報 文 2

Kr 原子共鳴線の光学的振動子強度

鶴 淵 誠 二

東京農工大学工学部応用物理学科 小金井市中町 2-24-16 (〒184)

(1988年6月10日受理)

Optical Oscillator Strengths of the Resonance Lines of Kr

Seiji TSURUBUCHI

Department of Applied Physics, Faculty of Technology, Tokyo University of
Agriculture and Technology, Koganei-shi, Tokyo 184

(Received June 10, 1988)

The optical oscillator strengths of the resonance lines of Kr were measured by the method of the self-absorption. The results obtained are 0.139 ± 0.006 ($4p^6 1S-5s[1/2]^o$, 1164.9 Å) and 0.155 ± 0.005 ($4p^6 1S-5s[1/2]^o$, 1235.8 Å). The values are about 20% smaller than those reported before. The behavior of transmission curves at $k_0 l > 3$ is discussed in detail.

1. 緒 言

希ガス原子の共鳴線に対する振動子強度は、基本的な物理量であり、その正確な値は多くの関連分野において重要である。これまでに沢山の測定がなされてきたが、その結果には、依然としてばらつきが見られ、より一層のデータの蓄積と吟味が必要である。特に、Kr 原子の共鳴線に関しては、データのばらつきが大きい¹⁻¹³⁾。

共鳴線の光学的振動子強度を測ることは、第一励起準位のA係数や誘導放出のB係数、基底状態の光吸収のB係数、あるいは、二つの準位間の分極率モーメント等を測ることと等価である。さらに、A係数の逆数は、第一励起準位の輻射放出に対する平均寿命を与えるので、これを測ることにもなる。

2. 測 定 の 原 理

共鳴線の吸収、放出に関する基本的事項については、Mitchell と Zemansky の教科書に詳しく書かれている¹⁴⁾。励起光及び吸収光のスペクトルの線幅が、ドップラー効果のみにより決まる様な圧力条件の下では、入射

光 $E(\nu)$ と吸収光の形が同じと仮定してもよい。この時には、 $E(\nu) \propto \exp(-\omega^2)$ と書けるので、光透過率 T_D は次のように表される。

$$T_D = \frac{\int_0^\infty E(\nu) \exp\{-k(\nu)l\} d\nu}{\int_0^\infty E(\nu) d\nu} = \frac{\int_0^\infty k(\nu) \exp\{-k(\nu)l\} d\nu}{\int_0^\infty k(\nu) d\nu} \quad (1)$$

ここに、 $k(\nu)$ は振動数 ν の光に対する吸収係数を表し、次のような式で表される。

$$k(\nu) = k_0 \exp(-\omega^2)$$

また、

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (2)$$

である。 m 及び e をそれぞれ、電子の質量及び電荷、 c を光速とすると k_0 , $\Delta\nu_D$ は

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\pi e^2}{mc} \cdot N \cdot f \quad (3)$$

$$\Delta\nu_D = \frac{2\sqrt{2R \ln 2}}{c} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (4)$$

となる。ここに R は気体定数、 ν_0 はスペクトルの中心周波数、 T は気体の絶対温度、 M は原子量をそれぞれ表す。従って、 T_D は次のように書くことが出来る。

$$T_D = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \{-\omega^2 - k_0 l \exp(-\omega^2)\} d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\omega^2) d\omega} \quad (5)$$

ここに、 l は光源と分光器のスリットとの距離、 N はガスの密度を表す。 f は求めたい光学的振動子強度を表す。 T_D 及び l, N は実験で求められるので、(5)式を使うと k_0 が得られる。また、(3)、(4) 式を考慮すると光学的振動子強度 f が求められる。同様な測定法は van Eck グループの実験にも見られる^{2,15,16)}。

3. 実 験

本実験では、光透過率（以後、 T_D と区別して、一般的に T_R と書くことにする。十分に低圧領域では $T_R = T_D$ となる）、 l, N 等を精度良く測定し、光学的振動子強度 f を求めた。実験装置の概念図を図 1 に示す。励起光は、当該原子を真空チェンバー内に充満させて、これを電子で衝撃して発生させる。励起光の吸収は電子線と、真空チェンバーに接続した真空分光器のスリットとの間で起こる。

3.1 光透過率の測定

或標的ガス圧力での透過光シグナル S は、 $S = C \cdot I \cdot P$ 、 T_R で与えられる。ここに、 I は電子線の電流値、 P は標的ガスの圧力を示す。また、 C は光放出断面積や観測

図 1 装置の概念図 C：真空チェンバー、E：電子銃、F：ファラデーカップ、M：真空紫外分光器、 S_1, S_2 ：入射及び出射スリット、G：回折格子、D：光電変換面及び 2 次電子増倍素子。

系の光源に対する実効的な立体角等を含む定数である。圧力 $P \rightarrow 0$ で $T_R \rightarrow 1$ となるので、光透過率 T_R は次の式で与えられる。

$$T_R = \frac{(S/IP)}{(S/IP)_{P \rightarrow 0}} \quad (6)$$

3.2 光 源

問題とする共鳴線の発光は、希ガスの電子衝撃により生成された。電子銃は傍熱型バリウム酸化物陰極、グリッド、アノード及びファラデーカップから成り、真空チェンバー内の中心に設定された(図 1 参照)。衝突電子のエネルギーは 200 eV、電流値は、数 mA 以下である。標的ガスは、真空チェンバー（内径 40 cm、ステンレス製）内を十分に排気した後、ニードルバルブを通して定期的に導入された。電子銃近傍では、電極等の温度上昇が幾分見込まれるが、チェンバーの熱容量が大変大きいこと、ガスが定期的に流されていること等を考慮して、原子は室温に対応する速度分布を持つものとした。同様の議論は文献(16)においてもなされている。チェンバー内の標的ガスの圧力は、絶対圧力計 (Capacitance manometer, "Baratron") で較正された電離真空計で測定された。

3.3 信号検出系

透過光は瀬谷・波岡型の真空紫外分光器（回折格子の溝数：1200本/mm、ローランド円直径：498.1mm）で分光し、沃化セシウムを塗布した酸化ベリリウム光電変換面及びチャンネル・エレクトロン・マルチプライヤーからなる検出器により電気信号に変換される。マルチプライヤーからのパルス信号は、単一光子計数法により計数されてコンピューターに取り込まれる。信号強度が大変微弱なため、分光器の入射スリット幅は 0.12mm、出射スリット幅は 0.37mm に設定した。

本実験の特色の一つは、共鳴線の発光と吸収が同じ真空チェンバー内で起こることにある。光の吸収は、電子線と真空分光器のスリットとの間で起こる。この距離 l は 55.4 cm であり、差動排気による分光器のスリット近傍の圧力勾配を無視してもよい、十分に長い距離である。その反面、ガス圧力が非常に低い領域にまで測定を拡張しなければならないという困難が生じる。一方、光源の強度は電子線の電流値を変化させることにより簡単に制御可能であり、且つ非常に安定である。このことは、得られた結果に対する信頼性を大幅に増すことになる。

4. 結 果

図 2(a) に Kr 1164.9 Å 線に対する (S/IP) の圧力依存性の一例を示す。圧力が上がると、透過光強度が急激

に減少する様子がわかる。1235.8 Å 線に対しても同様な傾向が見られる。

図 2(b) は、低圧領域での S/IP の圧力依存性を示す。

(a)

(b)

図 2 (a) : $\text{Kr}(4p^6 1S-5s^1 [1/2]^\circ, 1164.9 \text{ Å})$ に対する S/IP の圧力依存性. (b) : (a) 図の低圧力部分の拡大図.

図 3 $\text{Kr}(4p^6 1S-5s^1 [1/2]^\circ, 1164.9 \text{ Å})$ に対する光透過率の圧力依存性. 実線は (5) 式による計算結果.

低圧領域では $\ln(S/IP)$ の値は圧力 P に対して、直線的に変化する様子がわかる。そこで、これらの測定点に対し最小 2 乗法を適用して直線を引き、 ν 切片を求めた。このようにして求めた T_R を図 3 に示す。

次に、 $\ln(S/IP)$ が P に対してはほぼ直線となる領域のデータ点群に対し、(5) 式で表される曲線が最もよくあうように、 f の値をパラメータとして関数の値を変化させてやる。分散が極小となるとき f の値が求める振動子強度である。図中の実線は (5) 式による計算結果である。図をよく眺めてみると、透過率がおおよそ 20% 以上の領域では、光の吸収、放出のスペクトル線の形を支配しているものは、ドップラー効果であることが実験的に納得できる。

表 1 Kr 原子に対する光学的振動子強度

	1164.9 Å	1235.8 Å	年 文献	方法
EXPERIMENTAL				
this work	0.139 ± 0.006	0.155 ± 0.005	1988	絶対自己吸収法
Matthias et al	0.197 ± 0.006	0.208 ± 0.006	1977	1) 共鳴蛍光法
de Jongh and vanEck	0.142 ± 0.015		1971	2) 相対自己吸収法
Geiger	0.173 ± 0.035	0.173 ± 0.035	1970	3) 電子線前方散乱
Griffin and Hutcherson	0.193 ± 0.009	0.187 ± 0.006	1969	4) Total absorption
Vaughan	0.184 ± 0.02	0.204 ± 0.02	1968	5) Press. broadening
Lewis	0.184 ± 0.01	0.204 ± 0.01	1967	6) Press. broadening
Chashina and Schreider	0.21 ± 0.05	0.21 ± 0.05	1967	7) Linear absorption
Wilkinson	0.135 ± 0.01	0.159 ± 0.01	1965	8) Total absorption
Turner		0.166	1965	9) Res. imprisonment
THEORETICAL				
Aymer and Coulombe	0.177	0.176	1978	10) Parametrized Potential
	0.172	0.193		
			a) length	b) velocity
Gruzdev and Loginov	0.177	0.190	1975	11) Multiple C.I.
Gruzdev	0.20	0.20	1967	12) Interm. coupling
Dow and Knox	0.136	0.138	1966	13) 非相対論的 H-F
	0.153	0.152		
			a) Wave func.	b) 半経験式

以上のような手続きの測定法が妥当であるかどうか、測定系の系統的な誤差が無いかどうか等を調べるために、我々は理論計算の信頼度が充分高いとされている He 原子の共鳴線の f 値についても測定を行なってみた。 $1^1S_0-2^1P_1$, 584.3 Å に対しては 0.273 ± 0.008 また、 $1^1S_0-3^1P_1$, 537.0 Å に対しては、 0.071 ± 0.003 という値が得られた。この結果は信頼できるとされている理論計算の結果： $f = 0.276$ ($1^1S_0-2^1P_1$, 584.3 Å), $f = 0.073$ ($1^1S_0-3^1P_1$, 537.0 Å) と測定誤差の範囲で一致する^{17,18)}。以上のステップをとおして、我々の測定法及び実験装置が十分に信頼性があるものとの確信を得た。Kr に対する光学的振動子強度の測定結果を、他の測定例と共に表 1 に示す。

以上の結果を見ると、Wilkinson (Total absorption 法) の結果⁹⁾ とよく一致しているが、従来報告されている他の実験値と比べ、約 20% も小さな値が得られた点は注目に値する。電子線エネルギー損失法による最近の測定でも、同様な値が得られている⁹⁾。このことは、Westerveld et al の指摘¹⁶⁾にある同位体効果は、Kr の場合にも顕著でないということを物語っている。

5. 誤 差 の 評 価

得られた実験結果の実験誤差について考えてみる。統計的な誤差としては、光信号パルスの計数誤差、電流値、ガス圧力等の揺らぎ誤差が考えられる。これらは、 S/IP vs. P 曲線の Y 切片の値の中に集約される。最小 2 乗法により求めた Y 切片の最大値、最小値を用いて、(5) 式より f 値を求め、公差の大きい方を誤差として採用した。各スペクトルにより値が異なるが、おおよそ 1.5~2.3% 程度におさまっている。パラトロンによる電離真空計の校正誤差は、他の誤差と比べて無視できるくらいに充分小さい。次に、系統的な誤差について考えてみる。この主なものは、コンピューターに取り込む際の A/D 変換系およびアンプ系の増幅誤差である。これらは、実測で約 1.3% が見積られる。以上を総合して、各スペクトルの誤差が評価された。尚、これら以外の測定系全体の系統誤差の大きさを評価するために、He に対する測定を行なって、きわめて妥当な値を得たことは、前節に述べた通りである。

6. 考 察

6.1 ユニバーサル曲線

得られた f 値を用いると、(3) 式から各圧力点に対応する k_0 が求められる。一方、(5) 式に於て $K=k_0l$ と置くと、 T_R-K 曲線はガスの種類や f の値によらないユニ

図 4 光透過率の K 依存性。●: Kr($4p^6 1S-5s[1/2]^o$, 1164.9 Å), ○: He($1^1S_0-2^1P_1$, 584.3 Å)。

ニバーサルな光透過率曲線となることがわかる。従って、 T_R-P 表面上の各測定点を T_R-K 表面上に投影することはたいへん興味深いことである。He (584.3 Å), Kr (1164.9 Å) の各測定点に対する結果を図 4 に示す。それぞれの測定点は、かなりきれいにユニバーサル曲線を形成することがわかる。測定点がユニバーサル曲線を成すということは、光透過率曲線そのものは、標的ガスの種類やスペクトルの種類によらない共通の形をしていることを意味する。従って、図 3 のような $T_R-\ln P$ 表現においても、各原子に対する点群は、ユニバーサル曲線の横軸に平行な移動で表され得るということになる。

図 5 は、Kr (1235.8 Å) に対する T_R-K 曲線を示す。図中の実線は T_D 、即ち (5) 式による計算結果を表している。おおよそ、 $K < 5$ の領域では、(5) 式で表される曲線 T_D と実際の測定点とはかなり良い一致を見せている。

6.2 高い圧力領域での光透過率の振舞い

得られた結果は上述のごとく、かなりの範囲にわたって (5) 式で表されることがわかったが、ガス圧の高い領域での振舞いを見てみると、実験の点群は理論曲線よりもゆっくりと減衰していることがわかる (図 6)。この現象について考察してみよう。

ガス圧が充分低いときは、光の吸収、放出のスペクトル線の形はドブラー型であるが、圧力が高くなってく

図 5 Kr($4p^6 1S-5s[1/2]^o$, 1235.8 Å) に対する光透過率の K 依存性。実線は (5) 式による計算結果。

図6 光透過率の K 依存性と (5) 式による計算結果 (---) との比較。●: Kr($4p^6 1S-5s [1/2]^0$, 1164.9 Å), ○: He($1^1S_0-2^1P_1$, 584.3 Å). 実線は実験結果に対する最適曲線 ($T_D + aG$) を表す。

ると、スペクトル線の吸収には、いわゆる Lorentz 型プロファイルのすそが効いてくることは良く知られたところである。今の実験条件の下では、圧力が充分低いので、粒子同士の衝突は考えなくてよからう。そこで自然減衰 (natural damping) およびドップラー効果によるスペクトルの広がり (Doppler broadening) の両方が効いてくる場合の吸収係数を用いて光透過率を計算して見る必要がある。この時の吸収係数 (Voigt プロファイル) は次の式で与えられる⁽¹⁴⁾。

$$k(\nu) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (\omega - y)^2} \quad (7)$$

$$a = \frac{\Delta \nu_N}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2}$$

ここに、 $\Delta \nu_N$ および $\Delta \nu_D$ は、それぞれスペクトル線の自然幅およびドップラー幅を表す。(7) 式は次のように書き直すことができる (Reiche の式)⁽¹⁴⁾。

$$k(\nu) = \frac{k_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left(-ax - \frac{1}{4}x^2\right) \cos \omega x dx \quad (8)$$

Pierluissi 達の数値計算用のアルゴリズムを用いた計算も行ってみたが、 $k(\nu)$ に対する計算結果は、(8) 式の結果とよく一致した⁽²⁰⁾。

透過率の計算は、光の吸収と放出のスペクトル線の形が同じであると仮定して (1) 式に代入して数値計算を行なう。図7にその結果を示す。 K の小さい領域では、曲線の値には殆ど差がないが、 K の大きい領域では、 a の値により微妙に曲線がずれてくる様子がわかる。 $a=0$ の曲線は T_D に一致する。また、 $a>0$ の場合は、高圧領域での透過率を少し持ち上げるようにはたらくことがわかる。図中の実線は、後で詳しく述べるが、実験値に対する最適計算曲線を表す。この曲線と、(1), (7) 式で表される曲線との交点をみてみよう。励起光の強度が弱く、且つ、充分低圧では a の値は、Kr 原子に対しては、高

図7 Kr($4p^6 1S-5s [1/2]^0$, 1164.9 Å) に対する光透過率と (1), (7) 式による計算結果との比較。—— 実験結果に対する最適曲線, --- $a=0$, - · - · - $a=0.05$, $a=0.1$ 。

々0.01程度である ($T=300^\circ\text{K}$ で、1235.8 Å に対して $a=0.0090$, 1164.9 Å に対し $a=0.0086$ である)。ところが、実験の結果は a の値は K の関数になっているように見える。 a が K と共に大きくなっている。このことは $\Delta \nu_N$ の値が K と共に大きくなっているということになる。つまり、励起状態の平均寿命が短くなっているということを意味する。実験データを最もよく再現する a の値と K の関係をグラフにしたものを図8に示す。

以上は、いわゆる輻射の閉じこめ (radiation trapping) の効果を考えていない議論であるが、光の拡散 (diffusion) という形で、その効果を評価してみよう。

6.3 ユニバーサル曲線についての一つの考察

実験の点群が T_R-K 表面上で一つの曲線をなすことが解ったが、その曲線について、光の拡散現象という立場から次のような考察をしてみる。

6.3.1 光の拡散

光の進行方向を x とする。 $x=0$ から $x=l$ までの厚さ l の無限に広い板状のガスに、方向が揃った共鳴線の光束が直角に入射する場合、 $x=l$ での単位断面積から放出される散乱された輻射光の強度 I_+ は、 I_0 を $x=0$

図8 本実験による a の K 依存性: Kr($4p^6 1S-5s [1/2]^0$, 1164.9 Å)。

での光強度を表すすると $\pi I_+ = I_0 G$ で与えられる²¹⁾.

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{3 - (3 + 2\bar{k}l)e^{-\bar{k}l}}{1 + \bar{k}l} \right) \quad (8)$$

ここに、 $\bar{k}l$ は実効的な吸収係数を表す。今の場合、最終的な光透過率は、 $T_R = T_D + \alpha G$ で表されると考える。散乱効果の大きさを決める α の値は、元來定数であるが、吸収ガスセルが無限に大きくない、容器の壁にあたった光子は殆ど吸収されてしまう等々、上の式を導く仮定が 100% は満たされていないので、パラメータ化して、実験の測定点の集積からなるユニバーサル曲線を再現するように決めてやる。

6.3.2 実効的な吸収係数 $\bar{k}l$ の見積

今の場合、 G は $\bar{k}l$ のみに依存すると考えてもよいので、実効的な $\bar{k}l$ を見積ってみる。実効的な吸収係数 $\bar{k}l$ は K の関数となるので、結果的には G が K の関数となる。Samson によって提案された方法では、次の式を用いて実効的な $\bar{k}l$ を求める²²⁾.

$$e^{-\bar{k}l} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\omega^2 - k_0 l \exp(-\omega^2)\} d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\omega^2) d\omega} \quad (9)$$

(9)式を数値計算することにより得られた $G(K)$ を図 9 に示す。また最終的な光透過率曲線 $T_R = T_D + \alpha G$ は、 T_R と測定点群との重みつき分散が極小となるように α を決めることにより求められる。図 6 中の実線で解析の結果を示す。かなり良く測定結果を再現できているように思える

6.3.3 f 値の決め方についての一つの考察

以上の議論からも、実験の点群は $T_R - K$ 表面上で、一本の曲線の上にあることは明かである。そこで、逆に実験的に決定したユニバーサル曲線をもとにして、低圧力領域だけでなく、高圧力領域にまでわたる全実験データ点を使って、 f 値を決めることも可能であろう。つまり、この $T_R - K$ 実験曲線を f 値をパラメータとして

図 9 (9)式から求めた $\bar{k}l$ を用いて計算した G の K 依存性。

$T_R - P$ 表面上で動かし、測定点との重みつき分散が極小になるように f 値を決めてやる。或は、 $T_R - K$ 表面上で、特定のスペクトル線に対する測定点の集まりと実験曲線との重みつき分散が極小になるように測定点に対する K の値を動かしてもよい (f の値を動かすことになる)。この二つの操作は等価である。このようにして f 値を決める利点は、 $\ln(S/IP)$ vs. P のほぼ直線部分に対応する測定点だけでなく、広範な圧力範囲にわたる全測定点を使うことが出来るということである。このことは、得られたデータに対する信頼性をより一層深めることになる。今後の検討課題の一つであろう。

謝 辞

本論文を「分光研究」に投稿するよう薦めて下さった山本 学教授 (東京農工大学) 及び有益な御助言を下さった村山精一博士 (日立中央研究所) に感謝致します。

引用文献

- 1) E. Mathias, R. A. Rosenberg, E. D. Poliakov, M. G. White, S. T. Lee, and D. A. Shirley: Chem. Phys. Lett. **52**, 239 (1977).
- 2) J. P. de Jongh and J. van Eck: Physica **51**, 104 (1971).
- 3) J. Geiger: Phys. Lett. **33A**, 351 (1970).
- 4) P. M. Griffin and J. W. Hutcherson: J. Opt. Soc. America: **59**, 1607 (1969).
- 5) J. M. Vaughan: Phys. Rev. **166**, 13 (1968).
- 6) E. L. Lewis: Proc. Phys. Soc. **92**, 817 (1967).
- 7) C. I. Cashchina and E. Ya. Schreider: Opt. Spectroscop. **22**, 284 (1967).
- 8) P. G. Wilkinson: J. Q. S. R. T. **5**, 503 (1965).
- 9) R. Turner: Phys. Rev. **140**, 426 (1965).
- 10) M. Aymar and M. Coulombe: Atomic and Nucl. Data Tables **21**, 537 (1978).
- 11) P. F. Gruzdev and A. V. Loginov: Opt. Spectrosc. **38**, 611 (1975).
- 12) P. F. Gruzdev: Opt. Spectroscop. **22**, 170 (1967).
- 13) J. D. Dow and R. S. Knox: Phys. Rev. **152**, 50 (1966).
- 14) A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge Univ. Press, 1971).
- 15) W. B. Westerveld and J. van Eck: J. Q. S. R. T. **17**, 131 (1977).
- 16) W. B. Westerveld, Th. F. A. Mulder and J. van Eck: J. Q. S. R. T. **21**, 533 (1979).
- 17) A. W. Weiss: J. Res. Nat. Bur. Stand. **71A**, 817 (1967).
- 18) B. Schiff, C. L. Pekeris and Y. Accad: Phys. Rev. A **4**, 885 (1971).
- 19) K. Wakiya: Private communication.
- 20) J. H. Pierluissi, P. C. Vanderwood and R. B. Gomez: J. Q. S. R. T. **18**, 555 (1977).
- 21) M. W. Zemansky: Phys. Rev. **36**, 919 (1930).
- 22) E. W. Samson: Phys. Rev. **40**, 940 (1932).