

光周波数コムを利用したヨウ素分子超微細構造の精密周波数計測

西山 明子¹⁾・石川 大樹¹⁾・御園 雅俊¹⁾

(平成 24 年 11 月 30 日受理)

Precise Frequency Measurement of Hyperfine Structure of Molecular Iodine with an Optical Frequency Comb

Akiko NISHIYAMA¹⁾, Daiki ISHIKAWA¹⁾, and Masatoshi MISONO¹⁾

(Received November 30, 2012)

Abstract

High resolution spectroscopy is a powerful tool for studies on detailed structure and dynamics in the excited states of molecules. To observe minute effects appeared in the molecular spectra, we developed a system for high resolution spectroscopy, which was composed of an optical frequency comb and a single mode dye laser. We observed B←X transition of molecular iodine near 576 nm, and determined the absolute frequencies of hyperfine components in P(62)17-1 transition with the uncertainty of about 100 kHz. The obtained hyperfine splittings were fitted by the four term Hamiltonian and we decided the hyperfine constants.

1. はじめに

分子の励起状態におけるエネルギー準位構造の研究は、その分子の基本的な性質や化学反応の過程を知るために重要であり、超高分解能分光は、そのための有力な手段である。分子の励起状態間の相互作用や解離反応などを含むさまざまなダイナミクスは、分光計測において、信号線のシフト、線幅の変化、分裂、強度異常、磁場効果として現れる。これらの変化は微小であるため、超高分解能分光法によって初めて測定が可能となる。

これまで、飽和吸収分光法やドップラーフリー二光子吸収分光法などのドップラーフリー分光法 [1] によって、ベンゼン [2], ナフタレン [3, 4] 等の芳香

族や、トランス-グリオキサール等のジケトン [5] といった基本的な多原子分子について、回転線まで分離された超高分解能スペクトルが測定されてきた。これらの研究では、測定されたスペクトルに現れる微小な変化をもとに、励起状態の構造やダイナミクスの詳細が明らかにされた。さらに、これらの研究に基づいて、環境汚染物質であるジベンゾフラン等のダイオキシン類 [6] についても超高分解能分光を利用した研究が行われた。

このような分子スペクトルは、広い周波数領域にわたって複雑な構造を持つことから、分子スペクトルの測定には、広周波数領域に適用可能かつ高分解能な分光計測システムが必要である。加えて実際に測定を行う際には、一回の連続掃引で広範囲を短時間で測定で

¹⁾ 福岡大学理学部物理科学科, 〒 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

きることが望ましい。しかし従来の分光システムでは、これらの要求を同時に満たすことは不可能であった。

さらに、高分解能に測定されたスペクトルを解析するためには、信号線の精確な周波数を知る必要がある。このためには精確な光周波数の目盛が必要である。従来の分子分光計測システムでは、原子や分子の遷移周波数に共振器を安定化させ、分光光源レーザーの共鳴を観測することで光周波数の目盛を得る方法が採用されてきた [7, 8]。この方法は広い周波数範囲に適用することができるが、目盛の精度が 10^{-8} 程度に制限されてしまうことが問題であった。

1999 年に報告された光周波数コムは、光周波数計測の分野において革新をもたらした [9, 10]。光周波数コムは、広い周波数領域にわたって幅の狭いモードが等しい間隔で並んでおり、これを利用することで光周波数の高精度な測定が可能となった。光周波数コムは分光計測へも盛んに応用されており、光周波数コムを用いたフーリエ変換分光法 [11]、dual comb 分光法 [12]、紫外線領域の光周波数コムを用いた分光 [13]、赤外領域のコムを用いた分光 [14] などが行われている。これらの分光法は広い周波数範囲のスペクトルを測定することができるという利点を持つが、ほとんどのものは分解能がコムのモード間隔で制限され、また、コムのモード 1 本のパワーは数 nW と小さいことから、非線形分光法によって高分解能スペクトルを得ることは難しい。

本研究では、上に述べた超高分解能分子分光計測の要求に応えるため、高出力を持つ狭線幅レーザーによる非線形分光と、光周波数コムによる高精度周波数計測を同時に行うことで、1 MHz 以下の高い分解能と周波数精度を持ち、さらに可視から赤外にわたる広い周波数領域に適用可能な超高分解能分光システムを作製した。この超高分解能分光システムを用いて、ヨウ素分子の P(62)17-1 遷移の超微細構造成分の絶対周波数を決定し、文献値との比較によって本システムの有用性を実証した。

ヨウ素分子は可視から近赤外領域にわたって $B \leftarrow X$ 遷移の豊富なスペクトルを持つため、この領域における周波数標準として利用されてきた。Gerstenkorn らによってドップラー制限を受けた標準スペクトル集（アトラス）が出版され [15]、Kato らによってドップラーフリーアトラスが出版された [7]。現在では、ヨウ素分子の超微細構造成分はレーザー安定化のための周波数標準に用いられ、その中でも 7 つの遷移周波数が CIPM/BIPM (Committee International des Poids et Mesures) によって勧告値として報告されている。ヨウ素分子の超微細相互作用

用の理論的なモデルは 30 年以上前からよく研究されていたが [16]、近年の超微細構造成分の精密計測の結果から、超微細相互作用の振動回転準位への依存性を明らかにする研究もおこなわれている [17]。さらに、測定された超微細構造成分の周波数と理論計算との比較は、光周波数の精密計測のベンチマークとして用いられる [18, 19]。

2. 実験

2.1 光周波数コムの概要

超短パルスモード同期レーザーなど、広い周波数範囲にわたって一定の間隔で並んだ櫛形モード群を持つ光源は、光周波数コム (comb) と呼ばれる。そのスペクトルの模式図を Fig. 1 に示す。ここでモード間隔 f_{rep} はパルスレーザーの繰り返し周波数に等しく、数 10 MHz から数 GHz のマイクロ波領域にある。 f_{CEO} (carrier-envelope offset 周波数) はモード間隔一定のまま周波数ゼロ付近まで外挿していったときのオフセット周波数であり、 $f - 2f$ 干渉計を用いた自己参照法 [20, 21] により測定可能である。モード群は f_{rep} に精確に等しい間隔で並んでおり、 n 次のモードの周波数 f_n は $f_n = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$ と表される。 f_{rep} と f_{CEO} を安定化すれば、光周波数コムを光周波数の目盛として利用することができる。光周波数コムとしてよく利用されるパルスレーザーには、Ti:Sapphire レーザー等の固体レーザー、Er ファイバーレーザーや Yb ファイバーレーザー等のファイバーレーザーがある。今回用いた Ti:Sapphire レーザーは、波長 800 nm を中心に可視から近赤外まで広がるスペクトルを持つものである。通常、 f_{CEO} の測定と安定化では、フォトニック結晶ファイバー (PCF) など、高い非線形特性を持つファイバーによってスペクトルを 1 オクターブ以上に広げて自己参照法を適用する。我々が用いた Ti:Sapphire レーザーは、レーザー発振器自体のスペクトルが 1 オクターブ以上の広がりを持つので PCF が不要であり、容易かつ堅固に f_{CEO} の安定化を行うことができる。

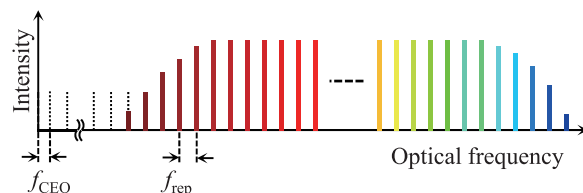


Fig. 1. (color online) Spectrum of the optical frequency comb.

f_{rep} と f_{CEO} を安定化するためには周波数基準が必要である。Cs 原子時計や Rb 原子時計、水素メーザーなどが、マイクロ波領域の周波数基準として知られている。今回我々は、GPS 衛星に搭載された Cs 原子時計からの信号（UTC-GPS reference）を受信し基準信号とした。この方法は、他の基準信号源に比べ低コストで常に校正された基準信号を得ることができ、その精度は不確かさ 1×10^{-11} と十分なものである。

2.2 周波数マーカー生成の原理

ここでは、光周波数コムを用いて単一モード色素レーザー等の分光光源の周波数計測を行う方法について述べる。これまで光周波数コムを使った光周波数計測では、分光光源を分子等の遷移にロックし、光周波数コムとのビート周波数を精密に測る方法が広く行われてきた。しかし分子分光においては、数百本から数万本に及ぶ数多くの遷移を測定する必要があるため、この方法を採用することは難しい。

そこで我々は、赤外分光において提案されたバンドパス・フィルター（BPF）を利用して周波数マーカーを生成する簡便な方法 [22] を発展させ、可視領域の光周波数計測に応用することを試みた。この方法により、分光光源の周波数を分子の遷移にロックせずに、光周波数コムの高い周波数精度を利用して分子の遷移周波数を測定することを可能にした。さらにこの方法によれば広い光周波数範囲を短時間で測定することが可能となるので、分子分光の研究における有用性は極めて高い。

Figure 2 (a) に示すように、周波数マーカーの生成には、光周波数コムと色素レーザーの出力光を重ねて得られるビート信号を利用する。Figure 2 (b) は 2 つのレーザーのスペクトルと、得られる周波数マーカーを模式的に表したものである。 f_n, f_{n+1}, f_{n+2} はそれぞれ光周波数コムの n 次, $n+1$ 次, $n+2$ 次のモードの周波数, f_{dye} は色素レーザーの周波数を表す。 f_{dye} が f_n と, f_{n+1} との間にあるとき、両者を重ねて受光することで発生するビート信号の周波数は $f_{\text{dye}} - f_n$ と $f_{n+1} - f_{\text{dye}}$ である。Figure 2 (a) のように、このビート信号を二つに分岐し、通過周波数の異なる 2 つのバンドパス・フィルター（BPF1, BPF2）に入力する。この BPF1, BPF2 の通過周波数をそれぞれ $f_{\text{BPF1}}, f_{\text{BPF2}}$ とする。色素レーザーの周波数を掃引するとそれに応じてビート周波数が変化し、この周波数が f_{BPF1} または f_{BPF2} に等しくなったとき、そのバンドパス・フィルターを信号が通過する。この通過した信号を包絡線検波器に通すとマーカーの 1 つのピークが得られる。いま、 f_{dye} を f_n から高周波数側に向かって掃引すると、ビート周波数もそれに応じて変化していく。 $f_{\text{dye}} - f_n$

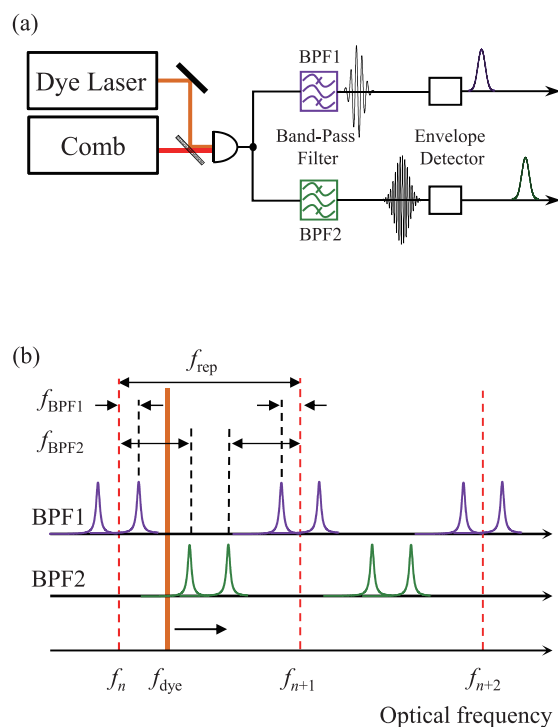


Fig. 2. (color online) Principle of the frequency marker generation.

$= f_{\text{BPF1}}$ となると BPF1 の出力からピークが得られ、 $f_{\text{dye}} - f_n = f_{\text{BPF2}}$ となったところで BPF2 の出力からピークが得られる。さらに f_{dye} を変化させていくと、 $f_{n+1} - f_{\text{dye}} = f_{\text{BPF2}}$ となったときに BPF2 の出力から、 $f_{n+1} - f_{\text{dye}} = f_{\text{BPF1}}$ となったときに BPF1 の出力からピークが得られる。このようにして得られた周波数マーカーから、色素レーザーの周波数を決定することができる。

2.3 実験システム

本研究の実験システムを Fig. 3 に示す。ヨウ素分子の飽和吸収分光システムと、破線内の光周波数コムによる周波数計測システムからなる。

分光光源として用いた色素レーザー（Spectra-Physics, Matisse DX）は、単一モード連続発振するもので、線幅 170 kHz、出力光強度 1.5 W であった。色素はローダミン 6 G を使用し、およそ波長 560 nm–620 nm で発振可能である。色素レーザーの出力光は、周波数計測システムと飽和吸収分光システムへ分岐させた。

光周波数コムとして用いた超短パルス Ti:Sapphire レーザー（Venteon, Pulse One をもとに仕様変更）は、平均出力は 380 mW, f_{rep} は約 162.5 MHz であり、スペクトルは約 600 nm から約 1200 nm まで 1 オクターブ以上にわたって広がっているものである。 f_{rep}

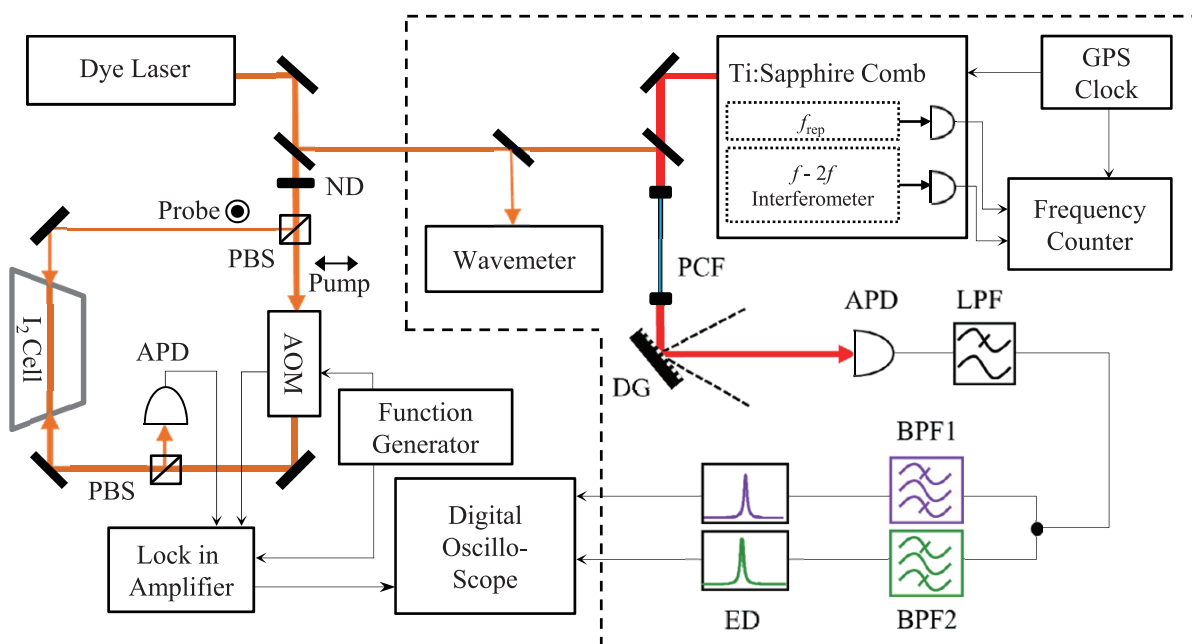


Fig. 3. (color online) Experimental setup. The system of saturated-absorption spectroscopy and the part of frequency measurement with an optical frequency comb. PCF: Photonic crystal fiber, DG: Diffraction grating, APD: Avalanche photodiode, LPF: Low-pass filter, BPF1,2: Band-pass filter, ED: Envelope detector, ND: Neutral density filter, PBS: Polarizing beam splitter, AOM: Acousto-optic modulator.

と f_{CEO} は GPS 衛星搭載の Cs 原子時計からの 10 MHz 基準信号を用いて安定化した。 f_{rep} と f_{CEO} は、周波数カウンター (Agilent, 53230A) を用いてゲートタイム 1 s で測定した。この周波数カウンターも GPS 衛星からの基準信号で安定化した。

周波数計測システムでは、光周波数コム出力光と色素レーザーからの光の一部を重ねて、フォトニック結晶ファイバー (PCF) に入力した。PCF では光周波数コム出力光のスペクトル域の短波長端を 530 nm まで広げるとともに、光周波数コム出力光と色素レーザー光とのモードマッチングを行った。PCF の出力光を回折格子 (DG) で分散させて、光周波数コム不要モードをある程度取り除き、アヴァランシェ・フォトダイオード (APD) でビートを測定した。測定されたビート信号は、ローパス・フィルター (LPF) を通して、 f_{rep} などビート以外の周波数成分を取り除いてから 2 つに分岐し、通過周波数が異なるバンドパス・フィルター (BPF1, BPF2) に通した。BPF1 と BPF2 の出力について包絡線検波を行い、デジタルオシロスコープで記録した。 f_{rep} のほぼ 1/4 間隔の周波数マーカを得るため、BPF1 と BPF2 の通過周波数をそれぞれ f_{rep} のおよそ 1/8 と 3/8 である、20.26 MHz と 60.62 MHz とした。また、色素レーザーの周波数は波長計 (High Finesse, WS/7) によっても測定

を行った。この波長計による測定の確度は 60 MHz であり、分子の遷移周波数の決定には不十分であるが、光周波数コムモード次数 n を決めるのに用いることができる。

飽和吸収分光システムでは、色素レーザー光を偏光ビームスプリッター (PBS) で励起光とプローブ光に分け、励起光は音響光学変調器 (AOM) によって強度変調した。ヨウ素セル (30 cm, 1.2 °C) に励起光 (直径 5 mm, 光強度 33 mW) と、プローブ光 (直径 4 mm, 光強度 1 mW) を図のように互いに反対方向から入射させ、透過したプローブ光の強度を APD で測定した。測定した信号はロックイン検出を行い、ドップラーフリー信号のみを高感度に測定した。

3. 結果と考察

3.1 測定されたスペクトルと周波数の不確かさ

Figure 4 は周波数マーカとヨウ素分子の飽和吸収スペクトルを同時に測定したもので、上から順に、BPF1 を用いて得られた周波数マーカ、BPF2 を用いて得られた周波数マーカ、ヨウ素分子の飽和吸収スペクトルである。およそ 72 GHz の周波数範囲、波数に直すと約 17350.8 - 17353.2 cm⁻¹ を 1 回の連続掃引で測定した。測定時間は 500 秒と短く、広い周波数

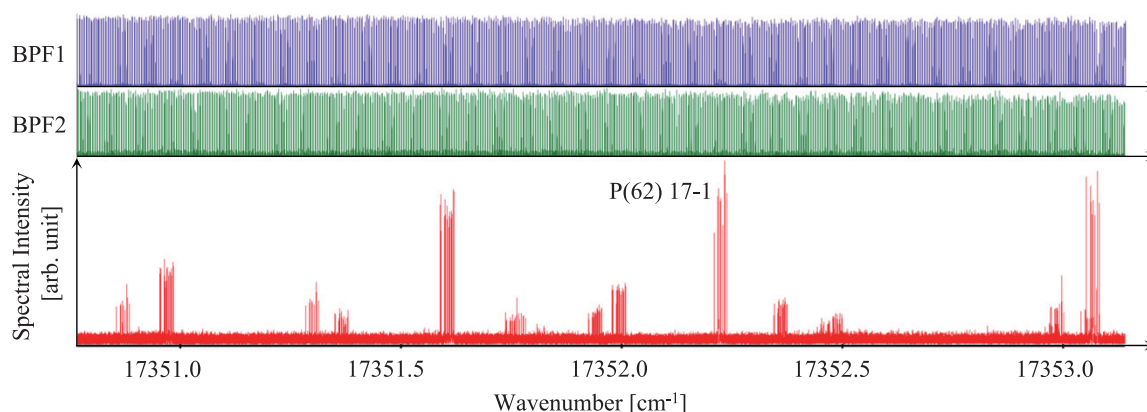


Fig. 4. (color online) Saturated-absorption spectrum of molecular iodine from 17350.8 cm^{-1} to 17353.2 cm^{-1} (spanning 72 GHz).

範囲を短時間で測定することに成功した。光周波数のサンプリング間隔は、約 150 kHz/point である。複数の電子振動回転遷移が観測されており、いずれの遷移においても 15 本ないしは 21 本の超微細構造分裂が観測された。

Figure 5 は Fig. 4 の範囲のうち、P(62)17-1 遷移付近の約 1.5 GHz の周波数範囲を測定したものである。測定時間は 50 秒間であり、光周波数のサンプリング間隔は約 3 kHz/point である。測定した 15 本の超微細構造成分のうち、 a_1 成分の半値半幅は 1.1 MHz であった。本分光システムの分解能は色素レーザーの線幅で決まる 170 kHz であるので、分光システムの分解能による制限を受けない分光計測に成功したといえる。ヨウ素分子スペクトルの線幅の広がり要因としては、パワーブロードニングや衝突による広がりが考えられる。

Figure 4 および Fig. 5 の横軸の波数はともに周波数マーカーを利用して校正したものである。周波数マーカーの幅はバンドパス・フィルターの周波数特性や、色素レーザーの線幅、電気的なノイズによって決定されており、今回の測定では半値半幅 1.2 MHz であった。マーカーの形はガウス関数で良く近似できたため、そのピーク値を用いて周波数校正を行った。周波数マーカーの絶対周波数は、バンドパス・フィルターの通過周波数 f_{BPF1} , f_{BPF2} を用いて、 $f_{\text{Marker}} = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}} \pm f_{\text{BPF1}}$, あるいは $f_{\text{Marker}} = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}} \pm f_{\text{BPF2}}$ と表すことができる。この式を使って、周波数カウンターで計測した f_{rep} および f_{CEO} の値と、波長計で計測した色素レーザーの周波数から導いた n の値から、周波数マーカーの絶対周波数を決定した。Figure 5 に周波数マーカーとともに示した点線は、 $n = 3\,200\,761$ の光周波数コムのモードの周波数を表している。さらに周波数マーカーの間の周波数をスプライン補間

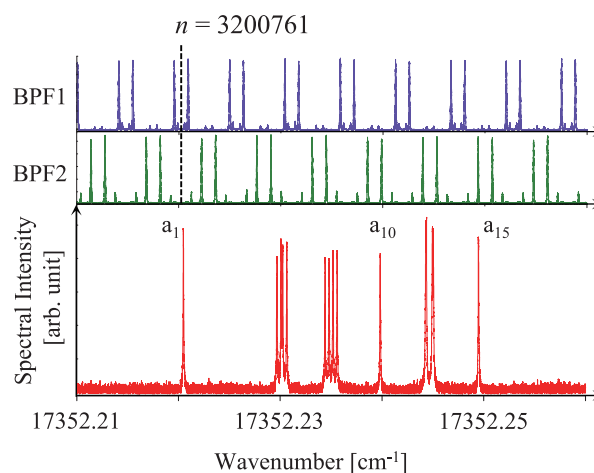


Fig. 5. (color online) Hyperfine spectrum of the P(62)17-1 transition.

を行って決定し、ヨウ素スペクトルの絶対周波数を決定した。

このようにして P(62)17-1 遷移 a_1 成分を 9 回測定し、遷移周波数 $f_{a1} = 520\,206\,808.45(12) \text{ MHz}$ が得られた。ここでカッコ内は測定の不確かさを示している。この P(62)17-1 遷移 a_1 成分について CIPM の勧告値 $f_{\text{ref}} = 520\,206\,808.4(2) \text{ MHz}$ [23] が報告されている。この値の不確かさの範囲に今回の測定値は含まれることから、今回の測定が精度良く行われたといえることができる。

光周波数コムの周波数安定度の評価は、周波数カウンターによる f_{rep} および f_{CEO} の計測によって行うことができる。光周波数コムと周波数カウンターの基準信号として用いた GPS 受信機 (Spectracom, EPSILON CLOCK 2S) の不確かさは 1×10^{-11} である。また、ゲートタイム 1 s のときの周波数カウンターの不確か

さは 3.3×10^{-11} である。計測した f_{rep} の標準偏差 σ_{rep} は周波数カウンターの不確かさによって制限されており、 $\sigma_{\text{rep}} = f_{\text{rep}} \times (3.3 \times 10^{-11}) = 5.4 \times 10^{-3}$ Hz であった。また f_{CEO} の標準偏差 σ_{CEO} は 4 kHz であった。以上より、今回測定を行った光周波数 5.2×10^{14} Hz 付近（モード次数 $n = 3.2 \times 10^6$ ）での光周波数コムのモード周波数の不確かさ σ_n は、 $\sigma_n = n\sigma_{\text{rep}} + \sigma_{\text{CEO}} = 21$ kHz となる。測定における不確かさは、光周波数コムのモード周波数の不確かさよりも大きくなっている。この不確かさは主に、スプライン補間により得られた周波数の色素レーザー光の周波数からのずれ、周波数マーカー生成の際に生じる電氣的なノイズ等に起因すると考えられる。

3.2 ヨウ素分子の超微細構造

P(62)17-1 遷移の超微細構造成分の 15 本について絶対周波数を測定し、超微細構造定数を求めた。TABLE 1 の 2 列目に各成分の絶対周波数とカッコ内にその不確かさ、3 列目に a_1 成分との周波数差を示す。この測定値からヨウ素分子の超微細構造定数の計算を行った。

超微細構造相互作用のハミルトニアン (H_{hfs}) は次の式で表される [24, 26].

$H_{\text{hfs}} = eQq \times H_{\text{eQq}} + C \times H_{\text{SR}} + d \times H_{\text{TSS}} + \delta \times H_{\text{SSS}}$
 ここで H_{eQq} , H_{SR} , H_{TSS} , H_{SSS} はそれぞれ電気四重極子相互作用、スピン-回転相互作用、テンソル・スピン-スピン相互作用、スカラー・スピン-スピン相互作用を表すハミルトニアンであり、 eQq , C , d , δ はそれぞれについての超微細構造定数である。ハミルトニアンはさらに高次の項に拡張できるが [16], 今回我々は Picard の方法 [27] に従った。さらに、回転のハミルトニアン

$H_{\text{R}} = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3$
 を考慮する必要がある。ここで J は回転量子数、 B_v , D_v , H_v は回転定数を表す。回転定数は文献 [25] の値を利用した。これらのハミルトニアンから得られた固有状態を、測定した超微細分裂周波数に最小二乗法によってフィットすることで超微細構造定数を得ることができる。測定した $B \leftarrow X$ 遷移は、 F を全角運動量子数とすると、選択則 ($\Delta F = \Delta J$, $\Delta J = \pm 1$) に従う。このため遷移周波数から、基底状態と励起状態の超微細構造定数の差を導くことができる。基底状態の超微細構造定数を eqQ'' , C'' , d'' , δ'' , 励起状態の超微細構造定数を eqQ' , C' , d' , δ' と表すと、得られる定数の差は、次の式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta eqQ &= eqQ' - eqQ'', \\ \Delta C &= C' - C'', \\ \Delta d &= d' - d'',\end{aligned}$$

TABLE 1. Observed and calculated hyperfine components of the P(62)17-1 transition.

	Obs. [MHz]	Obs.- a_1 [MHz]	Calc. [MHz]	Obs.-Cal. [MHz]
a_1	520 206 808.45 (12)	0.00	0.00	0.00
a_2	520 207 083.46 (11)	275.01	275.05	-0.03
a_3	520 207 095.68 (13)	287.23	287.28	-0.05
a_4	520 207 100.88 (11)	292.44	292.40	0.04
a_5	520 207 112.59 (10)	304.14	304.12	0.02
a_6	520 207 225.19 (11)	416.75	416.77	-0.03
a_7	520 207 237.12 (12)	428.68	428.60	0.08
a_8	520 207 248.90 (17)	440.45	440.18	0.27
a_9	520 207 260.91 (14)	452.46	452.29	0.17
a_{10}	520 207 387.98 (10)	579.53	579.50	0.03
a_{11}	520 207 522.20 (12)	713.76	713.69	0.07
a_{12}	520 207 524.42 (10)	715.97	716.02	-0.05
a_{13}	520 207 540.87 (11)	732.43	732.70	-0.28
a_{14}	520 207 544.24 (10)	735.80	735.82	-0.02
a_{15}	520 207 677.93 (11)	869.48	869.50	-0.02

$$\Delta\delta = \delta' - \delta''.$$

これらを求める際には、基底状態の定数として文献 [24] の値を用いた。 a_8 , a_9 成分については、測定の不確かさが大きいため、また a_{13} 成分については a_{14} 成分との重なりが大きいため、今回の計算から除いた。求めた超微細構造定数の遷移準位間の差を TABLE 2 に示す。また、これらの定数をもとに求めた遷移周波数の計算値および、測定値とこれらの計算値との差を、それぞれ TABLE 1 の 4 列目と 5 列目に示す。

4. まとめ

本研究では、超高分解能分子分光の要求に応えるため、1 MHz 以下の高分解能、および 1 MHz 以下の絶対周波数の不確かさで測定可能な超高分解能分光システムを作製した。この超高分解能分光システムによって、ヨウ素分子の飽和吸収スペクトルを測定した。P(62)17-1 遷移の超微細構造成分の絶対周波数計測を行い、超微細構造定数の決定によって本システムの有用性を実証した。光周波数コムを分光光源の周波数計測に用いたことで、広い範囲で今回の測定と同等の周

TABLE 2. Calculated hyperfine constants.

Constant	P(62)17-1
ΔeqQ [MHz]	1933.6(1)
ΔC [kHz]	37.1(1)
Δd [kHz]	-40(6)
$\Delta \delta$ [kHz]	17(7)

波数精度での測定が可能となった。さらに、光源に用いた単一モード色素レーザーのパワーは 1.5 W と十分に大きく、二光子吸収分光などへの応用も可能である。以上のことから、本システムは可視から近赤外領域に吸収を持つ多くの分子への応用が期待される。

参考文献

1. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy Vol. 2*, 4th ed. (Springer, Berlin, 2008).
2. M. Misono, J. G. Wang, M. Ushino, M. Okubo, H. Kato, M. Baba, and S. Nagakura, "Doppler-free two-photon absorption spectroscopy and the Zeeman effect of the $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_{1g}$ $14^1_0 1^1_0$ band of benzene," *J. Chem. Phys.* **116**, 162 (2002).
3. M. Okubo, J. G. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Kato, "Doppler-free two-photon excitation spectroscopy and the Zeeman effects of the $S_1^1B_{1u}(v_{21}=1) \leftarrow S_0^1A_g(v=0)$ band of naphthalene- d_8 ," *J. Chem. Phys.* **122**, 144303 (2005).
4. M. Okubo, M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, and H. Kato, "The Doppler-free two-photon absorption spectroscopy of naphthalene with Zeeman effects," *J. Chem. Phys.* **116**, 9293 (2002).
5. M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, and H. Kato, "Zeeman spectra of the $A^1A_u \leftarrow X^1A_g$ transition of *trans*-glyoxal studied by Doppler-free two-photon fluorescence excitation spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **118**, 5422 (2003).
6. M. Yamawaki, Y. Tatamitani, A. Doi, S. Kasahara, and M. Baba, "Sub-Doppler high resolution excitation spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of dibenzofuran," *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 49 (2006).
7. H. Kato, M. Baba, S. Kasahara, K. Ishikawa, M. Misono, Y. Kimura, J. O'Reikly, H. Kuwano, T. Shimamoto, T. Shinano, C. Fujiwara, M. Ikeuchi, N. Fujita, M. H. Kabir, M. Ushino, R. Takahashi, and Y. Matsunobu, "Doppler-free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15,000 to 19,000 cm^{-1} ," (JSPS, Tokyo, 2000).
8. I. Velchev, R. van Dierendonck, W. Hogervorst, and W. Ubachs, "A Dense Grid of Reference Iodine Lines for Optical Frequency Calibration in the Range 571 - 596 nm," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 21 (1998).
9. J. L. Hall, "Nobel lecture: Defining and measuring optical frequencies," *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1279 (2006).
10. T. W. Hänsch, "Nobel lecture: Passion for precision," *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1297 (2006).
11. J. Mandon, G. Guelachvili, and N. Picque, "Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb," *Nature Photon.* **3**, 293 (2008).
12. I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, "Coherent multiheterodyne spectroscopy using stabilized optical frequency combs," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 013902 (2008).
13. A. Cingöz, D. C. Yost, T. K. Allison, A. Ruehl, M. E. Fermann, I. Hartl, and J. Ye, "Direct frequency comb spectroscopy in the extreme ultraviolet," *Nature* **482**, 68 (2012).
14. K. Takahata, T. Kobayashi, H. Sasada, Y. Nakajima, H. Inaba, and F. L. Hong, "Absolute frequency measurement of sub-Doppler molecular lines using a 3.4- μm difference-frequency-generation spectrometer and a fiber-based frequency comb," *Phys. Rev. A* **80**, 032518 (2009).
15. S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800–20000 cm^{-1}* (Laboratoire Aimé Cotton CNRS II, 1978); *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 14800–20000 cm^{-1} Complément: Identification des transitions du système $(B-X)$ assignments of the $(B(I_2)) - X$ iodine lines* (Laboratoire Aimé Cotton CNRS II, 1986).
16. M. Broyer, J. Vigué, and J. C. Lehmann,

- “Effective hyperfine hamiltonian in homonuclear diatomic molecules. Application to the B state of molecular iodine,” *J. Physique* **39**, 591 (1978).
17. L. Chen, W. Y. Cheng, and J. Ye, “Hyperfine interactions and perturbation effects in the $B0_u^+(^3\Pi_u)$ state of $^{127}\text{I}_2$,” *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 820 (2004).
 18. T. Yang, F. Meng, Y. Zhao, Y. Peng, Y. Li, J. Cao, C. Gao, Z. Fang, and E. Zang, “Hyperfine structure and absolute frequency measurements of $^{127}\text{I}_2$ transitions with monolithic Nd:YAG 561-nm lasers,” *Appl. Phys. B* **106**, 613 (2012).
 19. F. L. Hong, S. Diddams, R. Guo, Z. Y. Bi, A. Onae, H. Inaba, J. Ishikawa, K. Okumura, D. Katsuragi, J. Hirata, T. Shimizu, T. Kurosu, Y. Koga, and H. Matsumoto, “Frequency measurements and hyperfine structure of the R(85)33-0 transition of molecular iodine with a femtosecond optical comb,” *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 88 (2004).
 20. H. R. Telle, G. Steinmeyer, A. E. Dunlop, J. Stenger, D. H. Sutter, and U. Keller, “Carrier-envelope offset phase control: A novel concept for absolute optical frequency measurement and ultrashort pulse generation,” *Appl. Phys. B* **69**, 327 (1999).
 21. D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, and S. T. Cundiff, “Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis,” *Science* **288**, 635 (2000).
 22. P. Del’Haye, O. Arcizet, M. L. Gorodetsky, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Frequency comb assisted diode laser spectroscopy for measurement of microcavity dispersion,” *Nature Photon.* **3**, 529 (2009).
 23. T. J. Quinn, “Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001),” *Metrologia* **40**, 103 (2003).
 24. C. J. Bordé, G. Camy, B. Decomps, J. P. Descoubes, “High precision saturation spectroscopy of $^{127}\text{I}_2$ with argon lasers at 5145 Å and 5017 Å : I - Main resonances,” *J. Physique* **42**, 1393 (1981).
 25. S. Gerstenkorn, P. Luc, “Description of absorption spectrum of iodine recorded by means of fourier transform spectroscopy : the (B-X) system,” *J. Physique* **46**, 867 (1985).
 26. S. Picard, Rapport BIPM-90/5 (1990).
 27. S. Picard, A. Razet, Rapport BIPM-91/2 (1991).