

# Tetracene-doped Anthracene 単結晶 からの誘導放出

玉 野 和 保

## Stimulated Emission from Tetracene-doped Anthracene Single Crystal

By Kazuho TAMANO

The possibility of stimulated emission from an organic crystal has been discussed by many investigators. But stimulated emission from an organic crystal has been not reported in present.

The organic laser systems are permitted the lasing wavelength to be tuned to any chosen value within a reasonably broad range. Furthermore, the organic laser combines many of the advantage of solid-state and gas lasers.

The characteristics of tetracene-doped anthracene single crystal laser may be similarly as well.

Therefore, organic laser systems are expected to be applied to many investigations. In particular, tetracene-doped anthracene single crystal laser will be available to study on molecular spectroscopy.

In the paper, the first obtaining stimulated emission from tetracene-doped anthracene single crystal is reported.

### 目 次

I 序 論	90
II Tetracene-doped Anthracene単結晶の光学的性質	90
III Tetracene-doped Anthracene 単結晶における Laser 発振の Threshold.	90
IV 実 験	92
IV-1 試料作製	92
IV-2 実験装置	92
V 実験結果	95
VI 検 討	95
VII 結 論	97

## I 序論

有機物質から Laser 発振を得る可能性は 1961 年に Maiman によって Ruby Laser が開発された頃から多くの研究者によって論じられて来た<sup>1)~4)</sup>。有機物質の中で有機色素物質は古くから Ruby Laser の Q-Switch を行う素子として取扱われてき、1966 年に Sorokin, 及び, Lankard によって Giant Pulse Ruby Laser 励起で ethanol 溶液の CAP (Chloro-Aluminum Phthalocyanine) からの Laser 発振が報告された<sup>5) 6)</sup>。一方, 有機固体物質からの Laser 発振は多くの研究者によって試みられたが現在 Laser 発振を得たという報告はなされていない<sup>7)~10)</sup>。有機固体物質からの Laser 発振が現在報告されていない事は励起方法等の Laser 技術の面, そして, 計測技術の面において種々の問題があるからであろうと思われる。特に, 有機単結晶からの Laser 発振はまだ試みられた例はない。

有機物質からの Laser 発振の特徴は蛍光の量子効率が高い事, 吸収, 及び, 放出 Spectrum が無機物のそれに比べて比較的 Broad である事から Laser 発振に参与する放出 Spectrum の部分を連続的に選択出来る事, Peak Power が一般的に言って Gas Laser より高く固体 Laser とほぼ同程度である事, そして, 種類が豊富である事等があげられる。以上の事から, これらの特徴を用いた広い範囲における応用が期待出来る。

本論文では現在まだ誘導放出を得たという報告がなされていない有機単結晶について, 特に, 不純物として Tetracene 分子を  $10^{-3}$  (mole ratio) dope した Anthracene 単結晶について, その Tetracene 分子の第 1 励起 Singlet State からの誘導放出を得る研究を行った結果について報告する。

## II Tetracene-doped Anthracene 単結晶の光学的性質

有機物は他の無機物と比較して一般に分子間の相互作用が小さく, 従って, 結晶の状態でも個々の分子がほとんど孤立した状態に近い。この事から, 分子間の励起 energy は現在多くの問題はあるが一応 Dipole-Dipole-interaction の様な弱い相互作用によって伝達されると考えられている<sup>11)~19)</sup>。

本論文で取扱う Tetracene-doped Anthracene 単結晶は古くから Energy 移動の研究が行なわれて来た代表的な物質で現在報告されている実験結果では Anthracene 分子から Tetracene 分子への Energy 移動の確率は  $10^{11}$

$\sim 10^{13}$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) 程度で, それぞれの分子からの蛍光遷移確率,  $10^8$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) に比較して充分大きい。又, この Energy 移動の確率は Tetracene 分子の濃度にも依存する。従って, Tetracene 分子からの蛍光の量子効率にも影響してくる。一方, Tetracene-doped Anthracene 単結晶の様な混晶にする事は Tetracene 分子からの蛍光 Spectrum と Anthracene 分子の吸収 Spectrum とを分離する事が出来, 従って, Tetracene 分子からの蛍光の Anthracene 分子による再吸収を防ぐ事が出来る為, Tetracene 分子からの蛍光の量子効率を上げる事が出来るという特徴を持っている。

Bowen, Mikiewicz, 及び, Smith は数種類の分子性結晶に Guest 分子として種々の不純物分子をその濃度を変えて dope し, Host, 及び, Guest 分子からの蛍光の量子効率を測定した<sup>20)</sup>。その結果, Tetracene-doped Anthracene 単結晶についてみると, Anthracene 単結晶中の Tetracene 分子濃度が  $10^{-3}$  (mole ratio) の時, Tetracene 分子からの蛍光量子効率は最大となり, その値は 0.85 となる。この事は Tetracene-doped Anthracene 単結晶から Laser 発振を得る場合に Tetracene 分子濃度は  $10^{-3}$  (mole ratio) 付近にすれば良いという事を示している。

又, Energy 移動の温度依存を見ると約  $40^\circ\text{K}$  付近まで冷却して行っても依存しないという報告がなされている<sup>22)</sup>。そして, 励起子の過程を見ると, 液体窒素温度では 4 単位系の Laser が可能である。

以上の事から, Tetracene-doped Anthracene 単結晶から誘導放出を得る可能性は充分強いという事が結論出来る。

## III Tetracene-doped Anthracene 単結晶における Laser 発振の Threshold

Tetracene-doped Anthracene 単結晶は前章で述べた様に Laser 発振の可能性を充分持っている。

本章では Tetracene-doped Anthracene 単結晶について Tetracene 分子の第 1 励起 Singlet State からの Laser 発振の Threshold を計算する。

まず, Inversed population は Schawlow, 及び, Townes によって次式の様に示される<sup>22)</sup>。

$$\Delta n = \frac{4\pi^2 \Delta \lambda_0 \tau_r C (1-R)}{\lambda_0^4 L n} \quad (\text{excitons/cm}^3) \quad (3-1)$$

但し,  $\lambda_0$ ; 螢光 Spectrum の peak 値における波長。

$\Delta\lambda_0$ ; 螢光 Spectrum の半値巾。

$\tau_r$ ; 螢光の Lifetime.

$L$ ; Laser 活性物質の光軸に平行な長さ。

$n$ ; Laser 活性物質の屈折率 (但し,  $\lambda_0$  の波長の光に対する値)

$R$ ; Cavity の反射率

$C$ ; 真空中での光速

次に, Maiman等によって行なわれた4準位系Laserの計算方法を用いて, Fig. 1 に示す Tetracene-doped Anthracene 単結晶の Energy level の模型図における Pumping rate,  $R_p$  を求める<sup>23)24)</sup>。

各 Level における Exciton 濃度の Rate equation は次式の様に示される。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -(W_{14} + w_{12}' + w_{12})N_1 + w_{21}N_2 \\ &\quad + w_{2'1}N_{2'} + A_{41}N_4 + A_{31}N_3 \\ \frac{dN_2}{dt} &= w_{12}N_1 - w_{21}N_2 + A_{32}N_3 \\ \frac{dN_3}{dt} &= KN_4 - A_{31}N_3 \\ \frac{dN_4}{dt} &= W_{14}N_1 - (A_{41} + K)N_4 \end{aligned} \right\} (3-2)$$

$$N_0 = N_1 + N_{2'} + N_2 + N_3 + N_4$$

但し,  $A_3 = A_{32} + A_{31}$ ,  $A_4 = A_{41} + A_{42}'$

(3-2) 式の定常解から 3 Level と 2 Level 間の population の差  $\Delta n$  を求めると,

$$\begin{aligned} \Delta n &= N_3 - N_2 \\ &= \frac{N_0}{\delta} \left\{ \frac{W_{14}}{A_3} K \left( 1 - \frac{A_{32}}{w_{21}} \right) + A_4 (1 + A) \epsilon_{12} \right\} \end{aligned} \quad (3-3)$$

但し,  $\delta = W_{14}(1 + \mu) + A_4(1 + A)$

$A = K/A_4$ ,  $\mu = K/A_3$

$\epsilon_{12} = \exp(-h\nu_{12}/kT)$

$= w_{21}/w_{12}$

今,  $A_3 \approx A_4$ ,  $K \gg A_3$ ,  $A_4$ ,  $w_{12} \approx w_{12}'$ , そして,  $w_{21} \approx w_{2'1}$  と仮定すると,

$$W_{14} = \frac{A_4(1+A)(\epsilon_{12} + \Delta n/N_0)}{1 - (1+A)\Delta n/N_0} \quad (3-4)$$

従って, Pumping rate,  $R_p$  は

$$\begin{aligned} R_p &= W_{14}N_1 \\ &= N_0 A_4 (\epsilon_{12} + \Delta n/N_0) \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここで Boltzmann 係数,  $\epsilon_{12}$  について考えてみる。今, 試料の温度が液体窒素温度に保たれていると考え

Anthracene singlet state

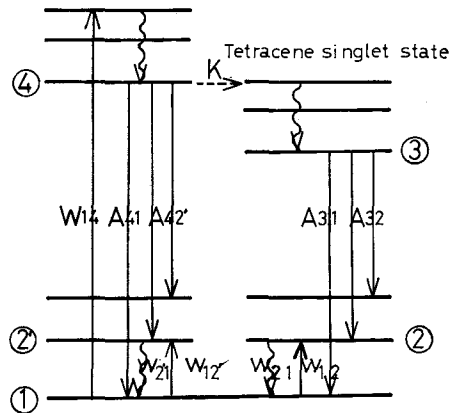


Fig.1 Schematic diagram of exciton state on tetracene-doped anthracene single crystal.

$W_{14}$ : Pumping transition probability between 1 and 4 level.

$A_{ij}$ : Spontaneous transition probability between  $i$  level and  $j$  level

$W_{ij}$ : Internal conversion and thermal excitation probability in the vibrational levels of the ground state

$K$ : Intersystem-crossing (energy transfer) probability

ると  $h\nu_{12}$  は約  $10^{-8}$  (eV) であるから (この値は発光 Spectrum の Peak 間隔から求められた値)  $N_0 \epsilon_{12} / \Delta n$  は約  $6 \times 10^{-8}$  となる。この事は液体窒素温度状態で 2 の Level の励起子はほとんどなく 1 の Level, すなわち, 基底状態にすみやかにもどる事を示している。

従って, 4 準位 Laser が可能である。

Pumping rate,  $R_p$  の具体的な値を求める為, 今, 外部 mirror を使用しないで結晶の端面での反射を利用すると考え, そして, Anthracene 単結晶に dope する Tetracene 濃度を  $10^{-3}$  (mole ratio) とすると,  $R \approx 5.0$ , (%)  $N_0 = 5.0 \times 10^{18}$  (mole/cm<sup>3</sup>),  $L = 2.5$  (mm),  $\lambda_0 = 5300$  (Å),  $\Delta\lambda_0 = 150$  (Å),  $\tau_r = A_4^{-1} = 10^{-8}$  (sec),  $n = 1.6$ , そして,  $C = 3 \times 10^{10}$  (cm/sec) とすると,

$$R_p = 5.4 \times 10^{23} \text{ (excitons/cm}^3 \cdot \text{sec)} \quad (3-6)$$

となる。

本研究では励起方法として Giant Pulse Ruby Laser 光からの第 2 高調波による励起を行った。これは, Anthracene 分子が第 2 高調波に対してその吸収係数が大きく結晶表面付近のみ励起されるという欠点を持つ反面, 得られる発光光子数が測定しうるに充分な強さになるという利点を持っている。従って, Laser 発

振そのものは技術的に困難であるが誘導放出は観測し得ると考えられる。

第2高調波, すなわち, 3471 (Å) の光に対する Anthracene 分子の単結晶における吸収係数は Wolf によって求められた実験結果から // b の偏光に対して約  $6 \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>), そして, // a の偏光に対しては約  $3 \times 10^3$  (cm<sup>-1</sup>) である<sup>25)</sup>。

一方, 結晶表面からの光の吸収 profile,  $N(l)$  は簡単な数学的取扱いによって,

$$N(l) = N(0)\alpha \exp(-\alpha l) \quad (3-7)$$

と示される。ここで  $N(0)$  は結晶表面に照射される単位面積当りの入射光子数,  $\alpha$  は Anthracene 分子の 3471 (Å) に対する吸収係数である。

従って, (3-6) 式, 及び, (3-7) 式から Laser 活性領域を求める事が出来る。この結果を Fig. 2 に示す。

これから今第2高調波の Giant light pulse の偏光が // a, そして, その peak 出力が 7 (MW/cm<sup>2</sup>) とすると結晶表面から 4.6 (μ) まで活性領域になる事がわかる。しかし, 実際は多くの光学的損失が考えられ

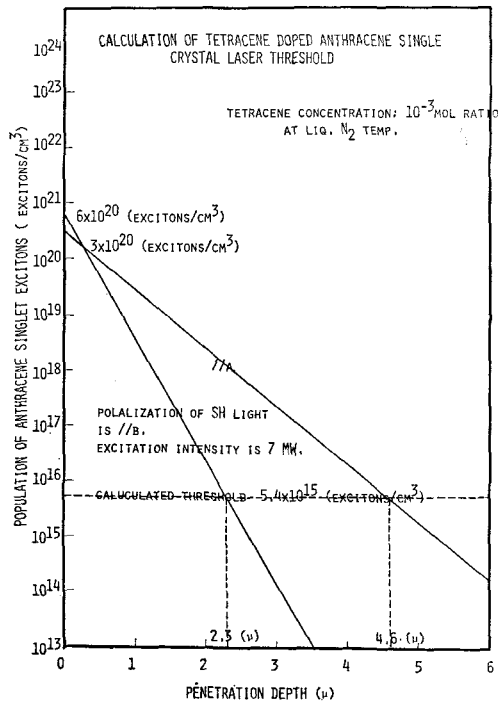


Fig. 2 Calculation of threshold on the tetracene-doped anthracene single crystal laser.

る為計算の結果より 2 order 程度 Threshold が上ると考えられる。そうすると, 実際の活性領域は表面から約 2.5 (μ) になるが, この程度の層から誘導放出を得, そして, それを測定する事は技術的に見てさほど困難な事ではないと考えられる。

## IV 実験

### IV-1 試料作製

この実験に用いた試料は市販の Scintillation grade の Anthracene を Fig. 3 に示す帯域純化装置 (Zone-refining furnace) にて約 100 回程度 帯域を通過させて精製したものに, 昇華法によって約 10 回程度昇華精製した Tetracene を適当量 dope し Fig. 4 に示す Bridgman 炉によって単結晶に育成させた。

帯域純化法は Scintillation grade に化学的に精製された Anthracene の粉末を内径 10~15(mm) の pyrex のガラス試料管につめ, それをガラス管に Heater を巻いた帯域純化装置に通し不純物の偏析によって純化する方法である。この場合, Anthracene は融点において蒸気圧が高いため真空中で加熱すると蒸発して溶融しない。従って, これを防ぐためガラス管に試料をつめ込む際約 0.5 気圧の N<sub>2</sub> Gas を一緒に詰め込み封じ切る。又, 移動速度は偏析に大きく影響し, 本実験では 1~2 (cm/h) の移動速度で行った。

Bridgman 炉は温度勾配を持たせた炉で, この中に先端の細くなったガラス試料管 (Ampoule) をつり下げ炉の温度勾配を移動させるか, もしくは, Ampoule を序々に下げて行き Ampoule の先端部からゆっくり冷して単結晶を育成させる装置である。ここでは Bridgman 炉の温度勾配を 5 (°C/cm) となる様に設計し, 結晶の成長速度は約 1 (cm/day) となる様に行った。温度制御の精度は高い方が良いという以外に決め手はないが, ここでは ±0.1 (°C) 程度で行った。

### IV-2 実験装置

Fig. 5 は Giant Pulse Ruby Laser 光からの第2高調波励起による実験装置の Brock Diagram である。

Giant Pulse Ruby Laser 光の第2高調波変換は A D P 単結晶にて行った。

Giant Pulse Ruby Laser は Kryptocyanine 色素の ethanol 溶液による Q-Switching を用いたもので Peak 出力は 70 (MW/cm<sup>2</sup>) 以上である。

第2高調波の Peak 出力は Lens で収束しない値で

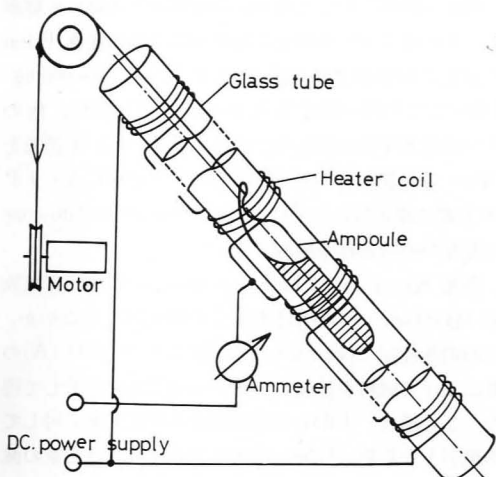


Fig. 3 Zone-refining furnace.

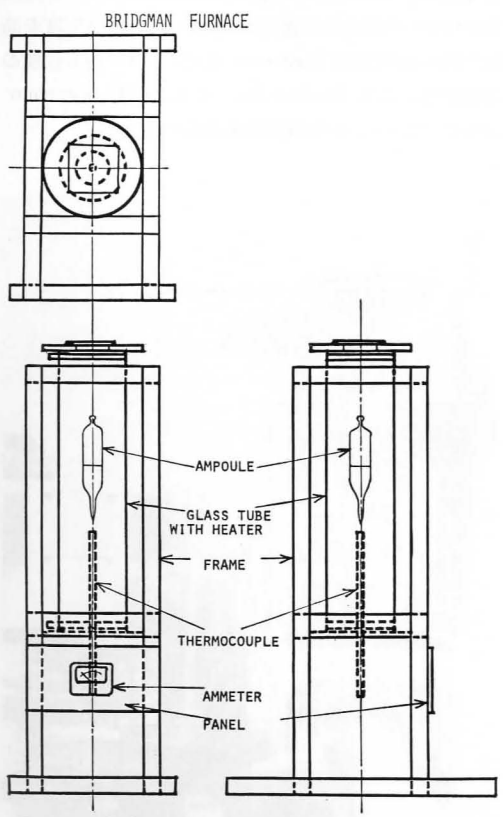
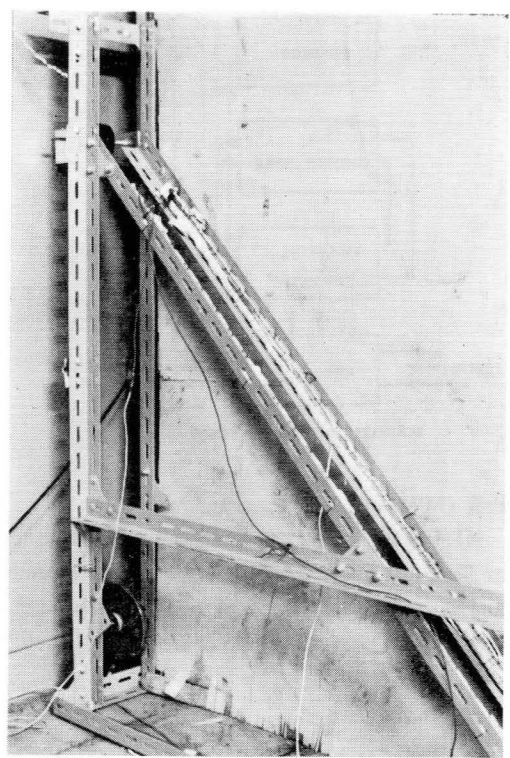
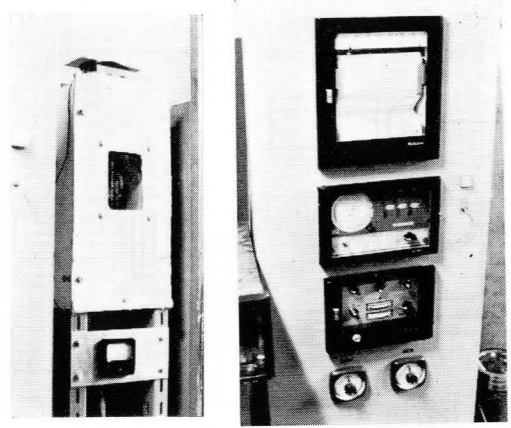
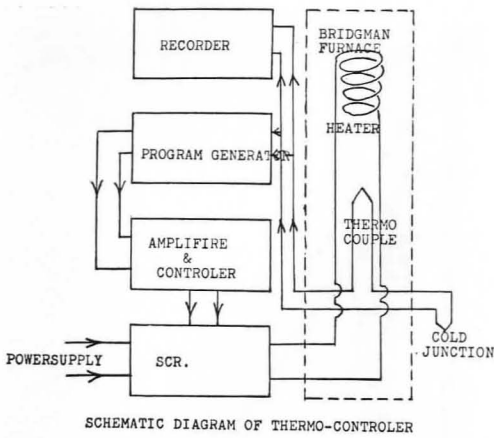


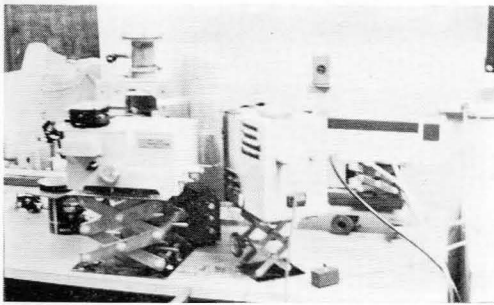
Fig. 4 Bridgman furnace.





約数 ( $\text{MW}/\text{cm}^2$ ) 程度であった。

ADP単結晶によって得られた第2高調波はQuartzのLensによって収束しFig.6に示す液体窒素DewarのHeat Sinkに取付けた試料のへき開面(a b面)に垂直に照射した。この場合活性領域を観測方向に対



SCHEMATIC DIAGRAM OF TETRACENE-DOPED ANTHRACENE LASER EXPERIMENTAL ARRANGEMENT.

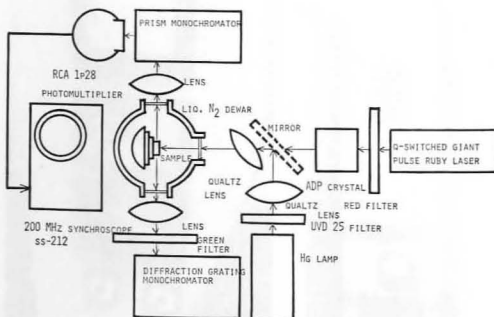
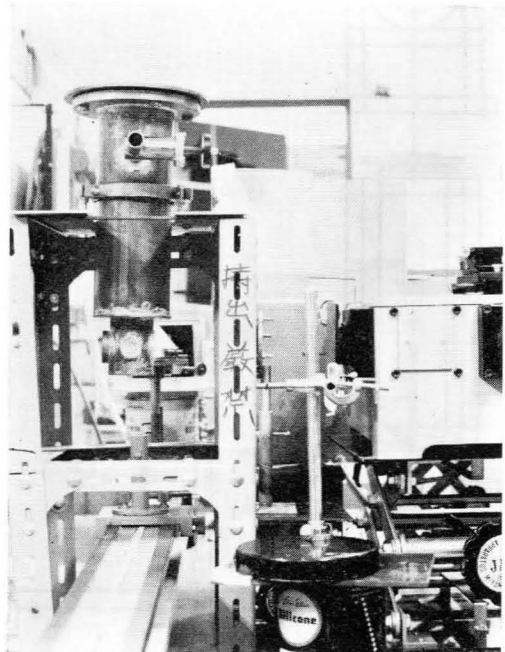


Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus.

して長くする為に Quartz の Lens を傾け楕円状の Spot にして励起を行った。励起光の偏光は結晶の a 軸に平行にし励起光の Penetration Depth を大きくした。

測定は試料の b 軸方向からの発光を 2 方向から観測し、1つは Lens で収束し迷光を防ぐ為の緑色 Filter を通して回析格子分光器に導き Kodak Recording Film にて 1 回の励起でその分光写真を得た。他の 1つは分光写真を撮ると同時に試料からの発光を Prism 分光器で分光し  $5300 \text{ (\AA)}$  の光を RCA-IP 28 光電子増倍管にて受け、 $200(\text{MHz})$  の Synchroscope で発光の時間依存を観測した。

発光 Spectrum の Line narrowing の観測は自然放出 Spectrum の半値巾と比較しなければならないが、この自然放出 Spectrum は水銀灯からの  $3500 \text{ (\AA)}$  の光によって試料を励起しそれからの発光を分光して得た。この場合、Film の黒化度は入射光光量に対して非線形となる為、Film 上での Spectrum は光量の減少と共に、narrow する。従って、水銀灯の点灯時間を変えて、Film 上での第 2 高調波励起による発光 Spectrum の黒化度付近で、しかも、その黒化度の高低 2 枚の自然放出 Spectrum を得、Film の黒化度の非線形性による Narrow か、又は、発光 Spectrum 自身の Narrow かを判別出来る様にした。



## V 実験結果

Fig. 7 は Tetracene 分子を  $10^{-3}$ (mole ratio) dope した Anthracene 単結晶において、第 2 高調波の 1 回の励起によって得た発光の分光写真、及び、それを Densitophotometer で trace した結果を示したものである。この場合、回析格子分光器の精度は  $20 \text{ (\AA)}$  である。

(a-1) は Tetracene 分子からの自然放出の分光写真、そして、(a-2) はその第 2 高調波励起による

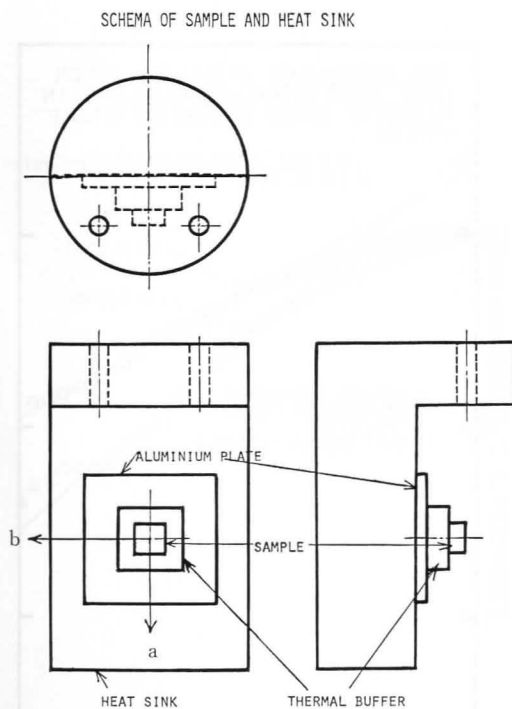


Fig. 6 Schema of sample and heat sink.

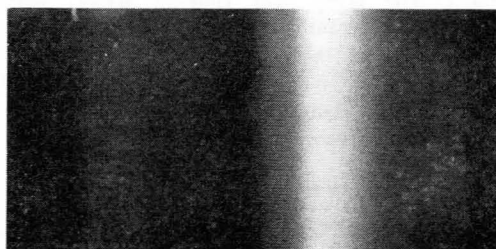
発光の分光写真である。(b)はその分光写真を発光の全領域にわたって trace した結果、(c)は(b)の Spectrum の  $5300 \text{ (\AA)}$  の Peak 付近のみ波長について 3 倍拡大した結果を示したものである。

又、これと同時に観測した発光の時間依存の結果を Fig. 8 に示す。

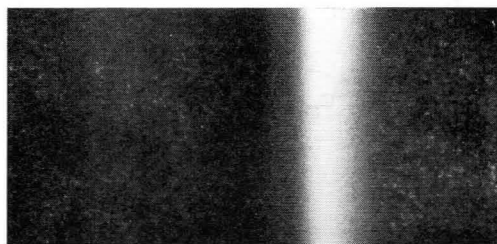
Fig. 9 は発光の時間依存の確認実験の結果を示したもので、特に、自然放出の時間依存と比較を行ったものである。

## VI 検 討

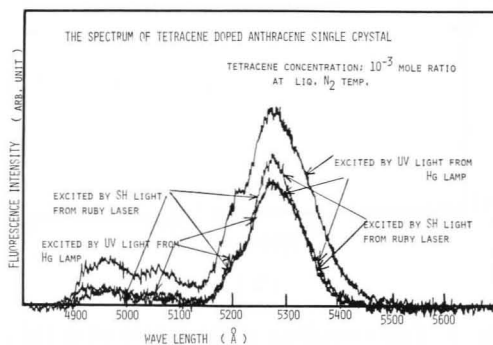
Giant Pulse Ruby Laser からの第 2 高調波による励起によって Fig. 7 に示す様に、第 2 高調波励起によって得た Spectrum はその Film 上での黒化度より低い黒化度の自然放出 Spectrum に比較して明らかに narrow している事が得られた。この事は Film の特性による Narrow 以外の Spectrum narrow が生じている事を示している。又、Fig. 7 (b) からは、自然放出 Spectrum の黒化度が第 2 高調波励起より低いに



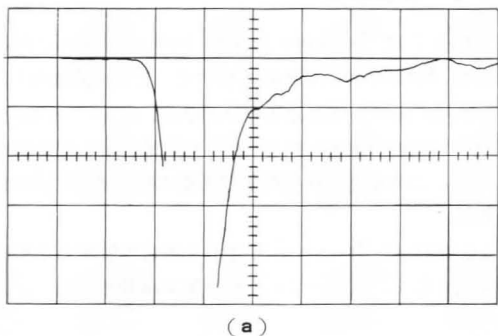
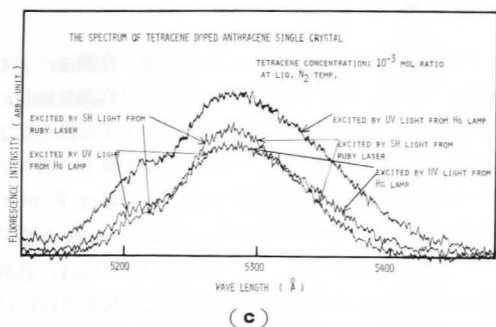
(a-1)



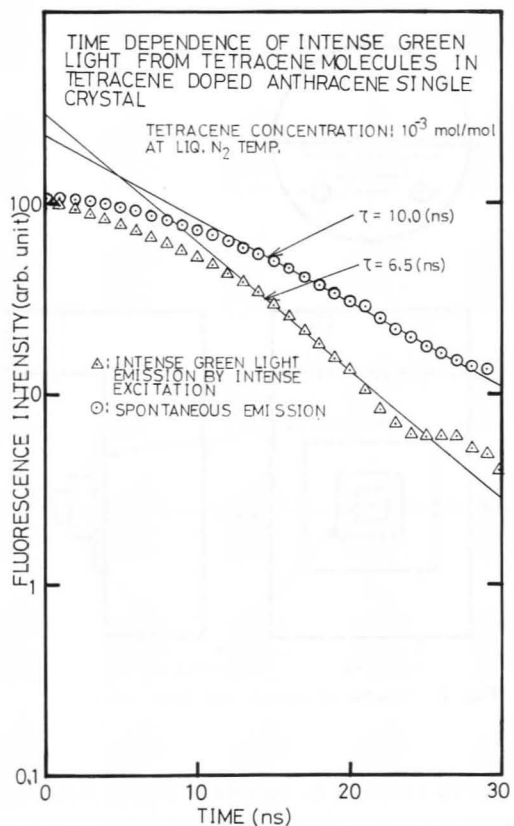
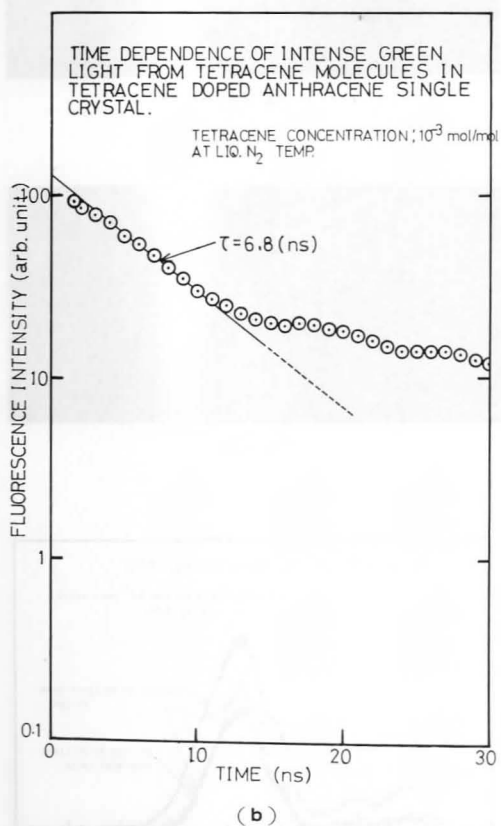
(a-2)



(b)



**Fig. 7** The green light emission spectra from tetracene-doped anthracene single crystal. (a-1): Spectrograph of the spontaneous emission (a-2): Spectrograph of the intense green light by second harmonic light excited. (b) and (c): Densitometer traces of the Spectra of (a-1) and (a-2).



**Fig. 8** Time-dependence of the intense green light emission at the sametime to observe Fig. 7. (a): Green light wave form; Scope sensitivity 0.1 v/div, Sweep 20 ns/div, (b): Graph of the time-dependence in semi-logarithm paper.

**Fig. 9** Time-dependence of the intense green emission and spontaneous emission.

もかわらず、5000 (Å) 付近の発光が第2高調波励起より強く現われている事がわかる。この事は5300 (Å) の発光が強くなった為に他の発光 Peak が減少する事を示しており、従って、第2高調波励起で行った場合自然放出と異った発光が生じている事を示してい



る。

5300 (Å) の Peak における Spectrum narrowing は自然放出の Spectrum に比較して約  $\frac{1}{5}$  ~  $\frac{1}{3}$  (FWHM / FWHM) 程度であった。又、発光の分光写真の測定と同時に観測した 5300 (Å) の発光の時間依存の結果から Fig. 8 に示す様に第 2 高調波励起の場合最初短い Lifetime (約 7 (ns)) で発光し、続いて、長い Lifetime (> 13 (ns)) の発光に変わる現象が得られた。Tetracene 分子からの螢光の Lifetime は液体窒素温度における Data がなく Fig. 8 だけでは議論が出来ないが、波形が途中から変化している事は判明出来る。Fig. 9 はこの現象の確認として自然放出の時間依存を測定し第 2 高調波励起のそれと比較したものであるが、この結果からも明らかに Lifetime が異っている事がわかる。この Lifetime の減少は Tetracene 分子の Bimolecule annihilation によるものとも考えられるが、はたしてこの場合にどれくらいの強さで生じているかはこれについての実験をしてみないと何とも言えない。

むしろ、他の 2 つの事実から誘導放出による発光遷移確率の増大と見る方が妥当であろう。

又、Giant Pulse Ruby Laser 励起による 2 光子吸収による実験を行い、その結果、Tetracene 分子からの発光の入射光強度依存から Super-Linear が得られ<sup>26)27)</sup>、これらの結果から、Tetracene-doped Anthracene 単結晶において誘導放出を得る事が出来たと考えられる。

## VII 結 論

現在、まだ誘導放出が報告されていない有機単結晶において、特にその中で最も可能性の強い Tetracene-doped Anthracene 単結晶について Laser 発振の実験を行い、その結果、次の結論を得た。

Tetracene-doped Anthracene 単結晶の Giant Pulse Ruby Laser からの第 2 高調波による励起において、Tetracene 分子からの発光 Spectrum は自然放出 Spectrum に対して半値中で約  $\frac{1}{5}$  ~  $\frac{1}{3}$  程度 narrow している事が得られた。又、同時に測定した発光の時間依存から励起光が強い場合 Lifetime が減少する。

以上の結果から、Tetracene-doped Anthracene 単結晶において Tetracene 分子からの誘導放出が観測されたと結論出来る。

尚、Laser 発振に関しては、まだ技術的な問題が残っているが近い将来可能となると考えられる。

## 謝 辞

本研究は大阪大学基礎工学部難波進教授の御指導のもとに行ったもので同教授の御懇切なる御教示に心より感謝いたします。又、有益なる御助言御教示を載いた升田公三助教授、そして、川辺光央助手に厚く御礼申し上げます。又、ADP 単結晶の入手に関していろいろ御世話して載いた理化学研究所半導体研究室金弼鉉副主任研究員に厚く御礼申し上げます。そして、本論文作成にあたって御助言、御指導下さった本学北山正文助教授に厚く御礼申し上げます。

## Reference

- 1) A. P. Ivanov; Opt. Spectr., **8**, 183 (1960)
- 2) S. G. Rautian, et. al.; *ibid.*, **10**, 65 (1961)
- 3) E. G. Brock, et. al.; J. Chem. Phys., **35**, 759 (1961)
- 4) D. L. Stockman, et. al.; Proc. IEEE., **52**, 318 (1964)
- 5) P. P. Solokin and J. R. Lankard; IBM. J., **10**, 162 (1966)
- 6) P. P. Solokin, et. al.; *ibid.*, **10**, 401 (1966)
- 7) D. J. Morantz, et. al.; Phys. Rev. Letters, **8**, 23 (1962)
- 8) D. J. Morantz, et. al.; J. Chem. Phys., **37**, 2041 (1962)
- 9) D. J. Morantz, et. al.; Proc. Chem. Soc. (London), **1962**, 26.
- 10) A. Lempicki, et. al.; Appl. Phys. Letters, **2**, 159 (1963)
- 11) T. Förster; Ann. Phys., **2**, 55 (1948)
- 12) T. Förster; Z. Naturforsch., **49**, 321 (1949)
- 13) D. L. Dexter; J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953)
- 14) G. W. Robinson and R. P. Frosch; *ibid.*, **37**, 1962 (1962)
- 15) W. G. Robinson, et. al.; *ibid.*, **38**, 1187 (1963)
- 16) R. C. Powell and R. G. Kepler; Phys. Rev. Letters, **22**, 636 (1969)
- 17) R. C. Powell; *ibid.*, **B2**, 1159 (1970)
- 18) K. B. Eisenthal, et. al.; J. Chem. Phys., **41**, 652 (1964)
- 19) H. B. Rosenstock; Phys. Rev., **187**, 1166 (1969)
- 20) E. J. Bowen, E. Mikiewicz and F. W. Smith; Proc. Roy. Soc. (London), **A62**, 26 (1949)

- 21) A. R. Lacey, L. E. Lyons and J. W. White; J. Chem. Phys., **1963**, 3670.
- 22) A. L. Schawlow and C. H. Townes; Phys. Rev., **112**, 1940 (1958)
- 23) T. H. Maiman; *ibid.*, **123**, 1145 (1961)
- 24) T. H. Maiman, et. al.; *ibid.*, **123**, 1151 (1961)
- 25) H. C. Wolf; Z. Naturforsch., **13a**, 414 (1958)
- 26) 玉野, 川辺, 升田, 難波; 日本物理学会1970年春の分科会予稿集, pt. 5, p. 178.
- 27) 玉野, 川辺, 升田, 難波; 日本物理学会第25回年会予稿集, pt. 3, p. 147