

Fabry-Perot 共振器吸収セルを用いたメタン分子および  
ヨウ化メチル分子倍音振動遷移の高分解能分光

2000 年度

石橋 爾子

# 目次

	page
<b>第 1 章 序論</b> .....	1
1.1 高分解能分光 .....	1
1.2 sub-Doppler 分光 .....	2
1.3 Fabry-Perot 共振器を用いた飽和吸収分光 .....	4
1.4 本研究の目的と意義 .....	5
<b>第 2 章 Fabry-Perot 共振器吸収セルを用いた飽和吸収分光</b> ..	8
2.1 気体分子の光吸収スペクトル .....	8
2.1.1 電磁波と物質のコヒーレント相互作用 .....	8
2.1.2 自然幅 .....	10
2.1.3 圧力幅 .....	10
2.1.4 通過時間 (transit time) による幅 .....	11
2.1.5 飽和幅 .....	11
2.1.6 Doppler 幅 .....	12
2.1.7 全スペクトル形 .....	13
2.2 飽和吸収分光 .....	14
2.3 Fabry-Perot 共振器の理論 .....	17
2.3.1 Fabry-Perot 共振器 .....	18
2.3.2 Fabry-Perot 共振器中の吸収媒質の効果 .....	19
2.3.3 Fabry-Perot 共振器の共振モード .....	24
2.4 周波数変調法 .....	25
2.4.1 周波数変調された光電場 .....	25
2.4.2 FM 分光法によって得られるスペクトル形 .....	26
2.5 実験 .....	29
2.5.1 Fabry-Perot 共振器型吸収セル .....	29
2.5.2 外部共振器型半導体レーザー .....	30
2.5.3 実験装置 .....	32
第 2 章 参考文献 .....	34
<b>第 3 章 Fabry-Perot 共振器を用いた高感度 FM 分光</b> .....	35
3.1 NICE-OHMS 法 .....	35
3.2 実験 .....	41
3.2.1 実験装置 .....	41

3.2.2	結果および考察	42
第3章	参考文献	48
<b>第4章</b>	<b>メタン分子飽和吸収線の絶対周波数測定</b>	<b>49</b>
4.1	光コムジェネレーターによる絶対周波数測定	50
4.2	Fabry-Perot 共振器吸収セルを用いたレーザー周波数安定化	53
4.3	実験	55
4.3.1	実験装置	55
4.3.2	結果および考察	57
第4章	参考文献	61
<b>第5章</b>	<b>ヨウ化メチル分子の飽和吸収分光</b>	<b>62</b>
5.1	実験	63
5.1.1	実験方法	63
5.1.2	結果および考察	63
第5章	参考文献	74
<b>第6章</b>	<b>二重共鳴分光におけるヨウ化メチル分子の dressed state の観測</b>	<b>75</b>
6.1	dressed state	77
6.1.1	dressed state の理論	78
6.1.2	Case 1: 一つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta$ )	82
6.1.3	Case 2: 二つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$ )	85
6.1.4	Case 3: 二つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_{\alpha} = \omega_{34} + \delta, \omega_{\beta} = \omega_{34} - \delta$ )	88
6.1.5	Case 4: 一つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_{\alpha} = \omega_{12}, \omega_{\beta} = \omega_{34}$ )	90
6.1.6	電気双極子相互作用の行列要素	93
6.2	ヨウ化メチル分子のエネルギー準位	95
6.3	実験	96
6.4	結果および考察	99
6.4.1	Case 1: 一つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta$ )	99
6.4.2	Case 2: 二つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$ )	105
6.4.3	Case 3: 二つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_{\alpha} = \omega_{34} + \delta, \omega_{\beta} = \omega_{34} - \delta$ )	108
6.4.4	Case 4: 一つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_{\alpha} = \omega_{12}, \omega_{\beta} = \omega_{34}$ )	109

第6章 参考文献	112
第7章 結論	113
第7章 参考文献	116
謝辞	117
付録	118
付録1 メタン分子の振動回転準位	118
付録2 対称コマ分子の回転準位	122
付録3 超微細構造	125
付録4 遷移双極子モーメントの計算	129
付録 参考文献	130

# 第 1 章 序論

## 1.1 高分解能分光

分光学は、光との相互作用によって物質の様々な性質を解明するための有効な手段である。その歴史は古く、科学の広い分野において大きな寄与をもたらしてきた。原子から放出される光のスペクトルは原子内の電子軌道に関する情報を与える。古典物理学では説明のできないこれらのスペクトルは、物理学における量子力学理論の発見を促した。また、分子の光吸収スペクトルは、分子の構造や、原子間の振動、回転、電子状態といった内部状態に関する情報を与え、分子構造の解明に大きく貢献している。化学においては、反応の途中に生成される不安定分子や反応中間物質が分光学的手法で調べられており、化学反応のメカニズムの解明に用いられている。さらに、分光学は物質の同定を行う上で威力を発揮する。例えば天文学においては、天体からの電磁波を周波数分解し、原子や分子の吸収・放出スペクトルを得る。これを実験室で得られるスペクトルと比較することにより、宇宙に存在する物質を同定することができる。また近年は、分光学的手法を用いて大気の組成を精密に分析したり、温室効果気体や微量気体分子などの濃度を精密に測定することが試みられており、注目を集めている。

1960 年にレーザーが発明されると、この画期的な光源は直ちに分光学へ応用された[1.1]。レーザー光は非常にスペクトル幅の狭い単色光源であり、強い干渉性（コヒーレンス）を示す。また、レーザービームはすぐれた指向性を持つ。このような特徴を生かして、非常に検出感度の高い分光法や周波数分解能の高い高分解能分光といった様々な新しい分光法が確立され、分光学の研究領域は飛躍的に拡大した。

本論文では、高分解能レーザー分光装置の作製とそれを用いた分光測定の研究に関して報告する。高分解能分光とは、高い周波数分解能で原子・分子の光吸収（放出）スペクトルを観測する方法である。高分解能分光は、より正確な光吸収（放出）周波数を決定する。Hänsch らは水素原子の 1S-2S 遷移と 2S-4P 遷移の遷移周波数差を正確に測定し、水素原子 1S 状態の Lamb シフトを測定した[1.2]。Lamb シフトは量子電磁力学（QED）理論によって予言され、Lamb らによって実験的に示されていたが[1.3]、Hänsch らはこれを光学領域のレーザー分光によって明らかにした。現在では、水素原子の 1S-2S 遷移の遷移周波数を  $3.4 \times 10^{13}$  の精度で測定できるようになり、Lamb シフトと理論計算との比較により、QED 理論をより精密に検証する試みがされている[1.4]。また、このような測定結果から、物理定数を高精度に決定することができる。Hänsch らはこれからリドベルグ定数を  $1.2 \times 10^{11}$  の精度で決定した。このように物理定数を精密測定

することは、種々の物理実験を精度良く行うためだけでなく、Diracによって提起された物理定数が時間的に変化しないかという問題の検証をすることにもなっている。

また、高分解能分光により、近接する光吸収（放出）スペクトルを分離することができるため、物質のより精密なスペクトル構造を調べることができる。Brewerらは $3.39\ \mu\text{m}$ のHe-Neレーザーを用いてメタン分子 $\nu_3$ 振動 $P(7)$ 遷移の飽和吸収分光を行った[1.5]。メタン分子は球コマ分子であるが、 $\nu_3$ 振動励起状態では対称性が崩れ、僅かな極性を持つ[1.6]。Brewerらは飽和吸収分光で1 MHz程度のStark分裂を分離して観測し、振動誘起電気永久双極子モーメントを正確に測定した。また、高分解能分光で得られたスペクトル構造は、物理理論の検証に用いられる。例えば、光学活性な右手系の分子と左手系の分子では光吸収スペクトルの周波数が僅かに異なることが、パリティ非保存の理論から予言されている[1.7]。このような光吸収スペクトルにおける分裂はまだ観測されていないが[1.8]、観測されれば弱い相互作用の理論を検証する証拠となるであろう。

高分解能分光の応用として、光領域における高精度周波数標準の研究がある。光の周波数の一次標準は、セシウム原子( $^{133}\text{Cs}$ )の超微細構造準位間のマイクロ波遷移であり、その周波数は $9\ 192\ 631\ 770\ \text{Hz}$ と定められている[1.9]。しかし、光領域における基準として一次標準をそのまま利用することは難しいので、光通信やレーザー分光といった応用の多い光領域における高精度な二次標準が必要とされる。周波数標準には、スペクトル幅の狭い原子・分子スペクトルが用いられる。このため、高分解能分光技術が必要とされている。情報量の高密度化が進む光通信技術の研究や、上述のような精密分光測定には、こうした高精度周波数標準が必要不可欠となっている。

## 1.2 sub-Doppler 分光法

分光装置の分解能が十分に高い場合、スペクトル分解能は試料の光吸収（放出）スペクトル幅によって決まる。低圧原子・分子気体を試料としてレーザー分光を行う場合、スペクトル幅を決める最大の要因は、原子・分子の速度分布によって生じるDoppler幅であり、分解能は約 $10^\circ$ に制限される。しかし、微細なスペクトル構造を分解して観測したり、遷移周波数をより精度良く決定するためには、Doppler広がりを抑えるか、もしくはDoppler分解能を超えるsub-Doppler分解能分光技術が必要である。

前者の方法としては、分子ビーム、低温分光などがある。分子を真空中に噴射して分子ビームを作り、ビームの垂直方向から観測すると、Doppler幅が狭まる。また、液体ヘリウムなどの冷媒によって分子を低温にした上で分光観測を

行くと、Doppler 幅は常温の 1/10 程度になる。しかし、通常、これらの方法は実験装置が複雑で、また吸収セルに試料を封入する方法に比べ観測できる分子数が少ないため検出感度が下がる。

一方、常温分子のうち特定の速度成分を持った分子だけを観測したり、対向する光ビームによって Doppler シフトを打ち消す方法では、Doppler 幅に制限されないスペクトルを観測できる。例として、飽和吸収分光、二光子吸収分光、偏光分光法などが挙げられる[1.1]。中でも飽和吸収分光は、レーザーを用いれば容易に行うことができ装置も簡便であるため、多くの実験に用いられてきた。

飽和効果は気体レーザーにおいて、Doppler 幅で広がる増幅スペクトルの中心にくぼみ（ラム・ディップ）ができる現象として発見された[1.10]。飽和吸収分光はこれを高分解能分光に応用したものである。Hall らは He-Ne レーザー共振器中に低圧のメタン分子を封入した吸収セルを挿入し、反転ラム・ディップを得た[1.11]。Doppler 幅の中央に得られた鋭いピークは、この方法が従来の線形吸収分光に比べて飛躍的に分解能を高めることができることを示した。レーザー技術の進歩に従って、レーザー共振器の外に吸収セルを置く方法でも飽和吸収スペクトルが観測されるようになった[1.12]。典型的な飽和吸収分光の実験装置図を図 1.2 に示す。Gerhardt らはこの方法で、線形分光では Doppler 幅により分解できないセシウム原子の同位体シフトを観測した。さらに、上原らは大口径の長光路セルを使って、メタン分子の飽和吸収分光を行い、1 kHz を上回る分解能でメタン分子の磁気超微細構造、さらに光子の持つ運動量による反跳分裂を分離して観測した[1.13]。

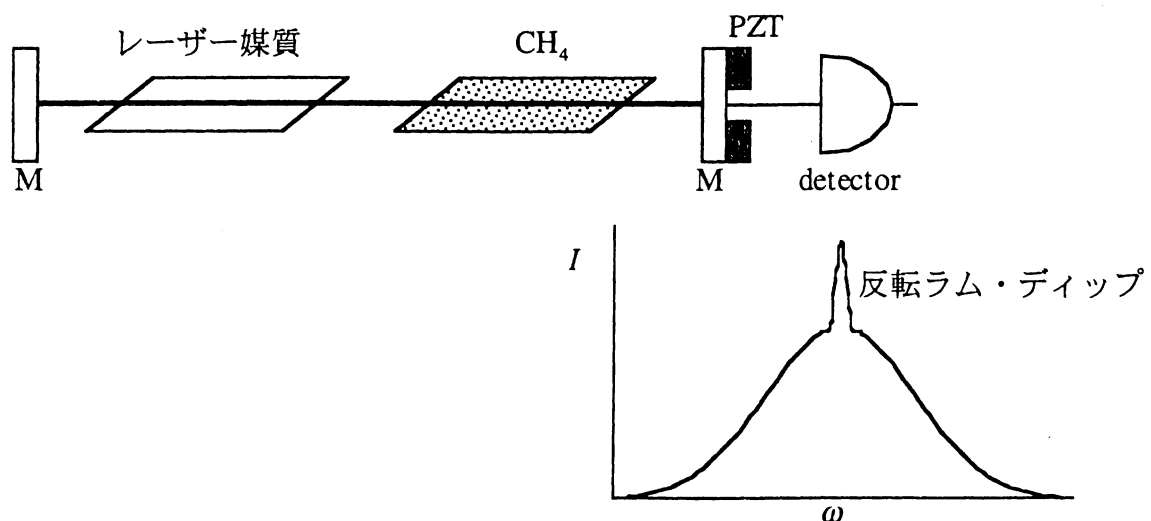


図 1.1 反転ラム・ディップの観測 (M: Mirror、PZT: Piezo electric-transducer)

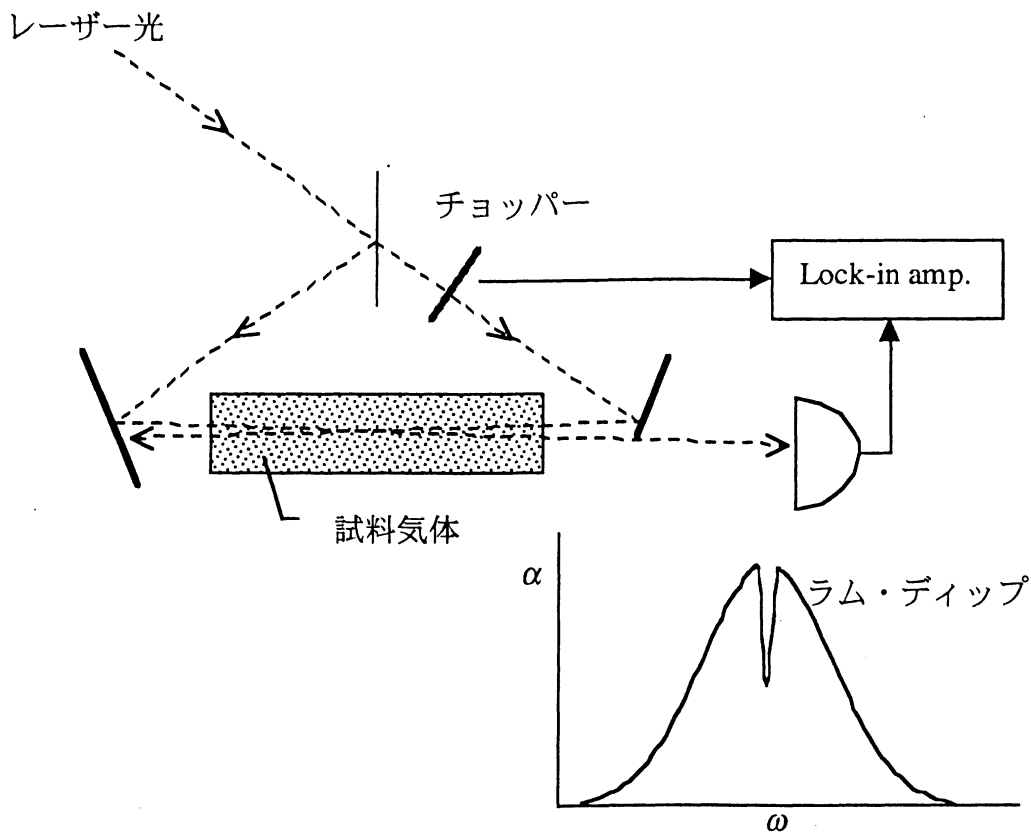


図 1.2 飽和吸収分光の実験装置

### 1.3 Fabry-Perot 共振器を用いた飽和吸収分光

飽和吸収分光は、光と物質が強く相互作用するときに生じる光吸収の非線形効果を利用する。光と物質の相互作用の強さはラビ周波数  $x = E\mu/h$  で評価できる。ここで  $E$  は光の電場振幅、 $\mu$  は遷移双極子モーメント、 $h$  はプランク定数である。ラビ周波数がスペクトルの緩和過程による幅（均一幅）より大きいと、吸収の飽和効果が顕著になる。可視域には遷移双極子モーメントの大きい分子の電子遷移が多く存在し、また、高出力な色素レーザーが使用できるため、容易に大きなラビ周波数が得られる。分子の基本振動バンドが多く存在する中赤外領域では、炭酸ガスレーザーなど高出力の気体レーザーを用いることができる。一方、近赤外領域においては、広い発振波長域を持つ半導体レーザーを使用できるが、飽和吸収分光を行うのは難しい。これは、近赤外域に存在する吸収スペクトルの多くは分子の倍音 (overtone) 振動もしくは結合音 (combination) 振動遷移であり、これらの遷移双極子モーメントが極めて小さいためである。典型的な電子遷移や回転遷移では遷移双極子モーメントは約 1 Debye (= 3.3



$\times 10^{-30}$  C·m)、基本振動バンドでは約 0.1 Debye であるのに対して、例えばメタン分子の  $2\nu_3$  振動バンド ( $\nu_3$  振動の倍音遷移) ではわずか 3 mDebye である。このため、吸収を飽和させるためには強いレーザー光源が必要であり、従来は飽和吸収分光で sub-Doppler 分解能を得ることは困難であった。

1994 年に de Labachellerie らは Fabry-Perot 共振器中に試料気体を封入する方法により、アセチレン分子の  $1.5 \mu\text{m}$  帯結合音振動バンドで飽和吸収スペクトルを観測した[1.14]。Fabry-Perot 共振器内では光の定在波ができており、定在波の腹の部分では光電場が強め合っている。このため、出力パワーの小さい半導体レーザーを光源とした飽和吸収分光が可能となった。続いて、 $1.5 \mu\text{m}$  帯外部共振器型半導体レーザーを用いて、シアン化水素分子の飽和吸収スペクトルが観測されている[1.15]。Hall らはこの手法を  $0.78 \mu\text{m}$  帯および  $1.064 \mu\text{m}$  帯の分光に応用し、アセチレン分子とその重水素化合物 ( $\text{C}_2\text{HD}$ ) の飽和吸収スペクトルを観測した[1.16, 1.17]。このとき観測されたスペクトルは、半値全幅で 70 kHz と非常に狭い。また、鈴木らはこの手法を用いて  $1.66 \mu\text{m}$  帯のメタン分子  $2\nu_3$  振動バンドで飽和吸収スペクトルを得ている[1.18, 1.19]。

Fabry-Perot 共振器を吸収セルとして用いるこの方法は、実効吸収長が長く高感度であるが、これに周波数変調法を組み合わせると、さらに感度が飛躍的に向上する[1.20]。この手法は NICE-OHMS 法と名付けられている。これに関しては第 3 章で詳しく述べる。また、最近では NICE-OHMS 法が Doppler 分解能の高感度分光に用いられており、微量気体濃度の精密測定への応用が期待されている[1.21]。

## 1.4 本研究の目的と意義

レーザー分光法は高分解能と感度を持つことが示されていたが、これは  $3.39 \mu\text{m}$  の He-Ne レーザーとメタン分子  $P(7)$  遷移のように、レーザー発振周波数と分子の遷移周波数とが偶然に一致している場合にのみ可能であった。周波数可変な差周波レーザー、赤外域の半導体レーザーは、出力強度が小さいため、原子や分子の遷移周波数と共鳴しても飽和吸収分光に利用することはできなかった。本研究の意義は、Fabry-Perot 共振器を吸収セルに用いて、半導体レーザーを近赤外域の飽和吸収分光に利用できるようにした点にある。この分光装置により、分子の倍音振動バンドや結合音振動バンドで飽和吸収分光が可能となった。このため、分子の振動バンド全体に亘って sub-Doppler 分光を行えるため、分子振動励起状態の研究に有効であることが示されている[1.19]。

本研究は、従来の Fabry-Perot 共振器中に試料気体を封入する分光装置の性能を向上させること、作製した分光装置の有効性を示すこと、この分光装置を用

いて分子における新たな知見を得ることを目的とした。このために、この分光装置を 1.6  $\mu\text{m}$  帯のメタン分子 ( $^{12}\text{CH}_4$  および  $^{13}\text{CH}_4$ ) およびヨウ化メチル分子 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の倍音振動遷移の観測に用いた。

まず、Fabry-Perot 共振器を使った飽和吸収分光装置の検出感度を向上することを試みた。飽和吸収分光において分解能をさらに高めるためには、分子数密度やレーザーパワーを減らすことが必要であり、信号強度は減少する。このため、高分解能化には検出感度の向上が不可欠となる。本研究では Fabry-Perot 共振器を吸収セルとして用いる方法に周波数変調分光法 (FM 分光法) を組み合わせ、検出感度の向上を図った。

この分光装置を用いて、周波数二次標準の確立を目指した。前述のとおり、スペクトル幅の狭い分子スペクトルは精度のよい周波数標準として用いることができる。本研究では 1.6  $\mu\text{m}$  帯メタン分子  $2\nu_3$  振動遷移を sub-Doppler 分解能で観測した。さらに、半導体レーザーの周波数をこのスペクトルに安定化し、その絶対周波数を 1 MHz を上回る精度で測定することを目指した。

次にこの分光装置が複雑な分子スペクトルの解析に有効であることを示すため、1.6  $\mu\text{m}$  帯ヨウ化メチル分子  $2\nu_4$  振動バンドで飽和吸収分光を行った。分子は一般に複雑なエネルギー構造を持つために、広い周波数領域に亘って多くの光吸収スペクトルを持つ。本研究ではヨウ化メチル分子のスペクトルを 5990 ~ 5135  $\text{cm}^{-1}$  に亘って sub-Doppler 分解能で記録し、ヨウ化メチル分子の超微細分裂の観測を目指した。また、得られたスペクトルから  $\nu_4 = 2$  振動励起状態における新たな知見を得ることを目的とした。

さらに、非線形分光法の一つである二重共鳴分光を分子の近赤外遷移で行うことを目指した。Fabry-Perot 共振器吸収セル中にラジオ波 (rf) 電極を挿入して近赤外-ラジオ波二重共鳴分光を行った。試料としてはヨウ化メチル分子を用いた。また、本研究で作製した高分解能分光装置が、分子と電磁場が複雑に結合した、いわゆる着衣の状態 (dressed state) の解析にも有用であることを示した。

本論文では、まず第 2 章で Fabry-Perot 共振器を用いた分光装置と、レーザー光源などの主な実験系について述べる。第 3 章では、FM 分光法により検出感度を向上させたことに関して述べる。第 4 章では、メタン分子の遷移周波数を精密測定し、周波数標準技術に適用したことに関して述べる。第 5 章では、ヨウ化メチル分子の飽和吸収分光と、その解析結果について述べる。第 6 章では近赤外-ラジオ波二重共鳴分光への応用と、dressed state の解析について述べ、第 7 章を結論とする。

第 1 章 参考文献

- 1.1. For example, W. Demtröder, "Laser Spectroscopy," Springer-Verlag, New York (1982).
- 1.2. T. W. Hänsch, M. H. Nayfeh, S. A. Lee, S. M. Curry, and I. S. Shahin; *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1336 (1974).
- 1.3. W. E. Lamb, Jr. and R. C. Retherford; *Phys. Rev.* **72**, 241 (1947).
- 1.4. Th. Udem, A. Huber, B. Gross, J. Reichert, M. Prevedelli, M. Weitz, and T. W. Hänsch; *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2646 (1997).
- 1.5. A. C. Luntz and R. G. Brewer; *J. Chem. Phys.* **54**, 3641 (1971).
- 1.6. M. Mizushima and P. Venkateswarlu; *J. Chem. Phys.* **21**, 715 (1953).
- 1.7. M. Quack and J. Stohner; *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3807 (2000).
- 1.8. Ch. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, Ch. J. Bordé, and Ch. Chardonnet; *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1554 (1999).
- 1.9. 第 13 回国際度量衡総会 (1969).
- 1.10. A. Javan, W. R. Bennett, and Jr., D. R. Herriott; *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
- 1.11. J. L. Hall; *IEEE. J. Quantum Electron.* **4**, 638 (1968).
- 1.12. H. Gerhardt, E. Matthias, F. Schneider, and A. Timmermann; *Z. Phys. A* **288**, 327 (1978).
- 1.13. J. L. Hall, C. J. Bordé, and K. Uehara; *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1339 (1976).
- 1.14. M. de Labachellerie, K. Nakagawa, and M. Ohtsu; *Opt. Lett.* **19**, 840 (1994).
- 1.15. M. de Labachellerie, K. Nakagawa, Y. Awaji, and M. Ohtsu; *Opt. Lett.* **20**, 572 (1995).
- 1.16. L.-S. Ma, J. Ye, P. Dube, and J. L. Hall, "Laser Spectroscopy XII," M. Inguscio, M. Allegrini, and A. Sasso, eds., World Scientific, Singapore (1996).
- 1.17. J. Ye, L.-S. Ma, and J. L. Hall; *Opt. Lett.* **21**, 1000 (1996).
- 1.18. K. Suzumura and H. Sasada; *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1620 (1995).
- 1.19. H. Sasada, K. Suzumura, and C. Ishibashi; *J. Chem. Phys.* **105**, 9027 (1996).
- 1.20. J. Ye, L.-S. Ma, and J. L. Hall; *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 6 (1998).
- 1.21. L. Gainfrani, R. W. Fox, and L. Hollberg; *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 2247 (1999).

## 第2章 Fabry-Perot 共振器吸収セルを用いた飽和吸収分光

本章では、本論文の基礎となっている Fabry-Perot 共振器を使った飽和吸収分光について述べる。まず気体分子試料で観測される光の吸収（放出）スペクトル形について述べ、飽和吸収分光法の原理に関して述べる。次に、Fabry-Perot 共振器、周波数変調法について述べ、最後に実験に用いた Fabry-Perot 共振器吸収セルやレーザー光源などの実験装置に関して述べる。これらの実験装置は、後の各章で述べる実験において共通する部分である。

### 2.1 気体分子の光吸収スペクトル

本節では物質の光吸収スペクトルについて述べる。

光吸収の共鳴周波数  $\omega_0$  は、分子の電子状態や振動・回転状態など、内部状態のエネルギー間隔に関する情報を与える。スペクトルの形やその幅  $\Delta\omega$  は、光と分子との相互作用時間や分子の置かれている環境によって決まる。前者によって生じる幅を均一幅といい、後者を不均一幅と呼ぶ。

以下では、まず電磁波と物質のコヒーレント相互作用から吸収係数を求め、次にスペクトル幅を決める個々の要因について述べる。

#### 2.1.1 電磁波と物質のコヒーレント相互作用

光吸収スペクトルを考察するために、図 2.1 に示す 2 準位原子（分子）と電磁波の相互作用を考える。多数の原子や分子による光吸収を考える場合、密度行列を使うと便利である。密度行列  $\rho$  の運動方程式は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] \quad (2.1)$$

で与えられる。 $H$  はハミルトニアであり、 $i$  準位の固有エネルギーを  $\hbar\omega_i$ 、二準位間の遷移双極子モーメントを  $\mu$ 、光電場を  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  として

$$H = \begin{bmatrix} \hbar\omega_1 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \hbar\omega_2 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

と表される。ここで、 $\hbar = h/2\pi$  である。 $\omega_1 < \omega_2$  の場合、 $\omega_2 - \omega_1 = \omega_0$  とおき、 $2 \times 2$  の密度行列の各要素について(2.1)式を計算すると

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = i\omega_0 \rho_{12} - i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (2.3.1)$$

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = -i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (2.3.2)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (2.3.3)$$

となる。ここで、緩和の効果を現象論的に導入する。密度行列の対角成分および非対角成分に関する緩和定数をそれぞれ  $\Gamma$ 、 $\gamma$  とすると(2.3)式は

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = (i\omega_0 - \gamma)\rho_{12} - i \frac{\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (2.4.1)$$

$$\frac{\partial (\rho_{11} - \rho_{22})}{\partial t} = -\Gamma(\rho_{11} - \rho_{22}) + \Gamma(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) - i \frac{2\mu E(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (2.4.2)$$

と書かれる。 $\Gamma$ 、 $\gamma$  はそれぞれ縦緩和レート、横緩和レートと呼ばれる。また、 $\rho_{11}^0$  および  $\rho_{22}^0$  はそれぞれ電磁場が無いときの  $\rho_{11}$ 、 $\rho_{22}$  の定常値である。 $\omega + \omega_0$  で振動する項を無視する近似（回転波近似）のもとで(2.4)式の定常解を求めると、

$$\rho_{12} = -\frac{i\Omega e^{i\omega t}}{i(\omega - \omega_0) + \gamma} \frac{(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0)}{2} \left[ 1 - \frac{\frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} \right] \quad (2.5.1)$$

$$\rho_{11} - \rho_{22} = (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \left[ 1 - \frac{\frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} \right] \quad (2.5.2)$$

となる。ここで、 $\Omega = \mu E_0 / \hbar$  はラビ（角）周波数である。

光電場によって励起される原子の双極子モーメント  $p$  は

$$p = \text{Tr}(\rho \mu) = \rho_{12} \mu + c.c. \quad (2.6)$$

によって求められる。 $c.c.$  は複素共役である。(2.5.1)式を(2.6)式に代入すると

$$p = -\frac{|\mu|^2}{2\hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} E_0 e^{i\omega t} + c.c. \quad (2.7)$$

と求められる。このような二準位系の原子が単位体積あたり  $N$  個あるとき、 $P = Np$  の巨視的分極が生じ、このときの電気感受率  $\chi = \chi' - i\chi''$  ( $= P/\epsilon_0 E$ ) は

$$\chi(\omega) = -\frac{N\mu^2}{\epsilon_0 \hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} \quad (2.8)$$

となる。ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。パワー吸収係数  $\alpha(\omega)$  は  $\chi$  の虚数部  $\chi''$  から

$$\alpha(\omega) = k\chi''(\omega) = -\frac{N\mu^2 k}{\epsilon_0 \hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} \quad (2.9)$$

と得られる。ここで  $k$  ( $= \omega/c$ ) は電磁波の波数である。

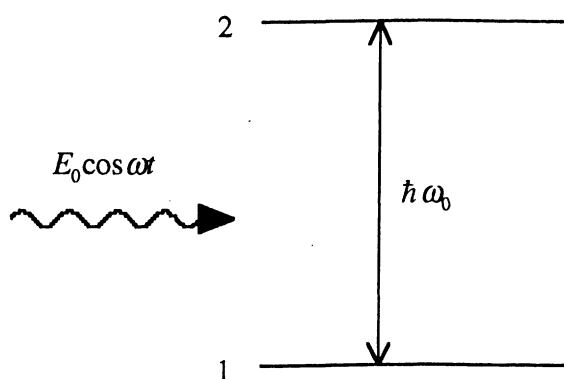


図 2.1 電磁場と相互作用する二準位系

### 2.1.2 自然幅

(2.9)式においてラビ周波数が十分小さいとき ( $|\Omega|^2 \ll \gamma T$ )、吸収スペクトルは

$$\alpha(\omega) \propto f(\omega; \omega_0, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (2.10)$$

という Lorentz 型である。半値半幅 (Half width at half maximum: HWHM) のスペクトル幅  $\gamma$  が自然放出による他準位への緩和速度  $\gamma_n$  で決まるとき、

$$\gamma_n = \frac{2\omega_0^3}{3\epsilon_0 hc^3} |\mu|^2 \quad (2.11)$$

で与えられ、これを自然幅という。ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $c$  は光速を表す。(2.11)式は Einstein の A 係数として知られている。

メタン分子の  $2\nu_3$  振動バンドの上準位は  $\nu_3 = 2$  状態であり、この状態からの自然放出は  $\nu_3 = 1$  状態への緩和が主である。その遷移周波数は  $\nu_0 = 91$  THz (波長  $3.3 \mu\text{m}$ )、遷移双極子モーメント  $0.3$  Debye であり、 $\gamma_n$  は  $660 \text{ s}^{-1}$  となる。

### 2.1.3 圧力幅

他の原子との衝突によって他準位への遷移が起こったり、波動関数の位相がずれると、自然幅と同様に Lorentz 型のスペクトル幅を生じる。単位時間内の衝突回数は分子密度、すなわち圧力に比例するため、衝突によるスペクトル幅は圧力  $p$  に比例し、

$$\gamma_p = Cp \quad (2.12)$$

のように書ける。これを圧力幅という。圧力幅は例えば常温メタン分子  $\nu_3$  振動バンドの圧力幅 (HWHM)  $\Delta\nu_p$  ( $= \Delta\omega_p/2\pi$ ) は 1 気圧付近で測定された線幅から

$$\Delta\nu_p = (3.4 \pm 0.3)\text{kHz/mTorr} \times p \quad (2.13)$$

と求められている[2.1]。

また、衝突の際、二つの分子が相互作用するために内部エネルギー準位がシフトし、このため遷移周波数がシフトすることが知られており、圧力シフトと呼ばれる。圧力シフトも圧力に比例することが知られている。

### 2.1.4 通過時間 (transit time) による幅

気体分子が光ビームを横切る時間が有限であるためにスペクトル幅を生じる。これを通過時間による幅 (transit time width) と呼ぶ。通過時間は光ビーム径を  $w$  とすると、近似的に

$$\tau_t = \frac{w}{v_{mp}} \quad (2.14)$$

で求められる。ただし速度  $v_{mp}$  は最確速度 (most probable velocity)

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.15)$$

である。 $m$  は分子質量、 $k_B$  は Boltzman 定数、 $T$  は絶対温度を表す。このとき、スペクトル幅は

$$\gamma_t = \frac{1}{\tau_t} \quad (2.16)$$

となり、 $w$  に逆比例することがわかる。

常温 ( $T \approx 300\text{ K}$ ) のメタン分子がビーム径  $1\text{ mm}$  のレーザーを通過する場合、通過時間  $\tau_t$  は  $1.8 \times 10^{-6}\text{ s}$  となり、スペクトル幅は  $560\text{ kHz}$  となる。また、同じ条件でヨウ化メチル分子の場合、 $190\text{ kHz}$  となる。

### 2.1.5 飽和幅

(2.9)式で表される吸収係数のスペクトル幅は

$$\Delta\omega_h = \gamma \sqrt{1 + \frac{|\Omega|^2}{\gamma\Gamma}} \quad (2.17)$$

である。ラビ周波数  $\Omega$  が  $\sqrt{\gamma\Gamma}$  に比べて小さいときは、スペクトル幅は  $\gamma$  で決まるが、 $\Omega$  が大きくなると、スペクトル幅はラビ周波数  $\Omega$  に近づく。

$$G = \frac{|\Omega|^2}{\gamma\Gamma} \quad (2.18)$$

は飽和パラメータと呼ばれ、光吸収の飽和効果の大きさを表す。 $G$  が 1 程度になるとスペクトル幅は  $\Omega$  で決まる。飽和効果については 2.2 節で詳しく述べ

る。

### 2.1.6 Doppler 幅

周波数  $\omega$  の光の進行方向 ( $z$  軸) に速度成分  $v_z$  を持つ気体分子は、

$$\omega' = \left(1 - \frac{v_z}{c}\right) \omega \quad (2.19)$$

の周波数の光電場を感じる。(2.19)式で、周波数シフト  $v_z \omega / c$  を Doppler シフトという。このため、吸収係数  $\alpha$  は(2.9)式の  $\omega$  を(2.19)式で表される  $\omega$  に変更した形になる。 $v_z$  は分布を持つため、個々の分子が感じる Doppler シフトが異なり、スペクトル幅は広がる (図 2.2)。これを Doppler 幅と呼ぶ。熱平衡状態にある気体分子の速度分布は Maxwell-Boltzmann 分布となり、光軸方向の速度分布関数  $f_{MB}(v_z)$  は

$$f_{MB}(v_z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} v_{mp}} \exp\left(-\frac{v_z^2}{v_{mp}^2}\right) \quad (2.20)$$

で表される Gauss 型関数である。このとき吸収係数は

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= -\frac{N\mu^2 k\gamma}{\epsilon_0 \hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_{MB}(v_z)}{\left(\omega - \omega_0 + \frac{v_z \omega}{c}\right)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} dv_z \\ &= -\frac{N\mu^2 k\gamma}{\epsilon_0 \hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-v_z^2/v_{mp}^2]}{\sqrt{\pi} v_{mp}} \frac{1}{\left(\omega - \omega_0 + \frac{v_z \omega}{c}\right)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} dv_z \end{aligned} \quad (2.21)$$

という畳込み積分によって求められる。Doppler シフトが  $\left(\frac{v_{mp} \omega}{c}\right)^2 \gg \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2$

を満たすとき、吸収スペクトルは

$$\alpha(\omega) = -\frac{N\mu^2 k\gamma}{\epsilon_0 \hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\sqrt{\ln 2 / \pi}}{\Delta\omega_D} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega_D^2 / \ln 2}\right] \quad (2.22)$$

の Gauss 型スペクトルになる。ここで、 $\Delta\omega_D$  はスペクトルの半値半幅 (HWHM) に相当し、

$$\Delta\omega_D = \sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0}{c} v_{mp} \quad (2.23)$$

である。 $\Delta\omega_D$  は Doppler 幅と呼ばれる。(2.23)式の具体的な計算には

$$\Delta\nu_D = \frac{\Delta\omega_D}{2\pi} = 3.58 \times 10^{-7} \text{ a.m.u.}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1/2} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (2.24)$$

の形が便利である。ここで、a.m.u. は原子単位質量 (atomic mass unit)、 $\nu_0 (= \omega_0 / 2\pi)$  は遷移の中心周波数を表す。室温 ( $T = 300 \text{ K}$ ) では  $1.66 \mu\text{m}$  帯のメタン分子の



Doppler 幅は 280 MHz、ヨウ化メチル分子の Doppler 幅は 94.0 MHz と計算される。

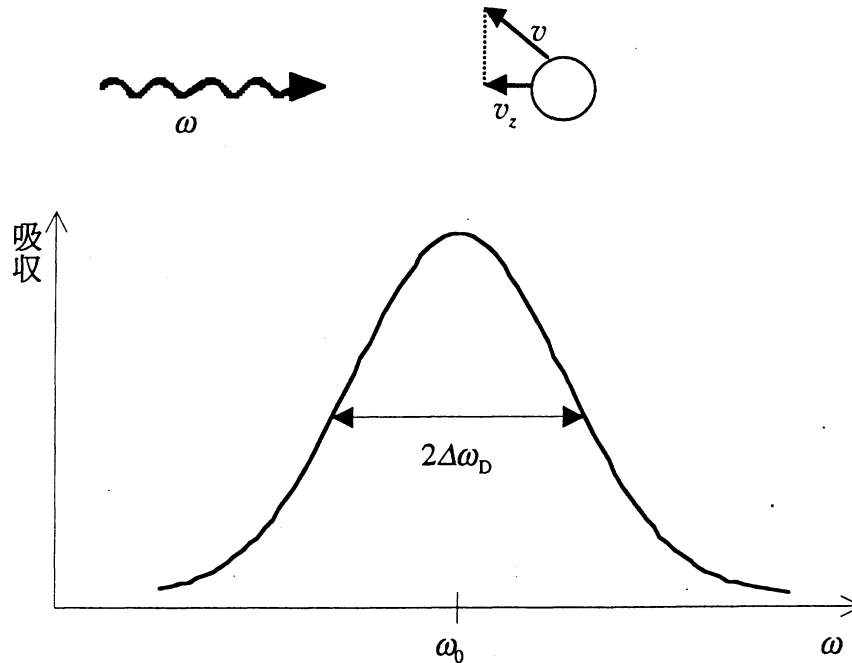


図 2.2 Doppler 幅

### 2.1.7 全スペクトル形

光吸収スペクトルが上記のような種々のスペクトル幅を含む場合、全体のスペクトル形  $f_i(\omega)$  は

$$f_i(\omega) = \int f_1(\omega - \omega') \cdot f_2(\omega' - \omega_0) d\omega' \quad (2.25)$$

のような畳込み積分で求められる (図 2.3)。  $f_1(\omega)$ 、  $f_2(\omega)$  がスペクトル幅  $\Delta\omega_1$ 、  $\Delta\omega_2$  を持つ Lorentz 型スペクトルの場合、  $f_i(\omega)$  はスペクトル幅  $\Delta\omega_i = \Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$  の Lorentz 型となり、  $f_1(\omega)$ 、  $f_2(\omega)$  が共に Gauss 型スペクトルの場合、  $f_i(\omega)$  はスペクトル幅  $\Delta\omega_i = \sqrt{\Delta\omega_1^2 + \Delta\omega_2^2}$  の Gauss 型になる。

また、一般に気体分子のスペクトルは(2.21)式のように、 Gauss 型と Lorentz 型の畳込み積分で表され、これを Voigt profile という。

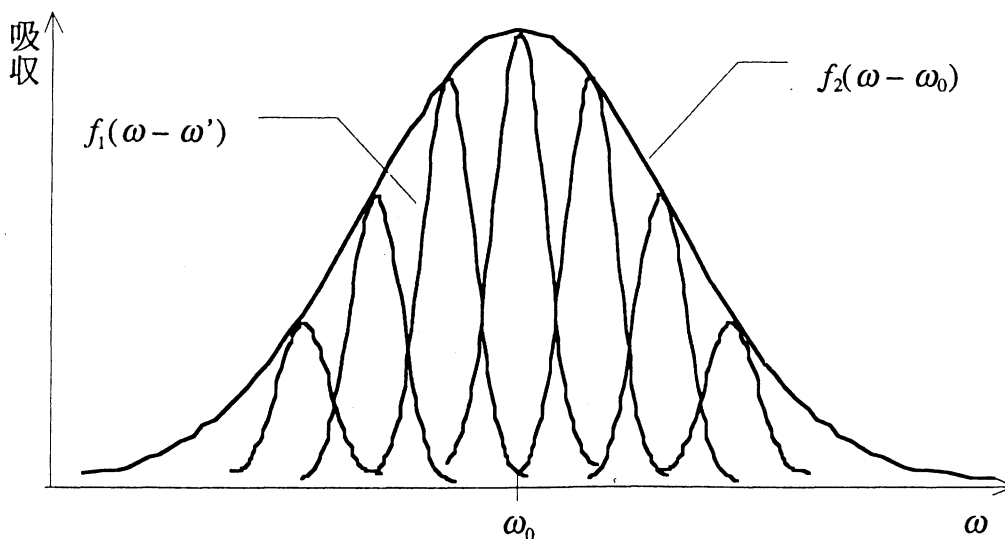


図 2.3 畳込み積分

## 2.2 飽和吸収分光

分子の光吸収強度は下準位からの吸収と上準位からの放出の差として求められ、したがって上下準位の分布数の差に比例する。通常、常温の赤外遷移では  $\hbar\omega \gg k_B T$  では大部分の分子が下準位にあるが、光強度が強くなりラビ周波数が緩和速度程度になると、上下準位の分布数の差が減少する。このため吸収強度が減少し、これを吸収が飽和するという。

常温低圧気体分子の赤外吸収スペクトルでは、Doppler 幅は数 100 MHz となり、スペクトル幅の主な原因となっている。この Doppler 幅を除去し、分解能を上げるために考案されたのが飽和吸収分光であり、上記の吸収の飽和効果を利用している。飽和吸収分光ではスペクトル幅は均一幅で決まる。入射光パワーや分子気体圧力などの条件を適当に選ぶと、均一幅は 1 MHz 程度になるため、飽和吸収スペクトルは Doppler 分解能の分光に比べて約 100 倍の分解能が得られる。

周波数  $\omega$  の光を対向して重ねると、光の定在波ができる。周波数  $\omega = \omega_0$  のとき、光の進行方向の速度成分が  $v = 0$  の分子は対向する二つの進行波のどちらにも強く共鳴し、他の速度成分の分子に比べて吸収の飽和効果が顕著になる。このため、Doppler 幅の吸収スペクトルの中心に均一幅程度のくぼみが見れる（図 2.4）。これをラムディップという。ラムディップは気体レーザーの発振が利得の中心周波数付近で減少する現象として発見されたが、これと同様の現象が、光共振器内に置かれた吸収媒質の吸収スペクトルにもみられる。ラムディップ

は非線形分極の効果であり、光強度が強い場合に現れる。非線形分極の詳しい理論的な解析は Lamb により行われた[2.2]。

定在波による吸収係数を  $\alpha_{st}(\omega)$  とすると、均一幅  $\Delta\omega_h$  が Doppler 幅  $\Delta\omega_D$  に比べて十分小さいとき ( $\Delta\omega_h \ll \Delta\omega_D$ )、

$$\frac{\alpha_{st}(\omega)}{\alpha_0(\omega)} = \Delta\omega_h \frac{1 + \frac{A}{B}}{\sqrt{(A+B)^2 - 4(\omega - \omega_0)^2}} \quad (2.26)$$

となる。ここで、 $\alpha_0(\omega)$  は(2.9)式で  $\Omega = 0$  としたときの値であり、 $A$ 、 $B$  は

$$A = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (2.27)$$

$$B = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2(1+2G)} \quad (2.28)$$

である[2.3]。 $G$  は(2.18)式の飽和パラメータである。 $\omega$  が非共鳴 ( $|\omega - \omega_0| \gg \Delta\omega_h$ ) の場合、吸収係数は

$$\frac{\alpha_{st}(\omega)}{\alpha_0(\omega)} \approx \frac{1}{\sqrt{1+G}} \quad (2.29)$$

となるが、共鳴時には

$$\frac{\alpha_{st}(\omega_0)}{\alpha_0(\omega_0)} \approx \frac{1}{\sqrt{1+2G}} \quad (2.30)$$

となり、飽和効果がより顕著になる。線形吸収スペクトルに対するラムディップの相対的な深さ  $d$  は

$$d = \frac{1}{\sqrt{1+G}} - \frac{1}{\sqrt{1+2G}} \quad (2.31)$$

と求められる。図 2.5 に  $G$  と  $d$  の関係をグラフに示す。

ラビ周波数が緩和速度と同程度の大きさになると、 $G$  は 1 に近づき、飽和効果が顕著になる。メタン分子の均一幅が 1 MHz、遷移双極子モーメントが  $\mu = 3$  mDebye の遷移の場合、飽和パラメータ  $G$  を 1 とするためには、600 W/cm<sup>2</sup> の光パワー密度が必要となる。圧力を下げれば均一幅は小さくなり飽和効果を起こしやすくなる反面、信号の強度は弱くなり検出が困難になる。また、光ビーム径を細くして光パワー密度を上げると通過時間が短くなり、通過時間によるスペクトル幅  $\Delta\omega_r$  がラビ周波数を上回ると飽和効果は小さくなる。

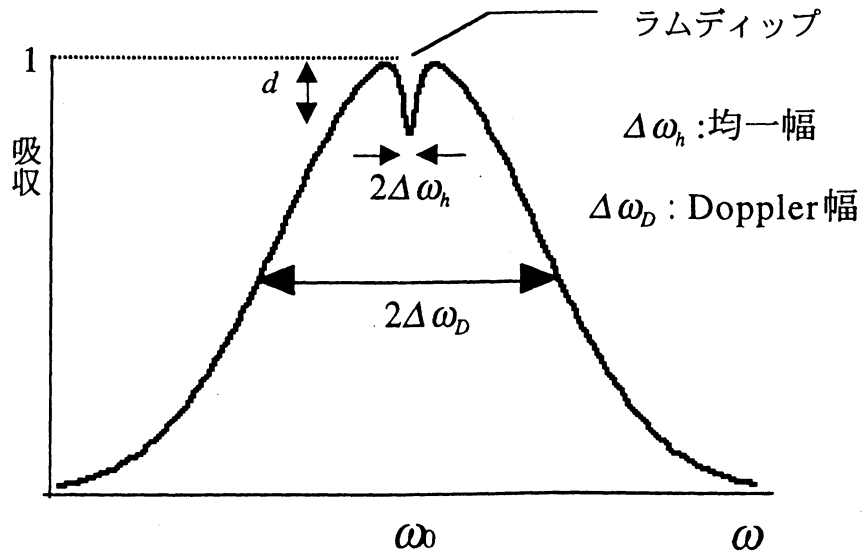


図 2.4 ラムディップ

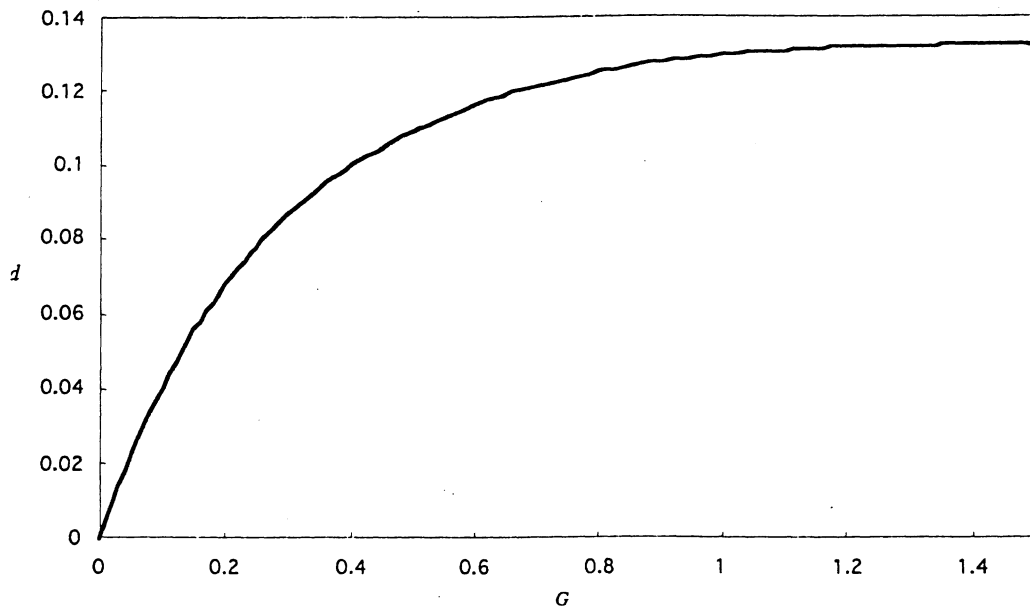


図 2.5 飽和パラメーター  $G$  とラムディップの相対深さ  $d$  の関係

## 2.3 Fabry-Perot 共振器の理論

図 2.6 に示すように 2 枚の反射鏡（ミラー）を平行に配置した構造の光共振器を Fabry-Perot 共振器という。Fabry-Perot 共振器はレーザー共振器としてしばしば用いられる。共振条件を満たす光が Fabry-Perot 共振器に入射すると、光は共振器内に長時間閉じ込められる。本研究では Fabry-Perot 共振器のこのような性質を利用して、共振器内に試料気体を封入してレーザー分光を行った。このような装置では、光が試料気体内を多数回往復してから出射するため、実効的な光路長は非常に長くなり、試料気体による弱い光吸収を高感度で検出することができる。

Fabry-Perot 共振器のこのような特性を利用して開発された分光法に、cavity ring down 法がある[2.4, 2.5]。この分光法では、Fabry-Perot 共振器にパルスレーザーを入射し、透過光強度の時間変化を測定する。共振器からの透過光強度は時間とともに指数関数的に減少するが、共振器内に吸収媒質があるときはより速く減少する。したがって、空の共振器と試料媒質を入れた場合の減衰速度を比較することによって、試料媒質の吸収係数を測定することができる。

本研究では、連続発振レーザー（cw レーザー）の周波数を Fabry-Perot 共振器の共振周波数に安定化し、透過光を検出した。この方法では実効吸収長が長くなる上に、Fabry-Perot 共振器による光電場の増大作用を利用することができる。共振器に共鳴する光は共振器内に定在波を作り、このとき定在波の腹では光電場が強め合う。このため、出力強度の小さい光源を使って光と遷移双極子モーメントの小さい試料気体を強く相互作用させることができ、飽和吸収分光が可能になる。本研究ではこの効果を用いて、半導体レーザーを光源とした分子の振動倍音遷移の飽和吸収分光を行った。

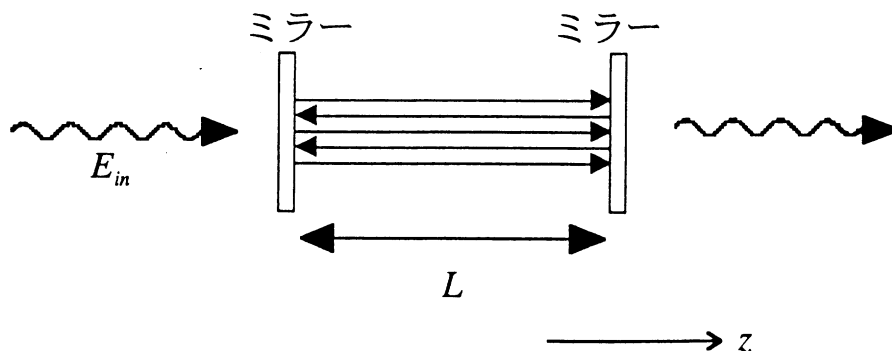


図 2.6 Fabry-Perot 共振器

### 2.3.1 Fabry-Perot 共振器

まず、Fabry-Perot 共振器内の光電場について考える。入射光電場を

$$E_{in} = \frac{1}{2} \tilde{E}_{in} \exp[i(kz - \omega t)] + c.c. \quad (2.32)$$

とする。ただし  $\tilde{E}_{in}$  は入射光電場  $E_{in}$  の複素振幅を表す。 $k$  は波数であり、 $\omega$  は入射光の角周波数である。2 枚の反射鏡が共に  $r$ ,  $t$  の振幅反射率と振幅透過率を持つとし、共振器長を  $L$  とおくと、Fabry-Perot 共振器からの透過光の光電場は

$$\tilde{E}_{out} = \tilde{E}_{in} \frac{t^2 \cdot \exp(-iL\omega/c)}{1 - r^2 \cdot \exp(-2iL\omega/c)} \quad (2.33)$$

となる。ここで  $\tilde{E}_{out}$  は  $E_{out}$  の複素振幅を表す。(2.33)式の絶対値の二乗は  $r$  と  $t$  を実数となるように  $L$  を選べば、強度反射率  $R = r^2$  と強度透過率  $D = t^2$  を用いて

$$|\tilde{E}_{out}|^2 = |\tilde{E}_{in}|^2 \frac{D^2}{1 + R^2 - R \cos(2L\omega/c)} \quad (2.34)$$

となる。 $\omega = \frac{c}{L} n\pi$  ( $n$  は整数) のとき透過光の光電場は最大値

$|\tilde{E}_{out}|_{\max} = |\tilde{E}_{in}| \frac{D}{1 - R}$  となる。これを共振条件と呼び、このとき共振器内には定在波ができる。 $\frac{D}{1 - R}$  はミラーの効率であり、 $R + D = 1$  のとき最大値 1 をとる。

Fabry-Perot 共振器からの透過光強度スペクトルを図 2.7 に示す。図に示すように、Fabry-Perot 共振器は共振周波数近傍の光だけを透過させる。共振器の共振周波数間隔を Free Spectral Range (FSR) といい、

$$\Delta\omega_{FSR} = 2\pi \cdot \frac{c}{2L} \quad (2.35)$$

で与えられる。共振スペクトルの半値全幅 (FWHM) と FSR との比をフィネス (finesse) といい、 $R \approx 1$  のとき

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \quad (2.36)$$

で与えられる。これは共振器の共振の鋭さを表わす指標で、入射光が透過するまでに共振器を往復する典型的な回数に相当する。

共振条件が成り立つ時、共振器内の光電場は、 $R \approx 1$  の場合

$$|\tilde{E}_{cav}| = |\tilde{E}_{in}| \frac{2\sqrt{D}}{1 - R} |\sin kz| \quad (2.37)$$

となる。ただし、一方のミラーの反射面を  $z = 0$  とした。このとき、定在波の腹の部分での光電場は入射光の  $\frac{2\sqrt{D}}{1 - R}$  倍になり、また、光パワー密度は  $\frac{4D}{(1 - R)^2}$  倍となる。

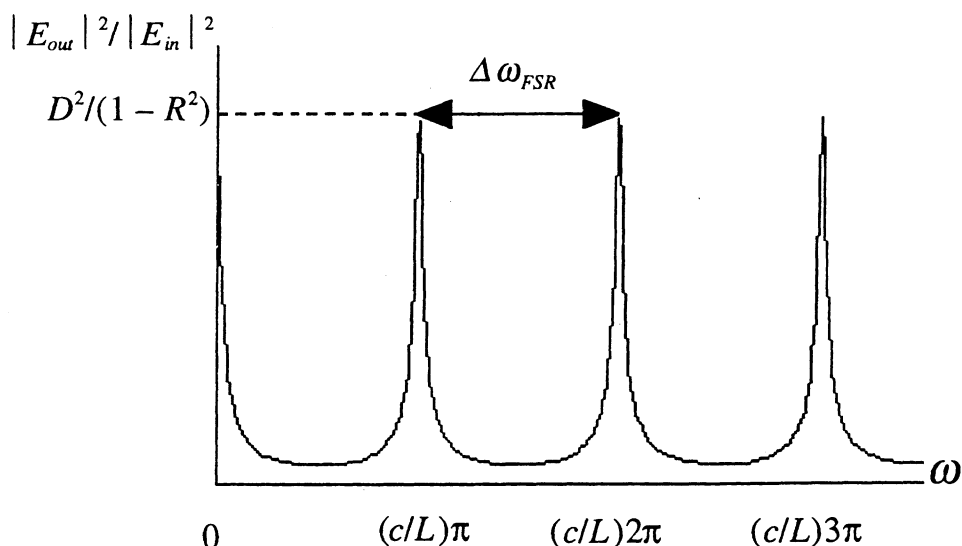


図 2.7 Fabry-Perot 共振器からの透過光スペクトル

### 2.3.2 Fabry-Perot 共振器中の吸収媒質の効果

次に、共振器内に光吸収媒質があるときの透過光特性を考える。光吸収媒質の複素屈折率を $\eta$ 、複素感受率を $\chi$ とすると、

$$\eta = \sqrt{1 + \chi} \quad (2.38)$$

と表される[2.6]。特に $|\chi| \ll 1$ のときは

$$\eta \approx 1 + \frac{1}{2}\chi \quad (2.39)$$

と展開できる。このような媒質中では、光の波数は複素数に拡張され、 $k' = \eta\omega/c$ と表される。このため共振器からの透過光電場(2.32)式は

$$\tilde{E}_{out} = \tilde{E}_{in} \frac{D \exp(-i\eta L\omega/c)}{1 - R \cdot \exp(-2i\eta L\omega/c)} \quad (2.40)$$

となる。複素感受率を $\chi = \chi' - i\chi''$ とおくと、実部 $\chi'$ と虚部 $\chi''$ はそれぞれ分散と吸収に関する。透過光強度 $P_{out}$ は、入射光強度 $P_0$ を用いて

$$P_{out}(\chi) = P_0 \frac{D^2 \exp(-\chi'' L\omega/c)}{1 - 2R \cdot \exp(-\chi'' L\omega/c) \cos\{2(1 + \chi'/2)L\omega/c\} + R^2 \exp(-2\chi'' L\omega/c)} \quad (2.41)$$

となる。この時、共振条件は

$$\left(1 + \frac{\chi'}{2}\right) \frac{L}{c} \omega = n\pi \quad (2.42)$$

と変更され、その時の透過光強度は最大値

$$P_{out}(\chi)_{res} = P_0 \frac{D^2 e^{-\chi'' L\omega/c}}{(1 - R \cdot e^{-\chi'' L\omega/c})^2} \quad (2.43)$$

をとる。このように透過光強度は吸収体の有無によって変化し、その相対的な

大きさは

$$\begin{aligned} \frac{P_{out}(0)_{res} - P_{out}(\chi)_{res}}{P_{out}(0)_{res}} &= \frac{1}{(1-R)^2} - \frac{e^{-\chi^* L \omega / c}}{(1-R \cdot e^{-\chi^* L \omega / c})^2} \\ &= \frac{1}{(1-R)^2} \\ &= 1 - \frac{e^{-\chi^* L \omega / c} (1-R)^2}{(1-R \cdot e^{-\chi^* L \omega / c})^2} \end{aligned} \quad (2.44)$$

となる。ただし、 $P_{out}(0)_{res}$  は吸収媒質がない時の透過光強度を表す。共振器長  $L$  での吸収体の透過率が反射鏡の反射率より十分高い場合は

$$\frac{R}{1-R} (1 - e^{-\chi^* L \omega / c}) \ll 1 \quad (2.45)$$

が成り立ち、(2.44)式は

$$\frac{P_{out}(0)_{res} - P_{out}(\chi)_{res}}{P_{out}(0)_{res}} \approx (1 - e^{-\chi^* L \omega / c}) \frac{2R}{1-R} \quad (2.46)$$

となる。これは光吸収が  $2R/(1-R)$  倍になることを意味しており、実効的な吸収長が  $2R/(1-R)$  倍になったと考えることができる。検出光の強度を考慮すると、検出感度は  $2RD/(1-R)^2$  倍となる。

本研究で用いる反射鏡は強度反射率 99.0 %、透過率 0.8 %で、フィネスは 320 と計算される。また、このとき実効的な光路長は 198 倍、検出感度は 158 倍となる。さらに、共振器内の定在波の腹では光電場は入射光の 18 倍、光強度は 330 倍になると見積もられる。

共振器による検出感度や光電場の増大効果は、高反射率、低損失な反射鏡を使うことにより大きくすることができるが、共振器を透過できる光の周波数帯域が狭くなるという欠点がある。また、高フィネスの共振器を用いると、ミラーでの僅かな光パワーの損失により透過効率が大きく減少するので注意が必要である。

共振器内に吸収または増幅媒質が挿入されている場合は分散のため、共振条件は(2.42)式となる。 $\chi$  は共鳴付近で周波数依存性を示すため、共振周波数は共振器長に比例しなくなる[2.7]。(2.8)式より  $\chi$  を求め、(2.42)式に代入すると

$$\left( 1 - \frac{N\mu^2}{2\epsilon_0\hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 + \frac{\gamma}{\Gamma} |\Omega|^2} \right) \frac{L}{c} \omega = n\pi \quad (2.47)$$

と表される。これを  $\omega$  について解くことにより、 $\omega$  と  $L$  の関係を求めることができる。共振器長と共振周波数の関係は図 2.8 および図 2.10 のようになる。 $L_R$  は共振周波数  $\omega_0$  のときの共振器長を表す。図 2.9、図 2.11 には共振器長  $L$  と媒質による透過光強度の変化を表している。増幅媒質の分散を考慮したときのス



ペクトルは、見かけ上スペクトル幅が広がったように観測される。これはレーザー発振における周波数の引き込みと類似した現象である。逆に吸収媒質の場合、見かけ上スペクトル幅が狭まったように観測される。

また、レーザー共振器内で光の波面が曲率を持つ場合、共振器中の媒質の非線形分極による自己収束効果 (self focusing) が起こり、ラムディップが共鳴周波数に対して非対称になることが予測されている[2.8]。

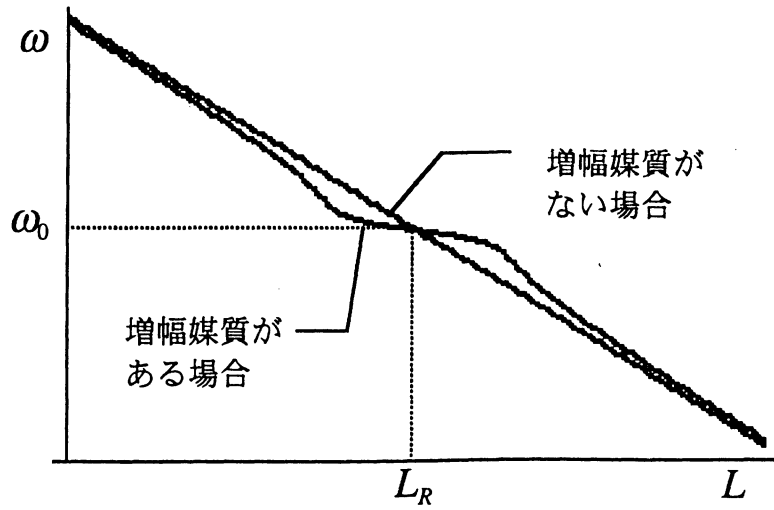


図 2.8 共振器内に増幅媒質がある場合の共振器長と共振周波数の関係

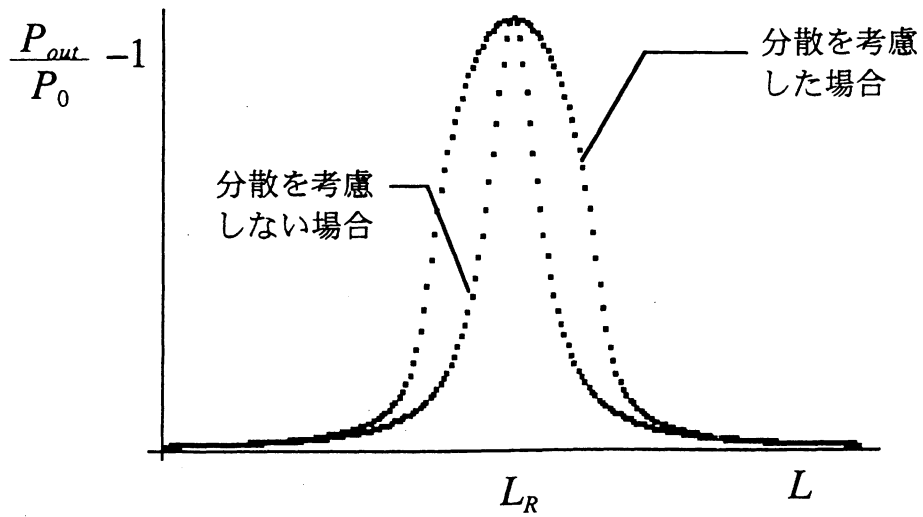


図 2.9 共振器内に増幅媒質がある場合の共振器長と透過光強度の変化。

$P_{out}$  は共振器からの透過光強度、 $P_0$  は入射光の光強度を表す。

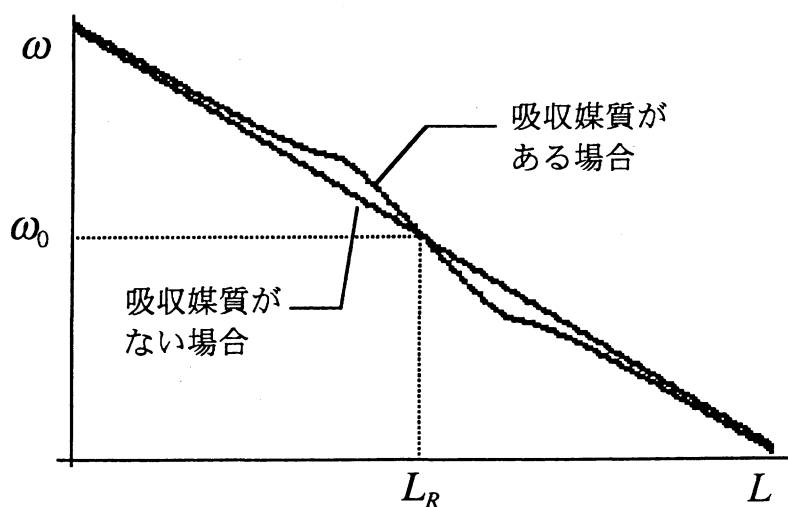


図 2.10 共振器内に吸収媒質がある場合の共振器長と共振周波数の関係

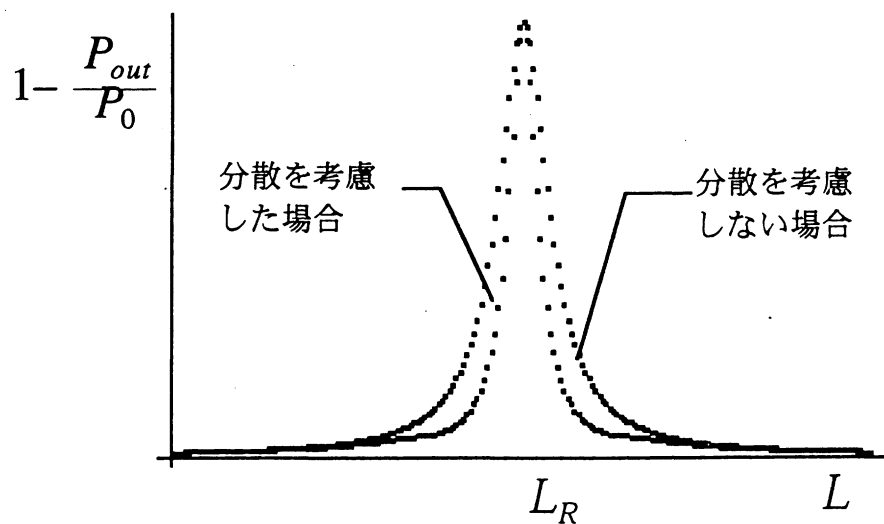


図 2.11 共振器内に吸収媒質がある場合の共振器長と透過光強度の変化

### 2.3.3 Fabry-Perot 共振器の共振モード

Fabry-Perot 共振器内の共振モードは、近軸近似のもとで Hermite 多項式と Gauss 型関数の積で

$$E_{l,m} = E_0 \frac{w_0}{w(z)} H_l \left( \frac{\sqrt{2}x}{w(z)} \right) H_m \left( \frac{\sqrt{2}y}{w(z)} \right) \times \exp \left[ -\frac{x^2 + y^2}{w^2(z)} + i \left\{ -\frac{k(x^2 + y^2)}{2R(z)} + (l+m+1) \tan^{-1} \left( \frac{z}{z_r} \right) \right\} \right] \quad (2.48)$$

と表される[2.9]。ただし、入射光は直線偏光であるとし、光軸を  $z$  軸にとった。 $H_l$  ( $H_m$ ) は  $l$  次 ( $m$  次) の Hermite 多項式である。ビームサイズ  $w(z)$  および光波面の曲率半径  $R(z)$  はそれぞれ

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_r^2}} \quad (2.49)$$

$$R(z) = z \left( 1 + \frac{z_r^2}{z^2} \right) \quad (2.50)$$

と表される。 $w_0$  はビームウエスト径であり、ビームウエストの位置を  $z=0$  とした。ここで  $z_r$  は

$$z_r = \frac{kw_0^2}{2} \quad (2.51)$$

で表され、Rayleigh 長と呼ばれる。曲率半径  $R_1$  と  $R_2$  のミラーを  $z=-L_1$  と  $L_2$  に配置した場合、光軸上での位相  $\phi(z)$  が  $\phi(L_1) - \phi(L_2) = n\pi$  を満たすときに共振条件が成り立ち、このときの共振周波数  $\omega_{l,m,n}$  は

$$\frac{L}{c} \omega_{l,m,n} = n\pi + (l+m+1) \cos^{-1} \sqrt{\left( 1 - \frac{L}{R_1} \right) \left( 1 - \frac{L}{R_2} \right)} \quad (2.52)$$

より求められる[2.9]。

本研究では  $l=m=0$  のモードに共振させるようにミラー位置およびレーザービーム位置を調整した。この場合、(2.48)式は Gauss ビームを表す式となる。本研究で吸収セルに使用した Fabry-Perot 共振器のミラーは曲率 2 m (凹面鏡) および  $\infty$  (平面鏡) であり、ミラー間隔は 30 cm である。入射光波長が 1.66  $\mu\text{m}$  ( $k = 3.79 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ ) の場合、 $w_0$  は(2.49)式より 0.61 mm と計算される。

## 2.4 周波数変調法

周波数変調法 (FM) は、光の周波数を変調し、変調信号に同期して変化する信号を検出する方法である。分光においては、変調信号に関係のない雑音を除き、信号の検出感度を上げるためにしばしば用いられてきた。本研究では感度を上げるために NICE-OHMS 法という変調法で実験を行った。これに関しては第3章で詳しく述べる。また、レーザー周波数の安定化のためにも周波数変調を行った。以下では周波数変調法の基本的な理論について述べる。

### 2.4.1 周波数変調された光電場

位相変調されたレーザー光の光電場について考える。無変調の光電場を

$$E_i = \frac{1}{2} \tilde{E}_i e^{i(\omega t - kz)} + c.c. \quad (2.53)$$

とする。ここでは時間変化する項のみを考えればよいので、以後  $z=0$  とする。この光電場を変調周波数  $\omega_m$  で位相変調すると

$$E = \frac{1}{2} \tilde{E}_i \exp[i(\omega t + \beta \sin \omega_m t)] + c.c. \quad (2.54)$$

となる。 $\beta$  は変調指数であり、変調の深さを表わす。ここで瞬間周波数  $\Omega_i$  を

$$\Omega_i = \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.55)$$

と定義する。ただし  $\phi$  は電磁波の位相を表す。(2.54)式の位相部分を(2.55)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \Omega_i &= \frac{\partial}{\partial t} (\omega t + \beta \sin \omega_m t) \\ &= \omega + \beta \omega_m \cos \omega_m t \end{aligned} \quad (2.56)$$

となり、変調の深さ  $\beta$  の位相変調は変調振幅  $\beta \omega_m$  の周波数変調と同等である。

Bessel 関数  $J_n(\beta)$  を用いると(2.54)は

$$E = \frac{1}{2} \tilde{E}_i \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\beta) e^{i(\omega + n\omega_m)t} + c.c. \quad (2.57)$$

と書き換えられる。 $\beta \ll 1$  の場合、 $J_n(\beta) \approx \beta^n$  ( $n \geq 0$ ) が成り立ち、 $\beta$  の1次までの項をとって

$$E \approx \frac{1}{2} \tilde{E}_i e^{i\omega t} [1 + \beta e^{i\omega_m t} - \beta e^{-i\omega_m t}] + c.c. \quad (2.58)$$

と書ける。ここで  $J_{-n}(\beta) = (-1)^n J_n(\beta)$  の関係を用いた。(2.58)式より、位相変調された光電場は中心周波数から  $\omega_m$  だけ異なる周波数のサイドバンドをもつ構造になる (図 2.12)。ここで、+1 次サイドバンド ( $\omega + \omega_m$ ) と -1 次サイドバンド ( $\omega - \omega_m$ ) は位相が  $\pi$  ずれていることに注意する。

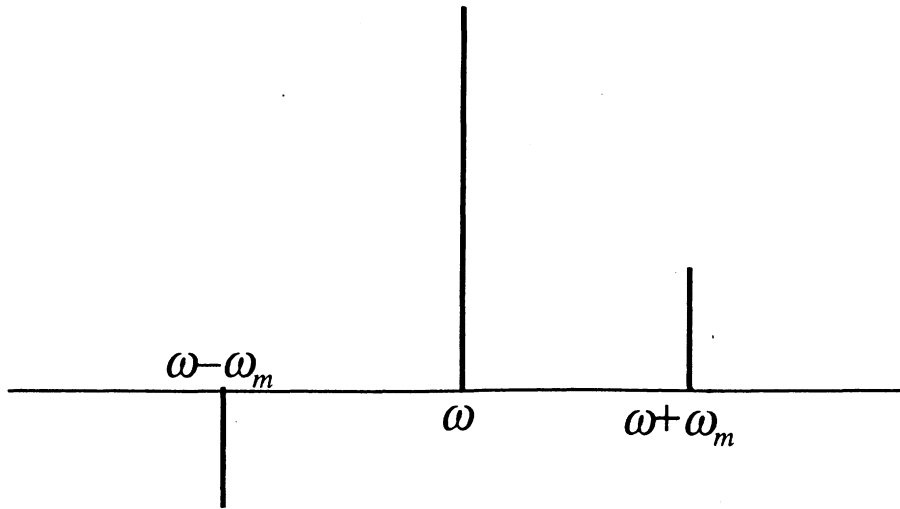


図 2.12 周波数変調された光の周波数成分

### 2.4.2 FM 分光法によって得られるスペクトル形

次に、光吸収・放出などのスペクトルを周波数変調法によって観測したときにどのような信号形が得られるかを考える。分子の光吸収や Fabry-Perot 共振器などの透過光特性を表す、ある透過関数  $T(\omega)$  とする。例として中心周波数  $\omega_0$ 、スペクトル幅  $\gamma$  のローレンツ型の吸収スペクトルを仮定する。

$$T(\omega) = \frac{\gamma/\pi}{\omega - \omega_0 + i\gamma} \quad (2.59)$$

$T(\omega) = T_1(\omega) + iT_2(\omega)$  として実部と虚部分けると、それぞれは図 2.13 に示すような形になる。(2.58)式のように位相変調された光がこの透過関数  $T(\omega)$  で決まるフィルターを透過すると、透過光の光電場は

$$E_t = \frac{1}{2} \tilde{E}_i e^{i\omega t} [T(\omega) + T(\omega + \omega_m) \beta e^{i\omega_m t} - T(\omega - \omega_m) \beta e^{-i\omega_m t}] + c.c. \quad (2.60)$$

となる。透過光の強度は  $|E_t|^2$  に比例するので、 $|E_t|^2$  を計算して  $\omega_m$  に同期して変化する部分を取り出すと、

$$\begin{aligned} \frac{|E_t|^2}{E_i^2} = & \beta \sin(\omega_m t) \left[ -T_1(\omega) \{T_2(\omega + \omega_m) + T_2(\omega - \omega_m)\} + T_2(\omega) \{T_1(\omega + \omega_m) + T_1(\omega - \omega_m)\} \right] + \\ & \beta \cos(\omega_m t) \left[ T_1(\omega) \{T_1(\omega + \omega_m) - T_1(\omega - \omega_m)\} + T_2(\omega) \{T_2(\omega + \omega_m) - T_2(\omega - \omega_m)\} \right] + \dots \quad (2.61) \end{aligned}$$

となる。ここで位相が  $\pi$  異なる二つの成分が現われるが、位相敏感検波する場合は参照波の位相を選ぶことにより、変調信号と同位相成分 ( $\sin \omega_m t$  成分) と直交位相成分 ( $\cos \omega_m t$  成分) を別々に検出することができる。それぞれの成分を図 2.14 に示す。

以上のような信号形は、以下のような定性的な考察からも導かれる。FM 分光法では、変調周波数  $\omega_m$  で変化する信号を検出するが、これは carrier 光と  $\pm 1$  次サ

イドバンド光とのビート成分に相当する。先に述べたように+1次光は carrier 光と同位相であるのに対して-1次光は $\pi$ 位相がずれている。このため、吸収・増幅がないとき、(2.58)式で表された光の二つのビート成分は相殺し、信号は現れない。ところが、carrier またはサイドバンド成分の位相が分散によって変化すると、ビートが相殺しなくなるため、図 2.14 (a)の分散形の信号として検出される。また、一方のサイドバンド成分の強度が吸収媒質によって減少すると、図 2.14 (b)の信号が得られることになる。carrier 成分の強度や周波数が揺らいだときにはビートの相殺条件が成り立つので FM 信号は現れず、光源の雑音の効果を相殺することができる。吸収や分散がある場合には carrier 光の周波数揺らぎがスペクトルを広げたり、強度雑音が FM 信号に影響する。

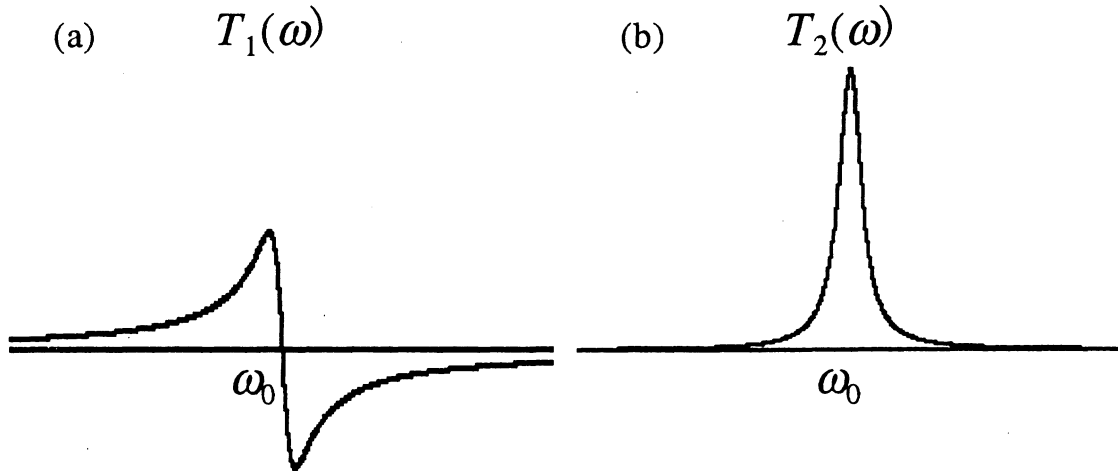


図 2.13 ローレンツ型の透過関数の(a)実数部と(b)虚数部

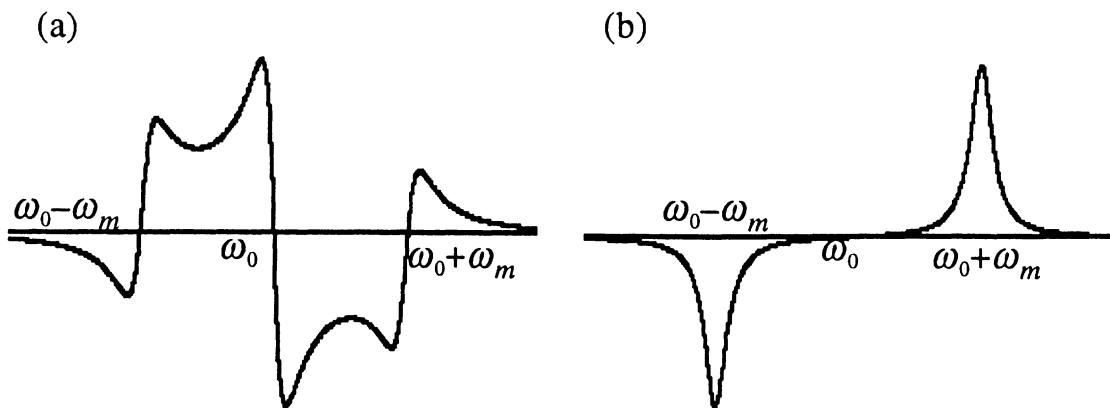


図 2.14 位相敏感検波の出力信号 ( $\omega_m = 10\gamma$ )  
 (a)変調信号と同位相成分 (b)直交位相成分

周波数変調の振幅がスペクトル幅に比べて十分小さい時 ( $\beta\omega_m \ll \gamma$ )、(2.62) 式は

$$\begin{aligned} \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 &= |T(\omega + \beta\omega_m \cos \omega_m t)|^2 \\ &= |T(\omega)|^2 + \beta\omega_m \cos \omega_m t \frac{\partial T(\omega)}{\partial \omega} + \dots \end{aligned} \quad (2.63)$$

となる。 $|T(\omega)|^2$ は光パワーの透過を表すので、位相敏感検波によってパワー透過スペクトルの 1 次微分信号が得られることがわかる。これは、図 2.14 (b)の直交位相成分で  $\omega_m \ll \gamma$  の場合に当たる。ここでは Lorentz 型のスペクトルに関して計算したが、以上の議論は一般に幅  $\gamma$  のスペクトルについて成り立つ。

レーザー光は様々な方法で周波数変調できる。電気光学変調器 (Electro-optic modulator: EO 変調器) は、交流電場を印加して結晶の屈折率を変化させ光の位相を変調する。この方法は数 10 GHz 程度までの高周波で変調を行うことができる。本研究でも NICE-OHMS 法でこの方法を用いた。また、第 4 章で述べる光コムジェネレーターにも用いられている。半導体レーザーは駆動電流を変調することにより周波数変調を行うことができる。この場合、強度も同時に変調されるが、条件を選ぶことにより周波数変調の効果を大きくすることができる。本研究では外部共振器型半導体レーザー光の周波数安定化のためにこの方法を使った。



## 2.5 実験

### 2.5.1 Fabry-Perot 共振器吸収セル

ここでは第3章～第5章で述べる実験に用いた Fabry-Perot 共振器吸収セル (FP セル) について説明する。図 2.15 に FP セルの構成を示す。反射鏡には強度反射率 99.0 %、透過率 0.8 % の誘電体多層膜、裏面には反射防止膜 (AR コート) を施して、曲率半径 2000 mm の凹面鏡と平面鏡を組み合わせて使用した。共振器長は 30 cm であり、このときの共振モードのビームウエストは 0.60 mm になる。反射鏡は真空シール材 (Varian, Torr seal) で接着し固定した。また、一方の反射鏡には中空円筒型 piezo 素子 (Piezo-electric transducer: PZT 素子; Piezomechanik, Hpst 500/15-8/5 5 $\mu$ m/500V) を取り付け、共振器長を調整できるようにした。セルには中空円筒型 (外径 35 cm、内径 1.5 cm) の低熱膨張ガラス (シヨット、ゼロデュア 0~50 °C で熱膨張係数  $0 \pm 0.10 \times 10^{-6} / K$ ) を使用し、実験室温の変化によって共振器長が変化するのを防いだ。共鳴周波数の入射光に対する FP 共振器吸収セルの透過率は、約 65 % であった。セルには試料気体 (メタンもしくはヨウ化メチル) を 1~30 mTorr (= 0.13~3.9 Pa) 封入した。

第6章で用いた近赤外-ラジオ波二重共鳴用 FP セルについては、第6章で詳しく述べる。

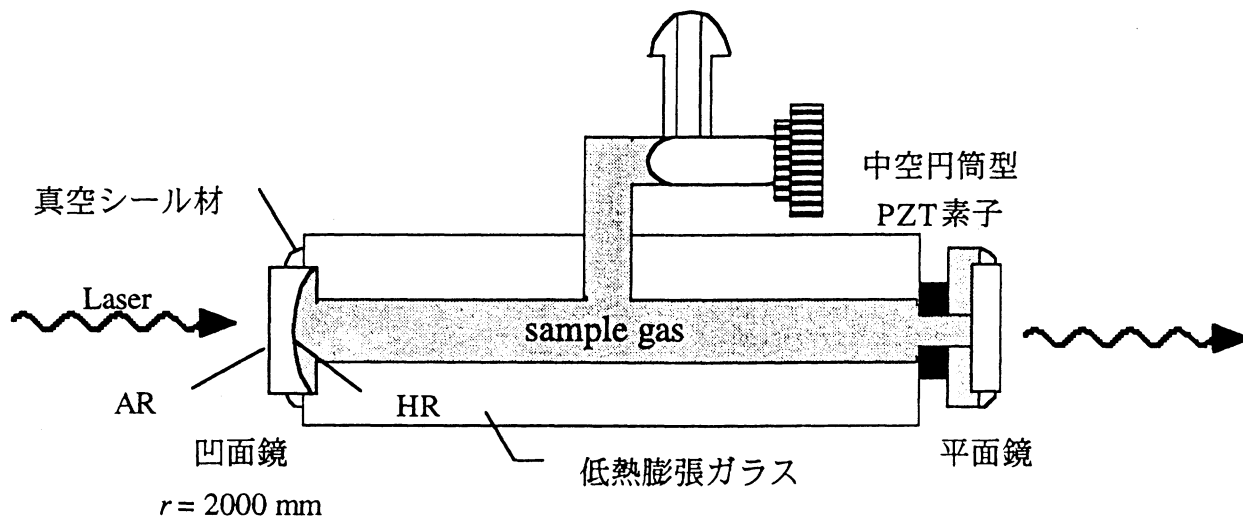


図 2.15 Fabry-Perot 共振器型吸収セル  
(AR: Anti-reflecting coat, HR: High reflecting coat)

### 2.5.2 外部共振器型半導体レーザー

半導体レーザーは温度や駆動電流を変化させて発振波長を同調できる。温度による同調可能範囲は波長  $1.66 \mu\text{m}$  付近で数  $10 \text{ cm}^{-1}$  程度で、電流変調ではさらに狭い。また駆動電流を変化させると出力強度も変化するなどの困難が伴う。これに対して外部共振器半導体レーザーは広い波長領域の掃引が容易であり、広い波長範囲にわたって多数の吸収線が分布する分子分光には適している。また、半導体レーザー素子の共振器長は  $1 \text{ mm}$  程度と極めて短いため、共振器の Q 値は低く、発振スペクトル幅が数  $10 \text{ MHz}$  になるが、共振器長の長い外部共振器を使用することにより、 $100 \text{ kHz}$  以下に狭めることができる。

外部共振器型半導体レーザーは、 $1.65 \mu\text{m}$  帯歪量子井戸半導体レーザー（アンリツ、A30151、全長  $900 \mu\text{m}$ 、 $n=3.3$ ）と回折格子（ミルトンロイ、 $600 \text{ lines/mm}$ 、ブレード波長  $1.60 \mu\text{m}$ 、Al 蒸着）を Littrow 型に配置した。外部共振器型レーザーの構成を図 2.16 に示す。レーザー素子の片端面と回折格子で共振器を構成し、1 次回折光をレーザー素子に戻す。レーザー素子の両端にはコリメート用のレンズ（Corning、Code 350240、 $f=8.00 \text{ mm}$ 、直径  $8.00 \text{ mm}$  および Code 35230、 $f=4.51 \text{ mm}$ 、直径  $4.96 \text{ mm}$ ）を配置し、外部共振器内にはウェッジ基盤（ウェッジ角度  $0.5^\circ$ ）を挿入してアライメントを微調整できるようにした。外部共振器の回折格子の角度を変化させると発振波長を変えることができる。このとき、回折条件と共振条件が常に一致するように回折格子の回転軸の位置を選ぶと、モードホップなく連続的に発振波長を掃引することができる[2.10]。回折格子の角度は粗調用のマイクロメーターと微調用の PZT 素子（PI、P-280.10）で調整する。

本研究で使用した半導体レーザー素子の利得の中心波長は  $1.65619 \mu\text{m}$ 、発振波長領域は  $1.63 \sim 1.68 \mu\text{m}$  であった。しかし、連続掃引できる範囲は  $30 \text{ GHz}$  程度であり、それ以上掃引するとモードホップが起こる。これはレーザー端面の AR コートが十分でないためにレーザー素子自体の縦モードと外部共振器の縦モードが競合するためである。しかし温度を変えて発振波長領域を変えると  $1.63 \sim 1.68 \mu\text{m}$  の全ての波長が得られる。レーザー光のパワーは約  $1 \text{ mW}$  であった。

レーザー素子の温度が変化すると発振波長が変動する。これを防ぐため、レーザーマウントにサーミスターとペルチェ素子を取り付け、温度安定化を行った（ILX Light wave、LDT-5412）。レーザー素子、外部共振器等は全て振動や温度変化を避けるためにジュラルミン製のケース（ローズ）に入れた。

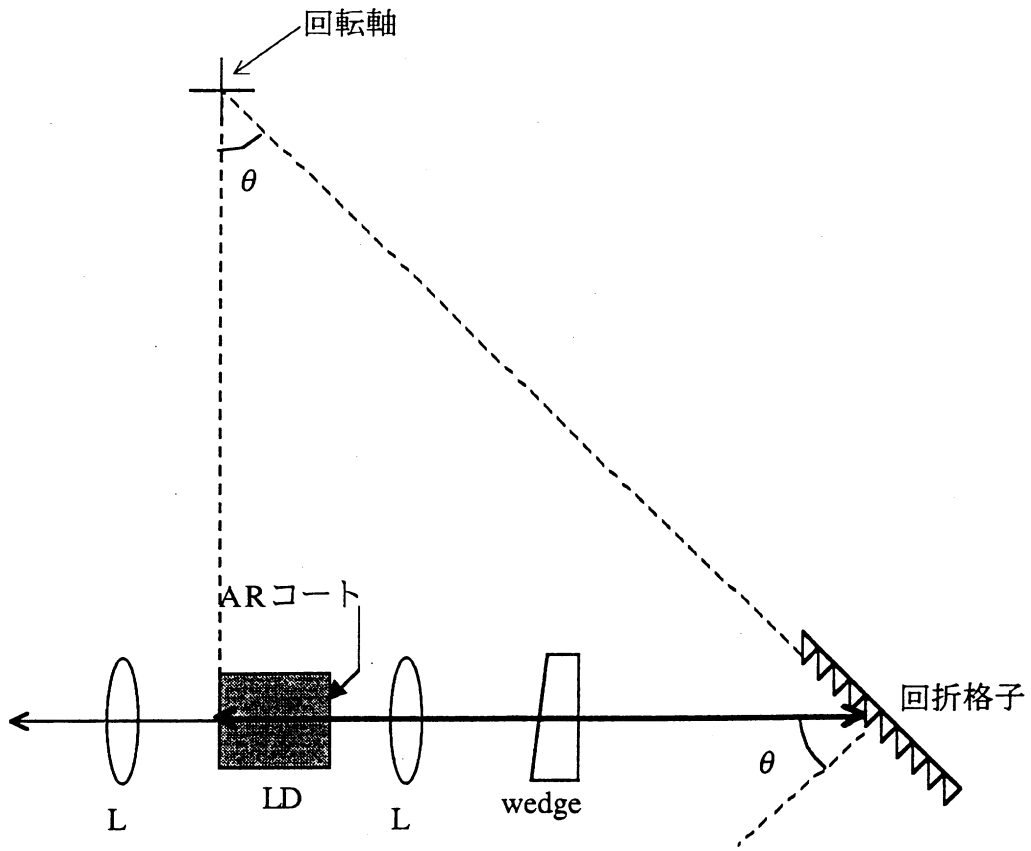


図 2.16 外部共振器型半導体レーザーの構成  
(LD: Laser diode、L: collimation lens)

### 2.5.3 実験装置

飽和吸収分光の基本的な実験装置を図 2.17 に示す。光源には外部共振器型半導体レーザーを使用した。レーザー光は、光アイソレーター(旭ガラス、OI3.0-D-1666, ビーム径 3 mm, 順方向損失 0.42 dB, 逆方向損失 52.4 dB)を通った後、FP セルに入射する。ミラーM1 は凹面鏡であり、ビームウエストが FP セルの平面鏡上にくる様レーザー光の曲率を調節する。FP セルには試料となるメタンガスもしくはヨウ化メチルガス 2 ~ 30 mTorr 程度を封入した。FP セルからの透過光はフォトダイオードで検出する。FP セルからの反射光を取り出すため、セルの前に偏光ビームスプリッター (Polarized beam splitter: PBS) と偏光面を 45° 回転させる Faraday 回転子 (Faraday rotator) を挿入した。

レーザー周波数は Pound-Drever-Hall 法と呼ばれる周波数変調を使った方法により、FP セルの共振周波数に安定化される[2.10]。このためレーザー駆動電流に 9 MHz の正弦信号を加えて、レーザー周波数を変調した。FP セルからの反射光をフォトダイオード (HAMAMATSU G5851) で検出し、Double balanced mixer で図 2.14(a)に示した FP セルの透過スペクトルの分散形信号を得る。FP セルの共鳴周波数  $\omega_0$  に近い部分は離調と信号強度が比例するので、これを誤差信号とし、高周波数成分をレーザー駆動電流へ、低周波数成分を外部共振器の PZT 素子にフィードバックして  $\omega_0$  に安定化する。FP セルの PZT に電圧を印加して共振器長を変化させるとレーザー周波数はこれに追従して掃引される。

全ての実験系は振動を避けるために除振台に配置され、空気の流れによる雑音を避けるためビニールシートで覆った。

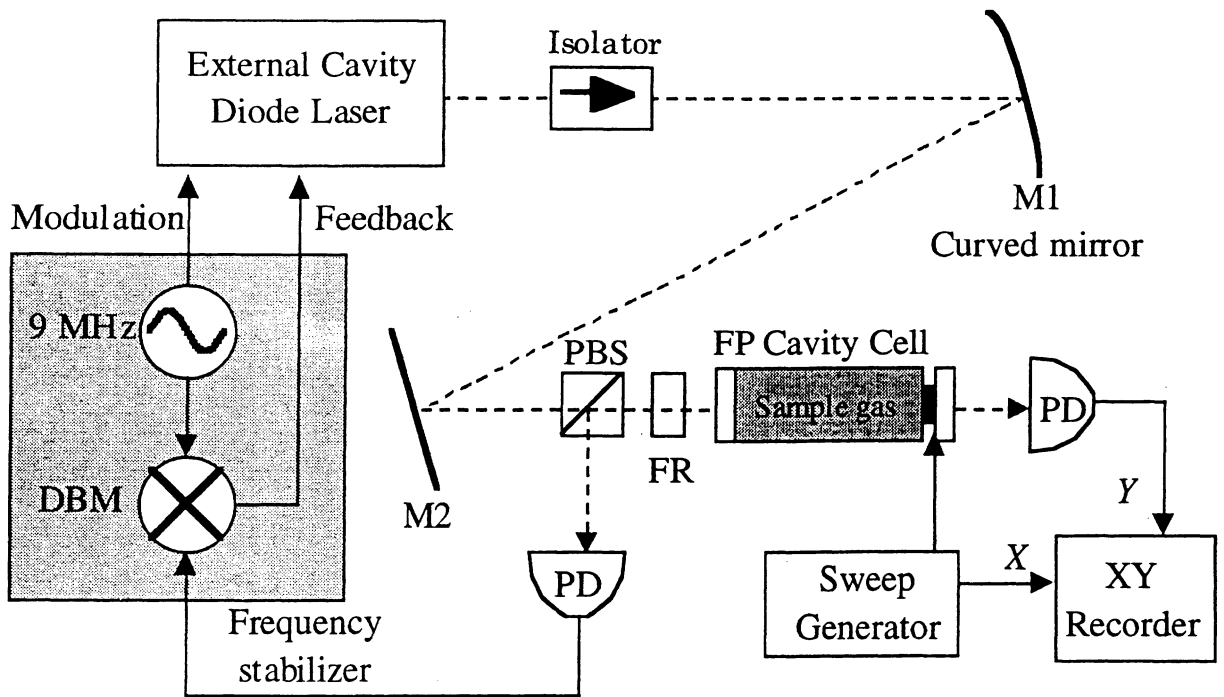


図 2.17 実験系

(PBS: Polarized beam splitter、FR: Faraday rotator、

FP cavity cell: Fabry-Perot cavity cell、PD: Photo diode、DBM: Double balanced mixer)

四角で囲ったレーザー周波数安定化装置は、以後 Frequency stabilizer と記す。

第2章 参考文献

- 2.1 P. Veranasi; J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer, **11**, 1711 (1971).
- 2.2 W. E. Lamb, Jr.; Phys. Rev. A **134**, 1429 (1964).
- 2.3 V. S. Letokhov and V. P. Chebotayev, "Nonlinear Laser Spectroscopy," Springer-Verlag, Berlin (1977).
- 2.4 A. O'Keefe and D. A. G. Deacon; Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544 (1988).
- 2.5 D. Romanini and K. K. Lehmann; J. Chem. Phys. **99**, 6287 (1933).
- 2.6 霜田光一、「レーザー物理入門」、岩波書店 (1983).
- 2.7 R. L. Barger and J. L. Hall; Phys. Rev. Lett. **22**, 4 (1969).
- 2.8 H. Maeda and K. Shimoda; J. Appl. Phys. **46**, 1235 (1975).
- 2.9 霜田光一、矢島達夫、上田芳文、清水忠雄、粕谷敬宏、「量子エレクトロニクス (上)」、裳華房 (1972).
- 2.10 M. de Labachellerie, H. Sasada, and G. Passedat; Appl. Opt. **33**, 3817 (1994).
- 2.11 R. W. P. Drever, J. L. Hall, F. V. Kowalski, J. Hough, G. M. Ford, A. J. Munley, and H. Ward; Appl. Phys. B **31**, 97-105 (1983).

## 第3章 Fabry-Perot 共振器を用いた高感度 FM 分光

分光実験におけるスペクトル分解能は装置に起因するスペクトル幅と試料分子に起因するスペクトル幅で決まる。本研究で光源として用いた外部共振器型半導体レーザーのスペクトル幅は 100 kHz 以下であることが分かっているので [3.1]、飽和吸収スペクトルのスペクトル幅を制限しているのは、分子に起因する幅であると考えられる。分子に起因する幅には、自然幅  $\Delta\nu_n$ 、圧力幅  $\Delta\nu_p$ 、通過時間 (transit time) による幅  $\Delta\nu_t$ 、飽和幅 (ラビ周波数)  $x$  などがある。本研究ではこれらのスペクトル幅を狭くすることにより、高分解能化を試みた。これらのスペクトル幅を狭くするためには、

- $\Delta\nu_p$      $\Rightarrow$  圧力を下げる
- $\Delta\nu_t$      $\Rightarrow$  ビームサイズを大きくする
- $x$          $\Rightarrow$  レーザーパワーを減らす

必要がある。しかし、試料圧力を下げれば光吸収に寄与する分子数が少なくなり、分子の光吸収信号は弱くなる。また、レーザービーム径を大きくしたりレーザーパワーを減らすと、光のパワー密度が低下するため、分子の飽和吸収信号が弱くなる。これらのことから、分解能を向上させるためにはより高感度な分光法が必要である。

本章では周波数変調 (FM) 分光と Fabry-Perot 共振器吸収セル (FP セル) を組み合わせた分光法 (NICE-OHMS 法) によって感度を上げ、より高分解能な分光を目指したことについて述べる。

### 3.1 NICE-OHMS 法

信号の検出感度を上げるために、第 2 章で述べた周波数変調 (FM: Frequency Modulation) 法がしばしば用いられる。FM 分光法により、信号検出の周波数範囲を狭帯域化することができ、雑音成分が減少する。また、 $1/f$  ノイズの小さい高周波領域で観測することができる。

しかし、FP セルで FM 分光を行うにはいくつかの問題がある。第一に、Fabry-Perot 共振器は共振周波数近傍のごく狭い周波数帯の光しか透過しないため、carrier 周波数を共振モードに安定化すると、周波数変調によるサイドバンド光成分が共振器を透過できない。このため、高周波での周波数変調効率は極めて低くなる。また、フィネスの高い Fabry-Perot 共振器では、光源の周波数と共振周波数がわずかにずれても透過光強度が大きく揺らぐ。この共振周波数とレーザー周波数のずれによるノイズは入射光の周波数に依存するため、周波数変

調分光を行っても除くことができない。

このような欠点を克服する周波数変調分光法が 1996 年に Hall らにより考案された[1.16]。NICE-OHMS 法と呼ばれるこの方法で、彼らはアセチレン分子の  $\nu_1 + 3\nu_3$  振動バンドで飽和吸収スペクトルを観測した[1.17]。NICE-OHMS 法では、変調周波数を Fabry-Perot 共振器の FSR の周波数に選ぶ (図 3.1)。このため、サイドバンド光も Fabry-Perot 共振器を透過することができる。また、レーザーと共振器の周波数のずれも雑音にならない。以下では、このことを確かめる。

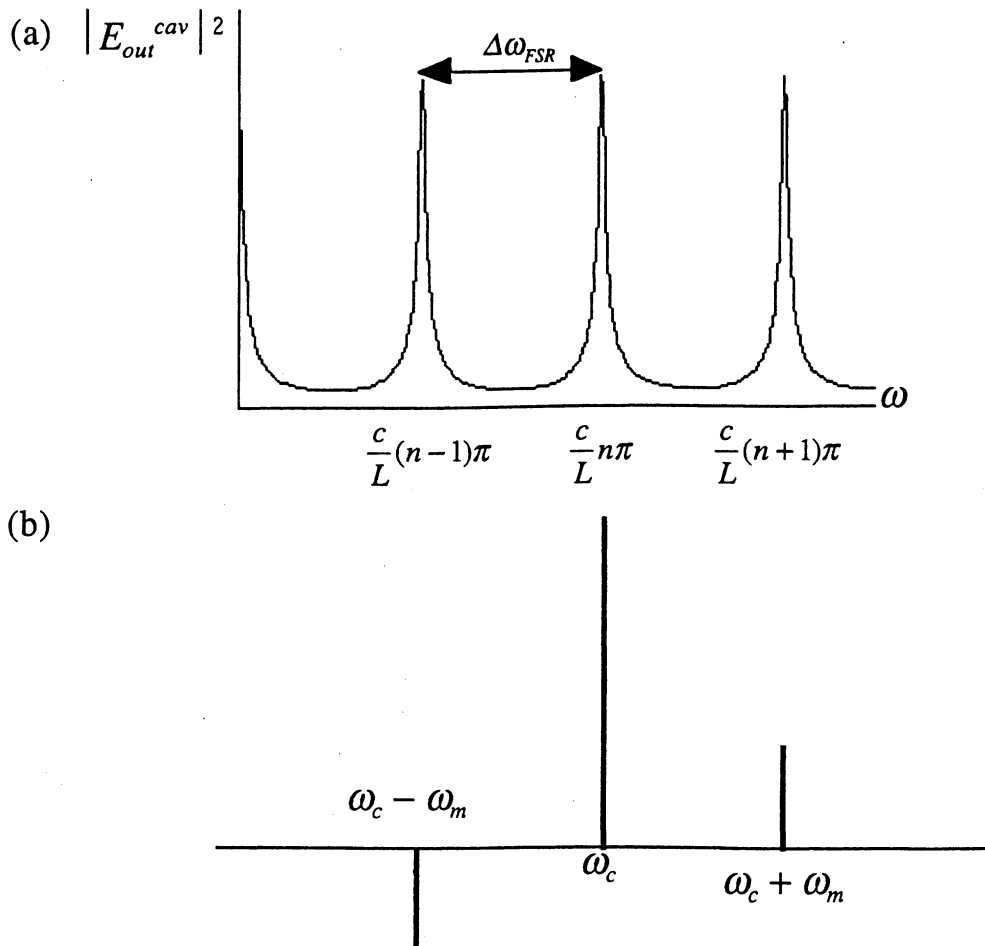


図 3.1 NICE-OHMS 法 (a) Fabry-Perot 共振器の透過スペクトル  
(b) NICE-OHMS 法で用いる変調された光の周波数成分



Fabry-Perot 共振器の電場透過関数は、2章の(2.33)式より

$$T^{cav}(\omega) = \frac{E_{out}}{E_0} = \frac{D \exp(-iL\omega/c)}{1 - R \cdot \exp(-2iL\omega/c)} \quad (3.1)$$

と表される。ここで、 $L$ は Fabry-Perot 共振器の共振器長、 $c$ は光速、 $D$ 、 $R$ は反射鏡の強度透過率、強度反射率を表す。この透過関数の実部  $T_1^{cav}(\omega)$ と虚部  $T_2^{cav}(\omega)$ を図 3.2 に示す。

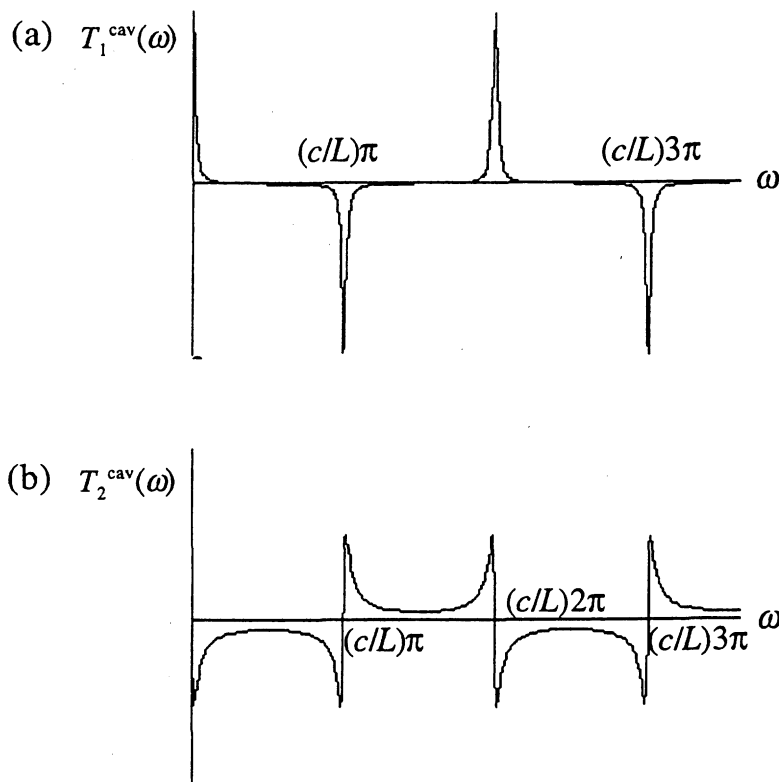


図 3.2 Fabry-Perot 共振器からの透過関数の(a)実数部および(b)虚数部

(2.60)式の  $T(\omega)$ に(3.1)式を代入する。変調周波数は  $\omega_m = \omega_{FSR}$ と選ぶ。ここで、

$$T^{cav}(\omega \pm \omega_{FSR}) = -T^{cav}(\omega) \quad (3.2)$$

が成り立つことに注意する。(2.61)式において変調信号と直交位相の成分では

$$\begin{aligned} & T_1^{cav}(\omega) \{ T_1^{cav}(\omega + \omega_{FSR}) - T_1^{cav}(\omega - \omega_{FSR}) \} + T_2^{cav}(\omega) \{ T_2^{cav}(\omega + \omega_{FSR}) - T_2^{cav}(\omega - \omega_{FSR}) \} \\ &= T_1^{cav}(\omega) \{ -T_1^{cav}(\omega) + T_1^{cav}(\omega) \} + T_2^{cav}(\omega) \{ -T_2^{cav}(\omega) + T_2^{cav}(\omega) \} \\ &= 0 \end{aligned}$$

(3.3)

となり、同位相成分では

$$\begin{aligned}
 & -T_1^{cav}(\omega)\{T_2^{cav}(\omega + \omega_{FSR}) + T_2^{cav}(\omega - \omega_{FSR})\} + T_2^{cav}(\omega)\{T_1^{cav}(\omega + \omega_{FSR}) + T_1^{cav}(\omega - \omega_{FSR})\} \\
 & = -T_1^{cav}(\omega)\{-T_2^{cav}(\omega) - T_2^{cav}(\omega)\} + T_2^{cav}(\omega)\{-T_1^{cav}(\omega) - T_1^{cav}(\omega)\} \\
 & = 2T_1^{cav}(\omega)T_2^{cav}(\omega) - 2T_2^{cav}(\omega)T_1^{cav}(\omega) \\
 & = 0
 \end{aligned}$$

(3.4)

となる。つまり、変調周波数に同期する信号を位相敏感検波しても、信号は全く得られない。変調周波数を変化させたとき、Fabry-Perot 共振器からの透過光を位相敏感検波して得られる信号を図 3.3 に示す。図 3.3 からわかるように  $\omega_m = \omega_{FSR}$  のときはレーザー周波数が共振周波数とずれることによる雑音は信号に現れない。このため分子の光吸収信号のみを検出することができ、検出感度が上がる。NICE-OHMS とは Noise Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy の頭文字をとって命名されたものである。Immune とは「抵抗力がある。免疫がある。」という意味で、周波数雑音に対して不感であることを表す。

第 2 章の図 2.14 から、FM 分光法では  $\omega = \omega_0$  で信号が得られるのは分散 (dispersion) のみであって、吸収 (absorption) 信号は  $\omega_0 \pm \omega_m$  に現れる。本研究では分散信号を観測した。第 2 章で述べたとおり、飽和スペクトルは Doppler 幅で広がったスペクトルの中心部に現れる。したがって、分散形の飽和スペクトルを観測する場合には、Doppler 幅の信号が急傾斜のバックグラウンドとして重なるため不都合である (図 3.4)。このバックグラウンド信号を除くためにさらに周波数変調を加え、NICE-OHMS 法で得られた信号を再度ロックイン検出する。図 3.4 に示すように、最終的に得られる信号は分散の一次微分形となる。

変調周波数  $\omega_m$  が Doppler 幅よりも小さい場合、レーザー光の carrier 成分とサイドバンド成分との中央の周波数にも飽和吸収信号が現れる (図 3.5)。これは、 $kv = \pm \omega_m/2$  となる速度成分を持つ分子が carrier 光とサイドバンド光のどちらにも強く共鳴するために起こる (クロスオーバー共鳴)。このとき得られる信号は、スペクトル中心周波数で得られる信号と位相が  $\pi$  ずれた形になる。

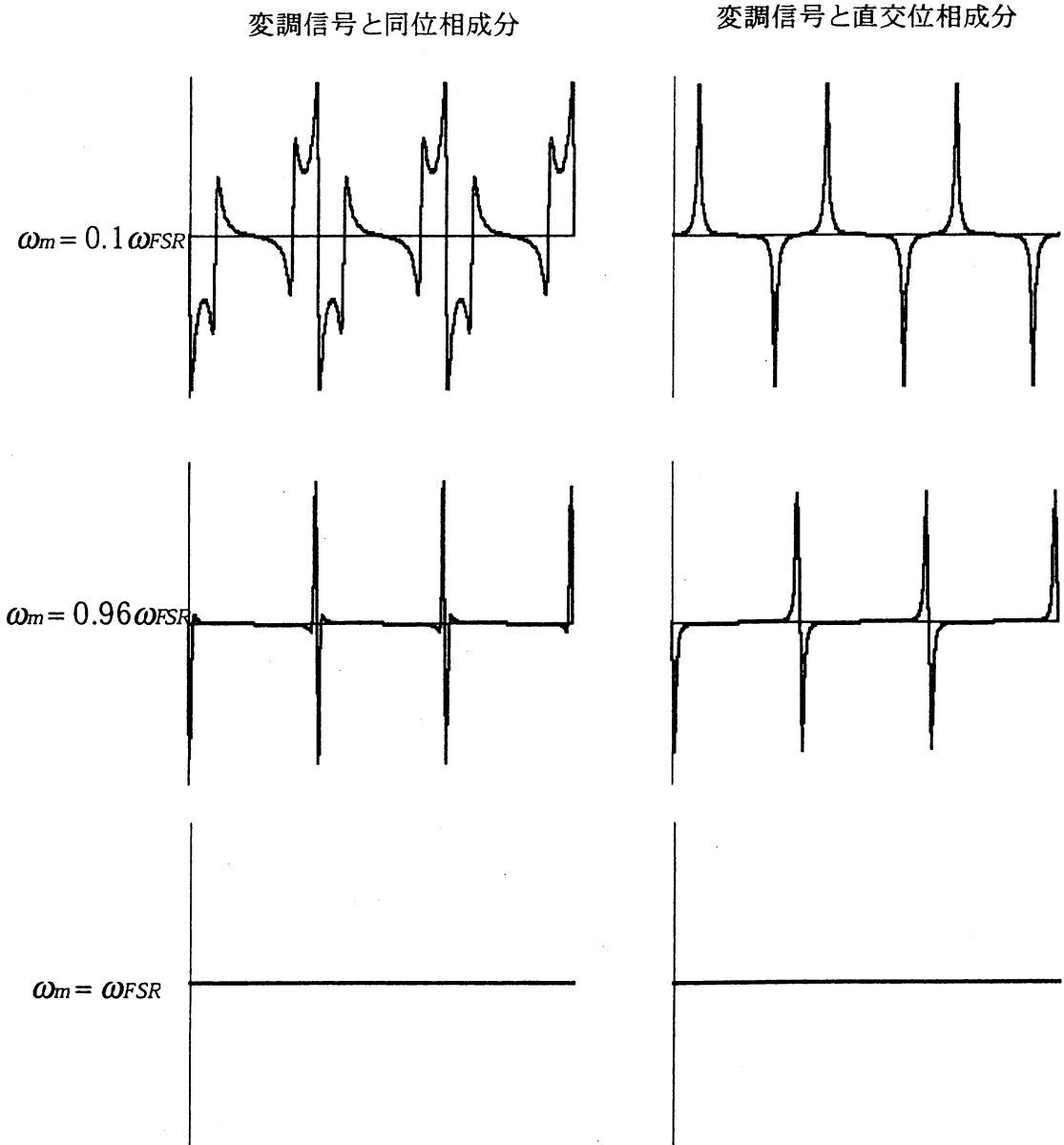


図 3.3 Fabry-Perot 共振器からの透過光を位相敏感検波した信号

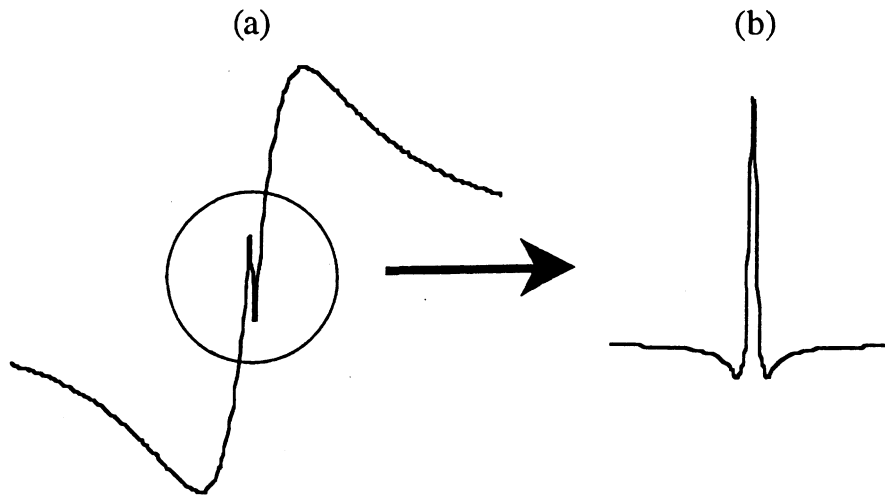


図 3.4 実験で得られるスペクトル形  
 (a)飽和スペクトルを含む分散信号 (b)分散信号の一次微分信号

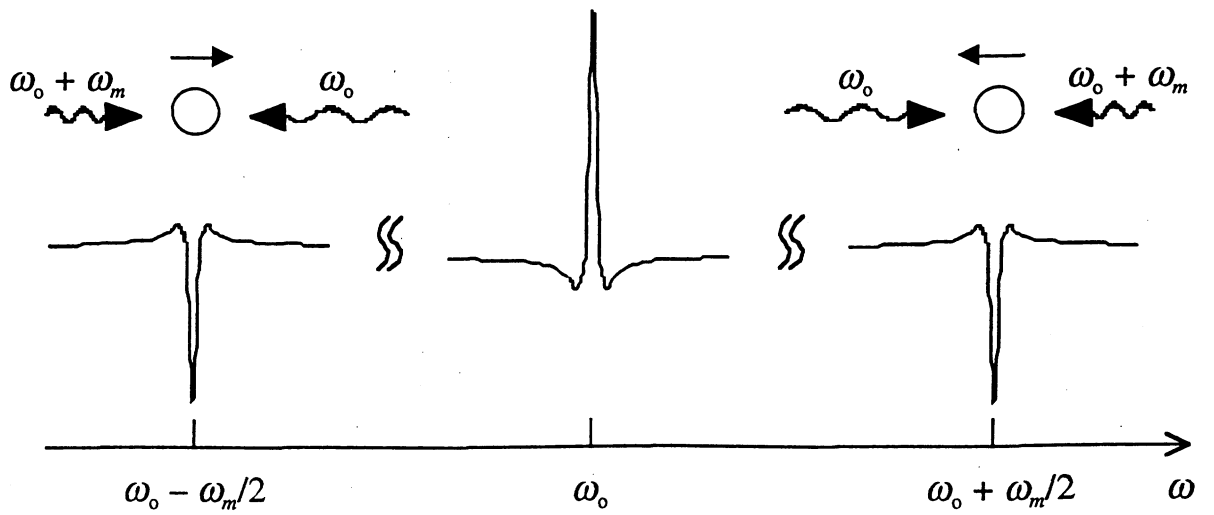


図 3.5 NICE-OHMS で得られるスペクトル形

## 3.2 実験

### 3.2.1 実験方法

図 3.6 に実験装置を示す。外部共振器型半導体レーザーは 1.63~1.68  $\mu\text{m}$  で掃引可能であり、典型的な出力は 1 mW である。レーザー光は光アイソレーター、電気光学変調器 (Electro-optic modulator: EO 変調器) を通った後、FP セルに入射する。セルには、自然混合比のメタン気体 ( $^{12}\text{CH}_4 : ^{13}\text{CH}_4 = 98.9 : 1.1$ ) を封入し、気体圧力を 1~10 mTorr (= 0.13~1.3 Pa) で変化させて観測した。

NICE-OHMS 法を行うため、レーザー光は EO 変調器 (New Focus, 4423M) で周波数変調される。EO 変調器には発振器 (Anritsu, MG3633A) からの出力をラジオ波増幅器 (増幅率 16 dB) で 2 W に増幅して加えた。この変調周波数は FP セルの FSR である 478.5 MHz とした。rf 電磁波が外部に洩れ出すのを防ぐため、発振器、増幅器、EO 変調器の接続には二重シールドケーブル (5D-FB インピーダンス 50  $\Omega$ ) を使用した。変調指数  $\beta$  は約 0.092 であったが、これは EO 変調器に加えらるラジオ波のパワーによって制限されている。変調指数は 1.1 のときに検出感度が最大になることが知られている[1.20]。

この実験では、レーザー光の入射強度を調節するために、偏光ビームスプリッターの前に  $\lambda/2$  板を挿入し、 $\lambda/2$  板の結晶軸を回転させることによって吸収セルへの入射光強度を変化させた。

レーザー周波数を掃引するために、FP セルに取り付けられた PZT 素子に鋸歯状波電圧を印加し、共振モードに安定化されているレーザー周波数が共振器長掃引に追従するようにした。このとき、吸収セルの共振器長変化に伴って FSR の周波数も変化するが、本研究で用いた共振器の条件では、共振周波数 10 MHz の掃引による FSR の変化量は僅か 28 Hz である。一方、共振モードのスペクトル幅は 1.5 MHz (FWHM) であるから、FSR の変化は共振モード幅に比べて十分に小さいと考え、レーザー光の変調周波数は掃引しなかった。Doppler 幅の信号を除去するために、PZT 素子に変調周波数 800 Hz、変調強度 2~170  $\text{kHz}_{\text{p-p}}$  の変調を加えた。

吸収セルからの透過光は高速フォトダイオード (Opto-Electronics, Inc. PD 50 3 dB 帯域 8 GHz) で検出し、増幅器 (Watkins-Johnson, 6202-419; HP, 8447D, 21.5 dB) で高周波成分を増幅した後、478.5 MHz (R & K, PSD-1I-480 MHz バンド幅 250 kHz) でロックイン検出を行った。この出力信号をさらに 800 Hz でロックイン検出 (NF, LI-575) した。このとき、積分時間は 0.4~1.25 s で観測した。

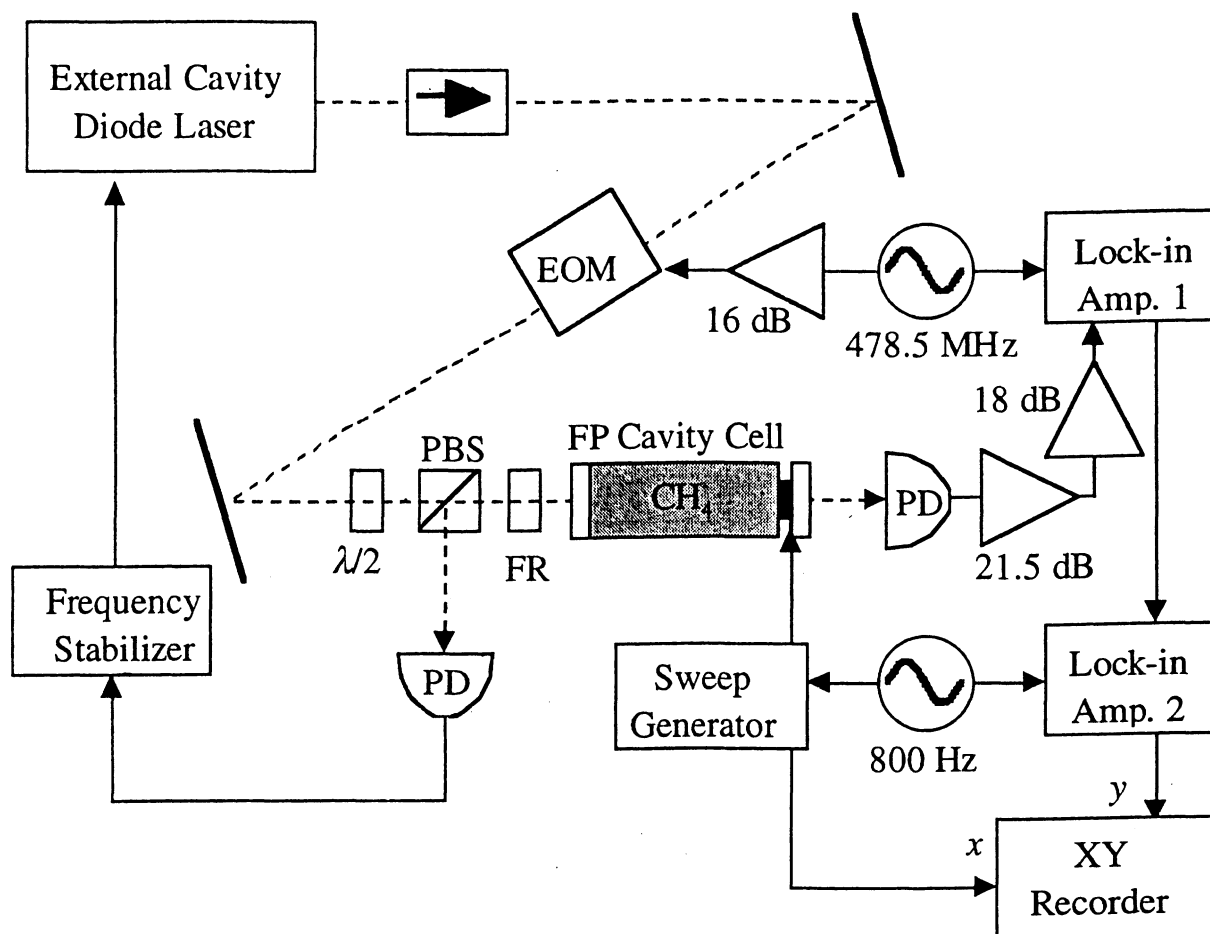


図 3.6 実験装置 (PBS: Polarized beam splitter, FR: Faraday rotator, PD: Photo diode)

### 3.2.2 結果および考察

図 3.7 に観測されたメタン分子  $2\nu_3$  バンド  $Q(8)$  遷移  $A_1 \rightarrow A_2$  成分および  $F_1^{(1)} \rightarrow F_2^{(1)}$  成分の飽和吸収スペクトルを示す。これらの遷移周波数は  $6000.75 \text{ cm}^{-1}$  である。メタン分子のエネルギー構造については付録 1 に記す。二つの成分の周波数差は  $5.67 \text{ MHz}$  であることがわかっているため[3.1]、これを用いてレーザー周波数軸の校正 (calibration) を行った。図 3.7 (a) は NICE-OHMS 法を使わずに観測されたビデオスペクトルである。図 3.7 (b) は、NICE-OHMS 法で観測されたスペクトルである。(a) と (b) を比較すると、信号雑音比 (signal to noise ratio: SN 比) が 14 倍向上していることが分かる。

検出感度が上がったので、次にメタン分子の圧力と PZT 素子に加える変調振幅を減らし、高分解能化を試みた。図 3.7 (b), (c) はそれぞれメタン気体の圧力  $7.8 \text{ mTorr}$  ( $= 1.03 \text{ Pa}$ ) および  $1.8 \text{ mTorr}$  ( $= 0.24 \text{ Pa}$ ) において観測された。吸収

セルの PZT 素子に加えた 800 Hz の変調に関しては、変調深さがそれぞれ(b) 170 kHz と(c) 2.3 kHz であった。図 3.7 の二つの成分の中央に、矢印で示した弱いスペクトルが見られる。図 3.5 に示すように、NICE-OHMS 法では  $\omega = \omega_0$  に得られるスペクトルの他に、変調周波数  $\omega = \omega_0 \pm \omega_m/2$  に逆向きの信号が得られる。図に示された信号は、この周波数から 239 MHz 低い吸収線のスペクトルにあたる。実際、図 3.7 の周波数から約 240 MHz 低い周波数において、弱いスペクトルが観測されている。

図 3.7 (c)は試料圧力、変調振幅、レーザーパワーを変えて測定した際、最も狭いスペクトル幅で観測されたものである。図に示したスペクトル幅は、160 kHz (HWHM) と求められた。これは、周波数分解能  $\nu\Delta\nu = 5.6 \times 10^8$  に相当する。本研究では FM 分光法を用いたため、分子の分散 (dispersion) の一次微分形が観測されており、通常の吸収スペクトルの線幅 (FWHM) は図 3.7 (c)中に示した矢印の間隔に相当する。

メタン分子の均一幅は

$$\Delta\nu = \Delta\nu_p + \Delta\nu_t \quad (3.5)$$

で求められる。ここで  $\Delta\nu_p$  および  $\Delta\nu_t$  は圧力幅および transit time による幅である。常温メタン分子の圧力幅 (HWHM) は 1 気圧付近で測定された線幅から

$$\Delta\nu_p = (3.4 \pm 0.3) \text{kHz} / \text{mTorr} \times p \quad (3.6)$$

と求められている[2.1]。しかし、低圧気体の飽和吸収スペクトルの場合、速度の変化を伴う衝突 (velocity changing collision) がスペクトル幅を広げる原因となる。これは、分子が緩和しなくても、飽和吸収スペクトルに寄与しない速度成分へと移ることにより、光との相互作用が断ち切られるためである。 $\nu_3$  バンドでこの効果を含めた圧力幅 (HWHM) は

$$\Delta\nu_p = (16.3 \pm 0.6) \text{kHz} / \text{mTorr} \times p \quad (3.7)$$

と求められている[2.7]。2 $\nu_3$  バンドでも同様の値をとると仮定すると、1.8 mTorr における  $\Delta\nu_p$  の値は 29 kHz と求められる。また、本実験ではビームウエストサイズが 0.5 mm であり、このとき常温メタン分子の  $\Delta\nu_t$  の値は約 120 kHz (HWHM) になることが予測される[3.2, 1.17]。

さらに、飽和幅を考慮すると、全体のスペクトル幅  $\Delta\nu_{tot}$  は

$$\Delta\nu_{tot} = \sqrt{(\Delta\nu_p + \Delta\nu_t)^2 + x^2} \quad (3.8)$$

と求められる。ここで  $x$  はラビ周波数 ( $= \Omega/2\pi$ ) である。Doppler 幅のスペクトルに対する飽和吸収スペクトルの深さは第 2 章の(2.31)式で与えられる。飽和パラメーター  $G$  が十分小さいときは

$$d \approx \frac{1}{2} G \quad (3.9)$$

となる。このとき Doppler 幅のスペクトルはほぼ線形吸収であるとするのがで

きるので、 $d$  は Doppler 幅のスペクトルと飽和吸収スペクトルとの信号強度比とみなすことができる。本実験ではこの比は 0.003 であったので、 $G = 0.006$  である。(2.27)式より  $\gamma\Gamma = (\Delta\nu_p + \Delta\nu_l)^2$  とすると、ラビ周波数は 12 kHz と見積もられる。これを(3.8)式に代入すると  $\Delta\nu_{tot}$  は 149 kHz (HWHM) と見積もられる。これは実験で得られた分解能とほぼ一致している。

これら以外にスペクトル幅の原因となるのは、レーザーの周波数揺らぎによるものである。レーザー周波数安定化回路の周波数帯域は 20 kHz 程度であり、この応答速度はレーザー周波数を狭窄化するには遅すぎる。外部共振器型半導体レーザーのスペクトル幅は 100 kHz 以下であると考えられる[3.1]。

以上のことから本実験の分解能を制限している最大の原因は transit time による幅  $\Delta\nu_l$  であると考えられる。これを抑えて分解能を上げるためには、ビームウエスト半径を大きくするように、FP セルのミラーの曲率を選べばよい。例えば、曲率半径 70 m のミラーと平面鏡を組み合わせると、ビームウエスト半径は 1.5 mm となり、 $\Delta\nu_l$  は 1/3 倍に減少することが予想される。このように曲率半径の大きいミラーを共振器に用いると、共振器が不安定になる条件に近付くため、ミラーのアライメントが困難になる。これを避けるために考案されているのが、レーザーパワーを弱くする方法である。飽和吸収スペクトルは光吸収における非線形効果を利用しているため、レーザービームをゆっくりと横切る分子は速く横切る分子に比べて飽和吸収信号に大きな寄与をする[3.2]。しかしレーザーパワーを弱くすれば同時に飽和吸収スペクトルの信号も弱くなるので、この方法を行うためにはより高感度な分光法が必要とされる。



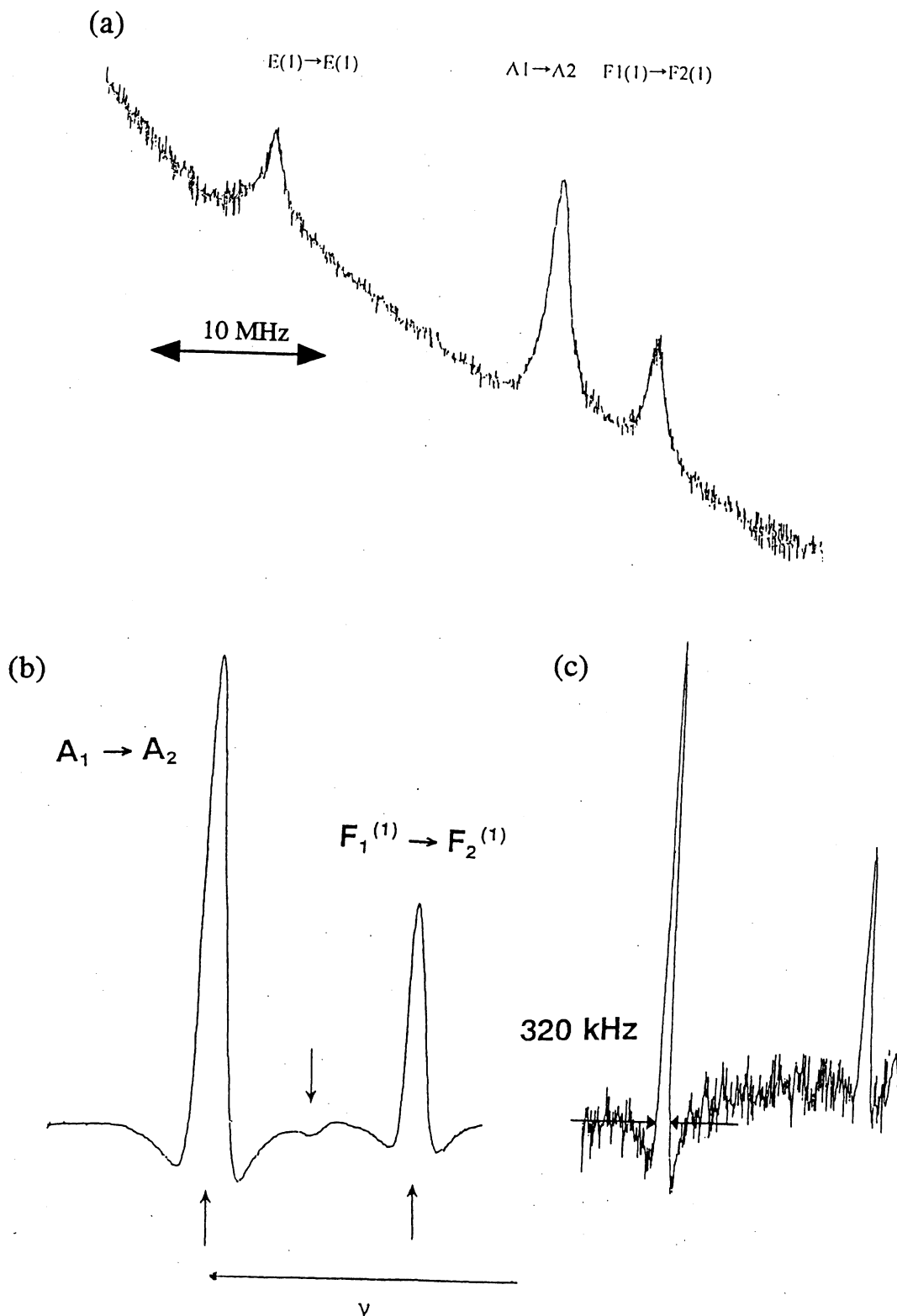


図 3.7 観測された  $^{12}\text{CH}_4$  の  $2\nu_3$  バンド  $Q(8)$  遷移  $A_1 \rightarrow A_2$  および  $F_1^{(1)} \rightarrow F_2^{(1)}$  成分の飽和吸収スペクトル (a) NICE-OHMS 法を使わずに観測されたスペクトル (b)、(c) NICE-OHMS により観測されたスペクトル (試料気体圧力は(b) 7.8 mTorr (c) 1.8 mTorr)

図 3.8 は、遷移周波数  $6029.11 \text{ cm}^{-1}$  で観測された炭素同位体メタン ( $^{13}\text{CH}_4$ ) の  $2\nu_3$  バンド  $R(3)$  遷移の  $A_2 \rightarrow A_1$  成分の飽和吸収スペクトルである。このスペクトルは、同位体の自然混合比 (1.1%)、試料圧力 7.8 mTorr、積分時間 1.25 s で観測されたものである。分光計の検出感度を見積もるため、遷移周波数  $6046.96 \text{ cm}^{-1}$  の  $^{12}\text{CH}_4$   $R(3)$  遷移  $A_2 \rightarrow A_1$  成分の吸収を NICE-OHMS 法を用いずに直接観測した。このとき、線形吸収の信号強度は 10% (吸収強度  $1.58 \times 10^{-28} \text{ cm/molecule}$  [3.3])、飽和吸収スペクトルと線形吸収スペクトルとの比は  $1.8 \times 10^{-2}$  であった。これらの同位体分子の遷移双極子モーメントや回転エネルギー構造は非常に似ているので、この比は  $^{13}\text{CH}_4$  の同じ遷移でも同様であると考えられる。図 3.8 の SN 比が 40 であることから、同位体比、Fabry-Perot 共振器のフィネス (= 320) を考慮して、本研究で用いた分光計の吸収係数で表された最高検出感度は、 $0.1 \times 1.8 \cdot 10^{-2} \times \frac{1.1\%}{98.9\%} \times \frac{1}{40} \times \frac{\pi}{2 \cdot 320 \times 30 \text{cm}} = 8.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$  と求められる。

分光における検出感度は、一定時間内に観測される光子数が揺らぐことに起因するショットノイズによって制限される。吸収係数  $\alpha$  とセル長  $L$  を用いて表されるショットノイズ限界 ( $\alpha L$ )<sub>s</sub> は

$$(\alpha L)_s = \sqrt{\frac{2eB}{\eta P_0}} \quad (3.10)$$

で与えられる。ここで  $e$  は電子電荷、 $B$  は検出系のバンド幅、 $\eta$  は光検出器の検出効率 (amperes / watt)、 $P_0$  は検出器への入射光パワーである。一般に、FM 分光法ではショットノイズに近い感度を達成しやすくなるが、達成できるショットノイズ限界は通常の分光法よりも悪くなる。これは、FM 分光法で検出する carrier とサイドバンドとのビートのパワーが、無変調時の carrier のパワーよりも小さくなるためである。FM 分光におけるショットノイズ限界は、

$$(\alpha L)_s^{FM} = \sqrt{\frac{2eB}{\eta P_0}} \frac{\sqrt{2}}{J_0(\beta)J_1(\beta)} \quad (3.11)$$

で与えられる [1.20]。 $J_0$  ( $J_1$ ) は 0 次 (1 次) ベッセル関数 (Bessel function) であり、 $J_0(\beta)J_1(\beta)$  の値は  $\beta \approx 1.1$  のとき最大値 0.34 をとり、無変調の分光法に比べて約 4 倍大きい値となる (検出感度は 1/4 倍)。Fabry-Perot 共振器を用いた分光法の場合、ショットノイズ限界は

$$(\alpha L)_s^{FM-FP} = \frac{\pi}{2F} \sqrt{\frac{2eB}{\eta P_0}} \frac{\sqrt{2}}{J_0(\beta)J_1(\beta)} \quad (3.12)$$

と変更される。ここで  $F$  は Fabry-Perot 共振器のフィネスである。

光ダイオードの photocurrent を  $I$ 、検出系の積分時間を  $\tau$  とすると、(3.10-12) 式中で  $\sqrt{\frac{2eB}{\eta P_0}} = \sqrt{\frac{e}{\pi \cdot I \tau}}$  と置き換えられる。実験条件 ( $I = 240 \mu\text{A}$ 、 $\tau = 1.25 \text{ s}$ ) を

用いて(3.10)式よりショットノイズ限界を計算すると、ショットノイズと等価な吸収係数は  $4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  と求められる。達成された検出感度は、この値よりも係数 1/5.2 だけ小さい値である。また、 $F = 320$ 、 $\beta = 1.1$  として(3.12)式よりショットノイズ限界を求めると、 $8.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  となり、これは実験値より 1/9.2 だけ小さい。

本実験で得られた検出感度は、(3.10)式で得られる通常のショットノイズを超えており、NICE-OHMS 法によって検出感度が高められていることが分かる。しかし、(3.12)式の NICE-OHMS 法を用いた時のショットノイズ限界は達成できなかった。この原因は、NICE-OHMS のための周波数変調を十分に印加できなかったことが挙げられる。EO 変調器による周波数変調の変調振幅は、EO 変調器に導入されるラジオ波のパワーによって制限されており、 $\beta \approx 0.092$  であった。このとき  $J_0(\beta)J_1(\beta)$  の値は 0.046 であり、最高検出感度を与える  $\beta = 1.1$  の条件に比べて約 7.4 倍感度が悪くなると考えられる。したがって、ラジオ波の結合効率を上げることにより、感度向上が見込まれる。また第二に、FP セルの共振器長が温度変化または振動によって揺らいだためと考えられる。共振器長の揺らぎは NICE-OHMS の条件を乱すため、レーザー周波数と共振モードの周波数の差がノイズの原因となる。さらに、レーザー光の周波数雑音は NICE-OHMS 法により信号にほとんど寄与しないが、実際には FP セル内の光電場強度が変化し、飽和スペクトル信号の大きさが変動するため、雑音を生じる。

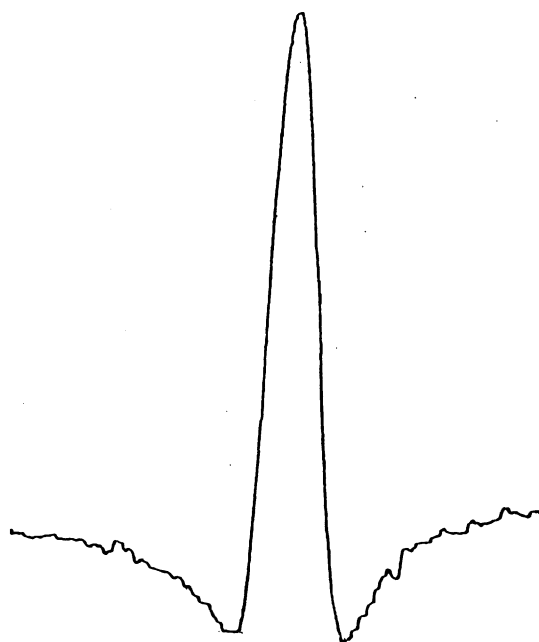


図 3.8 自然混合比気体で観測された  $^{13}\text{CH}_4$  の  $2\nu_3$  バンド  $R(3)$  遷移  $A_2 \rightarrow A_1$  成分の飽和吸収スペクトル (試料気体 7.8 mTorr、積分時間 1.25 s)

第3章 参考文献

- 3.1 K. Suzumura, C. Ishibashi, and H. Sasada; *Opt. Lett.* **22**, 1356 (1997).
- 3.2 C. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz, and D. G. Hummer; *Phys. Rev. A* **14**, 236 (1976).
- 3.3 L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyet, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith; *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1987).

本研究に関して発表された論文

- C. Ishibashi and H. Sasada; *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 920-922 (1999).

## 第 4 章 メタン分子飽和吸収線の絶対周波数測定

本章ではメタン分子の飽和吸収スペクトルの絶対周波数を決定したことについて述べる。この結果、これらの遷移は周波数標準 (frequency reference) として用いることができる。

スペクトル幅の狭い原子や分子の光吸収スペクトルに周波数安定化されたレーザーは、度量衡や高分解能分光、光通信などにおける高精度な光の絶対周波数の標準として用いられる。可視領域や中赤外領域には、原子や分子の電子遷移や分子の振動基準遷移があるため、多くの周波数標準が確立されている。遷移双極子モーメントの大きいこれらの遷移は、比較的弱いレーザー光を用いても、スペクトル幅の狭い飽和吸収スペクトルが容易に得られるためである。

これに対して、近赤外領域に多く存在する分子の倍音振動および結合音振動遷移は遷移双極子モーメントが小さいため、飽和吸収スペクトルを得ることが難しい。このため、高精度な周波数標準が少なく、新たな標準が求められている。本研究では、FP セルを用いる方法によってこの困難を克服し、1.6  $\mu\text{m}$  帯メタン分子  $2\nu_3$  バンドおよび 1.5  $\mu\text{m}$  帯アセチレン分子  $\nu_1 + \nu_3$  バンドの飽和吸収スペクトルを観測し、さらにこのスペクトルにレーザー周波数を安定化した。この方法によるレーザー周波数安定化は Labachellerie らによって行われており、周波数精度  $10^{-12}$  が達成されている[1.15]。このような高精度の周波数安定化技術は、近赤外域の周波数標準のために有力な武器となる。

周波数標準の確立に必要な不可欠なもう一つの要素として、光の絶対周波数測定技術が挙げられる。光の周波数は、可視域では数 100 THz にも達するため、電氣的に直接測定することはできない。そこで、一般に、基準となる光と被測定光との差周波数を測定する方法をとる。光の絶対周波数はセシウム原子超微細準位間の遷移周波数 9 192 631 770 Hz を一次標準として測定される。周波数逡倍や和差周波発生などを組み合わせて測定できる差周波数領域を広げる方法は周波数チェーンと呼ばれ、光の絶対周波数測定に用いられてきた[4.1, 4.2]。

また、Hänsch らは光の和周波発生と差周波安定化技術を組み合わせて、光の周波数を正確に分割する方法を開発した。何度かの周波数分割を行い、直接測定可能なマイクロ波領域になったところで周波数測定を行う。この周波数分割器を用いて Hänsch らは水素原子の 1S-2S 遷移の遷移周波数を 2 466 061 413 187.34(84) kHz と測定した[1.4]。

これらの他に、近年めざましい進歩をとげたのが、光コムジェネレーターを使った絶対周波数測定法である。差周波数が測定可能な程度に近接したレーザーを数多く組み合わせなければならない周波数チェーンに比べ、光コムジェネ

レーザはこのような制約がなく、任意の差周波数を精密に測定することが可能である。また、近年、パルスレーザーを光コムジェネレーターとして用いて測定可能な周波数帯域を飛躍的に拡張した実験が行われ、注目を集めている[4.3]。光コムジェネレーターに関しては次節において詳しく述べる。

淡路らは、FPセルを用いた飽和分光法と光コムジェネレーターを組み合わせ、シアン化水素分子(HCN)の1.5  $\mu\text{m}$  帯飽和吸収スペクトル安定化レーザーの周波数を0.1 MHzの精度で測定した[4.4]。これに続いて、中川らはアセチレン分子( $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ および $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ) 1.5  $\mu\text{m}$  帯  $\nu_1 + \nu_3$ バンドの絶対周波数を測定した[4.5, 4.6]。

本研究では、中川らによって絶対周波数測定がされているアセチレン分子( $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ) 1.5  $\mu\text{m}$  帯  $\nu_1 + \nu_3$ バンド  $P(16)$ 遷移を基準とし、メタン分子 1.6  $\mu\text{m}$  帯  $2\nu_3$ バンド  $R(0)$ 遷移および  $Q(1)$ 遷移との差周波数を光コムジェネレーターを用いて測定した。本研究は、東京工業大学で開発された光コムジェネレーターと、工業技術院計量研究所のアセチレン安定化レーザー、および慶應義塾大学のメタン安定化レーザーを用いて、計量研究所において行った。

#### 4.1 光コムジェネレーターによる絶対周波数測定

図 4.1 に示すように、周波数軸上に等間隔に並ぶ櫛 (comb) 状のスペクトル構造の電磁波をコムといい、コムを発生させる装置をコムジェネレーター (comb generator) と呼ぶ。またコムジェネレーターのうち、特に中心周波数が光領域にあるものは、光コムジェネレーター (optical comb generator) と呼ばれる。コムの各高調波成分は周波数軸上のマーカーとして働き、精密周波数計測に応用することができる。

パルスレーザーはコムの一例である。コム状の周波数構造を持つ電磁波は、時間軸上では等時間間隔のパルスになっており、モード同期型パルスレーザーはこのような性質を利用して超短パルス発振を行う。しかし、精密周波数計測に用いる場合、コムの各成分の周波数間隔や、中心周波数が安定でなければならぬため、パルスレーザーを用いるのは難しい(前述のとおり、近年はパルスレーザーをコムとして用いた周波数計測も報告されており、注目されている[4.3])。これを解決する手段として、周波数安定化された cw シングルモードレーザーを、外部変調器によって位相変調する方法がある。位相変調(周波数変調)された光のスペクトルは、変調周波数の間隔でサイドバンド成分を持つ。位相変調の変調指数を大きくすることにより、高次サイドバンド光を発生させることができるため、広帯域にコムを発生させることができる。また、コムの

安定性は carrier 光として用いるレーザー光の安定度によって決まるため、周波数を高度に安定化したレーザーを用いれば安定なコムを発生させることができる。

広い周波数スパンを持つコムを発生させるために、図 4.2 に示す構造を持つ変調器を用いる。これは、Fabry-Perot 共振器中に電気光学変調器 (EO 変調器) を挿入したものである。Fabry-Perot 共振器に共鳴したレーザー光は Fabry-Perot 共振器中で多数回 EO 変調器を通過するため、高い変調指数が得られ、高次サイドバンド光を発生できる。このとき、変調周波数は Fabry-Perot 共振器の整数倍に一致させる必要がある。コムの周波数スパンは

$$\Delta\nu_c = 2Ff_m\beta \quad (4.1)$$

となる[4.7]。ここで  $F$  は Fabry-Perot 共振器のフィネス、 $\beta$  は EO 変調器を一回通過したときの変調指数である。(4.1)式から、Fabry-Perot 共振器のフィネスが高いほど、コムの周波数スパンが広いことがわかる。そこで、より高いフィネスを得るために、本研究では EO 変調器の結晶端面に高反射膜を蒸着したモノリシックなタイプを使用した[4.7]。このようにして得られるコムの周波数帯域は、EO 変調器の結晶が持つ波長分散の効果によって制限されており、

$$\Delta f_{disp} = \sqrt{\frac{8c\beta}{D\pi\lambda^2}} \quad (4.2)$$

で与えられる[4.8]。ここで  $D$  は群速度分散である。

さらにコムの周波数スパンを拡張するため、光ファイバー中の自己位相変調効果が利用される。コムは時間軸上では高速な光パルスであるので、光ファイバーのような非線形光学媒質中では光パルスの強度変化により自己位相変調が起こる[4.9]。今井らは、周波数スパン 7.7 THz のコムを長さ 1 km の分散平滑化ファイバーに通すことにより、30 THz の周波数スパンを得た[4.10]。

コムジェネレーターを用いた周波数計測の方法を図 4.3 に示す。Laser 1 は基準となるレーザーを表し、通常、発振周波数を絶対周波数が既に測定されている原子・分子の遷移に安定化する。この方法に関しては次節で述べる。まず基準となる Laser 1 を光コムジェネレーターによって変調し、高次サイドバンド光を発生させる。これを被測定レーザーである Laser 2 のビームと重ね、最低周波数のビート周波数 (図 4.3 中の  $f_{beat}$ ) を測定する。 $m$  次サイドバンドとのビート周波数  $f_{beat}$  と基準レーザーの絶対周波数  $f_{ref}$ 、光コムジェネレーターの変調周波数  $f_{mod}$  より Laser 2 の絶対周波数は

$$f = f_{ref} + m \cdot f_{mod} \pm f_{beat} \quad (4.3)$$

と求められる。サイドバンドの次数  $m$  と  $f_{beat}$  の前の符号は、 $f_{mod}$  の変化に伴う  $f_{beat}$  の変化を測定することにより決めることができる。

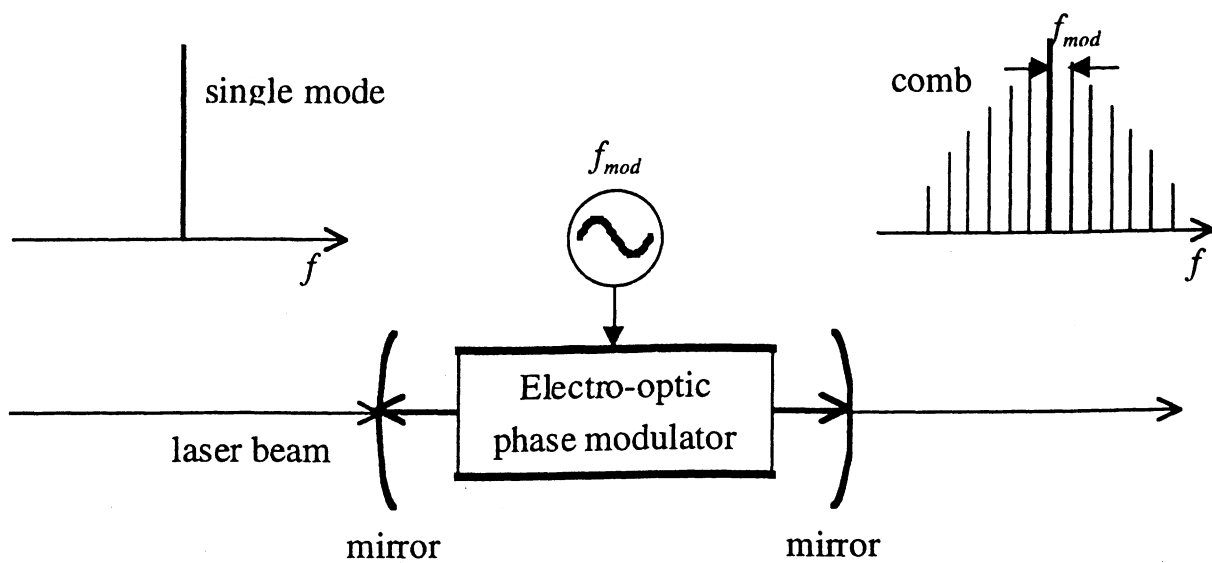


図 4.1 電気光学変調器を用いた光コムジェネレーターの構造

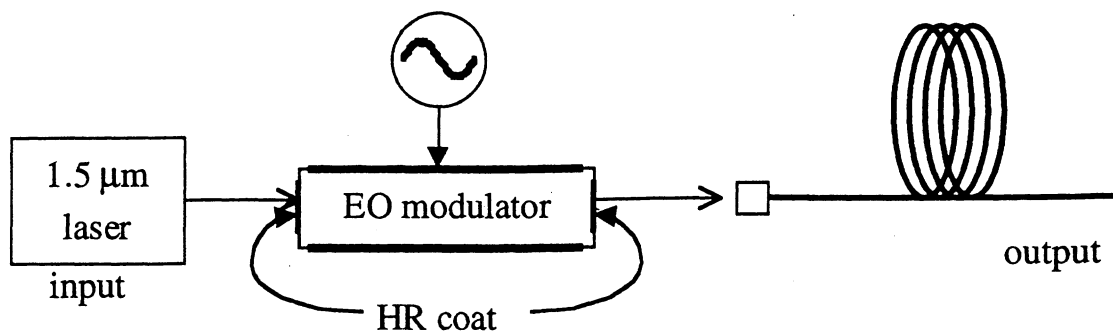


図 4.2 実験に用いた光コムジェネレーターの構成  
(EO modulator: Electro-optic modulator, HR coat: High reflectance coat)



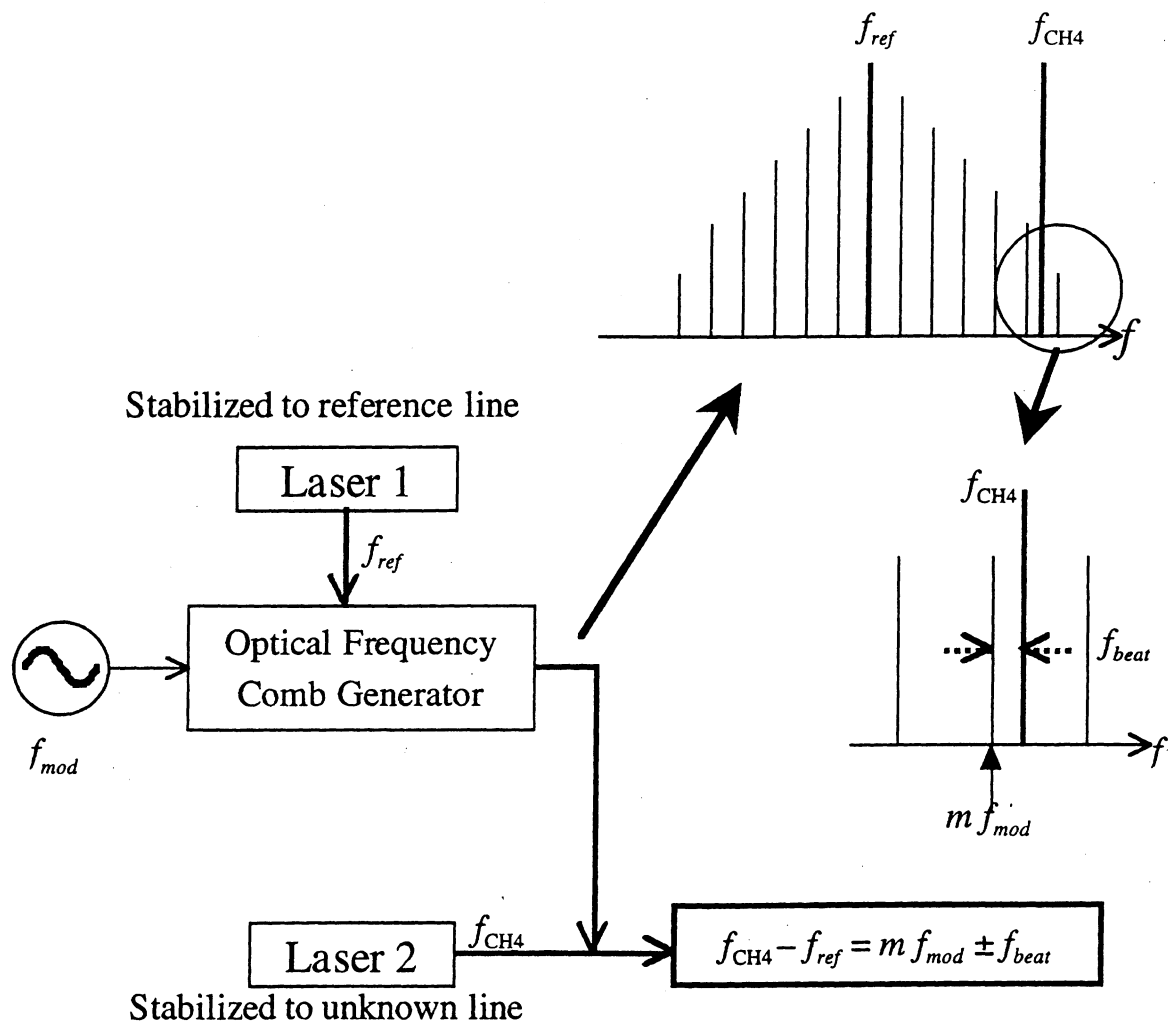


図 4.3 光コムジェネレーターを用いた周波数計測法。Laser 1 は基準レーザー、Laser 2 は被測定レーザーを表し、本研究ではそれぞれ  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  安定化および  $^{12}\text{CH}_4$  安定化外部共振器型半導体レーザーに相当する。

## 4.2 Fabry-Perot 共振器吸収セルを用いたレーザー周波数安定化

原子・分子の吸収線の絶対周波数を高精度に測定するためには、スペクトル幅の狭い吸収線にレーザー周波数を安定化することが必要とされる。スペクトル幅の狭い吸収信号を得る方法に飽和吸収分光があるが、近赤外域の分子倍音振動遷移では遷移双極子モーメントが小さいため、吸収を飽和させることが難しい。本研究ではアセチレン ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ) の  $\nu_1 + \nu_3$  バンドおよびメタン ( $^{12}\text{CH}_4$ ) の  $2\nu_3$  バンドの吸収スペクトルを観測したが、どちらも遷移双極子モーメントは数 mDebye である。そこで、FP セルを用いて飽和吸収を観測した。

アセチレン分子は図 4.4 に示した封じ切りのガラスセルに封入し、外側に中空

型の低熱膨張ガラスおよびミラー（反射率 98.5 %、曲率半径 1 m）を取り付け、Fabry-Perot 共振器を構成した[4.11]。試料気体の種類や圧力を変える必要がない場合、封じ切りガラスセルを用いることにより経年変化を防ぐことができる[4.11]。封じ切りガラスセルの両端は Brewster 角に配置された窓基板により、損失を少なくしている。封じ切り FP セルの透過効率は 50 %であった。メタン分子の FP セルは、第 2 章で述べたものである。

光源には、どちらも外部共振器型半導体レーザーを使用した。アセチレン分子には波長 1.5  $\mu\text{m}$  帯（1.51 ~ 1.57  $\mu\text{m}$ 、出力強度 5 mW）、メタン分子には波長 1.6  $\mu\text{m}$  帯（1.63 ~ 1.67  $\mu\text{m}$ 、出力強度 1 mW）の半導体レーザーを用いた。図 4.5 にレーザー周波数安定化装置を示す。レーザー周波数は、まず FP セルの共鳴周波数に安定化し、さらに FP セルの共鳴周波数を分子の飽和吸収スペクトルに安定化した。

FP セルからの反射光はレーザー周波数を FP セルの共鳴周波数に安定化するために使用した。レーザー周波数は Pound-Drever-Hall 法[2.12]によりそれぞれの FP セルの共鳴周波数に安定化した。FP セルからの透過光はフォトダイオードで検出し、それぞれアセチレンおよびメタンの飽和吸収スペクトルを観測した。

FP 共振器の共鳴周波数を飽和吸収スペクトルに安定化するため、Fabry-Perot 共振器の共振器長に正弦波の変調を加えた。FP セルの透過光を  $1f$  で位相敏感検波する<sup>a</sup>とラムディップの一次微分波形が得られる[3.1, 4.11]。この信号を誤差信号として FP セルの共振器長にフィードバックを加え、共振周波数を分子の飽和吸収スペクトルに安定化した。

---

<sup>a</sup> 変調周波数と同じ周波数成分を位相敏感検波することを  $1f$  検波と呼ぶ。また、変調周波数の  $n$  倍の周波数成分の検波を  $nf$  検波という。

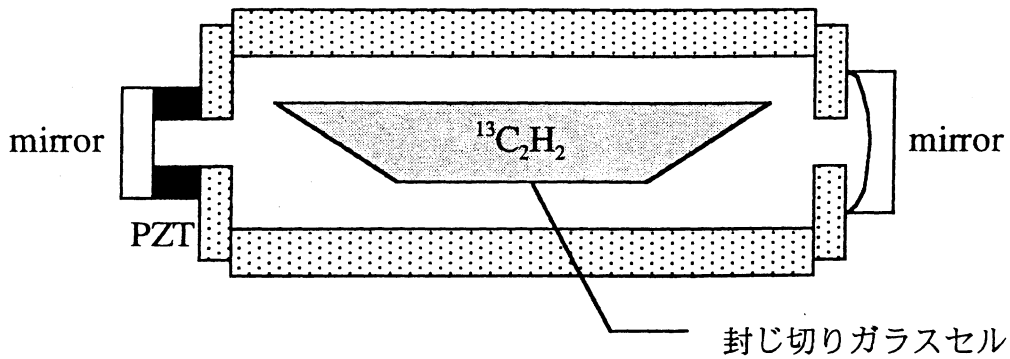


図 4.4 封じ切り Fabry-Perot 共振器吸収セル

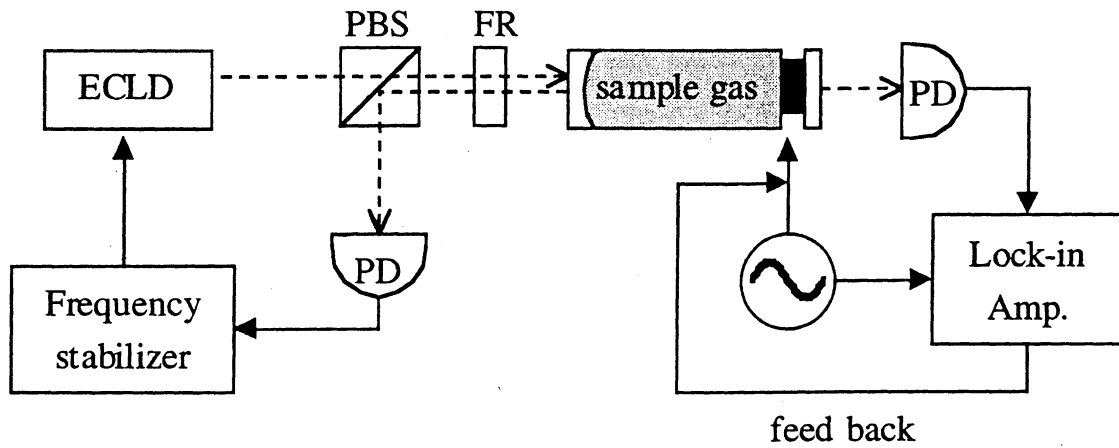


図 4.5 レーザー周波数の安定化装置 (ECLD: External cavity laser diode, PBS: Polarized beam splitter, FR: Faraday rotator, PD: Photo diode)

### 4.3 実験

#### 4.3.1 実験装置

図 4.6 に実験装置を示す。2 台の外部共振器型半導体レーザー (ECLD 1 および ECLD 2) は、それぞれアセチレン分子 ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ) の  $\nu_1 + \nu_3$  バンド  $P(16)$  遷移 ( $1.54 \mu\text{m}$ )、およびメタン分子 ( $^{12}\text{CH}_4$ ) の  $1.6 \mu\text{m}$  帯  $2\nu_3$  バンド  $R(0)$  または  $Q(1)$  遷移に周波数安定化した。このとき、飽和吸収スペクトルを得るために、二つの FP セルを用い、それぞれアセチレン分子 ( $30 \text{ mTorr} = 4 \text{ Pa}$ ) およびメタン分子 ( $10 \text{ mTorr} = 1.2 \text{ Pa}$ ) を封入した。レーザー周波数はそれぞれの FP セルの共振モードに安定化し、さらに、共振モードを飽和吸収スペクトルに安定化した。

ECLD 1 からの出射光は光コムジェネレーターを通した。光コムジェネレーターは図 4.2 に示したように、EO 変調器と分散平滑化ファイバーによって構成さ

れる。本研究で使用したコムジェネレーターは、1.54  $\mu\text{m}$  帯においてキャリアから 15 THz まで離れたサイドバンド光を発生させることができる。このとき各サイドバンド成分は、光コムジェネレーターの変調周波数 6 GHz ずつ離れている。変調信号は 10 MHz のルビジウム原子時計（周波数精度 0.7 Hz）によって校正されたマイクロ波発信器で発生させ、ラジオ波増幅器を通した後、EO 変調器に印加した。EO 変調器からの出射光を長さ 1 km の分散平滑化ファイバーを通し、コムの周波数スパンを約 30 THz まで広げた。光コムジェネレーターからの出射光は、ファイバーカップラーで ECLD 2 の光と重ね、1.66  $\mu\text{m}$  帯の光のみを光ダイオードで検出するために回折格子で分散させる。1.66  $\mu\text{m}$  帯のサイドバンド光と ECLD 2 からの出射光とのビート成分のうち、最低周波数の成分を電氣的にスペクトルアナライザーで観測し、周波数カウンターでビート周波数を測定した。

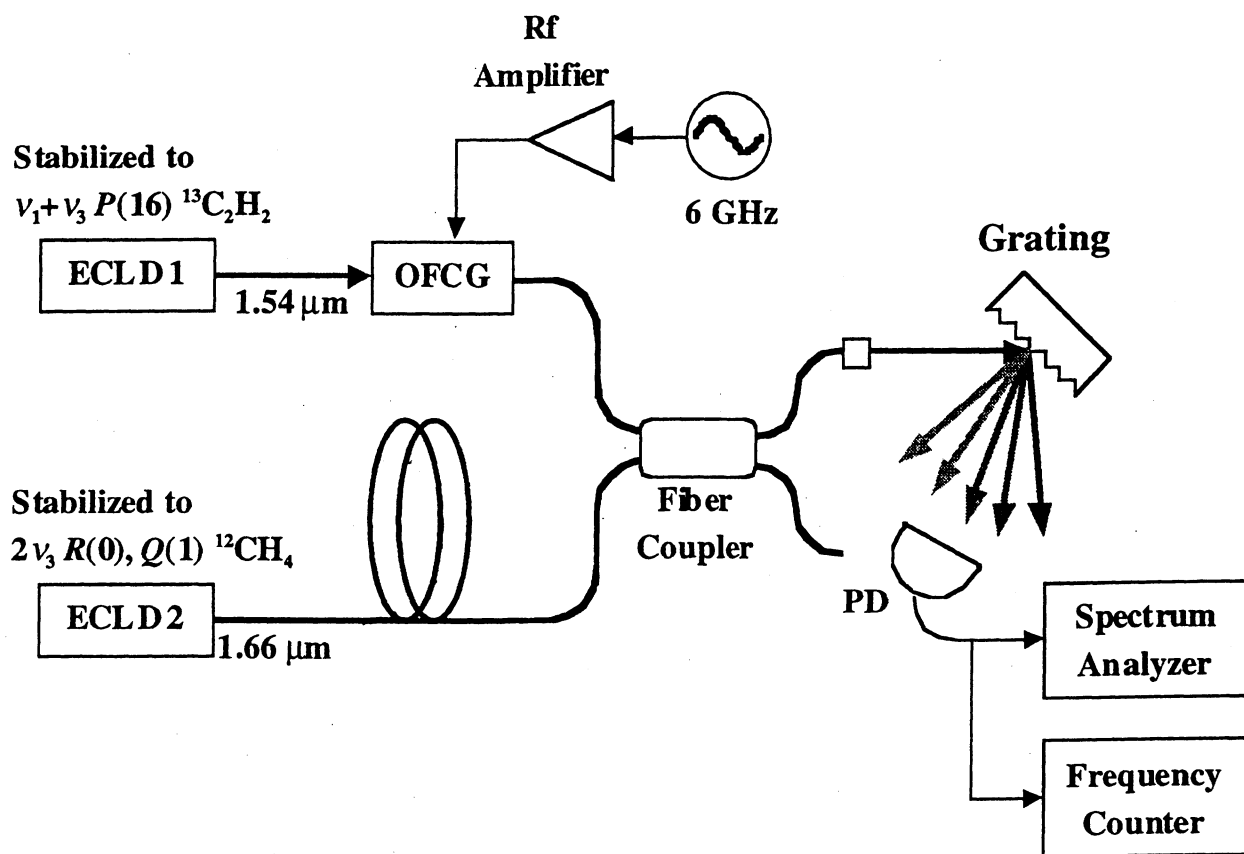


図 4.6 絶対周波数測定の実験装置

(ECLD: External cavity laser diode, OFCG: Optical frequency comb generator)

### 4.3.2 結果および考察

ビート周波数は周波数カウンターを用いて 100 ms ゲートで 100 回測定した。図 4.7、4.8 に  $R(0)$  および  $Q(1)$  遷移について観測されたビート周波数の測定結果を示す。

測定結果および計算された絶対周波数を表 4.1 に示す。(4.3)式よりメタンの遷移の絶対周波数  $\nu_{12, \text{CH}_4}$  は

$$\nu_{12, \text{CH}_4} = \nu_{13, \text{C}_2\text{H}_2} + m \cdot f_{\text{mod}} \pm f_{\text{beat}} \quad (4.4)$$

で求められる。ここで、 $\nu_{13, \text{C}_2\text{H}_2}$  はアセチレンの遷移の絶対周波数、 $m$  はサイドバンド次数、 $f_{\text{mod}}$  は光コムジェネレーターの変調周波数、 $f_{\text{beat}}$  はビート周波数である。変調周波数  $f_{\text{mod}}$  を変化させたときの  $f_{\text{beat}}$  の変化を測定することにより、サイドバンドの次数およびビート周波数の符号を求めることができる。これらの値は表 4.1 に示されている。また、 $\nu_{13, \text{C}_2\text{H}_2}$  は中川らによって報告されている値を用いた[4.6]。

ビート周波数のカッコ内の数字は、それぞれ 100 個の測定値より計算された標準偏差を表す。絶対周波数の周波数精度  $\Delta\nu$  は、 $\Delta f_{\text{beat}}$  の周波数精度、コムジェネレーターの変調周波数精度  $\Delta f_{\text{mod}}$ 、標準周波数の周波数精度  $\Delta f_{\text{ref}}$  を用いて

$$\Delta\nu = \sqrt{\Delta f_{\text{beat}}^2 + (m \cdot \Delta f_{\text{mod}})^2 + \Delta f_{\text{ref}}^2} \quad (4.5)$$

として計算した。 $R(0)$  および  $Q(1)$  遷移に対する  $\Delta f_{\text{beat}}$  の値がそれぞれ 350 kHz、600 kHz であるのに対して、 $m\Delta f_{\text{mod}}$  は 1.7 kHz、 $\Delta f_{\text{ref}}$  は 120 kHz であるから、 $\Delta\nu$  はほとんど  $\Delta f_{\text{beat}}$  の値によって決まっている。決定された  $\nu_{12, \text{CH}_4}$  の値は、Margolis によって Doppler 分解能で測定された値に比べて約 15 MHz 小さい[4.12]。周波数精度は Margolis の実験に比べ、約 10 倍改善されており、ビート周波数の測定精度で制限されていると思われる。

$R(0)$  遷移におけるビート周波数の標準偏差が 350 kHz であるのに対して  $Q(1)$  遷移の場合は 600 kHz と大きい。図 4.8 を見ると、周波数ゆらぎが大きくなっている部分があり、これらの測定値の影響が大きい。これらの部分では 2 台のレーザーのうち、どちらかのレーザー周波数がうまく安定化されていない状態であったと考えられる。これらの測定値を除いて計算すると標準偏差は 270 kHz となる。

メタン分子の振動回転遷移は正四面体群 ( $T_d$ ) の対称性に帰因する成分に分裂しており、通常おのおのは Doppler 幅内で近接している。しかし、 $R(0)$  および  $Q(1)$  遷移は一つの既約表現のみを含むため、飽和吸収線は Doppler 幅で広がったスペクトルの中央に現れる。したがって、本研究で測定を行ったこれらの遷移は、Doppler 幅のスペクトルを校正するためにも用いることができる。

鈴村らはメタン分子  $2\nu_4$  バンド遷移の各成分の差周波数を精密測定し、66 の差

周波数を周波数精度 40 kHz で決定したが[3.1]、このうち9つの差周波数は  $Q(1)$  遷移と関連している。今回の測定から、これらの遷移の絶対周波数を計算し、表 4.2 に示す。カッコ内の数字は、本研究の測定精度でほぼ決まっている。これらの遷移は Doppler 幅の中で重なり合っているため、Doppler 分解能で測定された Margolis の実験結果と一致しないのは当然である。

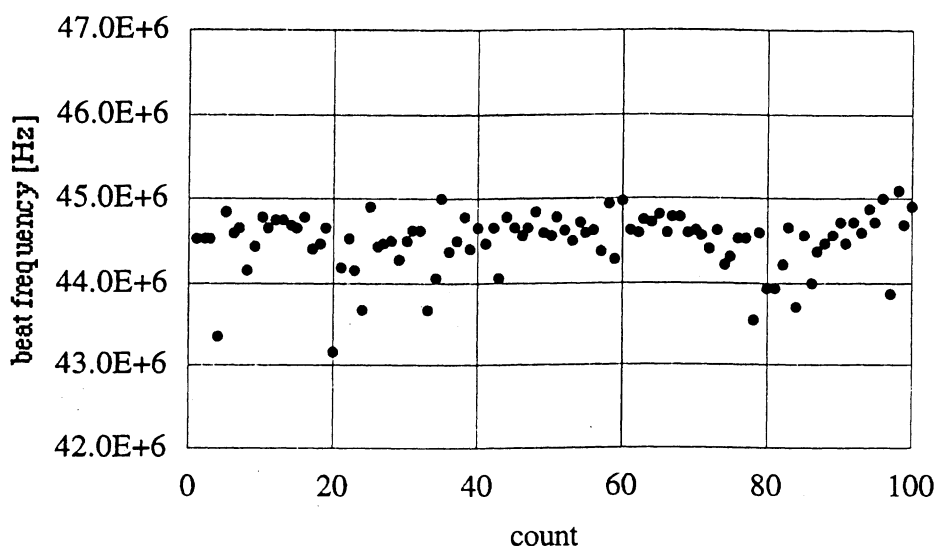


図 4.7  $R(0)$ 遷移におけるビート周波数の測定結果

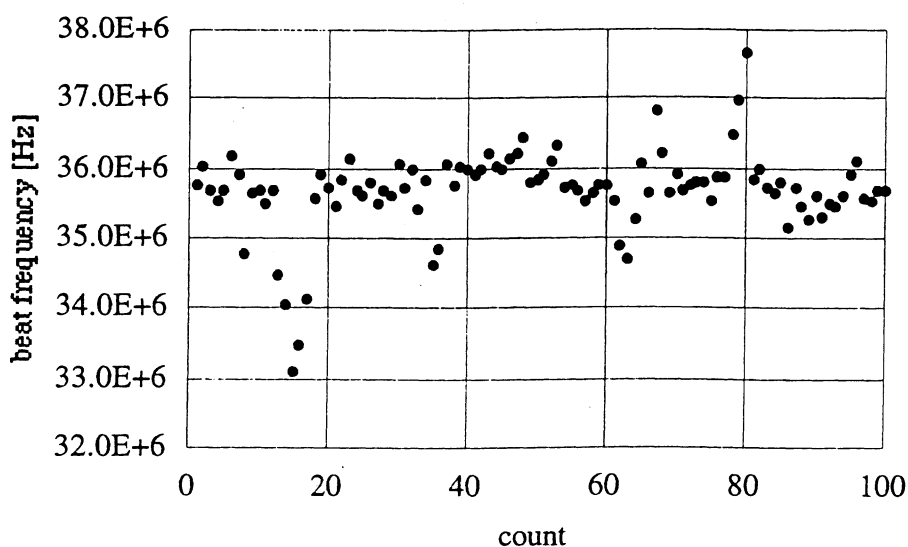


図 4.8  $Q(1)$ 遷移におけるビート周波数の測定結果

表 4.1. 絶対周波数測定の結果。カッコ内の数字は周波数精度を表す。

transition	$^{12}\text{CH}_4$ $2\nu_3$ R (0)	$^{12}\text{CH}_4$ $2\nu_3$ Q (1)
the modulation frequency of OFCG: $f_{mod}$	6.060 700 GHz	6.061 800 GHz
the order of the sideband	-2314	-2367
the signed beat frequency: $f_{beat}$	-44.50(35) MHz	-35.68(60) MHz
the frequency difference from the reference	-14.024 504 30(35) THz	-14.348 316 28(60) THz
the reference frequency [4.6]: $\nu_{^{13}\text{C}_2\text{H}_2}$	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ $\nu_{1+}$ $\nu_3$ P (16) 194.369 569 38(12) THz	
the absolute frequency: $\nu_{^{12}\text{CH}_4}$	180.345 065 08(37) THz	180.021 253 10(61) THz
Margolis' measurement[4.12]	180.345 080(9) THz	180.021 269(9) THz

表 4.2. 過去の測定結果[3.1]より計算したメタン分子  $Q$  枝遷移の絶対周波数。カッコ内の数字は周波数精度を表す。

transition	the absolute frequency [THz]
$Q(4) \quad F_2 \rightarrow F_1$	179.990 483 91 (62)
$E \rightarrow E$	179.991 463 75 (62)
$F_1 \rightarrow F_2$	179.991 742 88 (61)
$A_1 \rightarrow A_2$	179.992 141 57 (61)
$Q(3) \quad A_2 \rightarrow A_1$	180.004 152 89 (61)
$F_2 \rightarrow F_1$	180.004 769 57 (61)
$F_1 \rightarrow F_2$	180.005 244 22 (61)
$Q(2) \quad F_2 \rightarrow F_1$	180.014 685 32 (61)
$E \rightarrow E$	180.014 953 41 (61)



第4章 参考文献

- 4.1 K. M. Evenson, G. W. Day, J. S. Wells, and L. O. Mullen; *Appl. Phys. Lett.* **20**, 133 (1972).
- 4.2 K. M. Evenson, J. S. Wells, F. R. Petersen, B. L. Danielson, G. W. Day, R. L. Barger, and J. L. Hall; *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1346 (1972).
- 4.3 S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka, R. S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, and T. W. Hänsch; *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5102 (2000).
- 4.4 Y. Awaji, K. Nakagawa, M. de Labachellerie, M. Ohtsu, and H. Sasada; *Opt. Lett.* **20**, 2024 (1995).
- 4.5 K. Nakagawa, M. de Labachellerie, Y. Awaji, and M. Kourogi; *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2708 (1996).
- 4.6 K. Nakagawa, A. Yamaguchi, M. Kourogi, K. Imai, A. Onae, K. Okumura, and J. Yoda; *Proceedings of the Conference of Precise Electromagnetic Measurement*, **402**, WEPB2-5 (1998).
- 4.7 M. Kourogi, T. Enami, and M. Ohtsu; *IEEE Photon Technol. Lett.* **6**, 214 (1994).
- 4.8 M. Kourogi, Bambang W., Y. Takeuchi, and M. Ohtsu; *IEEE J. Quantum Electron.* **31**, 2120 (1995).
- 4.9 G. P. Agrawal, "Nonlinear Fiber Optics," Academic, New York (1989).
- 4.10 K. Imai, M. Kourogi, and M. Ohtsu; *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 54 (1998).
- 4.11 A. Onae, K. Okumura, Y. Miki, T. Kurosawa, E. Sakuma, J. Yoda, and K. Nakagawa; *Opt. Commun.* **142**, 41 (1997).
- 4.12 J. S. Margolis; *Appl. Opt.* **27**, 4038 (1988).

本研究に関して発表された論文

- C. Ishibashi, M. Kourogi, K. Imai, B. Widiyatmoko, A. Onae, and H. Sasada; *Opt. Commun.* **161**, 223 (1999).

## 第5章 ヨウ化メチル分子の飽和吸収分光

分子の振動バンドをレーザー分光法によって研究する場合、sub-Doppler 分解能、高感度といった特性の他に、広帯域性が要求される。これは、原子と異なり、一般に分子は広い周波数領域にわたって光吸収を持つためである。典型的な分子の振動バンドでは、数  $100 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ GHz}$ ) の周波数に広がって振動回転遷移がある。分子の特性を詳しく議論するためには、このようなバンド全体に渡ってスペクトルを観測できることが望ましい。

近赤外領域では、広い発振波長域を持つ半導体レーザーを使用できる。中でも外部共振器型半導体レーザーは強度揺らぎが少なくスペクトル幅も狭いため、高感度高分解能分光に非常に適した光源である。しかしその反面、出力パワーは弱く、実験に使用した  $1.6 \mu\text{m}$  帯では、典型的な出力は  $1 \text{ mW}$  程度である。さらに、近赤外域に存在する吸収スペクトルの多くは分子の倍音振動や結合音振動遷移の遷移双極子モーメントは数  $\text{mDebye}$  程度と極めて小さいため、半導体レーザーを用いて分子の倍音振動や結合音振動遷移の飽和吸収分光を行うのは困難であった。

本研究では、Fabry-Perot 共振器吸収セル (FP セル) を用いることによりこれらの困難を克服し、半導体レーザーの長所である同調波長域が広く、出力強度が安定であるという特徴を十分に生かした分光が行うことができた。また、本研究では検出感度を高めるため、第3章で述べた NICE-OHMS 法を使用した。

外部共振器型半導体レーザー、FP セル、NICE-OHMS 法を組み合わせた分光装置が、sub-Doppler 分解能、高感度、広帯域性という分光において重要な3要素をもつことを示すために、 $1.65 \mu\text{m}$  帯におけるヨウ化メチル分子 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の飽和分光を行った。ヨウ化メチル分子を試料として選択した理由は、第一に、近赤外域の広い周波数域に渡って多くの吸収線が存在することである。アセチレンなどの直線分子やメタンなどの球コマ分子に比べ、対称コマ分子であるヨウ化メチル分子は量子数  $K$  による構造を持つため、光吸収スペクトルはより複雑な構造を示す[付録2]。これらのスペクトルは Doppler 幅 ( $94 \text{ MHz}$ , HWHM) の中で重なっていることも多い。また、 $Q$  枝遷移の各  $J$  成分は Doppler 分解能の分光では分解することができない。 $1.6 \mu\text{m}$  帯のヨウ化メチルの光吸収スペクトルは既に FTIR で観測されている[5.1]が、このような複雑なスペクトルを Doppler 分解能の分光で解析するのは困難である。したがって、振動バンド全体にわたって高分解能分光が行える広帯域かつ sub-Doppler 分解能を持つ本研究の分光法が有力な手法となる。

また、ヨウ化メチル分子はヨウ素原子  $^{127}\text{I}$  の核スピンによる超微細分裂を示す[付録3]。しかし超微細分裂の大きさはたかだか数  $10 \text{ MHz}$  程度であり、これを

分解して観測するためには sub-Doppler 分解能が必要となる。本研究では分光装置が広帯域であることを利用して、振動バンドの広い範囲で超微細分裂パターンを観測した。分裂パターンは遷移によって異なり、振動回転遷移の帰属を正確に行うことができた。

さらに、3 回対称  $C_{3v}$  を持つヨウ化メチル分子は、分子の対称軸に垂直な回転による遠心力歪みのため、 $A_1$ - $A_2$  分裂を示す[5.2, 5.3]。質量の大きい原子を含む分子では  $A_1$ - $A_2$  分裂は非常に僅かであるため、ヨウ化メチル分子ではまだ観測されていない。

## 5.1 実験

### 5.1.1 実験方法

実験装置は第3章で述べたものと同様である。光源として使用した外部共振器型半導体レーザーは  $1.63\sim 1.67\ \mu\text{m}$  の範囲で掃引が可能であり、典型的な出力は  $1\ \text{mW}$  である。FP セルのフィネスおよび FSR は、それぞれ  $300$  および  $478.5\ \text{MHz}$  である。FP セルには圧力約  $2\ \text{mTorr}$  ( $= 0.27\ \text{Pa}$ ) のヨウ化メチル気体を封入した。レーザーの周波数は波長計 (アンリツ、MF9630A) により、波長精度  $1 \times 10^7$  ( $1.65\ \mu\text{m}$  帯では  $18\ \text{MHz}$ ) で測定できる[5.4]。NICE-OHMS 法を行うために、電気光学素子でレーザー周波数を変調した。このとき、変調周波数は FP セルの FSR に一致させた。FP セルからの透過光は高速フォトダイオードで検出し、ロックインアンプによって位相敏感検波を行った。Doppler 幅の信号を除去するため、FP セルの共振器長に  $800\ \text{Hz}$  の変調を加え、前述のロックインアンプからの出力信号を、再度ロックイン検出した。

### 5.1.2 結果および考察

図 5.1 に FTIR によって観測された Doppler 分解能での吸収スペクトルを示す [5.1]。FTIR のスペクトルから、遷移周波数  $6049.9\ \text{cm}^{-1}$  付近に  $Q$  枝があり、それより高周波数側に  $R$  枝、低周波数側に  $P$  枝があることがわかる。図 5.2(a) に遷移周波数  $6056.00$ 、 $6056.50$ 、 $6057.00$ 、 $6057.50\ \text{cm}^{-1}$  で得られた飽和吸収スペクトルを示す。得られたスペクトルでは、電気四重極超微細構造の 6 つの成分が分解されている。FTIR のスペクトルからも分かるように、これらの遷移は他のシリーズに比べて吸収強度が強い。ヨウ化メチル分子は 3 回対称性を持つため、これらは  $K=3$  の準位を含むスペクトルと予測された[5.5]。また、振動基底状態で観測された超微細構造定数  $-1.934\ \text{GHz}$  を用いて[5.6]、超微細分裂の大きさおよび各成分の吸収強度は理論的に計算し[5.5, 付録 3]、これらの遷移がパラレルバ

ンド ( $\Delta K = 0$ ) の  $R$  枝遷移であることがわかった。超微細分裂の大きさおよび吸収強度に関しては、付録 3 に詳細を記した。しかし、このとき計算されたスペクトル形は、一部のスペクトルとはよく一致したが、 $J$  の値によっては一致しないものもあった。

そこで、遷移周波数  $6049.9 \text{ cm}^{-1}$  の  $Q$  枝遷移のスペクトルを観測した。図 5.3 (a) に観測された飽和吸収スペクトルを示した。 $Q$  枝遷移は、Doppler 分解能で観測された FTIR スペクトルでは各遷移が重なり合っているが、飽和吸収分光を用いた本実験ではこれらを完全に分解して観測することができた。また、 $Q$  枝遷移においては、超微細構造の各成分が不完全ではあるが分解されている。パラレルバンドの  $Q$  枝遷移で  $\Delta F = \Delta J$  の選択則に従う遷移では、遷移において変化する量子数は振動量子数のみである。したがって振動励起状態と基底状態における超微細構造定数  $eqQ$  の差によってのみ分裂を起こすため、 $Q$  枝遷移で観測される分裂パターンはこの差の値に対して非常に敏感であるといえる。このことから、観測されたスペクトルの分裂パターンを計算によって得られたスペクトルと比較することにより、スペクトル幅および  $v_4 = 2$  振動励起状態における超微細構造定数をそれぞれ  $500 \text{ kHz}$  (HWHM) および  $-1.943 \text{ GHz}$  と決定した。このとき、振動基底状態の超微細構造定数を  $-1.934 \text{ GHz}$  とした[5.6]。この差の値を  $1 \text{ MHz}$  の変化させたときの違いを区別することは容易であるため、振動励起状態における超微細構造定数の精度はほぼ  $1 \text{ MHz}$  であるといえる。

この超微細構造定数の値を用いて計算して得られたスペクトルは、観測された全てのスペクトルと良い一致を示した。例として、図 5.1 (b) および 5.2 (b) に計算されたスペクトルを示す。これらのスペクトルはそれぞれ図 5.1 (a) および 5.3 (a) に対応しているが、非常に良く一致していることがわかる。このことから、観測された遷移の回転量子数を正確に決定することができる。図 5.2 (a) のスペクトルは  ${}^2R(J=8, 9, 10, 11, K=3)$ 、図 5.3 (a) のスペクトルは  ${}^2Q(J=6, 7, 8, K=6)$  であると帰属した。これらの帰属は FTIR によって得られたスペクトルからも推測されるが、超微細分裂パターンを観測することによってより正確に帰属を行うことができる。このように超微細構造の分裂パターンから帰属を行った例は現在まで報告されていないが、複雑なスペクトルの帰属を行う際に非常に有効であるといえる。

第 3 章でも述べたとおり、本研究のような非常に高い分解能で分光を行う場合、分解能と同程度の精度でレーザー光の絶対周波数を校正することは難しい。さらに、近赤外域には高精度な周波数標準が少ない。そこで、本研究ではヨウ化メチル分子の超微細分裂パターンを周波数間隔の校正に用いた。

超微細構造まで分解されたスペクトルは、Doppler 分解能では重なりあっているスペクトルや、何らかの摂動によって周波数がシフトしているスペクトルの

解析にも有効である。例として、図 5.4 (a)に遷移周波数  $6058.00 \text{ cm}^{-1}$  で観測された飽和吸収スペクトルを示す。図 5.4 (b)に示したとおり、このスペクトルは  ${}^2R(12, K=3)$  と  ${}^2R(11, K=0)$  が数 10 MHz 以内で近接して重なっている。この他の  $J$  の遷移についても Doppler 分解能で分離できない  $K=3$  と  $K=0$  の成分を分離して観測した。図 5.1 に FTIR で得られたスペクトル[5.1]と、 $K=3$  および  $K=0$  と帰属されたスペクトルを示す。このように、広い周波数領域にわたってスペクトルが重なり合うと帰属することが非常に困難であり、超微細分裂を分解して観測できる sub-Doppler 分解能分光が有効である。

また、摂動のあるスペクトルの例として、 $K=1$  のスペクトルを観測した。図 5.5 に振動基底状態と励起状態の各  $(J, K)$  準位間のエネルギー差を示す。これらの値は、 $R$  枝遷移で測定した遷移周波数から計算されたものであり、 $J=5 \sim 15$  の値が一つのドット大きさに入る。振動基底状態と  $2\nu_4$  振動励起状態の  $(J, K)$  準位間のエネルギー差は

$$\Delta W = h[2\nu_4 + (B_{\nu_4=2} - B_{\nu_4=0})J(J+1) + (A_{\nu_4=2} - A_{\nu_4=0} - B_{\nu_4=2} + B_{\nu_4=0})K^2] \quad (5.1)$$

と求められる[付録 1]。ここで、 $\nu_4$  は  $\nu_4$  振動周波数、 $B_{\nu_4=0}$  および  $B_{\nu_4=2}$  ( $A_{\nu_4=0}$  および  $A_{\nu_4=2}$ ) は振動基底状態および  $2\nu_4$  振動励起状態の回転定数である。 $(B_{\nu_4=2} - B_{\nu_4=0})$  の値が小さく、 $J \approx K$  ならば、エネルギー差は  $K^2$  に比例する変化を示す。図 5.5 に示された破線の曲線は  $K=1$  を除くプロットから得た曲線である。図 5.5 より、 $K=1$  のプロットが他の  $K$  に関するプロットより求められる曲線上から外れており、 $K=1$  の遷移が摂動によってシフトしていることがわかる。このようなスペクトルに対しては、スペクトルの規則性から帰属を予測する方法は困難であり、本研究の方法の有効性が示された。

$C_{3v}$  に属する分子の振動回転ハミルトニアンは  $\Delta k = \pm 6$  の非対角成分を持つ。これは、分子の対称軸に垂直な回転によっておこる遠心力歪みに帰因する項である  $k = \pm 3$  の状態が縮退している  $K=3$  準位は、この項のために分裂する。このため、吸収スペクトルに分裂を生じ、これを  $A_1$ - $A_2$  分裂と呼ぶ。 $K=3$  のエネルギー準位における  $A_1$ - $A_2$  分裂の大きさは

$$\frac{E_{\pm 3}}{h} = h_3 J(J+1)[J(J+1) - 2][J(J+1) - 6] \quad (5.2)$$

で与えられる[5.2, 5.3]。このとき、 $J+1 \leftarrow J$  遷移の  $A_1$ - $A_2$  分裂の大きさは

$$\Delta\nu_{A_1-A_2} = 12h_3(J-1)J(J+1)(J+2)(J+3) \quad (5.3)$$

となる。(5.3)式より、 $A_1$ - $A_2$  分裂の大きさは回転量子数  $J$  に比例するため、 $J$  の大きい遷移ではより観測されやすい。本研究では  $K=3$ 、 $J=42$  までの遷移を観測したが、 $A_1$ - $A_2$  分裂を観測することはできなかった。本実験の分解能を 1 MHz とすると ( $\Delta\nu_{A_1-A_2} < 1 \text{ MHz}$ )、 $h_3 < 5.7 \times 10^{-4} \text{ Hz}$  であると考えられる。

本研究では計 54 個の振動回転遷移を sub-Doppler 分解能で観測し、帰属を行った。帰属の結果および波長計で測定した遷移周波数を図 5.1 および表 5.1 に示した。

表 5.1 観測された遷移の帰属および波長計で測定した遷移周波数

[R-branch]

$K = 0$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oR(J = 7, 0)$	6055.98
${}^oR(9, 0)$	6056.99
${}^oR(10, 0)$	6057.49
${}^oR(13, 0)$	6058.50

$K = 1$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oR(4, 1)$	6054.79
${}^oR(7, 1)$	6056.28

$K = 2$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oR(8, 2)$	6056.32
${}^oR(9, 2)$	6056.83
${}^oR(10, 2)$	6057.33
${}^oR(11, 2)$	6057.83

$K = 3$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oR(8, 3)$	6056.00
${}^oR(9, 3)$	6056.22?
${}^oR(10, 3)$	6057.00
${}^oR(11, 3)$	6057.50
${}^oR(12, 3)$	6058.00

${}^oR(13, 3)$	6058.49
${}^oP(14, 3)$	6059.01

$K = 4$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oR(9, 4)$	6056.12
${}^oR(10, 4)$	6056.62
${}^oR(11, 4)$	6057.12
${}^oR(12, 4)$	6057.62

$K = 6$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oR(11, 6)$	6055.89
${}^oR(12, 6)$	6056.39
${}^oR(13, 6)$	6056.90
${}^oR(14, 6)$	6057.40
${}^oR(15, 6)$	6057.90
${}^oR(18, 6)$	6059.43
${}^oR(19, 6)$	6059.94
${}^oR(20, 6)$	6060.44

[Q-branch]

$K = 3$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oQ(3, 3)$	6051.48

$K = 6$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oQ(6, 6)$	6049.87

[P-branch]

$K = 0$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oP(9, 0)$	6047.48
${}^oP(11, 0)$	6046.48
${}^oP(12, 0)$	6045.99
${}^oP(13, 0)$	6045.49

$K = 1$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oP(5, 1)?$	6049.30
${}^oP(7, 1)?$	6048.27
${}^oP(9, 1)$	6047.78
${}^oP(10, 1)$	6047.27
${}^oP(12, 1)?$	6046.76
${}^oP(14, 1)?$	6046.24

$K = 2$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oP(5, 2)$	6049.31
${}^oP(6, 2)$	6048.81
${}^oP(7, 2)$	6048.31
${}^oP(8, 2)$	6047.81
${}^oP(9, 2)$	6047.31
${}^oP(10, 2)$	6046.82
${}^oP(11, 2)$	6046.32

$K = 3$

遷移	遷移周波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^oP(8, 3)$	6047.48
${}^oP(9, 3)$	6046.98
${}^oP(10, 3)$	6046.49
${}^oP(11, 3)$	6045.97
${}^oP(12, 3)$	6045.49
${}^oP(13, 3)$	6044.99

?は確実性の低い値および帰属を表す。

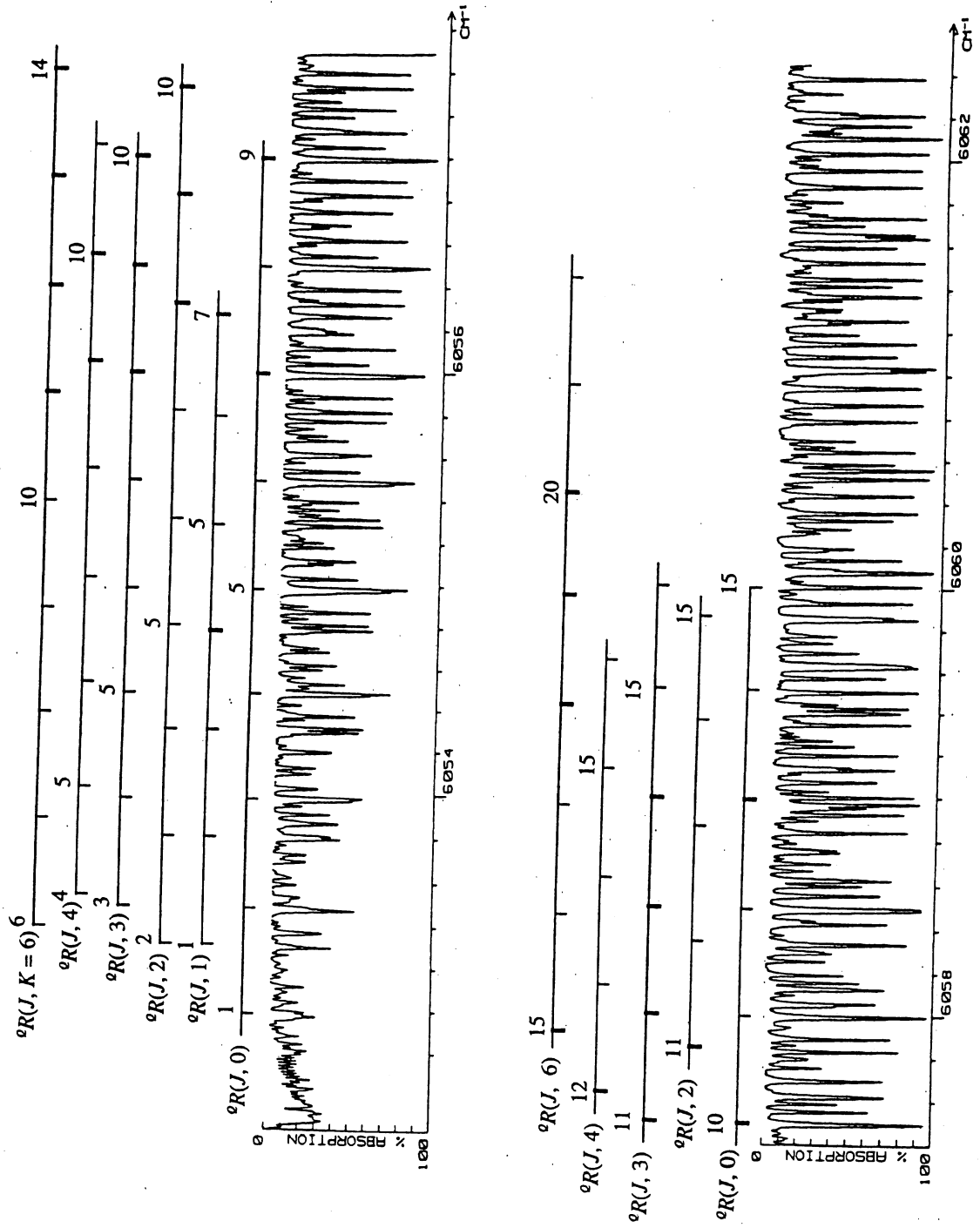


図 5.1 (a) FTIR で得られたスペクトル[5.1]と帰属された遷移 (R 枝)



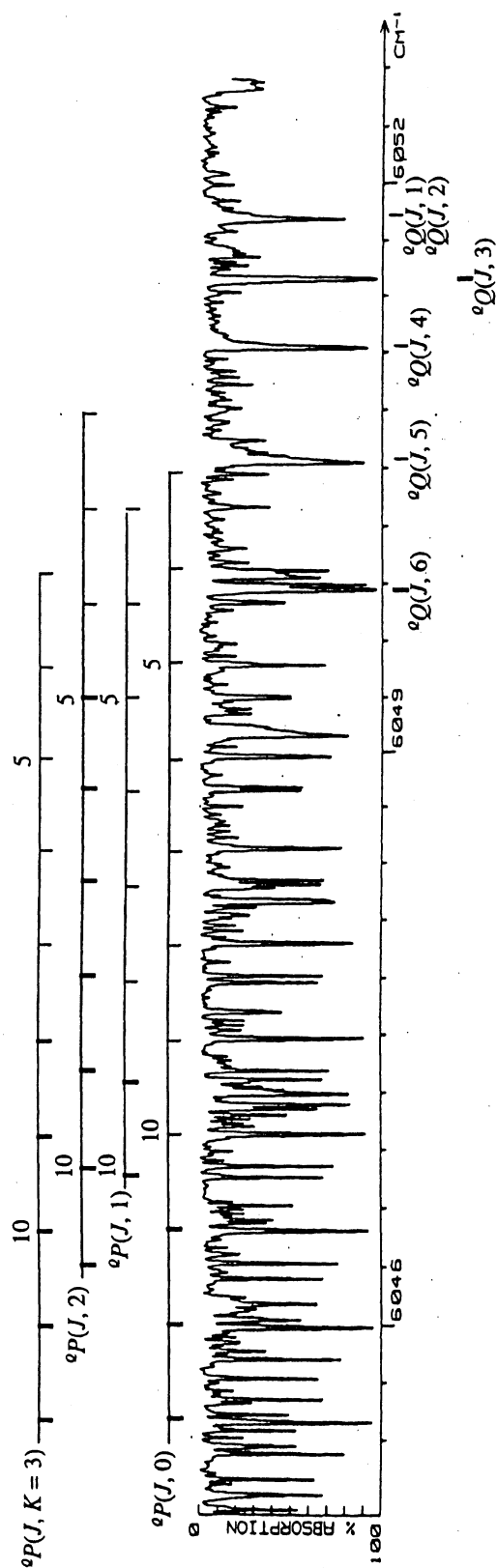


図 5.1 (b) FTIR で得られたスペクトル[5.1]と帰属された遷移 (P、Q 枝)

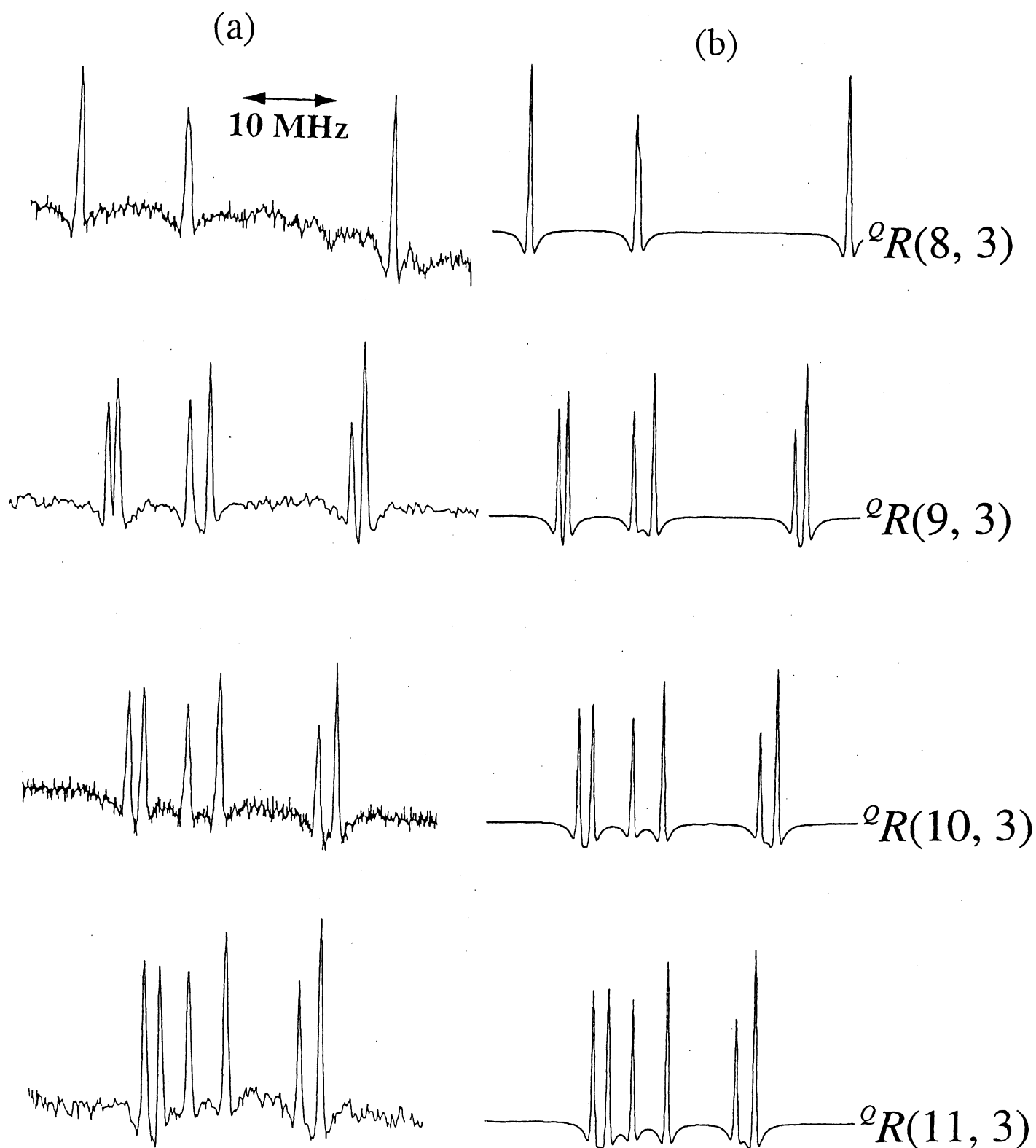


図 5.2 (a)遷移周波数 6056.00、6056.50、6057.00、6057.50  $\text{cm}^{-1}$  で得られた  $Q(R(J=8, 9, 10, 11, K=3))$  遷移の飽和吸収スペクトル (b)計算で得られたスペクトル

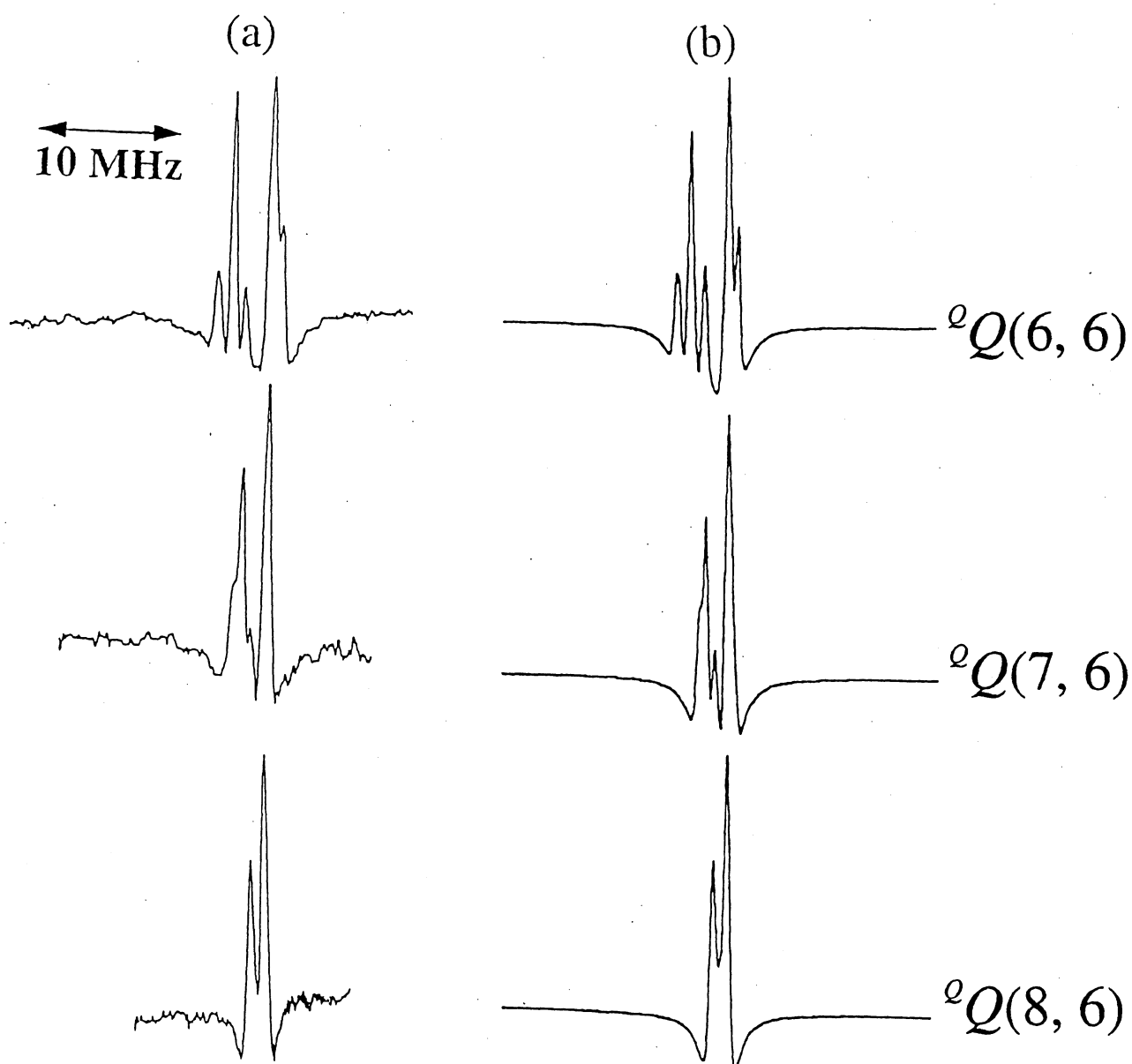


図 5.3 (a)遷移周波数  $6049.9 \text{ cm}^{-1}$  で得られた  ${}^2Q(J=6, 7, 8, K=3)$  遷移の飽和吸収スペクトル (b)計算で得られたスペクトル

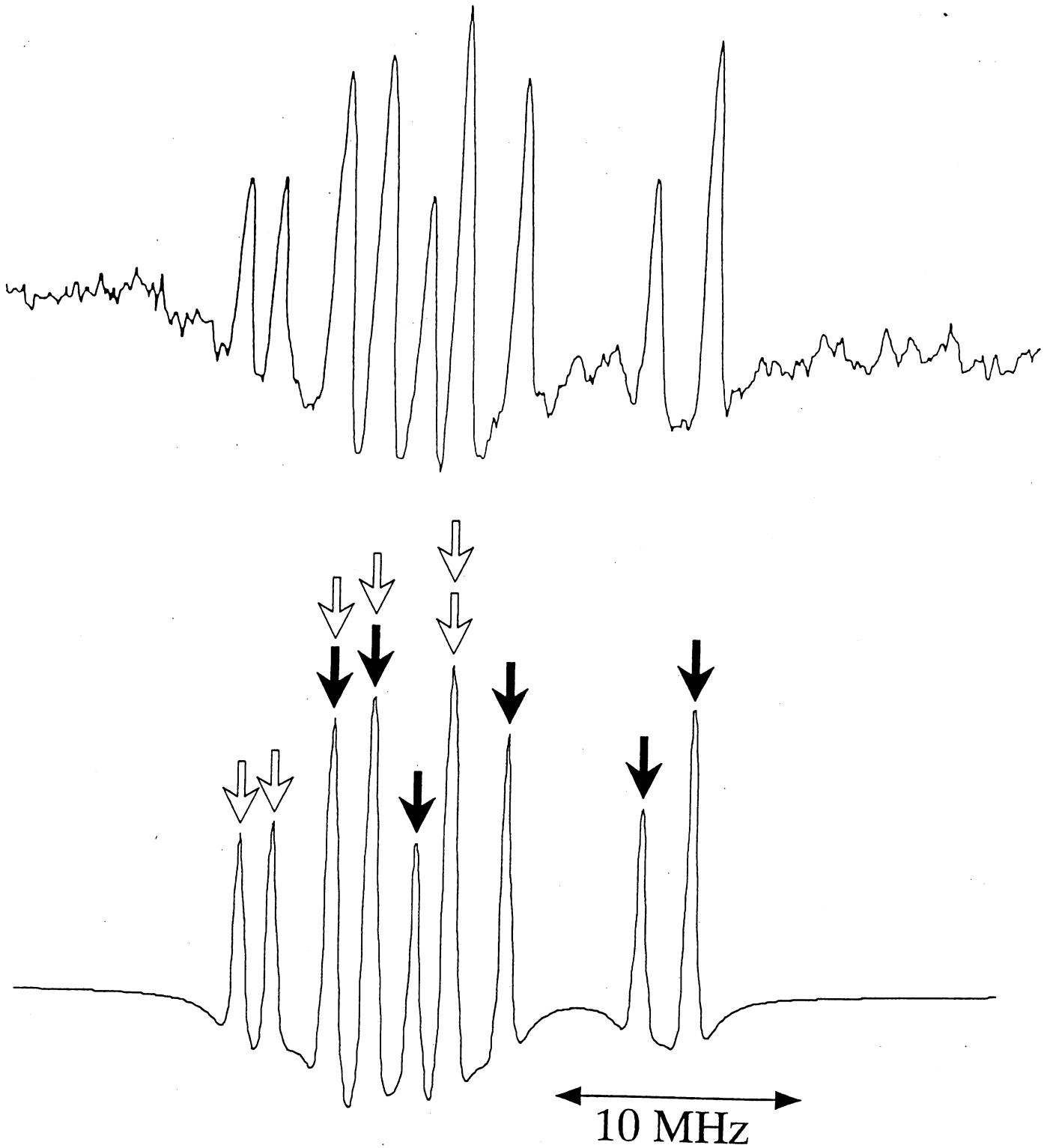


図 5.4 (a)遷移周波数  $6058.00 \text{ cm}^{-1}$  で得られた  $Q(12, K=3)$  および  $Q(11, K=0)$  遷移の飽和吸収スペクトル (b)計算で得られたスペクトル。白抜き矢印は  $Q(11, K=0)$  遷移、黒矢印は  $Q(12, K=3)$  の各成分を示す。

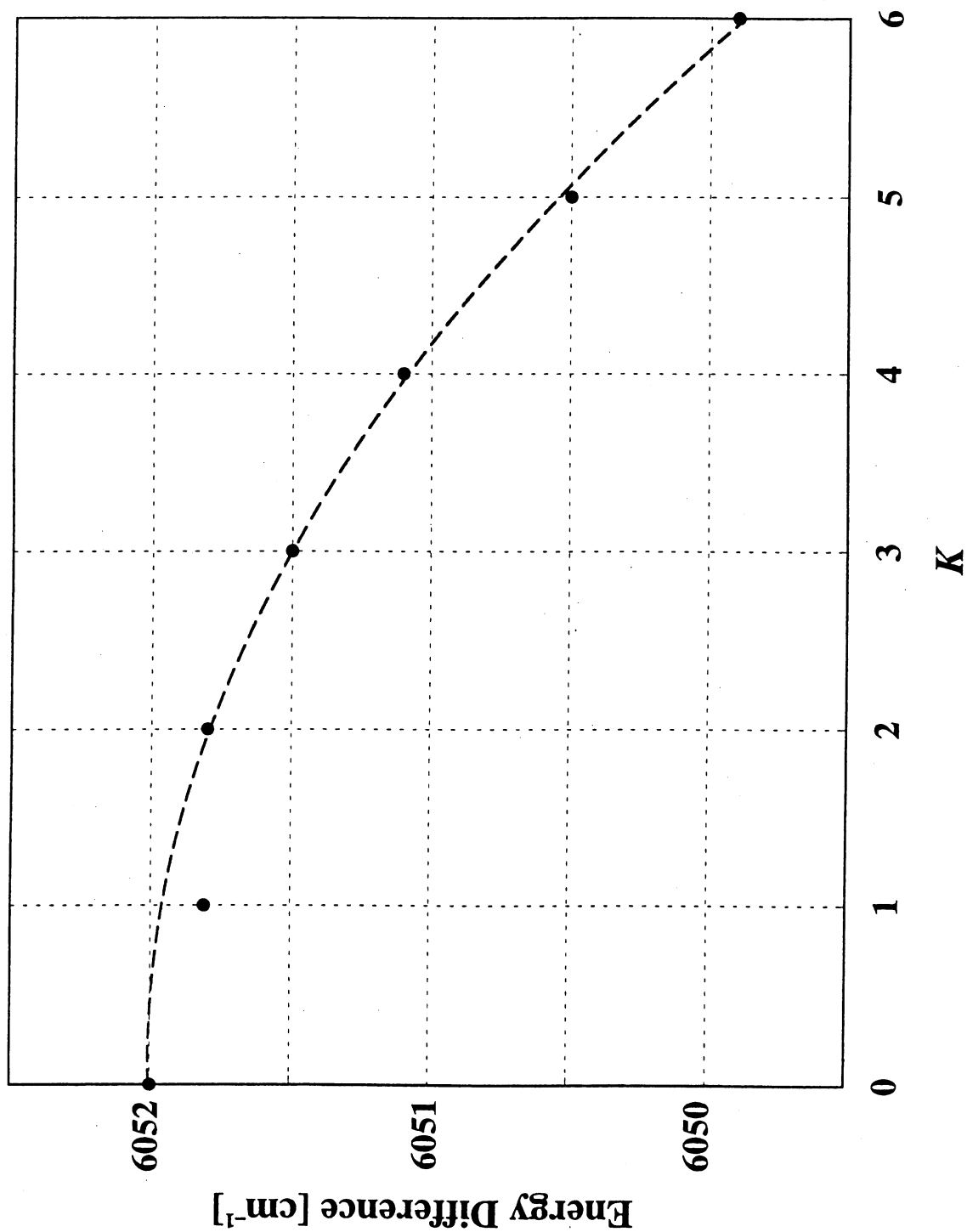


図 5.5 振動励起状態と基底状態における $(J, K)$ 準位間のエネルギー差  
(破線で示す曲線は  $K = 1$  を除くプロットから求めた。)

第 5 章 参考文献

- 5.1 G. Guelachvili and K. Narahari Rao, "Handbook of Infrared Standards II," pp. 516-519, Academic Press, London (1993).
- 5.2 J. K. Watson, (J. R. Dung, Ed.), "Vibrational Spectra and Structure", Vol. 6, Elsevier, Amsterdam (1977).
- 5.3 M. R. Aliev and J. K. Watson; J. Mol. Spectrosc. **61**, 29 (1976).
- 5.4 T. Yoshida and H. Sasada; J. Mol. Spectrosc. **153**, 208 (1992).
- 5.5 C. H. Townes and A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy," Dover, New York (1955).
- 5.6 E. Arimondo, P. Glorieux, and T. Oka; Phys. Rev. A **17**, 1375 (1978).

本研究に関して発表された論文

- C. Ishibashi and H. Sasada; J. Mol. Spectrosc. **200**, 147 (2000).

## 第 6 章 二重共鳴分光におけるヨウ化メチル分子の dressed state の観測

本章では、Fabry-Perot 共振器吸収セル (FP セル) を用いた高分解能分光によりヨウ化メチル分子 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の近赤外 (ir) - ラジオ波 (rf) 二重共鳴分光を行い、分子と電磁波が強く結合する状態を調べたことについて述べる。

電磁波と物質が強く相互作用している系は、原子スペクトルなどの広い物理分野において理論的、実験的に調べられている[6.1]。近年、活発に研究が進められている原子のレーザー冷却やトラップ[6.2]、また、強い電磁波によって引き起こされる量子干渉効果[6.3, 6.4]など、原子の運動や物性を操作すること (manipulation) への応用は特に注目を集めている。また最近では、半導体中の励起子においてもこのような強い相互作用が観測されている[6.5]。原子と電磁波の強い結合は、エネルギーシフトやエネルギー分裂、量子コヒーレンスなどを引き起こすが、これらは物質における非線形過程を理解する上で重要である。

電磁場と強く相互作用する原子は、電磁場と原子の内部状態の直積状態を考えると便利である。このような形で求めた固有状態は、あたかも原子が電磁場の“衣を着ている状態 (dressed state)” であり、このような状態にある原子を dressed atom と呼ぶ。dressed atom は摂動のない理想的な系であり、多くの実験が行われている[6.6]。これに対して、電磁場と強結合した分子、すなわち dressed molecule は現在まで詳しい研究がされていない。原子と異なり振動・回転の自由度を持つ分子は、エネルギー準位構造がより複雑で数多くの光吸収スペクトルが存在するため、dressed state を観測、解析するのが難しい。このため、原子のトラップやレーザー冷却の技術が目覚ましい進歩をとげているのとは対照的に、分子の光による操作 (manipulation) は研究が進んでいない。しかし、近年では強いパルスレーザーを用いて分子を配向させたり[6.7]、時間変化する電場を使った分子ビームの減速[6.8]や、レーザー電場によるポテンシャル中に分子をトラップする実験[6.9]が行われ、注目を集めている。本研究ではこのような技術の基礎となる dressed molecule を作り、高分解能分光によって詳細に観測することができた。

双極子遷移遷移による電磁波と物質の相互作用の強さは、ラビ周波数によって特徴づけられる。ラビ周波数が種々の緩和レートより大きくなると、物質と電磁場との強結合系が実現され、光吸収スペクトルがラビ周波数程度シフトするなどの変化が現れる。しかし、気体試料の赤外や可視領域の遷移では、通常 Doppler 幅がラビ周波数よりも大きいため、このような変化は観測するのは困難

である。そこで、dressed atom や dressed molecule を観測するには sub-Doppler 分解能が必要となり、飽和分光や、原子・分子ビームを用いる方法が行われている[6.10]。また、原子気体の Doppler 広がりを除くために、レーザー冷却を用いる方法も行われた[6.11]。最近では、量子干渉効果の一つである電磁場誘導透過 (electromagnetically induced transparency) のスペクトルを用いて dynamic Stark 効果を観測した実験が報告されている[6.12]。

ナトリウムやルビジウムなどのアルカリ原子は、可視域や近赤外域に強い吸収を持つ。このような波長域では、チタンサファイアレーザーや色素レーザーなどの出力の大きいレーザーが使用できるため、緩和の主な原因となる自然緩和のレートよりもラビ周波数を容易に大きくすることができる。強結合を実現するこの条件は飽和吸収分光を行う条件にもなっており、sub-Doppler 分解能も同様に得られる。このように、強結合させるための電磁場が同時に sub-Doppler 分解能を実現するために用いることができるので、アルカリ原子は dressed atom の実験にしばしば用いられている[6.6, 6.9, 6.11]。しかし、このような実験では dressed atom の結合強度と観測のための飽和パラメーターを独立に変化させることができない。

本研究では、近赤外 (ir) - ラジオ波 (rf) 二重共鳴分光において観測されたヨウ化メチル分子 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の dressed molecule に関して報告する。本実験では、分子は電気四重極超微細構造準位間の遷移に共鳴した rf 電磁場と強結合状態にある。これを、 $1.65\mu\text{m}$   $2\nu_4$  振動パラレルバンド ( $\Delta K = 0$ ) に共鳴した ir 光により sub-Doppler 分解能でプローブした。これは、rf 遷移を直接観測するよりも検出感度が高いためである。前述のように、分子の振動倍音遷移は遷移双極子モーメントが小さいため、飽和吸収分光を行うのは難しい。本研究では、飽和吸収分光を行うために FP セルを用いて実験を行った。また、検出感度を高めるため、NICE-OHMS 法を用いた。本研究ではこれらの方法をヨウ化メチル分子の ir-rf 二重共鳴分光に適用し、rf 電磁場による分子の ir 吸収スペクトルの変化を sub-Doppler 分解能で観測した。また、本研究では dressed state 間のクロスオーバー共鳴 (crossover resonance) を観測した。観測されたスペクトルは dressed state の理論で解析した。また、rf 電磁場と複雑に結合した分子の dressed state を詳しく観測し解析した。



## 6.1 dressed state

ir-rf 二重共鳴分光に用いられる四準位系を図 6.1 に示す。物質と電磁場の相互作用の強さは、ラビ (角) 周波数  $\Omega = \frac{\mu E}{\hbar}$  で表される。ここで  $\mu$  は遷移双極子モーメント、 $E$  は電場振幅である。本実験の場合、rf 遷移のラビ (角) 周波数  $\Omega_{rf}$  は  $\Omega_{rf} \gg \gamma_{rf}$ 、ir 遷移のラビ周波数  $\Omega_{ir}$  は  $\Omega_{ir} < \gamma_{ir}$  の条件を満たす。ここで  $\gamma_{rf}$ 、 $\gamma_{ir}$  はそれぞれ rf 遷移および ir 遷移の均一幅である。分子は rf 電磁場とのみ強く結合しており、ir 電磁場は飽和吸収スペクトルを観測するには十分強いが、dressed molecule を作るには弱い。すなわち、rf 電磁場と結合した分子を ir 遷移を使ってプローブしている。

本研究で試料として用いたヨウ化メチル分子の場合、rf 遷移周波数  $\omega_{12}$  および  $\omega_{34}$  は 10~100 MHz 程度であり、室温 ( $T \approx 300$  K) において  $\omega_{12}$  and  $\omega_{34} \ll \frac{k_B T}{\hbar}$  が満たされる。これに対して、ir 遷移周波数  $\omega_{13}$  および  $\omega_{24}$  は約  $6000 \text{ cm}^{-1}$  であり、 $\omega_{13}$  and  $\omega_{24} \gg \frac{k_B T}{\hbar}$  である。以上から、各準位の分布数  $N$  は  $N_1 = N_2$ 、 $N_3 = N_4 = 0$  であると仮定した。このような系では、分布数は rf 電磁場によって変化しないので、スペクトルの解析では波動関数の混合のみを考えればよい。

観測されたスペクトルを解析するために、図 6.1 に表された四準位系に dressed state 表示[6.13]を適用した。準位|1)  $\leftrightarrow$  |2)間および準位|3)  $\leftrightarrow$  |4)間は rf 遷移が許容であり、準位|1)  $\leftrightarrow$  |3)間および準位|2)  $\leftrightarrow$  |4)間は ir 遷移が許容である。本実験では rf 周波数と遷移に関する 4 つの場合について観測を行った。それぞれの条件を表 6.1 および図 6.1、6.6(a)-6.8(a)に示す。本節では、まず一般的な dressed state の理論について述べ、次にこの理論を各実験条件に適応したときに得られる ir スペクトルについて考察した。

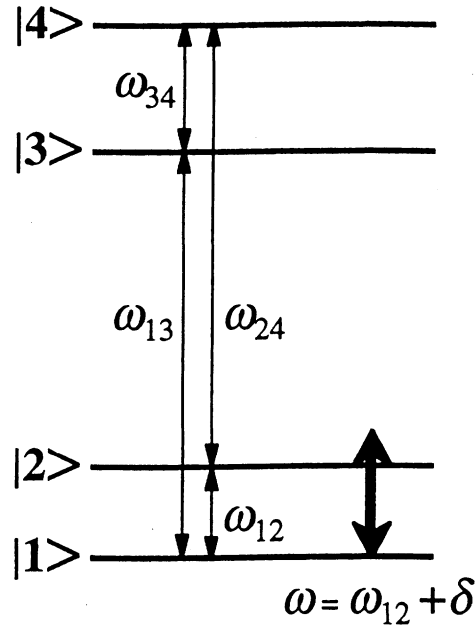


図 6.1 実験に用いた 4 準位系 (Case 1)

### 6.1.1 dressed state の理論

物質と電磁波が強く相互作用する系を考える場合、物質の内部エネルギーと電磁波の光子のエネルギーを合わせて対角化する dressed state の理論を用いるのが便利である。図 6.2 (a) に示した 2 準位分子に、近共鳴の周波数  $\omega = \omega_{12} + \delta$  の rf 電磁波が入射する場合を考える。このような系のハミルトニアンは

$$H = H_{mol} + H_{rf} + H_{int} \quad (6.1)$$

で与えられる。ここで  $H_{mol}$ 、 $H_{rf}$ 、 $H_{int}$  はそれぞれ分子の内部エネルギー、rf 電磁場のエネルギー、分子と rf 電磁場の相互作用の項を表し、

$$H_{mol} = \sum_i \hbar \omega_i |i\rangle\langle i| \quad (i = 1, 2) \quad (6.2)$$

$$H_{rf} = \hbar \omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (6.3)$$

$$H_{int} = \frac{\hbar \Omega}{2} (|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)(a + a^\dagger) \quad (6.4)$$

である。ここで、 $|i\rangle$ 、 $\hbar \omega_i$  はそれぞれ  $i$  番目の分子準位の固有関数および固有エネルギーであり、 $a$ 、 $a^\dagger$  は周波数  $\omega$  の rf 電磁場の消滅演算子および生成演算子である。厳密にはラビ周波数  $\Omega$  は光子数状態によって異なる値をとるが、rf 電磁波のようなコヒーレント状態では光子数揺らぎは  $1/\sqrt{n}$  に比例するため、光子数

$n$  が十分大きければ平均光子数のラビ周波数のみを考えればよい。

相互作用項を含まないハミルトニアンを対角化すると、そのエネルギー準位は梯子状 (ladder) の構造となり、その波動関数は分子の波動関数  $|i\rangle$  ( $i=1$  or  $2$ ) と rf 光子数状態の波動関数  $|n\rangle$  の直積  $|i,n\rangle$  で表される (図 6.2(b))。この固有状態を bare state という。図 6.2 は離調  $\delta > 0$  の場合を表している。

基底関数を  $\psi = (\dots, |1, n+1\rangle, |2, n\rangle, |1, n\rangle, |2, n-1\rangle, \dots)$  とすると、ハミルトニアン行列は

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \ddots & & & & & & \Omega/2 & & & & \\ & \ddots & & & & & & \Omega/2 & & & \\ & & \omega_1 + (n+2)\omega & & & & \Omega/2 & & & & \\ & & \Omega/2 & \omega_2 + (n+1)\omega & & & & \Omega/2 & & & \\ \Omega/2 & & & & \omega_1 + (n+1)\omega & & \Omega/2 & & & & \\ & & & & \Omega/2 & \omega_2 + n\omega & & & & \Omega/2 & \\ & & & \Omega/2 & & & \omega_1 + n\omega & \Omega/2 & & & \\ & & & & & & \Omega/2 & \omega_2 + (n-1)\omega & \ddots & & \\ & & & & & \Omega/2 & & & \ddots & \ddots & \end{bmatrix} \quad (6.5)$$

となる。ここで、(6.3)式の光子の零点エネルギー  $\hbar\omega/2$  は計算に影響しないので、これを差し引いた。周波数  $\omega$  が十分大きく離調  $\delta$  が十分に小さいときは  $|2\rangle\langle 1|a^\dagger + |1\rangle\langle 2|a$  の項を無視することができる (回転波近似) [6.13]。この結果、(6.5)式のハミルトニアンは

$$\hat{H}' = \begin{bmatrix} \ddots & & & & & & & & & & \\ & \ddots & & & & & & & & & \\ & & \omega_1 + (n+2)\omega & & & & \Omega/2 & & & & \\ & & \Omega/2 & \omega_2 + (n+1)\omega & & & & & & & \\ & & & & \omega_1 + (n+1)\omega & & \Omega/2 & & & & \\ & & & & \Omega/2 & \omega_2 + n\omega & & & & & \\ & & & 0 & & & & \omega_1 + n\omega & \Omega/2 & & \\ & & & & & & & \Omega/2 & \omega_2 + (n-1)\omega & \ddots & \\ & & & & & & & & \ddots & \ddots & \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

となるので、 $|1, n+1\rangle$ 、 $|2, n\rangle$  の 2 準位に分解して考えることができる。この 2 準位間の全ハミルトニアン行列は

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{int} &= \hbar \begin{bmatrix} \omega_1 + (n+1)\omega & \Omega/2 \\ \Omega/2 & \omega_2 + n\omega \end{bmatrix} \\ &= \hbar \left\{ \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \left( n + \frac{1}{2} \right) \omega_{12} \right\} \hat{I} + \hbar \begin{bmatrix} \delta/2 & \Omega/2 \\ \Omega/2 & -\delta/2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.7)$$

となる。ここで  $\omega = \omega_{12} + \delta$  を用いた。また  $I$  は単位行列を表す。このハミルトニアンを対角化して得られる固有状態の固有エネルギーは

$$E_a = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2 + \Omega') + \hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_{12} \quad (6.8)$$

$$E_b = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2 - \Omega') + \hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_{12} \quad (6.9)$$

であり、

$$\Omega' = \sqrt{\Omega^2 + \delta^2} \quad (6.10)$$

である。これらの固有状態の波動関数は  $|a, n\rangle$  および  $|b, n\rangle$  は

$$|a, n\rangle = \sin\theta|1, n+1\rangle + \cos\theta|2, n\rangle \quad (6.11)$$

$$|b, n\rangle = \cos\theta|1, n+1\rangle - \sin\theta|2, n\rangle \quad (6.12)$$

のように、bare state  $|i, n\rangle$  の線形結合で表される。ここで

$$\tan(2\theta) = -\frac{\Omega}{\delta} \quad (6.13)$$

である。このように、分子の内部状態と光子数状態を合わせて対角化された固有状態を dressed state と呼ぶ。

次に、dressed state から他の準位への遷移スペクトルを考える。図 6.3(a) に示すように、準位  $|1\rangle$  から  $|3\rangle$  (または  $|2\rangle$  から  $|3\rangle$ ) への遷移が許容であるとする。 $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  の強い相互作用により (6.11)、(6.12) 式の dressed state ができると、二つの dressed state  $|a, n\rangle$ 、 $|b, n\rangle$  はどちらも  $|1\rangle$  状態の波動関数を含むため、図 6.3(b) に示すように二本のスペクトルが現れる。このため  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  (または  $|2\rangle$  から  $|3\rangle$ ) の光吸収スペクトルは二つに分裂し、これは Autler-Townes 分裂として知られている [6.14]。ラビ周波数  $\Omega$  が離調  $\delta$  に比べて十分大きいときには、スペクトルの分裂の大きさはほぼ  $\Omega$  になる。

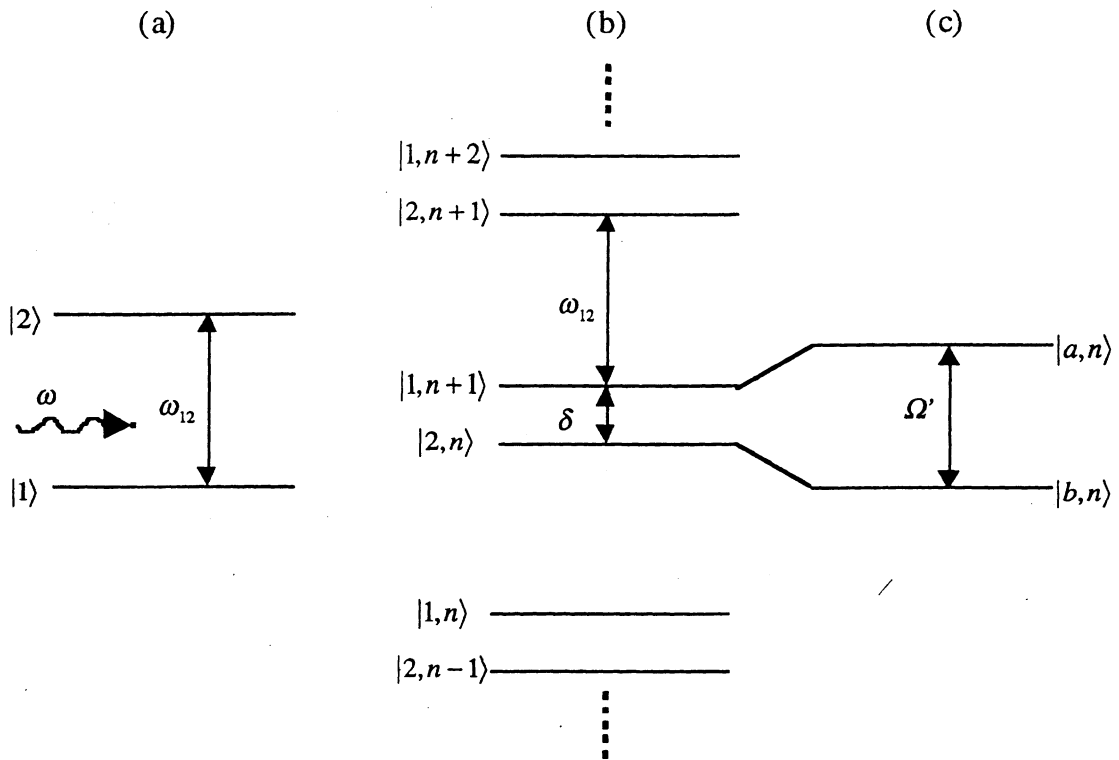


図 6.2 (a) 電磁場と相互作用する 2 準位系 (b) bare state (c) dressed state

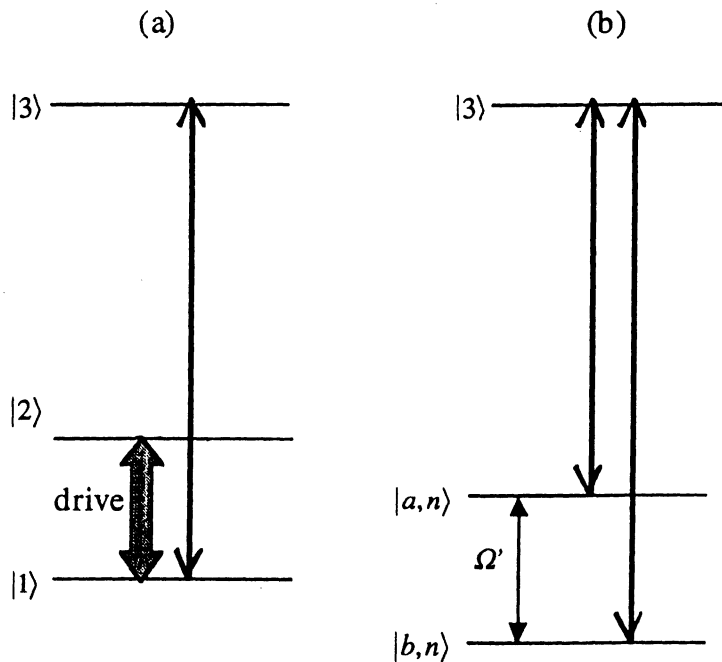


図 6.3 Autler-Townes 分裂 (a) 3 準位系 (b) dressed state からの遷移

6.1.2 Case 1:1 遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta$ )

まず、図 6.1 に示した条件から考える。ハミルトニアン

$$H = H_{mol} + H_{rf} + H_{int} \quad (6.14)$$

の各項は、

$$H_{mol} = \sum_i \hbar\omega_i |i\rangle\langle i| \quad (i = 1, 2, 3, \text{ and } 4) \quad (6.15)$$

$$H_{rf} = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (6.16)$$

$$H_{int} = \sum_{i,j} \frac{\hbar\Omega_{rf}}{2} (|i\rangle\langle j| a + |j\rangle\langle i| a^\dagger) \quad (i, j) = (1, 2) \text{ or } (3, 4), \quad (6.17)$$

で与えられる。ただし、回転波近似を用いた。ここで、 $|i\rangle$ 、 $\hbar\omega_i$  はそれぞれ  $i$  番目の分子準位の固有関数および固有エネルギーであり、 $a$ 、 $a^\dagger$  は周波数  $\omega$  の rf 光子の消滅演算子および生成演算子である。ここで、ir 電磁場がハミルトニアンに含まれていないことに注意する。rf 周波数を例えば  $|\omega - \omega_{12}| < \Omega_{rf}$  かつ  $|\omega - \omega_{34}| \gg \Omega_{rf}$  を満たすように選べば、rf 電場は準位 |1>、|2> 間の遷移のみを励起する。ここで  $\omega_{ij} = \omega_j - \omega_i$  である。

準位 |1>、|2> に対する dressed state の波動関数  $|a, n\rangle$  および  $|b, n\rangle$  は (6.11)、(6.12) 式で与えられる。ここで準位 |3>、|4> は rf の離調が大きいため、bare state のままである。dressed state の固有エネルギーは (6.8)、(6.9) 式で与えられる。ただし、(6.10) 式と (6.13) 式は  $\Omega$  を  $\Omega_{rf}$  に変えた形となる。

図 6.4 は rf が印加されているときのエネルギー構造および予想される ir スペクトルを示す。周波数  $\omega_{13}$ 、 $\omega_{24}$  の許容 ir 遷移は、図 6.4 中に実線矢印で示されるように、それぞれ二つの成分に分裂する。これは図 6.3(b) に示された Autler-Townes 分裂である。

FP セルの中では ir 光は定在波となるため、飽和吸収スペクトルを観測すると、図 6.4 に破線で示した 4 つのクロスオーバー共鳴が現れる。対向する電磁波に対して速度  $v$  の分子はそれぞれ  $\pm kv$  だけ Doppler shift を感じるが、2 つの遷移周波数  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  の遷移に対してレーザー周波数  $\omega_l$  を  $\omega_l = (\omega_1 + \omega_2)/2$  ととると、速度  $v = (\omega_1 - \omega_2)/2k$  の分子に対しては  $\omega_l + kv = \omega_1$ 、 $\omega_l - kv = \omega_2$  となり、どちらの遷移にも強く共鳴する (図 6.5)。この周波数では他の周波数の場合よりも強く飽和が起こり、飽和スペクトルを生じる。これをクロスオーバー共鳴という。

以上の結果、ir スペクトルには周波数  $\omega_{13}$ 、 $\omega_{24}$  をそれぞれ中心とする 2 つの三重項 (triplet) と、周波数  $(\omega_{13} + \omega_{24})/2$  に二重項 (doublet) が現れる (図 6.4)。

ir 遷移の遷移双極子モーメントは

$$\mu_{a3} = \sum_n \langle a, n | \hat{\mu}_{ir} | 3, n' \rangle = \sin\theta \langle 1, n+1 | \hat{\mu}_{ir} | 3, n+1 \rangle = \mu_{13} \sin\theta \quad (6.18)$$

と計算される。ここで、 $\hat{\mu}_{ir}$  および  $\mu_{ij}$  はそれぞれ ir 遷移双極子モーメント演算子およびその期待値である。同様に、

$$\mu_{a4} = \mu_{24} \cos \theta \quad (6.19)$$

$$\mu_{b3} = \mu_{13} \cos \theta \quad (6.20)$$

$$\mu_{b4} = -\mu_{24} \sin \theta \quad (6.21)$$

を得る。クロスオーバー共鳴の遷移双極子モーメントは、関連する二つの遷移双極子モーメントの積の平方根をとる。遷移周波数および遷移双極子モーメントを表 6.2 にまとめる。以上から ir スペクトルには、 $\delta = 0$  のときは二つの対称な triplet、 $\delta \neq 0$  のときは二つの非対称な triplet が現れ、おのおの triplet の中央に doublet が現れると予測される (図 6.4)。

本研究では rf 遷移による分布数の変化は少ないため、各成分の ir 遷移強度は波動関数の混合位相  $\theta$  によって決まる。このような場合、周波数  $\omega = \omega_{34} - \delta$  の rf 電場が振動励起状態間の遷移を励起すると、ir スペクトルは  $\omega = \omega_{12} + \delta$  の rf 電場によって励起したときと同様になる。

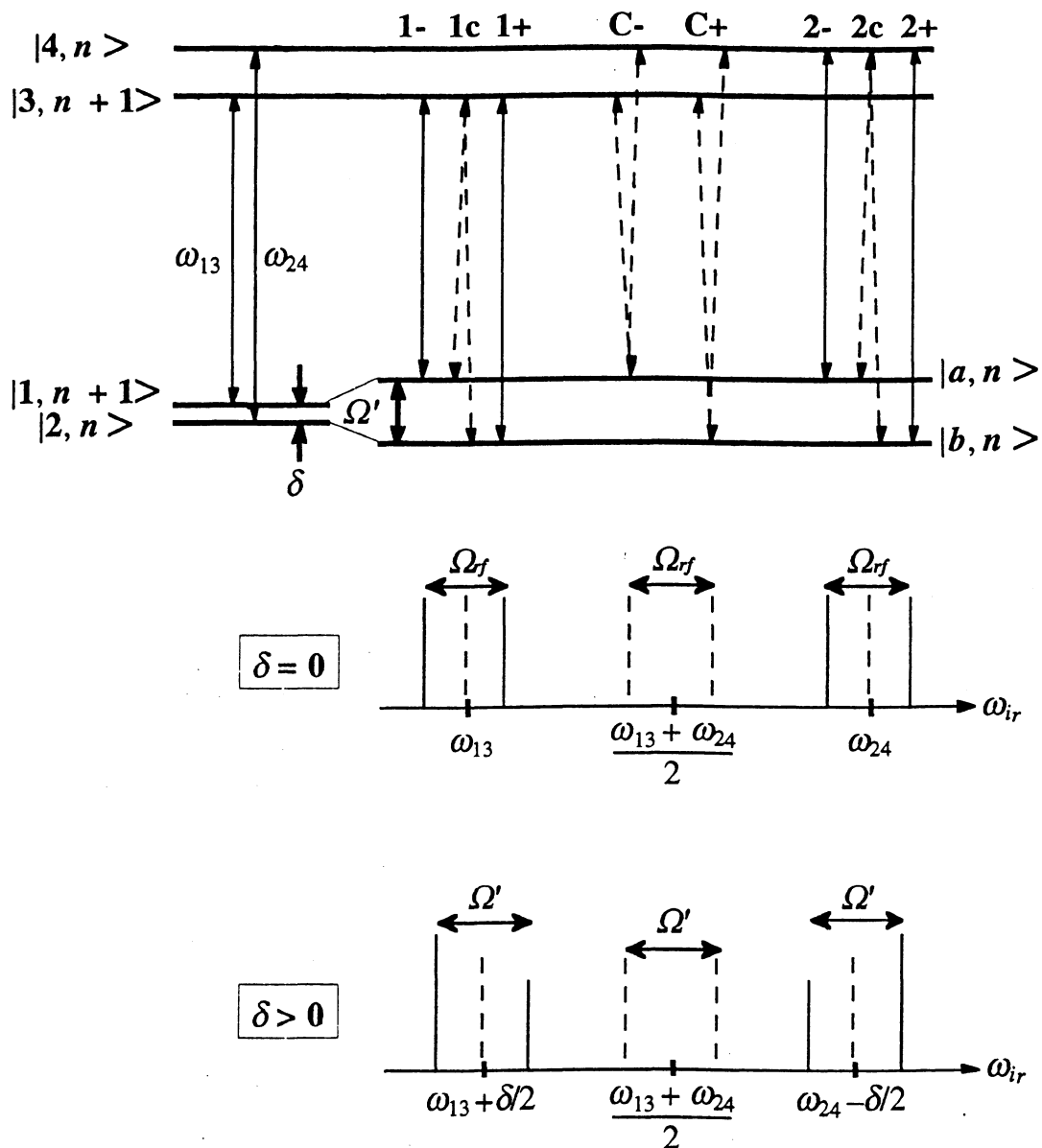


図 6.4 周波数  $\omega = \omega_{12} + \delta$  の rf 電磁場によって結合された dressed state と ir 遷移 (実線は許容遷移、破線はクロスオーバー遷移を表す) および典型的な ir スペクトル



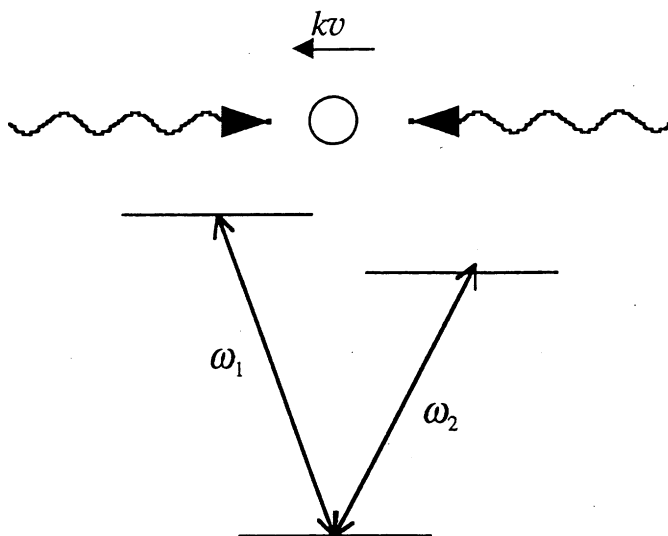


図 6.5 クロスオーバー共鳴

### 6.1.3 Case 2: 二つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$ )

分子は原子に比べて、はるかに多様なエネルギー準位構造を持つ。このため、本研究で用いたヨウ化メチル分子では、 $\omega_{12} = \omega_{34}$ となる超微細準位を選び出すことができる。この場合は、rf 電磁場が十分に強く、 $|\omega - \omega_{12}| < \Omega_{rf}$ かつ $|\omega - \omega_{34}| < \Omega_{rf}$ の条件を満たせば、振動励起状態および基底状態の超微細遷移と強く結合することができる(図 6.6(a))。ir 遷移の遷移強度は振動励起状態および基底状態における波動関数の混合位相((6.13)式の  $\theta$ )の差によって決まり、これは量子干渉効果を引き起こす。

簡単のため、 $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ および $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ 遷移の rf ラビ周波数が等しく、rf 周波数は $\omega = (\omega_{12} + \omega_{34})/2 = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$ とする。(6.11)および(6.12)式と同様に、振動励起状態における dressed state は

$$|c, n\rangle = \sin\theta|3, n+1\rangle + \cos\theta|4, n\rangle \quad (6.22)$$

$$|d, n\rangle = \cos\theta|3, n+1\rangle - \sin\theta|4, n\rangle \quad (6.23)$$

と求められる。図 6.6(b)に示すように 4 つの ir 遷移が許容となり、ir 遷移双極子モーメントは

$$\mu_{ad} = \mu_{13} \sin^2\theta - \mu_{24} \cos^2\theta \quad (6.24)$$

$$\mu_{bd} = \mu_{ac} = (\mu_{13} + \mu_{24}) \sin\theta \cos\theta \quad (6.25)$$

$$\mu_{bc} = \mu_{13} \cos^2\theta - \mu_{24} \sin^2\theta \quad (6.26)$$

と計算される。特に  $\mu_{13} = \mu_{24} = \mu$  の場合、(6.24)-(6.26)式は

$$\mu_{ad} = \mu_{bc} = \mu \cos(2\theta) \quad (6.27)$$

$$\mu_{bd} = \mu_{ac} = \mu \sin(2\theta) \quad (6.28)$$

となる。 $\Omega_{rf}$ の増加に伴い、(6.13)式に従って $\theta$ は $\pi/4$ の値に漸近する。このとき $\mu_{bd}$ と $\mu_{ac}$ は $\mu$ に漸近して強め合うように干渉する一方、 $\mu_{ad}$ と $\mu_{bc}$ は0に近づき弱め合う干渉を見せる。特に $\omega_{12} = \omega_{34}$ の場合、irスペクトルは $\Omega_{rf}$ がどんな値であってもrfの影響を全く受けない。同様な現象はir-rf二重共鳴分光においてこれまでにお観測されており、二つのrfおよびir遷移を同時に励起したときに分布数移動が相殺するためとして理解されていた[5.6]。この時の実験条件は、rfもirも共に非常に強く、分布数が熱的平衡状態から大きく変化した状態である。しかし(6.27)および(6.28)式は、本研究のようにir電磁場が弱い場合においても、二重共鳴信号が消えるということの意味する。これは分布数移動の効果ではなく、量子干渉効果によってはじめて理解される。

より一般的な固有関数および遷移双極子モーメントの計算は付録4に記す。

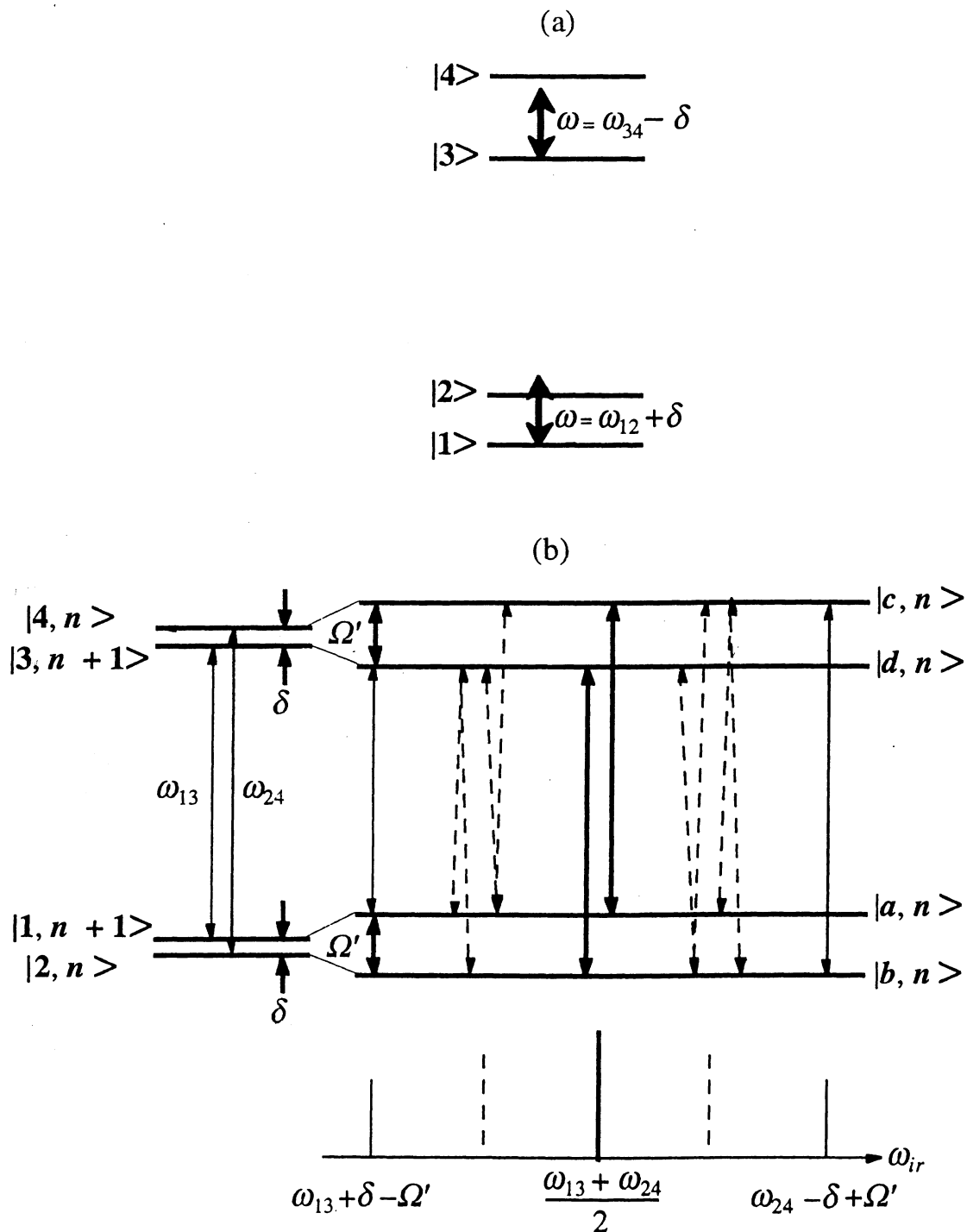


図 6.6 (a)周波数  $\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$  の rf と分子のエネルギー準位図  
 (b) dressed state と ir 遷移 (実線は許容遷移、破線はクロスオーバー遷移を表す)  
 および典型的な ir スペクトル

6.1.4 Case 3: 二つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_\alpha = \omega_{12}, \omega_\beta = \omega_{34}$ )

図 6.7(a)に示すように、二つの遷移  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  および  $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  にそれぞれ共鳴する二色 rf を考える。このような rf が分子に印加された場合、前節の場合 ( $\omega_{12} \approx \omega_{34}$ ,  $|\omega - \omega_{12}| < \Omega_{rf}$ ,  $|\omega - \omega_{34}| < \Omega_{rf}$ ) と同様に  $|3\rangle$ 、 $|4\rangle$  準位の波動関数が混合する。しかし、ここでは二つの周波数に対応した 2 モードの rf 光子数状態を考えなければならないため、前節とは全く異なった ir スペクトルが得られる。

ここでは 2 モード光子数状態を  $|n_\alpha, n_\beta\rangle$  と記す。ここで  $n_\alpha$  および  $n_\beta$  はそれぞれ  $\omega_\alpha = \omega_{12}$ 、 $\omega_\beta = \omega_{34}$  の各モードの光子数である。(6.11)-(6.12) および (6.22)-(6.23) 式は

$$|a, n_\alpha, n_\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, n_\alpha + 1, n_\beta\rangle + |2, n_\alpha, n_\beta\rangle) \quad (6.29)$$

$$|b, n_\alpha, n_\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, n_\alpha + 1, n_\beta\rangle - |2, n_\alpha, n_\beta\rangle) \quad (6.30)$$

$$|c, n_\alpha, n_\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3, n_\alpha, n_\beta + 1\rangle + |4, n_\alpha, n_\beta\rangle) \quad (6.31)$$

$$|d, n_\alpha, n_\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3, n_\alpha, n_\beta + 1\rangle - |4, n_\alpha, n_\beta\rangle) \quad (6.32)$$

のように変形される。ここで、rf はそれぞれ一つの分子遷移のみを励起し、二つの遷移の rf ラビ周波数は等しいと仮定した。ここでは  $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$  準位と同様に  $|3\rangle$ 、 $|4\rangle$  準位の波動関数も混合されるが、それぞれ異なるモードの rf と結合しているため、これらの光子数状態が直交して量子干渉効果は起こらない。図 6.7(b) に ir スペクトルを示すが、これは図 6.6(b)のものとは全く異なっている。

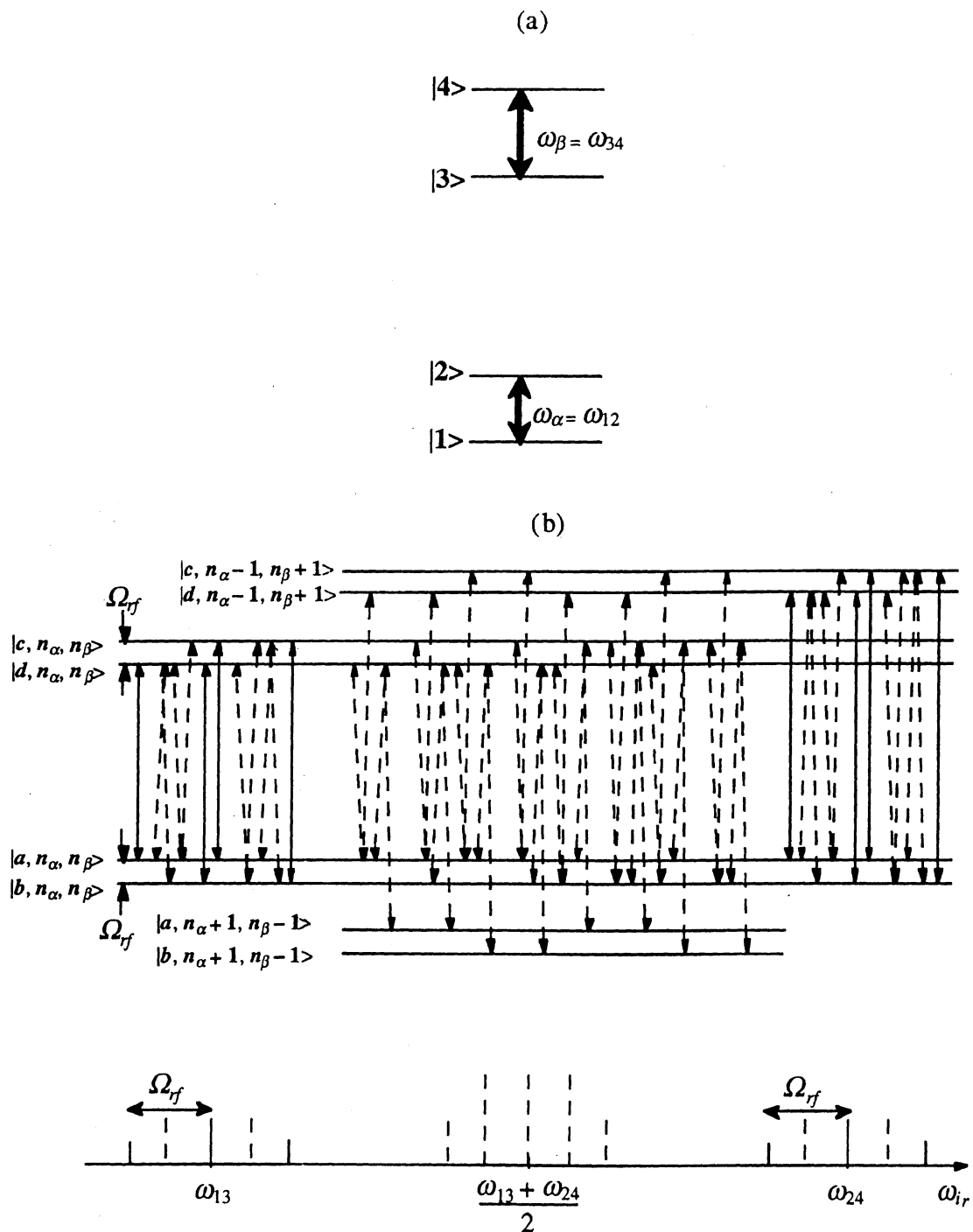


図 6.7 (a)周波数  $\omega_\alpha = \omega_{12}$  と  $\omega_\beta = \omega_{34}$  の rf と分子のエネルギー準位図  
 (b)二色 rf による dressed state (ただし  $n_\alpha$ 、 $n_\beta$  はそれぞれ  $\omega_\alpha$ 、 $\omega_\beta$  の光子数を表す) と ir 遷移 (実線は許容遷移、破線はクロスオーバー遷移を表す) および典型的な ir スペクトル

### 6.1.5 Case 4: 一つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_\alpha = \omega_{34} + \delta$ , $\omega_\beta = \omega_{34} - \delta$ )

ここまでは、一つの分子遷移と一つのモードの rf との相互作用を考えてきた。ここで、図 6.8 に示したように、二色 rf で励起された dressed state について考える。このように複数モードの電磁波によって励起された dressed state は、2 準位原子における量子干渉効果[6.15, 6.16]や原子ビームの効率的な加速(減速)[6.17]など、興味深い応用があり、注目を集めている。

ここで、分子がおのこの等しいパワー密度を持った周波数  $\omega_{34} \pm \delta$  の二色ラジオ波と相互作用することを考える。周波数  $\omega_{34} + \delta$ ,  $\omega_{34} - \delta$  の光子数をそれぞれ  $n_+$  および  $n_-$  とし、bare state の固有関数を  $|i, n_+, n_- \rangle$  ( $i = 3$  or  $4$ ) とする。bare state のエネルギーは

$$E_{3, n_+, n_-} = \hbar[\omega_{34}(n_+ + n_-) + \delta(n_+ - n_-)] \quad (6.33)$$

$$E_{4, n_+, n_-} = \hbar[\omega_{34}(n_+ + n_- + 1) + \delta(n_+ - n_-)] \quad (6.34)$$

与えられる。 $n_+ + n_- = N$  を満たす bare state の組は、 $2N + 1$  個の ladder を構成する(図 6.8(b))。そこで、bare state の波動関数を

$$|3, n_+, n_- \rangle \equiv |N, n \rangle \quad (6.35)$$

$$|4, n_+, n_- \rangle \equiv |N+1, n \rangle \quad (6.36)$$

と書くのが便利である。ここで、 $n = n_+ - n_- = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$  である。(6.33)、(6.34)式は

$$E_{N, n} = \hbar(N\omega_{34} + n\delta) \quad (6.37)$$

と書ける。光子数が十分に大きければ、ハミルトニアン行列は実効的に無限次の行列  $\hat{M}$  を用いて

$$H = \hbar N\omega_{34} \hat{I} + \hbar \hat{M} \quad (6.38)$$

と書かれる。ここで  $\hat{I}$  は単位行列、 $\hat{M}$  は

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} \ddots & & & & & & & & \\ \ddots & & & & & & & & \\ \ddots & 2\delta & \Omega_{rf}/2 & & & & & & 0 \\ & \Omega_{rf}/2 & \delta & \Omega_{rf}/2 & & & & & \\ & & \Omega_{rf}/2 & 0 & \Omega_{rf}/2 & & & & \\ & & & \Omega_{rf}/2 & -\delta & \Omega_{rf}/2 & & & \\ 0 & & & & \Omega_{rf}/2 & -2\delta & \ddots & & \\ & & & & & & \ddots & \ddots & \end{bmatrix} \quad (6.39)$$

である。ここでは  $n_+ \approx n_-$  とし、また光子数は十分大きいとしてラビ周波数の光子数依存性を無視している。 $\hat{M}$  の対称性を考えれば、 $\hat{M}$  の固有値および固有関数は

$$E_{N, m} = \hbar(N\omega_{34} + m\delta) \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (6.40)$$

$$|N, m\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_{m-n} \left( \frac{\Omega_f}{\delta} \right) |N, n\rangle \quad (6.41)$$

と求められる[6.18]。ここで  $J_i(x)$  は  $i$  次 Bessel 関数である。(6.40) および (6.41) 式は、遷移周波数は  $\delta$  にのみ依存して  $\Omega_f$  には依存しないこと、また ir 遷移強度は  $\Omega_f/\delta$  によって決まることを示している。許容 ir 遷移とスペクトルは図 6.8(b) に示されている。ここでは  $\Omega_f/\delta \ll 1$  として高次の項 ( $|m-n| \geq 2$ ) は示されていない。 $|1, n_+, n_-\rangle$  状態から二色 dressed state  $|N, m\rangle$  への ir 遷移周波数および遷移双極子モーメントは、|3) に関しては  $N = n_+ + n_-$ 、 $n = n_+ - n_-$  であることに注意すれば、(6.40) 式、(6.41) 式より

$$\omega_{1,m} = \omega_{13} + (m-n)\delta \quad (6.42)$$

$$\mu_{1,m} = \mu_{13} J_{m-n} \left( \frac{\Omega_f}{\delta} \right) \quad (6.43)$$

となり、ir スペクトルは  $m=n$  の成分を中心に周波数間隔  $\delta$  のサイドバンドを持つ構造となる。|4) に関しては  $N+1 = n_+ + n_-$ 、 $n = n_+ - n_-$  であるから  $|2, n_+, n_- - 1\rangle$  状態から  $|N, m\rangle$  状態への ir 遷移周波数および遷移双極子モーメントは

$$\omega_{2,m} = \omega_{24} + (m-n)\delta \quad (6.44)$$

$$\mu_{2,m} = \mu_{24} J_{m-n} \left( \frac{\Omega_f}{\delta} \right) \quad (6.45)$$

と求められ、同様なスペクトルが得られる。

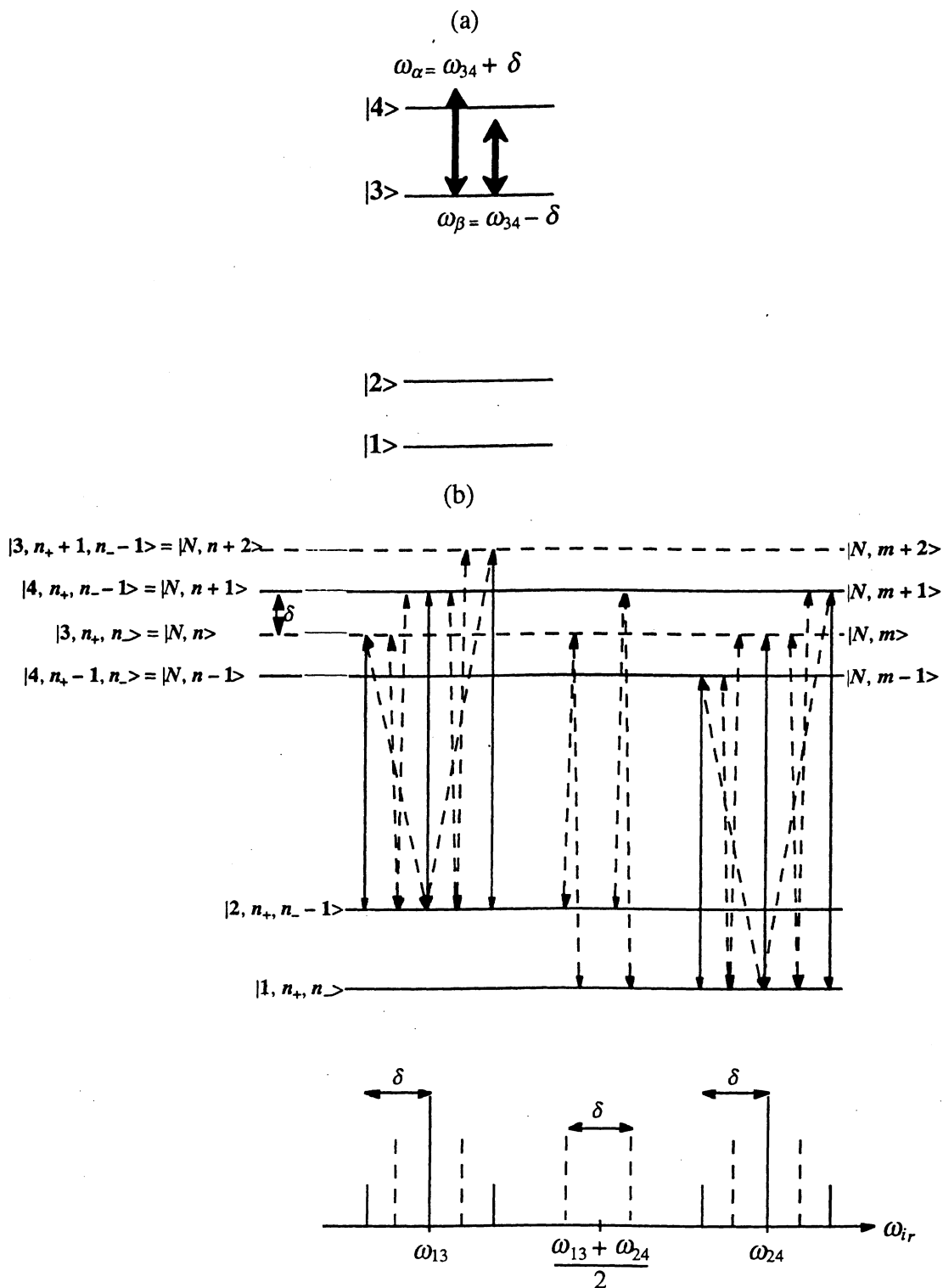


図 6.8 (a)周波数  $\omega_\alpha = \omega_{34} + \delta$  と  $\omega_\beta = \omega_{34} - \delta$  の rf と分子のエネルギー準位図 (b)二色 rf による dressed state ( $n_\alpha, n_\beta$  はそれぞれ  $\omega_\alpha, \omega_\beta$  の光子数を表す) と ir 遷移 (実線は許容遷移、破線はクロスオーバー遷移を表す) および典型的な ir スペクトル(ただし簡単のため Bessel 関数の  $m - n \geq 2$  次項は示されていない)



## 6.1.6 電気双極子相互作用の行列要素

rf 電場と分子の強い相互作用を評価するために、ir 遷移の場合と同様に電気双極子相互作用のハミルトニアン<sup>a</sup>の行列要素を計算する必要がある。それぞれの振動-回転-超微細準位は全角運動量  $F$  の空間軸（本論文では ir および rf の電場方向）への射影である磁気量子数  $M_F$  について  $2F+1$  重に縮退しており、その波動関数は

$$|v_4, F, M_F, K; J, I\rangle = |v_4\rangle |J, K\rangle \times \sum_{M_J} |J, M_J\rangle |I, M_F - M_J\rangle \langle J, I; M_J, M_F - M_J | F, M_F\rangle \quad (6.46)$$

と与えられる。ここで  $\langle J, I; M_J, M_F - M_J | F, M_F\rangle$  は Clebsch-Gordan 係数である。本実験では全て rf と ir が同じ平面内に偏光面を持つ直線偏光であり、偏光方向に量子化軸をとるのが好ましい。このとき、遷移選択則は  $\Delta M_F = \Delta M_J = \Delta M_I = 0$  であり、それぞれの  $M_F$  成分は同じ  $M_F$  成分にのみ遷移するため、計算が簡単になる。

$$\begin{aligned} \Omega_{rf} \text{の } M_F \text{ 依存性は} \\ \Omega_{rf}(M_F) &= \frac{E_{rf}}{\hbar} \langle v_4, F, M_F, K; J, I | \hat{\mu}_{rf} | v_4, F+1, M_F, K; J, I \rangle \\ &= \frac{E_{rf}}{\hbar} \mu_{rf}^{v_4} \langle J, K | \lambda_z | J, K \rangle \sum_{M_J} \langle J, M_J | \lambda_z | J, M_J \rangle \langle F, M_F | J, I; M_J, M_F - M_J \rangle \langle J, I; M_J, M_F - M_J | F+1, M_F \rangle \\ &= \frac{E_{rf}}{\hbar} \mu_{rf}^{v_4} \frac{K}{\sqrt{J(J+1)}} \sum_{M_J} \frac{M_J}{\sqrt{J(J+1)}} \langle F, M_F | J, I; M_J, M_F - M_J \rangle \langle J, I; M_J, M_F - M_J | F+1, M_F \rangle \end{aligned} \quad (6.47)$$

のように書かれる。ここで、 $E_{rf}$  は rf 電場振幅、 $\lambda_z$  および  $\lambda_z$  は分子軸および空間軸への方向余弦 (directional cosine) である。例えば  $J'' = 3, K'' = 3$  準位における  $F'' = 15/2 \leftrightarrow F' = 17/2$  遷移の  $|M_F| = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$  に対する相対的ラビ周波数はそれぞれ 0.076, 0.075, 0.073, 0.069, 0.065, 0.058, 0.049, 0.036 となる。ただし、ラビ周波数の  $M_F$  に関する和が 1 となるよう規格化されている。この  $\Omega_{rf}$  の  $M_F$  依存性は、ir スペクトルにあらわれる分裂の大きさが、各  $M_F$  成分によって異なることを示している。

赤外遷移の遷移強度  $S_{ir}$  は遷移双極子モーメントの二乗に比例し、 $Q_R$  枝遷移に対しては

<sup>a</sup> ヨウ化メチル分子の超微細構造については付録 3 に記した。

$$\begin{aligned}
 S_{ir}(M_F) &= \left| \langle v_4 = 0, F, M_F, K; J, I | \hat{\mu}_{ir} | v_4 = 2, F, M_F, K; J+1, I \rangle \right|^2 \\
 &= \left| \mu_{ir}^{2\nu_4} \langle J, K | \lambda_z | J+1, K \rangle \right|^2 \\
 &\times \left| \sum_{M_J} \langle J, M_J | \lambda_z | J+1, M_J \rangle \langle F, M_F | J, I; M_J, M_F - M_J \rangle \langle J+1, I; M_J, M_F - M_J | F+1, M_F \rangle \right|^2 \\
 &= \left| \mu_{ir}^{2\nu_4} \right|^2 \frac{(J+1)^2 - K^2}{J(J+1)} \\
 &\times \left| \sum_{M_J} \frac{(J+1)^2 - M_J^2}{J(J+1)} \langle F, M_F | J, I; M_J, M_F - M_J \rangle \langle J+1, I; M_J, M_F - M_J | F+1, M_F \rangle \right|^2
 \end{aligned}
 \tag{6.48}$$

となる。 $S_{ir}$  も  $\Omega_f$  と同様に、 $M_F$  依存性を示す。例えば、 ${}^2R(7, 3)$ 、 $F'' = 15/2 \rightarrow F' = 17/2$  遷移の  $|M_F'| = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$  に対する相対的 ir 遷移強度はそれぞれ 0.066, 0.081, 0.089, 0.075, 0.058, 0.054, 0.047, 0.029 となる。ただし、 $M_F$  に関する和が 1 となるよう規格化されている。

これらの値を比較すると、小さい  $M_F$  の成分ほどより強く rf と結合すると同時に ir 遷移強度も強いことが分かる。よって、 ${}^2R$  枝遷移と、お互いに平行に直線偏光した rf および ir の組み合わせは、dressed molecule を観測するのに適しているといえる。また、3 回対称性を持つヨウ化メチル分子では、 $K = 3$  の遷移は分布数が多いため、より強く観測される。rf および ir との相互作用強度、準位の分布数、超微細遷移の遷移周波数などを考慮して、本研究では  ${}^2R(7, 3)$  遷移を選んだ。ir 遷移のスペクトルは、ir 遷移強度および遷移周波数は各  $M_F$  成分ごとに計算し、全ての  $M_F$  成分に関するスペクトルを足し合わせることで得られる。

## 6.2 ヨウ化メチル分子のエネルギー準位

実験に使用したヨウ化メチル分子  ${}^0R(J=7, K=3)$  遷移のエネルギー準位を図6.9に示す。超微細準位間で  $\Delta F = \pm 1$  の選択則で5つの rf 遷移が許容であり、これらの遷移周波数は、振動基底状態および  $\nu_4 = 2$  振動励起状態における超微細構造定数をそれぞれ  $-1.934$  GHz [5.6]、 $-1.943$  GHz [第5章、6.19] として計算することができる [付録3]。本研究では図6.9に示した4つの rf 遷移のうち、一つまたは二つの遷移を励起したときの近赤外遷移を観測した。

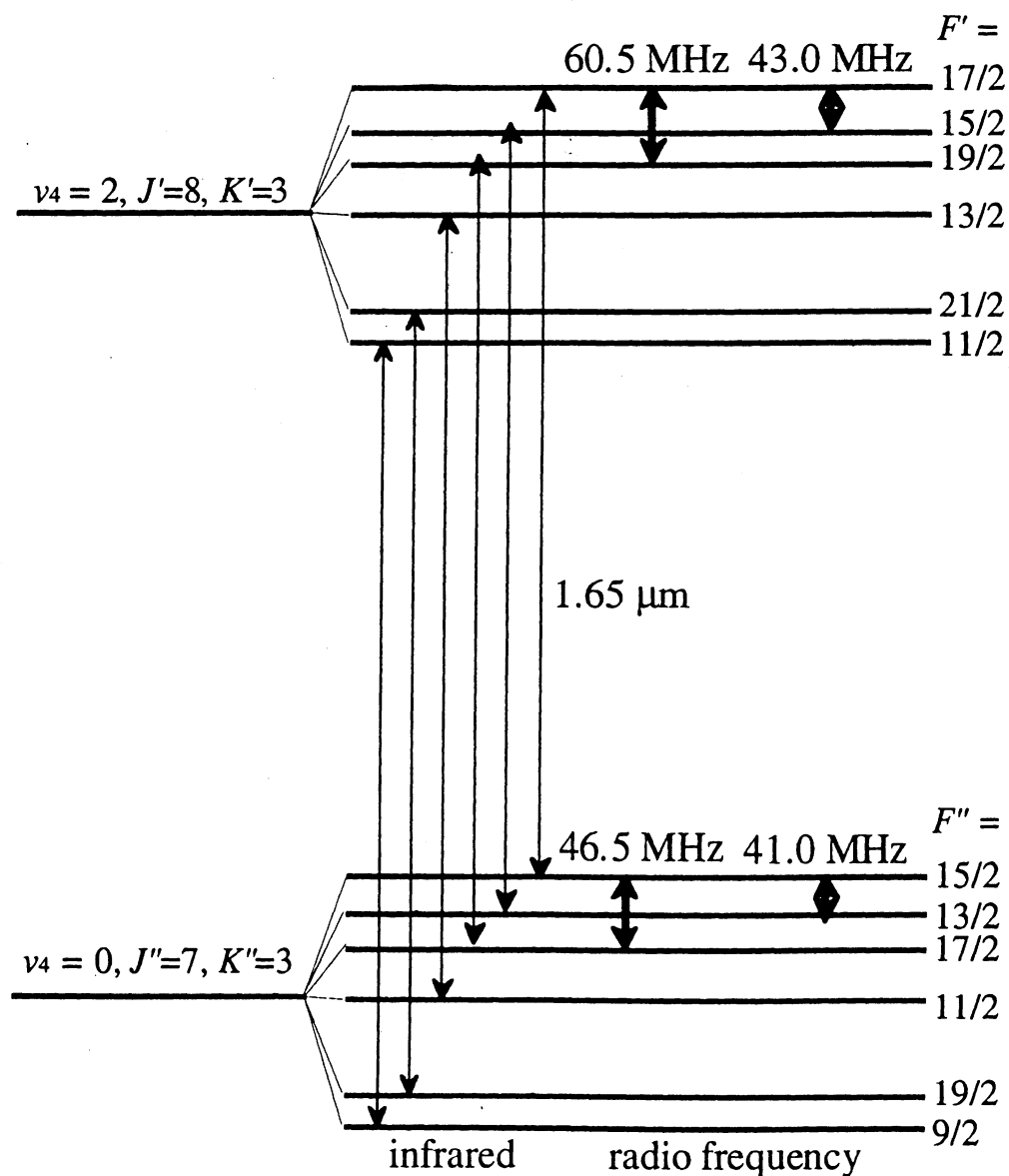


図6.9 実験に使用したヨウ化メチル分子  $2\nu_4$  振動  ${}^0R(7,3)$  遷移のエネルギー準位

### 6.3 実験

実験装置を図 6.10 に示す。本実験では外部共振器型半導体レーザーの出力をマスター光として注入同期 (injection lock) によって光パワーを増幅した。マスター光源として使用した外部共振器型半導体レーザーは発振波長域  $1.63 \sim 1.67 \mu\text{m}$  で、典型的な出力は  $1 \text{ mW}$  である。このレーザー光をスレーブとなる半導体レーザーに入射し、注入同期を行った。スレーブレザーとして使用した半導体レーザーは、片面に無反射コート (AR コート) を施したもので、単体では電流  $100 \text{ mW}$  で  $10 \text{ mW}$  の出力が得られる。注入同期の結果、マスターレーザーの周波数スペクトルを乱すことなく、パワーを  $15 \text{ mW}$  に増幅することができた。

図 6.11 に、二重共鳴分光用に作製された FP セルを示す。パイレックスガラスに誘電体多層膜ミラー (反射率  $99.0\%$ 、曲率半径  $2 \text{ m}$  および  $\infty$ ) を接着したものを使用した。FP セルのフィネス、FSR、ビームウエスト半径はそれぞれ  $300$ 、 $480.1 \text{ MHz}$ 、 $0.5 \text{ mm}$  である。rf 電磁波を導入するため、セル中に 2 枚の平面銅板電極 ( $200 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ ) を挿入した。平面電極は厚さ  $3 \text{ mm}$  の 4 個のガラス製スペーサーによって平行に保たれている。平面電極の間隔および幅はインピーダンスが  $50 \Omega$  となるように設計されており、rf 導波路として働く。電極の一方の端は rf 発振器に、他方は  $50 \Omega$  の抵抗に接続し、分子に進行波 (traveling wave) が印加されるようにした。このような設計は、rf の入射パワーが周波数によって変化しないため、rf 周波数を広帯域で変化させて実験するのに適している。また、平行平板電極は極めて均一な rf 電場を印加することができる。

rf は 2 台の発振器 (アンリツ、MG3633A および National、FM-AM Signal Generator) で発生させ、パワー結合器 (power combiner) で足し合わせた後、rf 増幅器で  $5 \text{ W}$  まで増幅した。rf 電磁波の洩れ出しを防ぐため、FP セルは金属製の箱に入れ、rf 発振器、増幅器、FP セルの接続には二重シールドケーブル (5D-FB、インピーダンス  $50 \Omega$ ) を使用した。試料となるヨウ化メチル気体は圧力約  $2 \text{ mTorr}$  ( $= 0.3 \text{ Pa}$ ) を FP セルに封入した。

レーザー光は直線偏光しており、偏光方向は rf 電場の方向に合わせた。レーザー周波数は Pound-Drever-Hall 法 [2.12] によって FP セルの共振モードに安定化され、共振器長の変化に追従して掃引される。検出感度を高めるため、NICE-OHMS 法を用いた。sub-Doppler 分解能の ir スペクトルは、周波数を固定した rf を印加して、ir の周波数を掃引して観測した。FP セルからの透過光は高速フォトダイオード (Opto-Electronics Inc., PD 50  $-3 \text{ dB}$  帯域  $3 \text{ GHz}$ ) で観測した。第 3 章と同様に、NICE-OHMS 法で得られる Doppler 幅の信号を除くため、FP セルの PZT 素子に  $800 \text{ Hz}$  の変調を加え、共振器長すなわちレーザー周波数を変調した。第一のロックインアンプで  $480.1 \text{ MHz}$  成分を位相敏感検波し (積分時間  $\tau =$

400 ms)、第二のロックインアンプで 800 Hz 成分を検出した。第一のロックインアンプの位相を選び、分子応答の分散成分の一次微分形を得た。

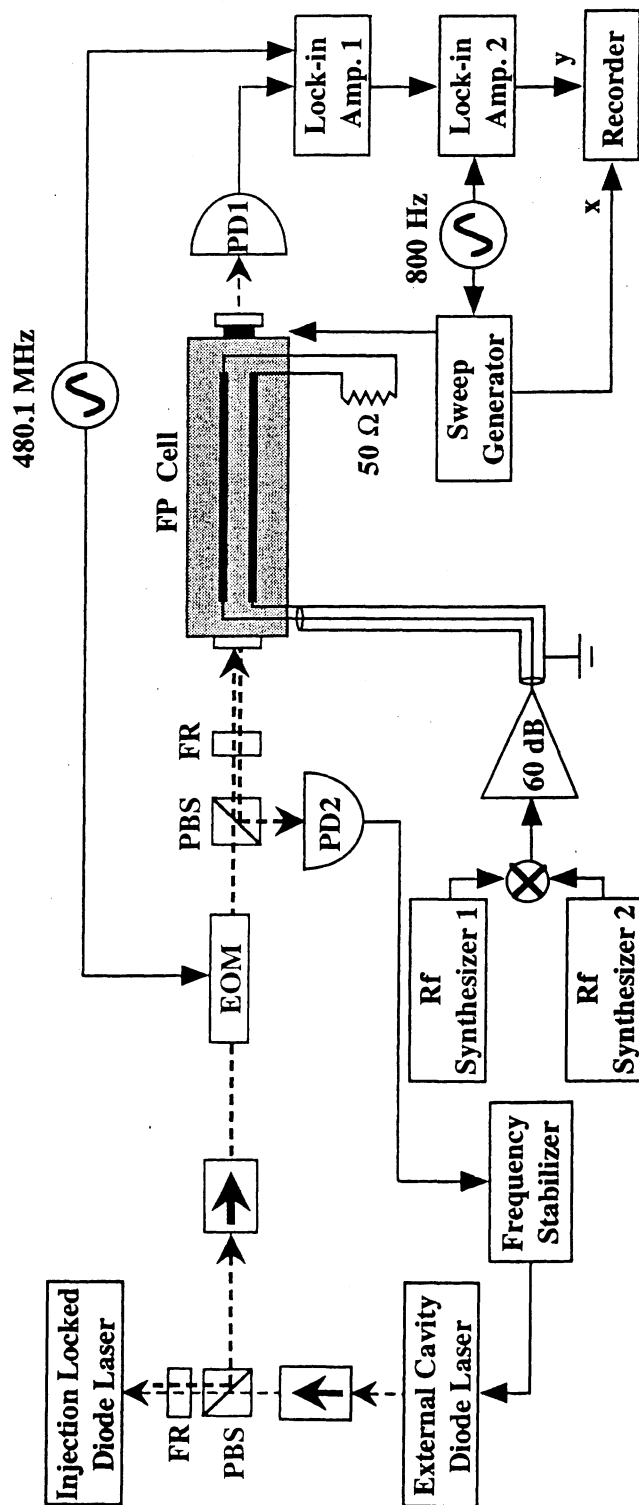


図 6.10 実験装置 (FR: Faraday rotator、PBS: Polarized beam splitter、EOM: Electro-optics modulator、FP cell: Fabry-Perot cavity absorption cell、PD: Photo diode)

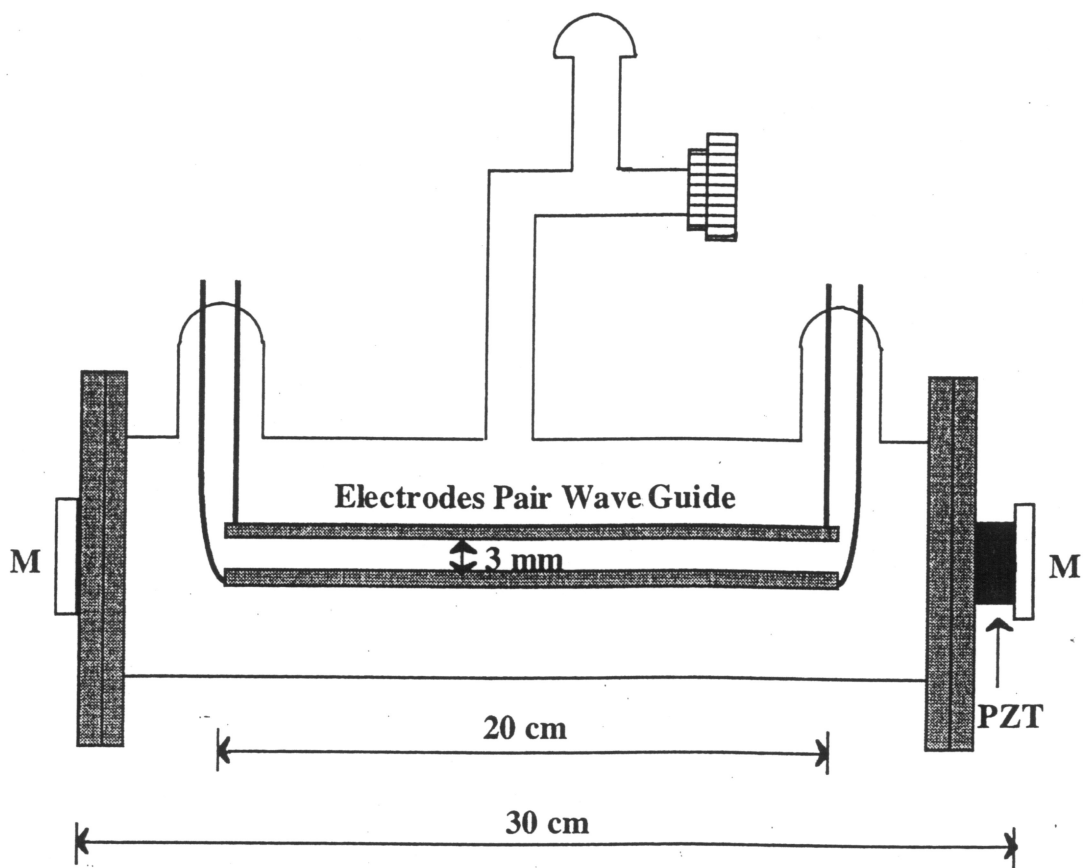


図 6.11 ir-rf 二重共鳴用 Fabry-Perot 共振器吸収セル  
(rf 導波電極の幅は 25 mm、M: Mirror、PZT: Piezoelectric transducer)

## 6.4 結果および考察

実験結果およびその解析、考察を、6.1 節で述べた実験条件に従って述べる。

### 6.4.1 一つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta$ )

図 6.12 に遷移周波数  $6055.49 \text{ cm}^{-1}$  で観測された  ${}^2R(7, 3)$  遷移の ir 飽和吸収スペクトルを示す。図 6.12(a) は rf がいないときのスペクトルである。超微細構造のうち 4 つの成分が完全に分離されて観測されている。ir 遷移のスペクトル幅  $\gamma_{ir}$  は  $500 \text{ kHz}$  (HWHM) であり、これは圧力幅が支配的であると考えられる[第 5 章]。Doppler 幅のスペクトルに対する飽和吸収スペクトル信号の大きさより、ir 遷移のラビ周波数とスペクトル幅の比  $\Omega_{ir}/\gamma_{ir}$  は  $0.1$  と見積もられ、飽和幅は圧力幅に比べて十分に小さいと考えられる。すなわち、ir は十分に弱いプローブであるとみなすことができる。図 6.12(b), (c), (d) は rf のパワーを増加させて得られた ir スペクトルである。rf 周波数は  $46.5 \text{ MHz}$  であり、これは振動基底状態の  $F'' = 15/2 \leftrightarrow F'' = 17/2$  の超微細遷移に共鳴する。 $F'' = 15/2$  および  $F'' = 17/2$  を含む ir 遷移の成分を図 6.12(a) 中に矢印で示す。これらの成分は、rf のパワーを強めるに従って変形し、これら二成分の中央に新たな成分が現れる。さらに rf のパワーを強めると、rf 遷移に関連する二準位を含む成分は 3 つの成分に分裂する。図中に 1+, 1- および 2+, 2- で示したスペクトルは Autler-Townes 分裂である。また、1c および 2c で示した成分は、dressed state 間のクロスオーバー共鳴である。中央に新たに現れた成分もクロスオーバー共鳴であるが、rf パワーを増やすにつれてこれらも二つの成分 (C1 および C2) に分裂する[6.20]。

図 6.13 は  $2.3 \text{ W}$  の rf を印加し、rf 周波数を変化させたときに観測された  ${}^2R(7, 3)$  遷移の飽和吸収スペクトルである。rf 遷移の離調を大きくするにつれ、Autler-Townes 分裂の成分 (1+, 1- および 2+, 2-) の強度は非対称となる。これは、(6.7) 式の波動関数の混合位相  $\theta$  が  $0$  に近付くためである。このとき、1+ および 2- 成分 ( $\sin\theta$  の成分) は遷移周波数がそれぞれ  $\omega_{13} + \delta$  および  $\omega_{24} - \delta$  に近づき、遷移双極子モーメントは  $0$  となる。これらの遷移はラマン型の遷移として知られている[6.21]。

図 6.12 および図 6.13 に対して計算されたスペクトルを図 6.14 および図 6.15 に示す。超微細構造の遷移周波数および遷移強度は第 5 章と同様に、理論的に計算した[付録 3]。またこのとき、振動基底状態および  $v_4 = 2$  振動励起状態における超微細構造定数をそれぞれ  $-1.934 \text{ GHz}$  [5.6]、 $-1.943 \text{ GHz}$  [6.19] とした。計算の際、室温の熱平衡状態では振動基底状態の二つの超微細準位はほぼ等しい分布数であると仮定した。また、振動励起状態の分布数はほぼ  $0$  であるとした。したがって ir 遷移の遷移強度は表 6.2 に示した遷移双極子モーメントのみによ

って決まる。クロスオーバー共鳴の強度は、遷移双極子モーメントの他に、Autler-Townes 分裂の大きさによって変化する。分裂した二つスペクトルの遷移周波数差が均一幅  $\gamma$  と同程度で、二つのラムディップ信号がお互いに重なり合う場合は、図 6.16 に示すように速度成分が重ならない分子のみがクロスオーバー共鳴の信号に寄与する。すなわち、二つの遷移周波数が完全に一致する場合には、クロスオーバー共鳴は現れない。そこで、それぞれの飽和吸収スペクトルは Lorentz 型であると仮定してスペクトルの重なり合いを計算し、クロスオーバー共鳴の遷移強度を見積もった。

観測されたスペクトルと比較することにより、図 6.12(b), (c), (d) に対する振動基底状態の  $M_F = 1/2$  成分のラビ周波数  $\Omega_r(1/2)/2\pi$  をそれぞれ 0.5 MHz, 1.0 MHz, 2.9 MHz と決定した。その他の  $M_F$  成分に関しては、(6.36)式および(6.37)式を用いて相対値を計算することができる。図 6.12 および図 6.13 に観測されているスペクトルでは各  $M_F$  成分に分解されていないが、遷移周波数が  $\Omega_r$  に依存する成分 (1+, 1-, C+, C-, 2+, 2-) は  $\Omega_r$  の  $M_F$  依存性によってスペクトル幅が広がっていることがわかる。これに対して遷移周波数が  $\Omega_r$  に依存しない成分 (1c, 2c) は rf パワーが増してもスペクトル幅は狭いままである。

本実験で使用した rf 電極の長さは 20 cm であり、これは FP セルの共振器長の 30 cm よりも短い。このため、ir スペクトルに寄与する分子のうち、33% の分子には rf が照射されていない。また、 $F \leftrightarrow F+1$  の遷移で  $\Delta M_F = 0$  の選択則であるため、 $|M_F| = F+1$  の準位の分子は rf による遷移が起こらない。これらの分子は rf による影響を全く受けないとして、ir スペクトルを計算した。この成分は図 6.13(a) に矢印で示されているが、遷移周波数やスペクトル幅が変化していないことがわかる。

計算されたスペクトルは、実験で観測されたものと良く一致することがわかった。



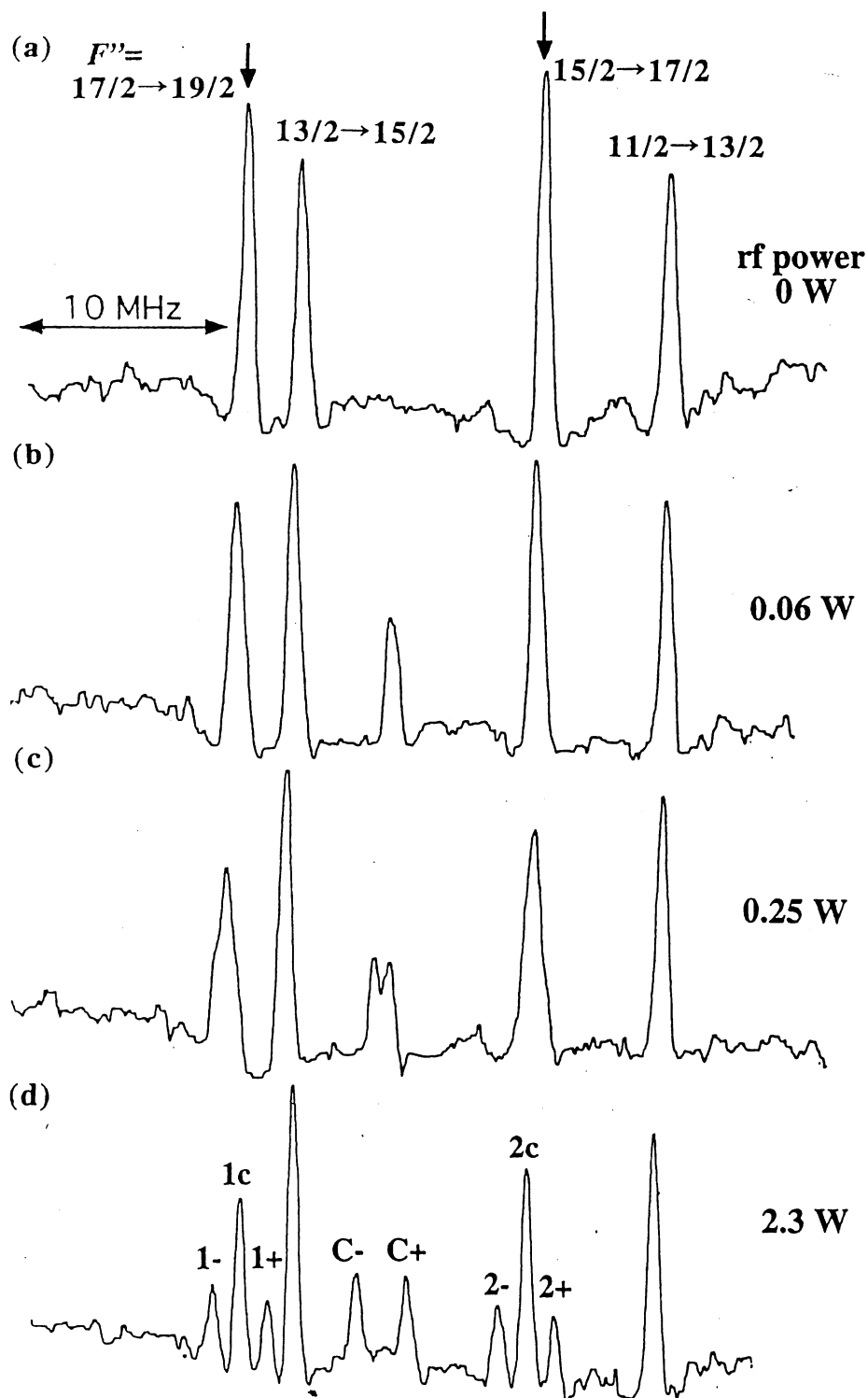


図 6.12 遷移周波数  $6055.49 \text{ cm}^{-1}$  で観測された  ${}^2R(7,3)$  遷移の超微細構造の4成分の飽和吸収スペクトル。振動基底状態の  $F'' = 15/2 \leftrightarrow F'' = 17/2$  遷移に共鳴する  $46.5 \text{ MHz}$  の rf を印加したときに得られたスペクトルであり、rf パワーは(a)  $0.00 \text{ W}$ 、(b)  $0.06 \text{ W}$ 、(c)  $0.25 \text{ W}$ 、(d)  $2.3 \text{ W}$  である。

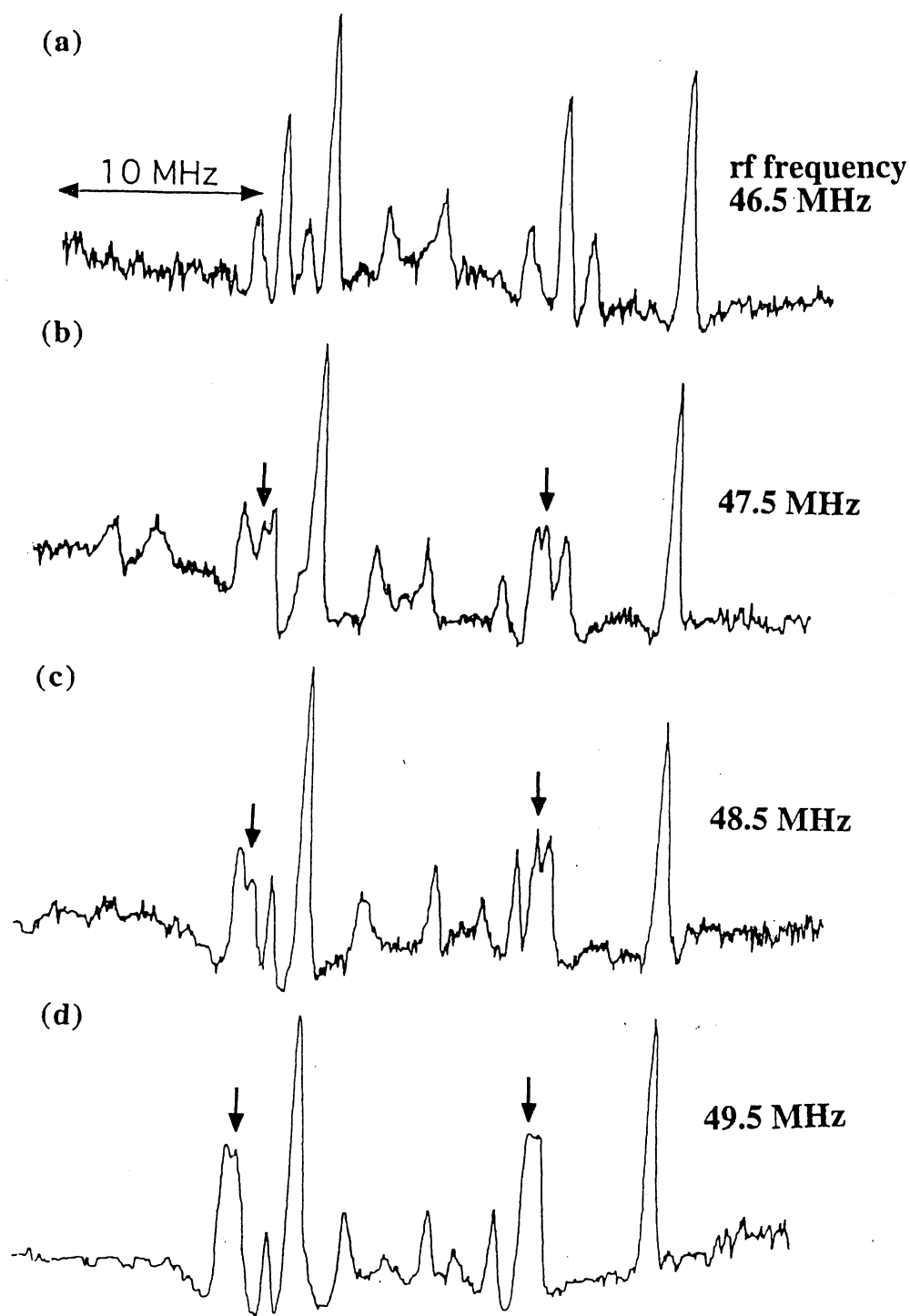


図 6.13  $F'' = 15/2 \leftrightarrow F'' = 17/2$  遷移に近共鳴の rf を印加したときに得られた  ${}^2R(7,3)$  遷移の超微細構造の飽和吸収スペクトル。rf 周波数は(a) 46.5 MHz ( $\delta/2\pi = 0$  MHz)、(b) 47.5 MHz ( $\delta/2\pi = 1$  MHz)、(c) 48.5 MHz ( $\delta/2\pi = 2$  MHz)、(d) 49.5 MHz ( $\delta/2\pi = 3$  MHz) である。

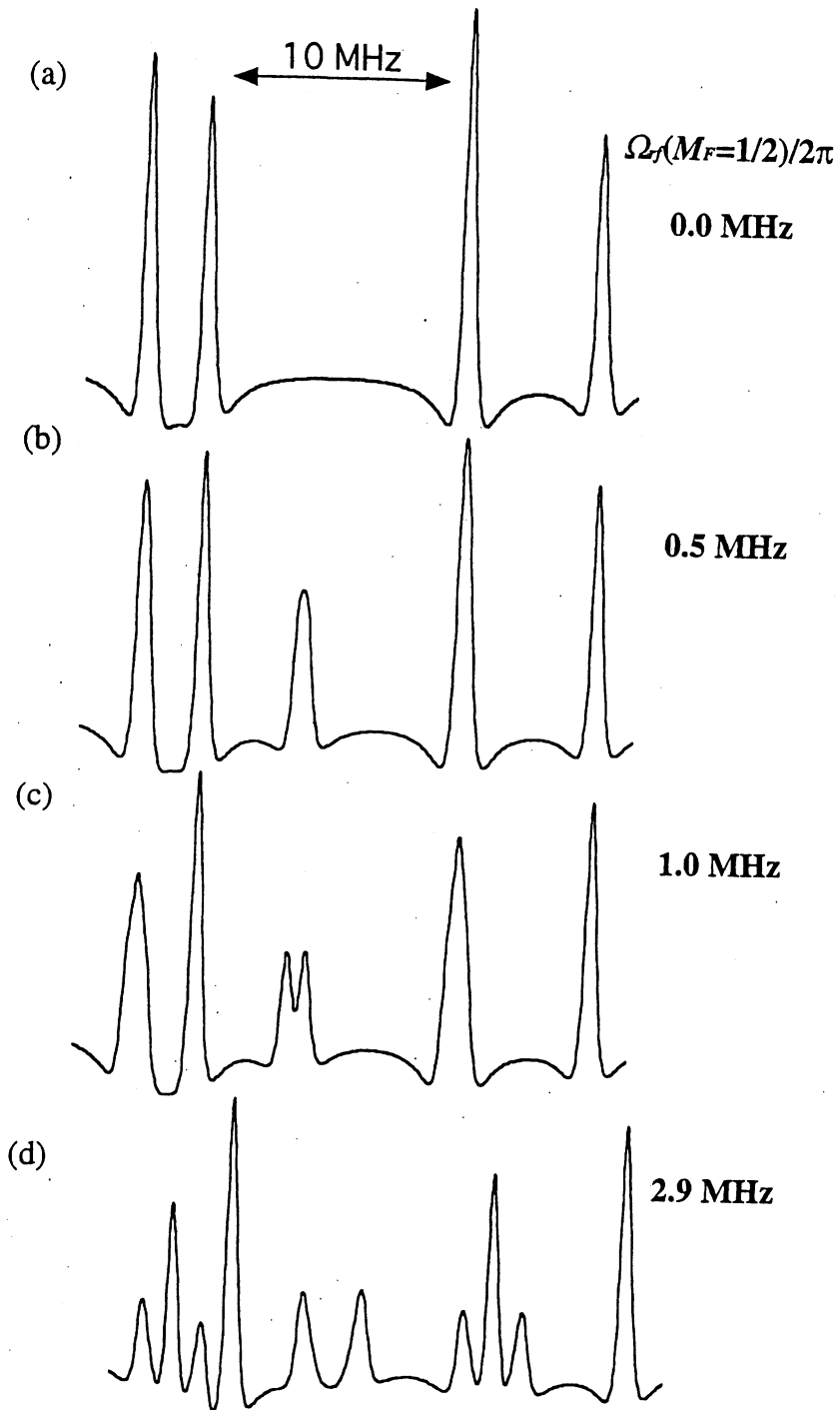


図 6.14 図 6.12 に対して計算されたスペクトル。離調、スペクトル幅 (HWHM) は 0 MHz、0.5 MHz、rf のラビ周波数  $\Omega_{rf}(M_F=1/2)/2\pi$  は (a) 0 MHz、(b) 0.5 MHz、(c) 1.0 MHz、(d) 2.9 MHz として計算した。

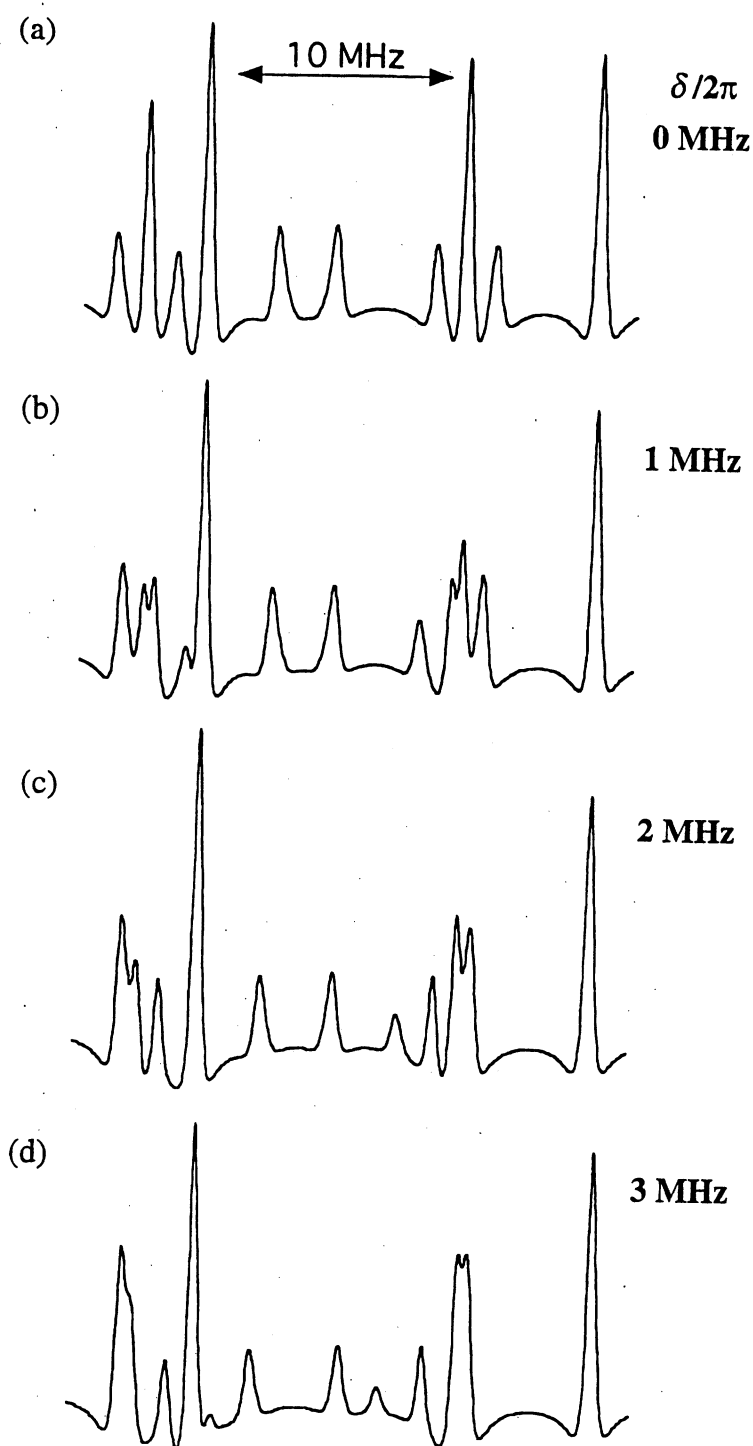


図 6.15 図 6.13 に対して計算されたスペクトル。rf のラビ周波数  $\Omega_{rf}(M_F = 1/2)/2\pi$ 、スペクトル幅 (HWHM) は 2.9 MHz、0.5 MHz、離調は (a) 0 MHz、(b) 1 MHz、(c) 2 MHz、(d) 3 MHz として計算した。

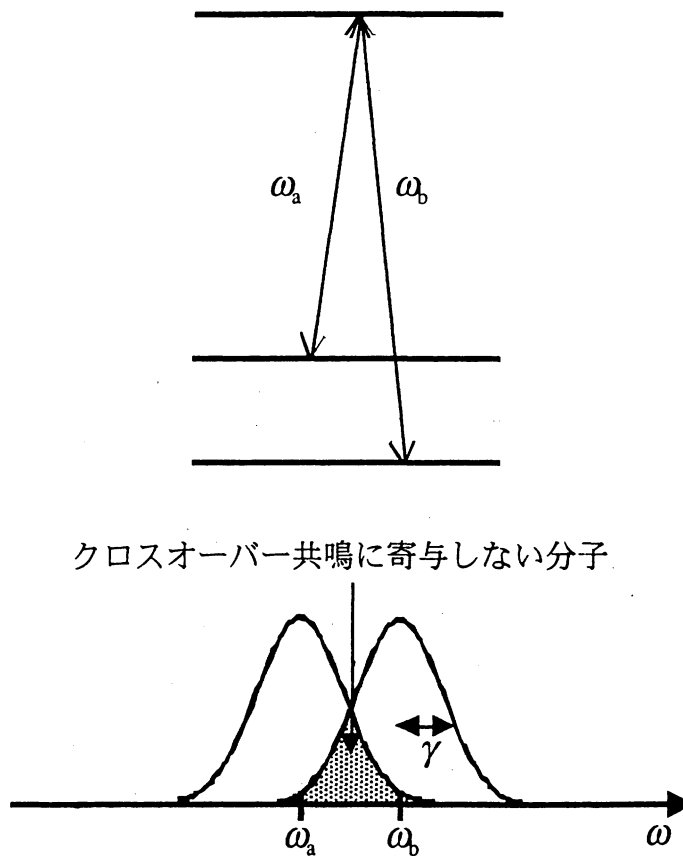


図 6.16 クロスオーバー共鳴の信号強度

#### 6.4.2 二つの遷移に共鳴する単色 rf ( $\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$ )

図 6.17(a)は  ${}^2R(7, 3)$  遷移のうち  $F'' = 13/2 \rightarrow F' = 15/2$  および  $F'' = 15/2 \rightarrow F' = 17/2$  の 2 成分を示す。これらは振動基底状態の  $F'' = 13/2 \leftrightarrow F'' = 15/2$  遷移および振動励起状態の  $F' = 15/2 \leftrightarrow F' = 17/2$  遷移のどちらにも共鳴する周波数の rf を印加したときに観測されたスペクトルである。 $F'' = 13/2 \leftrightarrow F'' = 15/2$  遷移および  $F' = 15/2 \leftrightarrow F' = 17/2$  遷移の遷移周波数はそれぞれ 41.0 MHz および 43.0 MHz であり、実験ではそれらの平均である 42.0 MHz を用いた。したがって離調  $\delta/2\pi$  は  $\pm 1.0$  MHz である。

この場合は、rf のパワーを増加させるにつれて、二つの超微細成分の中央の成分が強くなり、その他の成分は弱くなる。これは、中央の成分は、(6.17)式で表された constructive に干渉する成分に相当し、その他の成分は(6.18)式で表された destructive に干渉する成分だからである。

(6.20)式に示されるように  $\mu_{13} = \mu_{24}$  の場合は destructive に干渉する成分の遷移双極子モーメントは 0 に漸近するが、実際には  $\mu_{13} \neq \mu_{24}$  である。また、(6.20)式では振動基底状態と励起状態における波動関数の混合位相  $\theta$  が等しいとしたが、

実際には等しくなっていない。このため、実験で得られるスペクトルは rf 強度を増しても完全に干渉によって消えることはない[付録 4]。

図 6.17(a)に対して計算されたスペクトルを図 6.17(b)に示す。このとき、振動基底状態における rf ラビ周波数  $^s\Omega_{rf}(M_F = 1/2)/2\pi$  をそれぞれ 0.5 MHz、1.1 MHz、2.2 MHz、3.2 MHz とした。その他の  $M_F$  成分は(6.43)式より  $\mu_{rf}^{v_1=0} = \mu_{rf}^{v_1=2}$  の仮定のもとで求めた。計算されたスペクトルは実験で得られたものとよい一致を示し、量子干渉効果が起こっていることが示された。

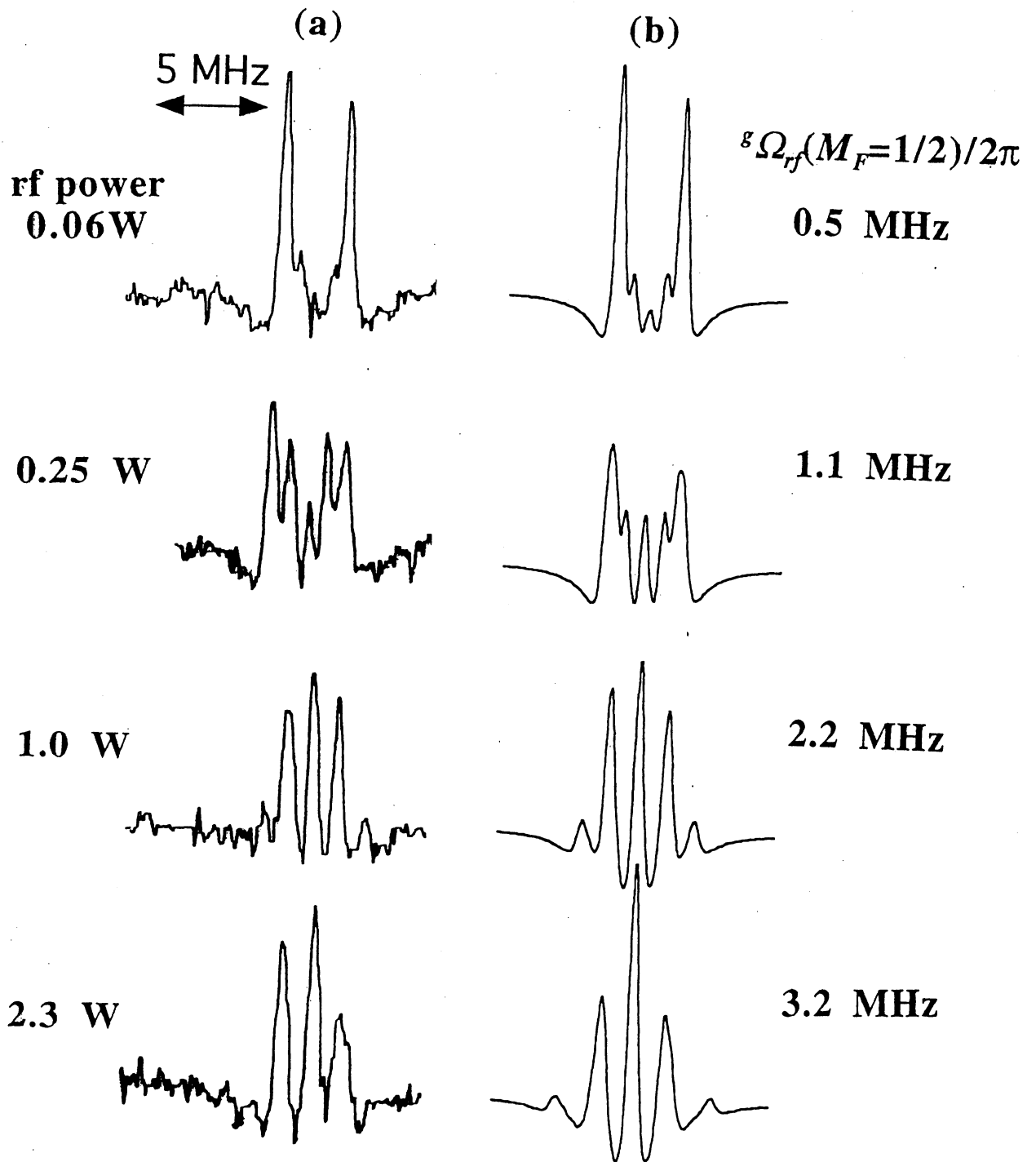


図 6.17 (a) 振動基底状態の  $F'' = 13/2 \leftrightarrow F'' = 15/2$  遷移および振動励起状態の  $F' = 15/2 \leftrightarrow F' = 17/2$  遷移に近共鳴の周波数 42.0 MHz の rf を印加したときに得られた  $F'' = 13/2 \rightarrow F' = 15/2$  および  $F'' = 15/2 \rightarrow F' = 17/2$  成分のスペクトル (b) 計算されたスペクトル

### 6.4.3 二つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_\alpha = \omega_{12}$ , $\omega_\beta = \omega_{34}$ )

図 6.18(a)は、振動基底状態の  $F'' = 15/2 \rightarrow F' = 17/2$  遷移に共鳴する 46.5 MHz の rf と、振動励起状態の  $F' = 17/2 \leftrightarrow F' = 19/2$  遷移に共鳴する 60.5 MHz の rf を同時に印加したときに得られた ir スペクトルである。二つの rf の周波数差は 26.0 MHz であり、これは  $\Omega_j/2\pi$  の値に比べて十分大きいので、それぞれ一つの分子遷移を励起すると考えてよい。

6.4.3 節と同様に、この場合も振動基底状態および励起状態の波動関数が混合するが、得られる ir スペクトルは前節のものとは全く異なっている。これは、2モードの光子数状態の直交性によるものである。

図 6.18(a)に対して計算された ir スペクトルを図 6.18(b)に示す。これらのスペクトルは非常によく一致している。

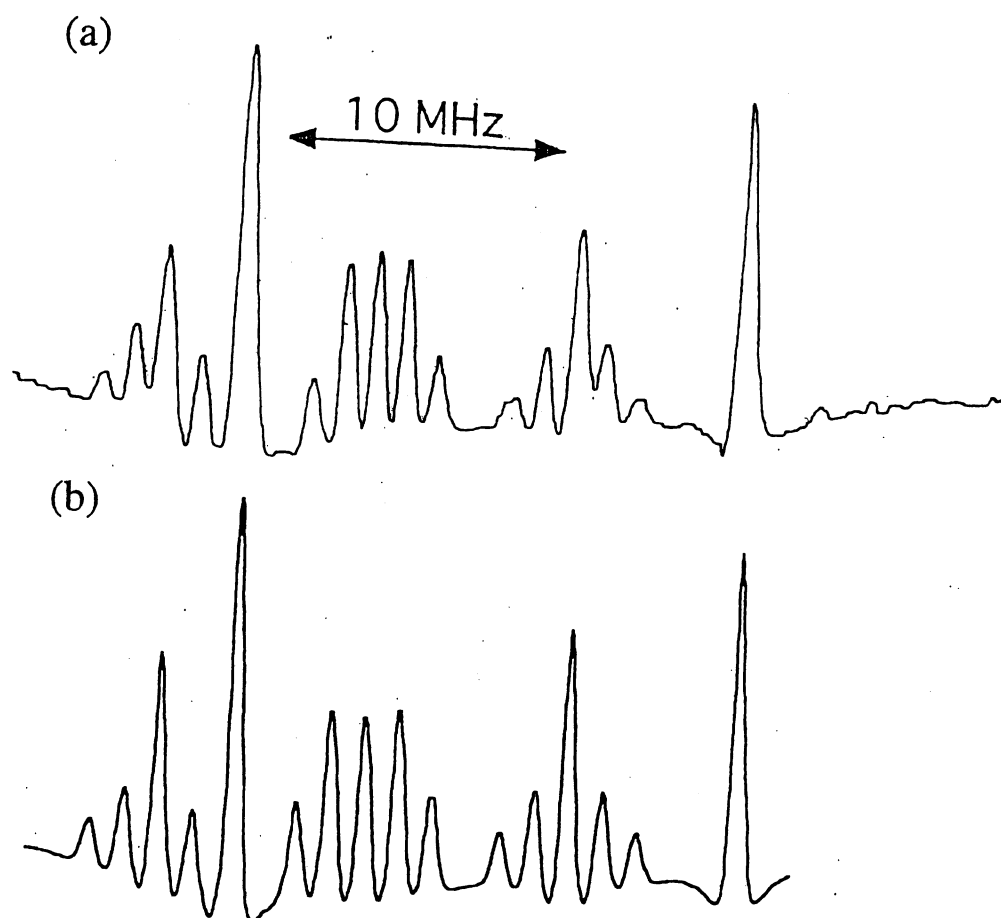


図 6.18 (a)振動基底状態の  $F'' = 15/2 \leftrightarrow F' = 17/2$  遷移に共鳴する周波数 46.5 MHz の rf と、振動励起状態の  $F' = 17/2 \leftrightarrow F' = 19/2$  遷移に共鳴する周波数 60.5 MHz の rf を同時に印加したときに観測されたスペクトル (b) 計算されたスペクトル



6.4.4 一つの遷移に共鳴する二色 rf ( $\omega_\alpha = \omega_{34} + \delta$ ,  $\omega_\beta = \omega_{34} - \delta$ )

図 6.19(a)に、振動励起状態の  $F' = 17/2 \leftrightarrow F' = 19/2$  遷移 (遷移周波数 60.5 MHz) に共鳴する 58.5 MHz および 62.5 MHz の rf を同時に印加したときに得られた ir スペクトルを示す。このとき 6.1.5 節で述べた  $\delta/2\pi$  は 2 MHz である。二つの周波数成分のパワーは、共に 2.5 W であった。6.1.5 節で述べたとおり、この場合は Autler-Townes 分裂の大きさは  $\delta$  によってのみ決まり、ir 遷移強度は  $\Omega_r/\delta$  の値によって変調される ((6.34)式)。rf パワーが 2.5 W のとき、 $\Omega_r/\delta \approx 1.0$  である。このとき 0 次、1 次、2 次、3 次の Bessel 関数の値はそれぞれ  $J_0(1.0) = 0.77$ 、 $J_1(1.0) = 0.44$ 、 $J_2(1.0) = 0.11$ 、 $J_3(1.0) = 0.02$  であるから、3 次以上の項は 0~2 次の項に比べて十分小さいとして無視した。この仮定のもとで計算したスペクトルを図 6.19(b)に示す。計算および実験で得られたスペクトルはここでもよい一致を示した。

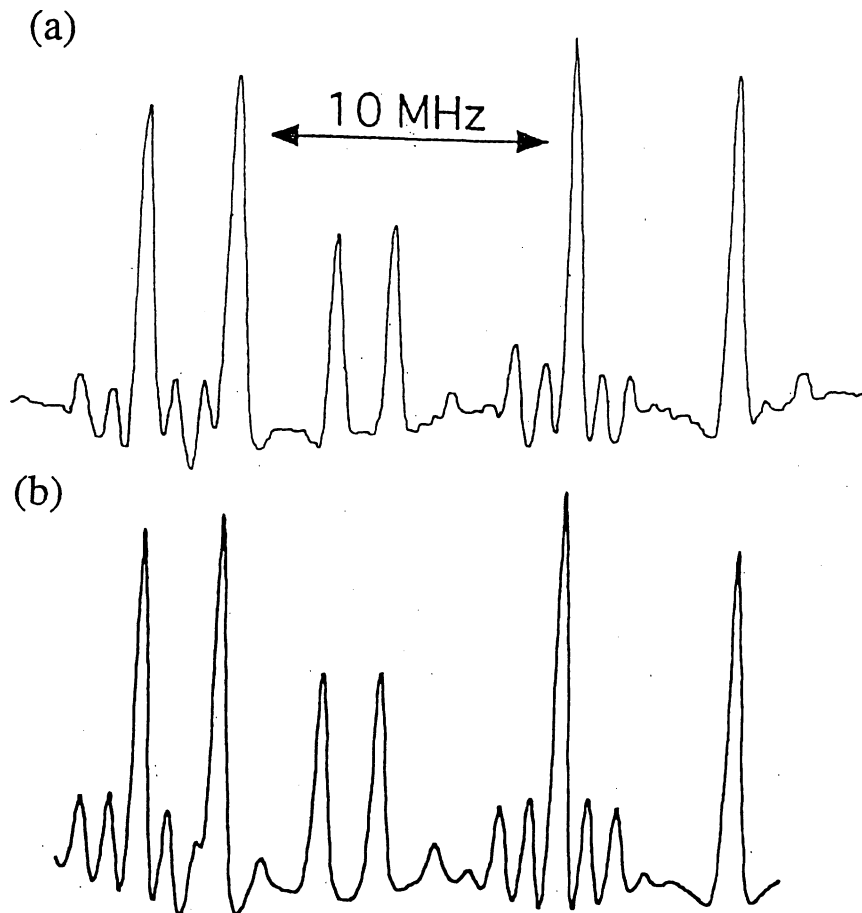


図 6.19 (a)振動励起状態の  $F' = 17/2 \leftrightarrow F' = 19/2$  遷移に近共鳴の周波数 62.5 MHz ( $\delta/2\pi = 2$  MHz) および 58.5 MHz ( $\delta/2\pi = -2$  MHz) の rf を同時に印加したときに観測されたスペクトル (b) 計算されたスペクトル

表 6.1 rf 周波数についての実験条件および結果

	rf 周波数	エネルギー準位	実験結果と解析
Case 1	$\omega = \omega_{12}$ $\omega = \omega_{12} + \delta$	図 6.1、図 6.4	図 6.12、図 6.14 図 6.13、図 6.15
Case 2	$\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$	図 6.6	図 6.17
Case 3	$\omega_{\alpha} = \omega_{12}, \omega_{\beta} = \omega_{34}$	図 6.7	図 6.18
Case 4	$\omega_{\alpha} = \omega_{34} + \delta, \omega_{\beta} = \omega_{34} - \delta$	図 6.8	図 6.19

表6.2 理論的に求めた ir スペクトルの中心周波数および遷移双極子モーメント

遷移	中心周波数	遷移双極子モーメント
1+	$\omega_{13} + \frac{\delta + \Omega'}{2}$	$\mu_{13} \cos \theta$
1c	$\omega_{13} + \frac{\delta}{2}$	$\mu_{13} (\sin \theta \cos \theta)^{1/2}$
1-	$\omega_{13} + \frac{\delta - \Omega'}{2}$	$\mu_{13} \sin \theta$
C+	$\frac{\omega_{13} + \omega_{24} + \Omega'}{2}$	$(\mu_{13} \mu_{24} \sin \theta \cos \theta)^{1/2}$
C-	$\frac{\omega_{13} + \omega_{24} - \Omega'}{2}$	$(\mu_{13} \mu_{24} \sin \theta \cos \theta)^{1/2}$
2+	$\omega_{24} - \frac{\delta - \Omega'}{2}$	$-\mu_{24} \sin \theta$
2c	$\omega_{24} - \frac{\delta}{2}$	$\mu_{24} (\sin \theta \cos \theta)^{1/2}$
2-	$\omega_{24} - \frac{\delta + \Omega'}{2}$	$\mu_{24} \cos \theta$

第 6 章 参考文献

- 6.1 B. W. Mollow; *Phys. Rev. A* **5**, 2217 (1972).
- 6.2 J. Dalibard and C. Cohen-Tannoudji; *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1707 (1985).
- 6.3 S. E. Harris, J. E. Field, and A. Imamoglu; *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1107 (1990).
- 6.4 G. Z. Zhang, K. Hakuta, and B. P. Stoicheff; *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3099 (1993).
- 6.5 R. Shimano and M. Kuwata-Gonokami; *Phys. Rev. Lett.* **72**, 530 (1994).
- 6.6 F. Y. Wu, S. Ezekiel, M. Ducloy, and B. R. Mollow; *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1077 (1977).
- 6.7 J. Qi, G. Lazarov, X. Wang, L. Li, L. M. Narducci, A. M. Lyyra, and F. C. Spano; *Phys. Rev. Lett.* **83**, 288 (1999).
- 6.8 B. Friedrich and D. Herschbach; *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
- 6.9 T. Takekoshi, B. M. Patterson, and R. J. Kinze; *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5105 (1998).
- 6.10 D. A. McWhorter, S. B. Cupp, C. Y. Lee, and B. H. Pate; *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 150 (1999).
- 6.11 M. Mitsunaga, T. Mukai, K. Watanabe, and T. Mukai; *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2696 (1996).
- 6.12 C. Wei and N. B. Manson; *Phys. Rev. A* **60**, 2540 (1999).
- 6.13 C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, "Atom-Photon Interactions," Chap. 6, Wiley Interscience, New York (1992).
- 6.14 S. H. Autler and C. H. Townes; *Phys. Rev.* **100**, 703 (1955).
- 6.15 T. G. Rudolph, H. S. Freedhoff, and Z. Ficek; *Phys. Rev. A* **58**, 1296 (1998).
- 6.16 C. C. Yu, J. R. Bochinski, T. M. B. Kordich, T. W. Mossberg, and Z. Ficek; *Phys. Rev. A* **56**, R4381 (1997).
- 6.17 J. Söding, R. Grimm, Y. B. Ovchinnikov, Ph. Bouyer, and Ch. Salomon; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1420 (1997).
- 6.18 M. F. van Leeuwen, S. Papademetriou, and C. R. Stroud, Jr.; *Phys. Rev. A* **53**, 990 (1996).
- 6.19 C. Ishibashi and H. Sasada; *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 147 (2000).
- 6.20 A. Jacques and P. Glorieux; *Appl. Phys. B* **26**, 217 (1981).
- 6.21 S. M. Freund and T. Oka; *IEEE J. Quantum Electron.* **8**, 604 (1972).

## 第7章 結論

本章では研究結果についてのまとめ、本研究の意義、および今後の展望について触れる。

本研究では Fabry-Perot 共振器を吸収セルとして用いる方法により、従来飽和吸収分光が困難であった分子の倍音振動遷移において、半導体レーザーを光源とした飽和吸収分光を行った。研究では、従来の分光装置の検出感度の向上と高分解能化をはかり、次にこの装置を用いてメタン分子およびヨウ化メチル分子の高分解能分光に応用した。結果は以下のようにまとめられる。

1. Fabry-Perot 共振器吸収セル (FP セル) を使った飽和吸収分光装置の検出感度を向上させるため、周波数変調分光を組み合わせた。このとき変調周波数を Fabry-Perot 共振器吸収セルの FSR に合わせる NICE-OHMS 法を採用した。NICE-OHMS 法の実験を行ったのは Hall らのグループに続いて二番目であり、1.6  $\mu\text{m}$  帯半導体レーザーを用いて行った最初の実験である。メタン分子の飽和吸収スペクトルを観測した結果、検出感度は従来の装置より 10 倍以上改善されたことが分かった。さらに、検出感度が上がった分光装置を利用して、高分解能化を試みた。試料気体圧力と変調振幅を減少させることにより、飽和吸収スペクトルの幅を狭窄化することができた。達成された検出感度、分解能はそれぞれ  $8.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau = 1.25 \text{ s}$ )、320 kHz (FWHM) であった。本研究では周波数変調振幅が不十分であったため、ショットノイズ限界には到達しなかったが、今後変調振幅を最適化することにより約 8 倍の感度向上が見込まれる。また、分解能を制限する最大の要因は通過時間による幅であることが分かった。
2. 1.6  $\mu\text{m}$  帯メタン分子  $2\nu_3$  振動回転遷移を sub-Doppler 分解能で観測し、遷移の絶対周波数を精密測定した。絶対周波数が既知の 1.5  $\mu\text{m}$  帯アセチレン分子  $\nu_1 + \nu_3$  振動遷移との差周波数約 14 THz を、光コムジェネレーターを用いて 1 MHz よりも良い精度で測定した。光コムジェネレーターを用いて 14 THz という高い差周波数を測定した実験は、本研究において例を見ない<sup>a</sup>。この結果、メタン分子  $2\nu_3$  振動  $R(0)$  遷移、 $Q(1)$  遷移の絶対周波数をそれぞれ 180.345 065 08(37) THz、180.021 253 10(61) THz と決定した。この測定値と各  $Q$  枝遷移の差周波数の測定値を用いて、 $Q(2) \sim Q(4)$  の 9 つの成分について絶対周波数を計算した。

---

<sup>a</sup> 最近では超短パルスレーザーをコムとして用いる方法で 300 THz の差周波数を測定した実験がある (Ref. 4.5)。

3. 1. で作製した分光装置の有効性を示すため、 $1.6\ \mu\text{m}$  帯ヨウ化メチル分子  $2\nu_4$  振動バンドの飽和吸収分光を行った。sub-Doppler 分解能で分光を行ったところ、超微細構造を分離して観測することができた。 $Q$  枝の分裂パターンより、 $2\nu_4$  振動励起状態の超微細構造定数  $eqQ$  の値を  $1\ \text{MHz}$  の精度で決定した。また、振動バンド全体にわたって系統的に超微細分裂パターンを観測して、遷移の帰属を行った。これらの結果、この分光装置の持つ広帯域、高感度、高分解能の特性が示され、複雑な分子スペクトルの解析に有効であることが分かった。本研究では広い同調域を持つ半導体レーザーを用いたが、このように振動バンド全体にわたって飽和吸収分光を行うことのできる分光装置は、本研究が初めてである。
4. FP セル中にラジオ波導波電極を挿入し、ヨウ化メチル分子の近赤外-ラジオ波二重共鳴分光を行った。超微細遷移に共鳴する強いラジオ波を印加した状態で近赤外飽和吸収スペクトルを観測したところ、ラジオ波遷移に関係する準位を含む遷移の Autler-Townes 分裂が観測された。ラジオ波の強度や離調を変化させて観測したスペクトルは、dressed state による計算結果とよい一致を示し、本研究で作製した分光装置が dressed state を観測する上で理想的な系であることが分かった。また、高分解能での観測は、二色ラジオ波による dressed state など、分子と電磁波が複雑に結合した状態をも正確に観測、解析できることが示された。本研究ではヨウ化メチル分子を試料として使用したが、豊富なエネルギー準位構造を持つ分子は、電磁波との様々な結合状態を作り出すことができるため、種々の応用が考えられる。

本研究の重要な成果として、第一に、従来飽和吸収分光が困難であった近赤外域において sub-Doppler 分解能分光を実現したことが挙げられる。ヨウ化メチル分子の例のように、詳しい研究の進んでいなかった近赤外域のスペクトルを詳しく解析することができた。また、近赤外域では乏しかった周波数標準を提供した。近赤外域では小型で安価な半導体レーザーを使用できるため、過般型の大気成分観測装置などにも応用される[7.1]。このような応用の際して、近赤外域の分子スペクトルを詳しく解析することは重要性を増している。近赤外領域には未解析のスペクトルが数多く存在し、今後の研究が待たれている。

第二に、外部共振器型半導体レーザーを光源とすることによって、広帯域な sub-Doppler 分光に応用した点である。本研究で用いた分光技術の多くは、周波数標準技術として開発されたものが多い。周波数標準を目的とした場合、ある特定の周波数で高分解能分光を行えばよいので、通常、周波数帯域は狭い。これに対して本研究で作製した外部共振器型半導体レーザーを用いた分光計は周波数帯域が非常に広い。特に、分子構造の解明や分子定数の精密測定には振

動バンド全体に渡って高分解能分光を行うことが必要とされ、本研究で作製した分光装置が有効である。本研究と同様に Fabry-Perot 共振器を利用した cavity ring down 法が多くの分光測定に応用されているのに対し、cw レーザーを利用する本研究の方法を分光測定に応用した例は極めて少ない。しかし、高分解能かつ高感度なこの分光法は、不安定核原子や反応中間物質、星間分子といった収量の少ない試料の精密分光や、大気中の微量気体の測定、さらに遷移強度が極めて小さい分子の高振動励起状態の研究など、広く応用が考えられる。このような分光計測に応用することによって、今後さらに多くの新しい発見がなされるはずである。

また第三に、分子と電磁波の強結合系の観測に応用した点である。dressed atom に関する多くの実験がなされているのとは対照的に、dressed molecule の実験例は少ない。これは分子の持つ複雑なエネルギー準位構造が実験および解析を困難にしているためである。本研究では高分解能分光と均一ラジオ波を組み合わせることで、理想的な強結合状態を実現、観測し、理論とのよい一致を見た。また、複雑な分子のエネルギー構造は、かえってより豊富な強結合状態をつくり出した。分子と電磁波の強結合系は、分子の運動制御、反応制御といった応用のために注目されており、このような基礎的研究は今後の発展に大きく寄与するであろう。

今後、さらに高分解能化を行うためには、高感度化が必須である。感度を上げる方法として、

1. NICE-OHMS の変調指数など実験パラメーターを最適化する
2. 共振器のフィネスを上げる

などが考えられる。1.に関しては、現在の装置ではEO変調器へのラジオ波の結合効率が悪いのでこれを改善するか、もしくはより増幅率の大きいラジオ波増幅器を用いることが必要である。また、2.については例えば反射率99.9%の反射鏡を用いればフィネスは3140となり、現在に比べて約一桁の感度向上が期待される。

現在の分解能を制限している主な原因は通過時間による幅であるが、これを抑えて高分解能化を図るためには二つの方法が考えられる。すなわち、

1. 反射鏡の曲率を大きくすることにより、ビームサイズを拡大する
2. レーザーパワーを小さくし、速度の遅い分子を選択的に検出する
3. 共振器長揺らぎを起こす振動雑音を除去する

という方法である。前者は、例えば曲率半径70mの凹面鏡と平面鏡を組み合わせ、共振器長を30cmとすれば、ビームウエスト径は1.6mmとなり、現在に比べて通過時間によるスペクトル幅は約1/3倍となる。さらに、共振器を真空槽の

中にワイヤーで吊り下げることにより、振動雑音および温度変化による共振器長変化を除去できることが知られている。低熱膨張ガラスを用いた Fabry-Perot 共振器を使って、一般的な除振台の上で実験を行う場合、振動による共振器長  $L$  の変化  $\Delta L$  は  $\Delta L/L \approx 1.2 \times 10^{-12}$  と見積もられる[7.5]。本研究の条件（波長 1.66  $\mu\text{m}$  帯、 $L = 30 \text{ cm}$ ）では、分解能が 1 kHz 程度になると、振動除去が重要となる。

メタン分子では、分解能が 10 kHz 程度になると磁気超微細構造を分離して観測することができる[7.2, 7.3]。また、1 kHz 程度になると反跳分裂を分離することができる[1.13]。さらに分解能が 10 Hz 程度になると、 $T_d$  の既約表現のうち、二重パリティが縮退している E 状態におけるわずかな分裂が観測されることが予測されている[7.4]。

## 第7章 参考文献

- 7.1. R. Okazawa, H. Kuze, H. Masusaki, and N. Takeuchi; *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4946 (1999).
- 7.2. K. T. Hecht; *J. Mol. Spectrosc.* **5**, 355 (1960).
- 7.3. W. L. Barnes, J. Susskind, R. H. Hunt, and E. K. Plyler; *J. Chem. Phys.* **56**, 5160 (1972).
- 7.4. O. Pfister, C. Chardonnet, and C. J. Bordé; *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4516 (1996).
- 7.5. M. Zhu and J. L. Hall; "Experimental Methods in the Physical Sciences," vol. 29C, Chap. 5, Academic Press (1999).



## 謝辞

本研究を行うにあたり、実験から理論的考察に至るまで懇切丁寧にご指導下さいました慶應義塾大学の佐々田博之助教授に心から感謝いたします。また、慶應義塾大学の上原喜代治教授には、本論文にとどまらず研究全般にわたって多くのご助言をいただきました。

電機通信大学の中川賢一助教授には、Fabry-Perot 共振器を用いた分光法に関して、また外部共振器型半導体レーザーの作製に関して、貴重なご助言をいただきました。また、第4章に記しましたメタン分子の絶対周波数測定は、東京工業大学大津研究室の興梶元伸助手、今井一宏博士、バンバン・ウィディヤトモコ氏、工業技術院計量研究所の大苗敦研究員と共同で行われました。実験に使用された光コムジェネレーターは東京工業大学のグループによって開発されたものであり、アセチレン安定化レーザーは計量研究所で作製されたものです。また、実験は計量研究所において行われました。

本研究で使用した外部共振器型半導体レーザーおよびレーザー周波数安定化回路は鈴木幸太郎氏によって作製されたものです。また、注入同期型半導体レーザーの装置は実藤竜二氏が作製して下さいました。

東京理科大学の盛永篤郎教授、慶應義塾大学の中嶋敦助教授および日向裕幸教授には、本論文に関する多くの貴重なご助言をいただき、大変参考になりました。

本研究は、日本学術振興会およびCRESTの助成により行われました。

お世話になりました多くの方々に、この場をお借りして心より感謝申し上げます。

## 付録

### 付録 1 メタン分子の振動回転準位

メタン分子の対称性は点群  $T_d$  に属する[A.1]。基準振動は  $A_1$  対称の全対称振動  $\nu_1$ 、 $E$  対称の二重縮退振動  $\nu_2$ 、 $F_2$  対称の三重縮退振動  $\nu_3$ 、 $\nu_4$ 、があり、それぞれの基本振動数は  $\nu_1 = 2914.2\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_2 = 1526.0\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 3020.3\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_4 = 1306.2\text{cm}^{-1}$  である。振動基底状態から振動励起状態への遷移は全てラマン活性であるが、双極子モーメントは  $F_2$  対称性に属するため赤外活性を示すのは  $F_2$  対称の振動だけである。本研究では振動基底状態から  $\nu_3 = 2$  振動励起状態への遷移を扱う。 $F_2$  対称の  $\nu_3$  が 2 量子数励起されると、その対称積  $[F_2 \times F_2] = A_1 + E + F_2$  から 3 種類の振動状態が存在するが、本研究で観測したのは赤外活性の  $F_2$  状態への遷移である。 $\nu_3$  振動モードは 4 つの水素原子が配置を変えずに、炭素原子との相対的位置が変化する。 $\nu_3$  振動の様子を図 A.1 に示す。

分子の振動回転ハミルトニアンは、振動の項  $H_{vib}$  と回転の項  $H_{rot}$  を用いて近似的に

$$H = H_{vib} + H_{rot} \quad (\text{A.1})$$

と表わされる。 $H_{vib}$  の固有エネルギー  $E_{vib}$  は調和振動子近似で

$$E_{vib} = \sum_i h\nu_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{A.2})$$

となる。ここで、 $h$  はプランク定数、 $\nu_i$  は基本振動数、 $v_i$  は振動量子数、 $d_i$  は振動の縮退度を表わす。

回転エネルギー  $E_{rot}$  は剛体近似で

$$E_{rot} = B_v J(J+1) \quad (\text{A.3})$$

と表わされる。ここで、 $J$  は回転の量子数で、各回転準位は  $2J+1$  重に縮退している。 $B_v$  は振動の効果を考慮した回転定数であり、

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{A.4})$$

で与えられる。 $B_e$  は振動の平衡位置での回転定数である。メタン分子の場合、回転定数  $B_e$  の値は  $5.25\text{cm}^{-1}$  である。常温では  $k_B T \approx 200\text{cm}^{-1}$  程度であるので、分子は  $J$  が 10 程度までの回転準位に分布し、それらの振動回転遷移が観測される。

三重縮退の  $F_2$  振動励起状態の場合、振動によって起こる角運動量である振動角運動量  $\mathbf{l}$  を考慮する必要がある。回転角運動量を  $\mathbf{R}$  とすると、全角運動量  $\mathbf{J}$  は  $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{l}$  で与えられる。したがって振動回転ハミルトニアンはコリオリ相互作用定数  $\zeta$  を用いて

$$H_{rot} = B_v (\mathbf{J} - \zeta \mathbf{l})^2 = B_v (\mathbf{J}^2 + \zeta^2 \mathbf{l}^2 - 2\zeta \mathbf{J} \cdot \mathbf{l}) \quad (\text{A.5})$$

と改められる。右辺第3項は  $J$  と  $l$  の相互作用を表わす (コリオリ相互作用)。振動角運動量  $l$  が1の場合、角運動量の合成則により  $R=J+1, J, J-1$  の3準位が存在するが、これらの準位はコリオリ相互作用により分裂している。それぞれのエネルギー準位は

$$E_{rot}(J_{J+1}) = B_v [J(J+1) + 2\zeta J + 2\zeta^2] \quad (\text{A.6.1})$$

$$E_{rot}(J_J) = B_v [J(J+1) - 2\zeta + 2\zeta^2] \quad (\text{A.6.2})$$

$$E_{rot}(J_{J-1}) = B_v [J(J+1) - 2\zeta(J+1) + 2\zeta^2] \quad (\text{A.6.3})$$

となる。ここで、 $J_R$  という表記により各準位の全角運動量子数  $J$  と回転量子数  $R$  を表わしている。各コリオリ準位の縮退度は、 $J$  と  $R$  の縮退度からそれぞれ  $(2J+1)(2J+3)$ 、 $(2J+1)^2$ 、 $(2J+1)(2J-1)$  となる。

これらのコリオリ準位はさらに、遠心力歪や高次の振動回転相互作用により  $T_d$  の規約表現  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $E$ 、 $F_1$ 、 $F_2$  の準位に分裂する。この分裂は一般にコリオリ準位の分裂よりも小さい。同様の分裂は振動基底状態においても起こる。図 A.2 にメタン分子の振動回転エネルギー準位を示す。ここでは対称性を Hougén の方法に従って表記した [A.2]。A、E、F 準位のスピン重率は 5:2:3 である。

振動基底状態から  $F_2$  振動励起状態への電気双極子遷移の厳密な選択則は

$$\begin{aligned} \Delta J &= \pm 1, 0 \\ A_1 &\leftrightarrow A_2, \quad F_1 \leftrightarrow F_2, \quad E \leftrightarrow E \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

であり、近似的には

$$\begin{aligned} \Delta R &= 0 \\ A_1^{(n)} &\leftrightarrow A_2^{(n)}, \quad F_1^{(n)} \leftrightarrow F_2^{(n)}, \quad E^{(n)} \leftrightarrow E^{(n)} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

が加わる。 $n$  は整数であり、一つの回転状態に同じ表現に属する準位が二つ以上ある場合、それらを区別するために用いる。高次の振動回転相互作用が強くなる  $J$  の大きい準位では (A.8) の制限は緩和される。図 A.2 に許容遷移を矢印で示した。

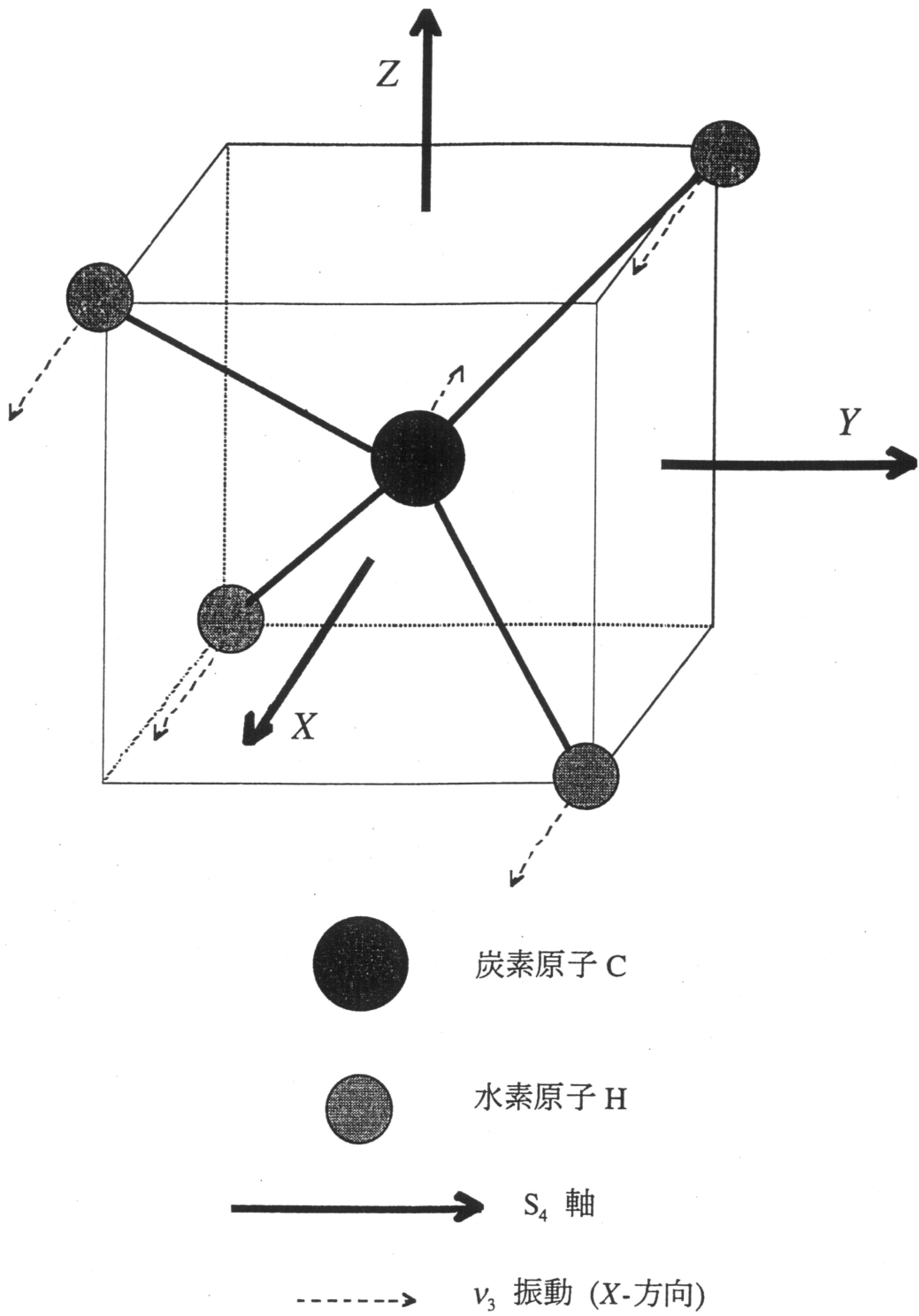


図 A.1 メタン分子の構造と  $\nu_3$  振動

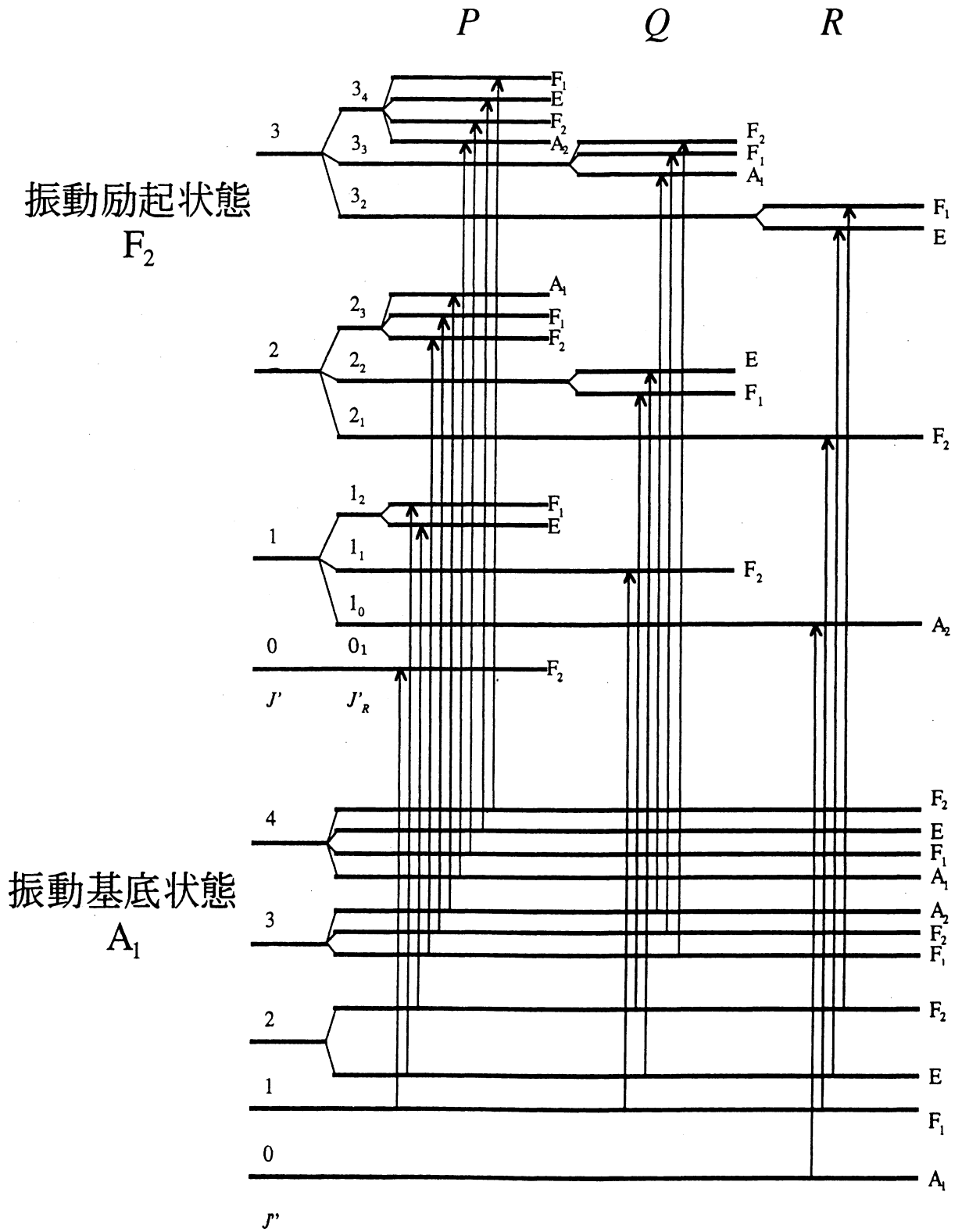


図 A.2 メタン分子の振動基底状態と  $v_3 = 2$  振動励起状態の  
回転エネルギー準位構造

## 付録 2 対称コマ分子の回転準位

分子の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向を慣性主軸とし、それぞれの方向に関する慣性モーメントを  $I_x$ 、 $I_y$ 、 $I_z$  とすると、回転のハミルトニアンは

$$H = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} \quad (\text{A.9})$$

と書ける。

図 A.3 に示したヨウ化メチル分子 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の構造を示す。基底状態で水素原子 H は図 A.3 に示した  $x$ - $y$  平面上で正三角形構造をとり、ヨウ化メチル分子は  $z$  方向に 3 回対称軸を持つ。このとき  $z$  方向を分子軸と呼び、通常、量子化軸にとる。ヨウ化メチルのような構造を持つ分子は、三つの慣性モーメントのうちの  $I_x$  と  $I_y$  が同じ値をとることが示され、このような分子を対称コマ分子と呼ぶ。

$I_x = I_y > I_z$  の場合、

$$I_x = I_y = I_B \quad (\text{A.10})$$

$$I_z = I_A \quad (\text{A.11})$$

と置くと、(A.9)式は

$$H = \frac{J^2}{2I_B} + J_z^2 \left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) \quad (\text{A.12})$$

と簡約化される。ここで  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$  の関係を用いた。(A.12)式のハミルトニアンの期待値より、回転エネルギーは

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_B} + \left( \frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right) K^2 \quad (\text{A.13})$$

と求められる。ただし  $K$  ( $= |k|$ ) は角運動量  $J$  の分子軸射影成分  $k$  の絶対値であり、 $0 \leq K \leq J$  である。ここで

$$\frac{\hbar}{4\pi I_A} = A, \quad \frac{\hbar}{4\pi I_B} = B \quad (\text{A.14})$$

と置くと、(A.13)式は

$$E_{rot} = h [BJ(J+1) + (A-B)K^2] \quad (\text{A.15})$$

と変形できる。同様に、 $I_x = I_y < I_z$  の場合、

$$I_x = I_y = I_B \quad (\text{A.16})$$

$$I_z = I_C \quad (\text{A.17})$$

と置くと、回転エネルギーは

$$E_{rot} = h [BJ(J+1) + (C-B)K^2] \quad (\text{A.18})$$

となる。ただし、

$$\frac{\hbar}{4\pi I_C} = C \quad (\text{A.19})$$

である。A、B、Cは回転定数と呼ばれ、通常 $A > B > C$ となるようにとる。 $I_x = I_y = I_b < I_z = I_a$ のものを prolate 型(または cigar 型)、 $I_x = I_y = I_b > I_z = I_c$ のものを oblate 型(または pancake 型)と呼び、ヨウ化メチル分子は prolate 型に属する。

図 A.4 に対称コマ分子の回転エネルギー構造を示す。エネルギー準位は $K = 0$ 以外の準位は二重に縮退しているが、 $A_1-A_2$ 分裂などのように、分子の回転による遠心力歪みによってこの縮退が解けることがある。

振動回転遷移において、 $\Delta K = 0$ の遷移を平行バンド (parallel band)、 $\Delta K = \pm 1$ の遷移を垂直バンド (perpendicular band) と呼ぶ。本研究で観測されたのは  $2\nu_4$  振動の parallel band である。

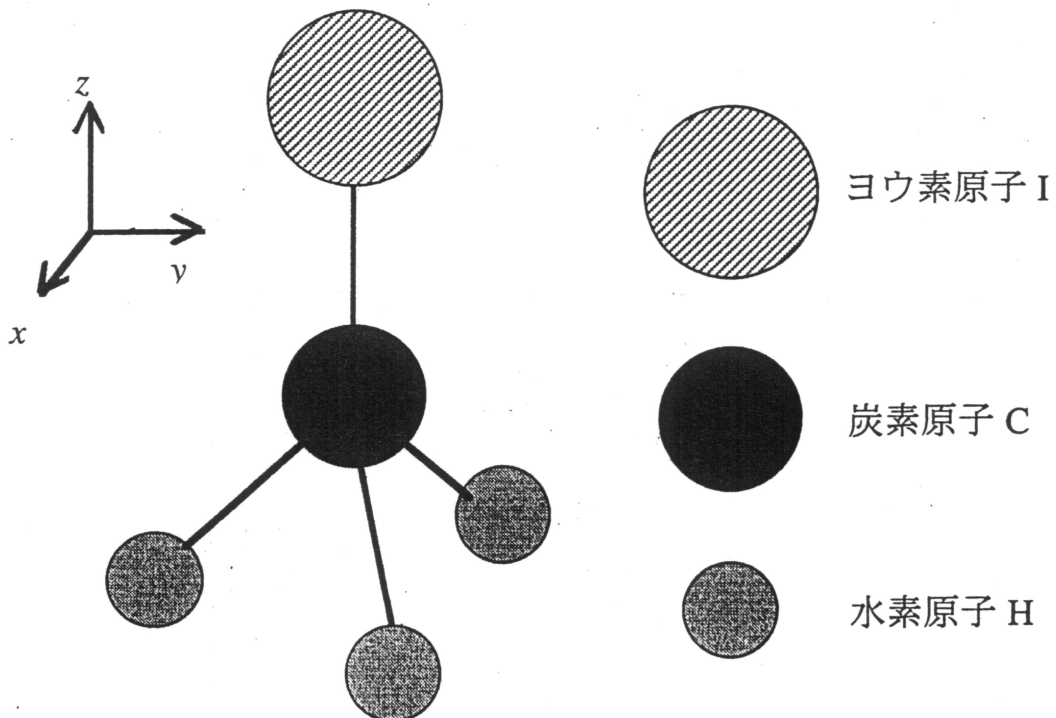


図 A.3 ヨウ化メチル分子 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の構造

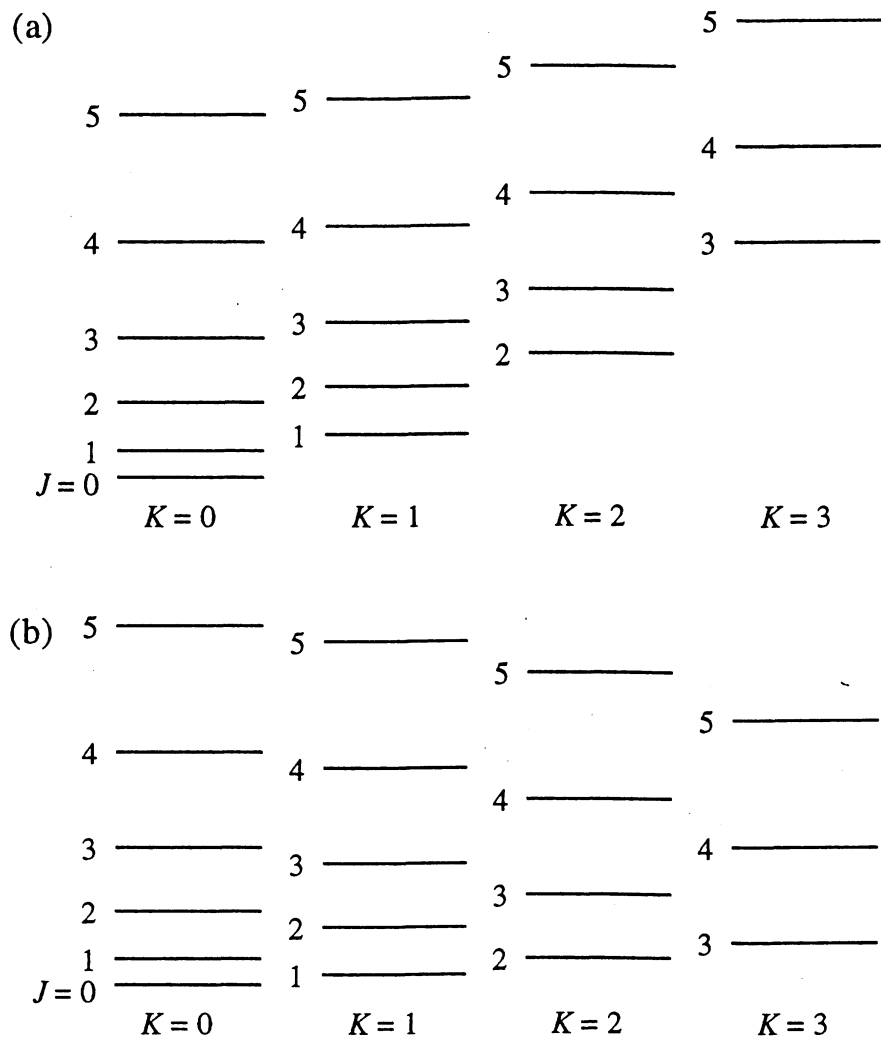


図 A.4 対称コマ分子の回転エネルギー準位 (a) prolate 型 (b) oblate 型



### 付録 3 超微細構造

分子中の原子核は、僅かではあるが電荷の偏りを持つため、電子分布の作る電氣的ポテンシャルと相互作用し、光吸収スペクトルに分裂を生じる。この分裂を超微細構造（分裂）という。超微細構造には磁氣的に生じるものと、電気四重極相互作用によって生じるものがある。一般に電子が閉殻構造をとる分子の場合、磁場は相殺されているため、超微細構造は電気四重極相互作用によって起こることが多い。

回転角運動量  $J$  と核スピン  $I$  の合成角運動量を  $F$  とすると

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \quad (\text{A.20})$$

であり、 $F$  は

$$|J - I| \leq F \leq J + I \quad (\text{A.21})$$

の値をとる。電気四重極相互作用が存在する場合、 $F$  の値によってエネルギー値が異なる。対称コマ分子の電気四重極モーメントのエネルギー  $W_Q$  は

$$W_Q = -eqQ \left( \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) \frac{\frac{4}{3}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \quad (\text{A.22})$$

で与えられる[A.3]。ここで  $e$  は電子電荷、 $q$  は電子分布によって生じる電場勾配である。 $Q$  は原子核の四重極モーメントであり、電子電荷で規格化されている。 $C$  は

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \quad (\text{A.23})$$

で与えられる。 $eqQ$  は超微細構造定数と呼ばれる。 $W_Q$  はしばしば

$$W_Q = -eqQ \left( \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) f(I, J, F) \quad (\text{A.24})$$

の形で書かれ、 $f(I, J, F)$  をカシミリア関数という。表 A.1 に  $I = 5/2$  に関するカシミリア関数を示す。ヨウ化メチル分子の場合、ヨウ素原子  $^{127}\text{I}$  が核スピン  $I = 5/2$  を持つため、 $J \geq 3$  の準位は  $F$  の値によって 6 つの超微細成分に分裂している。

超微細構造間の相対遷移強度は、

for  $J \leftarrow J-1$ :

$$F \leftarrow F-1: \frac{B(J+F+I+1)(J+F+I)(J+F-1)(J+F-I-1)}{F} \quad (\text{A.25})$$

$$F \leftarrow F: -\frac{B(J+F+I+1)(J+F-I)(J-F+1)(J+F-I-1)(2F+1)}{F(F+1)} \quad (\text{A.26})$$

$$F \leftarrow F+1: \frac{B(J-F+I)(J-F+I-1)(J-F-I-1)(J-F-I-2)}{F+1} \quad (\text{A.27})$$

for  $J \leftarrow J$ :

$$F \leftarrow F-1: \frac{A(J+F+I+1)(J+F-I)(J-F+I+1)(J-F-I)}{F} \quad (\text{A.28})$$

$$F \leftarrow F: \frac{A[J(J+1)+F(F+1)-I(I+1)]^2(2F+1)}{F(F+1)} \quad (\text{A.29})$$

$$F \leftarrow F+1: -\frac{A(J+F+I+2)(J+F-I+1)(J-F+I)(J-F-I-1)}{F+1} \quad (\text{A.30})$$

となる[A.3]。遷移強度は  $\Delta F = \Delta J$  となる遷移がその他の遷移に比べて大きい値をとる。本研究ではこの遷移のみを観測した。表 A.1 に  $\Delta F = \Delta J$  遷移の相対遷移強度を示す。

表 A.1  $I = 5/2$  に関するカシミヤ関数および相対遷移強度 ( $\Delta F = \Delta J$ )

$J$	$F$	$f(I, J, F)$	$J \leftarrow J-1, F \leftarrow F-1$	$J \leftarrow J, F \leftarrow F$
3	11/2	0.083333	1	1
3	9/2	-0.100000	0.679	0.621
3	7/2	-0.100000	0.428	0.359
3	5/2	-0.006667	0.240	0.193
3	3/2	0.110000	0.104	0.102
3	1/2	0.200000	0.000	0.084
4	13/2	0.090909	1	1
4	11/2	-0.086364	0.760	0.717
4	9/2	-0.107792	0.561	0.506
4	7/2	-0.037662	0.401	0.358
4	5/2	0.071429	0.275	0.265
4	3/2	0.178571	0.184	0.232
5	15/2	0.096154	1	1
5	13/2	-0.076923	0.808	0.776
5	11/2	-0.110256	0.643	0.601
5	9/2	-0.053846	0.506	0.471
5	7/2	0.050000	0.393	0.383
5	5/2	0.166667	0.306	0.340
6	17/2	0.100000	1	1
6	15/2	-0.070000	0.840	0.815
6	13/2	-0.110909	0.699	0.667
6	11/2	-0.063636	0.578	0.552
6	9/2	0.036364	0.477	0.469
6	7/2	0.159091	0.394	0.421

付録

$J$	$F$	$f(I, J, F)$	$J \leftarrow J-1, F \leftarrow F-1$	$J \leftarrow J, F \leftarrow F$
7	19/2	0.102941	1	1
7	17/2	-0.064706	0.862	0.843
7	15/2	-0.110860	0.740	0.714
7	13/2	-0.070136	0.632	0.612
7	11/2	0.026923	0.539	0.534
7	9/2	0.153846	0.462	0.483
8	21/2	0.105263	1	1
8	19/2	-0.060526	0.879	0.864
8	17/2	-0.110526	0.770	0.749
8	15/2	-0.074737	0.674	0.656
8	13/2	0.020000	0.588	0.584
8	11/2	0.150000	0.515	0.533
9	23/2	0.107143	1	1
9	21/2	-0.057143	0.892	0.880
9	19/2	-0.110084	0.795	0.777
9	17/2	-0.078151	0.706	0.692
9	15/2	0.014706	0.628	0.624
9	13/2	0.147059	0.559	0.574
10	25/2	0.108696	1	1
10	23/2	-0.054348	0.903	0.892
10	21/2	-0.109611	0.814	0.799
10	19/2	-0.080778	0.733	0.721
10	17/2	0.010526	0.660	0.657
10	15/2	0.144737	0.595	0.608
11	27/2	0.110000	1	1
11	25/2	-0.052000	0.912	0.903
11	23/2	-0.109143	0.830	0.818
11	21/2	-0.082857	0.755	0.745
11	19/2	0.007143	0.687	0.685
11	17/2	0.142857	0.626	0.637

付録

$J$	$F$	$f(I, J, F)$	$J \leftarrow J-1, F \leftarrow F-1$	$J \leftarrow J, F \leftarrow F$
12	29/2	0.111111	1	1
12	27/2	-0.050000	0.912	0.911
12	25/2	-0.108696	0.830	0.833
12	23/2	-0.084541	0.755	0.765
12	21/2	0.004348	0.687	0.708
12	19/2	0.141304	0.626	0.662
13	31/2	0.112069	1	1
13	29/2	-0.048276	0.925	0.918
13	27/2	-0.108276	0.855	0.846
13	25/2	-0.085931	0.790	0.783
13	23/2	0.002000	0.730	0.729
13	21/2	0.140000	0.675	0.684
14	33/2	0.112903	1	1
14	31/2	-0.046774	0.930	0.924
14	29/2	-0.107885	0.865	0.857
14	27/2	-0.087097	0.804	0.797
14	25/2	0.000000	0.747	0.746
14	23/2	0.138889	0.695	0.703
15	35/2	0.113636	1	1
15	33/2	-0.045455	0.935	0.930
15	31/2	-0.107524	0.874	0.879
15	29/2	-0.088088	0.816	0.810
15	27/2	-0.001724	0.762	0.761
15	25/2	0.137931	0.713	0.720

## 付録 4 遷移双極子モーメントの計算

第 6 章の 6.1.3 節では、周波数  $\omega = \omega_{12} + \delta = \omega_{34} - \delta$  の rf 電磁場による dressed state と、このとき ir 遷移で起こる量子干渉効果について述べた。6.1.3 節では、ir 遷移の遷移双極子モーメントを計算する際、 $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  および  $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  遷移の rf ラビ周波数が等しいと仮定した。しかし、実際には(6.47)式で表されるように、回転量子数  $J$  や全角運動量子数  $F$  などに依存するため、回転状態や超微細準位によって異なる。

$|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  および  $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  遷移の rf ラビ周波数をそれぞれ  $\Omega_{12}$ 、 $\Omega_{34}$  とすると、dressed state の波動関数は

$$|a, n\rangle = \sin \theta_{12} |1, n+1\rangle + \cos \theta_{12} |2, n\rangle \quad (\text{A.31.1})$$

$$|b, n\rangle = \cos \theta_{12} |1, n+1\rangle - \sin \theta_{12} |2, n\rangle \quad (\text{A.31.2})$$

$$|c, n\rangle = \sin \theta_{34} |3, n+1\rangle + \cos \theta_{34} |4, n\rangle \quad (\text{A.31.3})$$

$$|d, n\rangle = \cos \theta_{34} |3, n+1\rangle - \sin \theta_{34} |4, n\rangle \quad (\text{A.31.4})$$

と表される。ここで、 $\theta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$  or  $3, 4$ ) は

$$\tan(2\theta_{ij}) = -\frac{\Omega_{ij}}{\delta} \quad (\text{A.32})$$

であり、 $\Omega_{ij}$  は  $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$  遷移のラビ周波数である。このとき、ir 遷移双極子モーメントは

$$\mu_{ad} = \mu_{13} \sin \theta_{12} \cos \theta_{34} - \mu_{24} \sin \theta_{34} \cos \theta_{12} \quad (\text{A.33.1})$$

$$\mu_{ac} = \mu_{13} \sin \theta_{12} \sin \theta_{34} + \mu_{24} \cos \theta_{34} \cos \theta_{12} \quad (\text{A.33.2})$$

$$\mu_{bd} = \mu_{13} \cos \theta_{12} \cos \theta_{34} + \mu_{24} \sin \theta_{12} \sin \theta_{34} \quad (\text{A.33.3})$$

$$\mu_{bc} = \mu_{13} \cos \theta_{12} \sin \theta_{34} - \mu_{24} \sin \theta_{12} \cos \theta_{34} \quad (\text{A.33.4})$$

となり、ir 遷移周波数は

$$\omega_{ad} = \frac{\omega_{13} + \omega_{24} - \Omega'_{12} - \Omega'_{34}}{2} \quad (\text{A.34.1})$$

$$\omega_{bd} = \frac{\omega_{13} + \omega_{24} + \Omega'_{12} - \Omega'_{34}}{2} \quad (\text{A.34.2})$$

$$\omega_{bc} = \frac{\omega_{13} + \omega_{24} - \Omega'_{12} + \Omega'_{34}}{2} \quad (\text{A.34.3})$$

$$\omega_{ac} = \frac{\omega_{13} + \omega_{24} + \Omega'_{12} + \Omega'_{34}}{2} \quad (\text{A.34.4})$$

となる。ただし、

$$\Omega'_{ij} = \sqrt{\Omega_{ij}^2 + \delta^2} \quad (\text{A.35})$$

である。(A.33)式から分かるように、 $|b\rangle \rightarrow |d\rangle$  および  $|a\rangle \rightarrow |c\rangle$  遷移が constructive な干渉を示し、 $|a\rangle \rightarrow |d\rangle$  および  $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$  遷移が destructive な干渉を示すが、この場合は  $\Omega_{12}$ 、 $\Omega_{34}$  を大きくしても完全に打ち消すことはない。

付録の参考文献

- A.1. 犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝、「応用群論」、裳華房 (1976).
- A.2. J. Hougen; J. Chem. Phys. **39**, 359 (1963).
- A.3. C. H. Townes and A. L. Shcawlow, "Microwave Spectroscopy," Dover Publications, New York (1975).