特集 1

希ガスエキシマレーザー

佐々木 亘*

(1985年11月20日 受理)

Rare Gas Excimer Lasers

Wataru SASAKI*

(Received November 20, 1985)

1. まえがき

T. H. Maimanによって、ルビーレーザーがこの世に初めて誕生して、丁度25年、この間、非常に多くの種類のレーザーが出現し、得られる発振波長も、サブミリ波から真空紫外にわたっている。最近では、X線レーザーの発振も現実のものとなってきた感がある。25年間のうち前半は、レーザーそのものの研究に力が注がれ、応用面の発達はさほど急速ではなかったように思われる。しかし、ここ10年間は、応用面でも、徐々に実が結び始め、最近、急に加速度がつき、基礎科学のみならず、工業的にも大きく発展し、光産業の一翼を担うようになって来た。特に、半導体プロセスや同位体分離への応用は、近い将来大きい分野を形成するものと、非常に注目され大きい期待が寄せられている。そのための光源として、紫外および、真空紫外域のレーザーが強い関心をもたれている。

紫外域および、真空紫外域の波長で発振するレーザーは、 H_2 、 N_2 などの気体分子レーザー、

希ガスイオンレーザーなどかなりの数にのぼるが、なかでも、希ガスエキシマレーザーおよび、希ガスハライドエキシマレーザーは、高出力、高効率の可能性が注目され、開発が急速に進み、実用化が検討され始めたものもある。このような折、レーザー25周年の特集企画の一部としてレーザー研究に、エキシマレーザーの解説を取り上げられたのは誠に、時宜を得たものと思われる。

エキシマレーザーの主要なものは、真空紫外域に発振線を有する“希ガスエキシマレーザー”、紫外域に発振線を有する“希ガスハライドエキシマレーザー”および、その他のエキシマレーザーの三つに大別できる。希ガスハライドエキシマレーザーは、本特集号の別項に企画されているので、歴史的背景で少し触れるに留め、本稿では、主として、希ガスエキシマレーザーにしばって解説する。EXCIMERの語源は、excited dimerからきており、励起状態でのみ存在する同種の原子で構成される二原子分子の意味で、異種原子で構成される場合は excited

* 大阪府立大学工学部電子工学教室 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)

* Department of Electronics, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, (Mozu-umemachi, Sakai, Osaka 591)

complex からきた exciplex を用いていたが、最近レーザーの分野では、総称してエキシマと呼び、そのレーザーをエキシマレーザーと言うようになってきた。

歴史的背景を振り返ってみると、エキシマそのものの発見は、1927年 L. Rayleigh¹⁾ が高圧水銀蒸気のスペクトルを調べていたとき330nm付近に広いスペクトルをみつけたのが最初である。その後、Hopfield²⁾ や Tanaka³⁾ らの研究により、全ての希ガスエキシマの真空紫外域におけるスペクトルが調べられた。レーザー媒質としての最初の提案は、Basov⁴⁾ により1966年に液体Xeについてなされ、1970年に発振に成功した。引き続き、Xe ガスで Koehler⁵⁾ が、KrでHoffら⁶⁾ が、ArでHughesら⁷⁾ が、いずれも電子ビーム励起で発振に成功している。Neエキシマは、80nm付近に、広い蛍光が観測されているが、レーザー発振は未だ達成されていない。

希ガスハライドエキシマの放射は、XeF で Kuznetsova⁸⁾ が、1964年に始めて観測した。レーザー媒質として注目されたのは、少し遅れて、GoldeとThrust⁹⁾ および、VelazcoとSetser¹⁰⁾ が希ガスの準安定状態³P₂ のハロゲン、および、酸素原子によるクエンチングを研中に、希ガスハライドおよび希ガス酸素からのエキシマ放射を観測し、レーザー発振の可能性を指摘した。レーザー発振は、1975年に一斉に報告され¹¹⁻¹⁶⁾ 高出力、高効率の紫外レーザーとして開発が急速に進み、今日に至っている。種々のエキシマレーザーの発振波長をTable 1に示す。

2. エキシマの分光学的特性

励起状態でのみ存在する分子エキシマの電子構造は、原子、分子、および、分光学的立場からも興味をもたれており、多くの研究がある。しかし、ここでは、希ガスエキシマレーザーの理解にどうしても必要な程度にとどめ、詳細は、優れた、成書¹⁷⁾ および解説に¹⁸⁾ ゆずる。

基底状態の二個の希ガス原子は、解離的ポテ

Table 1. Wavelengths of various kinds of excimers. Laser oscillation has not been observed at the wavelength in parenthesis.

Rare gas	Xe ₂ 172	Kr ₂ 146	Ar ₂ 126	Ne ₂ (80)
Rare gas-Halide	Ne (108)			
	Ar 193	175		
	Kr 249	222	206	
	Xe 351	308	282	(253)
	F	Cl	Br	I
Rare gas-Oxygen	ArO 358	KrO 558	XeO 540	
Hg-Halide	HgCl 558	HgBr 498, 502-504	HgI 443-445	
Many atoms	Kr ₂ F 436	Xe ₂ Cl 518		

ンシャル曲線を有し、安定した分子を作らないが、励起状態の原子と、基底状態の原子が相互作用をすると、強い化学結合をしてエキシマを生成する。一般的に、二つの原子がエキシマを生成したときの結合としては、(1) Rydberg結合、イオン結合、(2) 共有結合の三つのタイプに分けられる、He以外の希ガス(以下、重い希ガスと言う)の電子構造は、ns²np⁶ (¹S₀)である。第一励起状態は、ns²np⁵ (n+1)sでアルカリ金属の基底状態とよく似た電子構造をしているので、ハロゲン原子とは、イオン結合をし、KrF*, XeCl*などの希ガスハライドエキシマを形成する。一方、希ガス原子同士の場合は、イオン結合や共有結合は出来ない。しかし、希ガスイオンと基底状態の原子が相互作用をすると、強く結合しエキシマイオン(例えばAr₂⁺など)を形成する。これが、Rydberg結合の希ガスエキシマに緩和する。

Heエキシマ(以下、エキシマを、He₂*の形で記述する)については、理論的にも、実験的にも、詳しくポテンシャル曲線が調べられている。重い希ガスについては、Michaelson (Ar₂*²⁰⁾, Barr (Kr₂*²¹⁾ および、Milliken (Xe₂*²²⁾ らの計算がある。Fig. 1に重い希ガ

Fig.1 Argon intermolecular potential curves (from 27).

スの典型的な例として、 Ar_2^* のポテンシャル曲線を示す。エキシマ状態に強い結合力を有する(1eV)、 $^1\Sigma_u^+$ 状態、および、 $^3\Sigma_u^+$ 状態がある。これらは、それぞれ、励起状態 $^3P_1$ および、 $^3P_2$ の原子と基底状態原子との相互作用によって、高気圧において(>100 Torr)次のように生成される。

第三の原子が振動エネルギーを運動エネルギーとしてもってでるので、エキシマは、低い振動準位に形成される。エキシマの基底準位は、解

離的で、核間距離 $3.8\text{\AA}$ の所に弱い(98cm^{-1})の van der Waals極小がある。全ての同種核系エキシマの基底状態のポテンシャル曲線は、細部については、まだ議論があるが、かなり正確に分かっている。後に詳しく述べるが、希ガスエキシマレーザーの動作圧のように、高いガス圧(数十気圧)では、三体衝突による生成速度は非常に速く、振動準位間の衝突緩和も速くなり、励起準位の振動準位は、Boltzman分布をする²³⁾。基底状態は $\text{Ar}(ns^2np^6)$ に解離するので、 $^1\Sigma_u^+$ 状態であるから、二つのエキシマ状態 $^1\Sigma_u^+$ と $^3\Sigma_u^+$ の放射寿命は非常に異なり、エキシマ放射は、主に、 $^1\Sigma_u^+$ 状態から基底状態への遷移による。レーザー利得に寄与するのも、この $^1\Sigma_u^+$ からの放射である。下準位が解離的であるから、 126nm を中心とした、数 nm に亘る広いスペクトルになり、レーザー利得も広い波長範囲で得られるので、波長可変発振が可能である。Krおよび、Xeについても(1)式と全く同様な過程で、それぞれ、エキシマが生成される。Table 2に希ガスエキシマ状態の放射寿命を示す。後述のごとく、レーザー発振が生ずるような高圧力では、 $^1\Sigma_u^+$ と $^3\Sigma_u^+$ の間の衝突緩和は、非常に速く密度分布は熱平衡にしているの、放射寿命は、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\tau_1} + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{\tau_3} \quad (2)$$

で表わされる値に近づく。ここで、 τ_1 と τ_3 は、それぞれ、 $^1\Sigma_u^+$ と $^3\Sigma_u^+$ の放射寿命、 $3/4$ と $1/3$ は、統計重率による比率である。

Table 2. Radiative lifetimes of excimer states.

Excimer	λ (nm)	$^1\Sigma$ (ns)	$^3\Sigma$ (μs)	ref.
Ne_2^*	80	2.8	5—12	1
Ar_2^*	126	4.2	2.8—4	2
Kr_2^*	146	3.3	0.3—1.4	2
Xe_2^*	172	5.5	0.045—0.15	2

1) B. Schneider & J. S. Cohen: J. Chem. Phys. **61** (1974).

2) J. W. Keto et al.: Phys. Rev. Lett. **33** (1974).

3. 励起方法とキネティックス

3.1 電子ビーム励起

レーザー発振を得るために、非常に大きい励起密度が必要であること、および、高いガス圧で動作するため、希ガスエキシマレーザーは、放電励起が困難である。したがって、高速電子

ビーム (Relativistic Electron Beam : 以下 REB と略す) 励起が用いられる。電子ビーム装置は、一般的には、マルクス電源、パルス整形線路、ダイオードで構成される²⁴⁾。ダイオード部は、電子ビームを発生する真空部分と、レーザーガスを封入するレーザー室を、薄い金属膜で隔離し、その膜を通して高速電子ビームをレーザー室内に打ち込み、レーザーガスを励起する。

励起の方法は、Fig. 2 に示すように、電子ビームを発生するダイオードの構造によって、(1) 横打ち込み型、(2) 同軸型、(3) 縦打ち込み型に大別できる。希ガスエキシマレーザーでは、ガス容器の機械的強度が大きい同軸型ダイオードがよく用いられる。Fig. 3 に我々が用いている同軸型ダイオード部の構造を示す。陽極壁を通り抜けた高エネルギー電子は、以下の反応式で示すように、陽極内の希ガスを、イオン化、または、励起しながら、しだいにエネルギーを失っていき、最終的には、励起のしきい値以下になる。

REB のエネルギーは、数百 keV であるから、上の励起および、イオン化の速度定数は、電子のエネルギーには依存しないことがわかっている²⁵⁾。

励起状態、イオン、および、熱電子間のエネルギー分布は、電子の初期エネルギーバランスの式で決定される²⁶⁾。

$$E_o = N_i E_i + N_{ex} E_{ex} + N_i E_{se} \quad (6)$$

ここで、 N_i 、 N_{ex} は、それぞれ、一価のイオンと励起原子の数、 E_i 、 E_{ex} 、 E_{se} は、イオン、励起状態、電子の平均エネルギーである。一つのイオン対を生成するに要するエネルギー損失を W とすると、

$$W = \frac{E_o}{N_i} = E_i + \frac{N_{ex}}{N_i} E_{ex} + E_{se} \quad (7)$$

W がわかれば、高エネルギー電子によって生成

Fig. 2 Schematic diagram of diodes.

Fig. 3. Schematic diagram of a coaxial diode and a laser resonator.

Table 3. Efficiency of producing molecular radiation by high energy electron bombardment (from 27).

gas	E_i (eV)	E_{ex} (eV)	E_{se} (eV)	W (eV)	$h\nu$ (eV)	$N_i/(N_{ex}+N_i)$ (%)	R (%)
Ar	15.7	13.2	6.9	26.2	12	78	53
Kr	14.0	12.0	6.1	24.3	8.7	74	52
Xe	12.1	9.8	5.3	21.9	7.5	69	54

される。励起原子とイオンの比, N_{ex}/N_i が (7) 式から計算できる。例えば, Xeガスにおいては, 打ち込まれた電子は, そのエネルギーの61%をイオンの生成に16%を励起原子の生成に, 23%をガスの加熱に消費される。重いガスでは, その電子構造の類似性から, Ar, Krにおいても上記の値はあまり変化しない。

また, 電子ビーム照射によりエキシマ分子が生成される効率率は次式で表わされる。

$$R = \frac{N_{ex}}{N_{ex}+N_i} \cdot \frac{h\nu_m}{E_{ex}} + \frac{N_i}{N_{ex}+N_i} \cdot \frac{h\nu_m}{E_i+E_{se}} \quad (8)$$

ここで, $h\nu_m$ は, エキシマ放射の平均エネルギーである。Lorents²⁷⁾ が, (7), (8)式から計算したエキシマの生成効率の計算結果を Table 3に示す。Fig.1のエネルギー準位図からも分かるように, エキシマ準位 $^1\Sigma_u^+$ は, Ar^+ の半分以上のエネルギーを持ち, 放射は基底状態への遷移であるため, 短波長にも拘らず非常に高い効率を示す。エキシマ放射強度の測定で求めた R は, 低気圧では, 理論値によく一致し²⁸⁾, Krで47%, Arで52%²⁹⁾と, 非常な高効率率が得られることが実験的にも示された。しかし, 高気圧では, 約10%位に減少する³⁰⁾。これは, Lorentsのモデルには, 次節で詳しく述べるような, 生成エキシマの密度が増すに従って生ずる, 種々の損失機構が考慮されていないことによる。

3.2 エキシマ生成とレーザー発振

希ガスエキシマレーザーの励起過程とレーザー発振特性の理論的研究は, その数において決して多くないが, 電子ビーム励起のため素過程が比較的単純で実験との一致はよい。

Lorents²⁷⁾ は, 衝突放射モデルにより, 希ガ

スエキシマの励起過程を最初に詳しく研究し, それを Xe_2^* に適用して, 種々の励起状態の密度の時間変化を計算した。彼は, その結果をKoehlerら³¹⁾の Xe_2^* からの自然放出光強度の減衰の測定結果と比較し1.4気圧から, 42.5気圧の範囲にわたってよく一致する結果を得た。これらの結果をもとに, 希ガスエキシマの発振条件である衝突過程が支配的な高気圧下での, 励起緩和過程のモデルの単純化に成功した。

Warnerら³²⁾ は, レーザー発振特性まで計算を進め, Xe_2^* レーザー, および, Kr_2^* レーザーの実験結果と比較を行なった。その結果, レーザーの発振特性に対して, エキシマ準位の二重項と三重項の衝突による結合, および, エキシマ準位が, レーザー光子による光電離で減少する損失とが重要な役割をすることを見いだした。彼らが考慮した素過程とその速度定数を Table 4に示す。

引き続いて, Duzyら³³⁾ は, 低気圧のXeについてクラスターイオン Xe_3^+ , および, レーザーガスによる光の減衰を考慮したカイネチックスを提案し, Xe_2^* レーザーで, 蛍光の持続時間より早くレーザー発振が停止する現象を説明しようとしたが, 結果は否定的であった。

Ar_2^* レーザーについては, Wrobel³⁴⁾ が, 計算と実験を行ない, よい結果を得ているが, 彼らの実験は低出力の場合のみである。

我々は, 高出力 Ar_2^* レーザーについて, 詳しいレーザーダイナミックスを検討し, 実験結果との比較を行ない, よい一致を得た³⁵⁾。以下に我々の用いたレーザーのカイネティックスを基本として, 希ガスエキシマレーザーの励起および緩和過程について説明する。

レーザー発振が得られる高気圧下では, Fig. 4に示すように, アルゴン原子のエネルギー準位を, 基底状態 (Ar), $4s$ 状態 (Ar^*), 中間励起状態 (Ar^{**}), 電離状態 (Ar^+) の四つの準位に代表させ, その励起緩和過程をモデル化できる³⁵⁾。PetersonとAllen²⁵⁾ に従って, 電子ビームからアルゴンガスに蓄積されたエネルギーの内, 58%が Ar^+ , 7%が Ar^* , 11%が Ar^{**}

Table 4. Numerical values of important reaction parameters for Xe and Kr excimers.

Reaction	Coefficient	Value (Xe)	Value (Kr)
$X^+ + 2X \rightarrow X_2^+ + X$	$\beta^+ (\text{cm}^6 \text{sec}^{-1})$	3.5×10^{-31}	2.7×10^{-31}
$X_2^+ + 2X \rightarrow X_3^+ + X$	$\beta_3^+ (\text{cm}^6 \text{sec}^{-1})$	9.0×10^{-32}	5.0×10^{-32}
$X_2^+ + e \rightarrow X^{**} + X$	$\alpha (\text{cm}^3 \text{sec}^{-1})^\dagger$	1.4×10^{-6}	1.2×10^{-6}
$X_3^+ + e \rightarrow X^{**} + 2X$	$\alpha_3 (\text{cm}^3 \text{sec}^{-1})$	9.5×10^{-5}	2.4×10^{-5}
$X^*(s(3/2, 1)) + 2X \rightarrow X_2^*(^1\Sigma) + X$	$\beta_1 (\text{cm}^6 \text{sec}^{-1})$	1.7×10^{-32}	2.9×10^{-32}
$X^*(s(3/2, 2)) + 2X \rightarrow X_2^*(^3\Sigma) + X$	$\beta_3 (\text{cm}^6 \text{sec}^{-1})$	3.00×10^{-32}	5.3×10^{-32}
$X_2^* + e \rightarrow X_2^+ + 2e$	$\langle Qv \rangle (\text{cm}^3 \text{sec}^{-1})$	5×10^{-9}	3×10^{-9}
$X_2^* + X_2^* \rightarrow X_2^+ + 2X + e$	$\langle Qv \rangle (\text{cm}^3 \text{sec}^{-1})$	8×10^{-11}	3×10^{-11}
$X_2^*(^1\Sigma) \rightarrow 2X + h\nu$	$\tau (\text{sec})$	6.2×10^{-9}	5.8×10^{-9}
$X_2^*(^3\Sigma) \rightarrow 2X + h\nu$	$\tau (\text{sec})$	1×10^{-7}	6.5×10^{-7}
$X_2^*(^1\Sigma) + e \rightarrow X_2^*(^3\Sigma) + e$	$\langle Qv \rangle (\text{cm}^3 \text{sec}^{-1})$	2.3×10^{-7}	1.5×10^{-7}
$X_2^*(^1\Sigma) + X \rightarrow X_2^*(^3\Sigma) + X$	$\langle Qv \rangle (\text{cm}^3 \text{sec}^{-1})$	4.3×10^{-13}	2.8×10^{-13}
$X_2^* + h\nu \rightarrow X_2^+ + e$	$Q (\text{cm}^2)$	1.9×10^{-18}	8.0×10^{-19}

$^\dagger -kT_e = kT_g = 0.025 \text{ eV}$

Fig. 4 Energy levels relevant to argon excimer production. Electron collisions are denoted by the letter e.

の生成に使われ、残りのエネルギーは、アルゴンプラズマを形成する電子の加熱に使われるとした。

REB により生成されたイオンや励起原子 (Ar^+ , Ar^{**} , Ar^*) は、アルゴンプラズマ

中での種々の過程を通してアルゴンエキシマに緩和する。同時に、アルゴンエキシマの数を減らすような過程も進行する。これらの素過程を、速度方程式として定式化した。素過程の中には速度係数が、電子や原子（以下特に断わらない限り、アルゴンプラズマ中の電子以外の重たい粒子を原子と呼ぶ）の速度分布に依存するものもある。電子および原子の速度分布はマクスウエル分布であると仮定し、電子温度と原子温度はエネルギー釣り合い方程式から決定した。考慮すべき素過程は、生成過程、破壊過程、混合過程および電子励起過程の4つに分類され、Fig. 4 および、Table 5 にそれらを示す。Table 4 と比較すると、Werner らとの相違が明かである。我々の場合、Werner らが考慮した過程は全て考慮したが、ほとんど影響がないものは無視した。以下これらの過程について簡単に述べる。

(1) 生成過程

Table 5 に示すように、生成過程は、さらに、中性原子過程、解離再結合過程、荷電交換過程にわけられる。レーザー発振が生ずるような高圧力下では、プラズマの変化に比べ十分短い時間で、励起原子は中性原子過程を通してエキシ

Table 5. Processes included in the kinetics code for argon excimer formation and their rate coefficients.

Reaction				Rate coefficient	
(1) Formation processes					
Neutral processes					
Ar**	+ 2 Ar	→ Ar ₂ **	+ Ar	1.0×10 ⁻³¹	cm ⁶ /sec
Ar**	+ Ar	→ Ar*	+ Ar	1.0×10 ⁻¹⁰	cm ³ /sec
Ar ₂ **	+ Ar	→ Ar*	+ 2 Ar	1.0×10 ⁻¹¹	cm ³ /sec
Ar*	+ 2 Ar	→ Ar ₂ *(¹ Σ)	+ Ar	1/4×1.3×10 ⁻³²	cm ⁶ /sec
		→ Ar ₂ *(³ Σ)	+ Ar	3/4×1.3×10 ⁻³²	cm ⁶ /sec
Dissociative recombination process					
Ar ₂ ⁺	+ e	→ Ar**	+ Ar	9.8×10 ⁻⁸ T _e ^{-0.6}	cm ³ /sec (T _e in eV)
Charge transfer process					
Ar ⁺	+ 2 Ar	→ Ar ₂ ⁺	+ Ar	2.5×10 ⁻³¹	cm ⁶ /sec
(2) Mixing processes					
Neutral process					
Ar ₂ *(¹ Σ)	+ Ar	↔ Ar ₂ *(³ Σ)	+ Ar	4.5×10 ⁻¹⁵	cm ³ /sec
Electron process					
Ar*(¹ Σ)	+ e	↔ Ar*(³ Σ)	+ e	1.0×10 ⁻⁷	cm ³ /sec
(3) Destruction processes					
Penning ionization process					
Ar ₂ *	+ Ar ₂ *	→ Ar ₂ ⁺ + 2 Ar	+ e	1.0×10 ⁻⁹	cm ³ /sec
Electron process					
Ar ₂ *	+ e	→ Ar ₂ **	+ e	1.0×10 ⁻⁶	cm ³ /sec
Ar ₂ *	+ e	→ Ar ₂ ⁺	+ 2 e	dependent on T _e	
Ar ₂ *	+ e	→ 2 Ar	+ e	1.0×10 ⁻⁹	cm ³ /sec
(4) Electronic excitation processes					
Ar*	+ e	→ Ar**	+ e	dependent on T _e	
Ar**	+ e	→ Ar ⁺	+ e	dependent on T _e	
Ar*	+ e	→ Ar ⁺	+ e	dependent on T _e	
T _e ; electron temperature					

T_e; electron temperature

マに緩和するので、中性原子過程の速度係数のあいまいさはあまりエキシマの生成量には影響をおよぼさない。荷電交換過程³⁶⁾、および、解離再結合過程³⁷⁾、速度定数は実験的に求まっている。

(2) 破壊過程

エキシマの数を減らす破壊過程の中で、衝突電離過程が大きい速度係数をもつが、電子衝突過程で電離されたエキシマは、生成過程を通して再びエキシマに緩和するので、実質的にはエキシマの減少には寄与しない。一方、ペニング電離過程は、二個のエキシマが消滅し、一つが生成されるので、これが、主にエキシマの生成効率を下げる。非常に重要な過程であるが、そ

の速度係数はまだ測定されていない。

(3) 混合過程

アルゴンエキシマの2つの分子状態、¹Σ_u⁺と³Σ_u⁺のうち、誘導放出に寄与するのは、¹Σ_u⁺のみで、³Σ_u⁺は、後述の光電離過程によりレーザー光子の吸収体となり、レーザー発振に対して大きい損失要因の1つとなる。従って、レーザー発振のダイナミクスにおいては、混合過程により決まる¹Σ_u⁺と³Σ_u⁺の存在比が非常に重要である。混合過程の中では、エキシマと電子との衝突で生じる混合過程が支配的であることが分かったが、その速度係数は測定されていない。

(4) 電子励起過程

電子励起過程は主に電子温度を下げるように

Fig.5 Comparison of theory (solid lines) and experiment (open circles) for the short pulse fluorescence decay of Koehler et al.(31). The curves are for argon and are normalized at the peaks.

作用し、励起された粒子は(1)の過程を通してエキシマに緩和する。

以上の議論から、エキシマ生成のダイナミクスにおいては、ペニング電離過程および混合過程に特に注意を払う必要があることが分かる。これらの過程の速度係数の中には精度のあまりよくないものもある。したがって、採用した定数の妥当性を確かめる必要がある。Warnerらと同様に、生成・消滅機構を速度方程式で記述し、計算機コードを作成して、短パルスの電子ビームで励起したアルゴンエキシマからの120nmの自然放出光の時間変化に関するKoehlerらの実験結果と計算結果を比較した。10atmから44atmの圧力範囲で、実験結果と計算結果は非常に良い一致が得られ、ペニング電離過程および混合過程を含めた各種素過程が適切に取り扱われていることが分かった。一例をFig.5に示す。

次に、レーザー発振のダイナミクスにおいて、レーザーの種となる自然放出および、レー

ザー媒質の利得係数決定に關する誘導放出、光減衰、光吸収を考慮して、光過程に伴う各種原子(Ar^* 等)、各種分子(Ar_2^* 等)の密度の変動を、速度方程式として、レーザー光の共振器内での成長を1次元伝播方式で記述した。

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \Phi_+ + \frac{\partial}{\partial x} \Phi_+ = g \Phi_+ + s \quad (9)$$

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \Phi_- - \frac{\partial}{\partial x} \Phi_- = g \Phi_- + s \quad (9)$$

ここで、 c は光速、 x はレーザー光軸に沿って取った座標、 Φ_+ 、 Φ_- はレーザー光軸に対してそれぞれ右向き、左向きに進行する光子密度、 g は利得係数、 S はレーザー光の種である。最終的には、伝播方程式、素過程の速度方程式、エネルギーバランス方程式、光過程の速度方程式、を連立させて数値解析する。

利得係数は、

$$g = \sigma_s [\text{Ar}_2^*(^1\Sigma_u^+)] - L \quad (11)$$

で表わされる。ここで、 σ_s は誘導放出断面積、 $[\text{Ar}_2^*(^1\Sigma_u^+)]$ は一重項エキシマ準位の密度、 L は損失係数である。

誘導放出断面積 σ_s は、Mie²³⁾に従って次式から求めた。

$$\sigma_s = \frac{\lambda^2}{8\pi} hA \cdot \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT_g} |\Psi|^2 \left[\frac{dV}{dR} \right]^{-1} \quad (12)$$

ここで、 λ は波長、 A はアインシュタインの A 係数、 E_i はアルゴンエキシマ分子の i 番目の振動準位エネルギー、 Z は分配関数、 Ψ は上準位の波動関数、 V は下準位のポテンシャル関数、 T_g は原子温度、 k はボルツマン定数である。

損失係数 L は、(1) ガス圧の2乗に比例するような光減衰過程、(2) 光電離過程による光吸収過程、の2つに起因する。

(1)の光減衰は、高気圧の希ガス中で観測されているものである。先ず Gerardo と Johnson が³⁸⁾、クセノンガスとクリプトンガス中での光減衰過程の断面積を測定し、希ガスエキシマレーザの発振波長近辺(Kr_2^* は142nm、 Xe_2^* は172nm)での断面積が、ガスの温度上昇とともに、大きくなることを見いだした。アルゴンガ

スに関しては, Wrobelが³⁴⁾、波長128nmでの断面積は $1.25 \times 10^{-44} \text{ cm}^2$ であることを報告しているが、その温度依存は測定されていない。我々は、光減衰断面積にWrobelの測定値を用い、その温度変化はないと仮定した。

レーザー光子のエネルギーが10eV程度であるのに対し、アルゴン原子の第一励起状態(4s-状態)の電離エネルギーが5 eVしかないので、(2)の光電離過程には、アルゴンプラズマ中にある基底状態原子を除くすべての原子/分子状態が関与するが、なかでも、アルゴンエキシマの光電離過程による吸収が最も大きい。報告されている2つのアルゴンエキシマの光電離断面積は何れも計算値で、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のアルゴンエキシマ密度に対して5%³⁹⁾と9%²⁷⁾の損失係数を与える。従って、アルゴンエキシマの光電離断面積の値はレーザーのダイナミクスに大きい影響を与える。我々は、利得係数の測定を行ない、20atmにおける利得係数の測定値と計算値が一致するように、光電離断面積を決定し、 $7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^2$ を得た。この光電離断面積を用い

Fig.6 Comparison of calculated (solid line) and measured (open circles) gain for Ar laser. The curve is normalized at the pressure of 2MPa.

Fig.7 Comparison of experiment (dashed lines) and theory (solid lines) for the amplified spontaneous emission of argon excimers.

て、他の圧力における利得係数の測定値と計算値を比較した結果が、Fig.6で、非常に良い一致が得られている。Fig.7は、自然放射増幅光の波形の測定値と計算値の比較であり良く一致している。また、Wrobelによる2種類の共振器構成に対するレーザー発振の状況をシミ

ュレーションし実験結果と比較した結果よい一致を得た。これらの結果と、前述の Koehlerらの実験との比較も含めて考慮すると、我々の計算機コードは、電子ビーム励起アルゴンエキシマレーザーの各種素過程、および、レーザーダイナミックスが適切に取り扱われている。レーザー発振特性の計算結果も、出力が1 MW以下の所では、実験値と良い一致が得られる。高出力における実験値のずれは、後述するように、エキシマの生成、消滅等が関与するレーザーダイナミックス以外の要素による。

4. 希ガスエキシマレーザーの特性

前述のごとく、希ガスエキシマレーザーの方が早くレーザー発振が実現したが、真空紫外と言う取り扱いにくい波長域にあること、および、電子ビーム励起で、大型装置が必要なことなどの障害があり、希ガスハライドエキシマレーザーほど盛んにはならなかった。しかし、最近では、高出力VUV光源の応用なども考えられ、 Ar_2^* レーザー、および、 Xe_2^* レーザーについては、かなりの研究がなされ性能の向上が見られた。 Kr_2^* レーザーについては、あまり詳しい実験は現在までなされていない。

4.1 アルゴンエキシマレーザー

Ar_2^* レーザーは、1974年にHughesら⁷⁾によって最初の発振が報告された。彼らは、800 kV, 300 A/cm², 60 nsの同軸型電子ビーム装置を用い、42気圧のアルゴンガス圧において、6 J/cm²の励起入力するとき発振を観測した。アノードホイルとしては、厚さ100 μm 厚のTi膜を用いた。レーザー出力については、記述がないが、一回の発振毎に、レーザーのモードパターンがAl/MgF₂反射鏡上に光損傷として観測されたと報告している。

続いて、Max-Planck研究所のWrobelらは³⁴⁾ Ar_2^* レーザーで、強力なライマン α 線の発振を得ようと精力的な開発を試みた。ライマン α 線の発振は得られなかったが、Al/MgF₂とMgF₂共振器で、共振器内出力250 kW (35気圧)、ま

Table 6. Reflectivities calculated from the refractive index n and the absorption coefficient k .

Material	Reflectivity (%)
Al	89.2
Be	63.0
Si	51.9 (20.0*)
Sb	47.1
Mg	37.0
ZnS	34.6
Ge	33.2
InP	29.8
GaP	27.3
InAs	26.0
CdS	23.8
Ir	22.7
TiO	22.2
InSbI	22.1
Pb	21.8
GaAs	20.8
Quartz	20.0 (14.0*)
PbS	19.3
MgO	19.2
Au	18.9
Mn	18.0
Se	17.6
Ti (film)	16.6

た、MgF₂-MgF₂共振器で、ガス圧60気圧のとき75 kWの出力を得ている。

我々のグループでは、真空紫外域に於けるレーザー分光のための光源として 1982 年から、 Ar_2^* レーザーの開発を始め⁴⁰⁾、その高出力化を試みた⁴¹⁾。Wrobelらの結果から分るように、Arエキシマレーザーの高出力化において最大の問題点は、共振器鏡の光損傷である。従来この波長域で高い反射率が得られる反射鏡は、Alを蒸着したもので、70%から80%の反射率が得られているが、表面の酸化によって、空気中に取り出した瞬間から急速に劣化が始まる。これを防止するために、Alを蒸着後、空気中に出さずにMgF₂膜を蒸着する。しかし、このAl鏡は強力な真空紫外光に弱く、1 MW以下のレーザー光でビーム全体にわたって光損傷を受けた⁴¹⁾。我々は、種々の材料の、126 nm近傍の真空紫外

Fig. 8 Pressure dependence of the peak laser output for the argon scillator.

域での反射率をしらべ [Table 6], 光学素子として良質のものが得やすい物質の内, 石英 ($R=14\%$), および, Si ($R=20\%$) が良い反射率を示すことに注目し, これを共振器鏡として用いた。その結果, Wrobelらの結果に比較して, 出力が数倍以上も増大し, 石英—MgF₂の場合に2.2MW, Si—MgF₂の場合に3.4MWの高出力が安定して得られた⁴²⁾。その上, 鏡面の光損傷は十数回以上の発振後も認められなかった。

石英—MgF₂, および, Si—MgF₂共振器は, Al—MgF₂共振器に比べて, 共振器損失が大きいので, その分だけ励起によって利得を補う必要がある。我々は, 励起長をWrobelらの倍の40 cmとし, パルス幅もFWHMで60 nsと非常に長くすることによって, 大きい共振器損失に打ち勝って発振を得た⁴³⁾。レーザー出力の圧力依存性をFig. 8に示す。30気圧までは, ガス圧の増加に伴って出力も増加するが, 30気圧から出力が飽和する。これは, Fig. 9のように励起電子ビームがまだ継続し, 小信号利得が十分にある

Fig. 9 Waveforms of (a) diode voltage and (b) beam current. Time histories of small-signal gains and laser pulses at (c) 2.5 MPa and at (d) 3.9 MPa with MgF plate and quartz plate cavity.

内に, レーザー発振が急激に停止し, 尖頭出力がのびないためである。この現象はレーザー一般に見られる飽和とは異なり, レーザー発振のカイネティックスの中に, ガスの温度上昇に伴う利得の低下, Arガスによる光散乱損失など, 種々の損失機構を考慮しても説明できない³⁵⁾。我々は, 実験結果を総合的に検討し, この現象を, 強い真空紫外光の照射による反射鏡の反射率の急激な低下によるものと考えている。未だ定量的な検討には至っていないが, 予備実験で反射率の光強度依存性を確認している。この現象は, Xe⁺レーザーにもみられ, 温度上昇による利得の低下, 鏡面の温度上昇による反射率の低下などが, その原因として挙げられているが,

Fig.10 Circuit diagram of a 750kV pulser for high repetition rate operation (from49).

やはり定量的な結論には至っていない³³⁾。

4.2 クセノンエキシマレーザー

Xe_2^* レーザーは、Basovによる最初の発振以来、 Ar_2^* レーザーや、 Kr_2^* レーザーに比べて、かなり多くの報告がある。Bradleyらは⁴⁴⁾ 600 kV 10J の同軸型ダイオードを用いて、1 MW の出力を得たが、最高出力は共振器鏡の光損傷で制限されている。出力の大きいものでは、Aultら⁴⁵⁾ が3 MV, 100kAの電子ビームで、Hunterら⁴⁶⁾ は850kV, 50kAで、それぞれ、400MWの高出力を得たが、詳しくは報告されていない。CollierとCottinは⁴⁷⁾ 550kV, 13kA, 20nsの電子ビームパルスで6気圧のXeを励起し、10MW, 10ns の発振を得た。Sladeは⁴⁸⁾ 650kV, 150A/cm²のパルスで、Xeガス圧1気圧のとき、60MW, 15nsの高出力を得ている。 Xe_2^* レーザーは、3体衝突によるエキシマ形成の速度定数がArより大きいこと、波長が Ar_2^* に比べて長いこと、共振器の損失が少ないことなどから、低気圧で発振する。

Edwardsらは⁴⁹⁾ マルクス電源の代わりに、Fig. 10に示すように、パルストランスを用いた回路で、750kV, 50J, 50nsのパルスを10Hzの繰り返しで得、 Xe_2^* レーザーの繰り返し発振を行ない、1 Hzの動作を得た。Xeガスは循環

Fig.11 Tuning range for Xe_2^* laser (from49).

冷却を行なっている。

4.3 波長可変発振

希ガスエキシマの広いスペクトルは、均一な広がりであるから、共振器内に適当な波長選択素子を挿入することにより、波長可変発振が可能である。

Bradleyらのグループは、熔融石英プリズムを分散素子として用い、 Xe_2^* レーザーで、170 nmから176 nmまで同調することができた⁵⁰⁾ (Fig. 11)。

Wrobelは⁵¹⁾、回折格子、LiFプリズム、および、 MgF_2 プリズムを分散素子として、 Ar_2^* レーザーの波長可変発振実験を行ない、回折格子、および、 MgF_2 プリズムを用いた場合、123.5nm

Fig.12 Tuning range for Ar_2^* laser.

から127.4nmの範囲で発振を得ている。しかし、いずれの場合も出力鏡にA1部分透過鏡 ($R=60\%$, $T=5\%$) を用いなければならず、この鏡の光損傷のしきい値が、レーザー出力の最大値を制限し、共振器内出力で2kW前後しか得られていない。

筆者らは、 Ar_2^* レーザーの波長126nm付近では、屈折率分散のため、頂角 16° 位の MgF_2 プリズムでも1200本/mm位の回折格子と同程度の角度分散が得られることに着目し、 MgF_2 プリズムと合成石英反射鏡、 MgF_2 出力鏡で共振器を構成し、高出力波長可変発振を行ない、Fig. 12に示すように最大2.2MW、波長範囲124nmから127.5nmの発振を得た⁵²⁾。この出力は、波長選択を行なわない場合の出力と同程度で、 MgF_2 プリズムによる光損失（この波長域では、上記のような薄い MgF_2 でも50%程度の吸収がある。）を利得が十分補償しているものと考えられる。スペクトル幅は0.3nmで、1200本/mmの回折格子をリトロ配置で用いた場合のスペクトル幅と等しい値である。尚、回折格子による波長可変発振は、出力数百kWの発振で、一

回毎に、レーザービームの断面にほぼ等しい直径5mmの円形損傷が回折格子面上に生ずる。

5. 希ガスエキシマレーザーの応用

希ガスエキシマレーザーは、電子ビーム励起で装置がかなり大型になるためか、応用例はあまり多くない。しかし、真空紫外域の高出力レーザーと言うことを考えると将来広い応用分野が開けるものと思われる。

我々が、 Ar_2^* エキシマレーザーを開発し始めた動機は、磁場閉じ込め核融合プラズマ中の炭素原子をレーザー誘起蛍光法で測定するため、テストプラズマではあるが、 10^9cm^{-3} の炭素原子を検出した⁵³⁾。

非線形光学の分野では、波長が短いので、高いエネルギー準位に対する共鳴効果による増大を利用することができる。Hutchinsonら⁵⁴⁾は、1MWの170.94nmの Xe_2^* レーザー光を、Arの $3p^55s$ に二光子共振させ、THGで57nmの光を変換効率約 10^{-5} で得た。

我々は、 Ar_2^* レーザーで、水素ガスの誘導ラマン散乱の実験を行ない、ラマンセル内への入力約400kW、ガス圧8気圧のとき、強力な1次ストークス光(132.2nm)および、2次ストークス光(139.9nm)を得た⁵⁵⁾。水素ガス圧を $1/2$ 気圧まで下げても、1次のストークス光は、十分に観測できる。定量的な実験は現在進行中であるが、入力レーザー光強度が400kW位であるにもかかわらず、強いラマン光が観測され、共鳴効果が表われ始めている。反ストークス光は、分散のため、位相整合がとれず、観測されない。他のガスなどの混合による位相整合で、反ストークス光も可能であろう。この波長域の非線形光学は希ガスなどの共鳴効果を使えるので今後興味ある分野である。

1光子のエネルギーが大きいのので(Ar_2^* で $\sim 10\text{eV}$)光化学反応の実験も興味ある応用分野であろう。特に最近半導体のプロセスに於いて、希ガスハライドエキシマレーザーによるレーザーCVDの可能性が検討されているが、希ガスエキシマレーザーは、より波長が短いので、 CH_4

やSiH₄などの光化学反応を一光子吸収で行なうことができる。我々は、Ar₂*レーザー-CVDで、硬質炭素膜を作る基礎実験を始めている。

また、先に述べたように、エキシマの放射効率は50%にも達するので、この光で、OCSe⁵⁶⁾やOCS⁵⁷⁾、N₂O⁵⁸⁾などを光解離し、反転分布を作る試みがある。Kr₂*および、Xe₂*の放射で、OCSeおよび、OCSを解離し、Seの¹S₀-³P₁遷移(489nm)および、¹S₀-¹D₂遷移(777nm)のレーザー発振を、Sの¹S₀-¹D₂遷移で722.5nmのレーザー発振を得ている。エネルギー密度は2.5J/ℓで全効率は、1%であった。

希ガスエキシマレーザーの応用は、やっと始まったばかりであるが、高出力波長可変真空紫外光で、しかも、前述の誘導ラマンシフターを用いるとさらに波長範囲を広げることができるので、この波長減のレーザー分光は、今後の注目すべき応用分野であると考ええる。

5. まとめ,

希ガスエキシマレーザーについて、エキシマの生成過程、レーザーの発振特性に重点を置いて解説した。細かい点はまだ理解されていない所もあるが、Ar₂*レーザーおよび、Xe₂*レーザーについては、カイネティックスも明確になり、装置の設計もできるようになったので、今後の発展が期待できる。

電子ビーム装置、レーザー部、測定系など、技術的な点は、紙数の関係で詳しく触れることができなかつたので、他の機会に譲りたい。

筆者の力不足で、現在までの成果を必ずしも完全に網羅できていない懸念があることを、お断わりすると共に、読者のご教示、ご指摘が頂ければ幸いです。

参 考 文 献

- 1) L. Rayleigh: Proc. R. Soc. London, **A116** (1927) 702.
- 2) J. J. Hopfield: Phys. Rev. **35** (1930) 1133.
- 3) Y. Tanaka, R. E. Huffman and J. C. Rarrabee: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **2** (1962) 451.
- 4) N. G. Basov: IEEE J. Quantum Electron. **QE-2** (1966) 354.
- 5) H. A. Koehler, L. J. Ferderber, D. L. Rehhead and P. J. Ebert: Appl. Phys. Lett. **21** (1972) 198.
- 6) P. W. Poff, J. C. Swingle and C. K. Rhodes: Appl. Phys. Lett. **23** (1973) 245.
- 7) W. M. Hughes, J. Shannon and R. Hunter: Appl. Phys. Lett. **24** (1974) 488.
- 8) L. A. Kuznetsova, V. V. Kuzyarkov, V. A. Shpanskii and V. M. Khulonetskii: Vestn. Msk. Univ. Ser. II Shim **19** (1964).
- 9) M. E. Golde and B. A. Thrush: Chem. Phys. Lett. **29** (1974) 486.
- 10) J. E. Velazco and D. W. Setser: J. Chem. Phys. **62** (1975) 1990.
- 11) S. K. Searles and G. A. Hart: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 243.
- 12) C. A. Brau and J. J. Ewing: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 435.
- 13) E. R. Ault, R. S. Bradford, Jr. and M. L. Bhaumik: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 413.
- 14) J. J. Ewing and C. A. Brau: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 305.
- 15) J. A. Mangano and J. H. Jacob: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 495.
- 16) G. C. Tisone, A. K. Hays and J. M. Hoffman: Opt. Commun. **15** (1975) 188.
- 17) C. K. Rhodes (ed.): *Excimer Lasers*, (Springer-Verlag (N. Y. 1979).
- 18) M. H. R. Hutchinson: Appl. Phys. **21** (1980) 95.
- 19) M. L. Ginter: J. Chem. Phys. **42** (1965) 561.
- 20) R. C. Michaelson and A. L. Smith: J. Chem. Phys. **61** (1974) 2566.
- 21) T. L. Barr, D. Dee and F. R. Gilmore: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **15** (1975) 625.
- 22) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys. **52** (1970) 5170.
- 23) F. E. Mies: Mol. Phys. **26** (1973) 1233.
- 24) 藤原, 加藤, 山中: レーザー研究 **9** (1981) 46.
- 25) L. P. Peterson and J. E. Allen: J. Chem. Phys. **56** (1972) 6068.
- 26) R. L. Platzman: Int. J. Appl. Rad. Isotopes **10** (1961) 116.
- 27) D. C. Lorents: Physica **82C** (1976) 19.
- 28) a) T. E. Stewart, G. S. Hurst, T. E. Bortner, J. E. Parks, F. W. Martin and H. L. Weidner: J. Opt. Soc. Am. **60** (1970) 1290.
b) F. Collin and M. Michon: L'onde Electrique **54** (1974) 467.
c) E. E. Huber, Jr., D. A. Emmons and R. M. Lerner: Opt. Commun. **11** (1974) 155.
- 29) H. Powell and J. Murray: Lawrence Livermore Lab. Ann. Report. **UCRL-50021-75** (1975) 502.
- 30) J. B. Gerardo and A. W. Johnson: IEEE J. Quantum Electron. **QE-9** (1973) 748.

- 31) H. A. Koehler, L. J. Ferderber, D. L. Redhead and P. J. Ebert: Phys. Rev. **A9** (1974) 768.
- 32) C. W. Werner, E. V. George, P. W. Hoff and C. K. Rhodes: IEEE J. Quantum Electron. **QE-13** (1977) 769.
- 33) C. Duzy and J. Boness: IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 640.
- 34) W.-G. Wrobel: Rep. IPP 1/186, Max Planck Institut für Plasmaphysik, European Association D-8046 Garching, Federal Republic of Germany (1981 unpublished)
- 35) Y. Uehara, W. Sasaki, K. Tsuchida, E. Fujiwara, Y. Kato and M. Yamanaka: To be published.
- 36) Y. J. Shin and M. A. Biondi: Phys. Rev. **A17** (1978) 868.
- 37) A. H. Futch and F. A. Grant: Phys. Rev. **104** (1956) 356.
- 38) J. B. Gerardo and A. W. Johnson: Phys. Rev. **A10** (1974) 1204.
- 39) T. Rescigno et al.: J. Chem. Phys. **68** (1978) 5283.
- 40) 上原, 藤原, 土田, 佐々木, 加藤, 山中, 三宅, 齊藤, 藤田: レーザー研究 **11** (1983) 682.
- 41) Y. Uehara, W. Sasaki, S. Saito, E. Fujiwara, Y. Kato, M. Yamanaka, K. Tsuchida and J. Fujita: Opt. Lett. **9** (1984) 539.
- 42) 佐々木: 光学 **14** (1985) 224.
- 43) 上原, 藤原, 笠井, 土田, 佐々木, 加藤, 山中, 齊藤, 藤田: レーザー研究 **13** (1985) 793.
- 44) D. J. Bradley, et al.: Opt. Commun. **11** (1974) 335.
- 45) E. R. Ault, et al.: (un published).
- 46) R. O. Hunter, J. Shannon and W. Hughes: Maxwell Lab. Report **MRL-378** (1975).
- 47) F. Collier and P. Cottin: Opt. Commun. **25** (1975) 89.
- 48) P. D. Slade: IEEE J. Quantum Electron. **QE-14** (1978) 637.
- 49) C. B. Edwards, M. H. R. Hutchinson, D. J. Bradley and M. D. Hutchinson: Rev. Sci. Instrum. **50** (1979) 1201.
- 50) D. J. Bradley, D. R. Hull, M. H. R. Hutchinson and M. W. McGeoch: Opt. Commun. **14** (1975) 1.
- 51) W.-G. Wrobel, H. Rohr and K.-H. Steuer: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 113.
- 52) Y. Uehara, W. Sasaki, S. Kasai, S. Saito, E. Fujiwara, Y. Kato, C. Yamanaka, K. Tsuchida and J. Fujita: Opt. Lett. **10** (1985) 487.
- 53) K. Tsuchida, Y. Uehara, W. Sasaki, E. Kawatoh, E. Fujiwara, Y. Kato, M. Yamanaka, K. Kadota and J. Fujita: J. Nucl. Mater. **128 & 129** (1984) 982.
- 54) M. H. R. Hutchinson, C. C. Ling and D. J. Bradley: Opt. Commun. **18** (1976) 203.
- 55) 佐々木, 上原, 江島, 黒沢, 河藤: 電気学会研究会資料, **OQD-85-74**.
- 56) G. Black, R. L. Sharpless and T. G. Slanger: J. Chem. Phys. **64** (1975) 3985.
- 57) G. Black, R. L. Sharpless, T. G. Slanger and D. C. Lorents: J. Chem. Phys. **62** (1975) 4274.
- 58) G. Black, R. L. Sharpless, T. G. Slanger and D. C. Lorents: J. Chem. Phys. **62** (1975) 4266.