

氏名・(本籍)	にしやま あきこ (福岡県) 西 山 明 子 (福岡県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
報告番号	甲第1534号		
学位授与の日付	平成27年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)		
学位論文題目	光周波数コムを用いた超高分解能レーザー分 光		
論文審査委員	(主 査)	福岡大学	教 授 御 園 雅 俊
	(副 査)	福岡大学	教 授 宮 川 賢 治
		福岡大学	准教授 仁 部 芳 則

## 内 容 の 要 旨

### <研究の背景と目的>

高分解能分光は、分子の詳細な構造や励起状態におけるダイナミクスを明らかにするための強力な手段である。分子の励起状態には、無放射緩和や状態間摂動などの多様な現象が存在することが知られており、これらを解明することは基礎科学として重要であるだけでなく、様々な応用研究においても意義深い。分子スペクトルは分子の状態に関する豊富な情報を含んでおり、エネルギー準位の詳細な構造や準位間の相互作用が、スペクトル線のわずかな分裂や周波数シフトとして現われる。スペクトルに現れる微小な変化は、高い周波数分解能と周波数精度での測定を行うことによって初めて観測され、興味深い分子のダイナミクスの研究を行うことが可能になる。

高分解能分光においては、測定器の揺らぎに制限されない分子スペクトルを得るために、分子の自然幅以下の周波数分解能と周波数精度での測定を行う必要がある。近年のレーザー技術の発展によって狭線幅なレーザー光源が得られるようになり、高分解能スペクトルの周波数分解能は向上した。しかし、周波数精度に関しては、これまでに用いられてきた周波数校正の手法は得られる精度が原理的に制限されており、多くの興味深い分子の自然幅(約1 MHz)以下の周波数精度を得ることは困難であった。

本研究の目的は、分子の電子励起状態のダイナミクスを明らかにするために、これまでにない周波数分解能と周波数精度を実現する、新しい高分解能分光システムを開発することである。測定システムの揺らぎに制限されずにエネルギー準位構造の微小な変化を測定し、分子の詳細な構造や励起状態におけるダイナミクスを明らかにする。

### <対象と方法>

高精度な光周波数計測を行うために、従来の手法に代わって、光周波数コムを用いた新しい周波数計測システムを開発した。光周波数コムとは、等しい周波数間隔の多数のモードからなるスペクトルを持つパルスレーザーであり、安定な周波数標準とともに用いることで、高い周波数精度を持つ光周波数目

盛として用いることができる。近年、光周波数コムは計測学の分野において欠かせないものとなり、分光学においてもその応用が盛んに研究されている。本研究では、ドップラーフリー分光計測システムの周波数校正に、GPS衛星搭載のCs原子時計に安定化した光周波数コムを適用し、ヨウ素分子とナフタレン分子の高分解能分光計測を行った。

#### <結果と結論>

周波数掃引レーザーによって測定した分子スペクトルの周波数校正を行うために、光周波数コムを用いた周波数マーカー生成システムを開発した(4章)。光周波数コムと周波数掃引色素レーザーとのビート信号をRFフィルターで取り出すことで周波数マーカーを生成し、ヨウ素分子の飽和吸収スペクトルの周波数校正を行った。この周波数マーカーによるヨウ素分子スペクトルの絶対周波数測定の不確かさは、約100 kHzであった。これは従来の高分解分光システムで得られた精度を、およそ2桁改善したものである。さらに、この分光システムを用いた広波長域でのヨウ素分子の超微細構造スペクトルの測定をもとに、超微細構造定数の振動状態への依存性を明らかにした。

周波数マーカーによる周波数校正よりもさらに高い精度を得るために、光周波数コムと音響光学変調器を用いた周波数計測システムを開発した(5章)。このシステムでは、光周波数コムと周波数掃引色素レーザーとのビート周波数を直接測定することで、色素レーザーの周波数をCs原子時計に安定化した光周波数コムの精度で測定することを可能にした。色素レーザーの1回の周波数掃引によって得られたスペクトルの周波数精度を見積もるために、数値シミュレーションを行い、周波数掃引色素レーザーの周波数特性について議論した。これによって本研究に用いた色素レーザーの周波数揺らぎの大きさと、周波数掃引の非線形性を明らかにした。また、1回の測定によって得られたヨウ素分子スペクトルの絶対周波数の精度は、およそ35 kHzと見積もられた。

開発した光周波数コムによる周波数計測システムとドップラーフリー2光子吸収分光システムを組み合わせ、ナフタレン分子の高分解能分光計測を行った(6章)。得られたナフタレン分子の電子・振動・回転スペクトルの半値全幅は約2.5MHzであった。これは、これまでに測定されたナフタレン分子のスペクトルのうち、最も狭いものである。さらに、測定した1000本以上のスペクトルの絶対周波数を100 kHz以下の精度で決定した。これらのスペクトルの帰属を行い、励起状態の分子定数を決定した。また、電子励起状態間の相互作用によって生じる周波数シフトを精確に測定した。

本研究で開発した高分解能分光システムによって、多くの興味深い分子について、自然幅以下の分解能と精度で、電子・振動・回転スペクトルを測定することが可能になった。このシステムは、今後様々な分子の高分解能分光へ応用することが可能であり、分子の詳細な構造や電子励起状態のダイナミクスへの研究への発展が期待される。

#### 審査の結果の要旨

分子の構造や諸性質、ダイナミクスの研究手段として、高分解能レーザー分光による精密計測の重要性が高まっている。分子の電子励起状態間の相互作用や解離のダイナミクスは、励起準位の微小なシフトや広がり、分裂等として現れる。このため、高分解能レーザー分光によってこれらを精密に計測する必要がある。また、分子スペクトルの解析には、広い光周波数範囲にわたって広がる多数の遷移線を測定しなければならないため、分光システムは広い光周波数範囲にわたってスペクトルを得ることができ

る必要がある。

本研究では、このような要求に応えるために、光周波数の精確な目盛である光周波数コムを利用した新たな高分解能レーザー分光システムを開発した。さらに、開発したシステムを分子分光に適用して、詳細なエネルギー準位構造の解析、励起状態における相互作用の解明などを行った。

本論文は、以下の学術誌掲載論文を含む全7章から構成されている。

[1] [A. Nishiyama](#), A. Matsuba, and M. Misono, "Precise frequency measurement and characterization of a continuous scanning single-mode laser with an optical frequency comb," *Optics Letters* 39, 4923-4926 (2014).

[2] [A. Nishiyama](#), D. Ishikawa, and M. Misono, "High resolution molecular spectroscopic system assisted by an optical frequency comb," *Journal of the Optical Society of America B* 30, 2107-2112 (2013).

第1章では、本論文の背景となる高分解能分子分光と精密光周波数計測について概観し、本研究の意義と位置づけ、目的について述べている。

第2章では、高分解能レーザー分光、および、分光における精密光周波数計測について、本論文を理解する上で必要な基礎事項の解説を行っている。まず、高分解能レーザー分光の基礎として、気相分子の分光計測によって得られる線幅と、本研究で用いた2つのドップラーフリー分光法について説明している。次に、高分解能レーザー分子分光における光周波数測定の方法として、光共振器を用いる従来の測定法について述べ、続いて、光周波数コムの原理、光周波数コムを用いた周波数測定の原理について説明している。

第3章では、本研究における測定対象であるヨウ素分子とナフタレン分子について、本論文を理解する上で必要な基礎事項の解説を行っている。ヨウ素分子については、2原子分子のエネルギー準位や超微細構造の理論について述べている。ナフタレン分子については、非対称コマ分子のエネルギー準位やエネルギー準位間の相互作用について述べている。

第4章では、本研究において開発した2つの高分解能レーザー分光システムのうち1つ目について述べている。これは、分光光源である単一モード色素レーザー光と光周波数コムの出力光とのビート信号を、バンドパスフィルターに通すことによって、光周波数の目盛を生成するものである。まず、このシステムの原理や構成について詳細に説明している。次に、これを用いて行った、ヨウ素分子スペクトルの絶対周波数計測の結果や、超微細構造の解析の結果を示している。この結果から、本システムは広い光周波数範囲にわたる高速なスペクトル測定と、これまでになく小さな不確かさを両立させていることが示された。

第5章では、さらに高い精度を実現する光周波数計測システムについて述べている。この方法は光周波数コムと掃引レーザーの周波数差を直接測定する方法である。開発したシステムによるスペクトル測定の周波数精度の評価方法についても述べている。

第6章では、4, 5章で開発した周波数計測システムによる、ナフタレン分子の高分解能分光計測について述べている。1400本以上の電子・振動・回転遷移について帰属を決定し、励起状態におけるコリオリ相互作用の解析も行っている。

第7章では、本研究の結果をまとめ、今後の展望について述べている。

公聴会には25名の参加者があり、研究内容の発表後40分間にわたって質疑応答が行われた。絶対周

波数決定の方法、その改善法や不確かさの要因、他の手法との相違、分子内の振動エネルギー緩和の影響などについて質問があり、論文申請者が適切な回答を行った。

以上より、本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと判定する。