

銅蒸気レーザーの下準位原子の 基礎過程に関する研究

(研究課題番号 05452196)

平成6年度科学研究費補助金 (一般研究(B))
研究成果報告書

平成7年3月

研究代表者 後藤俊夫
(名古屋大学工学部教授)

KAKEN
05452196

図・本館

目次

1. はしがき	1
2. 研究発表	2
3. 研究成果	3
3.1 はじめに	3
3.2 希ガス中の銅基底状態原子および準安定原子の 拡散係数の測定	3
3.2.1 実験装置	3
3.2.2 実験結果	7
3.2.3 他の結果との比較および議論	15
3.3 定常放電中の銅準安定原子の寿命測定	18
3.3.1 測定原理	18
3.3.2 実験装置	23
3.3.3 実験結果および議論	23
3.4 まとめ	33
4. 添付論文	37

名古屋大学図書	
和B	86186

1 はしがき

本報告は、可視領域の高出力・高繰り返しパルスレーザーとして重要な銅蒸気レーザーに関連し、そのレーザー下準位である銅準安定原子の緩和過程に関する2年間の研究の結果をまとめたものである。

本研究の研究組織および研究経費は以下のとおりである。

研究組織

研究代表者： 後藤 俊夫（名古屋大学工学部教授）
研究分担者： 河野 明廣（名古屋大学工学部助教授）
 岸本 茂（名古屋大学工学部教務職員）

研究経費

平成5年度： 5,800千円
平成6年度： 1,100千円
合 計： 6,900千円

2 研究発表

2.1 学術雑誌

Hideaki Sekido, Tsutomu Kondo, Akihiro Kono and Toshio Goto,

"Measurement of diffusion coefficients for ground-state and metastable copper atoms in rare gases," J. Phys. D, 26 (1993) pp.1414-1418.

Shinji Nagai, Hiroaki Sano, Hideo Furuhashi, Yoshiyuki Uchida, Akihiro Kono and Toshio Goto,

"Measurement of the deexcitation rate of the $4s^2\ ^2D_{3/2}$ metastable level of the copper atom by saturated absorption spectroscopy," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer (投稿中)

2.2 国内学会等

永井伸治、佐野博昭、古橋秀夫、内田悦行、河野明廣、後藤俊夫：
レーザー吸収分光法による銅スペクトル線のラインプロファイル測定
第55回応用物理学会学術講演会（1994年9月、名城大学）

佐野博昭、永井伸治、河野明廣、後藤俊夫、古橋秀夫、内田悦行：
銅準安定原子の吸収ラインプロファイル測定
電気関係学会東海支部連合講演会（1994年10月、岐阜大学）

佐野博昭、永井伸治、古橋秀夫、内田悦行、河野明廣、後藤俊夫：
飽和レーザー吸収分光法によるプラズマ中の銅準安定原子の寿命測定
第42回応用物理学会関係連合講演会（1995年3月、東海大学、発表予定）

永井伸治、佐野博昭、古橋秀夫、内田悦行、河野明廣、後藤俊夫：
飽和吸収分光による銅蒸気レーザー下準位の脱励起速度測定
第10回光源物性とその応用研究会（1995年6月、国立教育会館、発表予定）

3 研究成果

3.1 はじめに

銅蒸気レーザーは、銅中性原子の共鳴励起準位 $4s^2P$ から発する2つの可視遷移（波長 510.6 nm及び 578.2 nm）で発振するパルス気体レーザーであり、高出力（ $\sim 10^2$ W）、高繰り返し（ ~ 10 kHz）、高効率（ $\sim 1\%$ ）という優れた特徴を持ち、レーザー同位体分離をはじめ、種々の応用の可能性がある。図1のエネルギー準位図からわかるように、レーザー遷移の下準位 $4s^2^2D$ は、パリティ選択則により基底状態への双極子遷移が禁止される準安定準位であり、発振は本質的にパルス動作となる。この準安定準位の緩和過程は、繰り返し周波数の上限を決める等、レーザーの特性に大きな影響を持ち、その詳細を知ることが、レーザーの特性改善に重要である。

本研究は、放電中の銅準安定原子の寿命を定める、拡散と電子衝突脱励起過程に関する基礎パラメータを実験的に得ることを目的とする。用いた主要な実験手法はリング色素レーザーによる吸収分光法である。3.2節で銅準安定原子（ $^2D_{3/2}$ ）および基底状態原子の希ガス中での拡散係数の決定について述べる。3.3節では準安定原子の定常放電中での新しい寿命測定法について述べ、銅準安定原子に対する測定結果を示す。寿命が決定できれば、電子密度・温度測定と組み合わせることにより、電子衝突脱励起の速度定数を導くことが可能になる。

3.2 希ガス中の銅基底状態原子および準安定原子の拡散係数の測定

3.2.1 実験装置

図2に本研究で用いた銅原子の基礎過程測定用の放電管を示す。これは、紫外銅イオンレーザーの発振に用いられた放電管と類似のものであり、¹⁾ 銅蒸気レーザー用の放電管とは非常に異なるが、素過程の計測を簡便に行うことができる。放電管の陰極は直径 25 mm、長さ 50 mmの銅の丸棒であり、この軸方向に作られた幅 3 mm、深さ 9 mmのトレンチがホローカソードとして働く。トレンチ内は陰極スパッタリングで発生した銅蒸気で満たされる。陰極は水冷される。

図3に拡散係数測定のための実験系を示す。放電管には希ガスをニードルバルブを

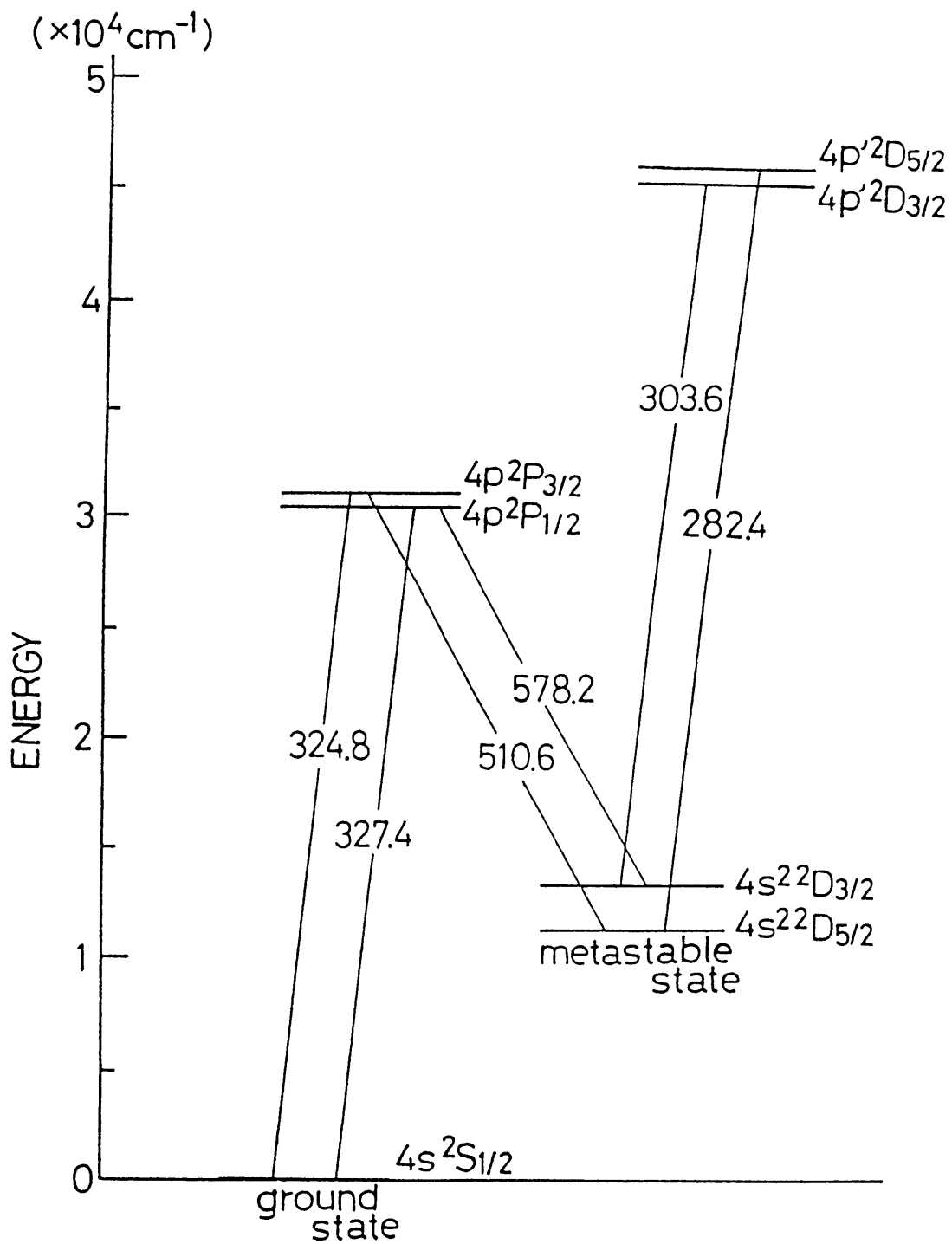


図 1. 銅原子のエネルギー準位図

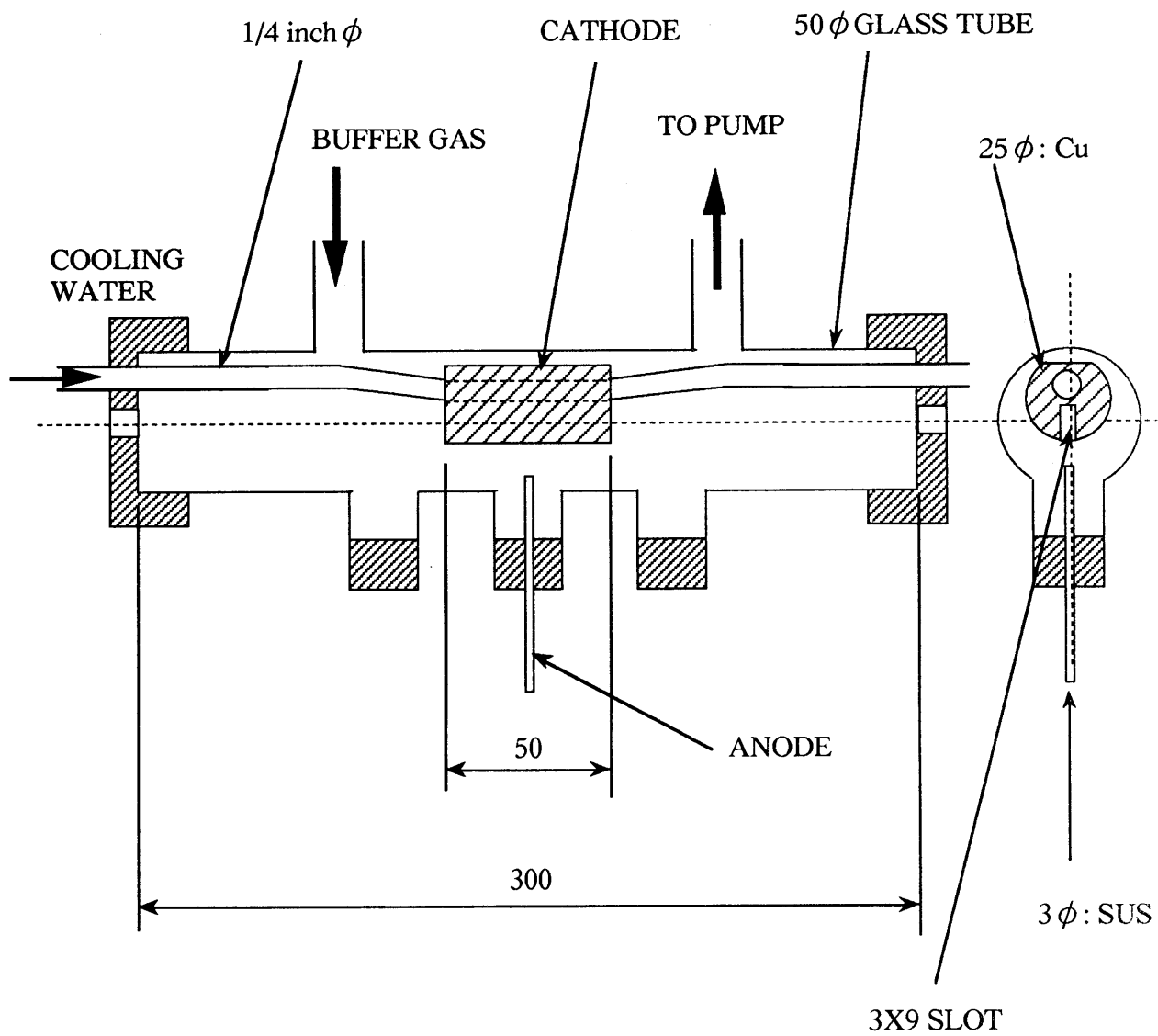


図2. 銅原子の素過程計測用ホローカソード放電管

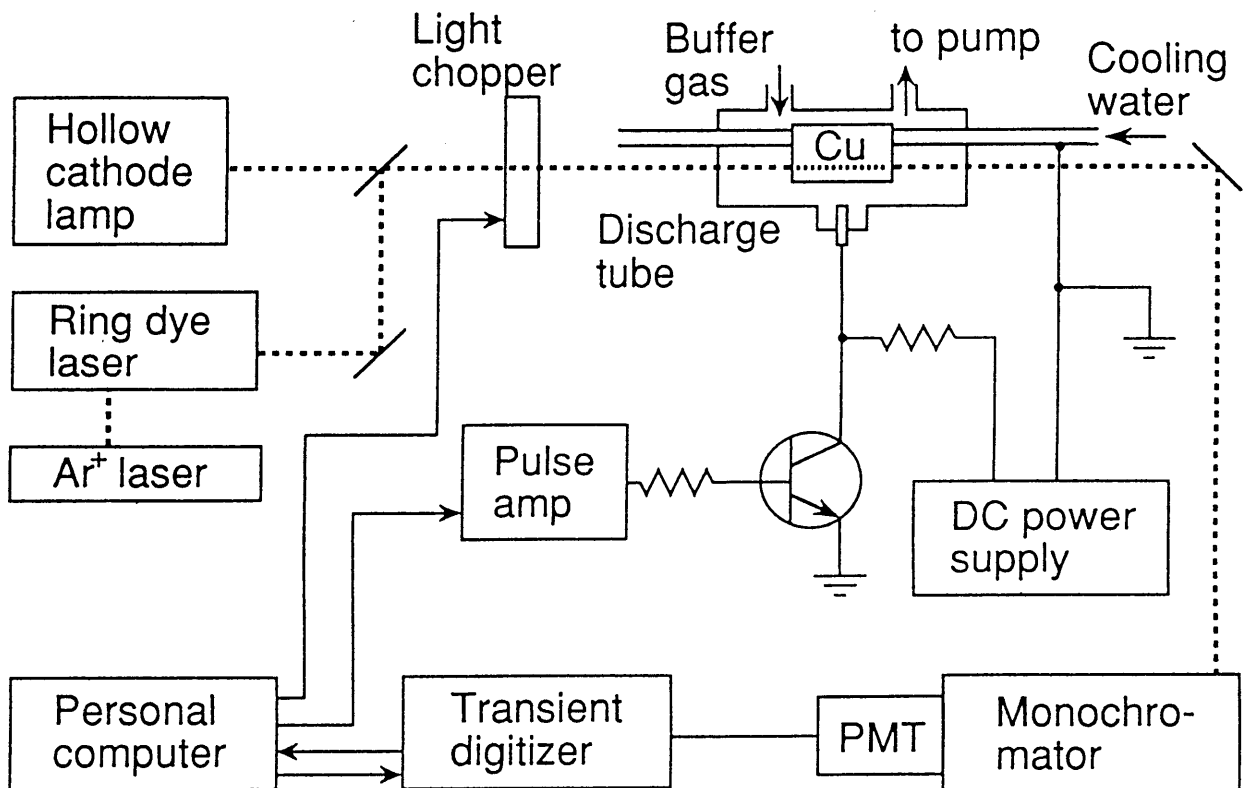


図 3. 銅原子の拡散係数測定用実験系

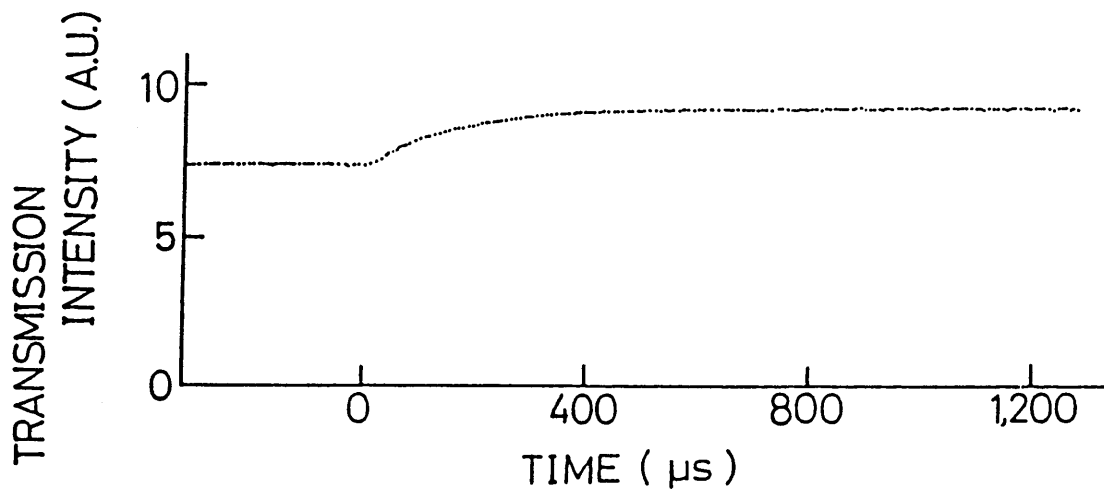
通して供給し、ロータリーポンプでゆっくり排気する。放電管内圧力はオイルマンオメータでモニタした。安定化抵抗を通して放電管に印加される直流電圧を、トランジスタスイッチで接地短絡することにより、繰り返し周波数 200 Hz のパルス放電を得た。放電管トレンチ内の銅原子密度を吸収分光法で計測し、放電オフ後の密度の減衰速度より拡散係数を導く。光吸収波形はトランジェントディジタイザで記録し、パーソナルコンピュータで加算平滑化 ($\sim 10^5$ パルス) して S/N 比を改善した。放電による発光が光吸収波形に及ぼす影響を取り除くため、光源からの光をチョッパで遮断して、放電管の発光の時間変化のみを計測し、これを光吸収波形より減算した。加算・減算はおよそ 10 s ごとに切り替えた。

吸収分光用の光源として、基底状態原子 ($4s^2S_{1/2}$) の密度測定には銅ホローカソードランプの 324.8 nm の発光スペクトル線、準安定原子 ($4s^2D_{3/2}$) にはアルゴンイオンレーザー励起のリング色素レーザー (578.2 nm) を用いた (図 1 参照)。準安定原子の検出にホローカソードランプからの発光スペクトル線を利用する計測も試みたが、光源の輝度が小さく、放電管の発光による妨害のため、十分な S/N 比は得られなかった。

3.2.2 実験結果

まず銅原子の共鳴線 324.8 nm の発光波形を時間分解能 6.4 μ s で記録したが (使用ガス Ne、圧力 6 Torr、放電電流 165 mA)、発光はトランジスタスイッチのオン後、時間分解能以下の時間で減衰し、放電が十分に速く変調されていることが確かめられた。

図 4 に光吸収波形 (透過光強度; 生データ) の一例を示す。t=0 が放電オフの時刻に対応する。放電オフ後、銅原子密度が減少し、光透過が増加してゆく様子が見える。吸収波形より吸収率 (%) を計算し、これを片対数プロットした典型的な例を、基底状態原子 ($^2S_{1/2}$) と準安定原子 ($^2D_{3/2}$) について図 5 に示す。Cu($^2S_{1/2}$) は単指数関数的な減衰をしており、拡散の基本モードによる減衰であることがわかる。Cu($^2D_{3/2}$) の減衰は放電オフ直後の数十 μ s は速く、その後、Cu($^2S_{1/2}$) と同程度の速さの指数関数的減衰となっている。初期の速い減衰は、アフターグロー中に存在する遅い



WAVELENGTH 324.8 nm
Ne PRESSURE 7.1 torr
CURRENT 80 mA
SAMPLING TIME 6.4 μs

図4. 銅原子による光吸収波形（透過光強度）の例

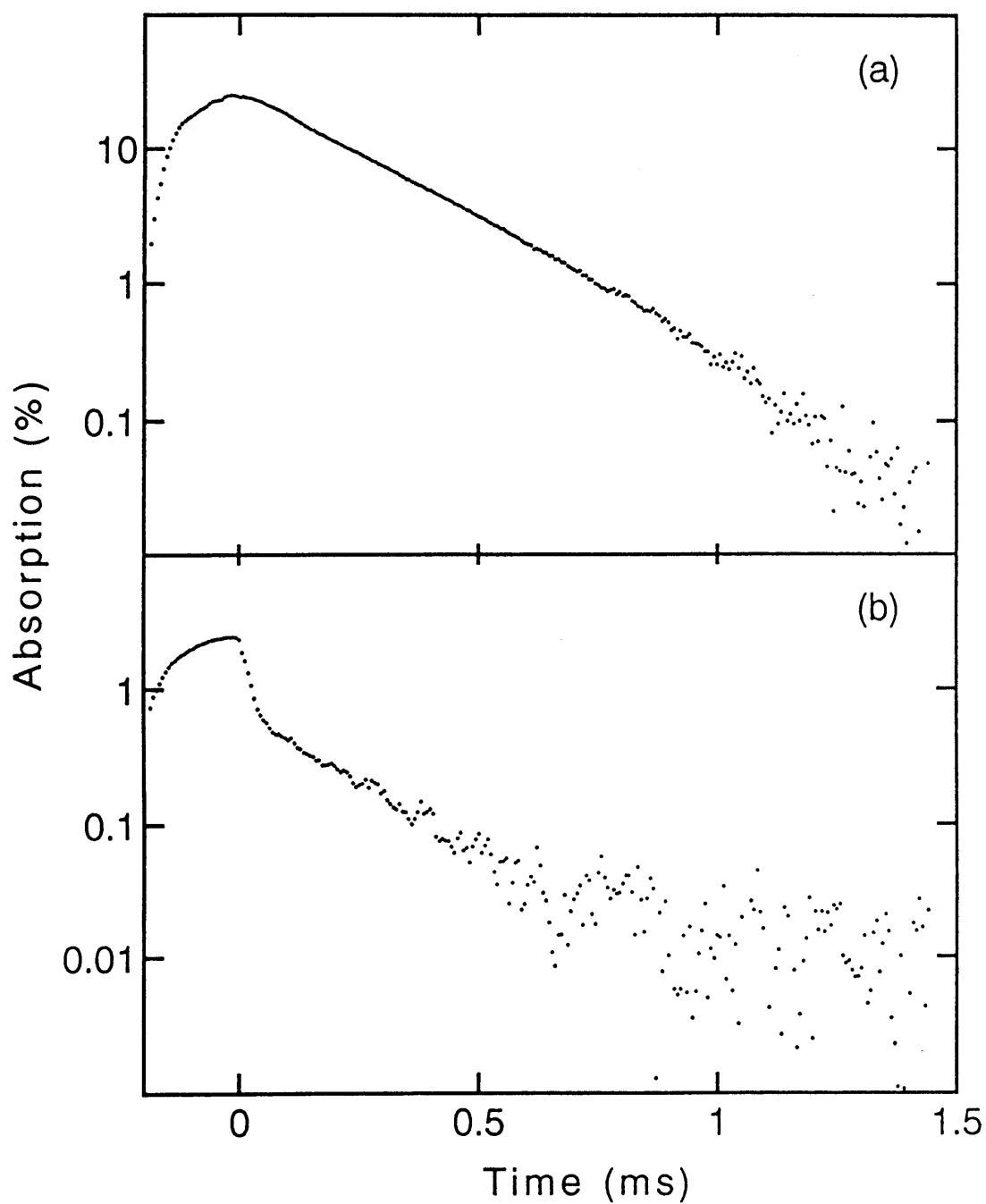


図5. Ne 放電のアフターグローにおける光吸収率の時間変化の例

- (a) 銅基底状態原子 ($^2S_{1/2}$) による吸収 (圧力 5 Torr、放電電流 50 mA)
 (b) 銅準安定原子 ($^2D_{3/2}$) による吸収 (圧力 5 Torr、放電電流 90 mA)

電子による超弾性衝突により、準安定原子が脱励起されるためであり、電子が速い両極性拡散で消失した後、拡散による遅い減衰が現れると解釈される。図5の指数関数減衰の部分を最小二乗フィットすることにより、 $\text{Cu}(^2\text{S}_{1/2})$ と $\text{Cu}(^2\text{D}_{3/2})$ の拡散寿命を求めた。 $\text{Cu}(^2\text{S}_{1/2})$ による吸収は10%を越える場合があったが、原子密度と吸収率の線形性を確保するために、吸収が10%以下の部分のみをフィッティングに使用した。なお、本研究では吸収率から原子の絶対密度を算出することを目的としていないが、1%の吸収率は $\text{Cu}(^2\text{S}_{1/2})$ ではおよそ $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 、 $\text{Cu}(^2\text{D}_{3/2})$ ではおよそ $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ に対応すると推定している。

図6、7にそれぞれ $\text{Cu}(^2\text{S}_{1/2})$ 、 $\text{Cu}(^2\text{D}_{3/2})$ について、拡散寿命の各希ガス圧力への依存性を示す。[$\text{Cu}(^2\text{D}_{3/2})$ に対するHeをバッファガスとする測定は、Heのスパッタリング能力が小さいため十分な信号強度が得られず、実行できなかった。] 何れの場合も、寿命は原点を通る直線上にあり、原子密度の減衰が確かに拡散によるものであることを裏付けている。

拡散寿命から拡散係数を導くためには原子密度分布に対する境界条件が必要である。陰極トレンチの長さ50 mmは、その幅(w) 3 mmや深さ(d) 9 mmに比べて十分に長いので、軸方向の拡散は無視でき、 $w \times d$ の矩形内の2次元拡散問題を考えれば良い。この面内の境界条件を図8のように仮定する。すなわち、トレンチ壁面上で原子密度を零（すなわち壁は銅原子の完全吸収体）、トレンチの開口面上で原子密度の勾配を零とする。この仮定のもとで、拡散係数と拡散寿命（基本モード） τ の関係は次のようになる。

$$\tau = \frac{p/D_0}{(\pi/w)^2 + (\pi/2d)^2} \quad (1)$$

ここで、 p は圧力、 D_0 は単位圧力における拡散係数である。トレンチの開口面で銅原子の密度勾配が零という仮定は、あまり正確でない可能性があるが、式(1)において $(\pi/2d)^2$ の大きさが $(\pi/w)^2$ の3%にすぎないことを考慮すれば、仮定の不正確さが最終結果に与える影響は小さいと考えられる。式(1)に基づき、図6、7における直線の傾きから拡散係数を求めた結果を表1に示す。

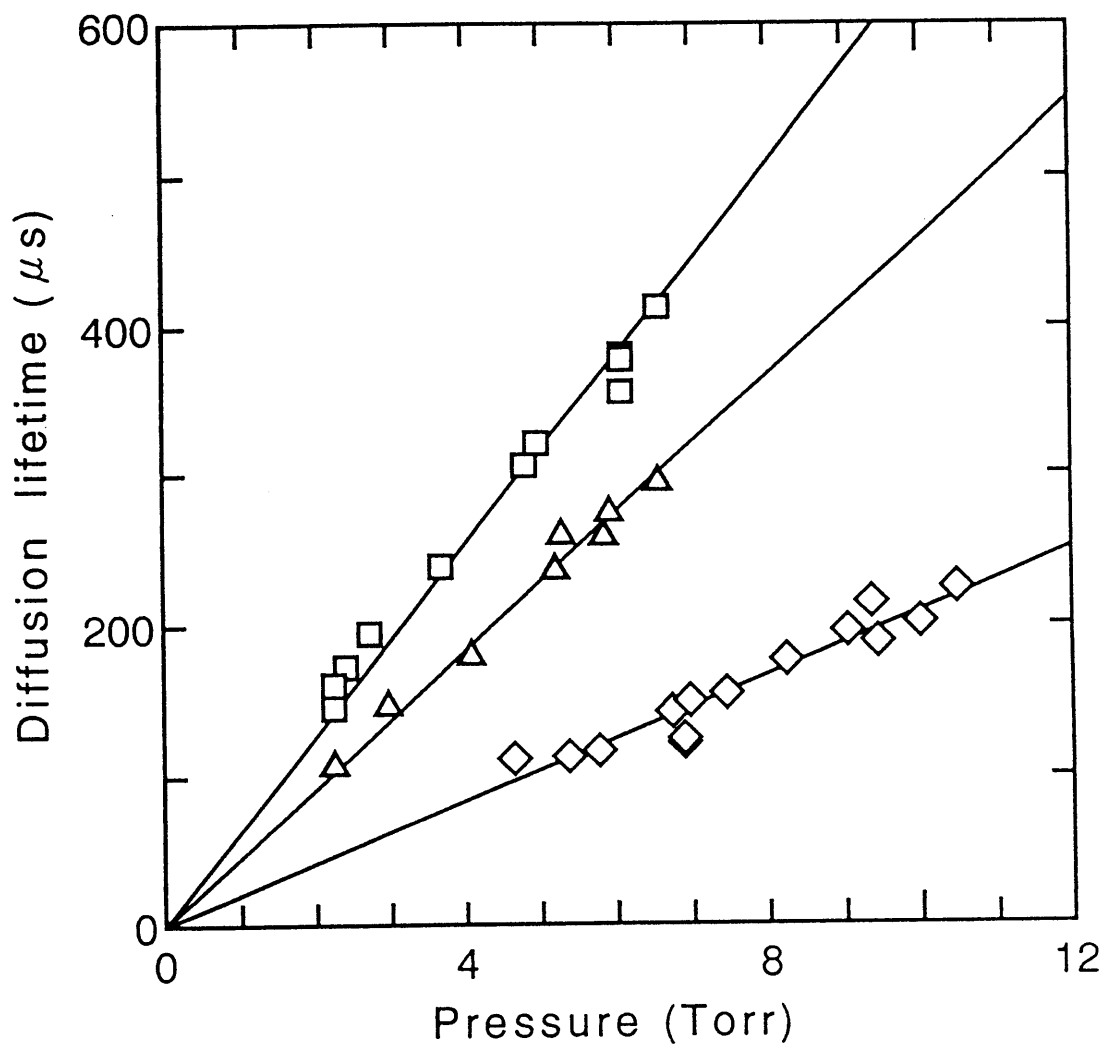


図6. 銅基底状態原子 ($^2S_{1/2}$) の拡散寿命のガス圧力依存性

(◇ : He、△ : Ne、□ : Ar)

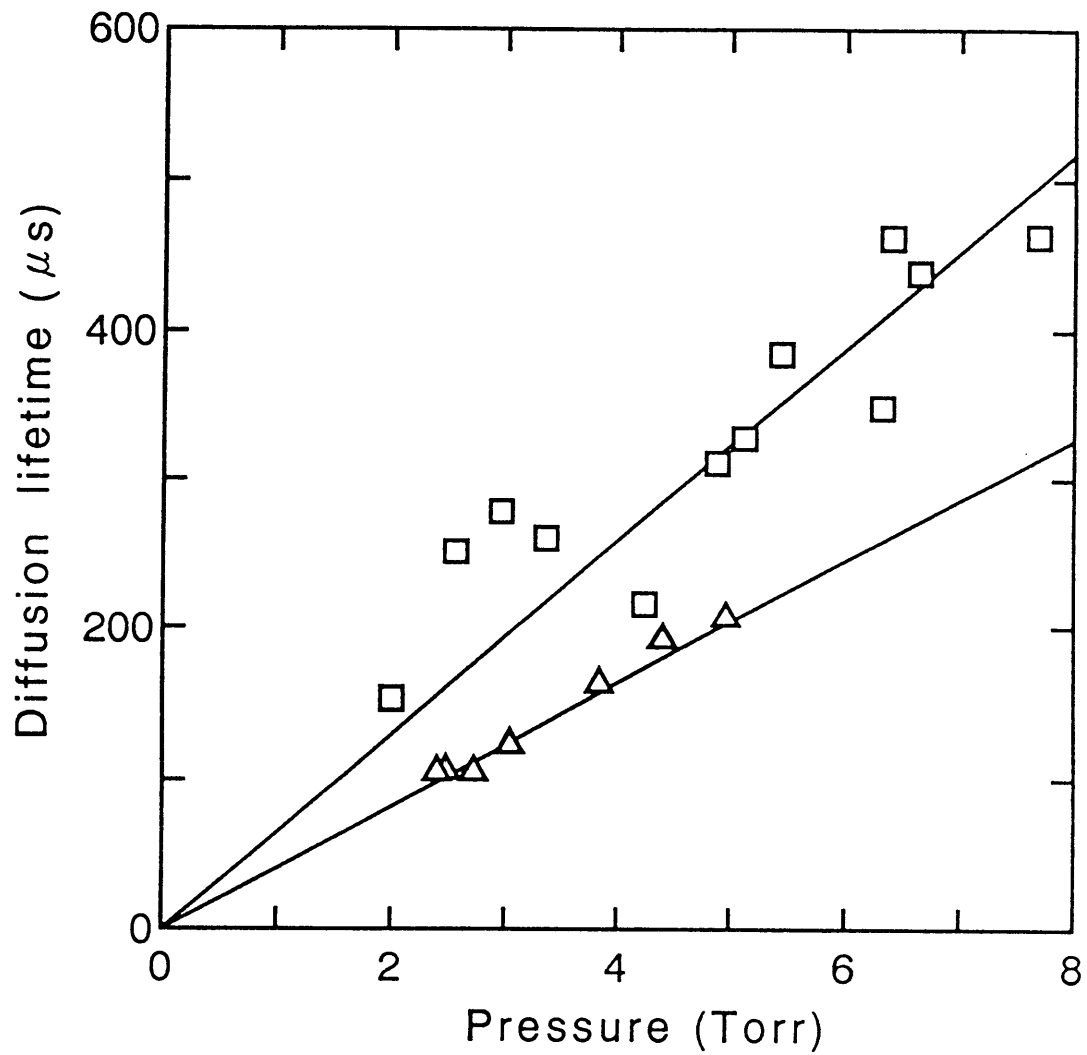


図7. 銅準安定原子 ($^2D_{3/2}$) の拡散寿命のガス圧力依存性

(Δ : Ne、 \square : Ar)

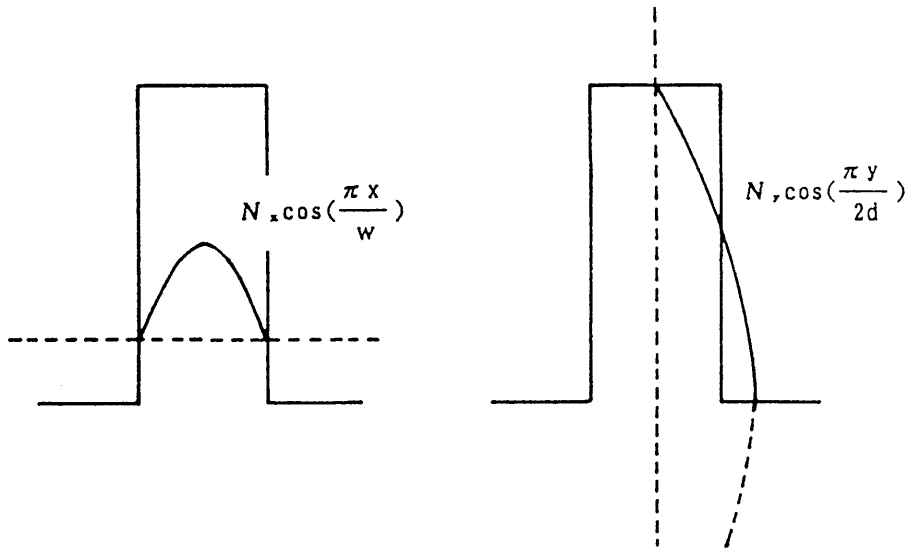
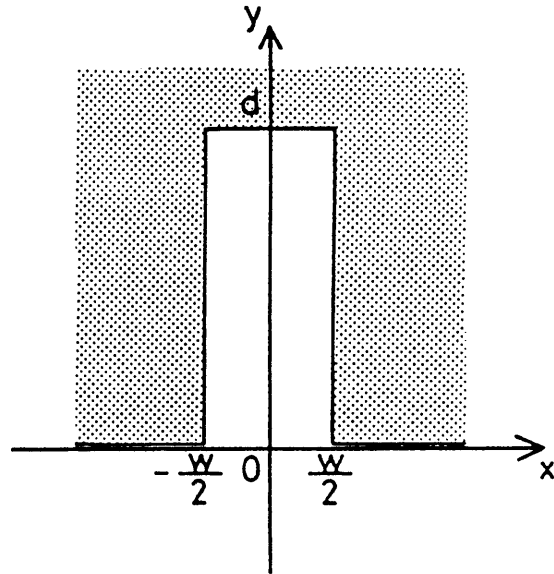


図 8. 陰極トレンチ内の銅原子密度分布に対する仮定

表 1. 銅基底状態原子 ($^2S_{1/2}$) および準安定原子 ($^2D_{3/2}$) の希ガス中の拡散係数
(推定温度 300K、推定誤差10%)

Buffer gas	Diffusion coefficient ($10^2 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$)	
	$^2S_{1/2}$	$^2D_{3/2}$
He	4.2	---
Ne	1.9	2.1
Ar	1.4	1.4

陰極が水冷されていること、平均放電電力をできるだけ小さく押さえるために、パルスデューティ比を5%と小さくして実験を行ったこと等から、表1の拡散係数の値は、ほぼ室温における値であると推定される。これを確かめるために、図6を得るのに用いた放電電流の約2倍の放電電流を用いて拡散寿命の測定を行ったが、寿命の変化は検知できなかった。これは放電電流を2倍にしてもガス温度があまり変化ないこと、すなわち、何れの場合もガス温度が室温に近いことを意味している。表1の拡散係数の推定誤差は主にガス温度が実測されていないことに由来し、上記実験における寿命変化の検知限界 (~10%) を反映したものである。

準安定原子の寿命測定から拡散係数を導く場合、寿命が拡散損失で決まっていることを確かめておく必要がある。本研究における典型的な実験条件の場合、0.1%の不純物ガスが存在し、 10^{-15} cm^2 の断面積で銅準安定原子を脱励起すると仮定すると、この損失の影響は無視できない程度になる。分子の振動自由度へのエネルギー移動により、銅準安定原子が脱励起されるかどうかを見るため、 $\text{H}_2(1\%)/\text{Ar}$ 混合ガスを用いて $\text{Cu}(^2D_{3/2})$ の寿命測定を行った。しかし、純Arを用いた場合と比較して、有意な寿命の変化は見られなかった。さらに、Neをバッファガスとした放電で、寿命のNe流量依存性を調べた。流量の変化は真空系の不完全に由来する不純物密度を変化させるはずであるが、同じく寿命の有意な変化は見られなかった。従って、表1の $\text{Cu}(^2D_{3/2})$ の拡散係数において、不純物混入の影響による誤差は無視できるものと考えられる。

3.2.3 他の結果との比較および議論

Chapman-Enskog理論によると2成分混合ガスの相互拡散係数 D は

$$D = \frac{3\sqrt{2\pi k^3 T^3 / \mu}}{16p\pi\sigma^2\Omega} \quad (2)$$

で与えられる。²⁾ ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 μ は換算質量、 p は圧力、 σ は相互作用ポテンシャルにおける特性長、 Ω は衝突積分（剛体球モデルで σ を衝突する2つの原子の半径の和にとった時、1になるように規格化されている）である。 Ω が計算されている現実的な相互作用ポテンシャルのモデルに、Lennard-Jones (6-12)ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (3)$$

がある。ここで σ はポテンシャルが0になる原子間距離、 ϵ はポテンシャル井戸の深さをあらわす。文献2の表によると、このポテンシャルに対し、 Ω は T^* ($=kT/\epsilon$)の減少関数であり、 $T^* < 1$ ではおよそ $(T^*)^{-0.5}$ 、 $T^* > 5$ ではおよそ $(T^*)^{-0.2}$ のように変化する。従って、式(2)によれば、圧力一定の時の拡散係数は、原子間引力が重要となる低温領域ではおよそ $T^{2.0}$ に比例して変化し、斥力ポテンシャル壁が衝突を特徴付ける高温領域ではおよそ $T^{1.7}$ に比例して変化することになる。

図9に銅基底状態原子の拡散係数を他の研究者による結果と比較して示す。図中の実線は、式(2)から予測される温度変化を、300Kにおける T^* が1の場合（上側曲線）と3の場合（下側曲線）について示したものである。Arをバッファガスとした3つの実験結果^{3,4)}は $T^*=3$ (at 300K)を仮定した温度変化を示す曲線に近い位置にある。従って、常温における T^* は1よりは大きいこと、すなわち銅-Ar相互作用において、ポテンシャル井戸の深さが、常温における kT よりは小さいことが結論される。

Koshinarらは希ガス-銅原子間のポテンシャルパラメータ σ 、 ϵ を経験的な結合則

$$\sigma = \frac{\sigma_X + \sigma_{Cu}}{2} \quad (4)$$

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_X \epsilon_{Cu}} \quad (5)$$

に基づいて算出した。⁵⁾ ここで添字付きのパラメータは単体ガスに関するパラメータであり、添字 X は、He、Ne、Arの何れかを表わす。得られたポテンシャルパラメ

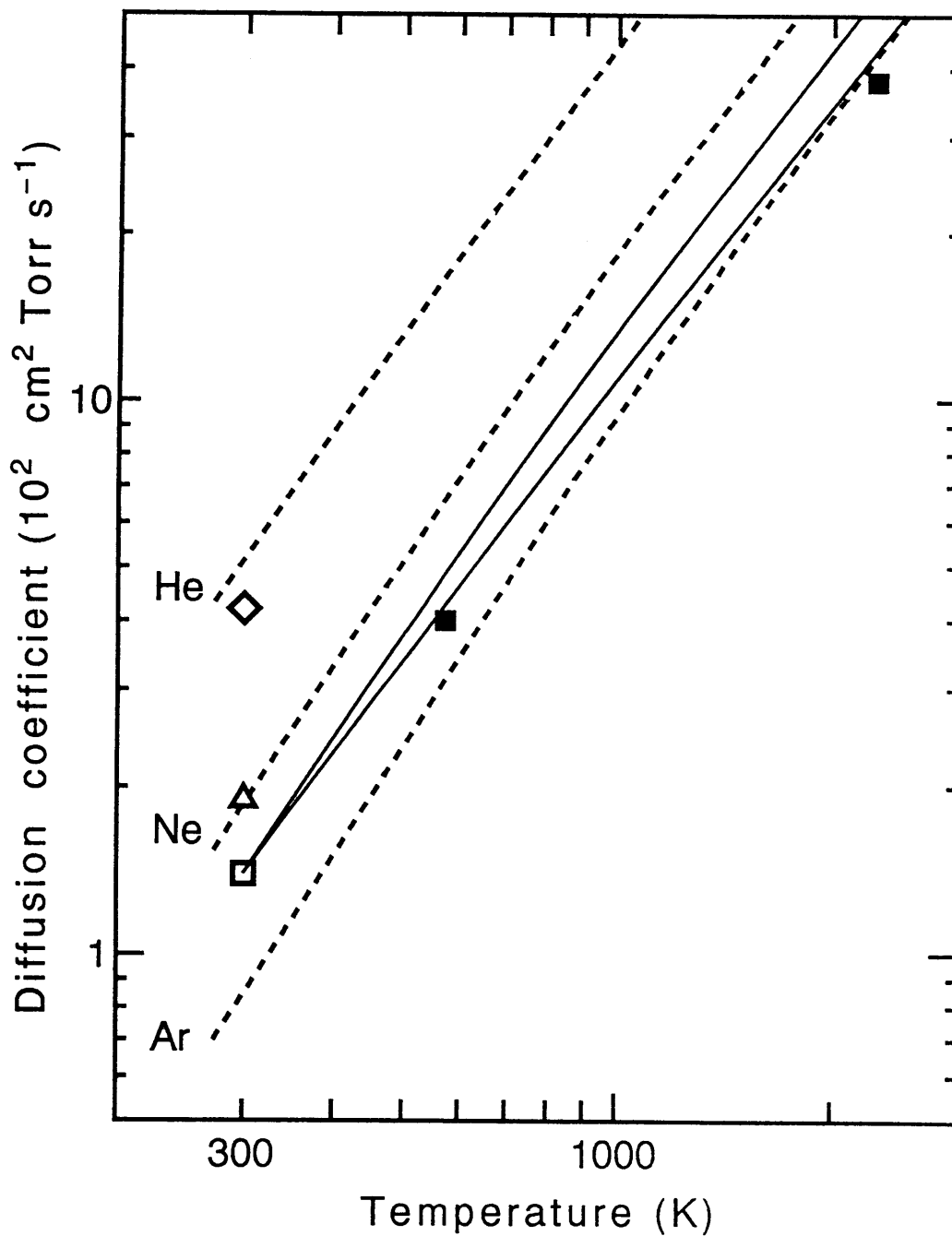


図9. 希ガス中の銅基底状態原子 ($^2S_{1/2}$) の拡散係数の比較

- ◇ : He、△ : Ne、□ : Ar (本研究)
- (573K) : Ar (文献3)
- (2300K) : Ar (文献4)
- : 理論値 (文献5)
- : 理論値 (本文参照)

ータを用い式(2)により計算された拡散係数が、図9中に破線で示されている。Koshinarらは σ_{Cu} 、 ϵ_{Cu} を銅の熱力学的諸量（沸点、融点、そこでの密度等）を使って推定したが、Cu-Ar系に対し得られた ϵ の値は常温の kT の値の2倍程度であった。従って、図9において、破線で示された拡散係数は、実線のもの [$\epsilon=(1 \text{ or } 1/3) \cdot kT$ を仮定]、あるいは実験値より温度依存性が大きくなっている。式(4)(5)の結合則から得られるポテンシャルパラメータは、多くの希ガス・分子ガス混合系において拡散係数を良い精度で予測することが知られている。²⁾しかし、銅は2つの原子が共有結合的に結びつく系であり、希ガス・分子ガスのようにvan der Waals相互作用が主体の系とは大きく異なっている。従って、このような場合にも式(4)(5)が良い近似であるかどうかには疑問がもたれる。2つの銅原子の強い相互作用のため、Koshinarらが得た ϵ_{Cu} の値は ϵ_{Ar} よりずっと大きく、 σ_{Cu} は σ_{Ar} よりずっと小さい（ σ_{He} よりも小さい）。従って、Cu-希ガス系に対するKoshinarらの ϵ は過大評価されており、 σ は過小評価されている可能性がある。（なお、両者の誤差は拡散係数を算出する際、一部打ち消し合うので、計算された拡散係数が、特定の温度領域で、真の拡散係数に近い値になることは有り得る。）

OskamらはHeおよびNe中の銅基底状態原子の拡散係数を本研究と類似の方法（円筒形銅ホローカソード放電管を使用）で測定し、それぞれ、 4.3×10^2 および $2.2 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ Torr s}^{-1}$ の値を得た。^{6,7)}彼らはホローカソード内のガス温度について述べていないが、文献7の図2から見て、放電電流を0に外挿したとき（すなわちガス温度を常温に近づけたとき）、Ne中の拡散係数は10%程度小さくなるものと推定される。従って文献6、7の結果と本研究の測定結果は非常に良い一致を示しているといえる。

表1はCu($^2\text{S}_{1/2}$)とCu($^2\text{D}_{3/2}$)の希ガス中の拡散係数がほぼ等しいことを示している。一方、文献5は、Ar中の準安定原子Cu($^2\text{D}_{5/2}$)の573Kにおける拡散係数（測定値）が、同温度におけるCu($^2\text{S}_{1/2}$)の拡散係数³⁾の約3倍であると報告している。2つの準安定準位Cu($^2\text{D}_{5/2}$)、Cu($^2\text{D}_{3/2}$)で拡散係数が大きく異なる物理的理由はないと考えられるので、文献5の異常に大きいCu($^2\text{D}_{5/2}$)の拡散係数の値には、そこで銅蒸気発生に用いられたCuCl₂蒸気（あるいはその分解生成物）による準安定原子の脱励起の効果が

含まれている可能性がある。

3.3 定常放電中の銅準安定原子の寿命測定

3.3.1 測定原理

前節、図5で見たように、アフターグロー中の銅準安定原子の密度は、アフターグロー初期において、電子による脱励起により、（拡散損失に比べて）速い減衰速度を示した。しかしアフターグローのこの部分の解析から、銅準安定原子の脱励起に関する定量的な結果を導くことは、電子密度・電子温度が共に変化しつつあるため、困難である。本節では、飽和吸収分光法を利用し、定常放電中の準安定原子の寿命を測定する新しい方法を提案し、実験的に確認する。得られた寿命を、電子密度・温度の測定と組み合わせれば、電子による準安定原子の脱励起に関する定量的な結論を導くことが可能になる。

飽和吸収分光法は、通常、スペクトル線のドップラー広がりを取り除いて、その精密な波長や微細構造を測定するために用いられている。この場合、ドップラー幅より発振線幅の小さい波長可変CWレーザーを用い、レーザー光を2つに分けて、進行方向が互いに逆向きになるようにビームを対向させて吸収媒質を照射する。一方のビームには吸収の飽和が起こるような強度を持たせ（ポンプ光）、他方のビームは密度に与える摂動が無視できる程度に弱くする（プローブ光）。レーザー光の周波数が媒質の吸収線の中心周波数からわずかにずれている場合を考えると、特定の速度を持つ媒質分子はドップラーシフトによりポンプ光に共鳴し、ポンプ光の強い強度のためその密度が減少する（ホールバーニング効果）。しかし、プローブ光はポンプ光と逆方向に伝搬するため、プローブ光に共鳴する速度を持つ媒質分子の密度は変化していない。すなわち、この場合、ポンプ光をオン・オフ変調してもプローブ光の吸収強度は変化しない。一方、レーザー光の周波数が媒質の吸収線の中心周波数と一致している場合には、ポンプ光とプローブ光は同じ速度を持つ分子と相互作用し、ポンプ光が存在すると、プローブ光に対する吸収は減少する。すなわち、ポンプ光強度を変調すれば、プローブ光の吸収強度が変調を受ける。従って、ポンプ光強度を変調しつつ、レーザー周波数をスキャンして、プローブ光吸収強度の変調成分を記録すれば、ドップ

ラー広がりを持つ通常のスペクトルよりずっと幅の狭いスペクトルが記録できる。レーザー線幅が十分に狭く、かつ、分子間の衝突が無視できる条件では、ホールバーニングの幅はスペクトル線の自然幅程度であり、これが分解能となる（ドップラーフリー分光）。

しかし、吸収体が準安定原子のように寿命の長い原子であり、かつ、圧力が比較的高い場合を考えると、事情は異なる。この場合、原子はその寿命の時間内に多数回衝突し、衝突毎に速度を変える。従って、ポンプ光による励起で特定の速度を持つ原子の数を減少させても、衝突により、すべての速度の原子が影響を受けたことになる。すなわち、原子の速度分布関数の緩和時間が速い場合には、ホールは速度分布関数の緩和により埋められてしまい、ホールバーニングが生じない。このような場合、ポンプ光による励起は、下準位にある原子全体を（速度分布に関して）一様に減少させる。この過程をレート方程式で解析することにより、以下に見るように、吸収下準位である準安定原子の寿命を導くことが可能になる。

エネルギー準位と関連する諸レートを図10のように仮定する。ここで I はポンプレーザー光の強度（パワー/面積）とし、 β は上準位の原子が自然放射により準安定準位に遷移する分岐比とする。上準位の自然放射寿命 τ_2 は短く、衝突による脱励起は無視できるものとしている。（図1の銅原子のエネルギー準位図において、図10の上準位に対応する $4p\ ^2P_{1/2}$ の放射寿命は5 ns程度であり、この仮定は十分満たされる。）図10より、定常状態におけるレート方程式として、

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\tau_1} + B_{12}I\right)N_1 - \left(\frac{\beta}{\tau_2} + B_{21}\right)N_2 &= \Gamma_1 \\ -B_{12}IN_1 + \left(\frac{1}{\tau_2} + B_{21}I\right)N_2 &= \Gamma_2 \end{aligned} \quad (6)$$

を得る。これを解いて、

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{\Gamma_1\tau_1(1 + B_{21}I\tau_2) + \Gamma_2\tau_1(\beta + B_{21}I\tau_2)}{(1 + B_{12}I\tau_1)(1 + B_{21}I\tau_2) - B_{12}I\tau_1(\beta + B_{21}I\tau_2)} \\ N_2 &= \frac{\Gamma_1\tau_2(B_{12}I\tau_1) + \Gamma_2\tau_2(1 + B_{12}I\tau_1)}{(1 + B_{12}I\tau_1)(1 + B_{21}I\tau_2) - B_{12}I\tau_1(\beta + B_{21}I\tau_2)} \end{aligned} \quad (7)$$

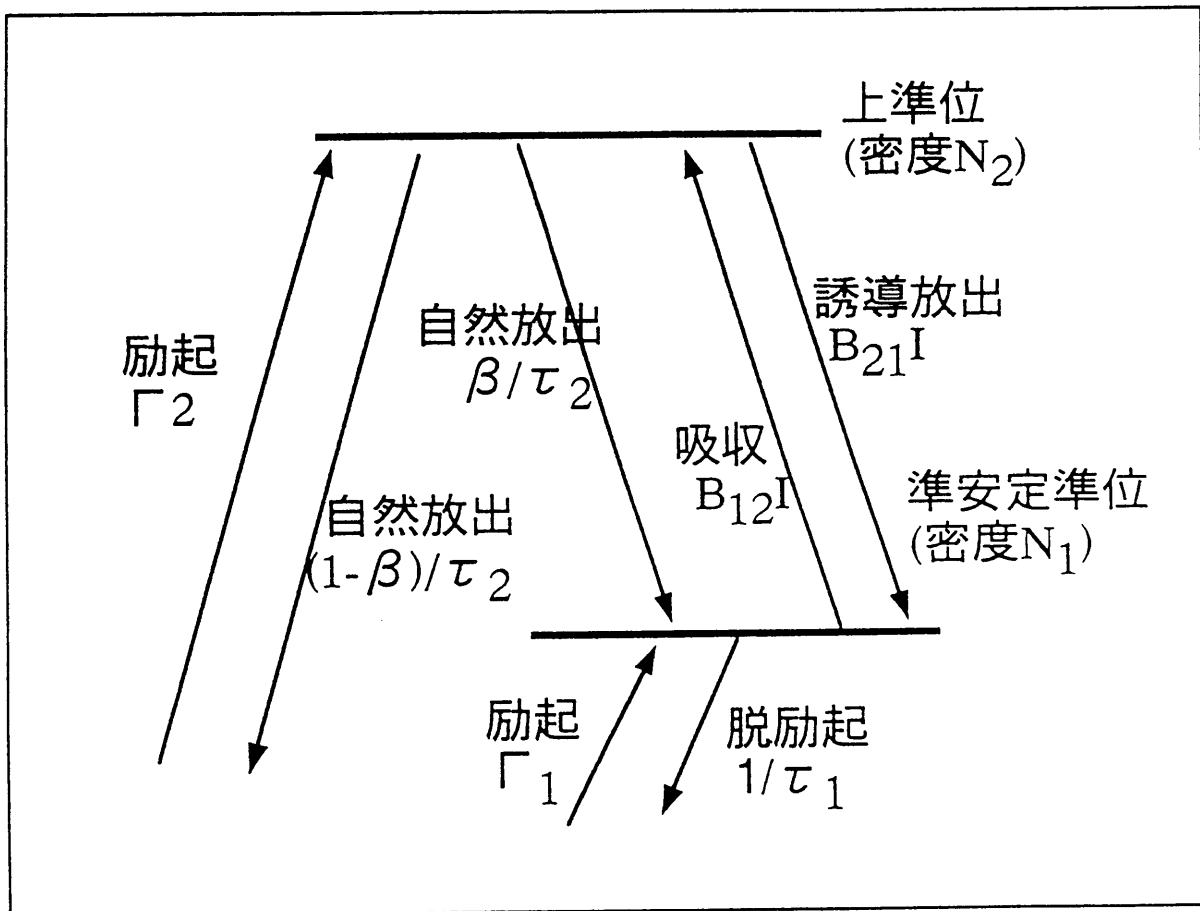


図10. レート方程式解析における仮定

を得る。プローブ光が受ける吸収は N_1 、 N_2 によって決まるので、この吸収強度をポンプ光強度 I の関数として測定し、式(7)との比較により寿命 τ_1 を求めることができる。式(7)は見通しが悪いが、下準位が準安定状態であることにより、以下のように簡単化できる。まず、 τ_1 は準安定原子の寿命なので $\tau_1 \gg \tau_2$ である。また、上下準位への励起速度は同じオーダーである ($\Gamma_1 \sim \Gamma_2$) と仮定する。よって、 $\Gamma_1 \tau_1 \gg \Gamma_2 \tau_2$ 。実験では、ポンプ光レーザー強度を $B_{12} I \tau_1 \sim 1$ の程度までしか上げない。従って、 $B_{12} \sim B_{21}$ より $B_{21} I \tau_2 \ll 1$ であり、これは1に対して無視できる。同じように小さい項を無視すると式(7)は

$$\begin{aligned} N_1 &\approx \frac{(\Gamma_1 + \Gamma_2 \beta) \tau_1}{1 + B_{12} I \tau_1 (1 - \beta)} \\ N_2 &\approx \frac{\Gamma_2 \tau_2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2) \tau_2 (B_{12} I \tau_1)}{1 + B_{12} I \tau_1 (1 - \beta)} \end{aligned} \quad (8)$$

となる。式(8)第1式より、 $B_{12} I \tau_1 (1 - \beta) = 1$ となるポンプ光強度 I において N_1 は $I = 0$ の時の1/2になることがわかる。この時、 $\Gamma_1 \sim \Gamma_2$ ならば、 N_2 の大きさは $I = 0$ の時とオーダーが変わることはない。すなわち、 $I = 0$ の時、 $N_1 = (\Gamma_1 + \Gamma_2 \beta) \tau_1$ 、 $N_2 = \Gamma_2 \tau_2$ 、従って $N_2 \ll N_1$ であるから、実験条件下では常に $N_2 \ll N_1$ となる。よって、プローブ光の吸収は N_1 のみによって決まり、 N_2 の影響は無視できる。従って、プローブ光の吸収が1/2になるポンプ光強度 $I_{1/2}$ を測定すれば、

$$\tau_1 = \frac{1}{(1 - \beta) B_{12} I_{1/2}} \quad (9)$$

により、 τ_1 が求められる。

ここで、 B_{12} (図10あるいは式(6)で定義される) とスペクトル線の遷移確率 (A係数) の関係を求めておく必要がある。定義により $B_{12} I$ は単位時間当たりの吸収遷移の回数なので、吸収断面積 $\sigma(\nu)$ を使って $\sigma(\nu) I / h\nu$ とも書ける。ここで ν はポンプ光の周波数、 h はプランク定数である。吸収断面積は吸収係数 $k(\nu)$ を使って $\sigma(\nu) = k(\nu) / N_1$ で定義される。従って

$$B_{12} = \frac{k(\nu)}{h\nu N_1} \quad (10)$$

である。吸収係数は良く知られた関係式

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2 g_2 A_{21} N_1}{8\pi g_1} \quad (11)$$

(λ : 吸収線の波長、 A_{21} : 準位 2 から 1 への遷移の A 係数、 g_1 : 下準位統計重率、 g_2 : 上準位統計重率) によって A 係数と関係付けられる。ドップラー広がりを持つ単純スペクトル線の場合、

$$k(\nu) = k_0 \exp[-(\nu - \nu_0)^2 / (\Delta\nu)^2] \quad (12)$$

(k_0 : 線中心 ν_0 における吸収係数、 $\Delta\nu$: ドップラー半値全幅の $1/(2\sqrt{\ln 2})$ 倍) であるから、(11)(12)より

$$k_0 = k(\nu_0) = \frac{\lambda^2 g_2 A_{21} N_1}{\sqrt{\pi} \Delta\nu 8\pi g_1} \quad (13)$$

である。従って線中心に同調したポンプ光による励起の場合

$$B_{12} = \frac{\lambda^3 g_2 A_{21}}{\sqrt{\pi} \Delta\nu 8\pi h c g_1} \quad (14)$$

なる関係を得る。なお、以上の取り扱いでは、縮退した各ゼーマン・サブレベルの密度の間に、ポンプ光の照射がアンバランスを生じさせないことが仮定されている。すなわち、衝突により、サブレベルのミキシングが十分頻繁に起こっていなければならない。

本研究で取り扱う銅準安定準位からの吸収線 578.2 nm (${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ 、図 1 参照) は単純ではなく、超微細相互作用や同位体シフトによる構造を持つ。⁸⁾ このような場合、一般には式(6)の 2 準位近似は成り立たず、上述の取り扱いが不完全となる。しかし、同位体 ${}^{63}\text{Cu}$ の超微細構造線 ${}^2D_{3/2}(F=3) \rightarrow {}^2P_{1/2}(F=2)$ は他の構造線から比較的離れており、この構造線の吸収を利用することにより、 ${}^2D_{3/2}(F=3)$ を下準位、 ${}^2P_{1/2}(F=2)$ を上準位とする 2 準位近似が成り立つと考えられる。但し式(14)に現れる A 係数は遷移 ${}^2P_{1/2}(F=2) \rightarrow {}^2D_{3/2}(F=3)$ の A 係数としなければならない。従って、 $g_1 = 7$ 、 $g_2 = 5$ である。また、 ${}^2P_{1/2}(F=2) \rightarrow {}^2D_{3/2}(F=3)$ の A 係数は、構造を無視した ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ の A 係数の 7/10 倍である。

3.3.2 実験装置

図11に寿命測定系のブロック図を示す。銅蒸気発生用の放電管は図2に示したものと同一である。アルゴンイオン励起リング色素レーザーの線幅は約500 kHzであり、測定するスペクトル線のドップラー幅より十分小さい。レーザー出力をビームスプリッターで分割し、一方をポンプ光、他方をNDフィルタで十分に減衰させてプローブ光とし、両者を互いに逆側より放電管に導入し、銅陰極トレンチ内を通過させる。放電をオン・オフした時のプローブ光の強度変化をA/D変換してパーソナルコンピュータに記録し、次に光チョッパでプローブ光を遮り、放電の発光の変化をのみを記録し、前者から後者を差し引いて、プローブ光に対する純粋な吸収信号を得る。レーザー周波数を吸収線のピークに固定し、NDフィルタでポンプ光の強度を変化させ、ポンプ光強度の関数として、プローブ光が受ける吸収強度を求める。

衝突による原子速度分布関数の緩和が速く、ポンプ光によるホールバーニングが生じないことを確かめるため、通常のドップラーフリー飽和吸収分光計測系での測定も行った。これを図12に示す。図11とほぼ同じ配置であるが、ポンプ光をチョッパで変調し、これを参照信号として、プローブ光をロックイン検出する。放電はオンのままである。レーザー周波数をスキャンし、ロックインアンプ出力をレーザー周波数の関数として記録する。

3.3.3 実験結果および議論

衝突による速度分布関数の緩和がホールバーニングを妨げることを確認するために、測定の容易なNeのスペクトル線を用いて予備的な実験を行った。図13にNeの準安定準位からの吸収線（波長588.2 nm） $2p^5(^2P_{3/2})3s[3/2]_2 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})3p[1/2]_1$ のラインプロファイルを図12の測定系で求めた例を示す。これを飽和吸収分光法を用いない通常の吸収法によるラインプロファイル、図14と比較すると、ほとんど差が無いことがわかる。すなわち、速度分布関数の緩和が速いため、どのポンプ周波数で励起を行っても、速度分布全体にわたって下準位密度が変化していることがわかる。一方、図15は非準安定準位からの吸収線（波長585.2 nm） $2p^5(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})3p[1/2]_0$ のドップラーフリー飽和吸収分光測定の場合、この場合は、ドップ

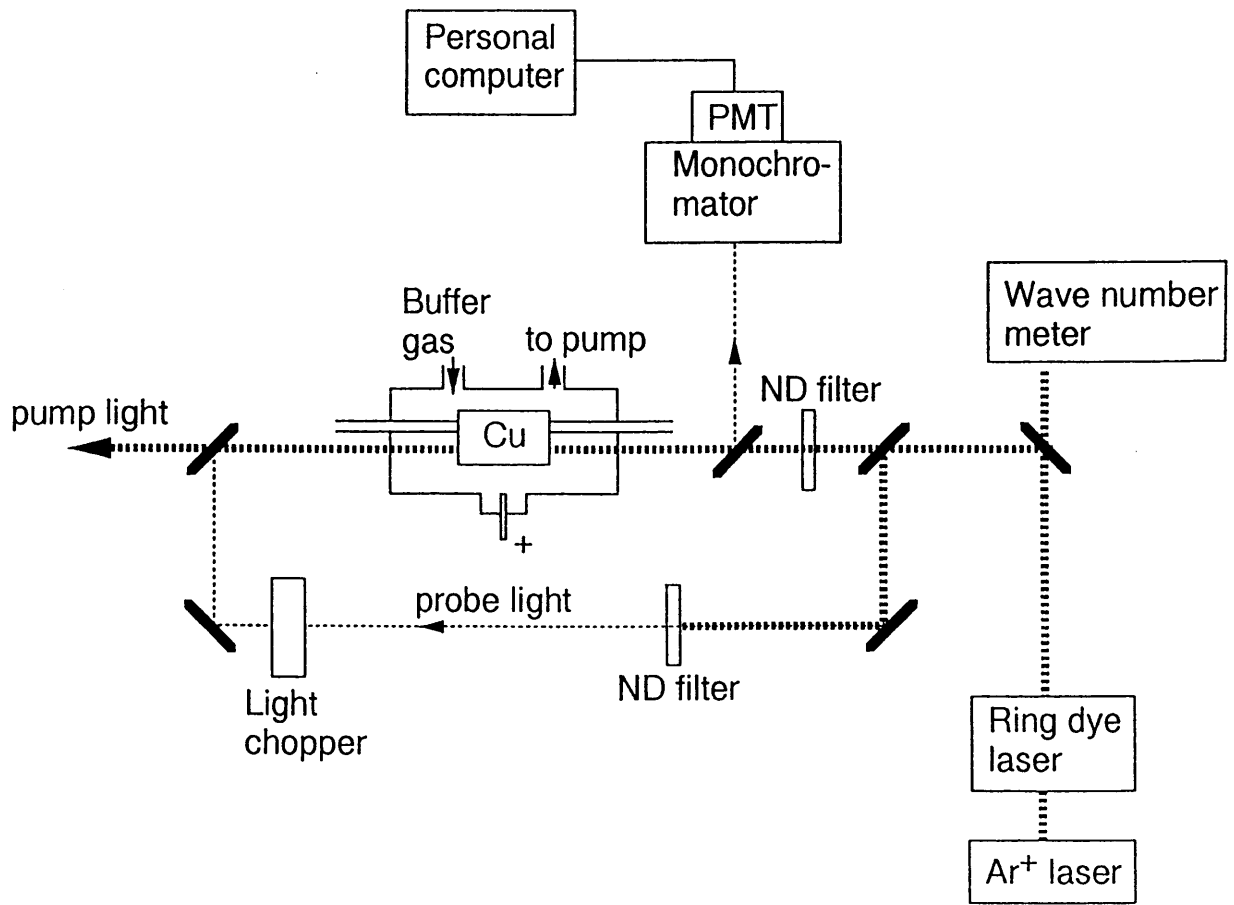


图 1 1. 寿命测定系

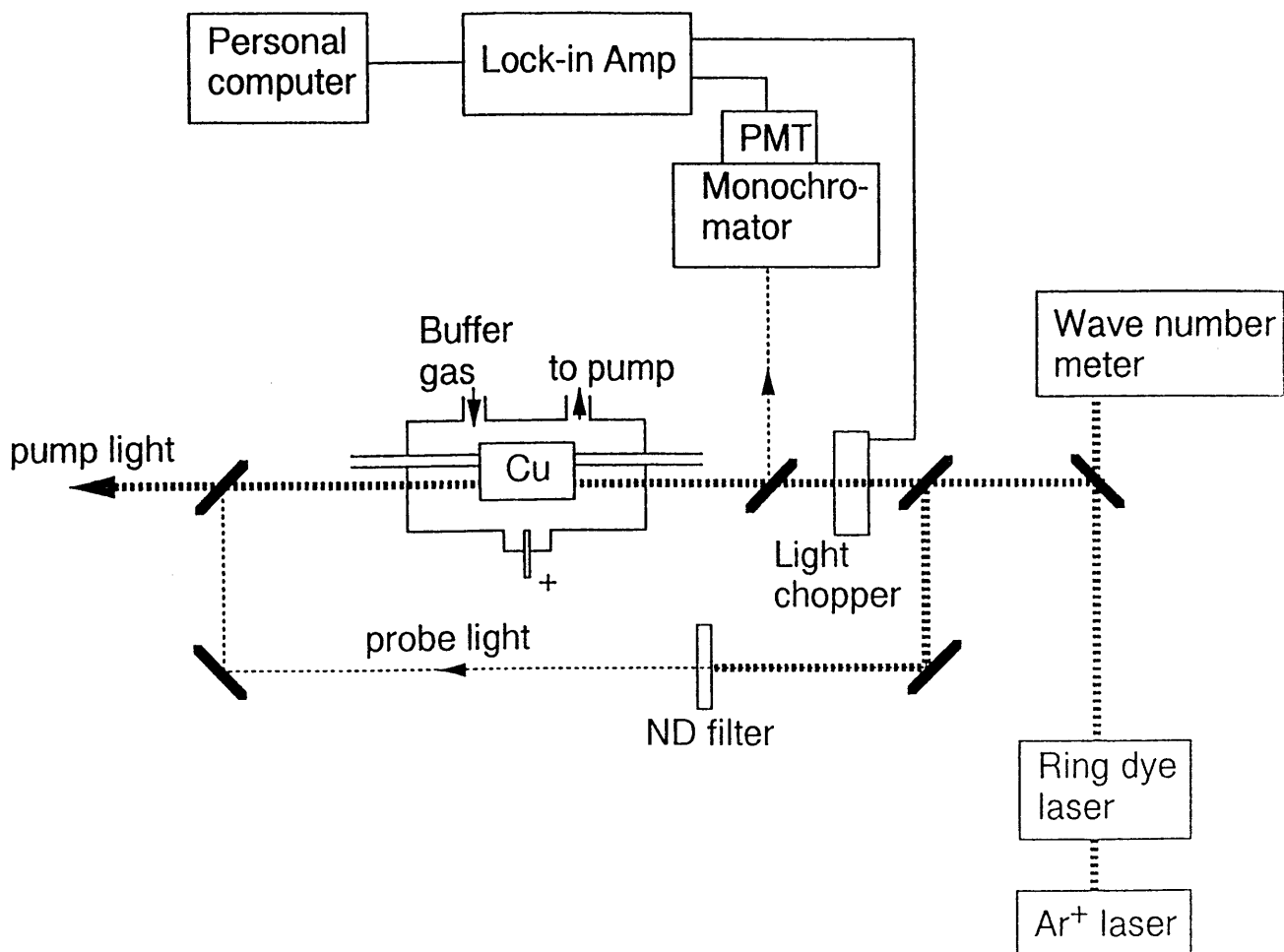


図 1 2 . ドップラーフリー飽和吸収分光測定系

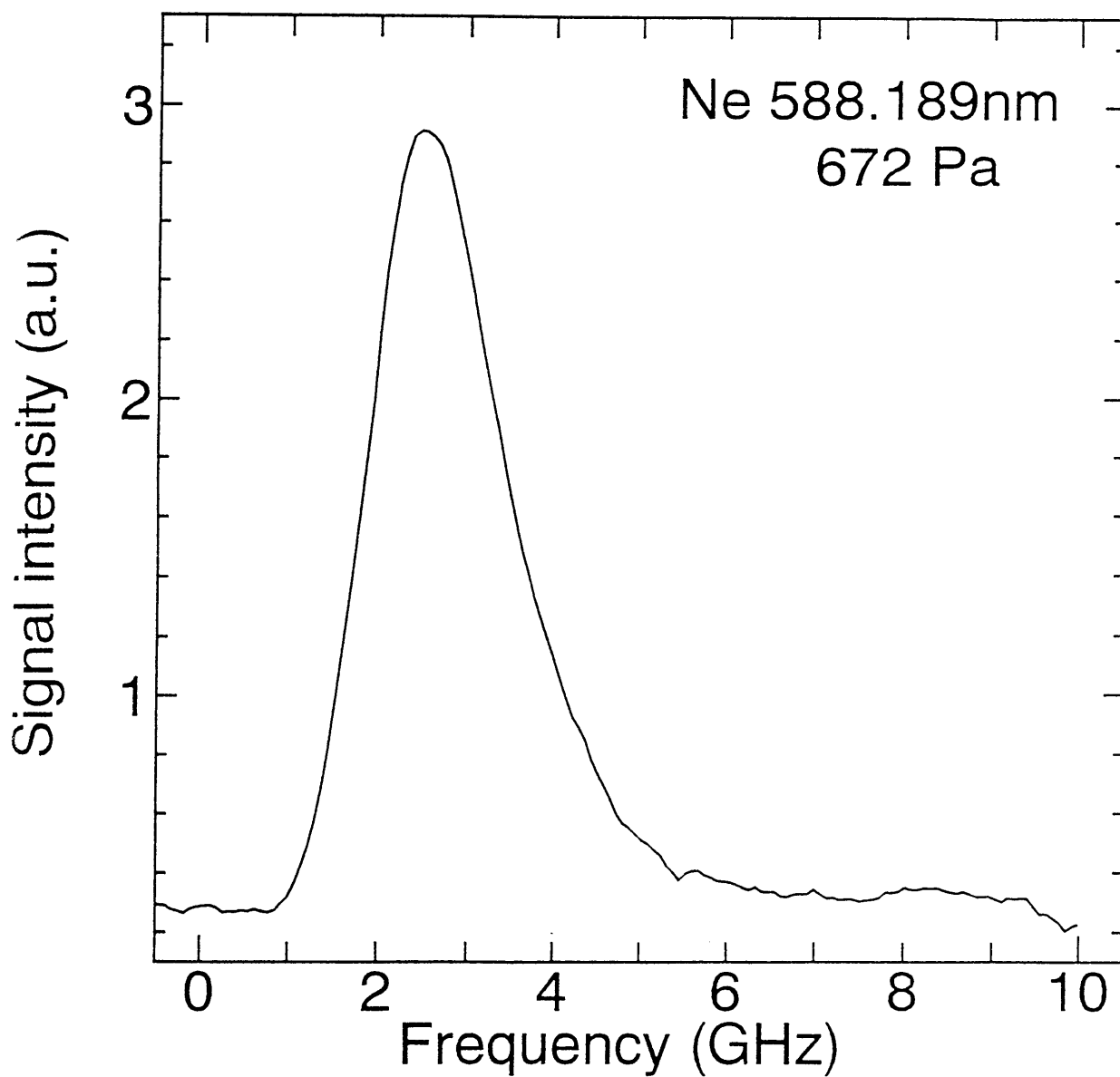


図13. ドップラーフリー飽和吸収分光測定系により得られたNe準安定準位からの吸収線（波長 588.2 nm） $2p^5(^2P_{3/2})3s[3/2]_2 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})3p[1/2]_1$ のラインプロファイル

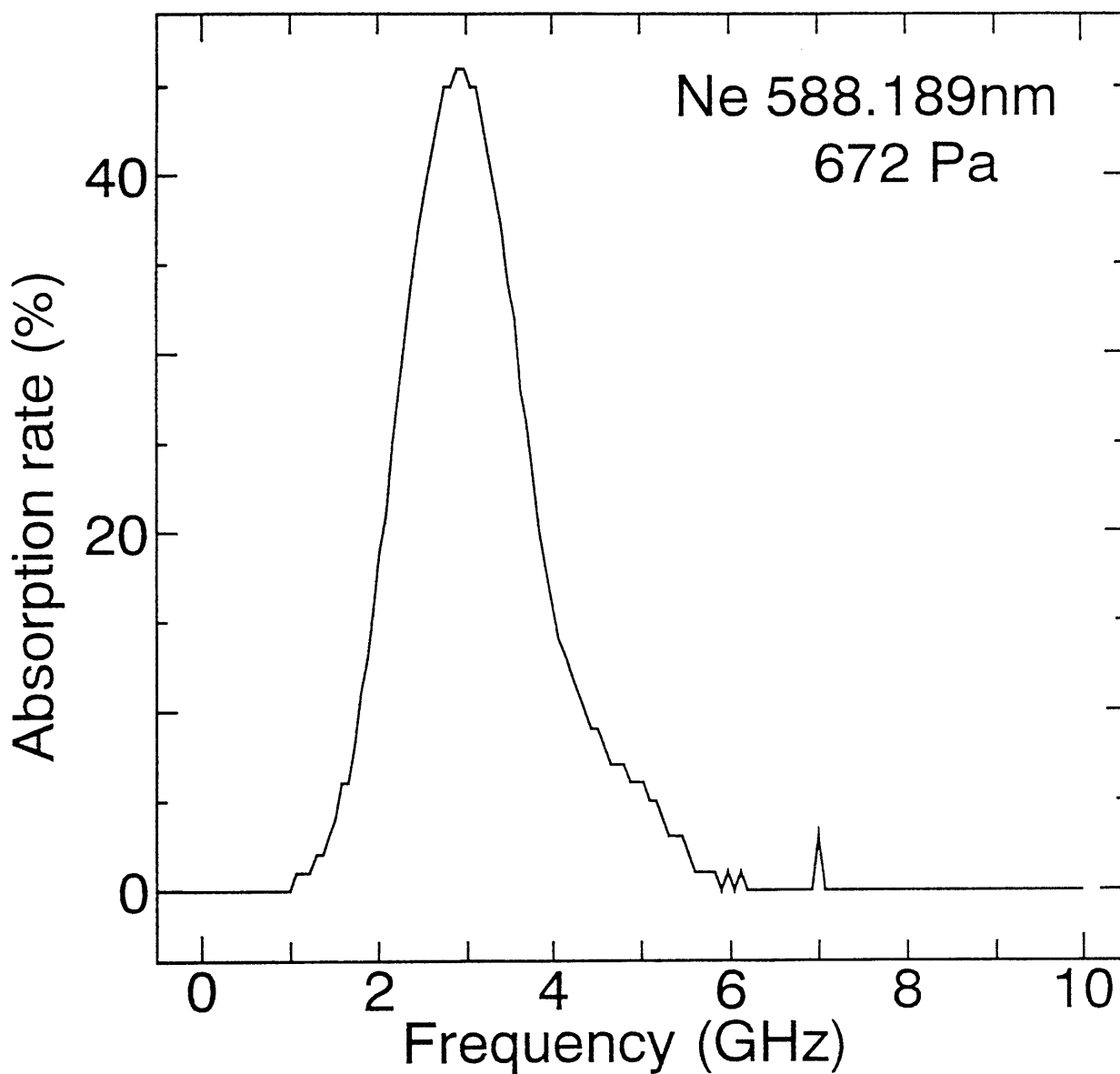


図1 4. 通常の吸収分光測定により得られたNe準安定準位からの吸収線
 (波長 588.2 nm) $2p^5(^2P_{3/2})3s[3/2]_2 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})3p[1/2]_1$ のラインプロ
 ファイル

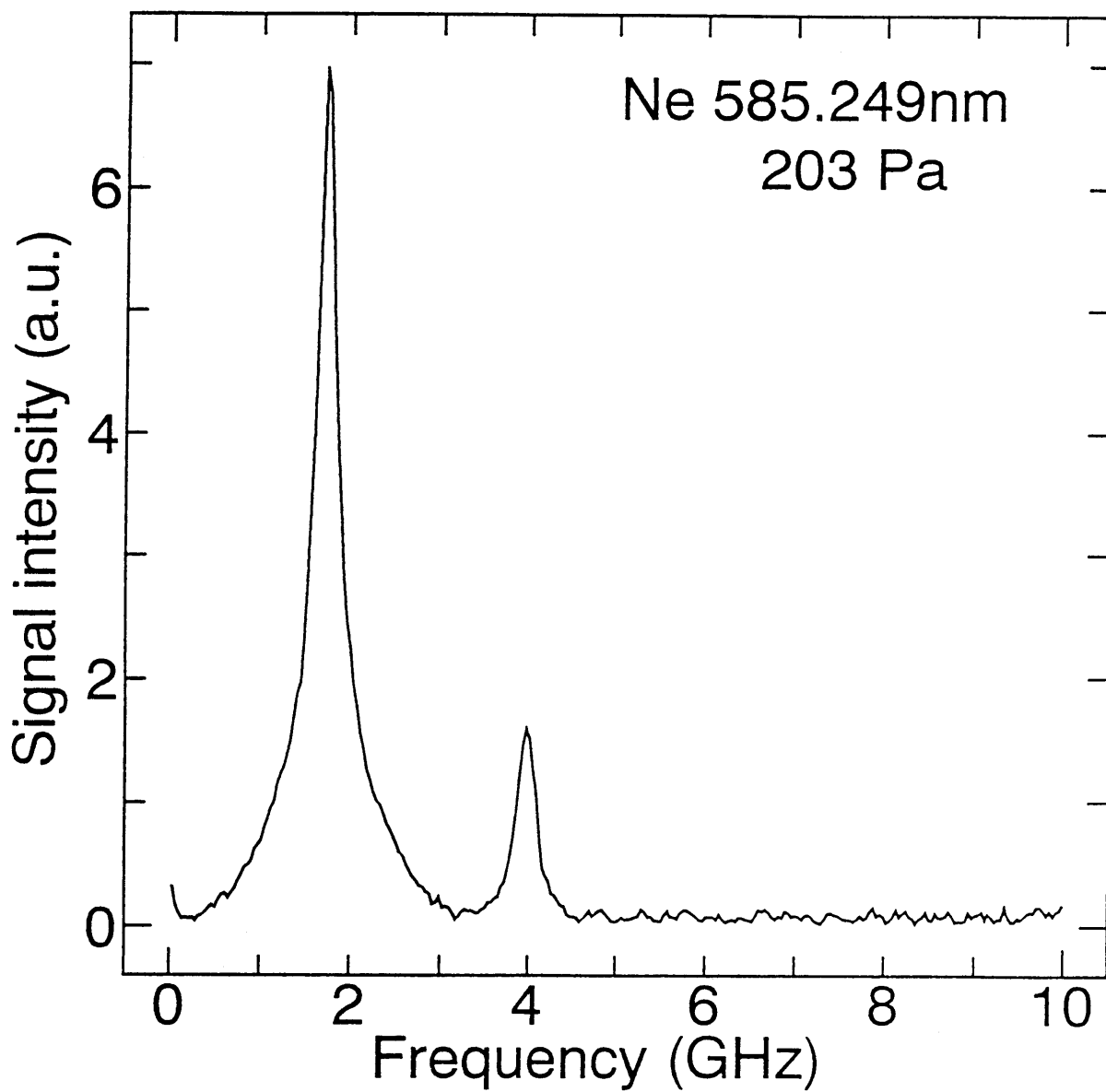


図15. ドップラーフリー飽和吸収分光測定系により得られたNe非準安定準位からの吸収線（波長 585.2 nm） $2p^5(^2P_{1/2})3s[1/2]_1 \rightarrow 2p^5(^2P_{1/2})3p[1/2]_0$ のラインプロファイル

ラー幅より十分狭いラインプロファイルが記録されており、ネオンガス中に約9%含まれる ^{22}Ne のアイソトープシフトしたラインがはっきり分離されている。準位 $2p^5(^2P_{1/2})3s[1/2]_1$ は基底準位 $2p^6\ ^1S_0$ への遷移が許されるため、準安定原子に比べて寿命が短く（但し、放射のトラッピングのため基底状態への自然放射遷移確率から決まる寿命よりはずっと長い）、励起原子間での速度分布関数の緩和が起こる前に基底状態に遷移して失われるものと考えられる。従ってポンプ光によって作られたホールは埋められることなく、ドップラーフリー分光が実際に可能になる。以上の結果より、数Torrの圧力のNeでは、準安定原子の速度分布関の緩和は、ホールバーニングがほとんど起こらない程度に速いことがわかる。

図16、17に銅準安定準位($^2D_{3/2}$)からの吸収遷移(578.2 nm)に対して、飽和吸収分光および通常の吸収分光で得られたラインプロファイルを比較する。ラインプロファイルは超微細分裂およびアイソトープシフトのため複雑な形をしているが、図13、14で見たNeの準安定準位からの遷移の場合と同じように、2つの方法で得られたプロファイルはほぼ同じである。すなわち、速度分布の緩和はホールバーニングを引き起こさない程度に速いといえる。図16、17で最も大きな吸収を示す成分が同位体 ^{63}Cu の超微細構造成分 $^2D_{3/2}(F=3) \rightarrow ^2P_{1/2}(F=2)$ である。⁸⁾ 図からわかるとおり、この成分は他の成分からドップラー幅程度離れており、この成分の線中心にポンプ光周波数を同調した場合、他の成分に起因する吸収が起こることはない。すなわち、前に述べた様に、下準位を $^2D_{3/2}(F=3)$ 、上準位を $^2P_{1/2}(F=2)$ とする2準位系の近似が成り立つものと考えられる。

図18に、図14の計測系で測定した遷移 $^2D_{3/2}(F=3) \rightarrow ^2P_{1/2}(F=2)$ に対するプローブ光吸収率のポンプ光強度依存性を示す（ポンプ光強度が0の時の吸収率を1に規格化してある）。図中の実線はデータ点への関数 $1/(1+al)$ のフィッティング（ l ：ポンプ光強度）であり、この関数値が1/2になるポンプ光強度より式(9)の $I_{1/2}$ が求められ、従って同式[及び式(14)]を用いて準安定原子の寿命が求められる。但し、遷移のA係数としては、 $^2P_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ に対する文献値⁹⁾ $1.65 \times 10^6\ \text{s}^{-1}$ の7/10倍を用い、ドップラー広がりパラメータ $\Delta\nu$ には実測値を用いた。

このようにして、いくつかの放電電流に対して準安定準位 $^2D_{3/2}$ の寿命を求め、その

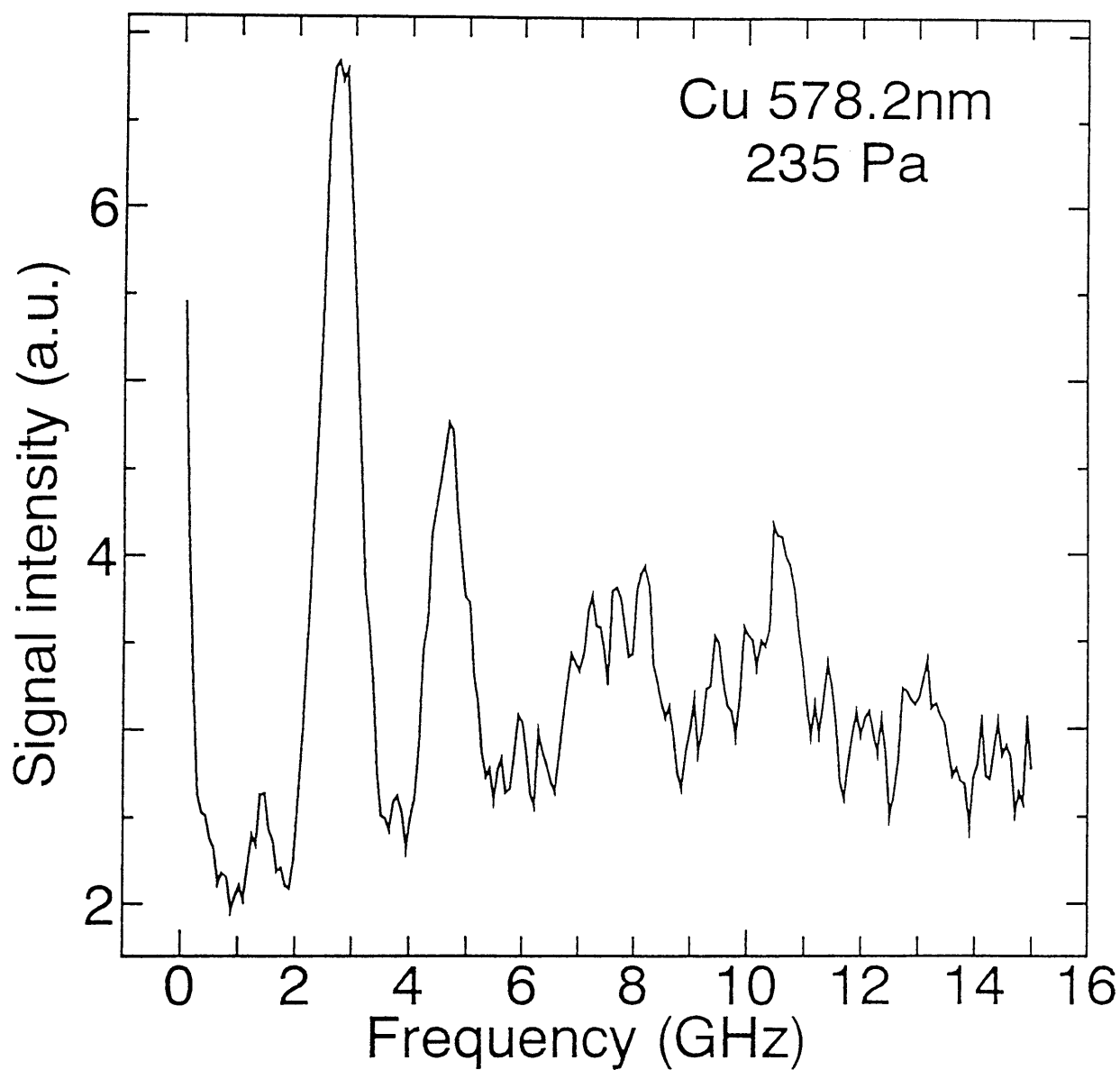


図16. ドップラーフリー飽和吸収分光測定系により得られた銅準安定準位からの吸収線（波長 578.2 nm） $4s^2\ ^2D_{3/2} \rightarrow 4p\ ^2P_{1/2}$ のラインプロファイル

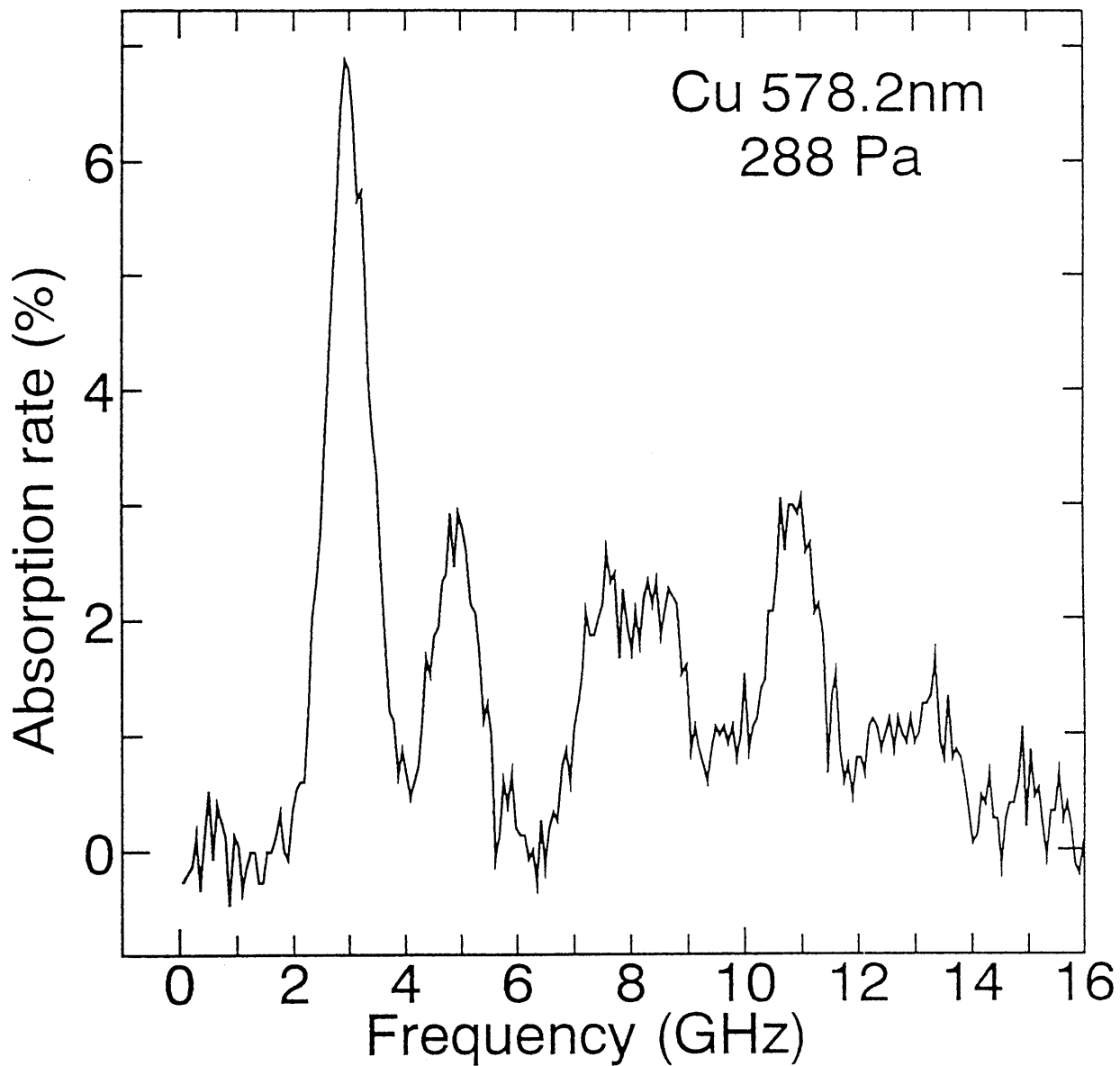


図17. 通常の収分光測定により得られた銅準安定準位からの吸収線
(波長 578.2 nm) $4s^2\ ^2D_{3/2} \rightarrow 4p\ ^2P_{1/2}$ のラインプロファイル

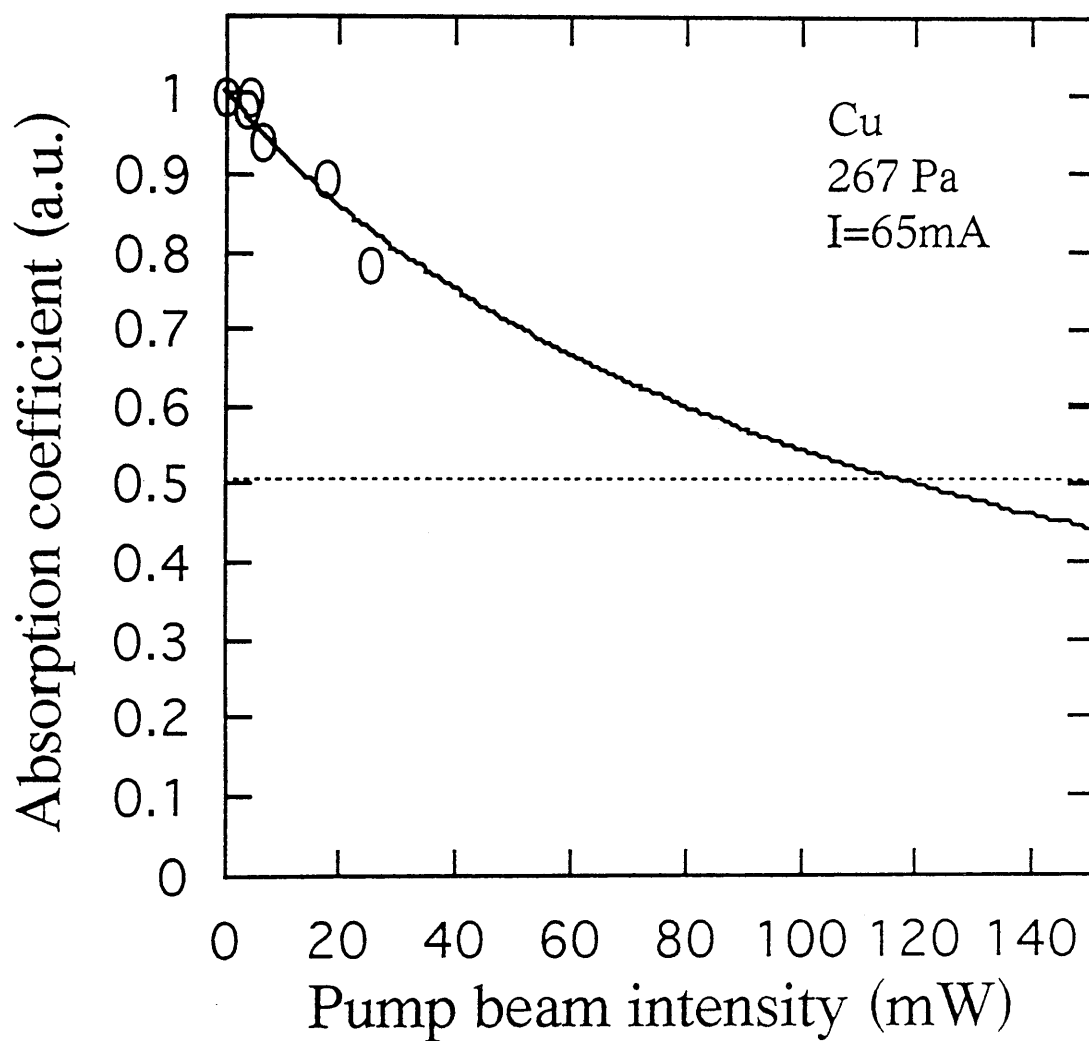


図18. $^2D_{3/2}(F=3) \rightarrow ^2P_{1/2}(F=2)$ 遷移に対するプローブ光吸収率のポンプ光強度依存性。実線は関数 $1/(1+al)$ によるデータ点のフィッティング (I : ポンプ光強度)。

逆数（損失レート）を放電電流の関数として示したのが図19である。放電電流の増加とともに損失レートが増加しており、これは準安定原子の寿命が主に電子による脱励起で決まっていることを示す。この結果はアフターグローにおける $2D_{3/2}$ 準位密度の減衰波形（図5）からの推定と一致する。図19における寿命の値は数 μs から10 μs 程度であり、これは、図5（b）の速い減衰成分の減衰率から機械的に計算される寿命より短い。しかし、このことは、アフターグローにおける密度減衰が、脱励起のみで決まらず、励起と脱励起の差で決まること（励起が完全に停止するまで電子温度が低下するためには若干の時間がかかるため）、脱励起を引き起こす電子の密度自体も減少しつつあること、等のために、予想されることである。すなわち、図19に得られた結果は、定常放電中の準安定原子の寿命を飽和吸収分光法により求める新しい方法の妥当性を示しているものといえる。

3.4 まとめ

銅蒸気レーザーの発振線下準位は準安定状態であり、その緩和がレーザーの特性に大きく影響する。本研究では、銅準安定原子の寿命を決める2つの要因である、拡散と電子衝突脱励起過程を吸収分光法で調べた。

まず、銅蒸気発生のための、銅ホローカソード放電管を制作し、リング色素レーザーを光源とする吸収分光法により、アフターグロー中の銅準安定原子密度の減衰速度を測定して、Ne、Ar中での拡散係数を決定した。また、合わせて、銅ホローカソードランプを光源とする吸収分光計測より、銅基底状態原子のHe、Ne、Ar中の拡散係数も決定した。この結果、一部文献の報告とは異なり、基底状態原子と準安定原子の拡散係数はほぼ等しいことが明らかになった。

次に、定常放電中の準安定原子の寿命を飽和吸収分光法を用いて測定する新しい方法を開発し、銅準安定原子の寿命測定に適用した。この方法は、強いポンプレーザー光により準安定原子密度を減少させ、これを弱いプローブ光の吸収で測定し、レート方程式解析を通じて準安定原子の寿命を導くものである。レート方程式解析が正当化されるためには、ポンプ光が引き起こす準安定原子速度分布に対するホールバーニングが、衝突による速度分布の緩和で埋められてしまい、これが無視できることが必要である。この

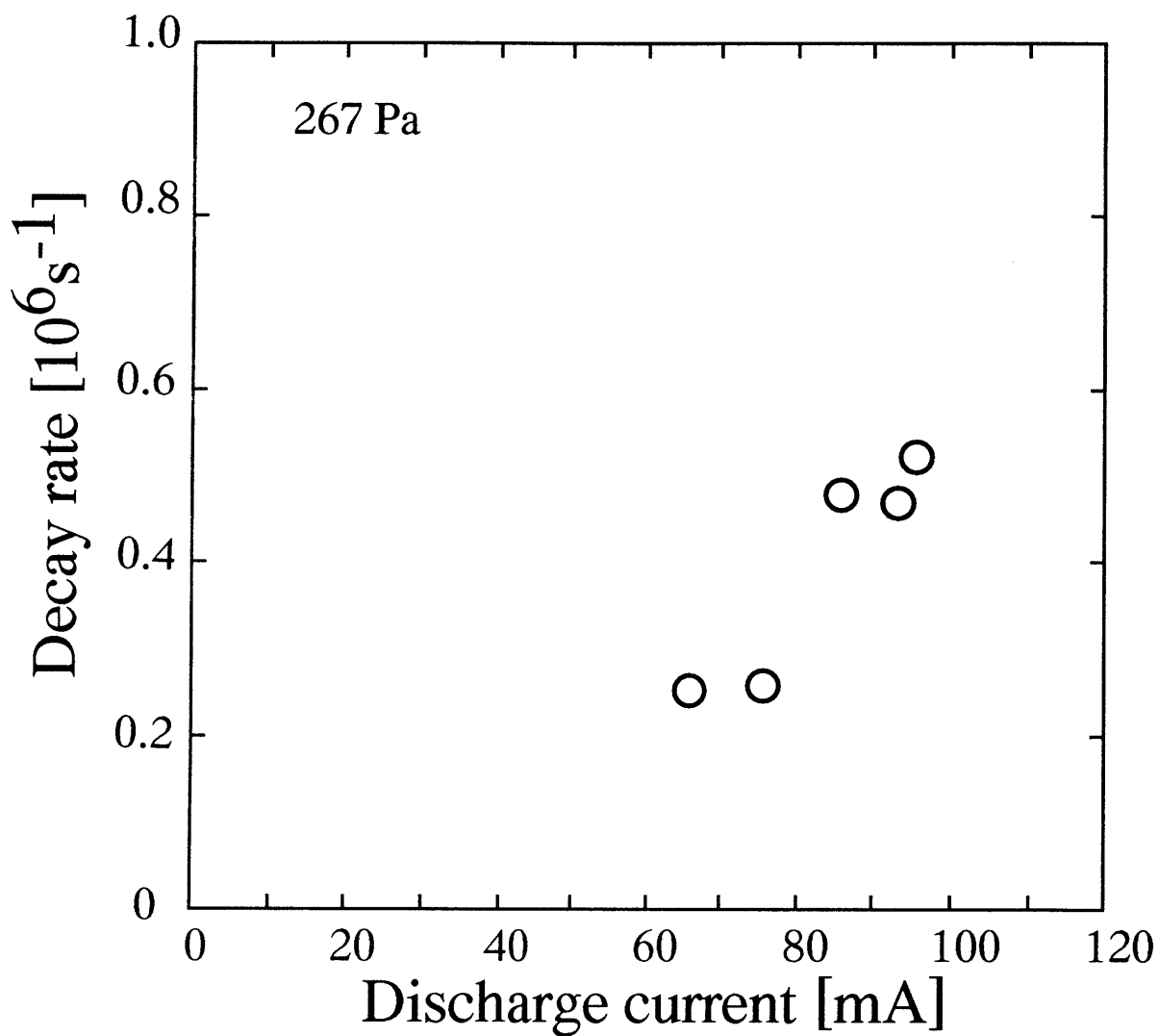


図19. 銅準安定原子 ($^2\text{D}_{3/2}$) の損失レートの放電電流依存性

条件が、実験に用いた圧力領域で満たされることが確認された。測定された銅準安定原子の定常放電中の寿命は、放電電流の増加とともに減少し、従って、主に電子衝突脱励起が寿命を決めていることが確かめられた。この寿命測定法を、電子密度・温度測定と組み合わせれば、準安定原子の脱励起速度定数の導出が可能になる。

謝辞

本研究の遂行にあたって、大学院生、近藤努・関戸秀章・永井伸治・佐野博昭の諸君の協力を得た。

参考文献

- 1) J.R. McNeil, G.J. Collins, K.B. Persson and D.L. Franzen, *Appl. Phys. Lett.* 27, 595 (1975).
- 2) O.J. Hirshfelder, C.F. Curtiss and R.B. Bird, "*Molecular Theory of Gases and Liquids*," (New York, Wiley, 1954).
- 3) N.P. Penkin and T.P. Redoko, *Opt. Spectrosc.* 46, 609 (1979).
- 4) T.B. Andreeva, *Author's Abstract of Candidate's Dissertation* (Leningrad State Univ.)
- 5) I. Koshinar, N.A. Kryukov and T.P. Redoko, *Opt. Spectrosc.* 50, 32 (1979).
- 6) D.W. Ernie and H.J. Oskam, *Phys Rev. A* 23, 325 (1981).
- 7) Y.S. Cho, D.W. Ernie and H.J. Oskam, *Phys. Rev. A* 30, 1760 (1984).
- 8) D.C. Gerstenberger, E.L. Latush and G.J. Collins, *Opt. Comm.* 31, 28 (1979).
- 9) W. L. Wiese and G.A. Martin, "NSRDS-NBS68: Wavelength and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions, Pt II" (U.S. Government Printing Office, Washington, 1980).