レーザー解説

オプトガルバノ効果とその応用

宮崎 健 創*

(1983年3月30日 受理)

Optogalvanic Effect and Its Applications

Kenzo MIYAZAKI*

(Received March 30, 1983)

1. はじめに

電離気体（プラズマ）中の原子・分子の光学遷移と共鳴する電磁波をプラズマに照射すると、プラズマの電氣的性質（放電電圧、電流、インピーダンス）が変化する現象をオプトガルバノ（optogalvanic: OG）効果とよんでいる¹⁻³⁾。この効果は50年以上も前から知られており⁴⁾、直流放電の電圧・電流特性、放電内の準安定原子のふるまいなどの研究に利用されている^{5,6)}。また、レーザーの出現以後、この効果を応用したガスレーザーの安定化の研究などが比較的早くから行われてきた⁷⁾。OG効果が原子・分子の分光研究に広く応用されるようになったのは、1976年、Greenら¹⁾が市販のホローカソード放電にcw色素レーザーを照射し放電電圧の変化を検出することによって、Li, Na, Ca, Neなど種々の原子スペクトルが観測できることを示してからである。

OG分光（optogalvanic spectroscopy）は、原子・分子スペクトルの検出技術にその特徴があり、分光そのものが直ちに原子・分子に関する新しい物理情報を提供するものではない。ス

ペクトル検出方法が大変間接的であること、OG効果そのものの正確な理論的記述が容易でないことにより、OG分光の手法を定量的な分光計測に応用するには限界があると思われる。にもかかわらず、OG分光法がさまざまな原子・分子の分光研究に積極的に取り入れられてきたのは、この方法が伝統的な分光法や従来のレーザー分光法に無い多くのすぐれた面を持っているためである。

Table I Recent experimental studies using optogalvanic effect.

Application	References
Sensitive detection of (a) atomic, (b) molecular and (c) ionic transitions	(a) 1), 8)-14) (b) 15)-21), 39) (c) 8), 10), 38)
Two-photon and multiphoton spectroscopy	22)-25), 40), 41)
Two-step excitation spectroscopy	26)-30)
Spectrometry	15), 31)-34)
Doppler-free spectroscopy	35)-41)
State-selective spectroscopy	42)-44)
Level-crossing spectroscopy	45), 46)
Spectral-line profile study	47), 48)
Plasma diagnostics	49)-51)
Diagnostics of tunable-laser spectrum	2), 52)
Frequency locking of tunable lasers	53), 54)
Stabilization of gas lasers	55)-57)

* 電子技術総合研究所電波電子部レーザー研究室（〒305 茨城県新治郡桜村梅園1-1-4）

* Laser Research Section, Radio- and Opto-Electronics Division, Electrotechnical Laboratory, (1-1-4, Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

Table I はOG効果を利用した主な実験のリストである。以下では分光への応用を中心として、その実験の原理と特徴、ならびに主な研究のいくつかを紹介する。

2. 実験原理

OG効果を検出する装置は、基本的には光源と定常プラズマの二つから構成される。波長可変cwレーザーと、直流放電プラズマを用いた代表的な実験装置をFig. 1に示す。レーザーの発振周波数 ω が、プラズマ中の原子・分子あるいはイオンの一つの光学遷移に共鳴しており、またレーザー光は、図に示したように回転チョッパー等により変調されている。

プラズマ内では、衝突・輻射などの原子過程を通して平衡状態が保たれ、それに伴い、プラズマ中の原子・分子・イオンの各量子準位は一定の占有密度を持っている。レーザーがプラズマに照射されると共鳴吸収によって上下準位の占有密度が変化する。プラズマ内のこの二準位の密度変化は、粒子間の種々の相互作用によって他準位の占有密度変化を生じると同時に、電子衝突によるイオン化、再結合過程などにより、プラズマ内の荷電粒子（電子・イオン）数密度の変化を誘起する。放電電流の担い手は主としてプラズマ中の自由電子であるが、その数密度が変化することによりプラズマのインピーダンスが変化する。Fig. 1中のコンデンサーCは、このインピーダンス変化を放電電圧の変化として検出するもので、オシロスコープを用いて直接その変化を観測することができる。（ただし、観測される信号の波形がインピーダンスの時間変化をそのまま反映するとはかぎらない。）

Fig. 1に示したように、ロックイン増幅器を

Fig. 1 A typical experimental arrangement for detecting the optogalvanic effect.

用いればこのOG信号の振幅を高いS/Nで観測することができる。発振周波数 ω が連続掃引されるならば、プラズマ内の原子・分子の遷移に ω が一致した時にのみOG信号が現れるはずである。ロックイン増幅器の出力をx-tレコーダーなどで記録するとプラズマ構成粒子のスペクトルを得ることができる。このとき観測される個々のスペクトルが、すべて同じ極性を持つとはかぎらない。原子・分子準位の占有密度変化により、プラズマのインピーダンスが増加するか、減少するかは、個々の共鳴遷移に対して異なる可能性があるためである。信号の極性を問題としなければ、観測されるOGスペクトルが、プラズマ内の原子・分子の吸収スペクトルに一致することは信号の由来から明らかであろう。したがって、OG分光法はプラズマのインピーダンス変化を利用してサンプルの吸収スペクトルを観測する方法であるといえる。

OG分光には、その実験原理から定常プラズマが不可欠である。プラズマ生成に、内部電極を持つ陽光柱(positive column)放電、ホローカソード放電がよく用いられる。しかし、任意の原子・分子をこのような直流放電によってプラズマ化できるわけではない。例えば、炭素や酸素を含むサンプルでは、内部電極を持つ簡単な直流放電によって安定なプラズマを生成することが難しく、別の方法を採用する必要がある。Fig. 2に燃焼炎およびRF放電を用いたOG分光の装置を示す。

波長可変の色素レーザーや色中心レーザーがOG分光のためによく用いられている。現在、波長 $\lambda \sim 100\text{nm}$ から数mmの広い領域において連続波長可変なコヒーレント光を得ることができ⁵⁸⁾、それらをOG分光の光源とすることは原理的に可能である。光源はcw動作でもパルス動作でもよいが、後者の場合、信号処理のため、Fig. 2(a)のようにボックスカー積分器を利用することが多い。

3. OG分光の特徴

OG分光法では、プラズマがサンプルである

Fig. 2 Experimental arrangement for observing the optogalvanic effect in (a) flames¹⁵⁾ and (b) RF-discharge plasmas¹⁹⁾.

と同時に検出器として働く。そのため、伝統的な分光法やレーザーを光源とする他の分光法と比べて、次のような多くの利点が生じる。

まず第1に、従来の分光測定で必要とされる分光器、および光検出器が不要なこと、さらに信号検出方法が簡単なことにより、スペクトルを観測する装置が少なくすむと同時に分光実験そのものが大変容易になる。第2に、レーザーの出力変動さえ小さければ、原理的に、プラズマを含む回路の散雑雑音(shot noise)のレベル、場合によってはそれ以下のレベルにまで信号に重畳する雑音をおさえることができ、高感度分光が可能になる^{35,59)}。第3に、光検出器の製作・入手が容易ではない(高価な?)周波数領域においても、適当な光源さえあれば可視域などと同様、高感度分光が容易に行える。第4

に、OG分光の実験がプラズマからの輻射に全く影響を受けないことは原理的に明らかであろう。第5に、光源のスペクトル幅がサンプルの隣接するスペクトル間隔より狭ければ、観測される信号のS/Nに大きな変化はない。波長可変レーザーを光源として吸収分光を行う場合、信号のS/Nが光源のスペクトル幅に強く依存することに比べれば、OG分光が大変便利な吸収スペクトルの観測方法であることがわかる。第6に、得られるOGスペクトルは原理的にバックグラウンドを伴わない。ただ、検出感度を上げた場合、OG分光においても入射レーザー強度に依存するバックグラウンド信号が観測される場合がある。原因は詳しく調べられていないがレーザー照射によりプラズマ中の電子の衝突周波数が変化することなどによるインピーダンス変化が原因であろう。

以上のような実験技術上の利点に加え、サンプルとしてプラズマを用いることによる本質的な特徴がある。プラズマ内では、その高い電子温度により、原子・分子の高い励起状態やイオンを簡単につくることができる。さらに、プラズマ中でラジカルなどの不安定分子を生成することも容易である。それゆえ、対象とする原子・分子によって、放電あるいはプラズマの生成法を工夫することにより、多種多様な原子・分子スペクトルを観測できる。

4. 高感度分光

Greenら¹⁾によってLi, Na, Ca, Ba, U, Ne, Heについて最初のOGスペクトルが観測されて以来、OG分光法は比較的实验の容易な高感度分光法としてほぼ定着したようである。

原子については、高いリドベルグ準位の検出¹¹⁾⁻¹³⁾や、近年実用化の段階に入ってきた色中心レーザーを用いて近赤外域における高感度分光^{13),14)}などが行われている。また、比較的高出力のパルスレーザーを光源とした多光子吸収によるOGスペクトルの観測²²⁻²⁵⁾、また2台の波長可変レーザーを光源とした二段階励起によるOGスペクトルの観測²⁶⁻³⁰⁾も報告されている。

分子に関する最初のOG分光は、Fig. 2(a)の装置を用いて Schenckら¹⁵⁾によって行なわれた。彼らは金属酸化物ScO, YO, LaOについて360-630nmの波長域で多くのバンドスペクトルを観測し、新しいバンドの同定も行っている。OG分光による分子の研究はWebsterとRettnerの最近の解説²¹⁾にまとめられているので詳細は省くが、HCO, NH₂, CN, He₂といったラジカル、不安定分子の吸収スペクトルがOG分光によって比較的容易に観測できることは注目に値する。Fig. 3はHCOのOGスペクトルの例である。これはCH₃CHO(acetaldehyde)のRFプラズマ化で得られたものであるが、従来の閃光分光法(flash photolysis)に比べて必要としたサンプルの密度は10⁻⁵以下ということである。サンプルを低圧でプラズマ化することにより、スペクトルの圧力広がりなどによる影響を軽減でき、高分解スペクトルを得ることも可能となる。

Fig. 2(a)は、もともとOG効果を利用した分

Fig. 3 Low-resolution optogalvanic spectra of the HCO $\tilde{A}-\tilde{X}$ system recorded (a) over the 580-620nm region; (b) over the $(0, 9^0, 0) - (0, 0, 0)$ band²⁰⁾.

Table II Comparison of detection limits (ng/mL). LEI, laser enhanced ionization (optogalvanic) spectrometry; FAA, flame atomic absorption; FAE, flame atomic emission; FAF, flame atomic fluorescence (conventional light sources); FAF*, laser-induced flame atomic fluorescence³¹⁾.

element	LEI	FAA	FAE	FAF	FAF*
Ag	1	1	2	0.1	4
Ba	0.2	20	1	...	8
Bi	2	50	20000	5	3
Ca	0.1	1	0.1	20	0.08
Cr	2	2	2	5	1
Cu	100	1	0.1	0.5	1
Fe	2	4	5	8	30
Ga	0.07	50	10	10	0.9
In	0.006	30	0.4	100	0.2
K	1	3	0.05	...	...
Li	0.001	1	0.02	...	0.5
Mg	0.1	0.1	5	0.1	0.2
Mn	0.3	0.8	1	1	0.4
Na	0.05	0.8	0.1	...	0.1
Ni	8	5	20	3	2
Pb	0.6	10	100	10	13
Sn	2	20	100	50	...
Tl	0.09	20	20	8	4

光分析装置として開発されたもののようである。従来、放出・吸収分光、レーザー誘起蛍光法などが分光分析のために広く用いられてきたが、OG分光法によってその感度は著しく改善される可能性がある。Table IIは、分析方法による検出限界の比較を行ったものである。Ba, Ga, In, Li, Pb, Sn, Tlについては、他のいかなる方法よりも検出感度は高い。ただ、この比較は濃度の既知であるサンプルを用いて行われているが、同じ方法でサンプル中の未知の微量元素濃度を絶対測定できるかどうかは疑問である。OG分光法によるそのような濃度測定も試みられてはいる³⁴⁾が、まだ信頼しうる方法は無い。

一方、波長の良く知られた原子・分子のOGスペクトルを利用して、波長可変レーザーの発振波長を決めることができる。また、レーザー発振スペクトル幅が、プラズマ内の原子・分子固有のスペクトル幅より広い場合には、OGス

ペクトルの幅を測定することによってレーザーのスペクトル幅を見積ることができ⁵²⁾、波長可変レーザーの簡単で廉価な診断法としてOG分光法を利用することもできる。

5. 高分解能分光

OG分光における分解能は、光源のスペクトル幅、およびプラズマ中の原子・分子固有のスペクトル幅によって制限される。しかし、色素レーザーなどでも単一モード発振により、そのスペクトル幅を100MHz以下に出来るため、最終的な分解能は、サンプル固有のスペクトル幅で決定される。通常OG分光で用いられる低圧低電子密度のプラズマでは、ほとんどの場合ドップラー幅が分解能の限界となる。(非常に高いリドベルグ準位などの場合、プラズマのマイクロな場によるシュタルク幅が問題となることがある。)

レーザー光の飽和吸収を利用して、ドップラー拡がりのない(Doppler-free)スペクトルを観測する高分解能分光法^{58),60)}はよく知られているが、その原理をそのままOG分光にも応用できることがLawler³⁵⁾らによって示された。彼らの用いた装置をFig. 4(a)に示す。レーザーのスペクトル幅は当然ながら、サンプルのドップラー幅より狭くされている。レーザー光は、ほぼ強度の等しい2本のビームに分けられ、チョッパーによってそれぞれ f_1, f_2 の周波数で変調された後、ほぼ逆方向から放電プラズマ中に入射する。変調周波数 $f_1 \pm f_2$ のOG信号成分が、左右からの両レーザー光を同時に吸収する原子集団によって生じることは明らかであろう。ところがレーザー光の光軸方向に運動している原子の感じるレーザーの周波数は、左右両レーザーに対し逆符号でシフトするため、そのような原子集団は決して両レーザー光を同時に吸収することはない。それゆえ、静止しているか又は光軸に対し垂直に運動している原子集団のみが両レーザー光を同時に吸収し、 $f_1 \pm f_2$ におけるOG信号はドップラー幅のない高分解能スペクトルを与える。Fig. 4(b)は、この装置によって

Fig. 4 (a) Experimental arrangement for Doppler-free optogalvanic spectroscopy, and (b) the optogalvanic spectrum for the $^3\text{He } 2^3\text{P} - 3^3\text{D}$ transition at 587.5 nm³⁵⁾.

観測された $^3\text{He } 2^3\text{P} - 3^3\text{D}$ の超微細構造スペクトルである*。

同じ装置を用いて二光子吸収による高分解能OG分光の実験が^{40),41)}、また、色中心レーザー³⁶⁾、RF放電^{37),39)}、ヒートパイプ放電³⁸⁾などを利用した実験が報告されている。従来の高分解能分光が主として基底状態の原子・分子をサンプルとしていたのに対し、OG効果を利用することによって種々の励起原子・分子さらにイオンをその対象とできるようになった。

6. OG分光の理論

OG効果そのものの理論的研究⁶²⁾⁻⁶⁴⁾は、いくつか行われているものの、現象の複雑さ、多様さのため一般性のある記述に成功した例はない。

* crossover共鳴は真のスペクトルではなく、文献60, 61)中の説明などを参照されたい。

しかし、4, 5に述べたようなOG分光の実験においては、プラズマ内の原子過程、および観測されるOG信号の詳細な発生メカニズムが問題とされることはなく、ほとんどの場合、個々のOG信号がプラズマ構成粒子の一つの光学遷移に相当し、かつ高感度でそれを検出できるという経験的事実のみが応用されてきた。

レーザーの吸収によってOG信号は必ず観測できるのであろうか。また、サンプルによる吸収量が大きければ、観測される信号は必ず大きいのであろうか。もしOG信号の大きさが、レーザーを吸収するサンプルの数密度に比例しないとすれば、Table IIの検出限界等の議論はどれだけ意味があるのだろうか。

OG効果そのものを一般的な理論によって記述することは難しいとしても、OG分光実験におけるこのような疑問点は、比較的簡単なモデルを用いた解析⁴²⁾によって理解できるかもしれない。

そこで2台の波長可変レーザーと直流放電プラズマを用いたFig. 5のような実験を考える。レーザーI, IIはそれぞれ周波数 f_1, f_2 で変調されており、OG信号の $f_1 + f_2$ 又は $f_1 - f_2$ 成分を検出する。これはOG効果を用いた二重共鳴(optogalvanic double resonance: OGDR)分光の実験として提案されたもの⁶⁵⁾であるが、レーザーI (又はII)のみを用いて f_1 (又は f_2)で信号を検出すればFig. 1の実験と、またレーザーIとIIの発振周波数が同じであればFig. 4(a)の実験とそれぞれ原理的に同じとなる。

Fig. 5 Experimental arrangement for optogalvanic double resonance spectroscopy⁴²⁾.

レーザーIとIIはプラズマ中の遷移 $|k\rangle \rightarrow |l\rangle, |m\rangle \rightarrow |n\rangle$ にそれぞれ共鳴しており、レーザーの強度 I_1, I_2 は強い飽和吸収を伴わない程度に十分弱いとする。プラズマ中の原子または分子の任意の準位 $|i\rangle$ の占有密度 N_i^0 は2本のレーザー照射により、 n_i だけ変化し、新しい定常状態における値 N_i となるであろう。すなわち

$$\vec{N} = \vec{N}^0 + \vec{n}, \quad |n_i| \ll N_i^0. \quad (1)$$

ここでベクトル $\vec{N}, \vec{N}^0, \vec{n}$ の成分は N_i, N_i^0, n_i である。 $\vec{n}$ (および $\vec{N}$)は当然ながらレーザーI, IIによる励起速度 $P_1 = I_1 \sigma_{kl}, P_2 = I_2 \sigma_{mn}$ に依存する。ここで σ は、それぞれの遷移に対する吸収断面積である。 I_1, I_2 が $0 \leq I_1 \leq 2I_{10}, 0 \leq I_2 \leq 2I_{20}$ の範囲で変調され、それによって P_1, P_2 は

$$0 \leq P_1 \leq 2P_{10}, \quad 0 \leq P_2 \leq 2P_{20},$$

の間で変化するとする。プラズマ中のすべての緩和過程が I_1, I_2 の変調速度に比べ充分速いとする、 $\vec{n} = \vec{n}(P_1, P_2)$ は P_1, P_2 の時間変化に追従するであろう。このとき $\vec{n}$ の f_1, f_2 および $f_0 = f_1 \pm f_2$ 成分は $\vec{n}$ を $P_1 = P_{10}, P_2 = P_{20}$ のまわりに展開することによって見出すことができる。すなわち、

$$\begin{aligned} \vec{n} = & \vec{n}_0 + \left\{ (P_1 - P_{10}) \left(\frac{\partial \vec{n}}{\partial P_1} \right)_0 + (P_2 - P_{20}) \right. \\ & \times \left. \left(\frac{\partial \vec{n}}{\partial P_2} \right)_0 \right\} + \frac{1}{2!} \left\{ (P_1 - P_{10})^2 \left(\frac{\partial^2 \vec{n}}{\partial P_1^2} \right)_0 \right. \\ & + 2(P_1 - P_{10})(P_2 - P_{20}) \left(\frac{\partial^2 \vec{n}}{\partial P_1 \partial P_2} \right)_0 \\ & \left. + (P_2 - P_{20})^2 \left(\frac{\partial^2 \vec{n}}{\partial P_2^2} \right)_0 \right\} + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

ここで添字0はそれらが $P_1 = P_{10}, P_2 = P_{20}$ における値であることを示す。(2)式の中で $(P_1 - P_{10}), (P_2 - P_{20})$ およびそれらの積のみが時間に依存する。すなわち高次項からの小さな寄与を無視すれば、 $\vec{n}$ の $f_1, f_2, f_0 = f_1 \pm f_2$ 成分が、右辺第2, 第3および第5項によって与えられることがわかる。ちなみに第4, 6項はそれぞれ $2f_1,$

$2f_2$ 成分を与えるであろう。実験上興味があるのは、 $\vec{n}$ のそれぞれの周波数成分の振幅 $\vec{n}^I$, $\vec{n}^{II}$, $\vec{n}^D$ のみであり、(2)式よりそれぞれ

$$\vec{n}^I = P_{10}(\partial \vec{n} / \partial P_1)_0 \quad (3a)$$

$$\vec{n}^{II} = P_{20}(\partial \vec{n} / \partial P_2)_0 \quad (3b)$$

$$\vec{n}^D = \frac{1}{2} P_{10} P_{20} (\partial^2 \vec{n} / \partial P_1 \partial P_2)_0 \quad (3c)$$

となる。

一方、レーザー照射時におけるプラズマ中の電子密度 N_e は(1)式と同様

$$N_e = N_e^0 + n_e, \quad |n_e| \ll N_e^0 \quad (4)$$

と書ける。ここで N_e^0 はレーザー照射のないときの電子密度、 n_e はレーザー照射に伴うわずかな変化である。 N_e の値は、速度方程式 (rate equation)

$$dN_e/dt = (\vec{Q} \cdot \vec{N}) N_e - \beta N_e N_{ion} - \Gamma N_e = 0 \quad (5)$$

によって計算される。(5)式右辺第1項は、プラズマ内粒子の電子衝突によるイオン化速度、第2項は電子・イオン対による再結合速度、第3項は、電子の拡散速度を表し、 $\vec{Q}$ の成分 Q_i , β , Γ はそれぞれの過程に対する速度係数である。イオン密度 N_{ion} はプラズマの電気的中性条件より $N_{ion} \approx N_e$ によって与えられる。(4), (5)式より $n_e = \beta^{-1} \vec{Q} \cdot \vec{n}$ が得られるが、誘起される放電電圧の変化、すなわち OG 信号 S は n_e に比例すると考えてよいから

$$S = \alpha n_e = \eta \vec{Q} \cdot \vec{n} \quad (6)$$

と書ける。ここで α は比例係数、また $\eta = \alpha/\beta$ である。 α は、 I_{10} , I_{20} が充分小さければ、ほぼ定数である。(5)式で考慮した過程以外の電子の生成・消滅過程が重要となる場合もちろんあるが、OG 信号 S が Q_i と n_i の線型結合によって記述できる(6)式の形は、多くの場合大きな変更を受けない。

変調周波数 $f_1, f_2, f_D = f_1 \pm f_2$ における S の振幅 S_I, S_{II}, S_D は、(3), (6)式より

$$S_I = \eta P_{10} \vec{Q} \cdot (\partial \vec{n} / \partial P_1)_0 \quad (7a)$$

$$S_{II} = \eta P_{20} \vec{Q} \cdot (\partial \vec{n} / \partial P_2)_0 \quad (7b)$$

$$S_D = \frac{1}{2} \eta P_{10} P_{20} \vec{Q} \cdot (\partial^2 \vec{n} / \partial P_1 \partial P_2)_0 \quad (7c)$$

Fig. 6 The four-level system for the analysis of optogalvanic experiment. Radiative and collisional interaction processes among the four levels are indicated by the dashed and solid arrows, respectively. A_{jk} , radiative transition probability; $C_{ik}N_i$, collisional transfer rate from level $|i\rangle$ to level $|k\rangle$.

となる。

具体的な S_I, S_{II}, S_D の表式を得るため、Fig. 6に示した4準位系を考える。エネルギー的に近接している上下2準位を $|2\rangle, |4\rangle$ および $|1\rangle, |3\rangle$ とし、簡単のため各準位の縮退はないものとする。4準位間の支配的な相互作用として、図中に示した衝突・輻射過程を考慮すると、レーザー照射時における各準位に対する速度方程式は、

$$dN_1/dt = R_1 - W_1 - K_1 N_1 + A_{21} N_2 + C_{31} N_3 + A_{41} N_4 = 0$$

$$dN_2/dt = R_2 - W_2 - K_2 N_2 + C_{42} N_4 = 0$$

$$dN_3/dt = R_3 - W_3 - K_3 N_3 + C_{13} N_1 + A_{23} N_2 + A_{43} N_4 = 0$$

$$dN_4/dt = R_4 - W_4 - K_4 N_4 + C_{24} N_2 = 0 \quad (8)$$

となる。ここで W_i はレーザーによる励起速度、 $K_i N_i$, R_i はそれぞれ、準位 $|i\rangle$ の全損失速度、および Fig. 6 に示した過程を除いた他のすべての原子過程による励起速度である。

まず、レーザー I ののみを用いた Fig. 1 に相当する OG 分光の実験を考える。レーザーが遷移 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ に共鳴していると、(8)式において $W_1 = -W_2 = P_1(N_1 - N_2)$, $W_3 = W_4 = 0$, $P_1 = \sigma_{12} I_1$

である。(1)と(8)式より得られる $\vec{n}=(n_1, n_2, n_3, n_4)$ と(7a)式より S_i は近似的に

$$S_i \approx \eta P_{10} (N_1^0 - N_2^0) G(12:34) \quad (9)$$

となる。ここで、

$$G(ij:kl) = Q_j \tau_j - (1 - \Phi_{ji} \tau_j) Q_i \tau_i + (C_{ji} \tau_j) Q_l \tau_l + (\Phi_{jk} \tau_j - C_{ik} \tau_i) Q_k \tau_k \quad (10)$$

であり、 $\tau_i = 1/K_i$ はプラズマ中での単位 $|i\rangle$ の実効的な寿命である。また、 $\gamma_{ji} = A_{ji} + C_{ji} \times (A_{ii} \tau_i)$ とおくと、 $\Phi_{ji} = \gamma_{ji} + \gamma_{jk} (C_{ki} \tau_k)$ で与えられ、これは上準位 $|j\rangle$ から下準位 $|i\rangle$ への実効的な遷移確率を表わす。

(9)式より、OG信号が吸収遷移 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ に起因することは明らかであろう。大部分のプラズマでは $N_1^0 \gg N_2^0$ であり、また η の符号は放電・信号検出回路によって決まる。(Fig. 1の場合だと $\eta < 0$ である。)それゆえOG信号 S_i の極性は、関数 $G(ij:kl)$ にのみ、すなわちプラズマ条件にのみ依存する。プラズマ条件によっては $G(ij:kl) \approx 0$ もあり、レーザーの吸収 $P_{10}(N_1^0 - N_2^0)$ の大きいことが予想できる場合でもOG信号が大きいとは限らない。さらに $G(ij:kl)$ の符号とその大きさは、レーザーの共鳴する個々の遷移に対して異なるであろう。

Fig. 7 Oscilloscope traces of the optogalvanic signal for the Ne $1s-2p_4$ transition. The discharge current, 12mA; the laser power, 4 mW; the time scale, 0.5msec/div⁽⁴²⁾.

Fig. 7は、Neのホローカソード放電を用い、ほぼFig. 1と同じ系で観測したOG信号の波形である。レーザー I は、 $1s_5 \rightarrow 2p_4$ 遷移 ($1s_5$ は準安定準位)に共鳴しており、レーザー強度と放電電流は一定に保たれている。低圧時に正極性を示したOG信号が、圧力の上昇と共にほぼ零となり、さらにその極性が逆転して負となる様子がわかる。もちろんこのとき、(9)式における $N_1^0 - N_2^0$ も変化しているであろうが、極性の逆転は $G(ij:kl)$ の符号の変化による。一方、Fig. 8は遷移によってスペクトル線が両極性を示す例である。

OG分光を行う場合、レーザー光の吸収量とOG信号の振幅の間に、また異った遷移に対す

Fig. 8 Optogalvanic spectrum in a He-Ne discharge. The dye laser power transmitted through the tube is indicated by the superimposed curve at left⁽⁴⁷⁾.

るOG信号間に普遍的な関係がないことは注意すべきである。さらに $N_1^0 - N_2^0$ だけでなく、 $G(ij; kl)$ すなわちプラズマ内の原子過程がOGスペクトルの検出限界を大きく左右することも明らかである。

7. 準位選択分光⁴²⁻⁴⁴⁾

Fig. 5の実験によって検出されるOG信号の $f_0 = f_1 \pm f_2$ 成分、すなわち(7c)式によって与えられる S_D は、レーザー I および IIを同時に吸収する粒子集団によって生じるいわゆる二重共鳴(OGDR)信号と考えることができる。一方の発振周波数を一つの遷移に固定し、他のレーザーを波長掃引すれば、二重共鳴スペクトルを観測できる。

よく知られた二重共鳴の実験^{56,66)}では、複雑な分子スペクトルを選択的に単純化することにより、個々のスペクトル線の帰属を明らかにできる。Fig. 5の実験によって観測されるOGDRスペクトルも同じような準位選択性を示すであろうか。

一口に二重共鳴と言っても、2本のレーザーが共鳴する状態は多くの場合が考えられる。しかし、レーザー出力が比較的弱い場合には、Fig. 9に示した4つの場合が最も重要であろう。図中の矢印は、2本のレーザーが個々の遷移に共鳴していることを表わす。それぞれ、2つの共鳴遷移が共通準位を持たない場合、上準位を共有する場合、下準位を共有する場合、全く一致している場合で、ここではそれらをN, Λ , V, P型の二重共鳴と呼ぶことにする。(8)式において、

$$\text{N型: } W_1 = -W_2 = P_1(N_1 - N_2), \quad W_3 = -W_4 \\ = P_2(N_2 - N_4),$$

$$\Lambda \text{ 型: } W_1 = P_1(N_1 - N_2), \quad W_2 = -(W_1 + W_2),$$

Fig. 9 The four types of double resonances.

$$W_3 = P_2(N_3 - N_2), \quad W_4 = 0,$$

$$\text{V型: } W_1 = -(W_2 + W_4), \quad W_2 = -P_1(N_1 - N_2),$$

$$W_3 = 0, \quad W_4 = -P_2(N_1 - N_4),$$

$$\text{P型: } W_1 = -W_2 = (P_1 + P_2)(N_1 - N_2),$$

$$W_3 = W_4 = 0,$$

とすることによって、それぞれの型に対する $\bar{n}$ を計算でき(7c)式より S_D を得る。個々の解は長くなるので省略するが、例として、(a) 関係する準位間の相互作用として輻射過程のみが支配的な場合、N型に対する S_D の解は

$$S_D \approx \frac{1}{2} \eta P_{10} P_{20} \{ (N_1^0 - N_2^0) \tau_3 (A_{23} \tau_2) G(34:12) \\ + (N_3^0 - N_4^0) \tau_1 (A_{41} \tau_4) G(12:34) \} \quad (11)$$

となる。(11)式は $G(ij; kl)$ を含むため S_D の極性を無条件に議論することはできない。しかし、 $G(34:12)$, $G(12:34)$ の符号は、変調周波数 f_1 (または f_2)におけるOG信号 S_I (または S_{II})を観測することによって実験的に知ることができる。したがって $G(12:34)G(34:12) > 0$ 、すなわち $S_I S_{II} > 0$ となるようなプラズマ条件下で実験が行われるならば S_D は S_I , S_{II} と同極性を持つであろう。他の型の二重共鳴においても、そのようなプラズマ条件下においては、 S_D の極性をユニークに議論することができる。

同様に $S_I S_{II} > 0$ となる実験条件のもとで、(b) 関与する準位間の衝突・輻射相互作用が無視できる場合、(c) 衝突による相互作用が支配的な場

Table III Polarities of the OGDR signal in a plasma where (a) radiative processes, (b) no collisional and radiative processes, and (c) collisional processes are dominant for the interaction processes⁴²⁾.

	S_I, S_{II}	S_D			
		N	Λ	V	P
(a)	$\begin{smallmatrix} + \\ (-) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (-) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ (-) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$
(b)	$\begin{smallmatrix} + \\ (-) \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$
(c)	$\begin{smallmatrix} + \\ (-) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ (+) \end{smallmatrix}$

合、のそれぞれについて、 S_D の符号を議論でき、それらをまとめたものがTable IIIである。(a)の場合、極性のみによってV、P型とN、 Λ 型のOGDRスペクトルを区別できることがわかる。(b)、(c)の場合は、極性だけでは区別できないものの、V、P型のOGDR信号がN、 Λ 型の信号よりはるかに大きな振幅を持つことを理論的にも導くことができる。OG分光で一般に用いられるような低圧低電離プラズマ内では、(a)の場合が原子プラズマに、(b)(c)の場合が分子プラズマに相当するかもしれない。

OGDR分光の最初の実験が筆者らによって行われた⁴²⁻⁴⁴。光学系はほぼFig. 5と同じであり、自作のホローカソード放電（内径5mm、長さ20～30mm）と2台のcw色素レーザー（共にRhodamine 6G）が用いられている。

Fig. 10はNeプラズマに対する実験結果の一例である。上段は、レーザーIIのみを用いて観測したOGスペクトル、下段は、レーザーIの発振周波数を $1s_s-2p_i$ 遷移に固定し、レーザーIIを波長掃引することによって得られたOGDRスペクトルである。OGスペクトルは $1s_2-2p_i$ 遷移を除いて $S_I S_{II} > 0$ の条件が満たされており、OGDRスペクトルでは、Table III(a)の場合に従ってV、P型の二重共鳴スペクトルとN、 Λ 型のそれらとが逆極性で現われている。OGDRス

Fig. 10 Optogalvanic double resonance spectrum (the lower scan) in neon by pumping the $1s_s$ level with laser I. The upper scan is the optogalvanic single resonance spectrum taken for reference⁴²).

ペクトルの極性のみによって、下準位 $1s_s$ を共有するスペクトルを選択できることがわかる。

同様の実験が、 N_2 プラズマに対しても行われた。Fig. 11は励起 N_2 準位のエネルギー図である。Fig. 12に $c'_4\Pi_u \leftarrow a''\Sigma_g^+(0,0)$ バンド（Ledbetterバンド）に対するOGスペクトル（最下段）とOGDRスペクトルの例を示す。OGDRスペクトルは、同バンドの $R(J)$ 線にレーザーIの発振周波数を固定し、レーザーIIを波長掃引して得られたものである。分子プラズマに対しては、予想された通り、下準位 $|v, J\rangle$ を共有する $R(J), P(J), Q(J)$ 線のみが強く現われている。OGDRスペクトル中に見られる弱いサテライト線は、衝突誘起(collision-induced)遷移によるものである。Fig. 13は、Fig. 12に示したLedbetterバンドの $R(J)$ 線にレーザーIの周波数を固定したまま、他の波長域においてレーザーIIを掃引して得られたOGDRスペクトルの例である。最下段はレーザーIのみによるOGスペクトルである。このスペクトルは過去に同定

Fig. 11 Energy level diagram for some of the excited states of N_2 ⁴³⁾. The big and small arrows indicate the pump transition and the transitions observed in the optogalvanic double resonance experiments, respectively.

されていない。そこでこのOGDRスペクトルからどのようにしてこのスペクトルの同定が行えるか考えてみる。OGDRスペクトルの下準位が、 $a''^1\Sigma_g^+$ であることは明白である。次に一つのOGDRスペクトルには、Fig. 12とは対照的に、強い2本のスペクトル線のみが現れている。したがって選択則より、この電子遷移が P, R 岐しかもたない $^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ 遷移であると推測できる。最下段のスペクトルとOGDRスペクトルを同

Fig. 12 OG single resonance spectrum (the lowest scan) and examples of the OGDR spectra for the (0,0) band of the $c_4^1\Pi_u - a''^1\Sigma_g^+$ system of $N_2^{43)}$. The signal polarities of the OGDR spectra are reversed.

Fig. 13 OG single resonance spectrum (the lowest scan) and examples of the OGDR spectra for the (17,0) band of the $b'^1\Sigma_u^+ - a''^1\Sigma_g^+$ system of $N_2^{43)}$. The signal polarities of the OGDR spectra are reversed.

時に記録することにより、この遷移に属する各々の $P(J)$, $R(J)$ 線を直ちにかつ選択的に決定できる。それぞれのスペクトル線の絶対波長を測定し、標準的な回転解析⁶⁷⁾を行えば、回転定数 B_v , band origin ν_{00} などを決定できる。Fig. 13の場合、得られた B_v' と ν_{00} を、すでに知られている真空紫外スペクトルのデータと比較して、 $b'^1\Sigma_u^+ \leftarrow a''^1\Sigma_g^+$ (17,0)バンドであることが明らかにされた。Fig. 11中の矢印は、この実験でOGDRスペクトルが観測され、かつその同定の行われた4つの遷移を示している。

H_2 プラズマについてもOGDR分光の実験が行われ、その準位選択スペクトルが得られている⁴⁴⁾。

この方法では、各々の回転遷移を直接決定できるため、たとえ個々の回転準位が他の準位からの強い摂動を受けている場合でも問題を残さず同定することが可能である。

光二重共鳴法、レーザー誘起蛍光法、偏光分光法といった他の準位選択分光法⁶⁰⁾が、プラズ

マによって生成された励起原子・分子・イオンなどにどの程度効果的に応用できるかは未知であるが、OGDR法がOG分光と同様広い適用範囲を持つことは明らかであろう。

8. その他

OG効果を利用したレーザー安定化法は、CO₂レーザーなどではすでに標準的な方法として広く使われているようである。Fig. 14は、半導体(AlGaAs)レーザーの発振周波数を原子スペクトルの波長に固定し、かつ安定化させるために用いられた装置であり、レーザー周波数のゆらぎによって生じるOG信号がレーザーの注入電流を制御するためにフィードバックされている⁵⁴⁾。観測されたレーザー周波数のゆらぎは数時間ににわたり200KHz以下であった。ほぼ同様の考え方でcw色素レーザーの発振波長を固定することも行われている⁵³⁾。

OG効果の少し変わった応用として、level crossing効果の検出により⁸⁹Y原子の g_J 因子の決定などを試みた実験^{45,46)}、また

のようなレーザー誘起衝突過程の検出を試みた実験⁶⁸⁾がある。ちなみに、上記の $h\nu\ (3394\text{\AA})$ は2つの励起Ba準位のエネルギー和に等しい。

OG効果によって放電中のペニングイオン化過程⁶⁹⁾や励起準位占有密度の逆転分布⁷⁰⁾を観測

したという報告もあるが、OG信号の中にそのような原子過程に起因する成分が含まれているとしても、このような過程が選択的にそのまま信号に反映するとは考えにくい。さらにOG信号の観測によってプラズマ中の原子過程を定量的に議論することを試みた報告^{71,72)}もあるが、どの程度信頼できるか疑問である。

またOG効果そのものの実験研究⁷³⁻⁷⁶⁾もいくつか行われているが、実験に用いられる個々のプラズマの特殊性もあり、メカニズムの詳細についてまで説得力のある議論を行うことは難しいようである。

最後に本稿を書く機会を与えていただいた九州大学前田三男助教授、当所佐藤卓蔵レーザー研究室長に深謝いたします。本文中OGDR分光の理論的・実験的研究は筆者が西独滞在中に行ったものであり、在外研究の機会を与えていただいたMax-Planck研究所ならびに電子技術総合研究所に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) R. B. Green, R. A. Keller, G. G. Luther, P. K. Schenck and J. C. Travis: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 727.
- 2) D. S. King and P. K. Schenck: Laser Focus, March (1978) 50.
- 3) J. E. M. Goldsmith and J. E. Lawler: Contemp. Phys. **22** (1981) 235.
- 4) F. M. Penning: Physica **8** (1928) 137.
- 5) C. Kenty: Phys. Rev. **80** (1950) 95.
- 6) K. W. Meissner and W. F. Miller: Phys. Rev. **92** (1953) 896.
- 7) M. L. Skolnick: IEEE J. Quantum Electron. **QE-6** (1970) 139.
- 8) P. K. Schenck and K. C. Smyth: J. Opt. Soc. Am. **68** (1978) 626.
- 9) W. B. Bridges: J. Opt. Soc. Am. **68** (1978) 352.
- 10) R. A. Keller, R. Engleman, Jr. and E. F. Zalewski: J. Opt. Soc. Am. **69** (1979) 738.
- 11) D. H. Katayama, J. M. Cook, V. E. Bondybey and T. A. Miller: Chem. Phys. Lett. **62** (1979) 542.
- 12) W. Glab and M. H. Nayfeh: Opt. Lett. **7** (1982) 380.
- 13) M. H. Begemann and R. J. Saykally: Opt. Commun. **40** (1982) 277.
- 14) D. J. Jackson, E. Arimondo, J. E. Lawler and T. W. Hänsch: Opt. Commun. **33** (1980) 51.
- 15) P. K. Schenck, W. G. Mallard, J. C. Travis and K. C. Smyth: J. Chem. Phys. **69** (1978) 5147.
- 16) D. Feldmann: Opt. Commun. **29** (1979) 67.

Fig. 14 Block diagram of the apparatus employed for frequency stabilization of a diode laser⁵⁴⁾.

- 17) C. Demuyne and J. L. Destombes: IEEE J. Quantum Electron. **QE-17** (1981) 575.
- 18) C. T. Rettner, C. R. Webster and R. N. Zare: J. Chem. Phys. **85** (1981) 1105.
- 19) T. Suzuki: Opt. Commun. **38** (1981) 364.
- 20) R. Vasudev and R. N. Zare: J. Chem. Phys. **76** (1982) 5267.
- 21) C. R. Webster and C. T. Rettner: Laser Focus. February (1983) 41.
- 22) G. C. Bjorklund, R. R. Freeman and R. H. Storz: Opt. Commun. **31** (1979) 47.
- 23) H. Wakata, S. Saikan and M. Kimura: Opt. Commun. **38** (1981) 271.
- 24) J. E. M. Goldsmith: Opt. Lett. **7** (1982) 437.
- 25) J. R. Nestor: Appl. Opt. **21** (1982) 4154.
- 26) C. Stanculescu, R. C. Bobulescu, A. Surmeian, D. Popescu, I. Popescu and C. B. Collins: Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 888.
- 27) R. Engleman, Jr. and R. A. Keller: Opt. Lett. **5** (1980) 465.
- 28) R. Shuker, A. Ben-Amar and G. Erez: Opt. Commun. **39** (1981) 51.
- 29) C. Delsart, J.-C. Keller and C. Thomas: J. Phys. B **14** (1981) 3355.
- 30) P. Camus, M. Dieulin and A. El Himdy: Phys. Rev. A **26** (1982) 379.
- 31) G. C. Turk, J. C. Travis, J. R. Devoe and T. C. O'Haver: Anal. Chem. **51** (1979) 1980.
- 32) G. C. Turk, W. G. Mallard, P. K. Schenck and K. C. Smyth: Anal. Chem. **51** (1979) 2408.
- 33) E. F. Zalewski, R. A. Keller and C. T. Apel: Opt. **20** (1981) 1584.
- 34) M. A. Nippoldt and R. B. Green: Appl. Opt. **20** (1981) 3206.
- 35) J. E. Lawler, A. I. Ferguson, J. E. M. Goldsmith, D. J. Jackson and A. L. Schawlow: Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1046.
- 36) D. J. Jackson, H. Gerhardt and T. W. Hänsch: Opt. Commun. **37** (1981) 23.
- 37) D. R. Lyons, A. L. Schawlow and G.-Y. Yan: Opt. Commun. **38** (1981) 35.
- 38) C.-J. Lorenzen and K. Niemax: Opt. Commun. **43** (1982) 26.
- 39) T. Suzuki and M. Kakimoto: J. Mol. Spectrosc. **93** (1982) 423.
- 40) J. E. M. Goldsmith, A. I. Ferguson, J. E. Lawler and A. L. Schawlow: Opt. Lett. **4** (1979) 230.
- 41) J. E. M. Goldsmith and A. V. Smith: Opt. Commun. **32** (1980) 403.
- 42) K. Miyazaki, H. Scheingraber and C. R. Vidal: Phys. Rev. A 投稿中.
- 43) K. Miyazaki, H. Scheingraber and C. R. Vidal: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1046.
- 44) K. Miyazaki, H. Scheingraber and C. R. Vidal: 未発表.
- 45) P. Hannaford and G. W. Series: J. Phys. B **14** (1981) L661.
- 46) P. Hannaford and G. W. Series: Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 1326.
- 47) T. F. Johnston Jr.: Laser Focus, March (1978) 58.
- 48) H. A. Bachor, P. J. Manson and R. J. Sandeman: Opt. Commun. **43** (1982) 337.
- 49) G. C. Bjorklund, C. P. Ausschnitt, R. R. Freeman, and R. H. Storz: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 54.
- 50) C. P. Ausschnitt, G. C. Bjorklund and R. R. Freeman: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 851.
- 51) G. C. Bjorklund and R. R. Freeman: in *Laser Spectroscopy IV*, eds. H. Walther and K. W. Rothe (Springer, Berlin, 1979) p. 575.
- 52) D. S. King, P. K. Schenck, K. C. Smyth and J. C. Travis: Appl. Opt. **16** (1977) 2617.
- 53) R. B. Green, R. A. Keller, G. G. Luther, P. K. Schenck and J. C. Travis: IEEE J. Quantum Electron. **QE-13** (1977) 63.
- 54) S. Yamaguchi and M. Suzuki: Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 597.
- 55) A. L. S. Smith and S. Moffatt: Opt. Commun. **30** (1979) 213.
- 56) S. Moffatt and A. L. S. Smith: Opt. Commun. **37** (1981) 119.
- 57) M. J. Kavaya, R. T. Menzies and V. P. Oppenheim: IEEE J. Quantum Electron. **QE-18** (1982) 19.
- 58) 霜田光一編: “レーザー分光学” (学会出版センター, 1983).
- 59) R. A. Keller and E. F. Zalewski: Appl. Opt. **19** (1980) 3301.
- 60) W. Demtröder: *Laser Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1982).
- 61) 中山: 応用物理, **50** (1981) 943.
- 62) D. M. Pepper: IEEE J. Quantum Electron. **QE-14** (1978) 971.
- 63) G. Erez, S. Lavi and E. Miron: IEEE J. Quantum Electron. **QE-15** (1979) 1328.
- 64) J. E. Lawler: Phys. Rev. A **22** (1980) 1025.
- 65) C. R. Vidal: Opt. Lett. **5** (1980) 158.
- 66) 霜田: レーザー研究 **7** (1979) 337.
- 67) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Co., New York, 1950).
- 68) J. C. White, R. R. Freeman and P. F. Liao: Opt. Lett. **5** (1980) 120.
- 69) A. Ben-Amar, R. Shuker and G. Erez: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 763.
- 70) R. Shuker, A. Ben-Amar and G. Erez: Opt. Commun. **42** (1982) 29.
- 71) W. J. van den Hoek and J. A. Visser: J. Appl. Phys. **51** (1980) 5292.
- 72) I. M. Beterov and N. V. Fateyev: Opt. Commun. **40** (1982) 425.
- 73) K. C. Smyth and P. K. Schenck: Chem. Phys. Lett. **55** (1978) 466.
- 74) K. C. Smyth, R. A. Keller and F. F. Crim: Chem. Phys. Lett. **55** (1978) 473.

75) E. F. Zalewski, R. A. Keller and R. Engleman,
Jr: J. Chem. Phys. **70** (1979) 1015.

76) C. Dreze, Y. Demers and J. M. Gagne: J. Opt.
Soc. Am. **72** (1982) 912.