

# 波長 3.4 $\mu\text{m}$ 帯高感度高分解能分光計の開発

2006 年度

安在 建治

# 目 次

<b>第 1 章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 赤外分子スペクトル .....	1
1.2 赤外分光の歴史 .....	3
1.3 高分解能分光用中赤外光源 .....	4
1.4 ファブリー・ペロー共振器を用いた飽和吸収分光 .....	7
1.5 本論文の目的と構成 .....	7
<b>第 2 章 飽和吸収分光</b> .....	<b>10</b>
2.1 飽和吸収分光の理論 .....	10
2.2 光共振器吸収セルの理論 .....	22
<b>第 3 章 差周波法による中赤外光発生</b> .....	<b>28</b>
3.1 差周波法 .....	28
3.2 PERIODICALLY POLED LITHIUM NIOBATE .....	32
3.3 中赤外光発生装置 .....	34
3.4 開発した光源の特長 .....	36
<b>第 4 章 メタンのサブドップラー分解能分光</b> .....	<b>39</b>
4.1 緒論 .....	39
4.2 実験 .....	40
4.3 実験結果 .....	42

---

4.4	考察 .....	44
4.5	結論 .....	48
<b>第 5 章</b>	<b>メタン同位体存在比の精密測定 .....</b>	<b>53</b>
5.1	緒論 .....	53
5.1.1	同位体存在比測定の意義 .....	53
5.1.2	同位体存在比の測定方法 .....	55
5.1.3	レーザー分光法によるメタン同位体存在比測定 .....	57
5.2	メタン同位体存在比測定に最適な遷移 .....	60
5.3	実験 .....	64
5.4	解析および結果 .....	66
5.5	結論 .....	68
<b>第 6 章</b>	<b>結論 .....</b>	<b>79</b>
	<b>謝辞 .....</b>	<b>82</b>
	<b>付録 .....</b>	<b>83</b>
付録A	対称こま分子のエネルギーと振動回転スペクトル .....	83
付録B	メタン分子の対称性とスピン重率 .....	87
付録C	$^{13}\text{CH}_4$ の回転準位分布数 .....	90
付録D	$\text{LiNbO}_3$ (LITHIUM NIOBATE) の光学特性 .....	92
付録E	PPLNの使用する分極反転周期と温度を求める方法 .....	93
	<b>参考文献 .....</b>	<b>96</b>

# 第1章 緒論

分光学は物質と光および電磁波の相互作用を使って物質の性質を明らかにする学問である。対象とする物質状態により、相互作用させる光の波長が異なる。原子や分子の電子遷移は紫外や可視領域に現れる。分子の振動遷移は一般に赤外領域に現れ、回転遷移は一般にマイクロ波領域に現れる。

光スペクトルの赤外領域、特に  $500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  ( $8065 \text{ cm}^{-1} \approx 1 \text{ eV}$ ) の中赤外から遠赤外に至る領域は長年にわたって研究者にとって興味深い波長帯であった。大多数の分子はこの領域に基本振動バンドに属する吸収強度の大きな遷移を持ち、これらの遷移による光吸収は分子検出に有効な手段を提供している。

この波長領域の高感度高分解能分光は早くからさまざまな分野に計り知れない恩恵を与えてきた。分子構造の精密測定、分子に働く相互作用の解明、重い分子の重なりあったスペクトルの分解など、分子物理学、化学物理学に貢献している。また、分析化学における分子の同定や定量には絶大な威力を発揮している。応用として大気微量成分の検出や同位体存在比の精密測定への分光的手法の提供、それらによる大気環境科学、地球惑星科学、天文学、天体物理学への貢献など、高感度高分解能分光は科学にこれまでも多大な貢献をしており、そしてこれからもますますその発展が期待される。

## 1.1 赤外分子スペクトル

スペクトルのどの領域が赤外領域にあたるかについてはあいまいなところがある。一般的には  $50 \sim 12000 \text{ cm}^{-1}$  の領域を赤外領域と呼ぶ。波長で言うと可

視光線の長波長端の  $0.76 \sim 0.8 \mu\text{m}$  を下限とし、上限は  $1 \text{ mm}$  くらいまでの電磁波である。赤外線もまちまちである。 $25 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$ 、または  $50 \mu\text{m}$  などを境界として、それ以上を遠赤外線と呼ぶが、それ以下の波長範囲は近赤外線と総称されることもあれば、 $2.5 \mu\text{m}$  以下の近赤外線とそれ以上の中(または普通)赤外線に分けたり、 $1.3 \mu\text{m}$  以下の写真赤外線、 $1.3 \sim 15 \mu\text{m}$  の近赤外線、 $15 \mu\text{m}$  以上の中赤外線に分けたりする。

分子の赤外吸収スペクトルは主に振動に起因するものであり、分子が異なればその赤外吸収スペクトルも必ず異なる。この事実を利用して物質の同定、定性分析などを行うことができる。また赤外吸収強度は試料が希薄な場合、Lambert-Beer の法則にしたがい、 $\log_{10}(I_0/I) = k_L c_s l_s$  ( $I_0$  は入射光強度、 $I$  は透過光強度、 $c_s$  は試料の濃度、 $l_s$  は試料層の厚さ、 $k_L$  は定数) を満足するので、定量分析にも利用できる。赤外分光分析法は第2次世界大戦中、装置の進歩に伴って開発されたが、とくに従来困難であった有機分析に威力を発揮し、迅速な点、試料が少量で足りる点、簡便な点など、数々の長所をもつので、戦後急速に普及し、いわゆる機器分析興隆の先駆けとなった。

赤外スペクトルのうち、 $2500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  領域は分子内のOH、NH、CH基の伸縮を主とする振動が現れる。 $650 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  領域にはOH、NH、CH基の変角振動(結合角を変化させる振動)、C、N、Oなどの原子の三重、二重および単結合の伸縮振動が現れる。波数  $50 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$  領域は遠赤外領域と呼ばれる。この領域にはC、N、Oなどの分子骨格の変角振動、重い原子の関与する伸縮、変角振動、あるいは配位結合、イオン結合、水素結合などが関係する振動および分子内回転振動が現れ、低波数領域ではさらに弱い分子間相互作用に起因する振動が現れる。

## 1.2 赤外分光の歴史

紫外から赤外にいたる波長領域では、長い間、回折格子分光計を用いた分光研究が行われ、原子、分子の分光学の基礎を築き、量子力学の成立に絶大な貢献をした。しかし、黒体放射源の低い輝度のために分解能は装置により制限されていた。

1960年代には気体レーザー、1970年代には半導体レーザー、差周波光源などスペクトル幅が狭く輝度の高いレーザー光源が分光学に応用されるようになり、この分野は大きく発展した。レーザーにより分解能が装置ではなく、分子固有のドップラー幅( $0.001 \sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$ )により制限される分光ができるようになった。また、高輝度のレーザー光源により、感度の高い分光が可能となり、試料量が少ない不安定分子の研究には決定的に重要だった。フリーラジカル、カーボンクラスター、イオン、反応性金属化合物や弱結合複合体などの反応性が高く短寿命で、高速測定が必要な反応中間体の分光や、狭い周波数領域で高いスペクトル強度が必要な光熱分光や光音響分光などが行われている。周波数変調分光、共振器内分光などの分光技術も開発された。このようにレーザーを用いた分光学は赤外分光学の発展に非常に重要な貢献をしており、その重要性は近年ますます増加している。

1980年代にはコンピューターの発達によりフーリエ変換赤外分光計(FTIR)も広く使われるようになった。大型のFTIR装置は簡便に広いスペクトル領域を $0.005 \text{ cm}^{-1}$ 程度の分解能で調べることが可能である。これはドップラー限界レーザー分光とほぼ同等で、光源の輝度が低いため感度は劣るものの、同調可能波長域では圧倒的に優れている。

### 1.3 高分解能分光用中赤外光源

高感度分光を行うためには得られる信号のS/Nが高いことが必要である。検出器で検出したフォトン数を $N$ とするとショットノイズの大きさは $\sqrt{N}$ に比例する。したがってS/Nは $\sqrt{N}$ に比例し、短時間で高感度分光を行うには出力の大きな光源が必要となる。

また、高分解能分光を行うためには光源のスペクトル幅が狭いことが必要である。ドップラー限界分解能では数 10 MHz 程度のスペクトル幅でよいが、サブドップラー分解能を行うためにはスペクトル幅は少なくとも 1 MHz 以下でなければならない。サブドップラー分解能を得る方法のひとつである飽和吸収分光法を行うには数 mW 程度の出力も必要である。

実際に分光用光源として用いるにはこのほかに広い同調範囲、高い周波数安定性、周波数掃引のしやすさ、扱いやすさなどを考慮しなければならない。特に振動回転バンドは広い周波数領域 (数  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) にわたり多数のスペクトル線を含む\*ので、連続周波数可変なことが本質的に重要である。

高分解能分光用の中赤外光源としては気体レーザー、半導体レーザー、非線形光周波数変換装置などが用いられてきた。

気体レーザーは出力が 10 ~ 1000 mW と高く、スペクトル幅が数 kHz と狭いが、周波数掃引が難しい ( $0.1 \text{ cm}^{-1}$  程度)。このため、レーザーの発振波長と分子の吸収線が偶然一致した場合にのみ非常に高い分解能で分光測定ができる。波長 10  $\mu\text{m}$  帯に多数の発振線をもつ  $\text{CO}_2$  レーザーでは EO 位相変調器を用いてサイドバンドを発生させ、その変調周波数を掃引することで狭いスペクトル幅のまま連続周波数掃引を実現し、 $\text{NH}_3$  のサブドップラー分解能分光が行われて

---

\* 付録A参照。

いる [1]。これはCO<sub>2</sub>レーザーの出力が大きく、たとえサイドバンドであっても飽和吸収分光を行うには十分な数mWの出力が得られるためである。

鉛塩系半導体レーザーは中赤外で発振する同調可能半導体レーザーとして長く用いられてきた。同調可能波長範囲は粗調で 100 cm<sup>-1</sup>であるが、連続掃引可能な範囲は 1 ~ 2 cm<sup>-1</sup>である。その出力は 100 μW程度で、多モード発振し、1つのモードのスペクトル幅は数 10 MHzある。しかも液体窒素冷却が必要であり、安定な発振を得るためには温度を精密に制御しなければならない。

近年開発された量子カスケードレーザーは進歩が著しく、100 mW程度の出力が得られている。しかし、現在のところ、一般的にはスペクトル線幅が広く (10 MHz)、常温ではパルス発振しかしない。最近になってようやく 312 KのCW発振が報告された [2]。また、ファブリー・ペロー共振器に周波数安定化した 2 台のレーザー間でスペクトル幅 5.6 ± 0.6 Hzのビートが観測されている [3]。

非線形光周波数変換装置として差周波発生 (difference frequency generation, DFG) と光パラメトリック発振器 (optical parametric oscillator, OPO) がある。これらは、入手が容易な近赤外や可視のレーザー光源から、非線形光学結晶を用いて中赤外光を発生する便利な手段を提供している。このうちOPOは高出力 (10 ~ 100 mW) で線幅が狭く (0.15 MHz)、周波数可変領域が広く (1900 cm<sup>-1</sup>) 分光用光源として有望であるが、連続周波数同調をするのが技術的に難しい (0.05 cm<sup>-1</sup>)。

一方、現在までに数多くの赤外差周波光源が製作されて分子分光学に利用されている。差周波法では扱いやすい近赤外光源から中赤外光を発生できる。1974年、Pineは非線形結晶としてバルクのLiNbO<sub>3</sub> (lithium niobate)、励起光として単一モードアルゴンイオンレーザーと色素レーザーを用いて 2.2 ~ 4.2 μmの中赤外光を差周波発生し、メタン分子の分光を行った [4]。差周波光のスペク



トル幅は 15 MHz で、スペクトル分解能はドップラー幅で制限されていた。1980 年には岡が同じ方法で赤外光を発生させ、 $\text{H}_3^+$ をはじめ多くの protonated ion の分光を行った [5]。 $\text{H}_3^+$  のスペクトルは波数  $500 \text{ cm}^{-1}$  にわたり広がって分布しており、その同定には同調波長域が広い差周波法が必須であった。同じ方法で  $\text{D}_3^+$ 、 $\text{N}_2\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2$  の分光が行われている [6、7、8]。1998 年には Seiter らがバルクの  $\text{LiNbO}_3$  を用いて YAG レーザーと  $0.8 \mu\text{m}$  の外部共振器型半導体レーザーで  $3.4 \mu\text{m}$  の中赤外光を発生させ、メタン、ホルムアルデヒドの測定をしている [9、10]。Tittel らは  $\text{AgGaS}_2$  でシグナルとアイドラーの両方を同時に波長掃引して  $3.5 \sim 9 \mu\text{m}$  までの波長可変単一周波数光を発生した [11、12]。 $5 \mu\text{m}$  よりも長波長の DFG には  $\text{AgGaS}_2$  [13、14]、 $\text{AgGaSe}_2$  [15]、 $\text{GaSe}$  [16、17、18] などの複屈折非線形光学結晶を用いることができる。Chen らはバルクの  $\text{GaSe}$  と 2 本のチタンサファイアレーザーを用いて  $14.8 \mu\text{m}$  の中赤外光を差周波発生し、ベンゼンの分光を行った [19]。

1980 年代後半には誘電分極方向が周期的に反転した  $\text{LiNbO}_3$  (PPLN, periodically poled lithium niobate) を作成することが技術的に可能になってきた。この擬似位相整合により非線形光学効果における位相整合が容易になった。1997 年に Hollberg、Tittel らは PPLN を用いて YAG レーザーと  $0.8 \mu\text{m}$  の半導体レーザーで  $3.4 \mu\text{m}$  の中赤外光を発生させ、大気中のメタン分子濃度の測定をしている [20]。1999 年には PPLN と半導体レーザーで  $3.25 \sim 4.4 \mu\text{m}$  の中赤外光を発生させ、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  の測定が行われている [21、22]。PPLN と YAG レーザー、チタンサファイアレーザーの組合せで発生させた中赤外光で HCCN、DCCN の分光が行われている [23、24]。2000 年には Hollberg らが差周波法による中赤外光を使って飽和吸収分光を行っている [25]。

## 1.4 ファブリー・ペロー共振器を用いた飽和吸収分光

近赤外領域には分子の倍音振動遷移や結合音振動遷移のスペクトルが現れる。これらの遷移双極子モーメントは基本振動遷移に比べ1桁以上小さい。このため、近赤外レーザーは出力が数mWと中赤外レーザーに比べて強いにもかかわらず、飽和吸収分光を行うのは困難であった。1994年になってファブリー・ペロー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が観測された [26]。ファブリー・ペロー共振器内には光の定在波が生じ、定在波の腹の位置では、共振器内で繰り返し反射しながら往復している光の電場が足し合わされ、光電場が増大している。これにより、出力パワーの小さいレーザー光源でも遷移モーメントの小さい結合音の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た [27]。また、0.78  $\mu\text{m}$ 帯と1.064  $\mu\text{m}$ 帯で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も観測された [28、29]。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。1.66  $\mu\text{m}$ 帯メタン分子  $2\nu_3$ 振動バンド、ヨウ化メチル分子  $2\nu_4$ 振動バンドでも飽和吸収スペクトルが得られている [30、31、32]。

## 1.5 本論文の目的と構成

線形吸収による気相分子の赤外スペクトルは分子の熱運動によるドップラー効果のため、分解能が約  $10^{-6}$ に制限されてきた。これを上回るサブドップラー分解能で分光を行うには非線形効果を利用する。このためにスペクトル幅が狭く光出力の大きな光源が必要となる。波長10  $\mu\text{m}$ 帯には $\text{CO}_2$ レーザー、 $\text{N}_2\text{O}$ レ

レーザー、5  $\mu\text{m}$ 帯にはCOレーザーと、気体分子レーザーの発振線が多数あり、1970年代からサブドップラー分解能高感度分光が行われてきた。しかし、3  $\mu\text{m}$ 帯では気体原子レーザーの発振線がわずかにあるだけで、その気体原子レーザーの発振線を利用できない波長域のスペクトル分解能はドップラー幅により制限されていた。この波長域で連続同調可能な半導体レーザーや差周波発生光源も高感度分光には有効ではあったが、光出力が小さくスペクトル幅も広いためサブドップラー分解能は得られなかった。

本研究では、差周波発生法を用いて波長 3.4  $\mu\text{m}$ 帯で連続同調波数範囲が 91  $\text{cm}^{-1}$ と広く、スペクトル線幅が 0.06 MHz (HWHM) と狭い中赤外コヒーレント光源を製作し、これを用いて高感度高分解能分光計を開発した。本研究で製作した差周波光源は他のグループが製作したものよりスペクトル線幅が 1 桁以上狭く、連続同調範囲が気体レーザーやOPOより広い。これは高分解能で分子分光を行うためには非常に有用である。

この分光計を用いてメタン分子のサブドップラー分解能スペクトルを観測した。サブドップラー分解能を実現するには非線形吸収分光を用いるのが一般的であるが、製作した光源からの出力は非線形効果を誘起するには十分ではない。光共振器を吸収セルとして用いてセル内の光電場を増強することで、非線形吸収分光が可能となった。わずか数  $\mu\text{W}$ の赤外光により $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ 基本音バンドで非線形吸収スペクトルを観測した。その線幅は 0.33 MHz (HWHM) でこれまでの同様な分光計に比べ狭い。また、開発した分光計は感度が高く、自然存在比が 1.1 %の $^{13}\text{CH}_4$ でも非線形吸収スペクトルを観測することに成功した。この遷移は波長 3.39  $\mu\text{m}$ のHe-Neレーザーを光源とする分光計では同調できない。したがって、この遷移の非線形吸収スペクトルは本研究で開発した同調範囲が広い分光計によって初めて観測された。また、He-Neレーザーを用いていない

分光計では、世界で初めて $^{13}\text{CH}_4$ のラムディップの観測に成功した。

また、メタン分子のドップラー分解能スペクトルを記録して、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の存在比を与える吸収係数の比を精密測定した。同位体存在比は試料物質の生成過程に依存し、物質循環を解明する手がかりを与える。試料気体の吸収スペクトルを記録し、各同位体に由来する吸収線の強度比を測定することで試料中の同位体存在比を決定できる。このために多くの条件を同時に満足する最適な $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の遷移を選び出した。この遷移の組合せに代わる組合せを選び出すことは、まず、不可能である。開発した分光計の同調波長範囲が広いため、実際にこれらの遷移スペクトルを記録することができた。吸収線の強度を繰り返し測定した結果、吸収係数の比を 3 % の精度で決定できることがわかった。これは光源を 1 つだけ用いた吸収分光法による吸収係数比決定精度としては最高である。

本論文は以下のような構成になっている。

第 2 章では非線形吸収分光法のうち、サブドップラー分解能を得るためによく用いられる飽和吸収分光法の理論について記述した。

第 3 章では差周波法による中赤外光発生と実際に製作した光源について述べた。

第 4 章では製作した光源のサブドップラー分解能分光への応用について述べた。

第 5 章ではメタンの同位体存在比の精密測定について述べた。

第 6 章では結論として、本研究で得られた結果をまとめ、将来の展望を述べた。

## 第2章 飽和吸収分光

気相の原子や分子は Maxwell-Boltzmann 分布に従う速度分布を持つ。そのため、スペクトル幅の狭い光を照射すると、個々の分子はその速度に応じてドップラーシフトした周波数を感じる。これにより吸収スペクトルはガウス型の広がりを持つ。この吸収スペクトルの幅をドップラー幅と呼ぶ。

飽和吸収分光法ではスペクトル幅が狭く強度が大きい光ビームを対向して試料に照射する。この時、ドップラー幅で広がった吸収線の中心にラムディップと呼ばれるスペクトル幅の狭いくぼみが見れ、これを測定することでスペクトル分解能の高い分光ができる。

光吸収のような電磁波と 2 準位系との共鳴的な相互作用は、現象論的に緩和項をつけ加えたシュレーディンガー方程式を使うか、密度行列の運動方程式を使って調べることができる。ここでは、後者の方法で考える。

### 2.1 飽和吸収分光の理論

密度行列  $\rho$  の運動方程式は

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

となる。ここで、 $\hat{H}$  は系の全ハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hbar \hat{V} \quad (2.2)$$

である。ここで、 $\hat{H}_0$  は無摂動ハミルトニアン、 $\hbar \hat{V}$  は電磁波と系との間の相互作用エネルギーである。後者が電気双極子遷移の場合、ハミルトニアンは

$$\hbar\hat{V} = -\mu E \quad (2.3)$$

となる。ここで、 $\mu$ は系の遷移双極子モーメントであり、 $E$ は電場の強さである。

次に、電磁波と相互作用している2準位系の密度行列の運動方程式について考える。ここで、緩和の効果を現象論的に導入する。2準位系の対角要素 $\rho_{KK}$ は準位の分布数を表し、平衡分布 $\rho_{KK}^0$ に $\gamma_K$  ( $K = 1, 2$ )のレートで緩和する。準位の分布の緩和は縦緩和と呼ばれる。この用語は核磁気共鳴において導入された。核磁気共鳴では $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ であり、 $\gamma = 1/T_1$ で表されている。ここで、 $T_1$ は縦緩和時間である。系の複素双極子モーメントは非対角要素 $\rho_{K'K}$  ( $K' \neq K$ )に比例し、 $\Gamma$ のレートで緩和する。準位の分布数の緩和が唯一の緩和機構である場合、 $2\Gamma = \gamma_{\text{rad}} = \gamma_1 + \gamma_2$ となる。一般的には、位相緩和が存在するため、非対角要素の緩和レートは分布数の緩和レートよりも大きい。したがって、 $2\Gamma > \gamma_1 + \gamma_2$ となる。密度行列の非対角要素の緩和、すなわち、複素双極子モーメントの緩和は横緩和と呼ばれ、そのレートは $T_2^{-1} = \Gamma$ で表される。ここで、 $T_2$ は横緩和時間である。現象論的に導入した縦緩和と横緩和を加えた密度行列 $\rho$ に対する運動方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hbar\hat{V}, \rho] - i\hbar(\Gamma\rho) \quad (2.4)$$

となる。ここで、行列

$$(\Gamma\rho) = \begin{pmatrix} \gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^0) & \Gamma\rho_{12} \\ \Gamma\rho_{21} & \gamma_2(\rho_{22} - \rho_{22}^0) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

が緩和を表す。密度行列の非対角成分および対角成分は

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = (i\omega_0 - \Gamma)\rho_{12} - i\frac{\mu E}{\hbar}(\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial(\rho_{11}-\rho_{22})}{\partial t} = -\gamma(\rho_{11}-\rho_{22}) + \gamma(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) - i\frac{2\mu E}{\hbar}(\rho_{12}-\rho_{21}) \quad (2.7)$$

である。ここでは $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ とした。 $\omega + \omega_0$ で振動する項を無視する近似（回転波近似）のもとで(2.6)、(2.7)式の定常解を求めると、

$$\rho_{12} = -\frac{ixe^{i\omega t}}{i(\omega - \omega_0) + \Gamma} \frac{(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0)}{2} \left[ 1 - \frac{\frac{\Gamma}{\gamma}|x|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 + \frac{\Gamma}{\gamma}|x|^2} \right] \quad (2.8)$$

$$\rho_{11} - \rho_{22} = (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \left[ 1 - \frac{\frac{\Gamma}{\gamma}|x|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 + \frac{\Gamma}{\gamma}|x|^2} \right] \quad (2.9)$$

となる。ここで、 $x = \mu E / \hbar$ はラビ角周波数である。

光電場によって誘起される系の双極子モーメント $P$ は

$$p = \text{tr}(\rho\mu) = \rho_{12}\mu + c.c. \quad (2.10)$$

によって求められる。ここで $\text{tr}$ は行列要素の対角和（trace）を表し、 $c.c.$ は複素共役である。(2.8)式を(2.10)式に代入すると

$$p = -\frac{|\mu|^2}{2\hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\omega - \omega_0 + i\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 + \frac{\Gamma}{\gamma}|x|^2} E_0 e^{i\omega t} + c.c. \quad (2.11)$$

と求められる。系の数密度を $N$ とすると、 $P = Np$ の巨視的分極が生じ、このときの複素感受率 $\chi = \chi' - i\chi'' = P/\varepsilon_0 E$ は

$$\chi(\omega) = -\frac{N\mu^2}{\varepsilon_0\hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\omega - \omega_0 + i\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 + \frac{\Gamma}{\gamma}|x|^2} \quad (2.12)$$

となる。ここで、 $\varepsilon_0$ 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 $\chi''$

を使って

$$\alpha(\omega) = k\chi''(\omega) = -\frac{N\mu^2 k}{\varepsilon_0 \hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 + \frac{\Gamma}{\gamma} |x|^2} \quad (2.13)$$

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

光の進行方向に速度  $v$  を持ち、位置  $z$  にいる系の密度行列  $\rho_{KK}(z, v, t)$  に対する運動方程式は

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z} + i\omega_0 \right) \rho_{21} + \Gamma \rho_{21} = -i2V(z, t)(\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (2.14)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z} \right) \rho_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = -i2V(z, t)(\rho_{21} - \rho_{12}) + \gamma_2 \rho_{22}^0 \quad (2.15)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z} \right) \rho_{11} + \gamma_1 \rho_{11} = i2V(z, t)(\rho_{21} - \rho_{12}) + \gamma_1 \rho_{11}^0 \quad (2.16)$$

となる [33]。ここで、 $\rho_{21} = \rho_{12}^*$  であり、 $\rho_{11}^0(v)$  と  $\rho_{22}^0(v)$  は電磁波がかかっていないときの準位 1、2 の分布である。

密度行列の対角要素は準位の分布数差を決める。すなわち、

$$n(z, v, t) = N_0 [\rho_{11}(z, v, t) - \rho_{22}(z, v, t)] \quad (2.17)$$

である。ここで、 $N_0$  は単位体積あたりの系の数である。非対角要素は電磁波により誘起された媒質単位体積あたりの分極を決める。すなわち、

$$P(z, v, t) = P_{21} \rho_{12}(z, v, t) + P_{12} \rho_{21}(z, v, t) \quad (2.18)$$

である。非対角要素の緩和定数は均一幅  $\Gamma$  で決まる。



系の速度で平均した準位の分布数差と媒質の分極は

$$N(z,t) = \int n(z,v,t)W(v)dv \quad (2.19)$$

$$P(z,t) = \int P(z,v,t)W(v)dv \quad (2.20)$$

である。ここで、 $W(v)$ は光の進行方向に速度 $v$ を持つ系の分布を表す。 $N(z,t)$ 、 $P(z,t)$ の $z$ 座標依存性は電磁波の空間的な分布で決まる。電磁波が定在波のように空間的に不均一であれば、 $N$ 、 $P$ は $z$ に依存する。進行波の場合には、空間的な依存性はないが、分極は高周波の時間依存性を持つ。媒質の分極はしばしば、

$$P(z,t) = \varepsilon_0 \chi E(z,t) = \varepsilon_0 (\chi' - i\chi'') E(z,t) \quad (2.21)$$

と書かれる。ここで、 $\chi$ は媒質の複素感受率であり、電場は $E(z,t) = E \exp[i(\omega t - kz)]$ で表されているとする。

媒質のパラメーターが、電磁波があるときに横緩和レート $\Gamma$ に比べてゆっくりと変化する、すなわち、

$$2\nu = \frac{P_{12}E}{\hbar} \ll \Gamma \quad (2.22)$$

とし、準位分布の緩和レートが分極の緩和レートよりはるかに小さい、すなわち、

$$\gamma_1, \gamma_2 \ll \Gamma \quad (2.23)$$

と仮定する。この場合、密度行列の非対角要素、すなわち、媒質の分極は準静的に電場の振幅に追従する。

進行波の場合、

$$\rho_{21}(z, \nu, t) = \tilde{\rho}_{21}(\nu) e^{-i(\omega t - kz)} \quad (2.24)$$

となる。(2.24)式を(2.14)式に代入すると

$$\tilde{\rho}_{21}(\nu) = -\frac{\nu}{(k\nu - \Omega) - i\Gamma} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (2.25)$$

を導くことができる。ここで、 $\nu = P_{12}E/2\hbar$ であり、 $\Omega = \omega - \omega_0$ である。(2.15)、(2.16)式で座標微分を無視すると、準位の分布密度の方程式

$$\frac{\partial n_1(\nu)}{\partial t} + \gamma_1 [n_1(\nu) - n_1^0(\nu)] = \frac{2\nu^2}{\Gamma} L(k\nu - \Omega) [n_2(\nu) - n_1(\nu)] \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial n_2(\nu)}{\partial t} + \gamma_2 [n_2(\nu) - n_2^0(\nu)] = \frac{2\nu^2}{\Gamma} L(k\nu - \Omega) [n_2(\nu) - n_1(\nu)] \quad (2.27)$$

を導くことができる。ここで、 $n_i(\nu) = N_0 \rho_{ii}(\nu)$ 、 $n_i^0(\nu) = N_0 \rho_{ii}^0(\nu)$ であり、ローレンツ型の因子  $L(x)$  は

$$L(x) = \Gamma^2 / (\Gamma^2 + x^2) \quad (2.28)$$

である。

準位の緩和レートが等しい場合 ( $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ )、(2.26)、(2.27)式より準位の分布密度の差  $n(\nu) = n_2(\nu) - n_1(\nu)$  の方程式

$$\frac{\partial n(\nu)}{\partial t} + \gamma [n(\nu) - n_0(\nu)] = \gamma GL(k\nu - \Omega) n(\nu) \quad (2.29)$$

を導くことができる。ここで、準位分布の差の飽和パラメーター  $G$  は

$$G = \frac{4\nu^2}{\gamma\Gamma} = \left( \frac{P_{12}E}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\gamma\Gamma} \quad (2.30)$$

で表される。

単位長さあたりの吸収係数  $\kappa(\omega)$  と共鳴媒質の屈折率  $n(\omega)$  は

$$\kappa(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c} \chi''(\omega) \quad (2.31)$$

$$n(\omega) - 1 = 2\pi \chi'(\omega) \quad (2.32)$$

で表される。  $\chi'(\omega)$  と  $\chi''(\omega)$  は  $\chi'(\omega, v)$  と  $\chi''(\omega, v)$  の速度平均を計算して(2.19)、(2.20)式から

$$\chi'(\omega, v) - i\chi''(\omega, v) = \frac{P_{21}}{E(z, t)} [\rho_{12}(z, v, t) + \rho_{21}(z, v, t)] \quad (2.33)$$

と求められる。

飽和が起こるとドップラー幅で広がった吸収線の形が変わる。共鳴条件

$$kv - \omega + \omega_0 = 0 \quad (2.34)$$

を満たす速度を持つ系が電磁波と最も強く相互作用する。ローレンツ型の共鳴スペクトルの半値半幅は

$$\Gamma_B = \Gamma(1+G)^{1/2} \quad (2.35)$$

であり、飽和パラメーター  $G$  が増えるとスペクトル幅も増加する。また、電磁波と共鳴的に相互作用する系は下準位の分布数が減り、上準位の分布数が増える。このため、遷移の上下準位間の分布数差が減少して吸収強度が減る。これを吸収の飽和という。この結果、吸収線の形を示す準位の分布差の速度分布は

$$n(v) = n_0(v) \left( 1 - \frac{G\Gamma^2}{(\Omega - kv)^2 + \Gamma^2} \right)^{-1} \quad (2.36)$$

となる。これは(2.29)式の定常状態の解である。準位の分布差の速度分布(2.36)式

には共鳴条件を満たす系に対応するくぼみが現れる。これが、別のプローブ光で測定したときにドップラー幅で広がった吸収線に現れる、ベネットのホールバーニングと呼ばれるくぼみである。

次に平面波の光の定在波の場合を考える。定在波は、同じ周波数を持つ 2 つの向かい合った方向に進む波の重ね合わせで表すことができる。すなわち、

$$E = E_{st} \cos \omega t \cos kr = E \cos(\omega t - kr) + E \cos(\omega t + kr) \quad (2.37)$$

である。ここで、 $E_{st} = 2E$  は定在波の振幅であり、 $E$  は各進行波の振幅である。この場合、共鳴条件

$$\omega - \omega_0 \pm kv = 0 \quad (2.38)$$

を満たす速度を持つ 2 つの系が電磁波と相互作用する。これら 2 つの系の速度分布と 2 つの系のドップラー幅で広がった吸収線の形は、静止系の遷移周波数に対して対称である。静止系の遷移周波数に対する離調  $\Omega = \omega - \omega_0$  がくぼみの半幅  $\Gamma_B = \Gamma(1+G)^{1/2}$  よりもはるかに大きい場合、各々の進行波が独立に吸収線にくぼみを作る。

電磁波の周波数がドップラー幅で広がった吸収線の中心周波数に近づく ( $|\omega - \omega_0| \leq \Gamma_B$ ) と、くぼみが重なり始め、同じ系が両方の電磁波と相互作用する。一方の進行波による吸収の飽和が他方の進行波による吸収の飽和に重なる。 $kv = 0$  の系では相互作用する実効的な場は 2 倍になる。したがって、飽和パラメーターは 2 倍になり、吸収係数は減少する。これは、 $\Omega = 0$  で 2 つのくぼみが重なり、ドップラー幅で広がった吸収線の中心により深いくぼみ (ラムディップ) を作るということに対応する。この効果はラムによって最初に記述された [34]。

定在波の場合の密度行列の運動方程式を考える。準位の分布差の空間的な分

布の不均一性は無視する。すなわち、(2.15)、(2.16)式の $z$ 微分は0とする。これはGreenstein [35]、Baklanov and Chebotayev [36]、Uehara and Shimoda [37]らによって、調べられた。この近似で(2.14)式は

$$\rho_{21} = iV(r_{(+)} e^{ikz} + r_{(-)} e^{-ikz}) \quad (2.39)$$

と解くことができる。これにより、(2.14)、(2.15)、(2.16)式の微分方程式を解く代わりに代数方程式

$$\rho_{11} - \rho_{22} = r_{(\pm)}(\Gamma \pm ikv - i\Omega) \quad (2.40)$$

$$\rho_{22} = -\frac{1}{\gamma_2} |V|^2 (r_{(+)}^* + r_{(-)}^* + r_{(+)} + r_{(-)}) + \rho_{22}^0 \quad (2.41)$$

$$\rho_{11} = -\frac{1}{\gamma_1} |V|^2 (r_{(+)}^* + r_{(-)}^* + r_{(+)} + r_{(-)}) + \rho_{11}^0 \quad (2.42)$$

を解けばよい。これらの方程式から $r_{(+)}$ 、 $r_{(-)}$ を消去し、(2.42)式から(2.41)式を引くと

$$\frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0} = \left\{ 1 + G \left[ \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (kv - \Omega)^2} + \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (kv + \Omega)^2} \right] \right\}^{-1} \quad (2.43)$$

となる。これは

$$\frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0} = \frac{1}{D} \left[ \Gamma^2 + (kv - \Omega)^2 \right] \left[ \Gamma^2 + (kv + \Omega)^2 \right] \quad (2.44)$$

と書き換えることができる。ここで、

$$D = [(kv)^2 + a^2] [(kv)^2 + b^2] \quad (2.45)$$

$$a^2 = \Gamma^2(1+G) - \Omega^2 + \Gamma[(\Gamma G)^2 - 4\Omega^2(1+G)]^{1/2} \quad (2.46)$$

$$b^2 = \Gamma^2(1+G) - \Omega^2 - \Gamma[(\Gamma G)^2 - 4\Omega^2(1+G)]^{1/2} \quad (2.47)$$

である。(2.39)、(2.40)、(2.44)式を使うと非対角密度行列要素は

$$\begin{aligned} \rho_{21} = & i(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{V}{D} \left\{ [\Gamma - i(kv - \Omega)] [\Gamma^2 + (kv + \Omega)^2] e^{ikz} \right. \\ & \left. + [\Gamma - i(kv + \Omega)] [\Gamma^2 + (kv - \Omega)^2] e^{-ikz} \right\} \end{aligned} \quad (2.48)$$

となる。同じ振幅、周波数を持つ対向進行波の場合、進行波  $\exp[i(\omega t \pm kz)]$  それぞれに対する媒質の複素感受率  $\chi(\omega)$  は(2.48)、(2.33)式を使うと

$$\chi(\omega) = i \frac{|P_{21}|^2}{\hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) N_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{D} [\Gamma - i(kv - \Omega)] [\Gamma^2 + (kv + \Omega)^2] dv \quad (2.49)$$

となる。光強度が大きい場合、一方の進行波による吸収係数は(2.31)式を使って、

$$\kappa(\omega) = \kappa_0(\omega) \frac{\Gamma}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y^2 + \Gamma^2 + \Omega^2}{(y^2 + a^2)(y^2 + b^2)} dy \quad (2.50)$$

となる。ここで、 $\kappa_0(\omega)$  は吸収が飽和していないときの単位長さあたりの吸収係数であり、 $kv = y$  とおいた。これから

$$\frac{\kappa(\omega)}{\kappa_0(\omega)} = \frac{\Gamma}{\pi} 2\pi i \left[ \frac{(ia)^2 + \Gamma^2 + \Omega^2}{2ia(ia+ib)(ia-ib)} + \frac{(ib)^2 + \Gamma^2 + \Omega^2}{(ib+ia)(ib-ia)2ib} \right] \quad (2.51)$$

となる。これから、

$$\frac{\kappa(\omega)}{\kappa_0(\omega)} = \frac{\Gamma}{(a+b)} \left( 1 + \frac{A}{B} \right) \quad (2.52)$$

を導くことができる [36]。

ここで、

$$A = (\Omega^2 + \Gamma^2)^{1/2}, \quad B = [\Omega^2 + \Gamma^2(1 + 2G)]^{1/2} \quad (2.53)$$

である。(2.52)式は

$$\frac{\kappa(\omega)}{\kappa_0(\omega)} = \Gamma [(A + B)^2 - 4\Omega^2]^{-1/2} \left(1 + \frac{A}{B}\right) \quad (2.54)$$

と変形できる [37]。

非共鳴のとき吸収係数は

$$\kappa(\omega) = \kappa_0(\omega)(1 + G)^{-1/2}, \quad |\Omega| \gg \Gamma_B \quad (2.55)$$

となる。共鳴しているときには

$$\kappa(\omega) = \kappa_0(\omega)(1 + 2G)^{-1/2}, \quad |\Omega| \ll \Gamma_B \quad (2.56)$$

となる。ドップラー幅で広がった吸収線の中心では、飽和パラメーターが増えると吸収係数が減る。くぼみの相対深さ $h$ はドップラー幅で広がった線形吸収の強度に対するラムディップの強度の比で表される。これは $G$ にのみ依存していて、

$$h = \frac{\Delta\kappa}{\kappa_0} = (1 + G)^{-1/2} - (1 + 2G)^{-1/2} \quad (2.57)$$

となる。 $G \approx 1.42$ のときに $h$ は最大値 0.133 をとる。

ラムディップのスペクトル特性はレーザー分光学の初期から研究されてきた。

ラムディップの線幅は主に圧力幅

$$\Delta\nu_{\text{prs}} = \frac{\partial\Delta\nu_{\text{prs}}}{\partial p} p, \quad (2.58)$$

transit time による幅

$$\Delta\nu_{\text{tm}} = \frac{1}{4w_0} \sqrt{\frac{2k_{\text{B}}T}{m}}, \quad (2.59)$$

そして中赤外光強度が増すと広がる、飽和による幅

$$\Delta\nu_{\text{pow}} = \frac{x}{2\pi} \quad (2.60)$$

で決まる。ここで、 $p$ は気体圧力、 $w_0$ はビームウエストにおける最小ビーム半径、 $k_{\text{B}}$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $m$ は一分子の質量、 $x$ はラビ角周波数である。ラビ角周波数は遷移の磁気量子数 $M$ に依存する。

$\Delta\nu_{\text{prs}} \gg \Delta\nu_{\text{tm}}$  の場合には線幅は  $\Delta\nu_{\text{prs}}$  と  $\Delta\nu_{\text{pow}}$  のうち大きい方の影響が大きい。

逆に  $\Delta\nu_{\text{prs}} \ll \Delta\nu_{\text{tm}}$  の場合には線幅は  $\Delta\nu_{\text{pow}}$  によって決まる。飽和パラメーター $G$

は、 $\Delta\nu_{\text{prs}} \gg \Delta\nu_{\text{tm}}$  の場合には

$$G = \frac{|x|^2}{(2\pi\Delta\nu_{\text{prs}})^2} \quad (2.61)$$

となり、

$\Delta\nu_{\text{prs}} \ll \Delta\nu_{\text{tm}}$  の場合には

$$G = \frac{|x|^2}{(2\pi\Delta\nu_{\text{tm}})^2} \quad (2.62)$$

となる [38]。



## 2.2 光共振器吸収セルの理論

本研究では飽和吸収分光を行うために光共振器を用いている。2枚の反射鏡を平行に向かい合わせた構造の光共振器はファブリー・ペロー共振器と呼ばれている。光共振器を吸収セルとして用いる利点は2つある。ひとつはセル中の光強度が強められることであり、もうひとつは実効吸収長が伸びることである。

2つの反射平面の振幅反射率 $r$ 、および振幅透過率 $d$ が等しく、反射面は $z = 0$ と $z = L$ にあつて互いに向き合っているとす。一般に $r$ も $d$ も入射角と偏光方向の関数であるが、入射角が小さいときは事実上一定の実数とみなしてよい\*。いま角周波数 $\omega$ の入射光の波動ベクトル $\mathbf{k}$ が $xz$ 面内にあるとすれば、 $z = 0$ の面を透過して $z = L$ の面に入射する光の電場は $e^{i\omega t}$ の項を略して書くと、

$$E_i(x, y, z) = E_0 d \exp[-ik(x \sin \theta + z \cos \theta)] \quad (2.63)$$

と表される。ただし、 $E_0$ は光共振器の外から入射する光電場の振幅である。

光は $z = 0$ と $z = L$ の両反射面で繰り返し反射されながら図 2-1のように進む。ただし、共振器の前後 $z < 0$ と $z > L$ にある媒質の屈折率は等しいとする。繰り返し反射によって内部に生じる光電場は

$$E(x, y, z) = E_0 d e^{-ikx \sin \theta} \left[ e^{-ikz \cos \theta} + r e^{-ik(2L-z) \cos \theta} \right] (1 + a + a^2 + \dots) \quad (2.64)$$

$$a = r^2 e^{-2ikL \cos \theta}$$

で表される。大括弧の中の第1項は(2.63)の波、第2項は $z = L$ で反射されて $-z$ 方向に進む波を表し、 $a$ は $z = L$ と0とで2回反射された波の相対的振幅を表している

---

\* 位相のずれがあるときは幾何学的表面から少し離れた等価的反射面を考えて $r$ が正の実数になるようにすることができる。

る。  $b = re^{-2ikL \cos \theta}$  とおくと、

$$E(x, y, z) = E_0 d e^{-ikx \sin \theta} \frac{(1-b)e^{-ikz \cos \theta} + 2b \cos(kz \cos \theta)}{1-r^2 e^{-2ikL \cos \theta}} \quad (2.65)$$

となる。  $n$  を整数とすると、分母は

$$kL \cos \theta = n\pi \quad (2.66)$$

のとき最小になるので、光電場の大きさが最大になる。これは共振器の透過光が最大になるときである。分子の第1項は  $z$  方向に進む波、第2項は定在波を表し、  $n$  は  $z = 0$  と  $L$  の間に生じる定在波の節の数になる。  $\theta \approx 0$  のとき  $\cos \theta \approx 1$ 、  $\sin \theta \approx \theta \approx 0$ 、  $b \approx re^{-2ikL}$  であるので、

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= E_0 d \frac{(1-b)e^{-ikz} + 2b \cos(kz)}{1-r^2 e^{-2ikL}} \\ &= \frac{e^{-ikz} + re^{-2ikL} e^{ikz}}{1-r^2 e^{-2ikL}} \end{aligned} \quad (2.67)$$

となる。共振条件  $kL = n\pi$  が満たされていると

$$E(x, y, z) = E_0 d \frac{e^{-ikz} + re^{ikz}}{1-r^2} \quad (2.68)$$

となる。  $r \approx 1$  のとき、

$$E(x, y, z) = E_0 d \frac{2 \cos kz}{1-r^2} \quad (2.69)$$

となる。定在波の腹の位置では  $kz = m\pi$  であるので、

$$|E| = E_0 d \frac{2}{1-r^2} \quad (2.70)$$

となる。したがって、

$$\frac{|E|}{E_0} = \frac{2d}{1-r^2} \quad (2.71)$$

である。光強度では

$$\frac{I}{I_0} = \frac{|E|^2}{E_0^2} = \frac{4d^2}{(1-r^2)^2} \quad (2.72)$$

となる。ここで $I_0$ は入射光強度である。強度反射率 $R=r^2$ 、強度透過率 $D=d^2$ を用いると

$$\begin{aligned} I &= \frac{4D}{(1-R)^2} I_0 \\ &= \frac{4\eta}{1-R} I_0, \end{aligned} \quad (2.73)$$

になる。ここで鏡の効率

$$\eta = \frac{D}{1-R} \quad (2.74)$$

で定義される。

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 $n$ 、複素感受率を $\chi$ とすると、

$$n = \sqrt{1 + \chi} \quad (2.75)$$

となる。 $\chi = \chi' - i\chi''$ とすると、実部と虚部はそれぞれ分散と吸収に関する。

$|\chi| \ll 1$ のときは

$$n \approx 1 + \frac{1}{2}\chi = 1 + \frac{1}{2}\chi' - i\frac{1}{2}\chi'' \quad (2.76)$$

と展開できる。このような媒質中では波数は

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad (2.77)$$

となる。共振器の透過光の電場は

$$\begin{aligned} E_d(x, y, z) &= E_0 d^2 \exp(-inL\omega/c) (1 + r^2 e^{-2inL\omega/c} + r^4 e^{-4inL\omega/c} + \dots) \\ &= \frac{E_0 D \exp(-inL\omega/c)}{1 - R \exp(-2inL\omega/c)} \end{aligned} \quad (2.78)$$

である。したがって、透過光強度は

$$I_d(\chi) = I_0 \frac{D^2 \exp(-\chi''L\omega/c)}{1 - 2R \exp(-\chi''L\omega/c) \cos[2(1 + \chi'/2)L\omega/c] + R^2 \exp(-2\chi''L\omega/c)} \quad (2.79)$$

となる。この時、共振条件は $m$ を整数とすると

$$\left(1 + \frac{\chi'}{2}\right) \frac{L}{c} \omega = m\pi \quad (2.80)$$

となり、その時の透過光強度は最大値

$$P_d(\chi)_{res} = P_0 \frac{D^2 e^{-\chi''L\omega/c}}{(1 - R e^{-\chi''L\omega/c})^2} \quad (2.81)$$

をとる。このように共振器の透過光強度は吸収媒質の有無によって変化し、その相対的な大きさは

$$\begin{aligned} \frac{P_d(0)_{res} - P_d(\chi)_{res}}{P_d(0)_{res}} &= \frac{1}{(1-R)^2} - \frac{e^{-\chi''L\omega/c}}{(1 - R e^{-\chi''L\omega/c})^2} \\ &= 1 - \frac{e^{-\chi''L\omega/c} (1-R)^2}{(1 - R e^{-\chi''L\omega/c})^2} \end{aligned} \quad (2.82)$$

となる。ただし、 $P_d(0)_{res}$  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

$$\frac{R}{1-R}(1 - e^{-\chi' L \omega / c}) \ll 1 \quad (2.83)$$

が成り立ち、

$$\frac{1}{(1+F)^2} \approx 1 - 2F + 3F^2 - 4F^3 + \dots, \quad (|F| \ll 1) \quad (2.84)$$

の近似式を使うと、(2.82)式は

$$\frac{P_d(0)_{res} - P_d(\chi)_{res}}{P_d(0)_{res}} \approx (1 - e^{-\chi' L \omega / c}) \frac{2R}{1-R} \quad (2.85)$$

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。

1回の透過における試料の吸収が $1-R$ よりはるかに小さく、ノイズがショットノイズ限界の場合、検出感度は1回透過による吸収分光に比べて $\frac{1+R}{1-R}\eta$ 倍良くなる。強度反射率が1に近い場合、検出感度および節と腹にわたって平均した電場強度はともに $\frac{2}{\pi}\eta F$ 倍となる。ここで共振器のフィネスは

$$F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.86)$$

で与えられる。

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(2.80)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。(2.12)式より $\chi'$ を求め、(2.80)式に代入すると

$$\left( 1 - \frac{N\mu^2}{2\varepsilon_0\hbar} (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 + \frac{\Gamma}{\gamma} |x|^2} \right) \frac{L}{c} \omega = m\pi \quad (2.87)$$

と表される。これを $\omega$ について解くと、 $\omega$ と $L$ の関係が求まる。吸収媒質の場合、見かけ上スペクトルが狭まったように観測される。

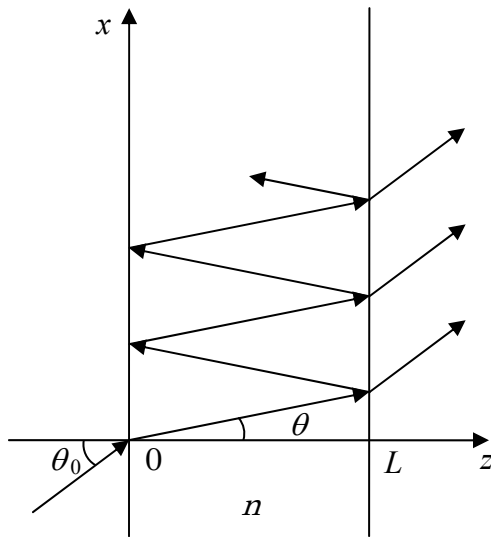


図 2-1 ファブリー・ペロー共振器における光の行路

## 第3章 差周波法による中赤外光発生

### 3.1 差周波法

レーザーが登場し、強い光が得られるようになってはじめて、非線形光学という分野が生まれた。1960年にレーザーが発明されたが、その翌年にはその光の2倍周波数の紫外線発生が行われた。非線形効果によって入射光と異なる周波数や進行方向をもった光が発生し、それ以前には定数と考えられてきた屈折率や、吸収率、透過率が光の強度にしたがって変化すると考えなければならなくなかった。その効果は非線形性の次数や入射光の周波数、方向などによってきわめて多彩である。吸収の飽和も非線形効果の1つである。

通常 of 電磁気学の取り扱いでは、誘電体や常磁性体の電気分極 $P$ や磁気分極 $M$ は電場 $E$ 、磁場 $H$ に対して

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad M = \mu_0 \chi_m H \quad (3.1)$$

と表し、その係数である電気感受率 $\chi$ や磁気感受率 $\chi_m$ は定数と考える。ここで、 $\epsilon_0$ と $\mu_0$ は真空中の誘電率、透磁率である。このように外部入力 of 電場や磁場に対して物質 of 応答が比例している場合を線形（線型、linear）応答という。これに対して、電場や磁場を強くしていくと物質 of 応答は外部入力 of 大きさに比例しなくなる。これを非線形（非線型、nonlinear）応答という。

レーザー of 登場以前には光 of 電場に対する応答は線形分極のみが知られていた。ところが、強いレーザー光に対しては電場 of 2次、3次に比例する非線形分極が起ることが見出された。これを

$$P = P^L + P^{NL}$$

$$= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (3.2)$$

と書く。ここで2行目の第1項が線形分極  $\mathbf{P}^L$ 、第2項以下が非線形分極  $\mathbf{P}^{NL}$  である。 $\chi^{(1)}$ を線形電気感受率、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ を2次、3次の非線形電気感受率といい、一般に、電場の偏光方向の組合せに依存したテンソルである。添え字と積記号の点の数に1を加えたものがテンソルの階数（ランク）である。一般に次数が上がるほど非線形感受率は小さくなり観測するのが困難になる。しかし、光が強くなると非線形効果は急速に大きくなる。

2次の非線形分極は非線形光学定数  $\mathbf{d}$  を用いると

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} \\ &= 2\varepsilon_0 \mathbf{d} : \mathbf{E}\mathbf{E} \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる。したがって、

$$\chi^{(2)} = 2\mathbf{d} \quad (3.4)$$

であり、テンソルの表記法では

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk} \quad (3.5)$$

である。 $d_{ijk}$ では、 $j$ と $k$ は積 $\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k$ が可換であるので入れ換えても変わらない。すなわち、 $d_{ijk} = d_{ikj}$ が成立するため縮約表現され、 $d_{im}$ で表される。指数 $m$ は表3-1のように番号付けするのが習慣である。

非線形分極が生じると入射光と異なる周波数の光が発生する。物質は電場 $E$ のフーリエ成分ごとに異なる応答をするから、本来(3.2)はそれぞれ異なる係数を用いて書くべきものである。たとえば、入射光を単色平面波とすると



$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^{(\omega)} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + \mathbf{E}^{(-\omega)} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad \mathbf{E}^{(-\omega)} = \mathbf{E}^{(\omega)*} \quad (3.6)$$

で与えられる。(3.2)の2行目第1項と第2項は

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^L(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}^{(\omega)} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + c.c. \\ \mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r}, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega = \omega + \omega, 2\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{k}) : \mathbf{E}^{(\omega)} \mathbf{E}^{(\omega)} e^{-i[(\omega + \omega)t - (\mathbf{k} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]} \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(0 = \omega - \omega, 0 = \mathbf{k} - \mathbf{k}) : \mathbf{E}^{(\omega)} \mathbf{E}^{(\omega)*} + c.c. \end{aligned} \quad (3.7)$$

となる。ここで2つの2次の感受率をその成立の起源( $\omega \pm \omega, \mathbf{k} \pm \mathbf{k}$ )も含めて生じた周波数と波数ベクトルによって区別した。この非線形分極からは、周波数については $\pm\omega$ の組合せによって $2\omega$ と $0$ の新しい周波数が生じたことがわかる。波数ベクトルについても同様である。

$2\omega$ の発生は簡単には、 $E(t) \propto \cos \omega t$ とするとき、三角関数の公式から $E^2(t) \propto \cos^2 \omega t = (1 + \cos 2\omega t)/2$ によって $2\omega$ と $0$ の周波数がでてくることで説明できる。また、分極が電場に比例しないためにその振動が歪み、 $\omega$ のほかに $2\omega$ と $0$ のフーリエ成分が含まれると説明してもよい。この歪みが正負方向に非対称であることが2次の非線形効果には必要である。これは媒質に中心対称性がないことに対応する。

入射光が $\omega_1$ と $\omega_2$ の角周波数をもつ光の重ね合わせ

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_i^{(\omega_i)} e^{-i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})} + \mathbf{E}_i^{(-\omega_i)} e^{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})} \quad (i = 1, 2) \end{aligned} \quad (3.8)$$

であれば、 $\omega_1 + \omega_1$ 、 $\omega_2 + \omega_2$ 、 $0$ のほかに $\omega_1 + \omega_2$ と $|\omega_1 - \omega_2|$ の5つの周波数の分極が生じる。 $\omega + \omega = 2\omega$ の周波数の発生を2次高調波発生(second harmonic

generation, SHG)、 $\omega - \omega = 0$ の発生を光整流、 $\omega_1 + \omega_2$ の発生を和周波発生 (sum frequency generation, SFG)、 $|\omega_1 - \omega_2|$ の発生を差周波発生 (difference frequency generation, DFG) という。

差周波法とは2次の非線形光学効果を用いた周波数変換技術である。図3-1のように周波数が異なる2つの光を非線形結晶に入射させるとその差周波数の光が発生する。3.4  $\mu\text{m}$ の中赤外光を発生させるために、本研究では入射光として波長1064 nmと1.55  $\mu\text{m}$ の光を選んだ。波長1064 nmにはスペクトル幅が狭く、高出力なLD励起Nd:YAGレーザーがあり、波長1.55  $\mu\text{m}$ では光通信に開発された高性能な半導体レーザーや光増幅器を利用できる。この2つの光を非線形結晶PPLN (periodically poled lithium niobate)に入射するとその差周波である3.4  $\mu\text{m}$ の中赤外光が発生する。この方法により発生した中赤外光はパワーが少ないが同調波長域が広い。

差周波発生では、周波数の異なる2本のレーザー光をポンプ光 (最も高い周波数の光) とシグナル光 (中間の周波数の光) として、適切な分散特性をもつ非線形物質の中で結合させるとそれらの差周波数のアイドラー光 (最も低い周波数の光) を発生する。ポンプ光、シグナル光、アイドラー光の角周波数をそれぞれ $\omega_p$ 、 $\omega_s$ 、 $\omega_i$ とすると

$$\omega_p - \omega_s = \omega_i \quad (3.9)$$

となる。アイドラー光の角周波数はポンプ光、シグナル光、あるいはその両方の角周波数を変えて同調することができる。ポンプ光とシグナル光にスペクトル幅の狭い光源を用いるとアイドラー光のスペクトル幅も同様に狭くなる。ポンプ光とシグナル光が重なりながら非線形物質内を進むにつれてアイドラー光

のパワーが増加し続けるためには 3 本の光の位相がそろっていなければならない (位相整合条件)。これは、それぞれの波数を  $\mathbf{k}$  とすると位相不整合  $\Delta\mathbf{k}$  が

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_p - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = 0 \quad (3.10)$$

となることである。屈折率  $n_k$  ( $k = p, s, i$ ) を使って書き直すと

$$n_p\omega_p - n_s\omega_s - n_i\omega_i = 0 \quad (3.11)$$

となる。

複屈折結晶では光の偏光と入射角を適切に選ぶと、常光線と異常光線の屈折率の違いを利用して位相整合条件を満たす場合がある。しかし、角度が適当でなければ 3 本の光は同じ方向には伝播せず、結晶中を進むにつれて分かれていく (walk-off)。これにより、光が重なる領域の長さが制限され、DFG の出力も制限される。位相整合条件を常に満足しながら差周波数を掃引するためには結晶の温度を徐々に変えるか、ポンプ光とシグナル光の周波数を同時に掃引しなければならない。

## 3.2 Periodically Poled Lithium Niobate

PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate) は誘電分極が周期的に反転している結晶である。人為的に結晶に周期構造 (約  $10 \sim 30 \mu\text{m}$ ) を作り擬似的に位相整合をとる方法は擬似位相整合 (Quasi-Phase Matching, QPM) と呼ばれ、原理は 1962 年に Armstrong らにより提案された [39]。この方法では各波動ベクトルの不整合分を分極反転周期の空間波数ベクトルで補償する。 $\Lambda$  を分極反転の周期、 $m$  を次数とすると位相整合条件(3.10)式は

$$k_p - k_s - k_i - \frac{2\pi m}{\Lambda} = 0 \quad (3.12)$$

となる。屈折率 $n_k$  ( $k = p, s, i$ ) で書き直すと

$$n_p \omega_p - n_s \omega_s - n_i \omega_i - \frac{2\pi mc}{\Lambda} = 0 \quad (3.13)$$

となる。ただし、 $c$ は光速である。

結晶の分散から目的とする周波数変換に対して最適な分極反転周期を求めることができる。実際にはいくつか用意された結晶周期のうち、 $\Lambda$ と近いものを選び、残りの不整合分は温度を制御して取り除く。これにより、結晶固有の複屈折性だけを利用する場合と比べて位相整合条件を満たすのが容易になる。使用する結晶の分極反転周期と使用温度を求める方法は付録 E に述べた。

擬似位相整合では、異常光線のポンプ光と異常光線のシグナル光から異常光線のアイドラー光を発生させることができる。これは結晶固有の複屈折性を用いた位相整合法では実現できない。これによって、多くの非線形結晶で非線形光学定数が最大となる $d_{33}$ を周波数変換に利用できる。また、walk-offがなく、受容波長バンド幅が広く、光学系の調整が比較的やりやすいことも擬似位相整合を用いる利点である。

今回用いたPPLN (HCP社) は長さ 40 mm、幅 8 mm、厚さ 0.5 mm のバルクの (導波路型ではない) 板状結晶で、分極反転周期が 26  $\mu\text{m}$  から 32  $\mu\text{m}$  まで 0.5  $\mu\text{m}$  刻みの 13 種類が同一デバイス上に作りこまれている。誘電分極方向と偏光方向を図 3-2 に示した。結晶の異常光線方向である  $z$  軸方向に直線偏光となっている光が結晶の  $x$  軸方向に伝播するように光学系を調整する。これにより、発生する光強度が最大となる。LiNbO<sub>3</sub> (lithium niobate) の光学特性を付録 D に示す。

### 3.3 中赤外光発生装置

図 3-3 に中赤外光発生装置を示す。波長 1064 nm の光源として LD 励起 Nd:YAG レーザー (Mephisto 500NE、InnoLight 社)、1.55  $\mu\text{m}$  の光源として外部共振器型半導体レーザー (External Cavity Laser Diode、ECLD、Velocity 6329、NEW FOCUS 社) または DFB レーザー (アンリツ社) を用いた。

YAG レーザーはスペクトル幅 1 kHz、最大出力パワー 500 mW である。このレーザーは YAG の結晶自身を共振器としているため、機械的安定度が非常に高く、これほど狭いスペクトル幅が得られている。YAG レーザーの発振周波数はレーザー結晶の温度を変えることで同調できる。同調範囲は 1064.445 ~ 1064.566 nm (281.642 ~ 281.610 THz) である。このうち、発振周波数がモードホップを起こさずに連続温度同調できる範囲は 6 ~ 8 GHz である。1064 nm における温度同調係数は約  $-3 \text{ GHz}/^\circ\text{C}$  であるが、より長波長ではわずかに小さくなる。温度同調は時定数が大きく、応答バンド幅は数 Hz である。速い周波数同調は  $-100 \text{ V} \sim +100 \text{ V}$  の高電圧信号をレーザー結晶のピエゾ素子に印加して行う。この電圧同調係数は約  $1 \sim 2 \text{ MHz/V}$  であり、応答バンド幅は約 100 kHz である。出力光は直線偏光である。

波長 1.55  $\mu\text{m}$  の外部共振器型半導体レーザーは線幅が数百 kHz で出力は数 mW である。同調可能波長範囲は 1505 nm ~ 1575 nm である。ECLD の出力はファイバーアンプ (EAD-200-C-PM、IPG Laser 社、利得波長範囲 1533 nm ~ 1567 nm) によってスペクトル特性が変わることなく 200 mW まで増幅される。出力光は直線偏光である。

どちらのビームも光アイソレーターを通り、差周波発生に最適な偏光方向に

調整するために $\lambda/2$ 板を通る。2つのレーザー光をダイクロイックミラーで重ね、アクロマティックレンズ (焦点距離 $f = 75$  mm) で集光して、PPLNに入射する。3.4  $\mu\text{m}$ の差周波光発生の位相整合のために 30  $\mu\text{m}$ の分極反転周期を選び、結晶温度を 48  $^{\circ}\text{C}$ に保った。この温度に設定したときに、発生する中赤外光強度が最も強くなった。最大出力の 50%以上の出力が得られる温度範囲を許容温度範囲と定義する。PPLN Tutorialに付属のspreadsheetから計算した許容温度範囲の値は 5.35  $^{\circ}\text{C}$ である [70]。

発生した中赤外光は近赤外光を除くために、ゲルマニウムフィルターを通り、液体窒素温度に冷却したInSb光起電力型検出器 (P5968、浜松ホトニクス社) で検出する。この検出器は紫外光や可視光に対しても感度があるため、ゲルマニウムフィルターをつけた。検出器の出力信号はアンプ (C4159-01、-3 dB バンド幅 DC ~ 25 kHz、浜松ホトニクス社) で増幅して観測した。光電流は  $1.86 \times 10^6$  V/Wの感度で電圧信号に変換される。

発生した 3.4  $\mu\text{m}$  光の出力はポンプ光が 450 mW、シグナル光が 200 mWのとき、最大で 10  $\mu\text{W}$ 、典型的には数 $\mu\text{W}$  である。変換効率は  $0.011\%W^{-1}$ で、結晶の単位長さあたり  $0.003\%W^{-1}\text{cm}^{-1}$ である。バルクの非線形結晶における差周波発生では、複屈折による位相整合か擬似位相整合かによらず、変換効率は低い。結晶の単位長さあたりの変換効率は典型的には  $0.002 \sim 0.05\%W^{-1}\text{cm}^{-1}$ である [43]。したがって現在の実験装置としてはほぼ満足できる出力が得られている。

変換効率が低い要因は主に 3つの光の空間モードが完全には重ならないことである。差周波発生の場合、3つの光は波長が大きく異なるため、レイリー長が結晶長程度になるように絞っても最小ビーム半径は大きく異なる。また、伝播中の電場強度のピークが現れる位置がそれぞれ異なる。また、PPLN 結晶に欠

陥がある場合も変換効率が下がる原因になる。

中赤外光の発生が確認された波数範囲は  $2922 \sim 3013 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\tilde{\nu} = 91 \text{ cm}^{-1}$ ) である。この範囲内でモードホップせずに連続的に波長掃引ができる。

$3.4 \mu\text{m}$ で発振するHe-Neレーザーとのビート信号をスペクトラムアナライザーで観測した (図 3-4)。横軸は周波数で1目盛1 MHzである。縦軸は信号強度で1目盛5 dBである。これから差周波光のスペクトル線幅は0.06 MHz (HWHM) であることがわかった。このスペクトル線幅は  $3.4 \mu\text{m}$ の光を発生する他の差周波光源と比べて狭い。

### 3.4 開発した光源の特長

他のグループが製作した  $3.4 \mu\text{m}$ の差周波光源の性能は、例えば、P. Maddaloniらが製作したものでは、スペクトル線幅が1 MHz以下、発振波長範囲が  $2900 \text{ cm}^{-1} \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 、出力が3.5 mWであり [45]、U. Simonらが製作したものは、スペクトル幅が500 kHz程度、発振波長範囲が  $2921 \text{ cm}^{-1} \sim 3170 \text{ cm}^{-1}$ 、出力が2  $\mu\text{W}$ である [40]。これらの光源と比較すると、本研究で製作した光源は出力および同調可能波長範囲では他の光源に劣るが、スペクトル線幅は1桁以上狭く優れている。

同じ波長帯の分光用光源として気体レーザーやOPOも用いられる。これらのスペクトル線幅は1 ~ 10 kHz (気体レーザー)、0.15 MHz (OPO) と狭いが、広範囲の連続波長掃引が難しく分子分光研究の光源として使いにくい。

本研究で製作した光源は、差周波光源としてはスペクトル線幅が狭く、かつ、連続同調範囲が気体レーザーやOPOより広いのが特長であり、従来の光源とは異なる点である。これらの特長は高分解能で分子分光を行うためには非常に有

用である。

表 3-1 非線形光学定数 $d_{im}$ の指数 $m$ の対応関係

	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$
$k = 1$	$m = 1$	$m = 6$	$m = 5$
$k = 2$	$m = 6$	$m = 2$	$m = 4$
$k = 3$	$m = 5$	$m = 4$	$m = 3$

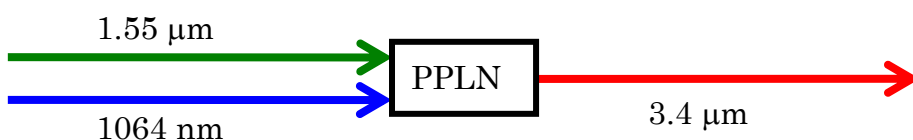


図 3-1 差周波法

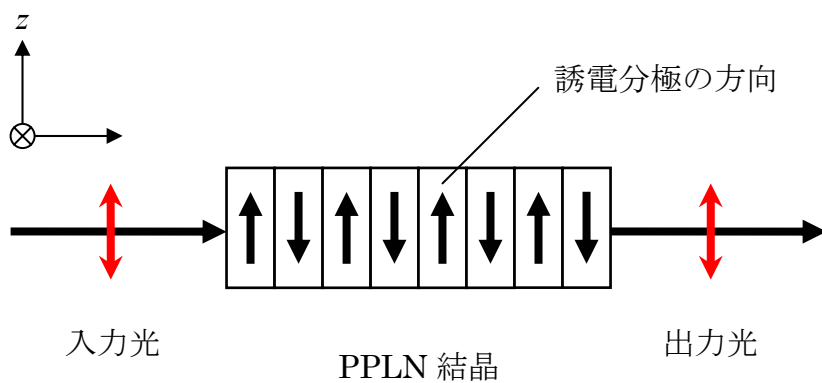


図 3-2 最もよく使われる PPLN 結晶の誘電分極方向と偏光方向

赤矢印が偏光方向を示す。



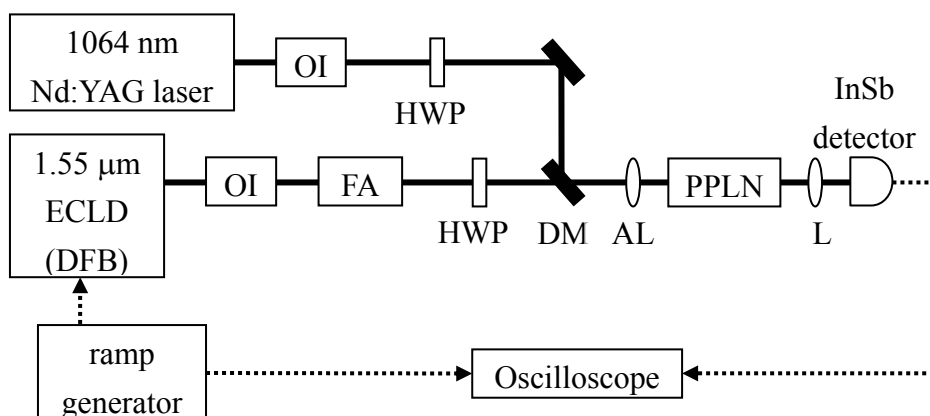


図 3-3 中赤外光発生装置

ECLD: 外部共振器型半導体レーザー、DFB: DFBレーザー、OI: 光アイソレーター、HWP:  $\lambda/2$  板、FA: ファイバーアンプ、DM: ダイクロイックミラー、AL: アクロマティックレンズ、PPLN: 周期的分極反転構造を持つLiNbO<sub>3</sub>結晶、L: レンズ、

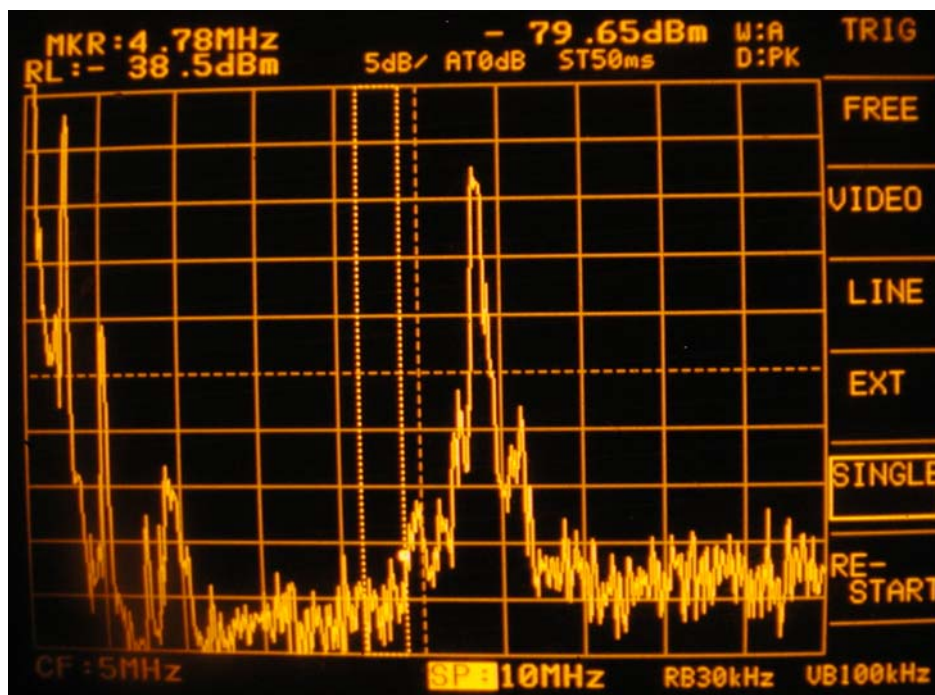


図 3-4 差周波光と  $3.4 \mu\text{m}$  で発振する He-Ne レーザーとのビート信号

## 第4章      メタンのサブドップラー分解能分光

### 4.1 緒論

非線形飽和効果を用いることで、レーザー分光学はスペクトル分解能をサブドップラー分解能まで高めてきた [41]。原子や分子の電子遷移はサブドップラー分解能で広く研究されてきた。それはこれらの遷移の遷移双極子モーメントが典型的には  $1\text{ D}$  とかなり大きく、また、これらの遷移が起こる可視や近赤外領域では色素レーザーやチタンサファイアレーザーのような連続波長可変で光強度が強い光源が市販品として手に入るからである。近赤外領域の半導体レーザーも光通信や光デバイスの需要に応じて発達してきており、サブドップラー分解能分光の光源としてもしばしば使われている。

これに対し、中赤外領域の分子振動遷移は有用な光源がないためにあまり研究が進んでいない。気体レーザーは例えば  $10\ \mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  レーザーや  $3.39\ \mu\text{m}$  の He-Ne レーザーのように、出力が大きく、線幅が狭い。実際、He-Ne レーザーを使って、メタンの振動回転遷移が  $1\ \text{kHz}$  という非常に高い分解能で観測されている [42]。しかし、気体レーザーは利得媒質のドップラー幅の範囲内でのみ波長可変であるため、レーザーの発振周波数と分子の吸収線が偶然一致した場合のみ、分光に用いることができる。鉛塩半導体レーザーは中赤外領域で  $1\sim 2\ \text{cm}^{-1}$  程度連続的に波長可変であり、ドップラー分解能分光に用いられているが、遷移双極子モーメントが約  $0.1\ \text{D}$  の振動遷移を飽和させるには出力が  $0.1\sim 0.5\ \text{mW}$  と弱すぎる。量子カスケードレーザーと光パラメトリック発振器 (Optical Parametric Oscillator, OPO) は高出力の中赤外光を発生するが、前者は波長可変範囲が限られており、後者は連続的に波長掃引するのが難しい [43]。

中赤外領域で広い波長可変範囲と狭い線幅の両方を達成するために、本研究では非線形光学結晶を用いた周波数変換、特に2つの近赤外光を用いた差周波発生 (Difference Frequency Generation, DFG) を用いた。周期的分極反転構造を持つ結晶を用いると、周波数変換における位相整合条件をバルクの (周期的分極反転構造を持たない) 結晶よりも容易に満足できる。Mazzottiらは周期的分極反転構造を持つLiNbO<sub>3</sub>結晶 (Periodically Poled Lithium Niobate, PPLN) を用いた差周波発生により5  $\mu$ Wの中赤外光を発生させ、4.25  $\mu$ m付近のCO<sub>2</sub>の遷移のサブドップラー分解能スペクトルを観測している [44]。彼らは光共振器を吸収セルとして用い、共振器内の光強度を強めている。一方、cavity ring-down分光法では、実効吸収長を伸ばして高感度検出ができるようにするために共振器セルが使われている。

この章では、差周波光源と光共振器セルを用いた波長3.4  $\mu$ mのサブドップラー分解能分光計について述べる。本研究ではわずかに数 $\mu$ Wの中赤外光でメタンの $\nu_3$ バンドの遷移のラムディップ (半値半幅で0.33 MHz) を記録した。このバンドのサブドップラー分解能分光はさまざまな波長可変光源を用いていくつかのグループで行われている。光増強のための共振器セルを使わずに、出力3.5 mWの差周波光源を用いて線幅1.3 MHzのラムディップが記録されている [45]。出力10 mWのOPOを用いて線幅0.5 MHzのラムディップが記録されている [46]。また、出力3 mWのLi:RbCl結晶の色中心レーザーを用いて共振器内に吸収セルを設置することで線幅約0.3 MHzのラムディップが記録されている [47]。

## 4.2 実験

図4-1は実験装置のブロック図である。波長3.4  $\mu$ mの光源として差周波光

源を用いている。発生した  $3.4 \mu\text{m}$  光の出力は典型的には数  $\mu\text{W}$  である。

この出力は非線形効果を誘起して非線形分光を行うには十分ではない。非線形分光に必要な光強度を得るためにファブリー・ペロー共振器を吸収セルとして用いた。ファブリー・ペロー共振器は曲率半径  $2 \text{ m}$  の凹面鏡を  $2$  枚対向して配置したものである。凹面の強度反射率は  $98.0\%$  であり、裏面にはARコートが施してある。長さ  $30 \text{ cm}$  の低熱膨張ガラス (Zerodur) 製の中空管に光共振器長を調整するための長さ  $1.5 \text{ cm}$  のリング型 piezo 素子を取り付け、その両端に鏡を真空シール剤 (Varian Torr-Seal) で貼り付けた。共振器のフリースペクトラルレンジ (Free Spectral Range, FSR) は悪くても  $0.5\%$  の確度で  $480 \text{ MHz}$  と見積もられ [48]、フリンジの線幅を測定した結果、半値全幅で  $3.0 \text{ MHz}$  であった。これはフィネス  $160$  にあたる。共振器セル内の定在波の腹の位置での光強度は、鏡の効率  $\eta$  が  $1$  とすると、(2.73) 式より  $200$  倍となる。実効吸収長は (2.85) 式より  $98$  倍となる。中赤外光は  $\text{CaF}_2$  のモードマッチングレンズ (焦点距離  $f = 136 \text{ mm}$ ) を通り、共振器セルに入る。共振器セルに試料気体を封入し、音響的なあるいは熱的な擾乱を減らすためにアルミ製の箱の中に配置した。共振器セルを透過した光は近赤外光を除くために、ゲルマニウムフィルターを通し、フィルターを透過した中赤外光は液体窒素温度に冷却した  $\text{InSb}$  光起電力型検出器 (P5968、浜松ホトニクス社) で検出する。この検出器は紫外光や可視光に対しても感度があるため、ゲルマニウムフィルターをつけた。検出器の出力信号はアンプ (C4159-01、 $-3 \text{ dB}$  バンド幅  $\text{DC} \sim 25 \text{ kHz}$ 、浜松ホトニクス社) で増幅して観測した。光電流は  $1.86 \times 10^6 \text{ V/W}$  の感度で電圧信号に変換される。

中赤外光の周波数は Pound-Drever-Hall 法で共振器セルの共振ピークのひとつに安定化される [49]。この方法を使うために ECLD からの光を電気光学変調器 (electrooptical modulator, EOM) に通し  $9.8 \text{ MHz}$  で周波数変調する。これ

により差周波発生を通じて中赤外光の周波数も 9.8 MHzで変調される。共振器セルで反射された中赤外光はシリコンの板をブリュースター角 (74°) に取り付けたブリュースター板と共振器セルの前に置かれた  $\lambda/4$  板 (PO-TWP-L4-12-UVIR、Alphas社) で取り出し、別の液体窒素温度に冷却したInSb光起電力型検出器 (J10D-M204-R500U-10、Judson社) で検出する。この検出器のバンド幅は 30 MHzである。信号はバンド幅 20 MHzのプリアンプで増幅され、ダブルバランスドミキサーで 9.8 MHzの参照信号を乗じて復調される。これにより、共振器の共振周波数からのずれに比例する誤差信号が得られる。得られた誤差信号の高周波成分をECLDの注入電流へ、低周波成分をECLDの回折格子の角度を調節しているピエゾ素子へフィードバックしている。したがって、ECLDにのみフィードバックをかけ、ポンプ光とシグナル光の周波数の差の周波数が安定化されるが、YAG laser、ECLDの周波数をそれぞれ安定化しているわけではない。スペクトルを記録する際には共振器セルに取り付けられているピエゾ素子に鋸波電圧を印加し、共振器セルの共振周波数を掃引した。中赤外光の周波数は周波数安定化回路により常に共振器の共振周波数に追従する。

### 4.3 実験結果

図 4-2は観測した $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ 基本音バンドのP(7) E遷移 (2947.8108  $\text{cm}^{-1}$ ) のラムディップを示している。共振器セルに自然存在比の気体メタンを 2 mTorr 封入した。ドップラー幅で広がった線形吸収の強度は入射光強度の 53 %であり、ラムディップの相対深さは 1.2 %であった。共振器セルの共振状態で試料による吸収が全くない場合、透過した中赤外光強度は 3.9  $\mu\text{W}$ であった。観測したスペ

クトルの形には電気光学変調器による周波数変調や振幅変調の明白な影響は観測されなかった。図 4-3は透過した中赤外光強度が  $2.0 \mu\text{W}$  で試料気体圧力  $3 \text{ mTorr}$  で観測された同じ遷移のラムディップを示している。ラムディップの相対深さは  $0.3\%$  であった。

図の縦軸は透過光強度を、横軸は共振器セルに取り付けた piezo 素子にかけた電圧を示している。後者は中赤外光の周波数に対応する。piezo 素子の電圧の値から中赤外光の周波数の値に変換する変換係数は、安定化回路を使わずに共振器の高次の横モードによるいくつかの弱いフリンジを観測することで求めた。隣接する横モード間の周波数間隔は鏡の間隔と曲率から  $87 \text{ MHz}$  と計算される。したがって、ある軸モードの基本横モードは隣接した軸モードの 5 次の横モードから  $45 \text{ MHz}$  離れている。この間隔は、安定化回路を使わずに空の共振器セルの透過光スペクトルを記録し、共振器セルの FSR を周波数目盛として使うことで実際に測定した。測定値は  $48 \text{ MHz}$  であり、計算した周波数間隔と  $7\%$  以内で一致した。ラムディップのスペクトルを記録する際には、掃引周波数範囲をその間隔の半分である  $24 \text{ MHz}$  にした。ラムディップの線幅は、掃引周波数範囲と比べた結果、半値半幅で図 4-2は  $0.33 \text{ MHz}$ 、図 4-3は  $0.5 \text{ MHz}$  であった。

図 4-4は自然存在比が  $1.1\%$  の  $^{13}\text{CH}_4$  の  $\nu_3$  基本音バンド P(4)  $A_1$  遷移 ( $2968.769 \text{ cm}^{-1}$ ) のラムディップを示している。共振器セルに自然存在比の気体メタンを  $17 \text{ mTorr}$  詰めた。ドップラー幅で広がった線形吸収の強度は入射光強度の  $20\%$  である。共振器セルの共振状態で試料による吸収が全くない場合の透過した中赤外光強度は  $5.3 \mu\text{W}$  であった。対応するラムディップの相対深さは  $1.2\%$  であり、線幅は半値半幅で  $0.6 \text{ MHz}$  であった。 $3.4 \mu\text{m}$  帯のメタンの飽和吸収分光は、従来、He-Neレーザーを用いて行われてきた。He-Neレーザーの

発振周波数は磁場をかけることでゼーマン効果により周波数掃引することができる。しかし、超伝導ソレノイドを用いた場合でもHe-Neレーザーの発振可能周波数は  $2948 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  であるに過ぎない。したがって、He-Neレーザーを用いてこの遷移を記録することはできない。この自然存在比が少ない同位体のラムディップは、我々が知る限りでは、この周波数領域では初めて記録された。また、He-Neレーザーを用いていない分光計では、世界で初めて $^{13}\text{CH}_4$ のラムディップの観測に成功した。これは開発した分光計の感度が高いことを示している。

#### 4.4 考察

共振器内の試料分子により遷移周波数の近傍では分散の影響が現れる [50]。この影響を考慮すると、 $l$ 次の縦共振器モードの共振条件は

$$\frac{lc}{2n(\nu)\nu} = L \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで、 $c$ は真空中の光速、 $n(\nu)$ は光周波数 $\nu$ のときの試料気体の屈折率、 $L$ は共振器長である。屈折率はクラマース-クローニヒの関係式により吸収係数と結びついている。光密度が小さいとき、遷移周波数 $\nu_0$ の近傍では離調の1次まで書くと、

$$n(\nu) \approx 1 - \frac{\alpha(\nu_0)c}{4\pi\nu_0} \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \quad (4.2)$$

となる。ここで、 $\alpha(\nu)$ はパワーの吸収係数、 $\Delta\nu$ はスペクトル線幅である。したがって、共振器の共振周波数 $\nu_{\text{cav}}$ は共振器長に対して

$$\frac{\partial \nu_{\text{cav}}}{\partial L} \approx - \frac{2\nu_{\text{FSR}}\nu_0}{c} \frac{1}{1 - \frac{\alpha(\nu_0)c}{4\pi\Delta\nu}} \quad (4.3)$$

のように変化する。ここで、 $\nu_{\text{FSR}}$ はフリースペクトラルレンジである。この結果、遷移周波数近傍では共振器長から光周波数への変換係数は空の共振器の場合とは異なる。

ここで、図 4-2の $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ 基本音バンドのP(7) E遷移について考える。線形吸収スペクトルは $\Delta\nu_l \approx 140$  MHzのドップラー幅を持ち、1回透過の吸収量は(2.85)式より $\alpha_l(\nu_0)L \approx 5.3 \times 10^{-3}$ である。これを(4.3)式の変換係数の補正因子

$\left(1 - \frac{\alpha(\nu_0)c}{4\pi\Delta\nu}\right)^{-1}$ に代入すると 1.003 となる。非線形吸収はスペクトル線幅

$\Delta\nu_{nl} \approx 0.33$  MHzで吸収量は $\alpha_{nl}(\nu_0)L \approx -6.4 \times 10^{-5}$ である。線形吸収の影響も含めると補正因子は 0.988 となる。これは実際の線幅が測定値の 0.33 MHzよりも 1.2%狭いことを意味する。しかし、周波数目盛の精度が 10%程度であるため、この補正は行っていない。

ラムディップの線幅はさまざまな要因で決まる。本研究ではそれらの寄与を次のように見積もった。

(1) 圧力幅は圧力幅係数 $\frac{\partial\Delta\nu_{\text{PRS}}}{\partial p} = 3.4$  kHz/mTorrを使うと [51]、メタン 2 mTorr

のとき、(2.58)式より半値半幅で 7 kHzである。

(2) 最低次の共振器モードのビームウェストにおける半径はガウスビームの光学から 0.8 mmと計算される。したがって、transit timeによる幅は温度 300 Kのとき(2.59)式より 0.17 MHzと計算される。

(3) 飽和による幅は次のように計算される。共振器を透過した中赤外光強度は吸収線のピークで 1.8  $\mu\text{W}$ である。これは 47%の透過率にあたる。試料気体の光吸収により共振器セルの実効的なフィネスは減少する。したがって、共振器内の平均電場強度は入射光のそれに比べて 70 倍しか増強していない。こ



これらの条件により、共振器セル内の節と腹にわたって平均した光電場強度は 2.2 V/cm である。 $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ 基本音バンドの遷移双極子モーメントを 0.092 D とすると [52]、振動基底状態の $M$ 磁気副準位から振動励起状態の $M \pm 1$  磁気副準位へのP(7)遷移のラビ周波数、すなわち、飽和による幅は、

$$\Delta\nu_{\text{pow}}^M = 0.10 \times \frac{\sqrt{2(7 \mp M)(6 \mp M)}}{14} \text{ MHz} \text{ で与えられる。ここで量子化軸は光の伝播方向にとっている。したがって、選択則は } \Delta M = \pm 1 \text{ となる。}$$

この場合、 $\Delta\nu_{\text{prs}} \ll \Delta\nu_{\text{pow}}^M < \Delta\nu_{\text{tm}}$  の条件が成り立つので、(2.62)式の飽和パラ

メーターは  $G = \left( \frac{\Delta\nu_{\text{pow}}^M}{\Delta\nu_{\text{tm}}} \right)^2$  で与えられる。飽和による幅が $M$ に依存するため飽和パ

ラメーターも $M$ に依存する。また、観測されたラムディップはさまざまな $M$ 成分の重ね合わせである。これらを考慮して、スペクトル形を計算すると、相対深さと線幅はそれぞれ 9.5 %、0.2 MHz となる。しかし、観測された相対深さと線幅はそれぞれ 1.2 %、0.33 MHz であった。この違いの原因は中赤外光の線幅の影響と考えている。中赤外光のスペクトル線幅は主に ECLD により決まる。ECLD の線幅はフリーランで数百 kHz あり、スペクトルを記録している間には、バンド幅 0.1 MHz の安定化回路により共振器の特定の共振周波数に安定化されている。この安定化回路のバンド幅が速い周波数揺らぎを抑えるには不十分であると推定している。実際、周波数揺らぎを抑えるために共振器セルをアルミ製の箱の中に設置した際には、観測されたラムディップの線幅は減少し、相対深さは増加した。transit time による幅に入る光パワーのみが実効的に飽和効果に寄与すると考えると、 $0.17 \text{ MHz} / 0.33 \text{ MHz} = 52 \%$  の光パワーのみが飽和効果に寄与していることになる。この場合、相対深さは 6.7 % になる。これは先に期待した相対深さの値よりも観測された値に近い。

図 4-2のスペクトルを観測する際に、共振器セルを使わずに飽和吸収分光を行う場合を考える。(2.30)式より飽和パラメーターは電場振幅の2乗、すなわち、電場強度に比例している。共振器を使わない場合、電場強度が70倍に増強される効果はない。この場合、飽和パラメーター $G$ は $3.4 \times 10^{-4}$ となり、ラムディップの相対深さはわずか0.017%となる。これを現在の実験系で観測するのは不可能である。

図 4-3で観測されたラムディップの線幅が図 4-2の場合に比べて広いのは、周波数安定化の働きが緩いためであると考えられる。図 4-3では吸収がないときの透過した中赤外光強度は、 $2.0 \mu\text{W}$ であり、ラムディップの線幅が狭い図 4-2の場合の $3.9 \mu\text{W}$ に比べ弱い。吸収がないときの透過した中赤外光強度は共振器セルに入射する中赤外光強度に比例する。共振器セルに入射する中赤外光強度が弱いと、共振器セルで反射する光強度も弱くなる。したがって、周波数安定化に用いる光信号強度が小さくなり、S/N比が悪くなる。このため、良い誤差信号が得られず、周波数安定化の働きが緩くなり、線幅が広がったと考えられる。図 4-4では、吸収がないときの透過した中赤外光強度は $5.3 \mu\text{W}$ であり、図 4-2の場合よりも光強度は強く、周波数安定化の働きはむしろ強いはずである。しかし、実際に観測されたラムディップの線幅は図 4-2の場合よりも広い。これは、周波数安定化回路のみの問題ではなく、本研究で開発した分光計の再現性が低いために、偶然、線幅が広がったように見えたと考えられる。実際、図 4-2の吸収線を全く同じ条件で観測している場合でも、再現性が低いために、線幅がやや広いラムディップが観測されることがあった。飽和による幅は図 4-2で0.10 MHz、図 4-3で0.056 MHz、図 4-4で0.18 MHzであり、観測された線幅は飽和による幅によるものではない。

観測されたラムディップの線幅は共振器を使わずに差周波光源を用いて観測

された線幅 (1.3 MHz) [45]や高出力OPOシステムを用いて観測された線幅 (0.5 MHz) [46]よりも狭く、Li:RbCl結晶の色中心レーザーを用いて観測された線幅 (~0.3 MHz) [47]と同程度である。周波数安定化回路を改良し、視野角がより狭く、高感度な検出器を用いることで、本研究で開発した分光計は 0.1 MHzよりも狭い線幅のラムディップを観測できると考えている。

## 4.5 結論

本研究では波長 3.4  $\mu\text{m}$ で差周波光源と共振器セルを用いた、これまでより同調範囲が広いサブドップラー分解能分光計を開発した。メタンの $\nu_3$ 基本音バンドのラムディップをわずか数 $\mu\text{W}$ の赤外光で観測することに成功した。ラムディップの線幅は最も狭いとき 0.33 MHz (HWHM) であり、これまでの同様な分光計に比べ狭い。開発した光源の線幅が狭いためにこれだけ線幅が狭いラムディップを観測できた。この高い分解能は中赤外領域における精密分子分光に貢献することができる。本研究ではまた、自然存在比が 1.1 %の $^{13}\text{CH}_4$ のラムディップを観測することに成功した。これにより、サブドップラー分解能分光計は同位体の存在比測定に役立つことが示された。特に、対称性が低く重い分子では、スペクトルが密集しており、ドップラー分解能では他の吸収線との重なりがない吸収線を探し出すのは困難である。このため、サブドップラー分解能分光計は大いに役立つはずである。観測した $^{13}\text{CH}_4$ のラムディップは波長 3.39  $\mu\text{m}$ のHe-Neレーザーを光源とする分光計では同調できない遷移である。この遷移のラムディップは、本研究で開発した同調範囲が広い分光計によって初めて観測された。また、He-Neレーザーを用いていない分光計では、世界で初めて $^{13}\text{CH}_4$ のラムディップの観測に成功した。これは開発した分光計の感度が高いことを

示している。

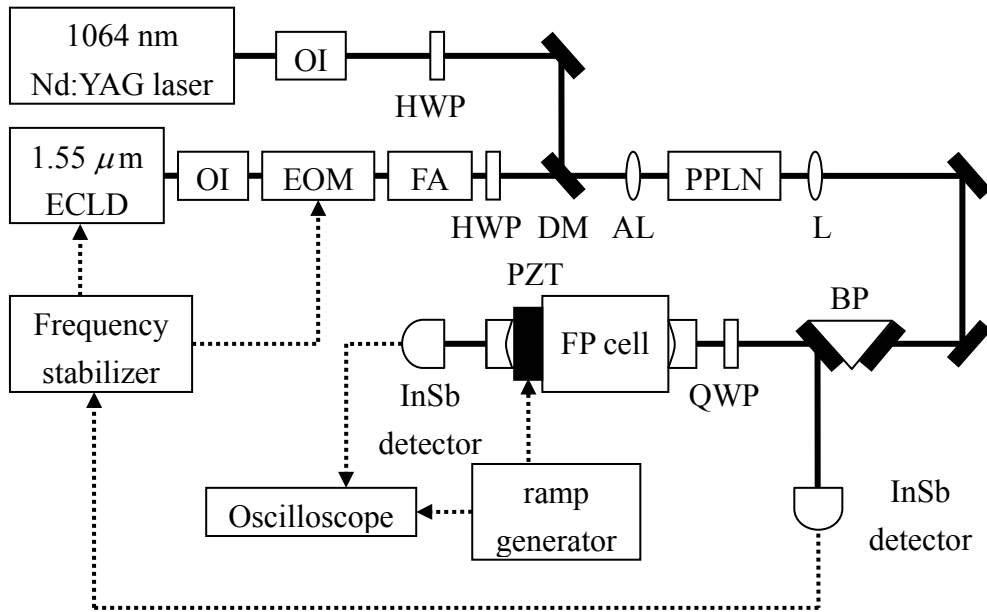


図 4-1 共振器セルと差周波光源を用いたサブドップラー分解能分光計

ECLD: 外部共振器型半導体レーザー、OI: 光アイソレーター、HWP:  $\lambda/2$  板、EOM: 電気光学変調器、FA: ファイバーアンプ、DM: ダイクロイックミラー、AL: アクロマティックレンズ、PPLN: 周期的分極反転構造を持つLiNbO<sub>3</sub>結晶、L: レンズ、BP: ブリュースター板、QWP:  $\lambda/4$  板、FP: ファブリー・ペロー、PZT: ピエゾ素子

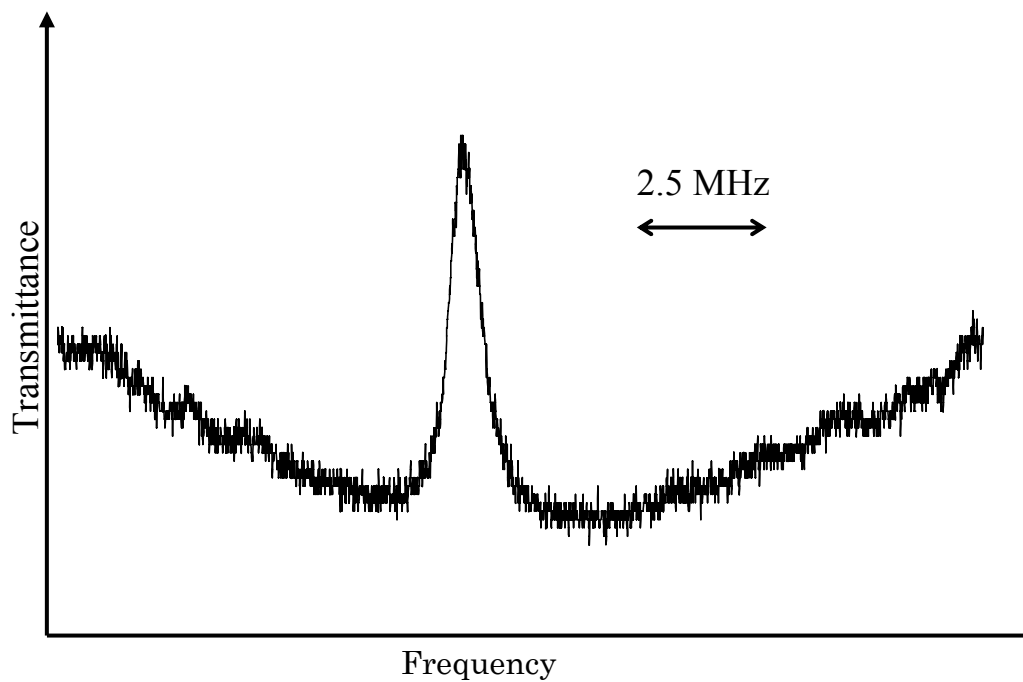


図 4-2  $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ 基本音バンドP(7) E遷移 ( $2947.8108\text{ cm}^{-1}$ ) のラムディップ (自然存在比のメタン、 $p = 2\text{ mTorr}$ )

線形吸収の強度は入射光強度の 53 % であり、ラムディップの相対深さは 1.2 % である。ラムディップの線幅は半値半幅で 0.33 MHz である。共振器セルの共振状態で試料による吸収が全くないときの透過した中赤外光強度は  $3.9\ \mu\text{W}$  である。

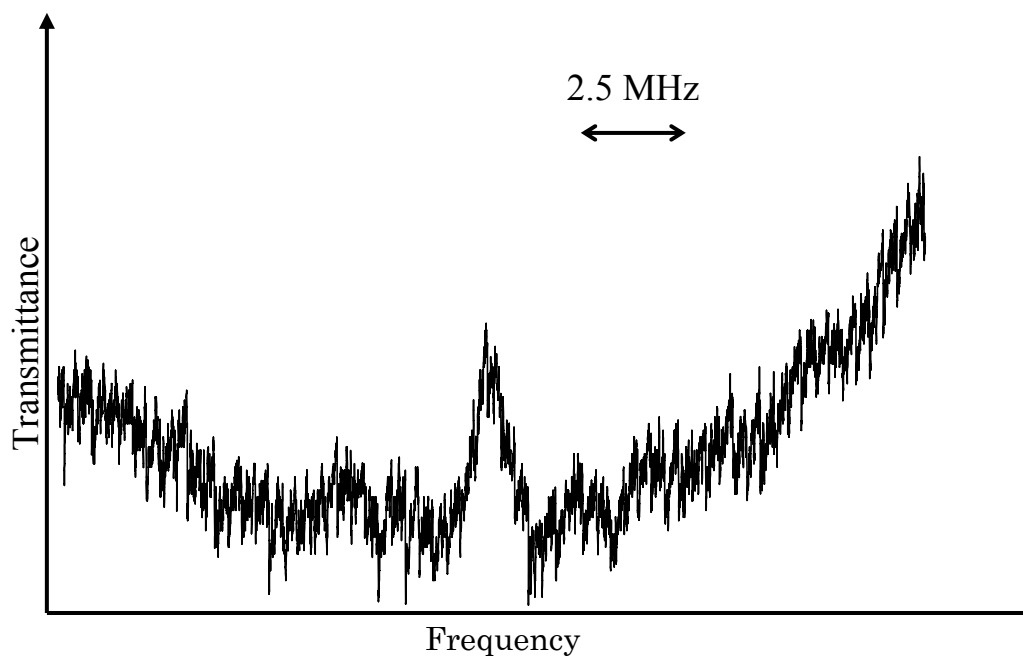


図 4-3 透過した中赤外光強度が  $2.0 \mu\text{W}$  で試料気体圧力  $3 \text{ mTorr}$  のときの同じ遷移のラムディップ

ラムディップの相対深さは  $0.3\%$  であり、線幅は半値半幅で  $0.5 \text{ MHz}$  である。

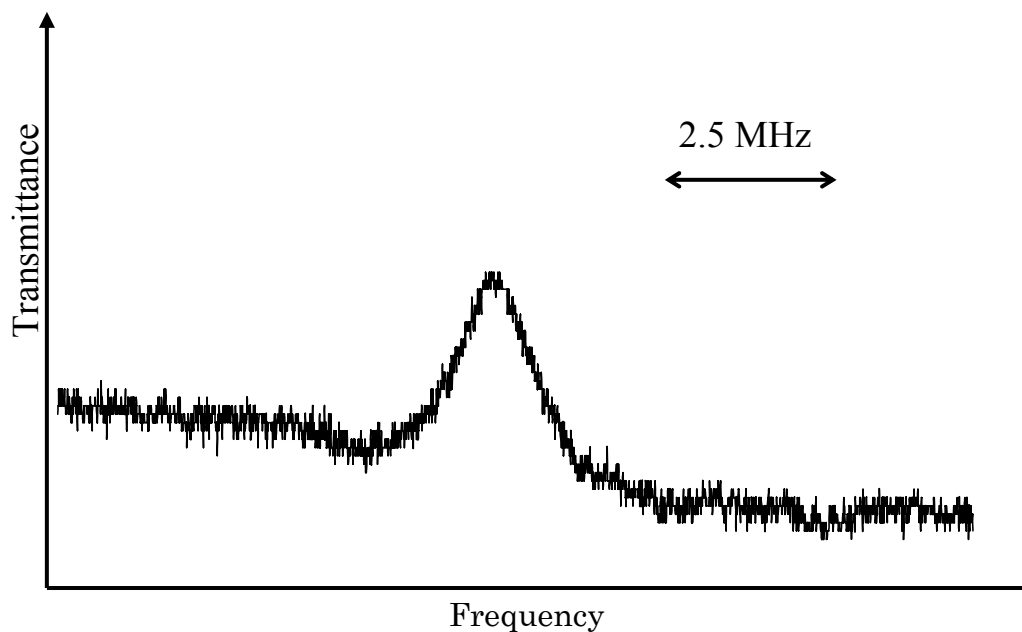


図 4-4 自然存在比が 1.1 % の  $^{13}\text{CH}_4$  の  $\nu_3$  基本音バンド P(4)  $A_1$  遷移 ( $2968.769\text{ cm}^{-1}$ ) のラムディップ

共振器セルに自然存在比の気体メタンを 17 mTorr 封入した。線形吸収の強度は入射光強度の 20 % である。共振器セルの共振状態で試料による吸収が全くないときの透過した中赤外光強度は  $5.3\ \mu\text{W}$  である。ラムディップの相対深さは 1.2 % であり、線幅は半値半幅で 0.6 MHz である。

## 第5章 メタン同位体存在比の精密測定

### 5.1 緒論

#### 5.1.1 同位体存在比測定の意義

地球温暖化に伴う気候変化が自然システムや人間社会に影響を及ぼす可能性を有していることは広く認識されている。この問題に的確に対処するためには、気候変化に対する理解を進展させ、不確実性を減らさなければならない。温暖化気体の発生源に関する不確実性を減らすのもそのひとつである。気体の同位体存在比を精密に測定することにより、気体の発生源や物質循環を解明する手がかりが得られる。これは同位体存在比が大気や海洋中における分子の生成過程や輸送履歴を反映するので、試料が採取された場所に依存するためである。例えば、メタン ( $\text{CH}_4$ ) の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の比は $\sim 1/100$ であるが、生成過程によって数%も変動する [53、54]。一般に炭素同位体組成がおおむね $-50 \sim -90 \text{‰}^*$ と軽い値の場合は生物発酵起源、おおむね $-30 \sim -50 \text{‰}$ と重い値の場合は熱分解起源（石油・天然ガス起源）といわれている [55]。また、海洋中に溶存している一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ の比は $\sim 0.4/100$ であるが、海洋域や深さによって異なる [56]。

気候の変化は、気候システム内部の変動と外部因子（自然起源と人為起源の両者）により起こる。気候に対する各外部因子の影響については、放射強制力という概念を使っておおよそ比較できる。放射強制力とは、ある因子が地球 - 大気システムに出入りするエネルギーのバランスを変化させる影響力の尺度で

---

\* ‰ パーミル（千分の1）。



あり、気候を変化させる可能性の大きさを示す。放射強制力は、単位面積当たりの仕事率で表される。温暖化気体濃度の増加などによって生じる放射強制力は、正の値を持ち、地表を暖める方向に働く。ある種のエアロゾル（大気中の微粒子と液滴）の増加によって生じる放射強制力は負の値を持ち、地球を冷やす方向に働く。

1750年（産業革命前）から2000年までの温暖化気体全体の増加による放射強制力は  $2.43 \text{ Wm}^{-2}$  と見積もられている [57]。この内訳は二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )  $1.46 \text{ Wm}^{-2}$ 、メタン ( $\text{CH}_4$ )  $0.48 \text{ Wm}^{-2}$ 、ハロカーボン類  $0.34 \text{ Wm}^{-2}$ 、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ )  $0.15 \text{ Wm}^{-2}$  であり、割合では  $\text{CO}_2$  60%、 $\text{CH}_4$  20%、ハロカーボン類 14%、 $\text{N}_2\text{O}$  6% である。

大気中の  $\text{CH}_4$  濃度は 1750 年以来、約 150% (1060 ppb\*) 増加している。 $\text{CH}_4$  は自然起源（例えば、湿地）と人為起源（例えば、農業、天然ガスの利用およびゴミの埋立て）の両方によって発生する温暖化気体である。現在の  $\text{CH}_4$  放出量は人為起源のものが半分をわずかに上回っている。 $\text{CH}_4$  は化学反応によって大気から除去される。大気中の  $\text{CH}_4$  濃度の地球規模の動向を明らかにする組織的な測定は、1983 年から行われており、大気中濃度の記録は、氷床コアや万年雪から採取された空気からさらに古い時代まで拡張された。

$\text{CH}_4$  の大気中濃度は 1983 年の約 1610 ppb から 1998 年の 1775 ppb に増加を続けているが、観測された年々の増加量はこの期間に低下している。増加量は、1990 年代では大きな変動を示している。1992 年にはほとんどゼロ、1998 年には 13 ppb となった。この変動性に関して、明確な定量的な説明はない。地球規

---

\* ppm (100 万分の 1)、ppb (10 億分の 1) は乾燥空気の全分子数に対する温暖化気体の分子数の割合である。

模のCH<sub>4</sub>収支への主要な寄与因子はおおよそ確定されているが、非常に変動の大きい生物圏起源の放出率を評価することが困難なため、その大部分は定量的にかなり不確実である。特に、CH<sub>4</sub>の自然界における放出と除去の両方が気候変化の影響をかなり受けることから、CH<sub>4</sub>放出強度が量においても性質においても十分に把握されていない。これが、どの人為起源による排出シナリオにおいても、将来のCH<sub>4</sub>大気中濃度の（したがって、その放射強制力への寄与も）予測を困難にしている。

### 5.1.2 同位体存在比の測定方法

同位体の濃度を数密度（単位体積あたりの分子数） $n$ で表し、最も多い同位体については上付き文字の $a$ で表し、少ない同位体については上付き文字の $x$ で表すと、同位体存在比は

$${}^xR = \frac{{}^x n}{{}^a n} \quad (5.1)$$

で表される。しかしながら、同位体存在比はその絶対値ではなく、標準試料の同位体存在比からの相対的なずれ ${}^x\delta$ で報告するのが習慣である。標準試料を下付き文字の $r$ で表し、調べる試料を下付き文字の $s$ で表すと相対的なずれ ${}^x\delta$ は

$${}^x\delta_r(S) \equiv \frac{{}^xR_s}{{}^xR_r} - 1 = \frac{\left(\frac{{}^x n}{{}^a n}\right)_s}{\left(\frac{{}^x n}{{}^a n}\right)_r} - 1 \quad (5.2)$$

で表される。

同位体存在比を高精度に求めるには、測定に使用する装置の較正が不可欠である。較正には国際標準試料（水分子の場合、VSMOW、SLAP、GISPなど。<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C

の場合、VPDB、NBS 19 炭酸塩など\*) を用いるのが望ましいが、高価であり、日常的に使うのは困難である。通常は特定の標準試料を装置の較正に用い、その特定の標準試料と国際標準試料との差を別に調べておく。実際の測定ではその標準試料との差を測定することで真の値からのずれが少ない測定ができる。

同位体存在比の測定には、従来は質量分析法が用いられてきた。この方法の検出感度は非常に高く、単位時間内の試料処理能力も高いが、装置は大型で、熟達した専門家による操作、維持が欠かせない。また、同位体ごとに異なる複雑な前処理が必要であり、質量数差が小さい同位体分子種同士を区別することが難しい、という欠点がある。さらに、しばしば、興味のある同位体分子はより自然存在比が大きい同位体分子と質量数が一致するために、必要な精度で存在比を測定することができない。例えば、水分子の場合、二酸化炭素との間で酸素同位体の交換をしてから質量分析器を用いる。しかし、 $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ と同じ質量数をもつ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ がより多く存在するために水分子における $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ の同位体存在比を精密に測定するのは不可能ではないにしても難しい。質量分析器自体の同位体存在比測定精度は0.01 ~ 1 %と高いが、試料の前処理による不確定性を考慮するとこれより若干悪くなる。

分子の光吸収スペクトルでは、分子の構造や構成する原子の質量の違いにより、振動回転遷移の周波数が異なる。分光測定による同位体存在比の決定法では各同位体分子に由来するスペクトル線の吸収強度を比較して、同位体分子種の存在比を決定する。適切な吸収線を選べば、異なる同位体分子種を $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$

---

\* VSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water)、SLAP(Standard Light Antarctic Precipitation)、GISP(Greenland Ice Sheet Precipitation)、VPDB(Vienna Peedee belemnite)、NBS(National Bureau of Standards)

と $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ のように分子の質量数が等しくても、容易に区別することができる。さらに、光源にレーザーを使えば高感度高分解能の測定が可能となる。このレーザー分光法では質量分析法に比べて試料の前処理を全くあるいはほとんど必要とせず、測定時間も短いため、実時間測定ができる。単位時間内の試料の処理能力も高くできる。また、装置の小型化も可能で価格も質量分析器よりも安くなりつつある。質量分析器よりも操作が容易なため、航空機に搭載して上空大気を調べたり、遠隔操作したりすることもできる。もし試料が貴重であれば、試料を質量分析器のように分解することなく測定することも可能である。吸収分光法に基づいたやり方は概念的に単純であるため、質量分析法ではしばしば必要となる複雑な規格化やスケールの補正をしなくてよい可能性もある。

### 5.1.3 レーザー分光法によるメタン同位体存在比測定

メタンには主に2種類の安定同位体が存在し、 $^{12}\text{CH}_4$ が約98.9%、 $^{13}\text{CH}_4$ が約1.1%の割合を占める。そのため、同じ振動回転遷移では $^{13}\text{CH}_4$ に比べ、 $^{12}\text{CH}_4$ は吸収強度がほぼ100倍になっている。

中赤外領域の分子吸収スペクトルは吸収強度が強いため、吸収セル長を短くすることができる。自然存在比が小さい $^{13}\text{CH}_4$ でも試料圧力10 Torr、吸収光路長が20 cm程度あれば十分高い精度で吸収強度を決定できる。これに対し、近赤外領域では分子吸収スペクトルの吸収強度は数桁程度弱く、 $^{13}\text{CH}_4$ の吸収強度を精密に測定するためには光路長が40 mも必要である。実際、中赤外領域で観測される $^{13}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ 基本音バンドの吸収強度は $8.549 \times 10^{-20} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ \*で

---

\* モル濃度 $c$ 、厚さ $l$ の吸収媒質に、強度 $I_0$ の光が入射したとき、透過光の強度 $I$ は Lambert-Beerの法則より $I = I_0 e^{-\kappa c l}$ で与えられる。ここで、 $\kappa$ はモル吸収係数。

あるが、近赤外領域で観測される $^{13}\text{CH}_4$ の $2\nu_3$ 倍音バンドの吸収強度は $4.622 \times 10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ であり、2桁小さい [58]。中赤外領域では吸収セル長を短くできるため、試料が少量で済み、測定系の調整も容易になる。

レーザー分光法によるメタンの同位体存在比測定は、これまでに数例試みられている。Bergamaschiらは波長可変鉛塩半導体レーザーを用いて測定している [59]。彼らは $^{12}\text{CH}_4$ には $\nu_3$ バンドのドップラー幅で重なり合った $\text{Q}(16)\text{F}_1^{(2)} + \text{Q}(16)\text{F}_2^{(1)}$ の遷移\* ( $3007.078 \text{ cm}^{-1}$ ) を、 $^{13}\text{CH}_4$ には同じく $\nu_3$ バンドの $\text{Q}(7)\text{F}_1^{(2)}$ の遷移 ( $3007.145 \text{ cm}^{-1}$ ) を選んだ。これらの遷移は強度がほぼ等しく ( $^{12}\text{CH}_4$ は、 $5.5 \times 10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ は  $4.5 \times 10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ )、その遷移周波数が近い ( $\Delta\nu = 0.067 \text{ cm}^{-1}$ ) ため1台のレーザーを用いて測定できる。Kosterevらは、量子カスケードレーザーを用いて、波長  $8.1 \mu\text{m}$  の遷移を観測している [60]。彼らは $^{12}\text{CH}_4$ には  $2\nu_4 - \nu_4$  バンド† の  $\text{P}(7)\text{A}_2$  の遷移 ( $1240.7357 \text{ cm}^{-1}$ ) を、 $^{13}\text{CH}_4$ には $\nu_4$ バンドの $\text{P}(10)\text{A}_2$ の遷移 ( $1240.7135 \text{ cm}^{-1}$ ) を選んだ。彼らの選んだ遷移も2つの同位体間で強度がほぼ等しく ( $^{12}\text{CH}_4$ は、

---

長さの次元をLで表すとIの次元はLであり、cの次元は $\text{mol} \cdot \text{L}^{-3}$ である。遷移には線幅があるので積分吸収強度Aを

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

で定義する。 $\kappa(\tilde{\nu})$ は波数 $\tilde{\nu}$  (次元は $\text{L}^{-1}$ ) で表したモル吸収係数である。したがって、Aの次元は $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

\* P、Q、Rは振動回転スペクトルにおける $\Delta J = -1$ の遷移 (P枝)、 $\Delta J = 0$ の遷移 (Q枝)、 $\Delta J = +1$ の遷移 (R枝) をそれぞれ表す。これらの遷移はその吸収線を生じる下準位の回転量子数Jで番号付けをし、括弧の中に記すのが習慣である。 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、E、 $\text{F}_1$ 、 $\text{F}_2$ などは下準位の属する対称性の既約表現を表す。

†  $\nu_4$ バンドの量子数 $\nu = 1 \rightarrow 2$ の遷移。

$1.1 \times 10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ は  $1.9 \times 10^{-22} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ )、遷移周波数も近い ( $\Delta\nu = 0.022 \text{ cm}^{-1}$ )。Dahnkeらは、COオーバートーンサイドバンドレーザーを用いて  $3.3 \mu\text{m}$  付近の遷移を測定している [61]。彼らは $^{12}\text{CH}_4$ には $\nu_3$ バンドのP(7)Eの遷移 ( $2947.8108 \text{ cm}^{-1}$ ) を、 $^{13}\text{CH}_4$ には同じく $\nu_3$ バンドのR(3)A<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、F<sub>1</sub>の遷移 (それぞれ  $3048.2612 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3048.2948 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3048.3271 \text{ cm}^{-1}$ ) を選んだ。これら3つの研究では下準位の回転量子数が2つの同位体で異なる。吸収強度は上準位と下準位の分布数の差に比例する。赤外遷移の場合、上準位の分布はほとんど空と考えてよい。したがって、吸収強度は下準位の分布数に比例する。準位の分布数は温度に依存するが、異なる回転量子数では、温度変化した際の分布数変化の大きさが異なる。したがって、これら3つの研究では温度が少しでも変化すると吸収強度比が大きく変化する。実際、室温 (300 K) 付近における 1 Kあたりの2つの同位体の下準位の分布数比変化はそれぞれ、 $10^{-2}$  (Bergamaschiら)、 $10^{-3}$  (Kosterevら)、 $10^{-3}$  (Dahnkeら) もある。また、測定精度は  $\sim 50\%$  (Kosterevら)、 $13\%$  (Dahnkeら) であり、メタンの同位体存在比から発生源の手がかりを得るには不十分である。

上原らはどちらの同位体も  $1.66 \mu\text{m}$  付近の  $2\nu_3$ バンドのR(2)の遷移 ( $^{12}\text{CH}_4$ :  $6036.6536 \text{ cm}^{-1}$ と  $6036.6584 \text{ cm}^{-1}$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ :  $6018.8404 \text{ cm}^{-1}$ ) を選んだ [62]。これらの遷移では、F成分とE成分がドップラー幅の中で重なり合っている。この遷移の組合せの強度比は温度変化にほとんど依存しない ( $< 10^{-8}/\text{K}$ )。しかし、これらの遷移は  $17.8 \text{ cm}^{-1}$ 離れているため、記録するには2つの分布帰還型半導体レーザー (distributed feedback laser, DFB laser) が必要であった。加えて、 $^{13}\text{CH}_4$ の強度は $^{12}\text{CH}_4$ の強度に比べて2桁小さい。測定系の非線形性やダイナミックレンジの問題を回避するには信号強度を揃える必要がある。彼らはそのために同位体ごとに異なる吸収長を設定した。これにより彼らは同位体存在比の

決定精度として 0.3 ‰ を達成した。これはレーザー分光法によるメタンの同位体存在比測定では最高精度である。

この章では、本研究で開発した波長 3.4  $\mu\text{m}$  帯の差周波光源を用いた同位体存在比測定について述べる。まず、この波長域で最適な遷移の組合せの選択について述べる。次に、差周波法で発生した中赤外光を用いた分光計でこの遷移の組合せを記録し、吸収係数の比を高精度で決定できることを述べる。

## 5.2 メタン同位体存在比測定に最適な遷移

分光測定により同位体存在比を決定するためにはそれぞれの同位体について吸収強度測定をする遷移を選び出さなければならない。高い測定精度と簡便な実験条件を得るためには、遷移の選択に際して多くの条件が課せられる。すべての条件を満足する遷移の組合せを選び出せるのは極めてまれである。しかし、波長 3.4  $\mu\text{m}$  帯のメタンでは幸運にも多くの条件を同時に満足する最適な組合せを見出すことができた。

メタン同位体存在比精密測定に最適な遷移として表 5-1 にあげる遷移を選び出した。この 2 つの遷移の強度を比較することで同位体存在比を決定することができる。図 5-1 が HITRAN データベースを用いて計算したこれらの遷移付近のスペクトルを表したものである\* [63]。吸収長が 35 cm、メタンの圧力が 4

---

\* HITRAN データベースでは、状態  $i$  から状態  $f$  への遷移強度は  $\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$  の単位で

$$S_{if}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{if} [1 - \exp(-c_2 \nu_{if}/T)] \frac{g_i I_a}{Q(T)} \exp(-c_2 E_i/T) R_{if} \cdot 10^{-36}$$

で表される [58]。ここで、 $\nu_{if}$  は  $\text{cm}^{-1}$  単位で表した吸収線の共鳴周波数、 $E_i$  は遷

Torr、温度 300 Kとした。これらの吸収線のプロファイルはドップラー幅によるガウス型とし、その幅は半値半幅で  $1.4 \times 10^2$  MHzである。

この組合せの長所は以下のとおりである。

第 1 に、これらの遷移はドップラー分解能ではメタンの他の遷移（同位体、例えば、 $\text{CH}_3\text{D}$ などの遷移を含む）と重なっていない。波数  $2947.6679 \text{ cm}^{-1}$ に強度  $5.16 \times 10^{-20} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ を持つ $^{12}\text{CH}_4$ の吸収線（ $\nu_3$ バンドのP(7)F<sub>1</sub>(2)）があるが、選んだ $^{13}\text{CH}_4$ の遷移から  $0.0291 \text{ cm}^{-1}$ 離れているので重大な干渉がない。

第 2 に、 $^{13}\text{CH}_4$ の遷移は室温（296 K）のとき、波長  $3.4 \mu\text{m}$ 帯の $^{13}\text{CH}_4$ の遷移の中で 2 番目の吸収強度を持つ。これは、遷移の下準位の回転量子数が  $J=6$  であるために、準位の分布数がボルツマン分布における最大値の近くの値をとり、かつ、 $A_1$ 準位は統計的重みが大きいため、遷移における下準位の分布数が多いことによる\*。この特長により、自然存在比が少なく、吸収強度が弱い $^{13}\text{CH}_4$ の吸収強度を容易に高い精度で測定することができる。

第 3 に、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の吸収強度が  $1.49 \times 10^{-21} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ と  $1.15 \times 10^{-21} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ でほぼ等しく（表 5-1）、測定系の非線形性やダイナミックレン

---

移の下準位のエネルギー、 $g_i$ は下準位の核スピン縮重度、 $Q(T)$ は全内部分配和、 $I_a$ は自然同位体存在率、 $c_2 = ch/k$ は第二放射定数、 $c$ は光速、 $h$ はプランク定数、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は参照温度（296 K）、 $R_{if} = \langle |i| \mathbf{M} |f\rangle|^2$ は遷移確率、 $\mathbf{M}$ は実効双極子行列演算子である。メタンの  $2255 \text{ cm}^{-1} \sim 3255 \text{ cm}^{-1}$ は $\nu_3$ 、 $\nu_1$ 、 $2\nu_4$ 、 $2\nu_2$ 、 $\nu_2 + \nu_4$ の 5 つのバンドの遷移が現れる領域である。この領域の遷移強度は、測定強度との差が 10%以内の場合は計算値が示されている。 $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ バンドの許容P枝では、強度の精度は 2%以内である。したがって、HITRANデータベースの強度の値は、メタンの同位体存在比を求めるには精度が不足している。

\* 付録C参照。



ジの問題が生じないため、高精度の測定が可能である。先述したように、同じ振動回転遷移では $^{13}\text{CH}_4$ に比べ、 $^{12}\text{CH}_4$ は吸収強度がほぼ100倍となる。そこで、 $^{12}\text{CH}_4$ については吸収強度の弱い結合音バンドの $\nu_2+\nu_4$ バンドに属する遷移、 $^{13}\text{CH}_4$ については吸収強度の強い基本音バンドの $\nu_3$ バンドの遷移を選び、光吸収量がほぼ等しい吸収線の組を作る。吸収長を調整して $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の吸収強度をそろえるよりも、異なる振動バンドに属する遷移で強度比較する方が簡便・高精度に存在比を決定できる。図5-2はこの組合せの振動バンドを示している。 $^{13}\text{CH}_4$ の吸収強度は約4倍で描いてある。 $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_2+\nu_4$ バンドは $2845\text{ cm}^{-1}$ にバンド原点を持ち、 $^{13}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ バンドは $3010\text{ cm}^{-1}$ にバンド原点を持つ。我々が選んだ最適な組合せでは、両遷移がほぼ同じ吸収強度を持ち、遷移における下準位の回転量子数が $^{12}\text{CH}_4$ のR枝と $^{13}\text{CH}_4$ のP枝とで同じになるところ（赤線）にある。

第4に両遷移の下準位の回転量子数 $J$ が6と共通であるので、温度変化による吸収強度比の変化が極めて小さい。

吸収強度は遷移の下準位の分布数に比例する。回転準位の分布数は球こま分子の場合、

$$f_{i,J} = \frac{S_i(2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}}{\sum_i \sum_{J=0}^{\infty} S_i(2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}} \quad (5.3)$$

となる。ここで $S_i$ はスピン統計重率、 $B$ は回転定数、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度であり、分母は分配関数である。 $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ の回転定数の値はそれぞれ、 $5.24104\text{ cm}^{-1}$ 、 $5.24119\text{ cm}^{-1}$ と決定されている [64, 65]。 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ とでは分子の重心にある炭素原子の質量が異なるだけであるので、質量差の回転

定数への影響は小さく  $\Delta B/B$  は 0.003 % である。これは  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  と  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  に対する  $\Delta B/B$  が 3.4 % であることと比べても非常に小さい [66]。また、対称性も変わらないのでスピン重率はともに  $S_A : S_F : S_E = 5 : 3 : 2$  となる\*。

$^{12}\text{CH}_4$  と  $^{13}\text{CH}_4$  の下準位の分布数比の温度変化が小さければ、強度比の温度変化も小さい。メタンの同位体存在比の測定から発生起源を解明するためには存在比の有効数字が少なくとも 4 桁必要である。そのためには、温度変化による分布数比変化を 4 桁以内に抑えなければならない。下準位の  $J$  がともに 6 の場合には 1 K あたりの分布数比変化は  $10^{-7}$  であるため、温度変化がせいぜい数 K と考えられる通常の実験室内では、温度変化による分布数比変化が問題となることはない。

第5に、これらの遷移はわずか  $0.27 \text{ cm}^{-1}$  しか離れておらず、1つの光源（半導体レーザーや差周波光源）で短時間に周波数掃引して記録することができる。

さらに、変調をかけずに直接吸収を記録した場合、波数  $2947.6679 \text{ cm}^{-1}$  にある  $^{12}\text{CH}_4$  の吸収線 ( $\nu_3$  バンドの  $\text{P}(7)\text{F}_1^{(2)}$ ) から吸収セルに実際に入射している光強度を見積もることができる。この吸収線のピーク付近では光が完全に吸収されているとみなすことができるため、吸収線がない部分の検出器の信号との差を入射光強度とすることができる。これにより、弱い中赤外光をビームスプリッターなどで分けて光強度参照セルに通し、光強度を常にモニターする必要がなくなる。

これだけの条件を満たす組合せをこれ以外に見つけ出すのは非常に困難である。 $^{13}\text{CH}_4$  は自然存在比が小さく、吸収強度が弱いため、吸収強度の強い  $\nu_3$  バンドを測定するのが良く、これと吸収強度がほぼ等しく、かつ、遷移の下準位の

---

\* 付録B参照。

回転量子数が等しい $^{12}\text{CH}_4$ の吸収線はほぼ一意に決まってしまうからである。また、他のより強い吸収線と重なっていると吸収強度を精密に測定するのは難しい。このような意味で我々が選んだ遷移の組合せは最適である。

### 5.3 実験

メタンの同位体比測定に最適な組合せの遷移は $3.4\ \mu\text{m}$ 付近の中赤外領域にある。本研究で開発した差周波光源の同調可能波長範囲は広いため、実際にこれらの遷移スペクトルを記録することができた。図 5-3は差周波光源を用いた分光計の概略図である。波長 $1064\ \text{nm}$ のNd:YAGレーザーと波長 $1.55\ \mu\text{m}$ の外部共振器型半導体レーザー(external cavity laser diode, ECLD)あるいはDFBレーザーを用いた。ECLDやDFBレーザーの出力はファイバーアンプによって $200\ \text{mW}$ まで増幅される。2つのレーザー光をダイクロイックミラーで重ね、アクロマティックレンズで集光して、バルクのPPLNに入射する。PPLNからの出射光のうち近赤外光をゲルマニウムフィルターで反射させ、中赤外光のみを取り出す。その後、中赤外光は長さ $35\ \text{cm}$ の吸収セルを通る。吸収セルには同位体濃縮をしていない純粋な気体メタンが封入してある。透過光は液体窒素温度に冷却したInSb光起電力型検出器(P5968、浜松ホトニクス社)で検出する。この検出器は紫外光や可視光に対しても感度があるため、ゲルマニウムフィルターをつけた。検出器の出力信号はアンプ(C4159-01、 $-3\ \text{dB}$ バンド幅 DC ~  $25\ \text{kHz}$ 、浜松ホトニクス社)で増幅して観測した。

中赤外光の周波数掃引は、YAGレーザーはフリーランとし、DFBレーザーの駆動電流またはECLDの外部共振器に取り付けられているPZT素子に印加する電圧を鋸波発振器で掃引することで行った。スペクトルを記録するために周波

数掃引する範囲は  $0.35 \text{ cm}^{-1}$  であり、1回の掃引にかかる時間は 0.2 秒である。吸収セルの透過光強度はデジタルオシロスコープ (TDS3012B、Tektronix社) でデジタルデータとして記録した。デジタルオシロスコープの縦軸の分解能は 9 ビットであり、積分回数はS/Nと系の安定度により適宜選んだ。

図 5-1の計算スペクトルでは、波数  $2947.6679 \text{ cm}^{-1}$  に強度の大きな $^{12}\text{CH}_4$ の基本音バンドの遷移があるが、選んだ $^{13}\text{CH}_4$ の遷移には重大な干渉がないことを予測していた。しかし、観測された強い遷移のスペクトル (図 5-4) は長く裾を引き、選んだ $^{13}\text{CH}_4$ の遷移の中心周波数での吸収強度に影響を与えていた。低圧気体試料のスペクトルはドップラー幅によるガウス型になり、圧力が高いと圧力幅が支配的になりローレンツ型になる。測定した試料の圧力 (メタン 0.96 Torr) ではガウス型のスペクトルであるが、遷移周波数からの離調が大きくなるとローレンツ型のスペクトルよりも強度が速く減衰する。したがって、離調が大きいところでは強度はローレンツ型のスペクトルで支配され、裾の引き方は試料圧力で決まる。

圧力幅により吸収線が裾を引き、吸収線同士が重なり合うのを防ぐため、圧力を 0.38 Torrまで低くする。圧力を低くすると吸収線の強度が弱くなるため、吸収長を長くした (図 5-5)。長さ 94 cmのセルを光が 1 往復するように光路を調整した。

また、 $1.55 \mu\text{m}$ の励起光源としてECLDとファイバーアンプを用いた場合、ECLDの周波数を掃引すると検出器で検出される赤外光強度がわずかに変動し、その大きさはpeak to peakで光強度の 1/300 であった。これでは強度測定の精度は最善でも 3.3 %であることになる。この強度変動は時間的にランダムな強度変動ではなく、赤外周波数に依存して周期的に再現される。そのため、信号を積分してもS/Nを改善することはできない。この光強度変動は光ファイバーによつ

て引き起こされる干渉縞によるものであると考えた。そこで、ファイバーアンプを使わずに測定した。1.55  $\mu\text{m}$ の光源としてDFBレーザーを用いた。この場合発生する中赤外光強度は7.3  $\mu\text{W}$ 以上から0.15  $\mu\text{W}$ 程度へと大幅に減少するが、光強度変動を1/500以下まで抑えることができた。この変動の周期は70 MHzである。また、ショットノイズレベルは $1.7 \times 10^{-5}$ である（検出器のバンド幅25 kHz、スペクトルの積分回数64回）。したがって、吸収強度測定には、ショットノイズよりも干渉縞による強度変動の影響が大きい。

吸収線の吸収係数の比 $k_c(^{13}\text{CH}_4)/k_c(^{12}\text{CH}_4)$ を数分から数時間おきに3日間計31回測定した（図5-6）。スペクトルの積分回数は64回とした。64回積分して1つのスペクトルを記録するのにかかる時間は13秒である。スペクトルを記録する際には装置全体をビニールシートで覆い、さらに周囲を暗幕で覆い、温度変化や振動の影響が少なくなるようにした。周波数掃引範囲が記録に要する時間程度ではドリフトしないことを確認した後、スペクトルを記録した。記録した典型的なスペクトルは図5-7である。波数2947.6679  $\text{cm}^{-1}$ にある強度の大きな $^{12}\text{CH}_4$ の基本音バンドの遷移の裾の強度は急速に減少していて、選んだ $^{13}\text{CH}_4$ の遷移の中心周波数での吸収強度に影響を与えていない。

## 5.4 解析および結果

記録したスペクトルから吸収線の強度比を決定するには次のようにした。①選んだ遷移ごとに吸収線がない部分での検出器の信号強度の近似直線を引き、これから試料による吸収がないときの信号強度を推定する（図5-8）。②この値と得られたスペクトルの値との差をとり、吸収強度とする。③波数2947.6679  $\text{cm}^{-1}$ にある強度の大きい $^{12}\text{CH}_4$ の $\nu_3$ バンドのP(7)F<sub>1</sub><sup>(2)</sup>の吸収線のところでは完

全に光を吸収し、透過光強度がゼロになっているとする。④この値を吸収線がない部分での検出器の信号強度の近似直線から引いて入射光強度とする。求めた吸収強度と入射光強度の比を吸収率とする。透過率 = 1 - 吸収率として透過率を求め、得られた透過率の自然対数をとる。これにより Lambert-Beer の法則  $I = I_0 e^{-kcl}$  の指数関数の指数  $-kcl$  が得られる。吸収長  $l$  は両方の同位体で等しいので、 $^{13}\text{CH}_4$  の吸収線のピーク位置での指数と  $^{12}\text{CH}_4$  の吸収線のピーク位置での指数の比を取ると、吸収係数の比  $kc(^{13}\text{CH}_4)/kc(^{12}\text{CH}_4)$  が求まる。

$kc(^{13}\text{CH}_4)/kc(^{12}\text{CH}_4)$  の 3 日間 (31 回) の平均は 0.7485 であり、31 回測定したときの平均値の標準偏差は 0.002 である。相対精度は 3 % である。短期的に安定で数日おきに測定しても再現性のある強度比測定分光計が開発できた。

この分光計による吸収強度の短期測定精度を制限しているのは、スペクトルを記録するために周波数掃引したときに、光路中の光学素子間で引き起こされる干渉縞による光強度変動である。この光強度変動をデジタルオシロスコープでは観測できない程度 (1/500) にし、かつ、光強度が弱くなりすぎないように光路を調整してからスペクトルを記録している。したがって、検出光強度の揺らぎはデジタルオシロスコープの縦軸の分解能程度まで抑えられている。デジタルオシロスコープの縦軸の分解能を上げてさらに精度を増すためには、干渉縞による光強度変動をさらに抑える必要がある。

この測定法では変調分光法は用いていない。このため赤外検出器で検出される背景赤外光強度の時間的な安定性も長期測定精度、再現性に影響する。スペクトルを記録している間に検出される光強度が分子による吸収線以外の原因で変化すると、直接、測定精度が悪くなる。使用している検出器は紫外光や可視光に対しても感度があるが、波長  $1.65 \mu\text{m}$  以下の光については検出器に入射す

るのをゲルマニウムフィルターで防いでいる。検出器に入射する波長  $1.65 \mu\text{m}$  以上の差周波光以外の光強度を弱めるために、検出器の窓の前を黒い紙製の長さ  $10 \text{ cm}$  の筒で覆った。これにより、背景光による検出強度の揺らぎは抑えてある。検出器からの信号には、入射差周波光による信号強度の 4 倍程度の強度がある背景光による信号が重畳している。現在の装置では光強度が弱いため、相対的に背景光の影響が大きい。

差周波光の強度の安定性は励起光源の出力の安定性、および、結晶の変換効率の安定性によって決まる。これらは現在の精度では影響していないが、さらに精度を上げて、干渉縞による光強度変動の影響がなくなると問題となる。また、スペクトルは時間的にランダムな強度揺らぎを減らすために積算して記録しているので、励起光源の発振周波数が記録時間内で安定である必要がある。

## 5.5 結論

本研究ではメタンの同位体存在比測定に最適な $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の遷移を選び出した。開発した分光計の同調波長域が広いため、実際にこれらの遷移スペクトルを記録することができた。吸収線の強度を繰り返し測定した結果、吸収係数の比を 3 %の精度で決定できることがわかった。これは、同位体ごとに光源を用意せずに、光源を 1 つだけ用いた吸収分光法による吸収係数比決定精度としては最高である。装置自体の高い吸収係数比決定精度を達成して初めて、標準試料との比較が意味を持つ。今後、標準試料を用いた同位体存在比決定に役立つはずである。

さらに測定精度、再現性を高めることで強度比から存在比に関する有効な情報を得ることができる。特に、より高出力の中赤外光源を用いることで背景赤

外光の相対的な信号強度を減らして感度を高めることができる。背景赤外光の相対的な信号強度が減少すれば背景赤外光強度の時間的な揺らぎが測定精度に与える影響も減少する。

赤外光に周波数変調をかけ、変調分光法により感度を稼ぐのは一般的には有効な方法ではあるが、我々が選んだ遷移に関してはあまり良いとはいえない。周波数変調により発生するサイドバンドがすぐ近くにある測定したい吸収線の強度に影響を与えてしまう恐れがあるからである。周波数変調分光法は周波数掃引してスペクトルを記録するのではなく、我々が選んだ遷移ごとにそれぞれ中赤外光の波長を周波数安定化して測定する方法を採用するならば有効である。ただし、その場合には、実際に吸収セルに入射している光強度を見積もるための参照セルなどを用意して、常に光強度をモニターしておく必要がある。

より高感度な分光計を構築することは十分可能であり、メタンの同位体存在比精密測定に対して、本研究は非常に強力な方法を提供したといえる。



表 5-1 メタン同位体存在比精密測定に最適な遷移

表中に掲げられた数値はHITRANデータベースによる [63]。

同位体	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$
遷移周波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	2947.4246	2947.6970
強度 ( $\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ )	$1.49 \times 10^{-21}$	$1.15 \times 10^{-21}$
振動バンド	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_3$
遷移の帰属	R(6) F <sub>1</sub>	P(6) A <sub>1</sub>

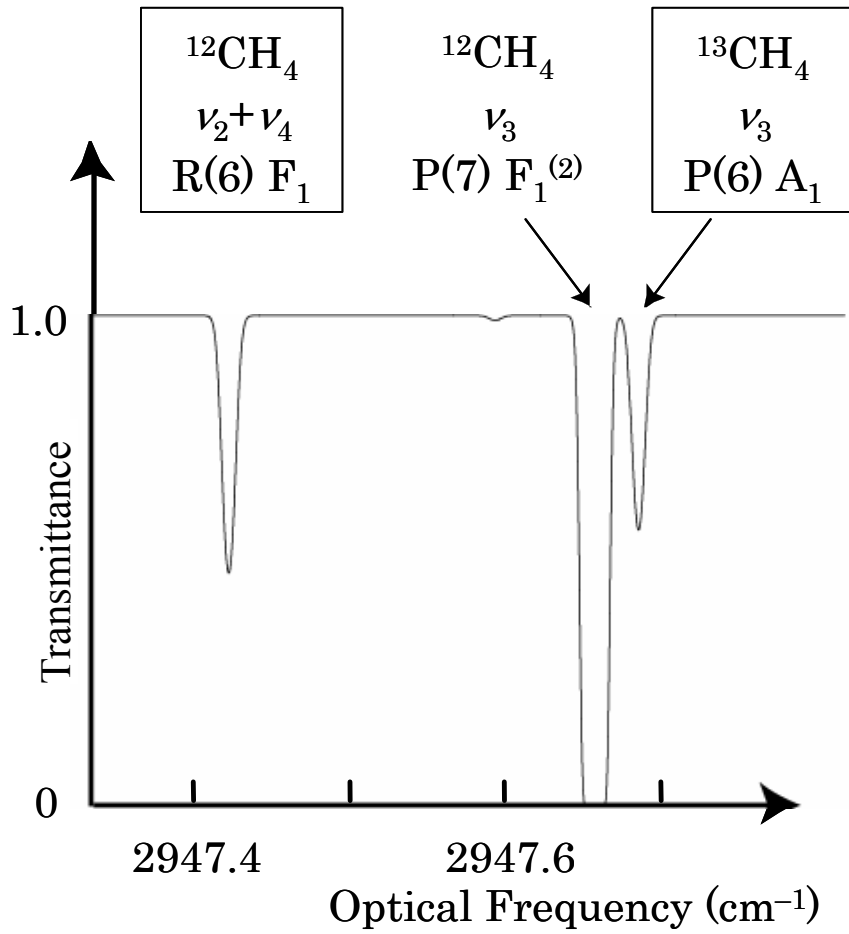


図 5-1 最適な組合せ付近のスペクトル

吸収長 35 cm、メタンの圧力 4 Torr、温度 300 K として HITRAN データベースを用いて計算した。

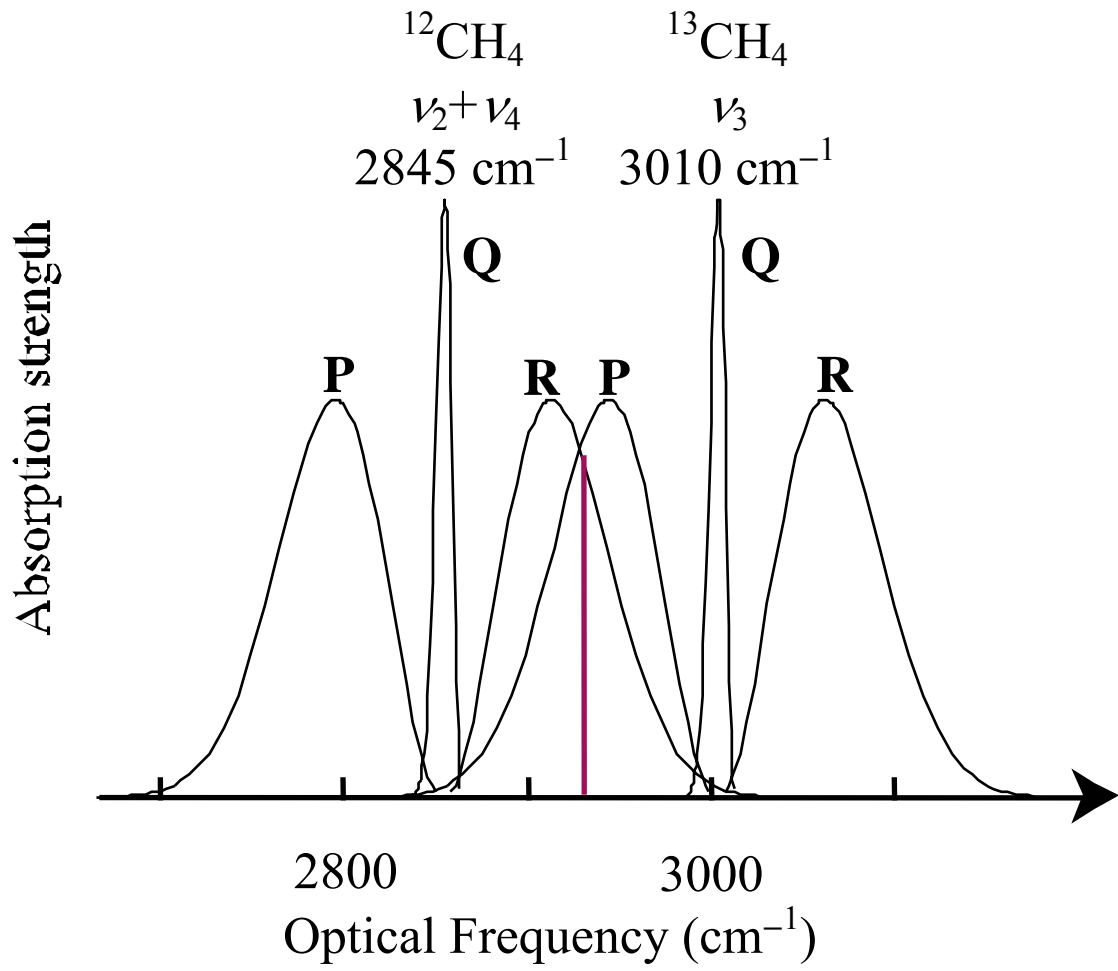


図 5-2 振動バンド

$^{13}\text{CH}_4$ の吸収強度は約4倍で描いてある。

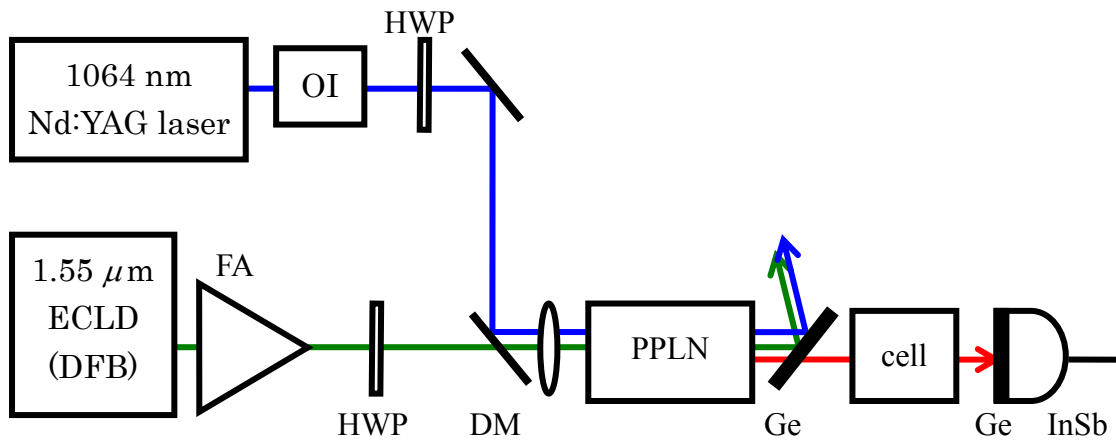


図 5-3 差周波光源を用いた分光計 1

OI: 光アイソレーター、HWP:  $\lambda/2$  板、ECLD: 外部共振器型半導体レーザー、DFB: DFBレーザー、FA: ファイバーアンプ、DM: ダイクロイックミラー、PPLN: 周期的分極反転構造を持つLiNbO<sub>3</sub>結晶

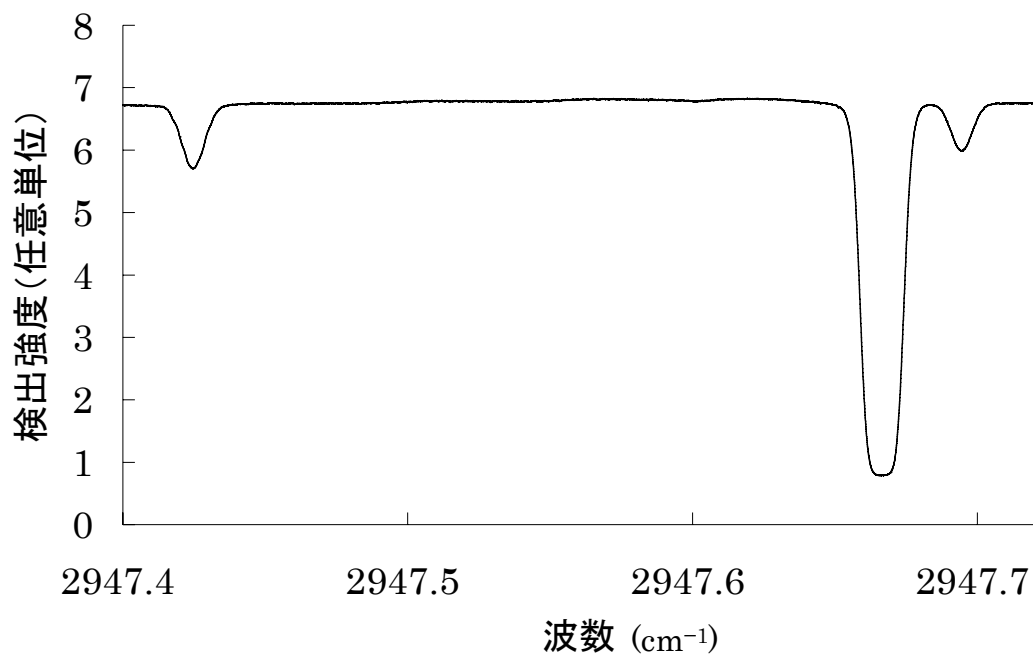


図 5-4 観測した最適な組合せ付近のスペクトル 1

吸収長 35 cm、メタン圧力 0.96 Torr、室温で観測。波数  $2947.6679 \text{ cm}^{-1}$ にある強度の大きな $^{12}\text{CH}_4$ の基本音バンドの遷移のスペクトルは長く裾を引き、選んだ $^{13}\text{CH}_4$ の遷移の中心周波数での吸収強度に影響を与えている。

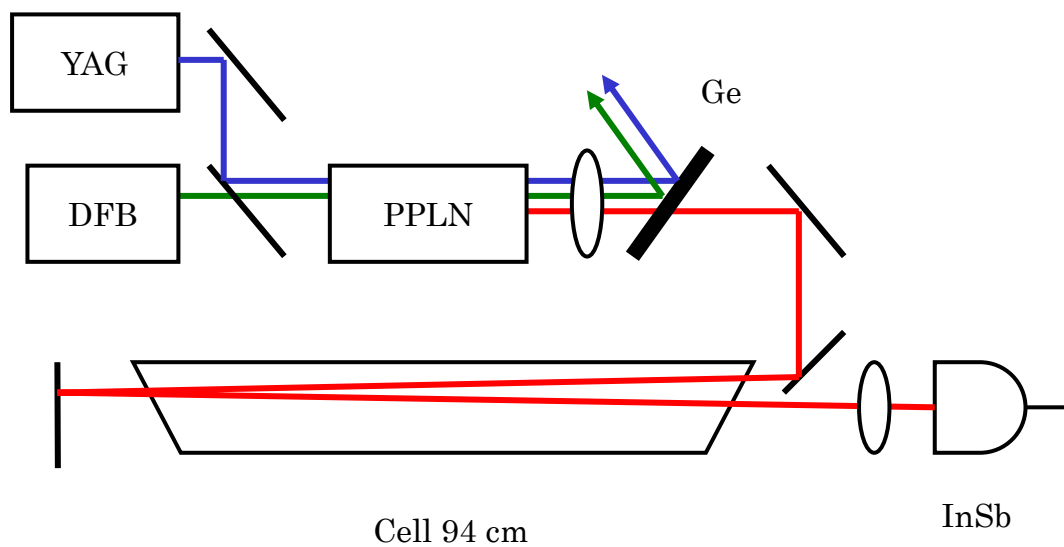


図 5-5 差周波光源を用いた分光計 2

YAG: YAGレーザー、DFB: DFBレーザー、PPLN: 周期的分極反転構造を持つ  
LiNbO<sub>3</sub>結晶

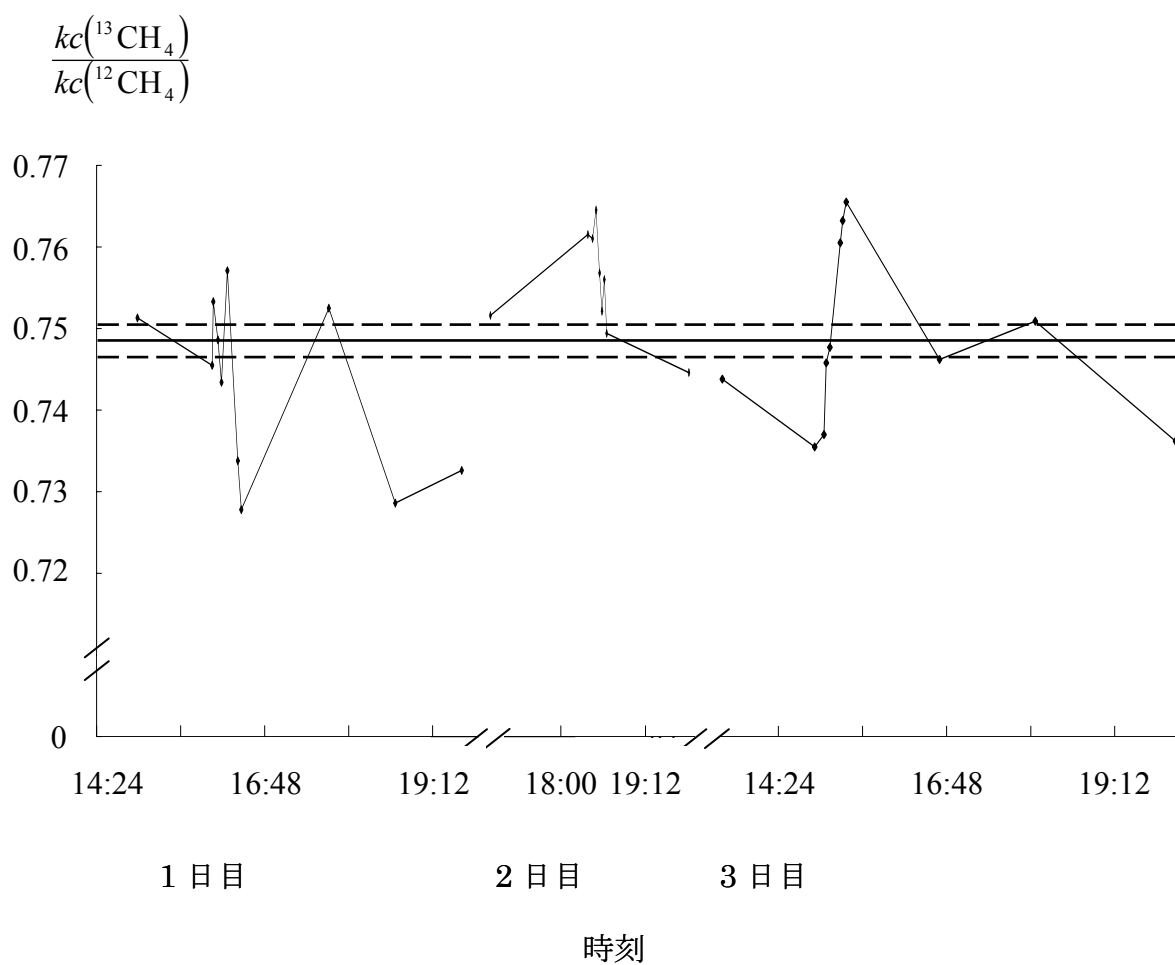


図 5-6 吸収線の吸収係数の比 $kc(^{13}\text{CH}_4)/kc(^{12}\text{CH}_4)$ の測定結果の再現性

平均値 (0.7485) を実線、平均値の標準偏差 (0.002) の範囲を点線で示してある。

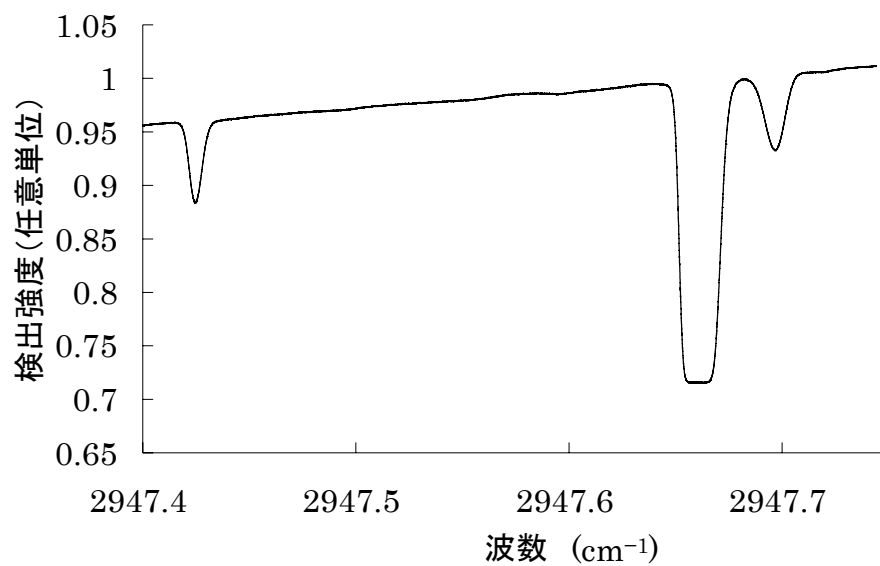


図 5-7 観測した最適な組合せ付近のスペクトル 2

長さ 94 cm のセルを光が 1 往復するように光路を調整し、ファイバーアンプを使わずに測定した。メタン圧力 0.38 Torr、室温で観測。波数  $2947.6679 \text{ cm}^{-1}$  にある強度の大きな  $^{12}\text{CH}_4$  の基本音バンドの遷移の裾の強度は急速に減少していて、選んだ  $^{13}\text{CH}_4$  の遷移の中心周波数での吸収強度に影響を与えていない。



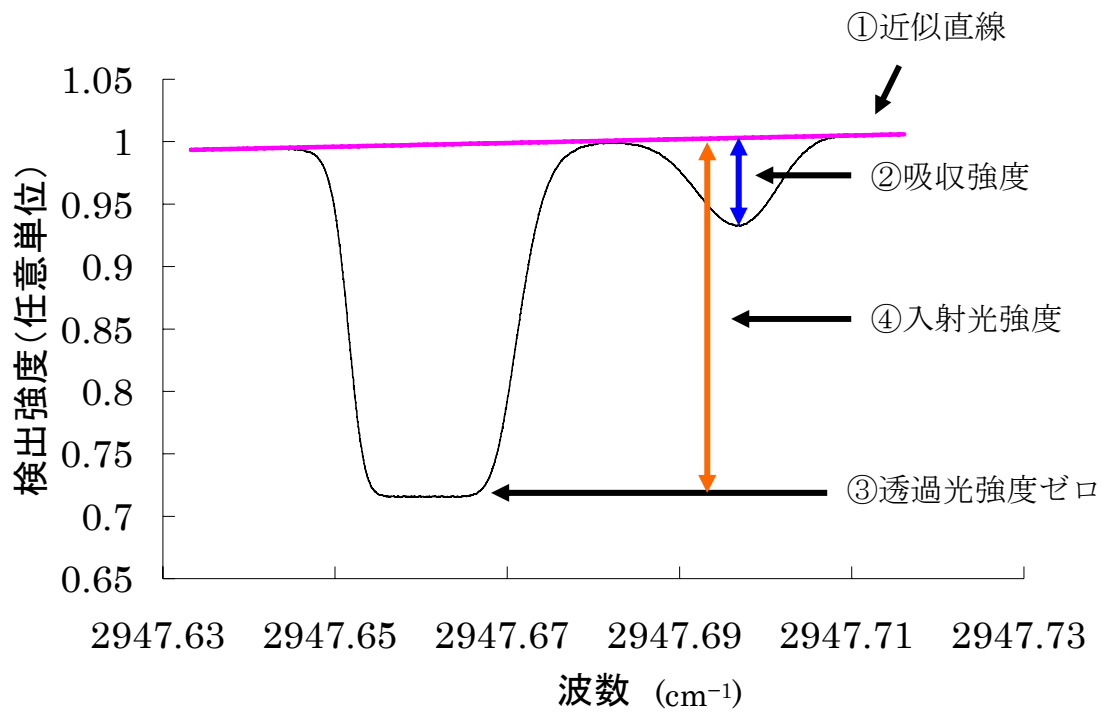


図 5-8 吸収線の強度比の決定法

## 第6章 結論

本研究では差周波発生法を用いて波長  $3.4 \mu\text{m}$  帯で連続同調波数範囲が  $91 \text{ cm}^{-1}$  と広く、スペクトル線幅が  $0.06 \text{ MHz}$  (HWHM) と狭い中赤外コヒーレント光源を製作し、これを用いた高感度高分解能分光計を開発した。この分光計のスペクトル分解能と検出感度を調べるためにメタン分子のサブドップラー分解能スペクトルを観測した。また、 $^{12}\text{CH}_4$  と  $^{13}\text{CH}_4$  の同位体存在比決定に最適な遷移の組合せを見出し、そのドップラー分解能スペクトルを記録して、吸収係数比を精密決定した。これは分光計が広い同調波長域を持つために初めて可能となった。

サブドップラー分解能を実現するには非線形吸収分光法を用いるのが一般的である。製作した光源は差周波発生としては標準的な出力が得られたが、非線形効果を誘起するには十分ではない。そのため、光共振器を吸収セルとして使い、セル内の光電場を増強した。この結果、わずか数  $\mu\text{W}$  の赤外光により  $^{12}\text{CH}_4$  の  $\nu_3$  基本音バンドの非線形吸収スペクトルを観測することに成功した。その線幅は  $0.33 \text{ MHz}$  (HWHM) とこれまでの同様な分光計に比べ狭く、分解能が高い分光計であることを示した。また、開発した分光計は感度が高く、自然存在比が  $1.1\%$  の  $^{13}\text{CH}_4$  でも非線形吸収スペクトルを観測することに成功した。この遷移は波長  $3.39 \mu\text{m}$  の He-Ne レーザーでは同調できない遷移であり、分光計が広い同調範囲を持つ本研究により初めて観測された。また、He-Ne レーザーを用いていない分光計では、世界で初めて  $^{13}\text{CH}_4$  のラムディップの観測に成功した。

同位体存在比は試料物質の生成過程に依存し、物質循環を解明する手がかりを与える。試料気体の吸収スペクトルを記録し、各同位体に由来する吸収線の強度比を測定することで試料中の同位体存在比を決定できる。同位体存在比決

定に適した $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の遷移の組合せを探索し、多くの必要条件、望ましい条件を同時に満足する最適な遷移の組合せを選び出した。このような組合せが実在すること自身が驚くべき幸運といえる。開発した分光計の同調波長範囲が広いこと、実際にこれらの遷移スペクトルを記録することができた。吸収線の強度を繰り返し測定した結果、吸収係数の比を3%の精度で決定できることがわかった。これは、光源を1つだけ用いた吸収分光法による吸収係数比決定精度としては最高である。メタンの同位体存在比精密測定について有力な手法を提供したといえる。

本研究で開発した分光計は高い分解能と検出感度、および、広い同調波長範囲を併せ持ち、中赤外領域における分子分光学におおいに寄与することができる。対称性が低い分子、大きな分子、重い分子では、スペクトル線が密集し、ドップラー分解能では吸収線同士を分離できない。高次の振動回転相互作用、超微細相互作用、トンネル効果によるスペクトル線の分裂もドップラー幅に比べて小さい。シュタルク効果やゼーマン効果の研究にも高いスペクトル分解能は役立つ。応用においても、多種の気体が混合した試料の同定や定量分析に本研究で開発した分光計は有効である。キャビティーリングダウン分光法も光共振器を用いて高感度を実現しているが、スペクトル分解能はドップラー幅で制限されている。

分光計をさらに高性能化することも可能である。PPLNには通常いくつか異なる反転周期を持つチャンネルがあり、温度による微調整を用いれば、非常に広い波長領域をカバーできる。開発した分光計の同調可能波数範囲は2922~3013  $\text{cm}^{-1}$ であり、これは1.55  $\mu\text{m}$ 光源の同調可能波長範囲で決まっている。この波長付近では光通信用に開発された高性能の外部共振器型レーザーを入手できるので、同調可能波長範囲を広げるのは容易である。波長1.3~1.7  $\mu\text{m}$ まで発振

する励起光源があれば  $1700 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  をカバーすることが可能であり、水素原子を含むX-H伸縮振動（XはC、N、O原子など）はすべて観測可能となる。スペクトル幅は  $1.55 \mu\text{m}$  光源の周波数安定化で制限されている。高フィネスの参照共振器に  $1.55 \mu\text{m}$  光源の周波数を安定化すれば  $10 \text{ kHz}$  程度にまで狭めることは難しくない。また、ごく最近開発された光導波路型PPLNを利用すれば波長変換効率が2桁以上増加する。これにより、光共振器を用いない飽和分光や、バックグラウンドのドリフトの影響が少ない同位体比測定が可能となる。しかし、現状では波長掃引時に干渉によるフリッジが現れるため、分光用光源としてはまだ開発途上である。

## 謝辞

指導教員の佐々田博之慶應義塾大学教授には差周波法による中赤外光の発生という興味深いテーマを紹介していただきました。また、理論から実験装置の製作、実験、論文執筆にいたるまでいろいろな相談に応じていただき、たいへんお世話になりました。

本研究は東京工業大学大学院の吉田尚弘教授による研究プロジェクト「アイソトポマーによる温暖化気体ソース - シンクの定量的評価」の一部として行われました。多大な援助をしていただき感謝しています。

中国科学院安徽光學精密機械研究所の高曉明教授にはサブドップラー分解能分光で用いたファブリー・ペロー共振器セルを製作していただきました。また、共振器セルで吸収がある場合の実効的なフィネスの理論を教えてくださいました。

上原喜代治慶應義塾大学名誉教授には実験機器を快く貸与していただき、感謝しています。また、貴重なご意見をいただきました。

慶應義塾大学日向裕幸教授、神成文彦教授、東京工業大学金森英人助教授には多くの貴重なご意見をいただきました。

佐々田研究室の諸先輩方をはじめ、研究室でともに研究生を送った多くの方にいろいろなことを教えてくださいました。お世話になった方々に心より御礼申し上げます。

2006年12月

安在 建治

## 付録

### 付録 A 対称こま分子のエネルギーと振動回転スペクトル

対称こま分子のエネルギーと振動回転スペクトルは次のようになる [67]。

分子の振動回転エネルギー $E(v, J, K)$ は振動エネルギー $E_{vib}$ と回転エネルギー $E_{rot}$ を用いて近似的に

$$E(v, J, K) = E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{A.1})$$

と表される。ここで振動エネルギー $E_{vib}$ は調和振動子近似で

$$\frac{E_{vib}}{hc} = \sum_i \tilde{\nu}_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (\text{A.2})$$

となる。ここで、 $h$ はプランク定数、 $c$ は真空中の光速、 $\tilde{\nu}_i$ は基本振動周波数(波数単位)、 $v_i$ は振動量子数、 $d_i$ は振動の縮退度を表す。

回転エネルギーについて、対称こま分子を考える。分子の3つの主慣性モーメント $I_A, I_B, I_C$  ( $I_A \leq I_B \leq I_C$ )のうち、2つが等しい分子を対称こま分子という。

$$I_A < I_B = I_C \quad (\text{A.3})$$

の場合、これを扁長(prolate)対称こま分子という。塩化メチル $\text{CH}_3\text{Cl}$ 分子やヨウ化メチル( $\text{CH}_3\text{I}$ )、アリレン $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 分子などがその例である。また、

$$I_A = I_B < I_C \quad (\text{A.4})$$

の場合、これを扁平(oblate)対称こま分子という。アンモニア $\text{NH}_3$ 分子や三フッ化ホウ素 $\text{BF}_3$ 分子などがその例である。また、すべての慣性モーメントが等しい分子は球こま分子と呼ばれ、メタンがその例である。扁長対称こま分子の場合、

回転エネルギーは 2 つの量子数  $J$ 、 $K$  により、

$$\frac{E_{J,K}}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (\text{A.5})$$

と表される。 $J$  は分子の全角運動量を表す量子数、 $K$  は全角運動量の分子軸方向の成分を表す量子数で、

$$J = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad (\text{A.6})$$

である。ただし、

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c}, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_A c} \quad (\text{A.7})$$

である。扁平対称こま分子の場合には、(A.5)式で  $A$  の代わりに

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_C c} \quad (\text{A.8})$$

を入れればよい。

基底準位  $(v, J, K)$  から励起準位  $(v', J', K')$  への遷移に伴って吸収される光エネルギーは

$$\Delta E = E(v', J', K') - E(v, J, K) \quad (\text{A.9})$$

となる。振動遷移双極子モーメントが分子軸と平行な場合、振動回転遷移は  $\Delta J = \pm 1$ 、 $\Delta K = 0$  の選択則に従って起こる。 $\Delta J = -1$  の遷移による吸収スペクトルは P 枝(branch)、 $\Delta J = 0$  は Q 枝、 $\Delta J = +1$  を R 枝と呼ぶ。たとえば  $J = 23$ 、 $K = 11$  から  $J = 24$ 、 $K = 11$  への遷移による吸収スペクトル線は、R(23,11) と表す。

$$\frac{E(v, J+1, K) - E(v', J, K)}{hc} = \Delta E_{vib} + B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

$$= \Delta E_{\text{vib}} + 2B(J+1) \quad (\text{A.10})$$

から周波数軸上ではスペクトルが  $2B$  の間隔で並ぶことがわかる。

熱平衡状態では  $n$  番目の準位に存在する分子の数  $N_n$  は、 $T$  を温度、 $k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  を Boltzmann 定数とすると、

$$N_n \propto \exp \frac{-E_n}{k_B T} \quad (\text{A.11})$$

で表される。これから分子数が  $e^{-1}$  程度になるエネルギーは

$$E_n \approx k_B T \quad (\text{A.12})$$

である。(A.5)より球こま分子の回転エネルギーでは

$$\frac{E_{\text{rot}}}{hc} = BJ(J+1) \approx \frac{k_B T}{hc} \quad (\text{A.13})$$

となる。これから、分子数が  $e^{-1}$  程度になる量子数  $J$  は

$$J \approx \sqrt{\frac{k_B T}{Bhc}} \quad (\text{A.14})$$

となる。スペクトル全体は(A.10)より

$$2BhcJ = 2\sqrt{Bhck_B T} \quad (\text{A.15})$$

にわたって広がっている。振動回転スペクトルではP枝 ( $\Delta J = -1$ )、R枝 ( $\Delta J = +1$ ) があるので、さらに2倍になり、

$$4BhcJ = 4\sqrt{Bhck_B T} \quad (\text{A.16})$$

にわたってスペクトルが広がっている。

メタン分子の場合、回転定数  $B$  の値は  $5.25 \text{ cm}^{-1}$  である。 $T \approx 300 \text{ K}$  では  $k_B T \approx$



200  $\text{cm}^{-1}$ であるので、少なく見積もっても 100  $\text{cm}^{-1}$ にわたってスペクトルが広がっていることになる。

## 付録 B メタン分子の対称性とスピン重率

メタン分子 $^{12}\text{CH}_4$ は球こま分子であり、対称性 $T_d$ をもつ。H原子は正四面体の頂点にあり、C原子は正四面体の中心にある。核Hのスピンは $1/2$ であり、核 $^{12}\text{C}$ はスピンをもたない。点群 $T_d$ は4個の同種粒子の置換群 $\pi_4$ と同型である。したがって、これらの群の類の間で1対1の対応が成り立つ。

$$\begin{array}{l}
 T_d \text{の類:} \quad E \quad C_3 \quad C_2 \quad \sigma_d \quad S_4 \\
 \pi_4 \text{の類:} \quad \{1^4\} \quad \{1^3\} \quad \{2^2\} \quad \{1^2 2\} \quad \{4\}
 \end{array} \quad (\text{B.1})$$

2つの群の既約表現の間にも1対1の対応が成り立たなければならない。指標表より

$$\begin{array}{l}
 T_d \text{の既約表現:} \quad A_1 \quad A_2 \quad E \quad F_1 \quad F_2 \\
 \pi_4 \text{の既約表現:} \quad [4] \quad [1^4] \quad [2^2] \quad [21^2] \quad [31]
 \end{array} \quad (\text{B.2})$$

となる。スピン $1/2$ であるので、スピニヤング図は

$$\begin{array}{l}
 [\lambda]_{\text{spin}}: \quad [4] \quad [31] \quad [2^2] \\
 I: \quad 2 \quad 1 \quad 0
 \end{array}$$

となる。これらに対応する座標のヤング図は

$$[\lambda]_{\text{coord}}: \quad [1^4] \quad [21^2] \quad [2^2]$$

となり、(B.2)より、既約表現では

$$A_2, \quad F_1, \quad E$$

となる。その結果、核スピン重率は

$$5A_2, \quad 3F_1, \quad 1E \quad (\text{B.3})$$

となる。

点群  $T_d$  は回転のほかに、鏡映  $\sigma_d$  を持つ。回転関数のふるまいは軸まわりの回転に関して決定される。しかし、もし、対称面に垂直な軸まわりの  $C_2$  回転における回転関数のふるまいがわかっているならば、反転  $I$  におけるふるまいが与えられているとすると、鏡映  $\sigma_d$  における全座標関数のふるまいも

$$\sigma_d = IC_2 \quad (\text{B.4})$$

のように決定できる。 $T_d$  の対称面をそれらに垂直な 2 回軸で置き換えると、 $T_d$  と同様な群  $O$  を得る。(B.4) を考慮して、 $T_d$  と  $O$  に対する指標表を使って、回転関数と全座標関数の対称性の型の対応を決定すると表 B-1 のようになる。E 型の回転状態だけが反転により分裂する。 $A_1$ 、 $F_2$  型の回転状態は負の座標関数の  $A_2$ 、 $F_1$  型に対応する。したがって、正負両方の状態を考慮すると、スピン統計重率は

$$5A, \quad 3F, \quad 2E \quad (\text{B.5})$$

となる。

表 B-1 メタン分子の回転状態の分類

$J$	回転状態の対称性	全座標関数の対称性と核スピン統計重率	
		(+)	(-)
0	$A_1$	—	$5A_2$
1	$F_1$	$3F_1$	—
2	$E, F_2$	$1E$	$1E, 3F_1$
3	$A_2, F_1, F_2$	$5A_2, 3F_1$	$3F_1$
4	$A_1, E, F_1, F_2$	$1E, 3F_1$	$5A_2, 1E, 3F_1$

## 付録C $^{13}\text{CH}_4$ の回転準位分布数

吸収強度は遷移の下準位の分布数に比例する。回転準位の分布数は球こま分子の場合、

$$f_{i,J} = \frac{S_i(2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}}{\sum_i \sum_{J=0}^{\infty} S_i(2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}} \quad (\text{C.1})$$

となる。ここで $S_i$ はスピン統計重率、 $J$ は回転量子数、 $B$ は回転定数、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度であり、分母は分配関数である。 $^{13}\text{CH}_4$ の回転定数の値は $5.24119 \text{ cm}^{-1}$ と決定されている [65]。 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ とでは分子の重心にある炭素原子の質量が異なるだけで対称性も変わらないのでスピン重率は $S_A : S_F : S_E = 5 : 3 : 2$ となる\*。300 Kで分布数 $f_{i,J}$ を計算すると図C-1のようになる。 $J=6$ の準位の分布数はボルツマン分布における最大値の近くの値をとり、かつ、 $A_1$ 準位はスピン統計重率が大きいいため、遷移における下準位の分布数が多い。

---

\* 付録B参照。



付録D LiNbO<sub>3</sub> (lithium niobate) の光学特性

結晶	LiNbO <sub>3</sub>
結晶系	三方晶 (3m)
キュリー温度 (°C)	1143
透明領域 (μm)	0.35~5.0
屈折率 (1064 nm)	$n_o = 2.2340$ $n_e = 2.1554$
非線形光学定数 (1064 nm) (pm/V) $[d_{eff} = 2d_{33} / \pi]$	$d_{31} = -1.4$ $d_{33} = -21$ $d_{22} = 2.2$ $d_{eff} = -13$

## 付録E PPLNの使用する分極反転周期と温度を求める方法

ポンプ光の波長を $\lambda_p$ 、シグナル光の波長を $\lambda_s$ 、アイドラー光の波長を $\lambda_i$ とする。  
まず、各波長に対するLiNbO<sub>3</sub> (lithium niobate)の異常光線の屈折率 $n_{ke}$  ( $k = p, s, i$ ) をSellmeier方程式

$$n_{ke}^2 = a_1 + b_1 f + \frac{a_2 + b_2 f}{\lambda^2 - (a_3 + b_3 f)^2} + \frac{a_4 + b_4 f}{\lambda^2 - a_5^2} - a_6 \lambda^2 \quad (\text{E.1})$$

に基づいて求める [68]。温度パラメータ $f$ は絶対温度 $T$ の 2 乗を参照温度 $T_0$ で値が 0 になるようにしたものである。

$$f = T^2 - T_0^2 \quad (\text{E.2})$$

各波長は $\mu\text{m}$ 単位で表されているとすると、パラメータ $a_1 \sim a_6$ および $b_1 \sim b_4$ は表E-1で与えられる値をとる。

次に位相不整合

$$\Delta k \equiv k_p - k_s - k_i = 2\pi \left( \frac{n_{pe}}{\lambda_p} - \frac{n_{se}}{\lambda_s} - \frac{n_{ie}}{\lambda_i} \right) \quad (\text{E.3})$$

を計算し、さらに、(3.12)式と(E.3)式から結晶の使用温度での周期 $\Lambda_W$ が求まる。

$$\Lambda_W = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (\text{E.4})$$

LiNbO<sub>3</sub>の熱膨張率は

$$\frac{d}{d_R} = 1 + \alpha(T - T_R) + \beta(T - T_R)^2$$

と表され、室温 $T_R$ を 298.15 K (= 25 °C) とすると

$$\alpha = 1.54 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$



$$\beta = 5.3 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$$

となる [69]。室温 (25 °C) での結晶周期は

$$A_R = \frac{A_W}{d/d_{25}} \quad (\text{E.5})$$

で求まる。以上の手順で結晶の使用温度  $T$  を変化させて  $A_R$  を求め、 $A_R$  が使用する PPLN 結晶の周期と一致する使用温度  $T$  を求める。

例としてポンプ光の波長  $\lambda_p$  を 1064 nm、シグナル光の波長  $\lambda_s$  を 1550 nm とすると、アイドラー光の波長  $\lambda_i$  は 3393 nm となる。結晶の使用温度  $T$  を 315.15 K (= 42 °C) とすると、 $n_{pe}$ 、 $n_{se}$ 、 $n_{ie}$  はそれぞれ、2.1565、2.1385、2.0828 となる。各波長間の位相不整合  $\Delta k$  は  $2.09 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  となる。結晶の使用温度での周期  $A_W$  は 30.00  $\mu\text{m}$  となり、室温 (25 °C) での結晶周期  $A_W$  も 30.00  $\mu\text{m}$  となる。このようにして励起光源の波長から最適な分極反転周期と結晶温度を求めるソフトウェア (PPLN Tutorial とそれに付属の spreadsheet) がある [70]。

表E-1 LiNbO<sub>3</sub>のSellmeier方程式のパラメーター

パラメーター	値
$a_1$	5.35583
$a_2$	0.100473 $\mu\text{m}^2$
$a_3$	0.20692 $\mu\text{m}$
$a_4$	100 $\mu\text{m}^2$
$a_5$	11.34927 $\mu\text{m}$
$a_6$	$1.5334 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$
$b_1$	$4.629 \times 10^{-7} \text{K}^{-2}$
$b_2$	$3.862 \times 10^{-8} \mu\text{m}^2\text{K}^{-2}$
$b_3$	$-0.89 \times 10^{-8} \mu\text{m}\text{K}^{-2}$
$b_4$	$2.657 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2\text{K}^{-2}$

参照温度  $T_0 = 297.65 \text{ K} = 24.5 \text{ }^\circ\text{C}$

## 参考文献

---

- [1] G. Magerl, W. Schupita, J. M. Frye, W. A. Kreiner, and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 72 (1984).
- [2] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini, and H. Melchior, *Sci. Express*, 1 (2001).
- [3] M. S. Taubman, T. L. Myers, B. D. Cannon, R. M. Williams, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, and A. Y. Cho, *Opt. Lett.* **27**, 2164 (2002).
- [4] A. S. Pine, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 1683 (1974).
- [5] T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).
- [6] T. Amano, and M. C. Chan, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **358**, 2457 (2000).
- [7] C. M. Lovejoy, and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **86**, 3151 (1987).
- [8] S. Davis, D. Uy, and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **112**, 1823 (2000).
- [9] M. Seiter, D. Keller, and M. W. Sigrist, *Appl. Phys. B* **67**, 351 (1998).
- [10] M. Seiter, and M. W. Sigrist, *Opt. Lett.* **24**, 110 (1999).
- [11] P. Canarelli, Z. Benko, R. F. Curl, and F. K. Tittel, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 197 (1992).
- [12] A. H. Hielscher, C. E. Miller, D. C. Bayard, U. Simon, K. P. Smolka, R. F. Curl, and F. K. Tittel, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 1962 (1992).
- [13] D. Lee, T. Kaing, and J. J. Zondy, *Appl. Phys. B* **67**, 363 (1998).
- [14] H. D. Kronfeldt, G. Basar, and B. Sumpf, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 1859 (1996).
- [15] B. Sumpf, D. Rehle, T. Kelz, and H. D. Kronfeldt, *Appl. Phys. B* **67**, 369 (1998).
- [16] W. C. Eckhoff, R. S. Putnam, S. X. Wang, R. F. Curl, and F. K. Tittel, *Appl. Phys. B* **63**, 437 (1996).
- [17] W. Chen, G. Mouret, and D. Boucher, *Appl. Phys. B* **67**, 375 (1998).
- [18] R. S. Putnam, and D. G. Lancaster, *Appl. Opt.* **38**, 1513 (1999).

- 
- [19] W. Chen, F. Cazier, F. Tittel, and D. Boucher, *Appl. Opt.* **39**, 6238 (2000).
- [20] K. P. Petrov, S. Waltman, E. J. Dlugokencky, M. Arbore, M. M. Fejer, F. K. Tittel, and L. W. Hollberg, *Appl. Phys. B* **64**, 567 (1997).
- [21] D. G. Lancaster, D. Richter, and F. K. Tittel, *Appl. Phys. B* **69**, 459 (1999).
- [22] D. G. Lancaster, A. Fried, B. Wert, B. Henry, and F. K. Tittel, *Appl. Opt.* **39**, 4436 (2000).
- [23] F. Sun, A. Kosterev, G. Scott, V. Litosh, and R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* **109**, 8851 (1998).
- [24] P. Y. Hung, F. Sun, N. T. Hunt, L. A. Burns, and R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* **115**, 9331 (2001).
- [25] D. Mazzotti, P. De Natale, G. Giusfredi, C. Fort, J. A. Mitchell, and L. Hollberg, *Opt. Lett.* **25**, 350 (2000).
- [26] M. de Labachellerie, K. Nakagawa, and M. Ohtsu, *Opt. Lett.* **19**, 840 (1994).
- [27] M. de Labachellerie, K. Nakagawa, Y. Awaji, and M. Ohtsu, *Opt. Lett.* **20**, 572 (1995).
- [28] 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).
- [29] J. Ye, L. -S. Ma, and J. L. Hall, *Opt. Lett.* **21**, 1000 (1996).
- [30] K. Suzumura, and H. Sasada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1620 (1995).
- [31] H. Sasada, K. Suzumura, and C. Ishibashi, *J. Chem. Phys.* **105**, 9027 (1996).
- [32] C. Ishibashi, and H. Sasada, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 147 (2000).
- [33] B. J. Feldman, M. S. Feld, *Phys. Rev. A* **1**, 1375 (1970).
- [34] W. E. Lamb, Jr., *Phys. Rev.* **134**, A1429 (1964).
- [35] H. Greenstein, *Phys. Rev.* **175**, 438 (1968).
- [36] E. V. Baklanov, and V. P. Chebotayev, *Zh. Eksp. i Teor. Fiz.* **35**, 541

- 
- (1972). Translation: Soviet Physics –JETP **35**, 287 (1972).
- [37] K. Uehara, and K. Shimoda, Japan. J. Appl. Phys. **10**, 623 (1971).
- [38] C. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz, and D. G. Hummer, Phys. Rev. A **14**, 236 (1976).
- [39] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
- [40] U. Simon, S. Waltman, I. Loa, F. K. Tittel, and L. Hollberg, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 323 (1995).
- [41] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, (Springer–Verlag, Berlin, 2003) 3rd ed.
- [42] J. L. Hall, C. J. Bordé, and K. Uehara, Phys. Rev. Lett. **37**, 1339 (1976).
- [43] F. K. Tittel, D. Richter, and A. Fried, *Topics in Applied Physics*, eds. I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov (Springer–Verlag, Berlin, 2003) Vol. 89, p. 445.
- [44] D. Mazzotti, S. Borri, P. Cancio, G. Giusfredi, and P. De Natale, Opt. Lett. **27**, 1256 (2002).
- [45] P. Maddaloni, G. Gagliardi, P. Malara, and P. De Natale, Appl. Phys. B **80**, 141 (2005).
- [46] E. V. Kovalchuk, D. Dekorsy, A. I. Lvovsky, C. Braxmaier, J. Mlynek, A. Peters, and S. Schiller, Opt. Lett. **26**, 1430 (2001).
- [47] A. N. Kireev, E. V. Koval’chuk, D. A. Tyurikov, V. L. Velichanskiĭ, and M. A. Gubin, Kvantovaya Elektron. **21**, 901 (1994). Translation: Sov. J. Quantum Electron. **24**, 839 (1994).
- [48] X. Gao, H. Sasada, K. Anzai, and N. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1452 (2005).
- [49] 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 (1983).
- [50] R. L. Barger, and J. L. Hall, Phys. Rev. Lett. **22**, 4 (1969).
- [51] P. Varanasi, JQSRT **11**, 1711 (1971).

- 
- [52] J. C. Hilico, J. P. Champion, S. Toumi, Vl. G. Tyuterev, and S. A. Tashkun, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 455 (1994).
- [53] A. Sugimoto and E. Wada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1329 (1995).
- [54] E. J. Mroz, *Chemosphere*, **26**, 45 (1993).
- [55] 松本良, 奥田義久, 青木豊, メタンハイドレート, (日経サイエンス, 1994) p. 149.
- [56] N. Yoshida, H. Morimoto, M. Hirano, I. Koike, S. Matsuo, E. Wada, T. Saino, and A. Hattori, *Nature* **342**, 895 (1989).
- [57] IPCC (気候変動に関する政府間パネル) 編, IPCC地球温暖化第三次レポート—気候変化 2001—, (中央法規出版, 2002) p.15.
- [58] 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-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith, *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1987).
- [59] P. Bergamaschi, M. Schupp, and G. W. Harris, *Appl. Opt.* **33**, 7704 (1994).
- [60] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, *Opt. Lett.* **24**, 1762 (1999).
- [61] H. Dahnke, D. Kleine, W. Urban, P. Hering, and M. Mürtz, *Appl. Phys. B* **72**, 121 (2001).
- [62] K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, and N. Yoshida, *Sens. Actuators B* **74**, 173 (2001).
- [63] *The HITRAN2000 Database*, <http://cfa-www.harvard.edu/hitran/>.
- [64] G. Tarrago, M. Dang-Nhu, G. Poussigue, G. Guelachvili, and C. Amiot, *J. molec. Spectrosc.* **57**, 246 (1975).
- [65] L. W. Pinkley, K. Narahari Rao, M. Dang-Nhu, G. Tarrago, and G. Poussigue, *J. molec. Spectrosc.* **63**, 402 (1976).
- [66] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, (Dover Publications, New York, 1975) p. 641.

- 
- [67] 森野米三, 坪井正道, 分子の構造, (東京化学同人, 1966).
- [68] D. H. Jundt, *Opt. Lett.* **22**, 1553 (1997).
- [69] Y. S. Kim and R. T. Smith, *J. Appl. Phys.* **40**, 4637 (1969).
- [70] D. J. Bamford, *PPLN Tutorial*, Gemfire (1999).:e-mail :  
d.bamford@gemfirecorp.com