屈折率の実部 n と虚部 κ をそれぞれ屈折率、消衰係数と呼ぶ。光の強度と電場の間には、 $I = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c |E|^2$ の関係があるので、

$$I(z) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c E_0^2 \exp\left[-\frac{2\omega\kappa}{c}z\right]. \quad (61)$$

物質中を伝播する光の強度は吸収係数 $\alpha(\omega)$ を用いて、 $I(z) = I_0 \exp[-\alpha z]$ のように減衰する。したがって吸収係数は、

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{\omega}{nc\varepsilon_0} \varepsilon''(\omega), \quad (62)$$

となる。垂直入射の場合の強度反射率 $R(\omega)$ は、複素屈折率を用いて、

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2, \quad (63)$$

と書ける(前期テキスト”光の波動的性質”を参照)。これを誘電率の実部と虚部を用いて書き換えると、

$$R(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} - \sqrt{2\varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} + \varepsilon_0}}{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} + \sqrt{2\varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} + \varepsilon_0}}, \quad (64)$$

となる。

以上より、 $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ と $R(\omega)$ を計算したものが図1である。 $\omega = \omega_{21}$ の共鳴を外れた領域では、図1からわかるように $\varepsilon'' \ll \varepsilon'$ となる。このとき屈折率は、

$$n(\omega) \simeq \sqrt{\varepsilon'(\omega)/\varepsilon_0}, \quad (65)$$

と書ける。また、着目する周波数領域において屈折率の周波数依存性がほとんど無いとき、屈折率を定数 n_b と考えることが出来る。このとき吸収係数は、

$$\alpha(\omega) \simeq \frac{\omega}{n_b c \epsilon_0} \epsilon''(\omega), \quad (66)$$

となり、おおよそ $\omega = \omega_{21}$ に中心のあるローレンツ型に似た関数になることが分かる。

チタンサファイア結晶中のチタン濃度は非常に小さいので、可視光領域での屈折率の変化は少ないとする。また、 $\Gamma \ll \omega_{21}$ と仮定する。このとき、(52) (69) 式より、

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi \omega_{pl}^2 f_{21}}{2 n_b c N_0} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{\omega \delta(\omega - \omega_{21i})}{\omega_{21i}}. \quad (67)$$

両辺を全周波数で積分することにより、

$$f_{21} = \frac{2 n_b c}{\pi \omega_{pl}^2} \int \alpha(\omega) d\omega. \quad (68)$$

適当に書き換えると、

$$f_{21} = \frac{2 n_b c \hbar}{\pi (\hbar \omega_{pl})^2} \int \alpha(\hbar \omega) d\hbar \omega. \quad (69)$$

横軸を光のエネルギー ($\hbar \omega$)、縦軸を吸収係数 (α) として作図したときの面積が上式の積分となる。

3. 実験と解析

本実験では試料としてチタンサファイア結晶 ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) と蛍光色素 (DCM) を用いて、各種測定を行う。チタンサファイア結晶のサイズは $\phi 10 \times 2$ mm であり、表面は光学研磨してある。また蛍光色素は石英セルに入っており、セルの厚さは 10 mm である。試料、ミラー、レンズ等には直接接触らないこと。

3.1 吸収スペクトル

チタンサファイア結晶を光に透かして見てみると薄いピンク色をしており、このことから青色から緑色にかけての光が吸収されていることが予想できる。サファイアは可視光領域で透明であるから、結晶中のチタンイオンによる吸収であると考えられる。(69) 式のように、吸収スペクトルを測定することにより結晶中のチタンイオンの電子状態を観測することが出来る。

強度 $I_0(\omega)$ の入射光が厚さ L の結晶を透過したときの強度 $I_t(\omega)$ は、

$$I_t(\omega) = I_0(\omega) \exp(-\alpha(\omega)L), \quad (70)$$

となる。したがって吸収係数は、

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0(\omega)}{I_t(\omega)}, \quad (71)$$

と求まる。透過スペクトル $T(\omega)$ は、入射光強度 I_0 と透過光強度 I_t の比から、

$$T(\omega) = \frac{I_t(\omega)}{I_0(\omega)}, \quad (72)$$

と書ける。

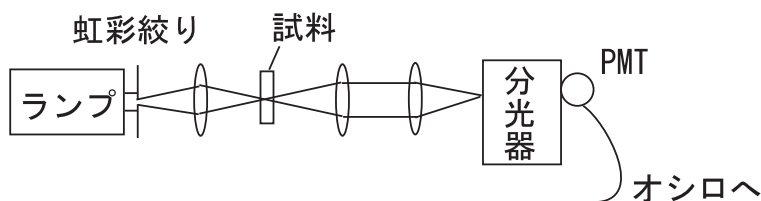


図 2: 吸収測定の実験配置

図のような測定系を組み立て、各波長における試料の透過光強度 $I_t(\omega)$ と試料が無い時の入射光強度 $I_0(\omega)$ を光電子増倍管 PMT を用いて測定する。PMT の出力はデジタルオシロスコープにつなぎ、デジタルオシロスコープの「MEASURE」メニューにより電圧の平均値を求める。PMT の最大出力が数百 mV 以下になるように、印可電圧を設定する。「ACQUIRE」メニューで平均化回数を

128 にすれば S/N 比が良くなる。ただし光学系の調整時には平均化回数は 4 にした方が応答が速く調整し易い。また、「COURSOR」メニューを用いれば、オフセットからの電圧差などを測定できる。光電子増倍管には強い光を絶対に入れないこと。ハロゲンランプは高温になるために注意すること。

実験 1

R(赤)、G(緑)、B(青)の三枚の色ガラスフィルターの透過スペクトルを、縦軸を透過率、横軸を光の波長 (nm) として作図せよ。

実験 2

1. チタンサファイア結晶 (厚さ 2 mm) 及び DCM (厚さ 10 mm) の吸収スペクトルを、縦軸を吸収係数 (cm^{-1})、横軸を光のエネルギー (eV) として作図せよ。
2. チタンサファイア結晶のチタン濃度 (N_0/V) を $4.56 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、また DCM の濃度を $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ としたとする。このときチタンサファイア結晶および DCM のプラズマ周波数のエネルギー $\hbar\omega_{pl}$ を eV を単位として求めよ。ただし、 $\omega_{pl}^2 = N_0 e^2 / \epsilon_0 m_0 V$ である。
3. チタンサファイア結晶と DCM の屈折率をそれぞれ $n_b = 1.76$ 、 1.43 としたときに、チタンサファイア結晶と DCM の吸収スペクトルを積分することにより振動子強度 f_{21} を求めよ。ただし、

$$f_{21} = \frac{2n_b c \hbar}{\pi (\hbar\omega_{pl})^2} \int \alpha(\hbar\omega) d\hbar\omega. \quad (73)$$

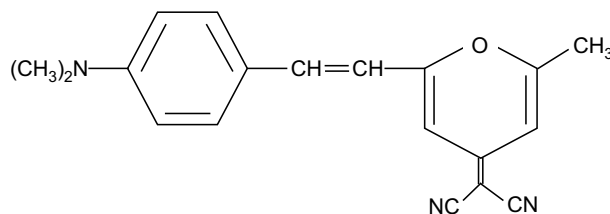


図 3: DCM : 4-Dicyanmethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$),
分子量 : 303.36

3.2 反射スペクトル

多くの物質は吸収スペクトルが測定できないため、一般には反射スペクトル $R(\omega)$ の測定から誘電率を求めることが多い。その方法として、電気感受率 ($\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$) についてのクラマース・クローニツヒ (Kramers-Kronig) の分散関係、

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\nu)}{\nu - \omega} d\nu, \quad (74)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\nu)}{\nu - \omega} d\nu, \quad (75)$$

を用いる方法がある。ここで P はコーシーの主値を取ることを意味する。分極 $P(\omega)$ と電場 $E(\omega)$ も実数であるから、 $\chi^*(\omega) = \chi(-\omega)$ となるので、

$$\chi'(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\nu)}{\nu^2 - \omega^2} d\nu. \quad (76)$$

垂直反射の場合の振幅反射率はフレネルの反射公式 (物理学実験第一”光の波動的性質”参照) より、

$$r(\omega) = \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1} = \sqrt{R(\omega)} \exp[i\theta(\omega)]. \quad (77)$$

または、

$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\theta(\omega). \quad (78)$$

ここで、 θ は反射の際の光の位相変化を示す。振幅反射率についても、クラマース・クローニツヒの関係と同様の関係が成り立つ。

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\nu)}}{\nu^2 - \omega^2} d\nu. \quad (79)$$

したがって、垂直反射率が十分広い光エネルギー領域で測定できれば、(79) 式より $\theta(\omega)$ を求めることができる。(77) 式より、屈折率の実部と虚部は、

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}, \quad (80)$$

$$\kappa = \frac{2\sqrt{R} \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}, \quad (81)$$

と書けるので、 $R(\omega)$ と $\theta(\omega)$ から複素屈折率や複素誘電率を求めることが出来る。しかしながら、垂直反射率を $\omega = 0 \sim \infty$ の範囲で測定することは不可能であるため、測定範囲外を何らかの方法で補正する必要がある。

図のような測定系を組み立て、試料からの反射強度 $I_R(\omega)$ とアルミミラーからの反射強度 $I_{R0}(\omega)$ を測定する。出来るだけ垂直反射の条件に近づけるため、

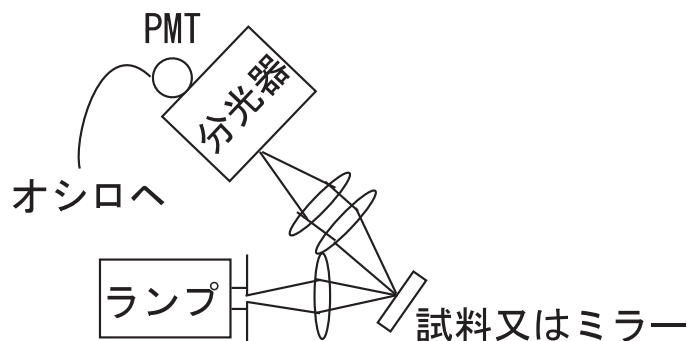


図 4: 反射測定 of 配置図

入射角は小さいほうが良い。反射率 $R(\omega)$ は、 $R(\omega) = I_R(\omega) / I_{R0}(\omega)$ 、から求める。ここではアルミミラーの反射率を1であると近似する。

反射率 $R(\omega)$ を、横軸を光のエネルギー (eV) を単位として作図せよ。

3.3 発光スペクトルと時間分解発光

励起状態にある系が光を放出して基底状態へと緩和する現象を発光 (luminescence; ルミネッセンス) という。テレビのブラウン管の場合には電子線励起による発光を用いておりカソードルミネッセンスと呼ぶ。また、LEDのように電流を流した場合に見られるものをエレクトロルミネッセンス (EL)、化学反応に伴って起こるものをケミルミネッセンスという。光励起によるものがフォトルミネッセンス (PL) である。

式 (19) のようにチタンサファイア結晶や DCM の光励起状態は光を放出することにより指数関数的に減少し、系は基底状態へと緩和する。発光強度は系の励起状態数に比例するとすれば、その時間減衰形状から励起状態の寿命を測定できる。ここでは、パルスレーザー (パルスの時間幅が 10 ns 以下) を照射し、瞬間的に電子を励起状態へと遷移させる。そして、励起光が消えた後の、発光強度の時間変化を観測する。

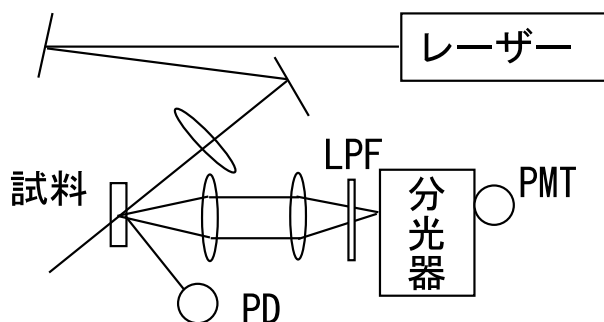


図 5: 発光測定 of 配置図

図のような測定系を組み立て、試料からの発光強度 $I_{PL}(\omega)$ を測定する。測定ははじめにチタンサファイア結晶から始めること。分光器に発光が入るようにする調整は、結晶表面の散乱光を用い、調整後は分光器の前に 550 nm より長波長を通すロングパスフィルタ (LPF) を置き、励起レーザーの散乱光が分光器に入らないようにする。また結晶表面での励起レーザーの反射光を PD に入射する。ここでは励起光として Nd:YAG レーザーを用いる。このレーザーは 1064 nm と 532 nm の波長で発振するが、本測定では 532 nm を使用する。レーザー光は直接目に入れないこと。また、散乱光も目に入れないこと。特に 1064 nm は目では見えないので注意すること。

レーザー光 (532 nm) を PMT に入れないこと。

発光寿命測定などの高速で変化する現象の測定では、高周波信号の伝送に優れた特性をもつ同軸ケーブルを用いることが多い。同軸ケーブルは内部導体と外部導体の間を絶縁体 (誘電体) で挟んで同軸上に配置した構造となっている。高周波信号は誘電体中を電磁波として伝搬するため、同軸ケーブル中を伝搬する信号は波動方程式にしたがう。また、ケーブルの特性インピーダンスが屈折率に相当する。同軸ケーブルを伝搬する信号の早さは、光速の 6-7 割程度である。この実験で使用する BNC ケーブルの特性インピーダンスは 50 Ω であり、オシロスコープの入力インピーダンスは 1 M Ω である⁴。したがって、そのまま BNC ケーブルをオシロスコープに繋げると、屈折率の小さい媒質から大きな媒質へ光が伝搬した際と同様に、コネクタ部分で信号が反射してしまう。そこで BNC ケーブル終端での損失を無くすために、インピーダンスマッチングを取る必要がある。したがって、高周波信号を測定する際には、終端抵抗器として 50 Ω ターミネータを用いることとなる。なお、高級なオシロスコープには入力インピーダンスを 50 Ω と 1 M Ω で切り替えられるものがある。

オシロスコープは謂わば電圧計であるので、入力部分には比較的大きな抵抗 (1 M Ω) が付いている。低周波信号の場合に 50 Ω ターミネータを挿入すると、オシロスコープでの電圧降下量が減少してしまうので、実験 1 や 2 などの遅い時間変化をするような場合には、50 Ω ターミネータを使用しない。具体的には、同軸ケーブルの長さが信号の波長よりも十分短ければ、終端を気にしないでいいだろう。

⁴よくあるテレビのアンテナ線のインピーダンスは 75 Ω である。

実験 3

1. 図のように PD の出力をデジタルオシロの ch1 に繋ぎ、励起レーザーのパルス幅 (半値全幅) を求めよ。デジタルオシロの TRIG MENU > ソース > ch1 として PD の出力でトリガーを取ること。また ch1 には $50\ \Omega$ ターミネータをつなぐこと。PD に入れる光の強度が強すぎると信号が飽和してしまうので気を付けること。さらに、 $50\ \Omega$ ターミネータを外した時、信号はどのように変化するか観察せよ。この変化の理由について考察せよ。

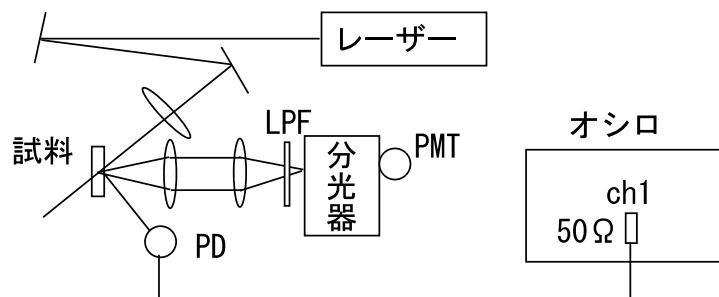


図 6: 励起レーザーのパルス幅の測定

2. 図のように T 字の BNC アダプタを用いて、ch1 の入力を分岐し、3 m の BNC ケーブルを経由して ch2 に繋ぐ。このとき ch1 の $50\ \Omega$ ターミネータを外し、ch2 に $50\ \Omega$ ターミネータを繋ぐこと。ch1 と ch2 に現れるパルスの時間差を求め、BNC ケーブル中を伝わる信号の伝搬速度 (m/s) を求めよ。また、なぜこのようにターミネータをつなぐのだろうか。

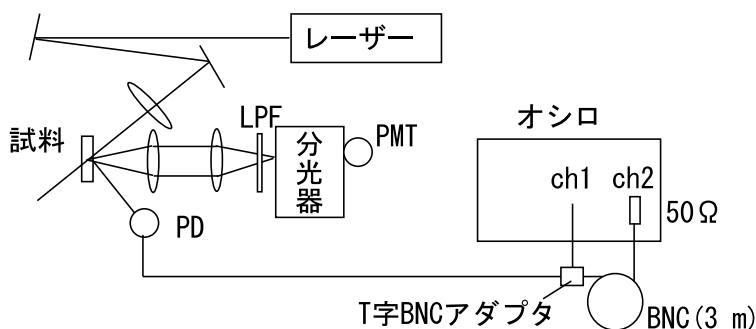


図 7: BNC ケーブルを伝搬する信号の早さの測定

3. 図のように PMT の出力を ch1 に入力する。このとき $50\ \Omega$ ターミネータは外しておく。また PD の出力は ch2 に繋ぐ。デジタルオシロの TRIG MENU > ソース > ch2 として PD の出力でトリガーを取ること。また ch2 には $50\ \Omega$ ターミネータをつなぐこと。PMT 電源の出力電圧が $-200\ \text{V}$ から $-400\ \text{V}$ の範囲で ch1 に信号が現れる。信号の最大値が $-1\ \text{V}$ を超えないように

PMT 電源の電圧を調整すること。 ch1 の p-p 値が発光強度に比例しているとして、分光器の波長を変えながらチタンサファイア結晶の発光スペクトルを測定する。チタンサファイア結晶の発光スペクトルを、縦軸を発光強度、横軸を光のエネルギー (eV) を単位として作図せよ。

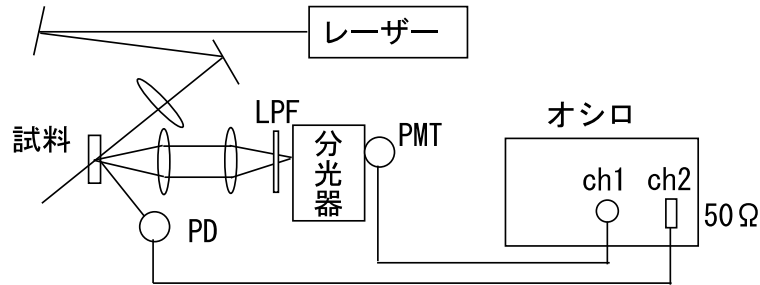


図 8: 発光スペクトルの測定

- 次に ch1 に 50 Ω ターミネータを繋ぐ。すると PMT の出力が小さくなってしまふので、PMT の印加電圧を -400 V から -800 V の範囲で増加させると ch1 に信号が現れてくる。チタンサファイア結晶の発光の時間減衰形状を、縦軸を発光強度、横軸を時間として作図せよ。測定は発光強度が最大となる波長で行えばよい。チタンサファイア結晶の励起状態の寿命 τ_1 を求めよ。

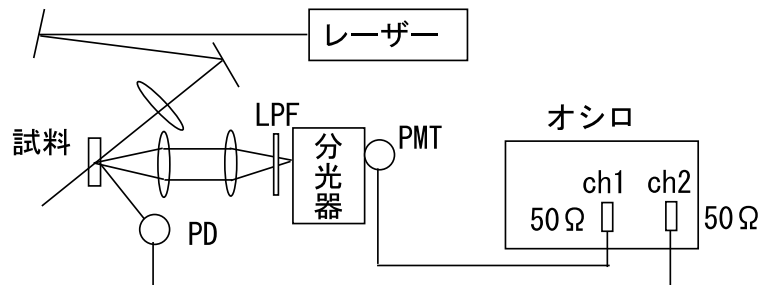


図 9: 発光の時間分解測定

- チタンサファイア結晶を DCM に交換し、DCM の発光スペクトルを測定する。このとき、ch1 の 50 Ω ターミネータをはずすこと。また、PMT の印加電圧は -200 V から -400 V 程度である。DCM の発光スペクトルを、縦軸を発光強度、横軸を光のエネルギー (eV) を単位として作図せよ。
- 再び ch1 に 50 Ω ターミネータを付けることで、DCM の発光の時間減衰形状を確認せよ。これは確認するだけで良い。

4. 考察

4.1 チタンサファイア結晶の電子状態

ここではチタンサファイア結晶中の Ti イオンの電子状態について考察を行う。可視光領域の光学的性質は通常最外殻電子による光学応答に依る。Ti は $1s^2 2p^6 3d^2 4s^2$ の電子配置をもつが、この原子は結晶中で 3 価イオン Ti^{3+} となり Al^{3+} と置換される。最外殻の 3 個の電子 ($4s$ 電子と $3d$ 電子一個) が近傍の O^{2-} とイオン結合を形成し、 Ti^{3+} イオンには $3d$ 殻に 1 個の電子が残される。 Ti^{3+} イオンを囲む 6 個の O^{2-} イオンは八面体構造を形成し、中心の Ti^{3+} イオンに電磁気相互作用を与える。

今、簡単のために x, y, z 軸上の $\pm a$ の点に $-Ze$ の点電荷があったとする。この 6 個の点電荷により生じる電子のポテンシャルエネルギー v_c は、

$$v_c = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}. \quad (82)$$

ここで \mathbf{R}_i は i 番目の点電荷の位置を表す。 v_c は原点の周りで球関数で展開することが出来て (電磁気学の教科書等を参照)、 $r < a$ の時には、

$$v_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{6Ze^2}{a} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{7Ze^2}{2a^5} r^4 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \{Y_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_{-4}^4)\} + \dots \quad (83)$$

v_c の第二項と第三項を摂動 V_c と考えて、 $3d$ 電子のエネルギー変化を求めることが出来る。ここで第一項はエネルギーを全体的に $3Ze^2/2\pi\epsilon_0 a$ だけ上昇させる項であるから計算の最後に加えることにする。 $3d$ 状態は主量子数 $n=3$ 、方位量子数 $l=2$ 、磁気量子数 $m=2,1,0,-1,-2$ の状態であるから、その波動関数を磁気量子数 m をもちいて $|m\rangle$ と表記することにする。摂動がないときのハミルトニアンを \hat{H}_0 、 $3d$ 電子のエネルギーを ϵ_{3d} とすると、

$$\hat{H}_0 |m\rangle = \epsilon_{3d} |m\rangle. \quad (84)$$

摂動 V_c が作用したときの Schrödinger 方程式は、

$$(\hat{H}_0 + V_c)\psi = \epsilon\psi, \quad (85)$$

となる。 ψ を摂動がないときの波動関数 $|m\rangle$ で展開して、

$$\psi = \sum_{m=-2}^2 a_m |m\rangle, \quad (86)$$

この Schrödinger 方程式の左から $\langle m' |$ をかければ、

$$(\epsilon_{3d} - \epsilon)a_{m'} + \sum_{m=-2}^2 a_m \langle m' | V_c | m \rangle = 0, \quad (87)$$

となる。 $a_{m'}$ が零でない解をもつためには、 $a_{m'}$ の係数から作られる行列式が零でなければならない。上式の第二項が零でない値をもつのは、 V_c に Y_0^4 、 Y_4^4 、 Y_{-4}^4 の項があることから、 $m=m'$ 、 $m=m' \pm 4$ の場合だけである。 $\langle 2 | V_c | 2 \rangle$ を具体的に書き下すと、

$$\begin{aligned} \langle 2 | V_c | 2 \rangle &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{7Ze^2}{2a^5} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \int_0^\infty r^2 dr R_{3d}^*(r) r^4 R_{3d}(r) \\ &\quad \times \int_0^\pi \sin \theta d\theta \Theta_{22}^*(\theta) \Theta_{40}(\theta) \Theta_{22}(\theta) \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} d\phi \Phi_2^*(\phi) \Phi_0(\phi) \Phi_2(\phi) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{6a^5} \bar{r}^4 \\ &\equiv Dq. \end{aligned} \quad (88)$$

ここで \bar{r}^4 は、

$$\bar{r}^4 = \int_0^\infty r^2 dr R_{3d}^*(r) r^4 R_{3d}(r), \quad (89)$$

で定義される、 $3d$ 動径関数の r^4 の平均値である。同様にして、

$$\begin{aligned} \langle 2 | V_c | 2 \rangle &= \langle -2 | V_c | -2 \rangle = Dq, \\ \langle 1 | V_c | 1 \rangle &= \langle -1 | V_c | -1 \rangle = -4Dq, \\ \langle 0 | V_c | 0 \rangle &= 6Dq, \\ \langle 2 | V_c | -2 \rangle &= \langle -2 | V_c | 2 \rangle = 5Dq. \end{aligned}$$

これらより求めるべき行列式は、

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{3d} + Dq - \epsilon & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & \epsilon_{3d} - 4Dq - \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{3d} + 6Dq - \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{3d} - 4Dq - \epsilon & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{3d} + Dq - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (90)$$

のようになる。この行列式は3つの一次元行列式と1つの二次元行列式に分けられる。二次元行列式、

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{3d} + Dq - \epsilon & 5Dq \\ 5Dq & \epsilon_{3d} + Dq - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (91)$$

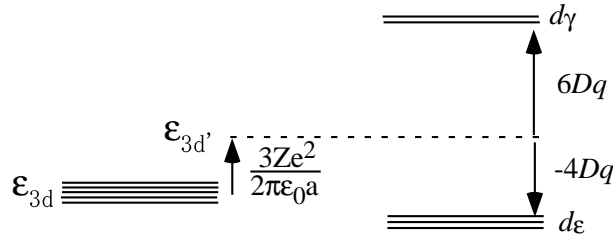


図 10: 6 方配位子場中での 3d 順位の分裂

はすぐに解くことが出来る。結局エネルギー固有値は、

$$\begin{aligned}\epsilon^{(1)} &= \epsilon_{3d}' + 6Dq, \\ \epsilon^{(2)} &= \epsilon_{3d}' - 4Dq.\end{aligned}\quad (92)$$

となり $\epsilon^{(1)}$ は二重に、 $\epsilon^{(2)}$ は三重に縮退していることになる。ただし、 $\epsilon_{3d}' = \epsilon_{3d} + 3Ze^2/2\pi\epsilon_0 a$ である。また、 $\epsilon^{(1)}$ 、 $\epsilon^{(2)}$ に対応する固有関数はそれぞれ、

$$|0\rangle, (|2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}, \quad (93)$$

$$|1\rangle, |-1\rangle, (|2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2}. \quad (94)$$

$|1\rangle$ 、 $|-1\rangle$ の一次結合を取り、 $(|2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2}$ に $-i$ をかけて直交座標表示すれば、 $\epsilon^{(1)}$ について、

$$\varphi_{3z^2-r^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} R_{3d}(r), \quad (95)$$

$$\varphi_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} R_{3d}(r). \quad (96)$$

$\epsilon^{(2)}$ について、

$$\varphi_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{3d}(r), \quad (97)$$

$$\varphi_{zx} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} R_{3d}(r), \quad (98)$$

$$\varphi_{xy} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{3d}(r). \quad (99)$$

φ_{yz} 、 φ_{zx} 、 φ_{xy} はそれぞれ d_ϵ 軌道、 $\varphi_{3z^2-r^2}$ 、 $\varphi_{x^2-y^2}$ はそれぞれ d_γ 軌道とよばれ、式 (92) から $10Dq$ だけエネルギーが分裂している。この分裂は直感的にも理解できる。 d_γ 軌道は x 、 y 、 z 軸上に大きな密度を持ち、一方 d_ϵ 軌道は x 、 y 、 z 軸が、はさむ角をそれぞれ 2 等分する 2 等分線上で大きな密度を持つ。したがって、 O^{2-} イオンによる電氣的相互作用により d_γ 軌道のエネルギーは d_ϵ 軌道のエネルギーより高くなる。

ここで d 軌道のエネルギーの分裂幅 $10Dq$ を見積もってみる。 Ti^{3+} イオンと O^{2-} イオン ($Z=2$) の間隔 a を 2 \AA 、 d 軌道の広がり $\overline{r^4}$ を 1 \AA とすると、

$$10Dq = \frac{5Ze^2\overline{r^4}}{12\pi\epsilon_0a^5} \sim 1.5 \text{ eV} \quad (100)$$

となり可視光のエネルギーと同程度になる。したがってチタンサファイア結晶の可視光領域 ($\sim 2.4 \text{ eV}$) の吸収は、 Ti^{3+} イオン1個の d 電子が光励起により d_e 軌道から d_γ 軌道に ($d-d$) 遷移する為であると考えられる。

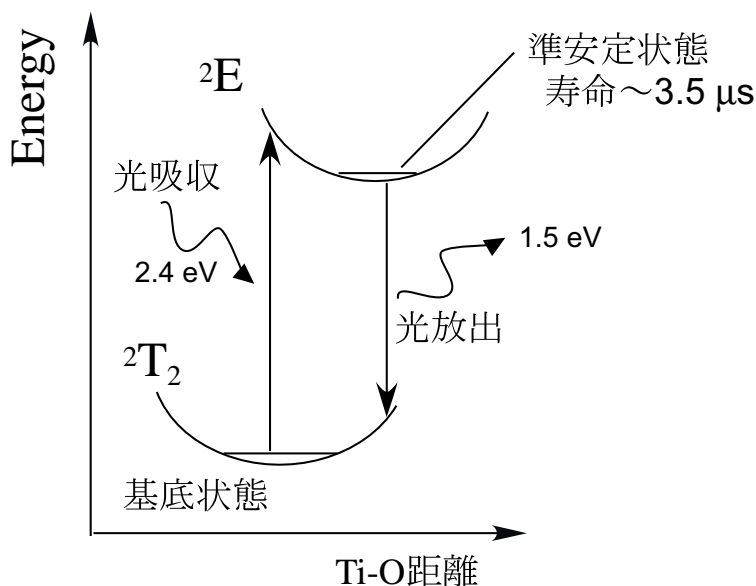


図 11: チタンサファイアのエネルギー準位図

室温付近においては、 Ti^{3+} イオンと O^{2-} イオンの間隔は熱揺らぎの影響を大きく受けている。そのため d_e 軌道に電子が一個ある状態 ($d_e^1 d_\gamma^0$) を 2T_2 、 d_γ 軌道に電子が一個ある励起状態 ($d_e^0 d_\gamma^1$) を 2E とすると、横軸を Ti-O 間距離 (配位座標) にして図 11 のように、この系のエネルギーを表現することが出来る。基底状態・励起状態ともにある Ti-O 平衡距離のまわりで熱振動している。ここで励起状態の Ti-O 平衡距離は基底状態のそれよりも大きいことに注意する。これは d_γ 軌道が O^{2-} イオンの方向に大きな電子密度を持つため、基底状態より大きな Ti-O 平衡距離で最低エネルギー (準安定) 状態をとることによる。したがって、光吸収と光放出はそれぞれ図中の上向き、下向き矢印の様に遷移することになる。ここで光学遷移は真上か真下方向への遷移として描かれる。これは光の吸収・放出に伴う電子軌道の変化は格子の運動に比べて非常に早く、光学遷移の最中に Ti-O 距離が変化しないということを意味しており、Franck-Condon 原理として知られている。

4.2 振動子強度と選択則

水素原子の $1s \rightarrow 2p$ 遷移の振動子強度を求める。振動子強度の定義から、

$$f_{2p1s} = \frac{2m_0}{\hbar e^2} |\langle 2p|d|1s \rangle|^2 \omega_{2p1s}. \quad (101)$$

入射光の偏光方向が z 軸方向だったとすると、極座標表示で $d = er \cos \theta$ と書け、3重縮退した $2p$ 軌道の内光学遷移に寄与するのは $2pz$ 軌道だけなので、

$$f_{2p1s} = \frac{2m_0}{\hbar e^2} |\langle 2pz|er \cos \theta|1s \rangle|^2 \omega_{2p1s}. \quad (102)$$

もう少し具体的に書くと、

$$f_{2p1s} = \frac{2m_0}{\hbar e^2} \left| \int \int \int r^2 \sin \theta \phi_{2pz}^* er \cos \theta \phi_{1s} dr d\theta d\phi \right|^2 \omega_{2p1s}. \quad (103)$$

ここで、

$$\phi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (104)$$

$$\phi_{2pz} = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \frac{r}{a_0} \cos \theta, \quad (105)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2}, \quad (106)$$

$$\hbar\omega_{2p1s} = \frac{m_0e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{3}{4}. \quad (107)$$

これらを代入することにより、

$$f_{2p1s} = \frac{2^{13}}{3^9} \sim 0.42, \quad (108)$$

を得る。ところで、

$$Y_0^1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (109)$$

だから、入射光の偏光方向が z 軸方向だったときには、

$$d = er \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_0^1, \quad (110)$$

と書ける。ここで、基底状態と励起状態の波動関数が、 $\phi_1 = R_n(r)Y_m^l(\theta, \phi)$ および $\phi_2 = R_{n'}(r)Y_{m'}^{l'}(\theta, \phi)$ のように書けると、

$$\begin{aligned}
 d_{21} &= \langle n'l'm' | e r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_0^1 | nlm \rangle \\
 &= e \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty r^2 dr R_{n'}^*(r) r R_n(r) \\
 &\quad \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi Y_{m'}^{*l'} Y_0^1 Y_m^l \\
 &\propto \delta_{\Delta l, \pm 1} \delta_{\Delta m, 0}, \tag{111}
 \end{aligned}$$

ただし、 $\Delta l = l' - l$ 、 $\Delta m = m' - m$ 。これより、光照射により基底状態から励起状態へ遷移する場合に $\Delta l = \pm 1$ 、 $\Delta m = 0$ の場合にのみ、その遷移が起こることが分かる。入射光の偏光が x 、 y 軸方向を向いているときには $\Delta m = \pm 1$ の場合にも遷移が起こる。これらをまとめると $\Delta l = \pm 1$ 、 $\Delta m = 0, \pm 1$ の場合にのみ光学遷移が起こり、これを光の**選択則**という。この選択則は電気双極子近似の範囲内で、電子系の波動関数が球関数で記述出来る場合(中心力の場合)に成り立つことに注意する。 d_{21} が零でない場合の遷移を**許容遷移**といい、これが零になる場合を**禁制遷移**という。

水素原子の $1s \rightarrow 2p$ 遷移や蛍光色素 DCM の吸収・発光は許容遷移であり、大きな振動子強度を持っている。一方チタンサファイア結晶の場合には、前節で考察したように吸収・発光は d 軌道間での遷移であるので禁制遷移となる。禁制遷移であるにもかかわらず吸収・発光が現れるのは、電気双極子近似と中心力ポテンシャルの仮定のどちらかが破れているためだと考えられる。電気双極子近似が破れている場合には、磁気双極子相互作用などにより遷移しているものと考えられる。中心力ポテンシャルの仮定が破れている場合というのは、 Ti^{3+} イオンの周りの O^{2-} イオンの配位が正八面体から歪んでいる場合に起こる。この歪により Ti^{3+} イオンの $3d$ 軌道に、 Ti^{3+} イオンの $4s$ 軌道あるいは O^{2-} イオンの $2p$ 軌道が混成したものと考えられる。したがって光学遷移は、基底状態の d_e 軌道に混成した Ti^{3+} イオンの $4s$ 軌道または O^{2-} イオンの $2p$ 軌道から、励起状態の d_γ 軌道への電気双極子遷移となる。歪ポテンシャルによる d_e 軌道への混成は僅かであるため振動子強度が小さくなったものと考えられる。どのような遷移が実際に起こっているか知るためには、それぞれの過程について定量的な振動子強度の見積が必要となる。

4.3 発光寿命と量子効率

励起状態からの緩和過程 (緩和確率 Γ_1) には、発光して基底状態へ緩和する自然放出過程 (自然放出確率 Γ_R) とフォノンなどを放出して緩和する非発光過程 (非発光確率 Γ_{NR}) がある。今回の実験で求めた発光寿命 (τ_1) は、自然放出過程と非発光過程の両方を含んでおり、

$$\tau_1^{-1} = \Gamma_1 = \Gamma_R + \Gamma_{NR}, \quad (112)$$

となる。半古典論の範囲では自然放出過程は現れず、励起状態の寿命は有限であるとして減衰定数 (Γ_1) を導入した。しかしながら放射場も量子化して扱うことにより自然放出現象については記述することが出来る。

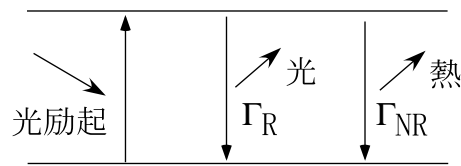


図 12: 自然放出過程と非発光過程

今、物質が励起状態に有り光子が全くない状態 $|2, \{0\}\rangle$ から、物質が基底状態に有り波数 s の光子が 1 つある状態 $|1, \{1_s\}\rangle$ へ遷移する場合を考える。ここで、 $\{|1_s\}\rangle$ はいろいろな波数が取れる内の波数 s の光子だけが 1 つ存在することを表している。以下では相互作用表示で記述していく。この時の波動関数は、

$$|\psi_I\rangle = \sum_s C_{1s}(t)|1, \{1_s\}\rangle + C_2(t)|2, \{0\}\rangle, \quad (113)$$

とかける。初期状態は $C_2(0) = 1$ である。単純な二準位系となっていないことが自然放出過程を記述する重要な点となっている。基底状態が 1 つしかなければ第二節の半古典論で考えたように、励起状態と基底状態の二準位間でラビ振動を起こし緩和は発生しない。基底状態が無数にある場合には、無数にある基底状態との間でラビ振動を起こし、これらが干渉することで、励起状態は基底状態へと拡散していく。

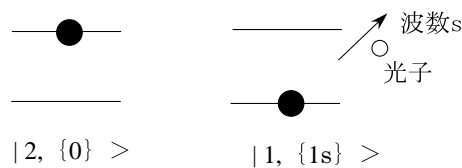


図 13: 光を量子化した場合の励起状態と基底状態

光と物質の相互作用ハミルトニアンは放射場を量子化することにより、

$$\hat{H}_I = \sum_s \hbar g_s [\hat{\sigma}^+ \hat{a}_s^- e^{-i(\omega_s - \omega_{21})t} + \hat{\sigma}^- \hat{a}_s^+ e^{i(\omega_s - \omega_{21})t}], \quad (114)$$

と与えられる。このハミルトニアンでは長波長近似、電気双極子近似、回転波近似を使っている。ここで $\hat{\sigma}^\pm$ は物質の状態を変化させる演算子であり、

$$\hat{\sigma}^+ |1\rangle = |2\rangle, \quad \hat{\sigma}^+ |2\rangle = 0, \quad (115)$$

$$\hat{\sigma}^- |1\rangle = 0, \quad \hat{\sigma}^- |2\rangle = |1\rangle, \quad (116)$$

となる。また \hat{a}_s^\pm は波数 s をもつ光子の生成・消滅演算子であり、

$$\hat{a}_s^+ |\{0\}\rangle = |\{1_s\}\rangle, \quad (117)$$

$$\hat{a}_s^- |\{1_{s'}\}\rangle = \delta_{s,s'} |\{0\}\rangle, \quad (118)$$

となる。また、 $g_s = -d_{21}\xi/\hbar$ 、 $\xi = \sqrt{\hbar\omega_s/2\epsilon_0 V}$ である。つまりこのハミルトニアンの第一項は物質を基底状態から励起状態へ遷移させ、光子を一つ消滅させる吸収過程を表しており、第二項はその逆の発光過程を表している。解くべき Schrödinger 方程式、

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I\rangle = \hat{H}_I |\psi_I\rangle, \quad (119)$$

に波動関数と相互作用ハミルトニアンを代入して、両辺に左から、 $\langle 2, \{0\} |$ または $\langle 1, \{1_s\} |$ をかけることで、 $C_{1s}(t)$ と $C_2(t)$ の微分方程式、

$$\dot{C}_2(t) = -i \sum_s g_s e^{-i(\omega_s - \omega_{21})t} C_{1s}(t), \quad (120)$$

$$\dot{C}_{1s}(t) = -i g_s e^{i(\omega_s - \omega_{21})t} C_2(t), \quad (121)$$

を得る。式 (121) を積分することにより、

$$C_{1s}(t) = -i g_s \int_0^t dt' e^{i(\omega_s - \omega_{21})t'} C_2(t'), \quad (122)$$

となるので、これを式 (120) に代入することで、

$$\dot{C}_2(t) = - \sum_s g_s^2 \int_0^t dt' e^{-i(\omega_s - \omega_{21})(t-t')} C_2(t'), \quad (123)$$

を得る。ここで波数 s についての総和は、角周波数 ω についての積分に以下のように書き換えることが出来る。

$$\sum_s \rightarrow \int D(\omega) d\omega. \quad (124)$$

ここで $D(\omega)$ は体積 V 中の光の状態密度であり、 $D(\omega) = V\omega^2/\pi^2c^3$ である。したがって、

$$\begin{aligned}
\dot{C}_2(t) &= - \int d\omega \int_0^t dt' g^2(\omega) D(\omega) e^{-i(\omega-\omega_{21})(t-t')} C_2(t'), \\
&\sim - \int d\omega \int_{-\infty}^t dt' g^2(\omega) D(\omega) e^{-i(\omega-\omega_{21})(t-t')} C_2(t), \\
&= - \int d\omega \int_{-\infty}^0 dt' g^2(\omega) D(\omega) e^{i(\omega-\omega_{21})t'} C_2(t), \\
&= - \lim_{\gamma \rightarrow +0} \int d\omega \int_{-\infty}^0 dt' g^2(\omega) D(\omega) e^{i(\omega-\omega_{21})t' + \gamma t'} C_2(t), \\
&= - \int d\omega g^2(\omega) D(\omega) [\pi\delta(\omega - \omega_{21}) - iP \frac{1}{\omega - \omega_{21}}] C_2(t), \\
&= -\pi g^2(\omega_{21}) D(\omega_{21}) C_2(t) + iP \int d\omega \frac{g^2(\omega) D(\omega)}{\omega - \omega_{21}} C_2(t), \\
&= -\frac{\pi}{\hbar^2} d_{21}^2 \xi^2 D(\omega_{21}) C_2(t) + iP \int d\omega \frac{g^2(\omega) D(\omega)}{\omega - \omega_{21}} C_2(t). \quad (125)
\end{aligned}$$

P はコーシーの主値をとることを意味する。この式変形の2行目では、ある与えられた周波数 ω において時間積分が値を持つのは主に $t=t'$ の時刻であるとして $C_2(t')$ を $C_2(t)$ と近似した。ここで、実部は緩和を表しており、虚部はエネルギーのシフトを表している⁵。

両辺を積分することにより、

$$|C_2(t)|^2 = \exp\left[-\frac{2\pi}{\hbar^2} d_{21}^2 \xi^2 D(\omega_{21}) t\right]. \quad (126)$$

したがって、励起状態から基底状態への緩和定数は、

$$\frac{2\pi}{\hbar^2} d_{21}^2 \xi^2 D(\omega_{21}) = \frac{\omega_0^3 d_{21}^2}{\pi \epsilon_0 \hbar c^3}. \quad (127)$$

これまで分極の向きと放射場の方向については考えていなかったが、実際にはそれらの間にはランダム性がある。分極は電気双極子相互作用により光を放出し、分極の直交方向と放射方向のなす角を θ とすると、 $\cos\theta$ の放射特性をもつ。つまり、分極と直交する方向に強く光を放出し、分極の振動方向へは光を放出しない。そのため、 $d_{21}^2 \xi^2$ に $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の因子がかかることになる。ここで $\langle \rangle$ は θ

⁵ エネルギーのシフトは Lamb シフトと呼ばれていて電子系が真空場と相互作用することで発生し、外部電場が作用した時に現れる Stark シフトとは異なることに注意する。ただし明らかに虚部の積分は発散する。この発散はくりこみ理論を用いることで回避でき、Lamb シフト量を正確に計算することが出来る。

についての平均をとることを表している。

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{1}{3}, \quad (128)$$

だから、自然放出確率は、

$$\Gamma_R = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{d_{21}^2 \xi^2}{3} D(\omega_{21}) = \frac{\omega_{21}^3 d_{21}^2}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3}, \quad (129)$$

とかける。自然放出確率は光の状態密度に比例しており、波長が短くなるほど放射場の状態数が増えて緩和確率が増加することが分かる。これは光の状態数が増えるほど、とり得る基底状態の状態数が増えるため、励起状態から緩和する経路が増えるためである。振動子強度 f_{21} を用いて書き換えると、

$$\Gamma_R = \frac{e^2 (\hbar \omega_{21})^2 f_{21}}{6\pi \epsilon_0 c^3 m_0 \hbar^2}. \quad (130)$$

自然放出確率は振動子強度に比例する。つまり、振動子強度が大きく吸収が強い系は、緩和確率も増大する。また、 $\Gamma_R^{-1} = \tau_R$ を **自然寿命** という。水素原子の $2p \rightarrow 1s$ 遷移の自然寿命を求めてみると、 $f_{2p1s} = 0.42$ と $2p$ 軌道が3重縮退していることから $\tau_R = 1.6$ ns となる。許容遷移の場合、自然寿命は1-10 ns のオーダーとなることが多い。禁制遷移の場合には、小さな振動子強度を反映して非常に長い自然寿命となる。このような発光を燐光と呼び、許容遷移の発光(蛍光)と区別することが有る。

励起状態からの緩和過程のうち、光を放出して緩和する割合を**量子効率** η といい、

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} = \frac{\tau_1}{\tau_R}, \quad (131)$$

となる。吸収スペクトルから求めた振動子強度 f_{21} から自然寿命 τ_R を求め、時間分解発光から得られる発光寿命 τ_1 を用いることで、量子効率を求めることができる。このようにして求めた量子効率は、実際のチタンサファイア結晶の量子効率 $\eta = 80\%$ と比べると、小さくなるだろう。これは4.1節で示したようにチタンサファイア結晶の電子状態が単純な二準位系でないことによる。

5. レポート

1. 第2節の計算において、いくつかの近似を行っている。これらの近似が成り立たなくなるのはどのような場合か。また、そのとき、新たにどのような現象が現れるだろうか。

2. 各測定結果を図示し解析せよ。
3. 吸収スペクトルから求めたチタンサファイア結晶の振動子強度 f_{21} が、水素原子の $1s \rightarrow 2p$ 遷移の振動子強度やDCMの振動子強度に比べ非常に小さいのはなぜか。
4. チタンサファイア結晶とDCMの発光エネルギー $\hbar\omega$ をそれぞれ、1.5 eV、1.9 eVとして実験から求めた振動子強度 f_{21} から自然寿命 τ_R を求めよ。また、実験から求めた発光寿命 τ_1 からチタンサファイア結晶の量子効率 η を求めよ

参考書

- 櫛田孝司「光物性物理学」朝倉書店
- 伊達宗行編「大学院物性物理I 量子物性」講談社
- 上村洗、菅野暁、田辺行人「配位子場理論とその応用」裳華房
- Loudon 「光の量子論」内田老鶴圃.