

学位論文 博士（理学）

光周波数コムを用いた超高分解能レーザー分光

2014 年度

福岡大学大学院 理学研究科応用物理学専攻

西山 明子

第1章 序論	1
1.1 高分解能分子分光	1
1.2 光周波数の精密測定と光周波数コム	4
1.3 研究の目的と本論文の構成	6
第2章 高分解能分光の基礎	8
2.1 気相分子の高分解能分光	8
2.1.1. スペクトルの線幅	8
2.1.2 ドップラーフリー分光法	14
2.1.3 まとめ	19
2.2 光周波数の精密測定	20
2.2.1 従来の光周波数目盛	20
2.2.2 光周波数コムによる周波数測定	22
2.2.3 まとめ	33
第3章 分子の基礎理論	35
3.1 ヨウ素分子	35
3.1.1 2原子分子の振動・回転状態	35
3.1.2 2原子分子の電子状態	38
3.1.3 2原子分子の対称性	40
3.1.4 超微細構造	42
3.1.5 まとめ	51
3.2 ナフタレン分子	52
3.2.1 ナフタレン分子の電子状態	52
3.2.2 ナフタレン分子の振動状態	59

3.2.3	ナフタレン分子の回転状態.....	61
3.2.4	核スピンの統計的重率.....	66
3.2.5	エネルギー準位間の相互作用.....	67
3.2.6	まとめ.....	69
第4章	新しい超高分解能分光システムⅠ..... ～光周波数コムを用いた周波数マーカー～	70
4.1	分光システムへの要求.....	70
4.2	周波数計測の原理.....	71
4.2.1	周波数掃引レーザーと光周波数コムとのビート信号.....	71
4.2.2	周波数マーカーの生成.....	72
4.3	実験システムの構成.....	73
4.4	ヨウ素分子スペクトルの測定.....	79
4.4.1	測定の概要.....	79
4.4.2	絶対周波数計測.....	85
4.4.3	ヨウ素分子の超微細構造定数.....	88
4.5	まとめ.....	92
第5章	新しい超高分解能分光システムⅡ..... ～光周波数コムと周波数掃引レーザー間のビート周波数の直接測定システム～	93
5.1	多原子分子の高分解能分光システムへの要求.....	93
5.2	周波数計測システムの原理.....	94
5.3	実験システムの構成.....	98
5.4	分光システムの精度評価.....	101
5.4.1	ヨウ素分子スペクトルの絶対周波数計測.....	101

5.4.2 周波数掃引色素レーザーの周波数特性	103
5.4.3 不確かさの見積もり	108
5.5 まとめ	109
第6章 ナフタレン分子の超高分解能分光	111
6.1 実験システムの構成	112
6.1.1 実験システムの概要	112
6.1.2 ドップラーフリー2光子吸収分光システム	114
6.2 ナフタレン分子スペクトル	121
6.2.1 測定の概要	122
6.2.2 線幅	124
6.2.3 スペクトルの解析	125
6.2.4 遷移強度の計算	129
6.3 基底状態の分子定数の決定	132
6.4 まとめ	135
第7章 まとめと今後の展望	136
7.1 研究内容のまとめ	136
7.1 今後の展望	139
<Appendix I> 超微細相互作用ハミルトニアンの具体的な行列要素	141
<Appendix II> 最小二乗法による分子定数のフィッティング	144
参考文献	149

第1章

序論

1.1 高分解能分子分光

1960年のレーザーの誕生はレーザー分光学という新しい分野を生み、これをきっかけに分子分光学は飛躍的な進歩を遂げた。レーザーは、単色性に優れた高強度な光源であるということだけでなく、光の波長や偏光の高い制御性によって、分子の状態を選択的に励起することを可能にした。このレーザー光源を用いた様々な分光法が次々に開発され、分子の詳細なエネルギー準位構造とそのダイナミクスに関する研究が盛んに行われてきた。分光学において、分子がどのようなエネルギー準位構造をもち、どのような経路で異なる状態に移るのかを明らかにすることは、基本的かつ重要なテーマである。分子の詳細な構造や化学反応の素過程を明らかにすることは、基礎科学として重要であるだけでなく、環境・生命・宇宙・材料への応用研究においても有用な知識を与えるだろう。

可視・紫外領域の光によって分子は電子励起状態に遷移する。分子の電子励起状態は、基底状態とは異なるエネルギー準位構造を持ち、励起状態間の相互作用や解離反応などを含む様々なダイナミクスが、スペクトルの微小な周波数シフト、線幅の変化等として現れる。これまで、分子の詳細な構造や、励起状態におけるダイナミクスなどの研究において、高分解能分光が大きく貢献してきた。例えば、ベンゼン分子の第3チャンネルの解明は、Neusser らの高分解能分光による研究の成果である[1-4]。ベンゼン分子の第3チャンネルとは、ベンゼン分子の第一電子励起状態中の高振動状態において蛍光寿命や蛍光収率が急激に変化する現象に関連し、他の電子状態の存在が長年にわたって議論されていたものである[5]。しかし Neusser らが行ったドップラーフリー分光法による高分解能計測では、回転線の幅が回転の量子数に依存することが示された。この高分解能スペクトルの解析によって、他の電子状態との相互作用に起因すると考えられた寿命の変化は、コリオリ相互作用によって生じる分子内振動エネルギー再分配とそれに続く内部転換が原因であると結論付けられ、第3チャンネルの議論に決着がつけられた。

Neusser らを用いたドップラーフリー分光法は、気相分子の高分解能分光のために提案された、レーザー光源を用いた非線形分光法である[6]。気相分子に対して分光計測を行うことの利点は、液相や固相で支配的となる環境との相互作用によるエネルギーシフトやスペクトル幅の広がりの影響を受けないスペクトルが得られることである。しかし、気相分子のスペクトルは、分子の速度分布によって生じるドップラー効果によって、

その分解能が制限されてしまうことが問題となる．そこで、このドップラー効果の影響を受けないスペクトルを得るために、飽和吸収分光法や光－光 2 重共鳴偏光分光法、ドップラーフリー 2 光子吸収分光法などの非線形分光法が提案された．また、超音速分子線によって分子の運動を制御することで、ドップラー幅を減少させたスペクトルの測定も行われるようになった．超音速分子線は、分子クラスターやラジカル分子の観測にも適しており、これらの高分解能分光を行うことも可能になった．

近年は、レーザー技術の向上によって、Neusser らの研究と比べてさらに高い分解能での測定が可能になり、様々な分子のより詳細な励起状態のダイナミクスが研究されている．加藤らのグループは、光－光 2 重共鳴偏光分光法によって、2 原子分子の電子励起状態における状態間摂動や前期解離に関する研究を行った[7,8]．また、分子線や光－光 2 重共鳴偏光分光法、ドップラーフリー 2 光子吸収分光法を用いて、CS₂[9]やベンゼン[10]、ナフタレン[11,12]、トランスグリオキサール[13,14]などの基本的な多原子分子の高分解能分光を行った．これらの多原子分子の高分解能分光の研究では、電子励起状態の回転構造のわずかな周波数シフトや、ゼーマン効果によるスペクトル線の分裂の様子から、他のエネルギー状態との相互作用が明確に示された．そのほかの研究チームによっても、分子線で生成したラジカル分子[15]や錯体[16,17]の高分解能分光の研究が行われている．

多原子分子の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ため、多原子分子の励起状態におけるダイナミクスは、高分解能かつ高周波数精度での測定を広い周波数領域にわたって行うことで初めて明らかとなる．高分解能分光による測定を広い周波数領域にわたって行うために、可視・紫外領域の高分解能分光の研究では、可視から近赤外領域の波長可変な単一モードレーザーが分光光源として用いられてきた[7-17]．さらに、これらのレーザーは、第二次高調波発生により紫外領域の光源として使うことができ、あるいはドップラーフリー 2 光子吸収分光法を採用すれば、光源レーザーの 2 倍のエネルギーの遷移を観測できる．近年のレーザー技術の発展によって、波長可変レーザーの安定度や線幅は飛躍的に向上している．例えば、可視から近赤外までの領域を広くカバーできる色素レーザーは、分子分光に最もよく用いられてきたレーザー光源の 1 つである．この色素レーザーの線幅は、以前は数 MHz 以上もあり、さらにその調整には多大な労力を要した．しかし近年では、100 kHz 以下の線幅を持つ色素レーザーが製品化されており、安定性も大幅に改善された．また、近赤外領域の発振波長をもつ Ti:Sapphire レーザーは、色素レーザーよりもさらに安定であり、数 10 kHz 以下の線幅をもつものが製品化されている．これらのレーザーの性能は、今後、益々向上していくことが予想される．

光領域の高分解能分光において、狭線幅レーザーによって得られた高分解能スペクトルの周波数軸をいかに精確に決定するか、ということは 1 つの大きな課題である．これまでの高分解能分光計測では、光周波数の目盛として、光共振器を利用したマーカー

が用いられてきた。これは、共振器長を安定化した光共振器に、分光光源からの光を通して、透過光強度のフリンジを記録することによって、光源の掃引周波数を決定する手法である。この周波数校正の手法を用いた代表的な研究として、加藤らによって出版された周波数アトラスが挙げられる[18]。加藤らは、ヨウ素分子の $15000\text{--}19000\text{cm}^{-1}$ の範囲にわたる飽和吸収スペクトルを測定し、このマーカーによる周波数校正を行って、分光計測のための周波数アトラスとして出版した。また、先に述べた高分解能分子分光の研究[7-17]も、光共振器を用いたマーカーによってスペクトルの周波数を校正している。この手法は、可視・紫外領域の分光計測に限らず、波長可変狭線幅レーザーを用いる高分解能分光においては、広く利用されている[19-21]。

図 1.1 に、分子スペクトルの幅とレーザー線幅、光共振器を用いた周波数マーカーによる測定の周波数精度の関係を示した。上の目盛は、光の絶対周波数を 500 THz としたときの相対精度を表す。ドップラーフリー分光法を利用すれば、数 100 MHz から数 GHz 程度のドップラー幅の影響を除くことができ、分子の励起状態の寿命で決定される自然幅に近いスペクトルが観測される。興味深い気相分子の自然幅は一般に、数 100 kHz から数 MHz であることが多く、レーザー線幅の狭窄化によって、自然幅以下の分解能を実現することも可能となる。一方、光共振器を利用した周波数マーカーによる周波数校正の精度は、共振器の分散や共振器長の揺らぎのために 10 MHz 程度である。この測定の不確かさは、レーザー線幅や分子の自然幅よりも大きく、得られる高分解能スペクトルの周波数精度は、周波数マーカーの精度によって制限されてしまうことになる。この周波数マーカーの精度の限界が、現在の高分解能分子分光におけるスペクトル測定のさらなる高精度化を阻んでいる。

高分解能分子分光によって得られた高分解能スペクトルは、分子の自然幅、もしくはレーザーの線幅以下の精度で周波数校正されることが望ましい。従来の周波数マーカーによる不確かさの制限を取り払い、分子の自然幅以下の分解能と周波数精度を持つ分光システムが実現した場合、これまで測定の揺らぎに埋もれていたスペクトルの微小な

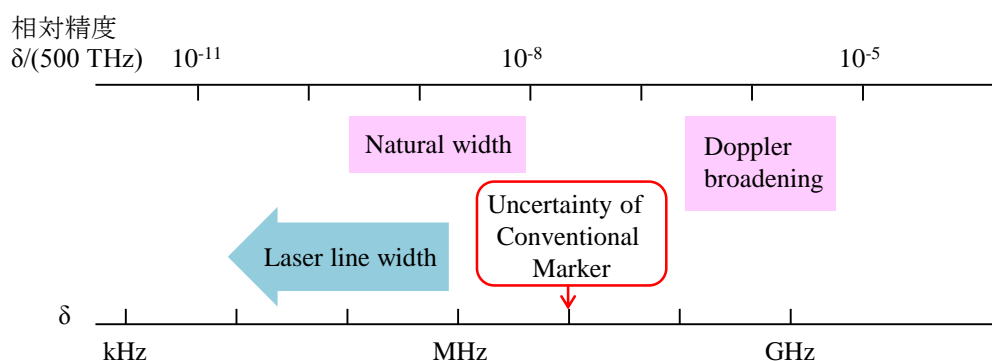


図1.1 スペクトル線幅と測定精度。

変化が明らかになり，電子励起状態のダイナミクスについての研究に新たな可能性が開けるだろう．

1.2 光周波数の精密測定と光周波数コム

光の絶対周波数は波長 600 nm の光では約 500 THz と非常に大きく，これを直接測定することは困難である．そこで，光の絶対周波数を測定するためには，周波数カウンターなどによる電氣的な周波数計測が可能なマイクロ波領域（数 GHz 以下）にまで，周波数をダウンコンバートする必要がある．前世紀末期，この周波数変換を目的として，複数台のレーザー等を使って段階的に周波数を変換する，いわゆる周波数チェーンが構築された[22]．しかしこの方法では，複数台のマイクロ波発振器やレーザーを同時に運転させる大がかりなシステムが必要であることに加え，連続運転が不可能，特定の光周波数しか計測できないなど，実用において多くの問題があり，測定の誤差も大きかった．

1999 年に開発された光周波数コムは，この光周波数の精密計測の分野に革新をもたらした[23-27]．光周波数コムとは，図 1.2 のような櫛形のスペクトルを持つレーザーのことで，広い波長範囲に亘って精確に一定の間隔で並んだモードを持つことが特徴である．光周波数コムのスペクトルは，広いものでは 1 オクターブ以上に広がっており，100 万本以上のモード群からなっている．このモード群の絶対周波数は光領域にあるのに対し，モード間隔周波数は数 10 MHz から数 GHz のマイクロ波領域にある．このため，マイクロ波－光周波数，光周波数－光周波数のリンクを，1 台の光周波数コムで行うことが可能になった．光周波数コムは，ほとんど周波数精度を劣化させることなく周波数をリンクすることができ，光周波数間の比較計測においては 10^{-19} の精度が報告されている[28]．

周波数標準の研究においては，光周波数コムの登場によって，光周波数標準を利用した秒の再定義の可能性が開けた．光周波数標準とは，原子の光領域の遷移を利用した周波数標準であり，現在秒の定義として用いられているマイクロ波標準に比べて，原理的に高い精度を期待できる．光周波数標準の精度は，高安定なレーザーの開発と，イオントラップ技術[29]や光格子時計[30]などの開発によって飛躍的に向上しており， 10^{-18} の

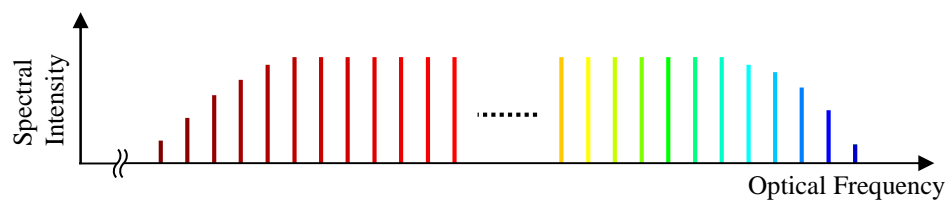


図1.2 光周波数コムのスペクトル．スペクトルが櫛(comb)型をしていることから，光周波数コムと呼ばれる．

精度の周波数標準の実現が可能であると考えられている。現在の国際単位系の秒の定義は、Cs 原子の超微細構造間遷移(9.192 631 770 GHz)によって定義されているが[31-32]、最近では、単一イオントラップや光格子時計による光時計によって、Cs 原子時計を上回る精度が報告されている[33-36]。光周波数コムによって、このような光周波数標準の高い精度を、マイクロ波や、異なる波長の光周波数標準へリンクすることが可能になった。

最初に報告された光周波数コムは、モード同期 Ti:Sapphire レーザーによるものであった。近年様々な種類のコムの研究が盛んに行われ、Ti:Sapphire 以外の固体レーザーを用いた光周波数コムや[37]、モード同期ファイバーレーザーを用いた光周波数コム[38,39]が開発された。光周波数コムによる光周波数測定範囲は、光周波数コムと安定化レーザーとの和周波発生[40]や差周波発生[41]を用いることでさらに広波長域に広げることが可能である。また、光周波数コムの波長域を紫外領域まで拡張した UV コム[42]や、テラヘルツ領域の THz コム[43]が開発され、その応用の可能性がさらに広がっている。また、電気光学変調器を用いた光周波数コム[44]や、マイクロ共振器による光周波数コム[45,46]、ラマン過程を利用したラマンコム[47]等、光周波数コムの特性を持つ新しい光源が開発されている。

分子分光の分野においても、光周波数コムの応用が近年活発に研究されており、その究極の周波数精度と広い波長域を活用した新しい分光法が、次々に提案されている。光周波数コムを分光光源に直接用いた分光計測として、JILA のグループによって行われた、呼吸の高感度スペクトル測定が知られている[48]。この研究では、共振器内のサンプルに通過させた光周波数コムのモードを VIPA (virtually imaged phased array)[49-51]によって空間的に分離して観測することで、広波長域に亘る吸収スペクトルの測定が行われた。さらに、この方法を短寿命分子の測定に応用して、広波長域に亘る時間分解スペクトルを得る研究が行われた[52]。そのほかにも、従来のフーリエ変換赤外分光(FT-IR)に代わる新しい分光法として、デュアルコム分光法が開発された[53-55]。デュアルコム分光法は、わずかにモード間隔周波数が異なる2つの光周波数コムを使用してインターフェログラムを作成し、そのフーリエ変換からスペクトルを得るものである。この方法では、従来の FT-IR よりも高いスペクトル分解能、周波数精度を短時間で得ることができる。さらに、デュアルコム CARS 分光法[56]として、デュアルコム分光法のラマン分光への応用が報告されている。これらのほかにも、光周波数コムを光源に用いたキャビティリングダウン分光法や[57]、フーリエ変換分光法[58]、コムによる2光子吸収分光法[59-61]など、光周波数コムを光源として利用する分光法が開発されている。

一方で、光周波数コムのモード1本あたりのパワーは数 nW と小さく、強い光源出力が必要な非線形分光では、光周波数コムを光源として用いるのが難しい場合が多い。そこで、光周波数コムを単一モードレーザーの周波数目盛として、分子分光に応用する方法も盛んに研究されている。これは、分光用の単一モードレーザーの周波数を、光周

波数コムを使って高精度に測定するものである。計測学への応用では、原子や分子の遷移に安定化したレーザーの周波数を測定すればよかったが、分子分光では、広い周波数範囲のスペクトルを測定するためにレーザー光源の周波数を掃引する必要がある。そこで、光周波数コムのモードの1つに単一モードレーザーを安定化させ、光周波数コムのモード周波数を掃引することによって、レーザーを高精度な波長可変光シンセサイザーとして用いる研究が行われた[62-64]。この光シンセサイザーを使って、ドップラー限界のアセチレン分子の絶対周波数の精密測定が行われた[65]。また、自由に掃引されたレーザーの周波数を、光周波数コムによって測定する方法についても研究が行われている[66-69]。これらの方法は、掃引レーザー側への制御が必要なく、連続的に周波数掃引しているレーザーの周波数測定を行うことが可能なことから、分子分光への応用が大いに期待できる。

光周波数コムの持つ広いスペクトル領域、安定化によって得られる高い周波数精度などの特性は、分子分光への応用に大きな可能性を秘めている。このような光周波数コムの優れた特性の応用方法を提案することは、今後の分子分光学を発展させる上での鍵となると考えられる。

1.3 研究の目的と本論文の構成

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するために、分子の自然幅以下の分解能と周波数精度を目指す。我々は、高精度な光周波数計測を行うために、光周波数コムによる周波数計測の技術を分子分光に取り入れた。本研究は、多原子分子の電子スペクトル測定への光周波数コムの応用として、我々の知る限り初めての研究である。

本研究では、ドップラーフリー分光法による高分解能分光計測の周波数校正のために、光周波数コムを用いた高精度な周波数計測システムを開発した。これによって、狭線幅レーザーを用いた非線形分光法による高い分解能と、光周波数コムによる高い周波数精度を同時に得ることが可能になった。開発したシステムの性能を評価するため、ヨウ素分子の絶対周波数計測や、超微細構造の研究によって、得られたスペクトルの周波数精度を評価した。さらに、開発したシステムの多原子の高分解能分光への応用として、ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光計測を行い、電子励起状態のダイナミクスの解明に取り組んだ。

本論文は、次のように構成される。まず、2章では、高分解能分光の基礎として、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する。また、光周波数の測定方法として、光共振器を利用した周波数マーカを用いる測定法と光周波数コムを原理、光周波数コムを用いた周波数測定の原理について説明する。3章では、本研究で測定を行うヨウ素分子とナフタレン分子について、4–6章で行う解析に必要な知識をまとめる。4章では、新しい超高分解能分光システムⅠとして、光周波数コムを用いた周波数マーカによる周波数計測システムについて述べる。また、開発したシステムを用いて行った、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す。5章では、新しい超高分解能分光システムⅡとして、4章のシステムよりもさらに高い精度を実現する、新しい周波数計測システムについて述べる。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。また、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る。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る。最後に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る。

第2章

高分解能分光の基礎

2.1 気相分子の高分解能分光

分子の基本的な性質を明らかにするためには、個々の遷移が完全に分離した高分解能スペクトルを得る必要がある。気相分子の高分解能分光では、液相や固相の分子スペクトルに比べて分子間の相互作用が小さいため、1つの分子のエネルギー状態を直接的に示すスペクトルが得られる。かつての気相分子の吸収スペクトルは、分子の運動によって生じるドップラー広がりの中に詳細な構造が埋もれてしまっていたが、ドップラーフリー分光法の開発によって、ドップラー広がりを除いたスペクトルを得られるようになった。得られたスペクトルの遷移周波数は、エネルギー準位構造の詳細な情報を含み、また、スペクトルの幅は励起寿命などの情報を含む。ただし、実際の測定で得られるスペクトルには、エネルギー準位の寿命以外の要因によっても広がりが生じることを考慮しなければならない。本節では、気相のスペクトル測定において生じるスペクトル幅広がり要因について述べ、4-6章で用いた2つのドップラーフリー分光法について述べる。

2.1.1. スペクトルの線幅

分子スペクトルの線幅は、分光システムの分解能のほかに、分子が持つ性質や、測定中に分子が置かれる環境などによって決定される。気相分子のスペクトル幅の要因としては、励起状態の寿命によって決定される自然幅とそれぞれの分子が異なる速度を持つことによって生じるドップラー幅のほかに、測定環境によって生じる圧力幅（衝突幅）や飽和幅、トランジットタイムによる広がりなどが挙げられる。

<自然幅>

エネルギー準位の寿命 τ の逆数に比例するエネルギーの不確定が、スペクトルの自然幅として現れる。自然幅はエネルギー準位に固有の幅であり、高分解能分光計測によって得られる重要な情報の1つである。これは、時間とエネルギーの不確定性関係、

$$\tau \cdot \delta E \geq \hbar \quad (2.1)$$

により理解することができる。角周波数の不確定を $\delta\omega_n$ とすれば、式(2.1)から、

$$\delta\omega_n = \frac{1}{\tau} \quad (2.2)$$

と表される．図 2.1(a)に示すように，ある状態からの自然放出光強度 $I(t)$ が指数関数的に減衰するとき，寿命 τ は $I(t)$ が $1/e$ に減衰するまでの時間である．自然放出光強度の減衰定数を Γ_n とすると $\Gamma_n = \delta\omega_n$ となり，このとき得られるスペクトルは，中心周波数を ω_0 ， C を定数として，

$$L(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma_n/2)^2} \quad (2.3)$$

で与えられる．これはローレンツ関数と呼ばれ，半値全幅(FWHM) $\Gamma_n = 1/\tau$ を持つことがわかる(図 2.1(b)).

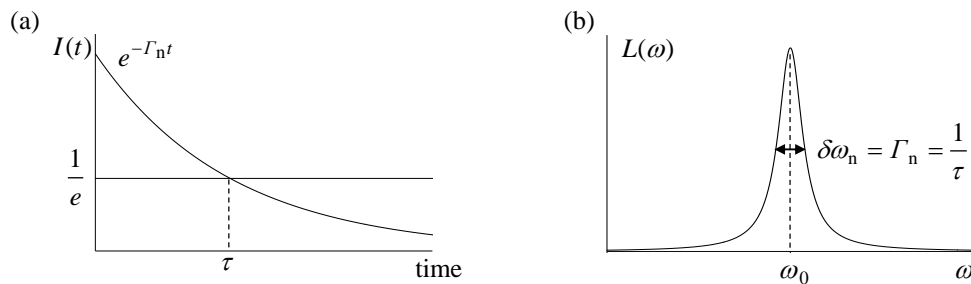


図2.1 (a) 自然放出光強度 $I(t)$ の減衰と，励起寿命の関係．自然放出光の強度が $1/e$ となる時間を寿命 τ と定義する．(b) スペクトルはローレンツ関数で与えられる．

■ナフタレン分子の自然幅

ナフタレン分子の S_1 状態 v_4 バンドの寿命は，蛍光分光によって 175 ns と測定されている[70]．この励起寿命から計算されるスペクトルの自然幅を周波数で表すと，

$$\delta f_n = \frac{\delta\omega_n}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} = 0.91 \text{ MHz} \quad (2.4)$$

となる．

<ドップラー幅>

運動する気体分子は入射光に対してドップラー効果を生じるため，静止状態における遷移周波数からシフトした周波数に遷移が観測される[71]．このように入射光に対する分子の運動によって生じる周波数シフトをドップラーシフトと呼ぶ．ドップラーシフトの大きさは，入射光の進行方向の分子の速度成分に比例する．熱平衡状態の気体分子の速度はマクスウェル・ボルツマン分布に従うため，スペクトルはガウス型の線形をもつ．分子の入射光に直交する方向の速度成分は2次のドップラー効果を生じさせるが，

その相対的な大きさは 10^{-12} と小さいため、ここでは無視することができる。

図 2.2(a)に示すように、角周波数 ω の光の中を、光軸方向の速度成分が v である分子が運動しているとする。この分子が感じる入射光の角周波数は、ドップラー効果によって、 $\omega(1-v/c)$ となる。このため、分子の遷移角周波数を ω_0 とすると、入射光の周波数が

$$\omega_0 = \omega(1-v/c) \quad (2.5)$$

のとき遷移がおこる。

マクスウェル・ボルツマン分布に従う分子のうち、速度成分が v と $v+dv$ との間にある分子数は、最確速度 $u = \sqrt{2k_B T/m}$ を用いて、

$$N(v)dv = \frac{N}{u\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v^2}{u^2}\right) dv \quad (2.6)$$

と表される。ここで、 m は分子の質量、 k_B はボルツマン定数、 $N = \int N(v)dv$ は基底状態の分子密度である。(2.5)式を(2.6)式に代入すると、遷移周波数の分布 $g(\omega)$ は、

$$g(\omega) = \frac{1}{ku\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{ku}\right)^2\right] \quad (2.7)$$

となる。ここで、 k は入射光の波数である。これは図 2.2(b)に示すようなガウス分布となり、その FWHM は、

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2}ku = 2\sqrt{\ln 2} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (2.8)$$

となる。これをドップラー幅という。ここで、 M は分子量、 R は気体定数($R = 8.314 \text{ [m}^2\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}]$)である。周波数で表したドップラー幅 $\delta f_D = \delta\omega_D/2\pi$ は、光周波数 f に対して、

$$\delta f_D = \frac{2f}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (2.9)$$

となる。

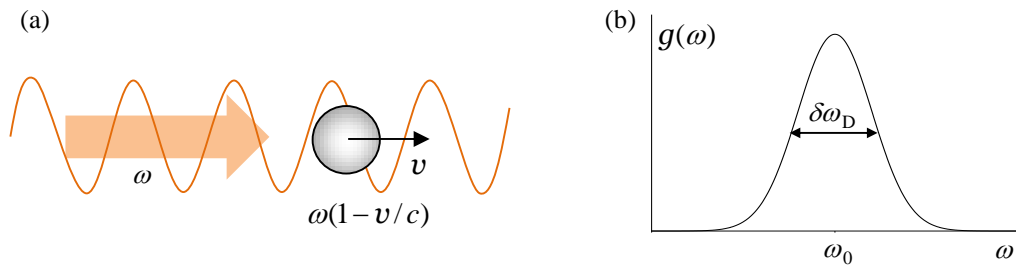


図2.2 (a) ドップラー効果による周波数シフト。入射光の角周波数 ω 、分子の速度が v のとき、 $-\omega v/c$ のドップラーシフトが生じる。(b) ドップラー幅のスペクトル。半値全幅 $\delta\omega_D$ のガウス関数で与えられる。

■ヨウ素分子のドップラー幅

分子量 $M = 254 \text{ g/mol}$, 遷移波長 600 nm , 温度 300 K のとき,

$$\delta\nu_D(I^2) = \frac{2 \times (5.00 \times 10^{14})}{3.00 \times 10^8} \times \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \times 300 \times \ln 2}{254 \times 10^{-3}}} = 389 \text{ MHz}$$

■ナフタレン分子のドップラー幅

分子量 $M = 128 \text{ g/mol}$, 遷移波長 300 nm , 温度 300 K のとき,

$$\delta\nu_D(C_{10}H_8) = \frac{2 \times (1.00 \times 10^{15})}{3.00 \times 10^8} \times \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \times 300 \times \ln 2}{128 \times 10^{-3}}} = 1.10 \text{ GHz}$$

このように, 気体分子の可視・紫外領域の分光計測では, スペクトルはドップラー幅によって自然幅に対して2桁から3桁広がることになる. よって可視・紫外領域の高分解能分光においては, ドップラー幅を除いたスペクトルを観測する分光法が必要である.

<圧力幅(衝突幅)>

励起された分子がほかの分子と非弾性衝突するとき, その時点で緩和や遷移が起きたと見なすことができる. このように, 衝突によって励起寿命が短くなることで生じる幅を, 圧力幅または衝突幅という. 圧力幅によって広がったローレンツ型のスペクトルは, 分子の衝突による遷移確率を γ_{col} とにおいて,

$$L(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma_n/2 + \gamma_{\text{col}}/2)^2} \quad (2.10)$$

と表される. 分子の衝突の頻度は圧力に比例することから, スペクトルの広がり γ_{col} は圧力に比例する[72].

一方, 分子が弾性衝突するとき, 緩和や遷移は生じないが, 衝突は分子と光の相互作用の位相を変化させる. この効果は圧力シフトと呼ばれるスペクトルの中心周波数のシフトや, スペクトル幅の広がりを生じさせる. これらの効果によるシフトや広がり的大小も圧力に比例する.

<トランジットタイムによる広がり>

レーザー分光では, 分子がレーザー光を横切るように運動することにより, 分子と光の相互作用時間が制限される[6]. このために生じるスペクトル幅の広がりをトランジットタイムによる広がりという. 図 2.3 に, ガウス型の強度分布を持つレーザー光と, レーザー光を横切る分子を模式的に示した. レーザービーム径(w)と分子の平均の速さ($\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi m} = \sqrt{8RT / \pi M}$)から, トランジットタイムによる広がり(FWHM) $\delta\omega_{\text{tt}}$ は,

$$\delta\omega_{\text{tt}} = \frac{2\bar{v}}{w} \sqrt{2 \ln 2} \quad (2.11)$$

として与えられる.

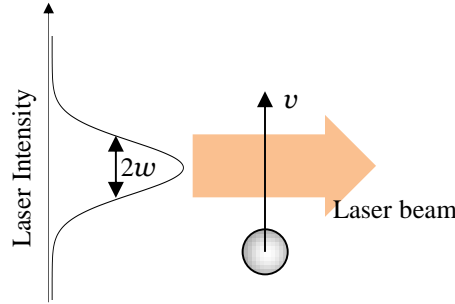


図2.3 ガウシアン強度分布を持つレーザー光と、レーザー光を速度 v で横切る分子.

■ヨウ素分子のトランジットタイム広がり

質量 254 g/mol, 温度 300 K, レーザーのビーム半径 1 mm のとき,

$$\delta\omega_{tt}(I_2) = \frac{\delta\omega_{tt}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \times 2 \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 300}{\pi \times 254 \times 10^{-3}}} \times \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{1 \times 10^{-3}} = 59 \text{ kHz}$$

■ナフタレン分子のトランジットタイム広がり

質量 128 g/mol, 温度 300 K, レーザーのビーム半径 1 mm のとき,

$$\delta\omega_{tt}(C_{10}H_8) = \frac{\delta\omega_{tt}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \times 2 \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 300}{\pi \times 128 \times 10^{-3}}} \times \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{1 \times 10^{-3}} = 84 \text{ kHz}$$

<飽和幅>

飽和効果とは、分子の吸収光強度が励起光強度に比例しなくなる現象である。励起光強度が強く、励起レートが緩和レートに近づくような状態では、飽和効果が大きくなる。この飽和効果によってスペクトルに生じる広がりを飽和幅もしくはパワーブロードニングという[6,71]。励起光強度 P と吸収光強度 ΔP は、吸収係数 α によって、 $\Delta P = \alpha P$ と関係づけられる。励起光強度が小さい間は、 ΔP は P に比例しており、このような場合を線形吸収という。線形吸収係数 α_0 は、周波数の関数として、飽和効果がない場合のローレンツ型のスペクトルを与える。

$$\alpha_0(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega_0)(\Gamma_n/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma_n/2)^2} \quad (2.12)$$

図 2.4(a)に示すように、励起光強度を大きくしていくと、吸収光強度は飽和値 ΔP_s に近づく。飽和効果を生じた吸収係数 α_s は、

$$\alpha_s = \frac{\alpha_0}{1 + P/P_s} = \frac{\alpha_0}{1 + S} \quad (2.13)$$

と書くことができる。 P/P_s を飽和パラメーター S とよぶことにする。

ここで2準位系の飽和効果について考える。熱平衡状態における2つの準位の分布数差を ΔN_0 とし、吸収断面積 $\sigma(\omega)$ を用いると、線形吸収係数 α_0 は、

$$\alpha_0 = \frac{\sigma(\omega)}{2} \Delta N_0 \quad (2.14)$$

と表せる． α_s についても同様に，励起光を入射したときの2つの準位の分布数差を ΔN とすると，

$$\alpha_s = \frac{\sigma(\omega)}{2} \Delta N = \frac{\sigma(\omega)}{2} \frac{\Delta N_0}{1+S} \quad (2.15)$$

と書ける．この式から，飽和効果とは，励起光パワーの増加によって準位間の分布数差 ΔN が小さくなるために，吸収係数 α が小さくなる現象であることがわかる． ΔN_0 と ΔN の関係は2準位のレート方程式を解くことによって，

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1+2R_p/\Gamma_n} \quad (2.16)$$

と与えられ，(2.15)と(2.16)式より， $S = 2R_p/\Gamma_n$ となることがわかる．ここで上準位の緩和レートを Γ_n ，下準位の緩和はゼロと考えている． R_p は励起光による励起レートであり，励起光子束 I を用いて， $R_p = I\sigma(\omega)$ と表される．これまでに用いた $\sigma(\omega)$ は，アインシュタインの B 係数を使って，

$$\sigma(\omega) = \frac{\hbar\omega}{c} B \frac{(\Gamma_n/2)^2}{(\omega-\omega_0)^2 + (\Gamma_n/2)^2} \quad (2.17)$$

と表されるから，これより飽和パラメーター S も周波数の関数として，

$$S(\omega) = \frac{2I\sigma(\omega)}{\Gamma_n} = S_0 \frac{(\Gamma_n/2)^2}{(\omega-\omega_0)^2 + (\Gamma_n/2)^2} \quad (2.18)$$

と表される． S_0 は $\omega = \omega_0$ のときの飽和パラメーターである．(2.13)式を

$$\alpha_s = \frac{\alpha_0(\omega)}{1+S(\omega)} \quad (2.19)$$

と書き直して， $\alpha_0(\omega)$ と $S(\omega)$ を代入すると，

$$\alpha_s = \frac{\alpha_0(\omega)}{1+S(\omega)} = \frac{\alpha_0(\omega_0)(\Gamma_n/2)^2}{(\omega-\omega_0)^2 + (\Gamma_n/2)^2(S_0+1)} = \frac{\alpha_0(\omega_0)(\Gamma_n/2)^2}{(\omega-\omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \quad (2.20)$$

となる．この式より飽和幅は，

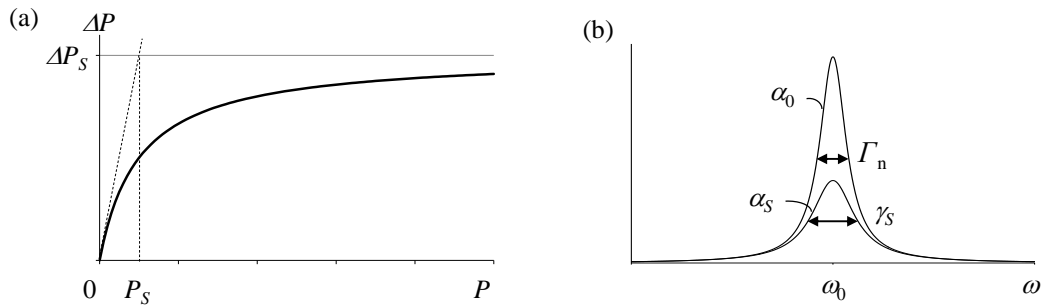


図2.4 (a) 吸収強度 ΔP の飽和特性．横軸を入射パワー P とし，吸収パワーの飽和値を ΔP_s とした．(b) 線形吸収係数 α_0 と飽和効果を受けた吸収係数 α_s ．

$$\gamma_s = \Gamma_n \sqrt{S_0 + 1} \quad (2.21)$$

である．図 2.4(b)には線形吸収係数 α_0 と飽和効果を受けた吸収係数 α_s を示した．

2.1.2 ドップラーフリー分光法

これまでに述べたように，分子の運動によって生じるドップラー幅は，分子の自然幅に対して2-3桁以上も大きい．よって，気相分子の高分解能分光計測を行うためには，このドップラー広がりを除いたスペクトルを観測する必要がある．この目的のために，飽和吸収分光法や偏光分光法，ドップラーフリー2光子吸収分光法などの非線形分光法が開発された．また，分子線を用いた分光法では，分子の運動を制御することで，ドップラー効果を減少させることができる．本節では，4-6章でヨウ素分子の測定に用いた飽和吸収分光法と，6章でナフタレン分子の測定に用いたドップラーフリー2光子吸収分光法について，その原理と分光システムの概要を述べる．

<飽和吸収分光法の原理>

分子のドップラー幅よりも狭い線幅を持つレーザー光によって分子を励起すると，レーザー光に対してある速度成分を持つ分子が選択的に励起される．このとき，その速度成分を持つ分子にのみ飽和効果が生じるため，プローブ用の光で観測したドップラー幅のスペクトルには，その部分にくぼみができる．これをホールバーニング効果と呼ぶ．また，逆向きに進む，同じ周波数のレーザー光を，励起とプローブ両方に用いる場合，速度成分ゼロの分子に対するホールバーニング効果によって，分子の遷移周波数でくぼみを観測することができる．このくぼみをラムディップとよぶ．飽和吸収分光法とは，このラムディップを観測する分光法である．

■ホールバーニング

熱平衡状態における基底状態と励起状態の占有数の分布は，それぞれボルツマン分布に従う．これに励起光を入射した場合には，ある速度を持つ分子が選択的に励起され，占有数の分布が変化する．図 2.5(a)に，角周波数 ω_1 ，波数 k_1 の励起光を入射した場合の基底状態と励起状態の占有数の分布， $N_g(\omega_1, v)$ と $N_e(\omega_1, v)$ を示した． $\omega_1 - \omega_0 = k_1 v$ となる速度を持つ分子が選択的に励起され，基底状態の分布にくぼみができる．このくぼみの幅は，飽和幅を考えたときと同様に飽和効果によって γ_s となることがわかる．

図 2.5(b)のように，飽和効果が無視できる十分に弱いプローブ光（角周波数 ω ，波数 k ）の周波数を掃引し，この吸収を測定する．吸収係数は分布数差 $N_g(\omega_1, v) - N_e(\omega_1, v)$ とプローブ光の吸収断面積に比例するから，励起光によって占有数のくぼみが生じた位置では，プローブ光の吸収係数にもくぼみができる．プローブ光と励起光が完全に同じ

向きに進むとすると、くぼみは $\omega = \omega_1$ に観測される．この吸収係数くぼみの幅は，励起光による分布数差の飽和幅 γ_s とプローブ光によって観測される自然幅 Γ_n の和, $\Gamma_s = \Gamma_n + \gamma_s$ となる．

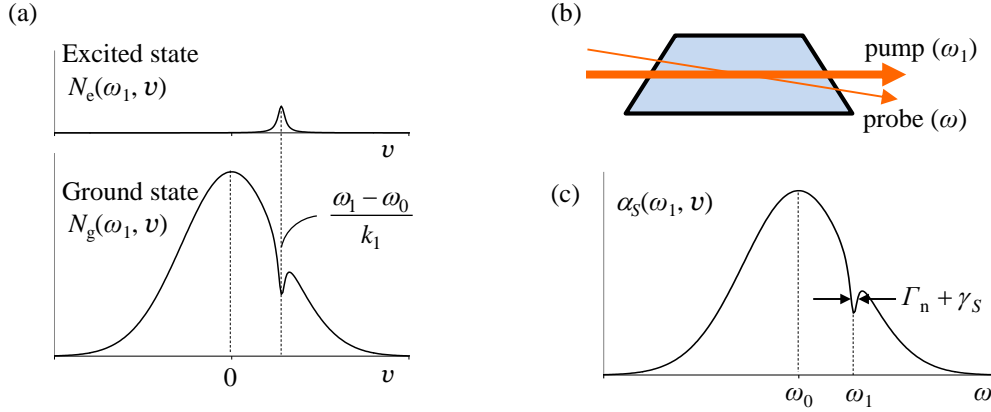


図2.5 (a) 角周波数 ω_1 の励起光を入射したときの励起状態と基底状態の占有数分布．(b) ホールバーニング効果を観測するために，励起光(ω_1)と強度の小さいプローブ光(ω)をセルに入射し，プローブ光の周波数を掃引する．(c) 得られるディップの幅は，励起光によって生じる飽和幅(γ_s)とプローブ光によって生じる自然幅(Γ_n)の和となる．

■ラムディップの観測

一本のレーザー光を2つに分岐，または反射させ，逆方向からサンプルに入射させると，同じ周波数の光（角周波数 ω ，波数 k ）を励起光とプローブ光として用いることができる(図 2.6(a))．図 2.6(b)には，2つの光を入射したときの基底状態の分子の分布数を示した．プローブ光の強度は飽和が無視できる程度に小さいとする．励起光によって $kv = (\omega - \omega_0)$ の位置に分布数のくぼみが見られるとき，プローブ光は $kv = -(\omega - \omega_0)$ となる速度を持つ分子の吸収を測定する． $\omega = \omega_0$ のとき励起光は速度ゼロの分子を励起し，プローブ光も同時に速度ゼロの分子の吸収を測定する．ディップは分子の遷移周波数($\omega = \omega_0$)に観測され，これをラムディップと呼ぶ．ラムディップの幅 Γ_s^* は， $\Gamma_s^* = (\Gamma_n + \gamma_s)/2$ として与えられる．幅がホールバーニングを観測するときの半分になるのは，励起光とプローブ光の周波数が同じ周波数で同時に変化するためである．

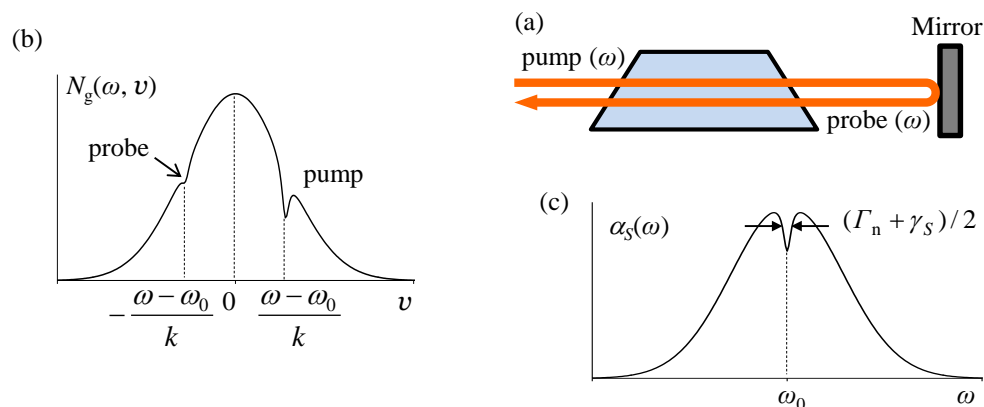


図2.6 (a) ラムディップを観測するために、一台のレーザーを励起とプローブとして用いる．実際には反射した光の光路は重なるように調整する．(b) 角周波数 ω の光を反対方向から入射したときの基底状態の占有数分布．(c) プローブ光強度を小さくして観測したラムディップ．ディップの幅は，励起光によって生じる飽和幅(γ_s)とプローブ光によって生じる自然幅(Γ_n)の和の2分の1となる．

■飽和吸収分光システムの構成

図 2.7 に，飽和吸収分光システムの構成の一例を示す．周波数掃引できる単一モードレーザーを光源として用いる．レーザー光は偏光ビームスプリッター(PBS)によって励起光とプローブ光とに分けられる．ロックイン検出を行うために，チョッパーや音響光学変調器(Acousto-optic modulator, AOM)を用いて，励起光の強度を変調する．2つの光をサンプルセルに反対方向から入射し，プローブ光の透過光強度をフォトダイオード(PD)で検出する．

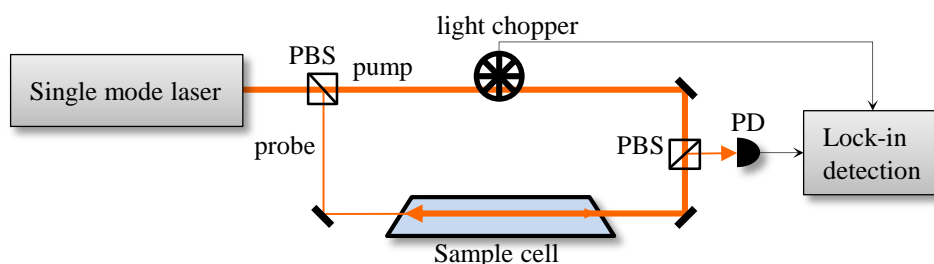


図2.7 飽和吸収分光システム．PBS：偏光ビームスプリッター，PD：フォトダイオード．

図 2.8 に，飽和吸収分光法によって得られたヨウ素分子スペクトルの例を示す．(a) はロックイン検出を行っていない場合のスペクトルである．複数のスペクトル線のドップラー幅（約 400 MHz）が重なり合っており，飽和吸収の信号は非常に小さく確認できない．一方(b)は，ロックイン検出を行ったスペクトルである．ロックイン検出によ

って、ドップラー幅のバックグラウンドが除かれ、ドップラーフリーの信号のみを得ることができる。

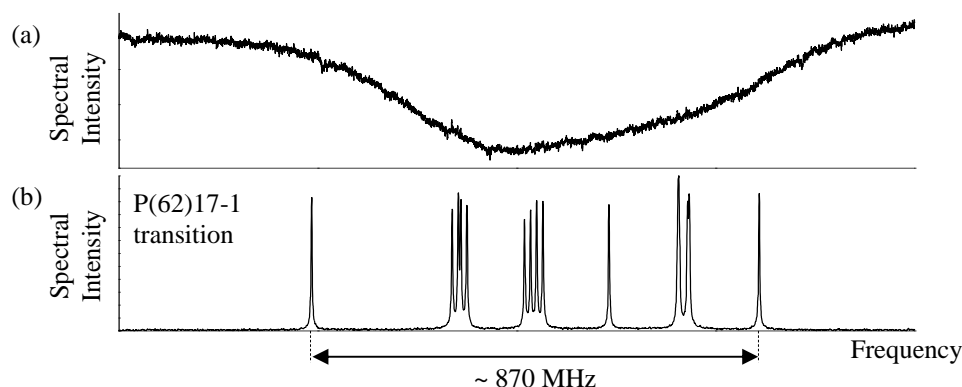


図2.8 ヨウ素分子の飽和吸収スペクトル(P(62)17-1遷移). (a) フォトダイオードで観測されたプローブ光の透過光強度の変化. 複数のドップラー幅の吸収が重なっており, 飽和吸収の信号はノイズに埋もれている. (b) ロックイン検出によって得られたヨウ素分子の飽和吸収スペクトル.

＜ドップラーフリー 2 光子吸収分光法の原理＞

2 光子吸収分光法は, 1 光子遷移とは異なる選択則に従った遷移スペクトルを観測することができる. また, レーザー光の周波数の 2 倍の周波数の遷移を観測することが可能である. 分子の電子遷移は紫外領域に多いため, 2 光子吸収分光法を用いれば, 可視領域の安定なレーザーを, 紫外領域の測定に直接用いることができるという利点がある.

ドップラーフリー 2 光子吸収分光法は, 反対向きに進む 2 つの光子を分子が吸収することによって, 分子の運動によって生じるドップラーシフトを完全に打ち消すことができる. また, 以下に述べる原理からわかるように, 速度によらずすべての分子が信号に寄与するため, 信号強度が強くなり, 2 光子遷移の小さい遷移確率を補うことができる.

図 2.9(a), (b) にドップラーフリー 2 光子吸収分光法の原理を示した. 角周波数 ω のレーザー光をサンプルセルに入射させ, ミラーによって反射された光を再びセルに入射させる. 分子がレーザーの入射方向に速度成分 v で運動するとき, ドップラー効果によってシフトした光の周波数は, 分子と同じ向きに進む光では $\omega_a = \omega(1 - v/c)$, 反対向きに進む光では $\omega_b = \omega(1 + v/c)$ となる. これらのドップラーシフトは大きさが等しく符号が異なるので, 逆向きに進む光子を 1 つずつ吸収するとドップラーシフトは完全に打ち消される. 一方, 同じ向きに進む光子を 2 つ吸収するとドップラーシフトは 2 倍になる.

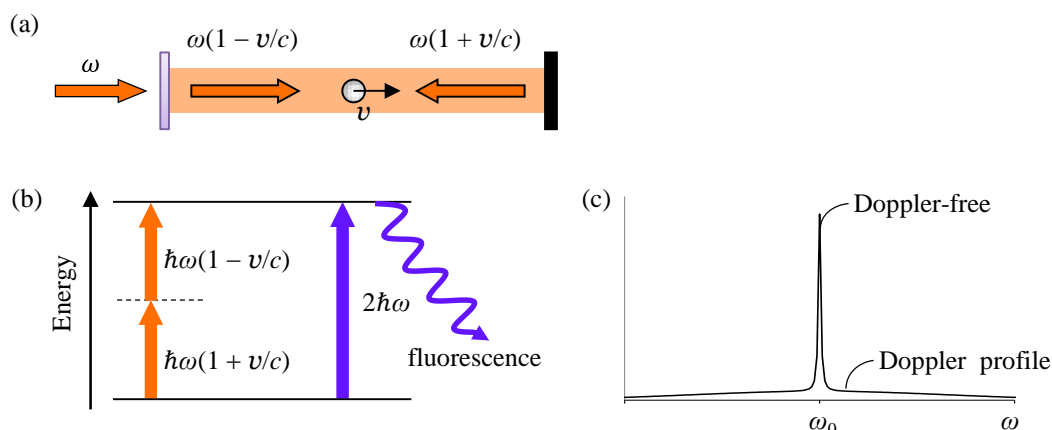


図2.9 (a)(b)ドップラーフリー2光子吸収分光法の原理．反対向きに進む2つの光子を吸収することで、ドップラーシフトが打ち消される．(c)ドップラーフリー2光子吸収分光法によって得られるスペクトル．ドップラー効果により広がったバックグラウンドのピークは、ドップラーフリーの信号強度に対して2-3桁小さい．

ここで、分子の運動と同じ向きに進む光子を2つ吸収する確率振幅を(a, a)，分子運動と反対の向きに進む光子を2つ吸収する確率振幅を(b, b)とする．ドップラー効果で広がったスペクトルを与えるこれらの遷移の全確率は、 $(a, a)^2 + (b, b)^2$ として表すことができる．一方、互いに反対向きに進む光子を1つずつ吸収する確率振幅は、区別できない2つの遷移についての和として、 $(a, b) + (b, a)$ と表される．よってドップラーフリースペクトルを与える遷移の全確率は $[(a, b) + (b, a)]^2$ であり、ドップラー幅を与えるスペクトルの遷移確率の2倍となる．

ドップラーフリー遷移は、実験環境によって生じる幅が無視できる場合は、自然幅をもつローレンツ型のスペクトルを生じる．一方、ドップラー効果で広がったスペクトルは、ドップラーフリーのスペクトルに比べて2桁から3桁幅が広がっているため、スペクトルのピークは小さくなる．よってドップラーフリー2光子吸収分光法で得られるスペクトルは、図2.9(c)に示すように、鋭いドップラーフリーの信号と、ドップラー効果により広がった信号の和となる．

図2.10にドップラーフリー2光子吸収分光システムの概略を示す．2光子遷移確率は、レーザー光強度の2乗に比例するため、サンプルセルの中央で高いパワーを得る工夫がなされている．レンズと凹面鏡によってレーザー光を集光する方法や、6章で詳細に述べるように、共鳴させた光共振器の中央にサンプルを設置する方法が採られる．図2.10には共振器の中にセルを設置したシステムを示した．2光子遷移の観測は、励起された分子から放出される蛍光強度を測定することで行われる．

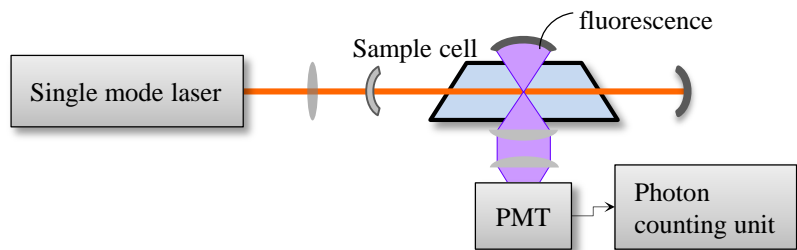


図2.10 ドップラーフリー2光子吸収分光システム．光共振器内にサンプルセルを置き，2光子遷移を観測する．PMT：光電子増倍管．

2.1.3 まとめ

これまでに，気相の分子の分光計測において生じるスペクトルの幅および高分解能分光法について述べた．気相の高分解能分光ではドップラー広がり大きな障害となるが，飽和吸収分光法やドップラーフリー2光子吸収分光法を用いることによって，ドップラー効果の影響を受けない高分解能計測が可能になる．ただし，これらの分光法においても，測定環境によって生じる圧力幅や飽和幅，トランジットタイムによる広がり問題は問題になる．狭線幅レーザーを用いた高分解能分光計測によって，自然幅に近い分解能での測定を行う際には，測定環境によって生じるスペクトル幅の広がりをできるだけ小さくする工夫が必要である．

2.2 光周波数の精密測定

高分解能分光計測によって、分子の正確なエネルギー準位構造を決定するためには、得られたスペクトルを高い精度で周波数校正する必要がある。特に光領域の分光計測では、どのようにして光周波数を正確に測定するか、ということが問題になる。序章にも述べたように、近年のレーザー技術の向上によって、分子の自然幅以下の線幅を持つ高分解能分光用の光源が登場している。分光計測において、スペクトルの周波数校正は、レーザー線幅以下の高精度な周波数目盛によって行われることが望ましい。しかし、従来の高分解能分光において用いられた光周波数目盛は、狭窄化されたレーザーの線幅に対して不確かさが大きい。

近年、光周波数標準の研究が活発に行われており、光周波数とマイクロ波周波数の間や、光周波数間を高い精度でリンクするために光周波数コムが用いられている。この光周波数コムを高分解能分子分光の周波数目盛として利用することができれば、従来よりも高精度なスペクトル測定を期待できる。

ここでは、まず従来の光周波数目盛について、そのシステムの概要と得られる精度について述べる。次に、光周波数コムの概要を述べ、光周波数コムを用いた周波数計測の方法について説明する。

2.2.1 従来の光周波数目盛

従来の高分解能分光計測で一般に用いられてきた周波数目盛は、共振器の透過フリンジを用いる方法である。この方法では、安定化した共振器の透過フリンジを周波数マーカーとして、光周波数を決定する。

図 2.11 に、文献[18]に示されている高分解能分光システムの概略図を示した。単一

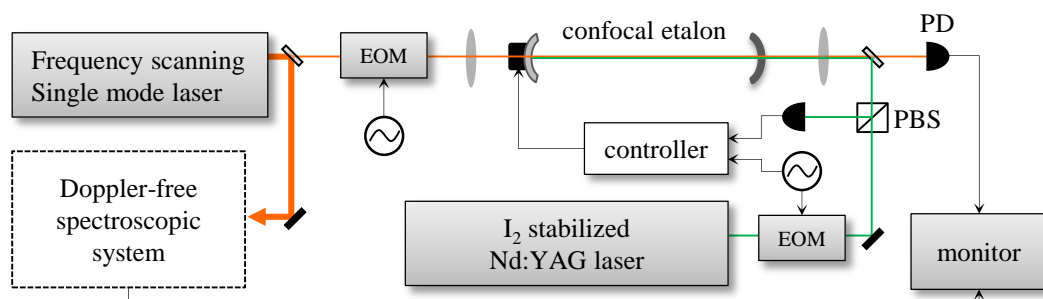


図2.11 従来の周波数目盛を用いた高分解能分光システム。安定化した共振器からの透過光強度と、ドップラーフリー分光システムで得られるスペクトルを同時に記録する。EOM：電気光学変調器。

モードの周波数掃引レーザーの出力光を、分光用と周波数計測用とに分岐する。周波数計測用に分岐したレーザー光は、安定化した共振器を透過させ、その透過光強度をモニターする。単一モードレーザー光の周波数を掃引すると、共振器からの透過フリンジが得られる。共振器の安定化には、分光用とは別の安定なレーザーを用いる。ここでは、ヨウ素分子の遷移に波長を安定化した $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーが用いられている。ヨウ素分子の遷移に安定化した $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの出力光を共振器に入射し、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーとの共鳴を保つように共振器長を制御する。このシステムで得られた周波数マーカとヨウ素分子スペクトルを図 2.12 に示した。用いた共振器は、共焦点型で、共振器長はおよそ 0.5 m, FSR は約 300 MHz であった。さらに、共振器両端のミラーを調整することで、共振器の横モードを発生させ、そのピークが FSR の 1/2 にも生じている。図 2.12 では、透過光フリンジの FSR の間隔に、9つのピークが見られる。これは、電気光学変調器(electro-optic modulator, EOM)によって掃引レーザー光を位相変調し、FSR の 1/10 の間隔(30 MHz)でサイドバンドを発生させたためである。

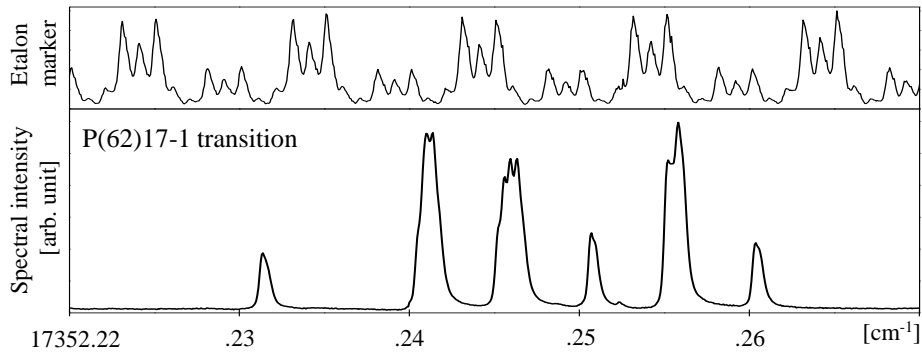


図2.12 従来の周波数マーカとヨウ素分子の飽和吸収スペクトル (P(62)17-1 遷移)。横軸は周波数マーカによって校正している。(文献[18]所収のデータより作図)

マーカの絶対周波数 σ_M は、共振器の FSR を f_{FSR} とすると、整数 M を用いて、

$$\sigma_M = M \times f_{\text{FSR}} \quad (2.22)$$

と求められる。しかし、整数 M の値を知るためには、共振器の f_{FSR} を精確に決定するとともに、絶対周波数がすでに知られている遷移を同時に計測しなければならない。共振器の f_{FSR} は、

$$f_{\text{FSR}} = \frac{c}{2\eta L} \quad (2.23)$$

として表される。ここで、 c は真空中の光速、 η は屈折率、 L は共振器長を表す。屈折率 η が波長依存性や温度依存性を持つため、 f_{FSR} を精確に決定することは困難である。

加藤らは、この周波数マーカを用いて、15000 – 19000 cm^{-1} のヨウ素分子のドップ

ラフリースペクトルを測定し、周波数アトラスを作成した[18]。この測定では、温度一定に保たれた単一の共振器がすべての波長における測定に用いられた。ヨウ素分子の絶対周波数校正では、過去に測定された多数のヨウ素分子遷移の絶対周波数との比較から、その差が最も小さくなるように屈折率の波長依存性が修正された。屈折率を修正した後の周波数マーカによる測定値は、 0.00015 cm^{-1} (4.5 MHz)の誤差の範囲で、過去の測定値と一致している。この相対精度は、約 10^{-8} となる。周波数マーカに生じる誤差は、修正によって打ち消されなかった屈折率の波長依存性や、温度変化による屈折率の変化、共振器長の揺らぎ等に起因すると考えられる。

文献[18]以外にも、高分解能計測において、このような周波数マーカを用いた測定が行われている[7-21,73,74]。実際の高分解能分光計測にこのようなマーカが用いられる場合、その精度は 10 MHz 前後となる場合が一般的である。以上のように、この方法で得られる周波数精度は、分子スペクトルの自然幅や近年の分光用レーザーの線幅に対して、1 ケタ以上大きい場合がある。

2.2.2 光周波数コムによる周波数測定

超短パルスモード同期レーザーなどのスペクトルは、広い周波数範囲にわたって一定の間隔で並んだ楕形のモード群を持つ (図 2.13(a))。このようなスペクトルを持つ光源を、光周波数コム(Optical frequency comb)と呼ぶ。光周波数コムは、高精度な周波数基準に位相同期させることで、広い波長域において高精度な光周波数の目盛として使用することができる。光周波数コムによるマイクロ波と光周波数のリンクは、 10^{-17} – 10^{-18} の精度が得られることが報告されていることから[75,76]、マイクロ波の周波数標準を使って高精度な光周波数の目盛を作成することが可能である。ここでは、光周波数コムの原理とコムを用いた周波数計測の方法について述べる。

＜光周波数コムのスペクトル＞

図 2.13(b)に、時間領域で見た超短パルスモード同期レーザーの出力パルス列を示す。光パルスの電場(搬送波)を実線で示し、その包絡線を点線で示した。図 2.13(a)に示した光周波数コムのスペクトルは、このパルス列をフーリエ変換することで得られる。スペクトルは多数のモードからなり、モード間隔周波数(f_{rep})はパルス列の繰り返し周期(T_{rep})の逆数に等しい。このモード間隔はスペクトル全体にわたって精確に等しく、20 THz 離れた f_{rep} が、 3×10^{-17} の不確かさで一致することが報告されている[24]。コムの n 次のモード周波数 f_n は、

$$f_n = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}} \quad (2.24)$$

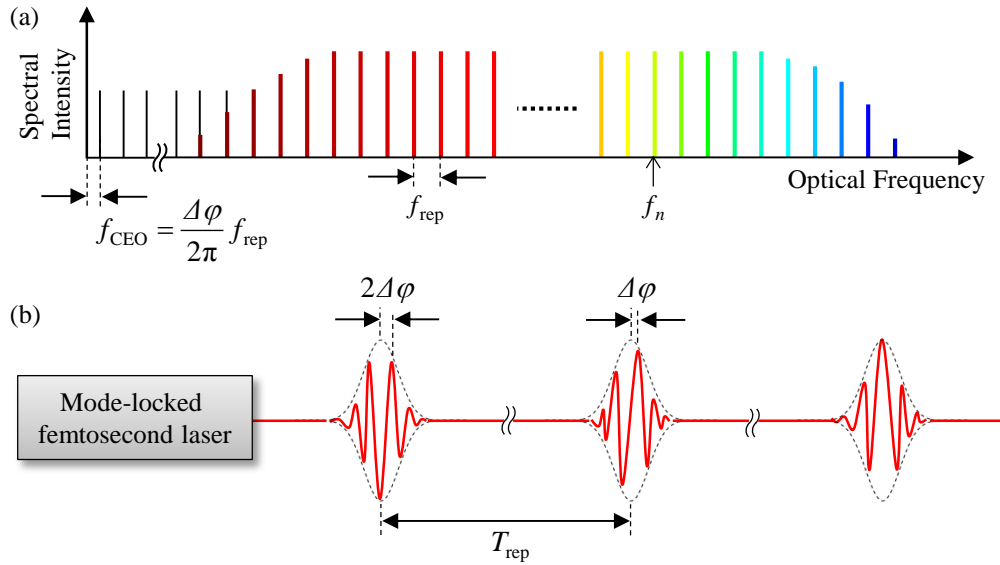


図2.13 (a) 超短パルスモード同期レーザーのスペクトル．モード間隔周波数はパルスの繰り返し周期の逆数に等しい．スペクトルは広いものでは1オクターブ以上の範囲にわたって広がっている．(b) 超短パルスモード同期レーザーの出力パルス列．光周波コムとして用いられる超短パルスは，時間幅は数fs–100 fs，パルスの繰り返し周波数は数10 MHz–数GHz程度である．

として表される．ここで，モードを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，最もゼロに近いモードを0次のモードとする． f_{CEO} は0次のモードの周波数であり，carrier-envelope offset 周波数と呼ばれる．図2.13(b)に示すように， $\Delta\phi$ を1パルスごとの搬送波と包絡線のピークの位相差であるとする， $(2\pi/\Delta\phi) \times T_{\text{rep}}$ だけ時間が経過すると元の位相差に戻る．この逆数が f_{CEO} であるが， $1/T_{\text{rep}} = f_{\text{rep}}$ だから，

$$f_{\text{CEO}} = \frac{\Delta\phi}{2\pi} f_{\text{rep}} \quad (2.25)$$

と表される．

＜モード同期レーザー＞

光周波数コムとしてよく利用されるモード同期レーザーには，Ti:Sapphire レーザー等の固体レーザー，Er ファイバーレーザー等のファイバーレーザーがある．モード同期 Ti:Sapphire レーザーは，光周波数コムの開発当初から使用されてきたレーザーであり，光周波数コムとしての応用の技術が最も早く確立された[23,24,77]．中心波長約 800 nm で発振し，広いスペクトル帯域をもつ．時間幅 10 fs 以下の超短パルスの発生も可能であり，レーザー発振器自身の波長域が1オクターブに達するものもある．一方，モー

ド同期 Er ファイバーレーザーは、近年注目を集めているレーザーである。堅牢性に優れ[78]、数週間の連続運転が可能であることや[79]、励起光源に安価で小型な半導体レーザーが用いられることなどから、周波数計測への応用が最も期待されている。

Ti:Sapphire レーザーと Er ファイバーレーザーはいずれも、受動モード同期によって超短パルス光を発生させている。受動モード同期レーザーとは、共振器内に過飽和吸収体などの非線形素子を配置したものである。モード同期 Ti:Sapphire レーザーの場合は、特別な非線形光学素子を共振器内に入れることなく、レーザー媒質である Ti:Sapphire 結晶に生じる Kerr レンズ効果によってモード同期が生じている。このようにレーザー媒質自身の非線形光学効果によって生じるモード同期を、自己モード同期と呼ぶ。

■モード同期による超短パルスの発生

Ti:Sapphire のように広いバンド幅を持つレーザー媒質では、多数のモードが同時に励起される。縦モードの周波数は、共振器長によって決まるので、モード間隔周波数 Δf は、

$$\Delta f = \frac{c}{2\eta L} \quad (2.26)$$

となる。ここで c は真空中の光速、 η は平均的な屈折率、 L は共振器長である。多モード発振しているレーザーの全電場は、各縦モードの電場 E_n の重ね合わせとして、

$$E(t) = \sum_n E_n \exp[i2\pi(f_0 + n\Delta f)t + i\varphi_n] \quad (2.27)$$

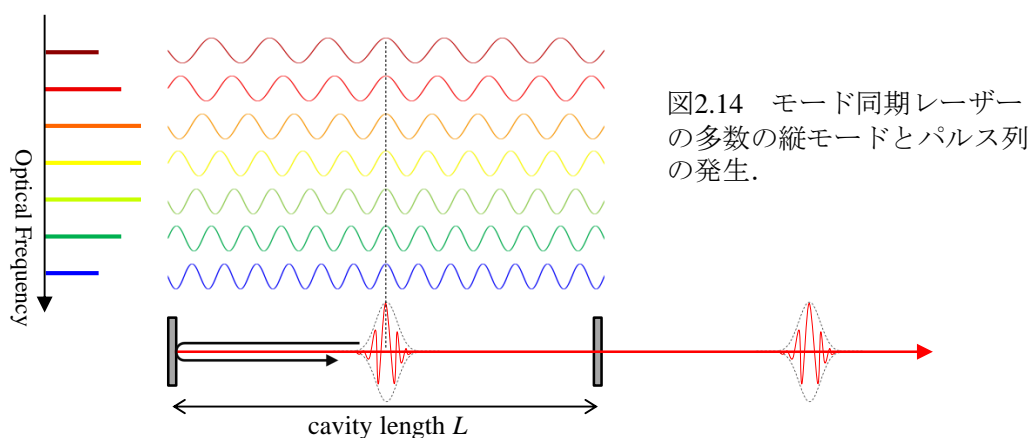
として表される。 f_0 は発振の中心周波数であり、モードの数を N とすると n は、 $-(N-1)/2$ から $(N-1)/2$ までを足し合わせることになる。ここでは、分散の効果が無視でき、 Δf が一定であると考え、各モードの位相 φ_n が無関係である場合、各モードは互いに独立に発振する。しかし、各位相の間に同期条件、 $\varphi_n - \varphi_{n-1} = \alpha = \text{const.}$ が成り立つとき、モード同期によって共振器内のモードは干渉しあい、短パルスとなって出力される。このとき、重ね合わせの電場 $E(t)$ は、

$$E(t) = \frac{\sin[N(\pi\Delta f t + \alpha/2)]}{\sin[\pi\Delta f t + \alpha/2]} \exp[i(2\pi f_0 t + \varphi_0)] + \text{C.C.} \quad (2.28)$$

となる。ここでは簡単のために、すべてのモードについて $E_n = 1$ とした。この式から、パルスは、 $\pi\Delta f t + \alpha/2 = m\pi$ (m は整数) のときピークを持つことがわかる。また、ピーク間の時間間隔 T は、

$$T = \frac{1}{\Delta f} = \frac{2\eta L}{c} \quad (2.29)$$

であり、これは、光が共振器内を往復する時間に等しい。よってモード同期レーザーの共振器内では1つのパルス光が生じ、このパルス光が出力鏡に達する毎にパルス光を放出する。図 2.14 に、モード同期レーザーの共振器内で発生するパルス光を模式的に示した。多数のモードの山が一致して強め合う部分に、パルス光のピークが生じている。



パルス光の持続時間 τ は, (2.28)式から,

$$\tau = \frac{1}{N\Delta f} \quad (2.30)$$

となる. $N\Delta f$ は, パルスレーザーが出力している周波数領域の幅を表しているから, パルスの時間幅が狭くなるほど, スペクトル帯域は広くなることがわかる.

■同期の方法

多モード発振するレーザーにモード同期を起こす方法は, 強制モード同期と受動モード同期に分けられる. 周波数計測の分野で, 超短パルス光の発生に用いられるのは, 主に受動モード同期である. これは, 外部からの変調を加えず, 共振器内に過飽和吸収体などの非線形性を持つ物質を配置することによって, モード同期を起こす方法である.

過飽和吸収体とは, 弱い光は強く吸収するが, 強い光はほとんど吸収せずに透過させる物質である. これは, 2.1 節で述べた飽和効果による作用である. パルス発振する共振器内に配置された過飽和吸収体は, 強度が小さいパルスの裾の部分は強く吸収し, 強度が大きいパルスの中心は吸収せずに透過する. よってパルス幅は過飽和吸収体によって圧縮され, 圧縮されたパルスはレーザー媒質によって増幅される. このようにして時間的に鋭いピークを持つパルスが発生する.

モード同期 Ti:Sapphire レーザーでは, Ti:Sapphire 結晶に生じる光 Kerr 効果によって, 自己モード同期を生じる. Kerr 効果は 2 次の非線形光学効果であり, Ti:Sapphire 結晶中では, 光の強度に比例して屈折率が変化する. ガウスビームが Ti:Sapphire 結晶中を通過すると, 結晶は Kerr 効果によってレーザー光に対して凸レンズのように働く. これを Kerr レンズ効果とよぶ. Kerr レンズ効果によって強度の強い光は中心に収束し, 弱い光は収束せずに透過する. 収束された強い光のみを取り出すスリットを設置すると,

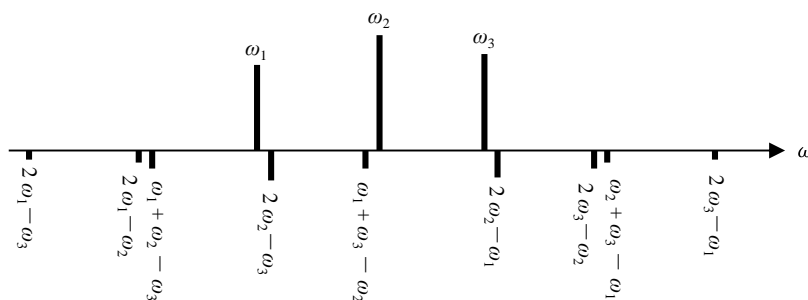


図2.15 多モード発振するレーザーに生じる結合調の角周波数. モード同期では, 周波数の引き込みによって, $\omega_1 = 2\omega_2 - \omega_3$, $\omega_2 = \omega_1 + \omega_3 - \omega_2$, $\omega_3 = 2\omega_2 - \omega_1$ となり, モード間隔周波数が一定になる.

過飽和吸収体を用いた場合と同様に, モード同期が生じる. また, スリットを用いない場合にも, 媒質内で収束されたパルスは高い利得を持つために, モード同期が生じる.

またモード同期は, 周波数の引き込み現象によっても説明することができる[71,80]. レーザーが多モード発振しているとき, そのモード間隔は $c/2\eta L$ に近い値であるが, 分散等の影響を受けてわずかに異なるモード間隔で発振している. このとき, レーザー媒質は3次の非線形光学効果によって, 結合調で振動する分極を生じる. 図 2.15 には, 3つのモード($\omega_1, \omega_2, \omega_3$)で発振しているレーザーに生じる結合調を示した. 結合調は近い周波数にある周波数を引き込み, たとえば, $\omega_1 = 2\omega_2 - \omega_3$ となる. さらに周波数の引き込み現象では, 位相も一致するように引き込まれる. この現象が相互に起こり, モード間隔周波数と各モードの位相がロックされる.

■モード同期 Ti:Sapphire レーザーの構成

図 2.16 に, 我々が4-6章の実験に用いたモード同期 Ti:Sapphire レーザー(Venteon, Pulse One)の構成を示した. 励起光源としては, $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー(Coherent, Verdi V6, 532 nm, 6 W)が用いられている. 励起光は $\lambda/2$ 板で偏光を整えた後, レンズで集光し, 厚さ 2 mm の Ti:Sapphire 結晶にブリュースター角で入射する. 結晶の両側に配置した凹面ミラーは, 共振器の安定条件を満たすように設計されている. このモード同期 Ti:Sapphire レーザーの共振器長は約 92 cm となっているので, モード間隔周波数 Δf は約 160 MHz となる.

共振器内の Ti:Sapphire 結晶や空気を通過するパルスには, 正の分散が生じる. 分散によってパルス幅が広がるのを防ぐために, 分散補償用のチャープミラーが共振器内に用いられる. また, 2か所に配置した BaF_2 板でも分散補償を行っており, 2枚のウェッジが向かい合った BaF_2 板は, 分散補償の微調整を行うことができる[81,82]. BaF_2 は 600-1200 nm の波長域において, 2次と3次の分散の比が最も小さい物質であることから, Ti:Sapphire レーザーの分散補償に用いられている. 分散補償によって, このレーザ

ーの出力パルスは 6 fs (カタログ値) の超短パルスとなる。スペクトル帯域は 600-1200 nm にわたり、1 オクターブ以上の範囲に広がっている。

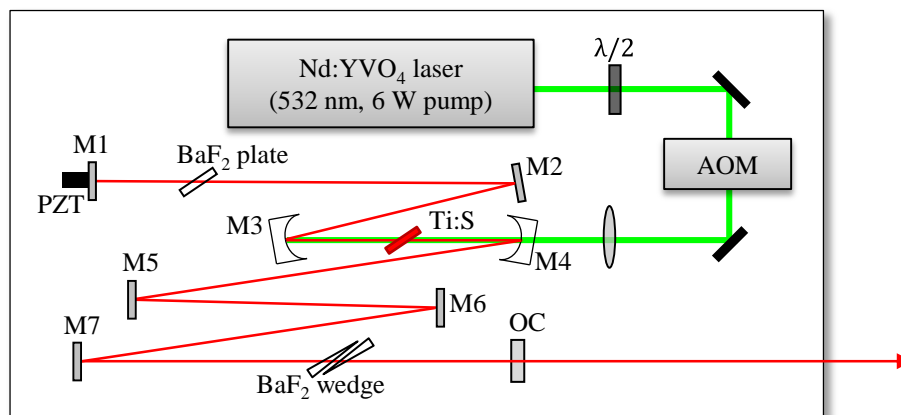


図2.16 モード同期Ti:Sapphireレーザー(Venteon, Pulse One)の構成。M1～M7とアウトプットカップラー(OC)が共振器を構成する。共振器内のミラーには分散補償用のチャープミラーが用いられる。共振器長の制御のために、M1はピエゾ素子(PZT)に取り付けられている。また、励起光強度の制御に音響光学変調器(AOM)が用いられている。Ti:S：チタンサファイア結晶。

＜光周波数コムの安定化＞

広い波長範囲にわたって高い精度で均一な繰り返し周波数を持つ光周波数コムであるが、それだけでは正確な光周波数の目盛としては不十分である。光周波数コムを正確な周波数目盛として使用するためには、コムのモードを安定な周波数基準に安定化させる必要がある。安定化した光周波数コムの絶対周波数の不確かさは、安定化に用いる周波数基準の不確かさと、安定化の方法によって決まる[83]。光周波数コムを安定化する場合、次に示すいくつかの方法が考えられる。

- i) コムの1つのモードを光領域の周波数基準に、モード間隔周波数(f_{rep})をマイクロ波基準に安定化
- ii) コムの2つのモードを2つの光領域の周波数基準にそれぞれ安定化
- iii) コムの1つのモードを光領域の周波数基準に、オフセット周波数(f_{CEO})をマイクロ波基準に安定化
- iv) モード間隔周波数(f_{rep})とオフセット周波数(f_{CEO})をマイクロ波基準に安定化

それぞれの方法を図 2.17 に模式的に示した。光領域の周波数標準としては、参照共振器や原子・分子の遷移などが用いられる。とくに、光格子時計や単一イオントラップ等の高安定な光時計を用いると、極めて高精度な周波数目盛が得られる。一方、マイクロ波標準としては、水素メーザーや Cs 原子時計、Rb 原子時計などが用いられる。

マイクロ波標準にコムを安定化するときの、光周波数コムの n 次のモードの絶対周

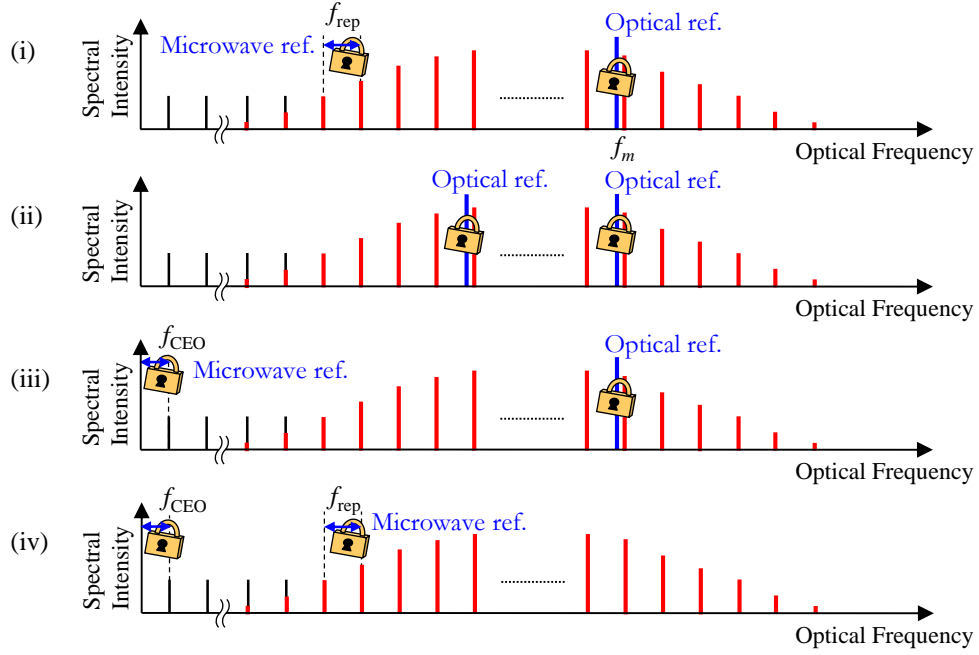


図2.17 基準周波数による光周波数コム安定化の方法.

波数の不確かさを考える. i)の安定化方法を用いて, m 次のモードを光周波数標準に安定化したとする. 光周波数標準の不確かさを δf_m , マイクロ波標準に安定化した f_{rep} の不確かさを δf_{rep} と表すと, n 次のモードの不確かさ δf_n は,

$$\delta f_n = \delta f_m + |m - n| \times \delta f_{\text{rep}} \quad (2.31)$$

と表される. また, iv) の安定化の方法を用いる場合,

$$\delta f_n = n \delta f_{\text{rep}} + \delta f_{\text{CEO}} \quad (2.32)$$

となる. ここで δf_{CEO} は, マイクロ波標準に安定化した f_{CEO} の不確かさである. このように f_{rep} の不確かさはモード次数倍されるため, 絶対周波数の不確かさに大きく影響する. 例えば, $f_{\text{rep}} = 160 \text{ MHz}$, マイクロ波標準の相対精度が 10^{-11} であった場合, $\delta f_{\text{rep}} = 1.6 \text{ mHz}$ である. iv) の場合に, n 次のモードの絶対周波数 f_n が約 500 THz であるとする, n はおよそ 3×10^6 となるから, $n \delta f_{\text{rep}}$ は約 5 kHz となる. 一方で, δf_{CEO} はモード次数倍されない, $f_{\text{CEO}} = 50 \text{ MHz}$ のとき $\delta f_{\text{CEO}} = 0.5 \text{ mHz}$ である. モードの絶対周波数 500 THz に対する δf_{CEO} の相対不確かさは 10^{-18} と非常に小さくなるので, ほとんどの場合に見捨てることができる. ただし, iii)や iv)のように, f_{CEO} をマイクロ波標準に安定化するためには, 自己参照法によって f_{CEO} を検出する必要がある.

本論文の4-6章のシステムでは, コムの安定化に iv)の安定化の方法を用いた. この方法では, システムが複雑である光領域の周波数標準を用意する必要はない. また,

全地球測位システム(GPS)衛星に搭載された Cs 原子時計を参照する GPS 時計など、簡便なマイクロ波標準は容易に得られる[84].

■ビート信号の検出と位相同期

次に、マイクロ波標準を用いて、光周波数コムを安定化する方法について述べる．マイクロ波標準による安定化は、マイクロ波の基準信号と光周波数コムのモード間のビート信号とを位相同期させることで行う．この位相同期のシステムは、 f_{rep} と f_{CEO} の安定化だけでなく、コムのモードを狭線幅レーザーに安定化するときにも同様に用いられる．

まず、光のビート信号について考えるために、図 2.18 に、2 つの cw レーザーのビート信号検出のシステムを示した．2 つの光をハーフミラーで重ねてフォトダイオードなどの検出器で強度を観測する．いま、それぞれのレーザー光の電場を、

$$\text{Laser1: } E_1 \exp[i(2\pi f_1 t + \phi_1(t))]$$

$$\text{Laser2: } E_2 \exp[i(2\pi f_2 t + \phi_2(t))]$$

とする． E_1 , E_2 は各電場の振幅で、実数であるとする．2 つの光を重ねた時に観測される光の強度は、

$$I(t) \propto E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2 \cos[2\pi(f_1 - f_2)t + (\phi_1(t) - \phi_2(t))] \quad (2.33)$$

となる．右辺第3項がビート信号成分であり、ビート信号の周波数は2つのレーザー光の周波数差に等しい．また、ビート信号の位相は2つのレーザーの位相差によって決定される．可視から近赤外でのビート信号の検出には、高速で動作する Si アバランシェフォトダイオード(APD)や Si PIN フォトダイオードなどがよく用いられている．これらのフォトダイオードは、遮断周波数が数 100 MHz 程度のものが市販されている．このビート信号を、周波数カウンターやスペクトラムアナライザーで測定すると、2つのレーザー光の周波数差が得られる．

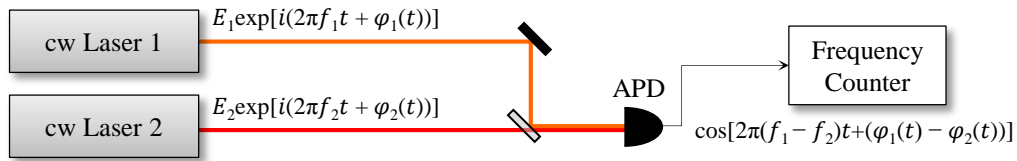


図2.18 光のビート信号の検出システム

光周波数コムは楕形のスペクトルを持つので、その1本1本のモード周波数で発振する cw レーザーの集まりとみなすことができる． n 次のモードと $n+1$ 次のモードの電場をそれぞれ、 $E_n \exp[i(2\pi f_n t + \phi_n(t))]$, $E_{n+1} \exp[i(2\pi f_{n+1} t + \phi_{n+1}(t))]$ とすると、モード間のビ

ート信号は,

$$V(t) \propto \cos[2\pi(f_n - f_{n+1})t + (\varphi_n(t) - \varphi_{n+1}(t))] = \cos(2\pi f_{\text{rep}}t + \varphi_0) \quad (2.34)$$

となる．ここで，モード同期レーザーにおいてはモード間の位相差が一定であるので，これを φ_0 とした．この関係がすべての隣り合うモード間について成り立つので，光周波数コムを出力をフォトダイオードで観測すると，周波数 f_{rep} で振動するビート信号が得られる．図 2.19 に，実際にスペクトラムアナライザーで測定した，光周波数コムモード間のビート信号を示す． $f_{\text{rep}} = 162.5 \text{ MHz}$ のビート信号と， $2f_{\text{rep}}, 3f_{\text{rep}}, \dots$ の信号が見られる． f_{rep} の整数倍に見られるビート信号は，モード次数 n が $\pm 2, \pm 3, \dots$ だけ異なるモードとの間に生じたビート信号である．

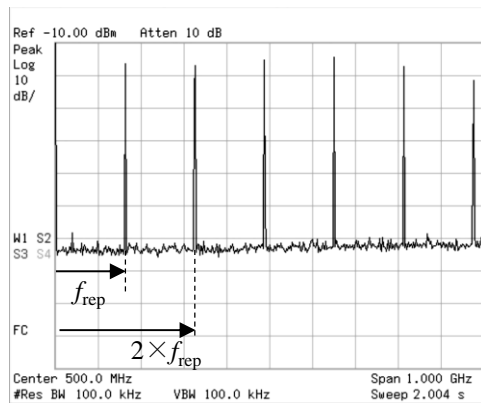


図2.19 光周波数コムモード間のビートスペクトル．光周波数コム出力光をAPDに入射し，スペクトラムアナライザーで観測した(RBW=100 kHz)． $f_{\text{rep}} \approx 162.5 \text{ MHz}$ ．

光周波数コム f_{rep} を安定化するためには，このビート信号が基準信号に位相同期するように制御を行う．基準信号は，マイクロ波周波数標準に位相同期した RF シンセサイザーから出力される信号であり，適当な値に設定することができる．位相同期のための帰還システムの概略図を図 2.20 に示す．基準信号とビート信号をそれぞれ周波数ミキサの局部発振器(LO)端子とラジオ周波数(RF)端子に入力すると，この周波数ミキサーはそれらの積を中間周波数(IF)端子から出力し，位相比較器として働く．得られた位

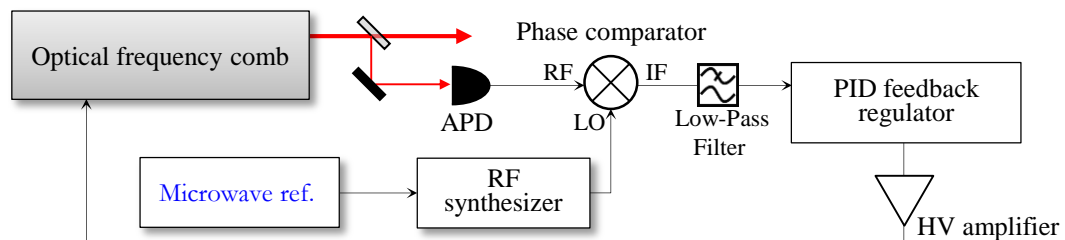


図2.20 位相同期(PLL)システム．モード間周波数 f_{rep} の安定化は，コムモード間のビート信号をRFシンセサイザーからの出力に位相同期させる帰還回路によって行われる．

相差の信号は PID 制御の回路に入力し, 利得を適切に調整して出力する. f_{rep} の制御は, 光周波数コム of 共振器長の制御によって行うので, 図 2.16 の共振器のミラー(M1)に取り付けたピエゾ素子にこの信号を帰還することによって f_{rep} が安定化される.

■自己参照法によるオフセット周波数の安定化

オフセット周波数 f_{CEO} 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る. このオフセット周波数を観測するために用いる自己参照法の原理を図 2.21 に示した[77]. この方法は, 光周波数コム of モードと, 2 倍波をとったモードとのビート周波数を測定するものである. したがって, この方法を用いるときには, コムのスペクトルが, 1 オクターブ以上に広がっている必要がある. f_n の 2 倍波の周波数 $2f_n$ は,

$$2f_n = 2nf_{\text{rep}} + 2f_{\text{CEO}}$$

として表される. 2 倍波のモード $2f_n$ に近接するコム of モードは f_{2n} であり, その周波数は,

$$f_{2n} = 2nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$$

である. よってこれらのモード間のビート周波数は,

$$2f_n - f_{2n} = (2nf_{\text{rep}} + 2f_{\text{CEO}}) - (2nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}) = f_{\text{CEO}} \quad (2.35)$$

となり, ビート信号からオフセット周波数が得られる.

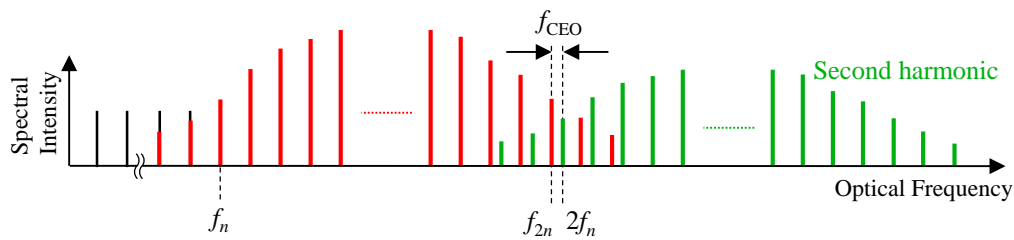


図2.21 自己参照法によるオフセット周波数測定 of 原理. 光周波数コム of 基本波と 2 倍波 of ビート周波数は, オフセット周波数 f_{CEO} に等しい. 2 倍波とのビート信号を測定するためには, コム of スペクトルが 1 オクターブ以上の波長域を持つ必要がある.

図 2.22(a)に, 自己参照法による f_{CEO} の測定を行うためのシステムを示した. 基本波と 2 倍波とのビート測定を行うことから, f - $2f$ 干渉計と呼ばれる. このシステムでは, まずコム of 出力の一部を取り出し, ダイクロイックビームスプリッター(DBS)によってパルスを短波長成分と長波長成分に分ける. 2 つ of パルス of タイミングを合わせるため

に、一方の光路では、移動ステージに載せたミラーによって光路長の微調整を行えるように設計されている。2つのパルスを再び重ね合わせて BBO 結晶に入射させ、長波長成分の2倍波と短波長成分のビート信号を観測する。図 2.22(b)には、自己参照法によって得られた f_{CEO} のスペクトルを示した。ここでは、 f_{CEO} を f_{rep} の 1/3 の基準信号に位相同期させた。光周波数コム f_{CEO} は励起光強度によって変化させることができるので、 f_{CEO} の安定化は、AOM で励起光の強度を制御することによって行っている。

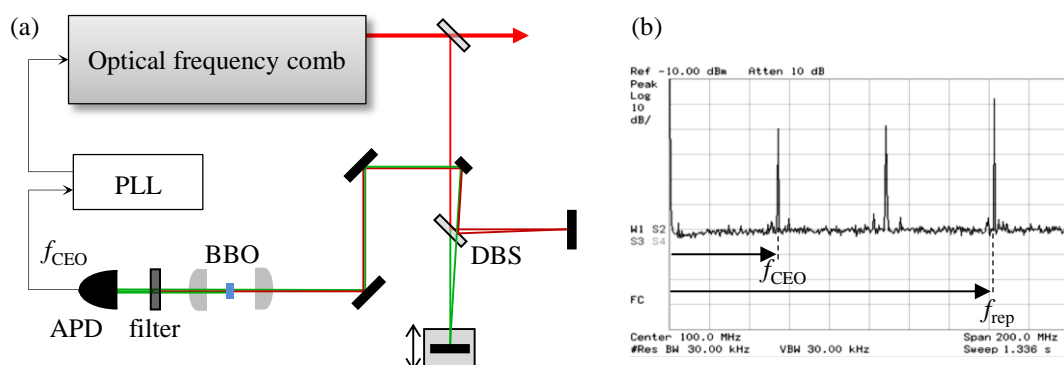


図2.22 (a) 光周波数コムの f_{CEO} 測定のための f - $2f$ 干渉計の構成。DBS：ダイクロイックビームスプリッター，PLL：位相同期システム。(b) 自己参照法によって測定した f_{CEO} のスペクトル(RBW=30 kHz)。 $f_{\text{rep}} \approx 162.5$ MHz, $f_{\text{CEO}} \approx 54.1$ MHz。

＜フォトリック結晶ファイバーによるスペクトルの広帯域化＞

4–6 章の実験において我々が用いる Ti: Sapphire コムは、コム自身のスペクトルが 1 オクターブ以上の広がりを持つので、コムの出力にそのまま自己参照法を適用することができる。しかし多くの光周波数コムのスペクトルは 1 オクターブに満たないため、フォトリック結晶ファイバー (PCF) によって、スペクトルを 1 オクターブ以上に広げ、自己参照法を適用する。

フォトリック結晶ファイバーに入射されたパルスは、スペクトルが広帯域に広がる。この現象は、自己モード同期レーザーの周波数引き込みと同様に、3 次の非線形光学効果である自己位相変調によるものである。自己位相変調は 4 光波混合の一種であり、3 つの光によって第 4 の光が発生する[85]。新しいモードは、コムのスペクトルの外側に同じモード間隔で生じ、PCF を伝達するうちに、次々に新しいモードが生じてスペクトルが広がっていく。PCF には様々な分散特性を持つものがあり、パルスの中心波長付近にゼロ分散波長をもつものを用いれば、分散によるパルスの時間的な広がりを抑えることができる。このため、高いピークパワーを保ってファイバー内を伝達することができ、強い非線形効果が生じる。PCF によってスペクトルを拡張された光周波数コムにおいても、高い周波数精度が得られることが確認されている[86]。

＜光周波数コムを用いた単一モードレーザの周波数測定＞

安定化した光周波数コムのモードの絶対周波数は, (2.24)式より精確に決定することができる. 単一モードレーザと光周波数コムとのビート周波数(f_{beat})を計測すると, 単一モードレーザの絶対周波数(f_{laser})が,

$$|f_{\text{laser}} - f_n| = f_{\text{beat}} \quad (2.36)$$

$$f_{\text{laser}} = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}} \pm f_{\text{beat}}$$

として得られる. 図 2.23(a)に光周波数コムのモードと単一モードレーザのスペクトルの模式図を示した. また, 図 2.23(b)には, スペクトラムアナライザで観測したビートスペクトルを示した. f_{beat} の前の \pm の符号は, f_{laser} の周波数を変化させたときのビート周波数の増減によってわかる. ビートを生じているコムのモード次数 n を決める方法としては, 2 台のコムとのビート周波数から求める方法[87]もあるが, f_{laser} の周波数を測定の不確かさの値が f_{rep} よりも小さい波長計で測定することによっても, 次数を求めることができる. 本研究では, 後者の方法で n を決定した.

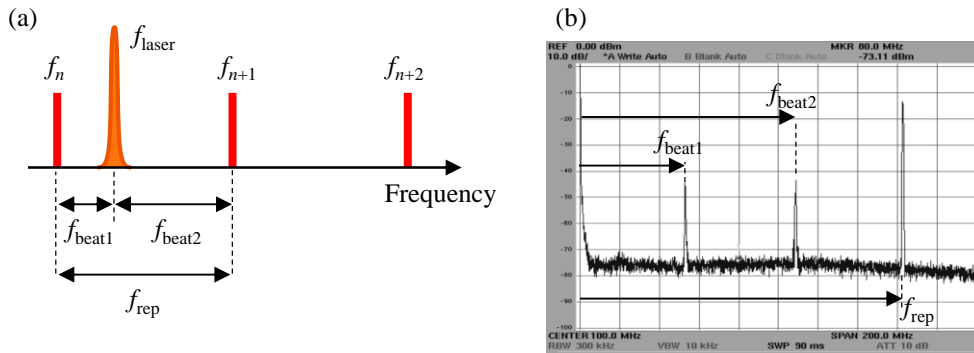


図2.23 (a) コムのモードと単一モードレーザのスペクトル. (b) コムと単一モードレーザのビートスペクトル(RBW=300 kHz). f_{rep} より小さい周波数の範囲では, 2つのモードとのビートがそれぞれ観測される.

2.2.3 まとめ

高分解能分子分光において従来用いられてきた共振器を使った周波数マーカの周波数精度が 10^{-8} 程度であるのに対し, 光周波数コムはそれを大きく上回る精度を実現することが可能である. 光周波数コムの精度は, 安定化に用いる参照周波数の精度によって決定することを本節で述べた. 参照周波数としては, 光領域の高安定レーザやマイクロ波領域の原子時計の信号を用いることができる. マイクロ波の参照信号は, 広く実

用化されており，GPS 衛星搭載のセシウム原子時計を参照する GPS 時計によって簡易的なマイクロ波標準を得ることができる．この信号を参照信号として光周波数コムを安定化した場合の精度は 10^{-11} であり，従来の周波数目盛の精度を 3 桁上回るものである．

第3章

分子の基礎理論

3.1 ヨウ素分子

ヨウ素分子($^{127}\text{I}_2$)は可視から近赤外の広い波長域に、基底状態から第二電子励起状態への遷移 ($\text{B} \leftarrow \text{X}$ 遷移) による豊富なスペクトルを持つことから、分子分光計測において重要な分子である。また、ヨウ素分子の $\text{B} \leftarrow \text{X}$ 遷移スペクトルは、この領域における周波数標準としても古くから利用されてきた。Gerstenkorn らによって出版された標準スペクトル集[88]は、 $14800 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の $\text{B} \leftarrow \text{X}$ 遷移スペクトルを帰属したものである。さらに、加藤らは高分解能分光を駆使して $15000 - 19000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のドップラーフリーアトラスを出版した[18]。ドップラーフリー分光法を用いて測定されたヨウ素分子スペクトルには、超微細構造が観測される。現在この超微細構造スペクトルは、波長・長さの2次標準として用いられており、ヨウ素分子は計測学への応用においても重要な分子となっている。

本節では、まず2原子分子のエネルギー状態の基本的な性質について述べ、ヨウ素分子の超微細構造準位について詳細を述べる。さらに、超微細相互作用のハミルトニアンを用いて、超微細構造定数を求める方法について解説する。

2原子分子のエネルギー状態に関する説明は、文献[89-91]を参照した。また、ヨウ素分子の超微細構造定数の計算は、文献[92,93]に示された方法に従った。

3.1.1 2原子分子の振動・回転状態

<回転エネルギー>

2原子分子の回転エネルギーを、分子が剛体回転子であるとして考える。回転の波動関数 ψ_r についての Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_r = E_r \psi_r \quad (3.1)$$

として与えられる。ここで μ は換算質量、 \hbar はプランク定数である。これを解くと、固有値は回転の量子数 J を用いて、

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (3.2)$$

と表される．ここで I は分子の慣性モーメントである．波数に書き換えると，回転の項は，

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi c I} J(J+1) = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (3.3)$$

と表される． c は真空中の光速， r は2原子分子の核間距離を表す． B は回転定数であり，慣性モーメント I の逆数に比例する定数である．剛体回転子の固有関数 ψ_r は球面調和関数であり，回転の量子数 J と磁気量子数 M の値ごとに異なる関数が対応する． M の値は， $M = J, J-1, \dots, -J$ をとることができ， $\hbar M$ は量子化軸方向の角運動量成分を表す．剛体回転子の固有関数とその絶対値の2乗で表される確率密度関数を図3.1に示した[89]．

実際の分子が回転するとき，分子は剛体でなく，遠心力によって核間距離が伸びるため，回転のエネルギーは，

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots \quad (3.4)$$

と書き直される． D は B より小さい遠心力の補正項であり，

$$D = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2} \quad (3.5)$$

と近似される．ここで $\tilde{\nu}$ は振動のエネルギーを示す波数である．

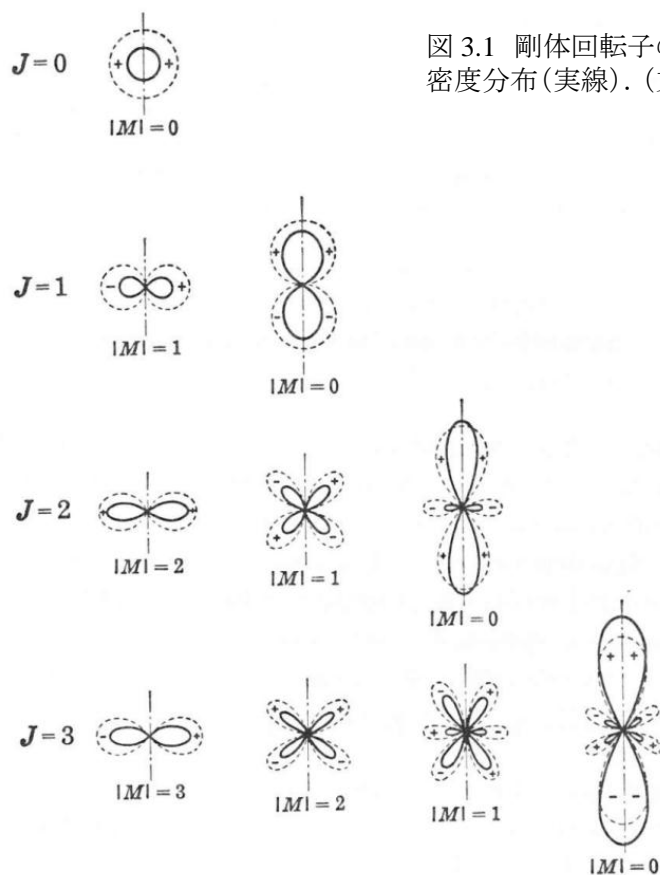


図3.1 剛体回転子の固有関数(破線)と確率密度分布(実線)．(文献[89], p70より引用．)

＜振動のエネルギー＞

2原子分子の振動を調和振動子と考える．振動波動関数 ψ_v についての Schrödinger 方程式は，調和振動子の力の定数を k として，

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi_v}{\partial (r-r_e)^2} + \frac{1}{2} k (r-r_e)^2 \psi_v = E_v \psi_v \quad (3.6)$$

と表される．ここで， r は核間距離， r_e は平衡核間距離を表す．これを解いて得られる固有値は，振動の量子数 v を用いて，

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.7)$$

となる．ここで ν は調和振動子の固有振動数である．調和振動子のエネルギー準位は $h\nu$ で等間隔となる． E_v を波数で表すと，振動のエネルギーは，

$$G(v) = \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.8)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

と表される．しかし，実際の2原子分子の振動は非調和的であるから，分子の核間ポテンシャルを近似する式としては，Morse ポテンシャル

$$V(r) = D_m \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 \quad (3.9)$$

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_m}}$$

を用いるのがよい近似となる．ここで， D_m はポテンシャルの極小から解離限界までのエネルギーを表している．Morse ポテンシャルにおいては，核間距離の平衡位置からの変位が大きくなると， D_m に $V(r)$ が漸近する．Morse ポテンシャルを波動方程式に代入すると振動のエネルギーは，

$$G(v) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

となり解析的に解が与えられる．また，より一般的な非調和振動子のエネルギーは近似式，

$$G(v) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu}_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3.10)$$

で表される．第2項以降は非調和性を表し， x_e ， y_e を非調和定数とよぶ．

＜振動回転のエネルギー＞

ある振動状態で分子が回転エネルギーを持つとき，振動によって核間距離が変化するために，回転エネルギーは振動がない状態に対して変化する．ある振動状態 v に対する回転定数 B_v は，振動によって変化する核間距離の平均をとって，

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \left(\frac{1}{r^2} \right)_{av} = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.11)$$

となる．ここで $(\)_{av}$ は平均を表しており， B_e は分子が平衡核間距離にあるときの回転定数，

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r_e^2} \quad (3.12)$$

である．また， α_e は振動の非調和性に依存する定数であり，正の値を持つので，振動量子数が増大するにしたがって B_v は小さくなる．同様に，遠心力の補正項についても，

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.13)$$

と表す．ここで， D_e は平衡核間距離にある状態の遠心補正の値， β_e は振動の非調和性に依存する定数である．これらの定数を用いて，ある振動準位 v における回転のエネルギー $F_v(J)$ は，

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (3.14)$$

となる．また，振動回転のエネルギー E_{rv} はこの式を使って，

$$E_{rv} = G(v) + F_v(J) \quad (3.15)$$

と表される．

3.1.2 2原子分子の電子状態

多電子系の波動関数 ψ は，個々の電子の波動関数 ψ_i の積として表される．そこで，各電子が独立に運動していると仮定して，各電子の角運動量を足し合わせることで，多電子系の電子状態を記述する．

2原子分子の電子状態は，全軌道角運動量 \mathbf{L} の分子軸方向への射影 A によって特徴づけられる．1電子の軌道角運動量の分子軸上への射影 λ_i を足し合わせると， A が得られる．

$$A = \sum \lambda_i \quad (3.16)$$

A の大きさ $A = 0, 1, 2, \dots$ をもつ状態は，記号 $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ として表す．軸上の λ_i の向きを考慮すると， A は $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ の値をとるので， Π, Δ, \dots は二重に縮退する．

2原子分子の全スピン角運動量 \mathbf{S} は，それぞれの電子のスピン \mathbf{s}_i のベクトル和から，

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i \quad (3.17)$$

となる．分子軸方向への射影成分は，量子数 Σ によって

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S$$

として表され，多重度は $(2S+1)$ となる．

電子の全角運動量 \mathbf{J}_a は電子の軌道角運動量 \mathbf{L} とスピン角運動量 \mathbf{S} の和によって与え

られ、その分子軸への射影成分 Ω は、それぞれの角運動量の分子軸への射影の和によって次のように与えられる。

$$\Omega = \Lambda + \Sigma \quad (3.18)$$

＜Hund の結合型＞

分子の全角運動量 J は、電子の軌道角運動量 L とスピン角運動量 S 、分子の回転の角運動量 N の和として与えられる¹。 L 、 S 、 N の3つの角運動量の結合は、その結合の特徴によって、結合型(a)-(d)の4つのケースに分けられる。重たい2原子分子では、スピン角運動量 S と軌道角運動量 L の結合が大きくなり、この結合型は case(c)と呼ばれる。この場合、まず、 L と S が結合して J_a を与える(図 3.2)。このため、 L と S の分子軸への射影成分である Λ と Σ は、良い量子数ではなくなる。図に示したように、 J_a の分子軸への射影である Ω と、回転の角運動量 N が結合して全角運動量 J を与える。この case(c)ではよい量子数は J と Ω だけである。ヨウ素分子の結合型は、この case(c)に分類される。

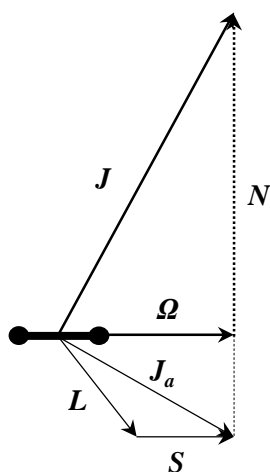


図 3.2 Hundの結合型 case (c).

L : 軌道角運動量
 S : 全スピン角運動量
 $J_a = L + S$
 Ω : J_a の分子軸への射影
 N : 回転の角運動量
 J : 全角運動量

＜項記号＞

電子状態は上に述べた量子数を使って、 $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ として表す。本論文の4-6章で測定を行ったヨウ素分子の遷移は、 $B^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ として表される。この項記号が表す電子状態は、それぞれ次のようになる。

¹ これまで J は回転の量子数の記号として用いてきた。電子基底状態ではふつう、 $L=0$ 、 $S=0$ なので、分子の回転の角運動量は全角運動量となる。電子励起状態では L と S はゼロではないが、1つの電子状態内での回転のエネルギーを決めるのは J だけであるから、励起状態においても回転の量子数として J の記号が用いられている[94]。

$$B^3\Pi_{0u}^+ : A=1, S=1, \Omega=0.$$

$$X^1\Sigma_g^+ : A=0, S=0, \Omega=0.$$

基底状態の電子状態はX, 基底状態と同じスピン多重度をもつ電子励起状態はエネルギーが低い順にA, B, C, ..., 異なったスピン多重度をもつ電子励起状態はa, b, c, ...とラベルする. ただし, ヨウ素分子の電子状態のラベルがそうであるように, 歴史的な経緯によって, この規則に則らないラベルがされている場合もある[91]. Hund の結合型case(c)では, A はよい量子数ではないため, Ω の値を先頭に書いて, $B^3\Pi_{0u}^+$ を $0_u^+(^3\Pi_u)$, $X^1\Sigma_g^+$ を $0_g^+(^1\Sigma_g^+)$ などとして表す場合もある.

さらに, 項記号には電子状態の対称性を表す+, -, g, uなどの記号が添えられている. 次に分子の対称性について述べる.

3.1.3 2原子分子の対称性

<電子状態の対称性>

■ 電子状態のパリティ

等核2原子分子は反転中心をもつ. よって, 各電子の軌道波動関数に反転操作(x, y, z) $\rightarrow (-x, -y, -z)$ を行うとき, 波動関数は変化しないか波動関数の符号のみが変化するかのいずれかである. 電子の波動関数が変化しない場合, その軌道は偶パリティであるといい, 反転操作に関する対称性を(g)で表す. また, 波動関数の符号が変化する場合, その軌道は奇パリティであるといい(u)で表す. 分子軌道の波動関数のパリティは, 対称性(u)の軌道の電子が偶数個であるなら(g)であり, 奇数個であるなら(u)である. この対称中心に関する対称性は, 項記号の右下に Σ_g, Σ_u として表す. そのほかの電子状態(Π, Δ, \dots)についても同様に, Π_g, Π_u や Δ_g, Δ_u として表される.

■ 鏡映対称性

分子軸を含む面を鏡映面として, 2原子分子の電子状態は鏡映対称性をもつ. Σ 状態($A=0$)を表す電子の波動関数は, この鏡映操作によって変化しないか, 符号のみが変化する. この分子軸を含む面に対する鏡映操作に関して, 波動関数が変化しない場合を正(+)の対称性をもつといい, 波動関数の符号が変化する場合を負(-)の対称性をもつという. この鏡映操作に関する対称性は, 項記号の右上に Σ^+, Σ^- として表す.

2重に縮退した Π, Δ, \dots 状態($A=\pm 1, \pm 2, \dots$)は, この鏡映対称性をもたない. ただし, この縮退は分子の回転と電子状態との相互作用によって分裂する. 分裂した状態は, Π^+, Π^- などとして, Σ 状態と同様に鏡映対称性をもつ.

また, case(c)の $0^+, 0^-$ 状態は, $I \neq 0$ の場合においても, Σ^+, Σ^- 状態と同様の鏡映対称性をもつと見なすことができる.

<回転準位の対称性>

■ 回転の波動関数のパリティ

回転の波動関数に反転操作を行うと, 波動関数は変化しないか波動関数の符号のみが変化するかのいずれかである. 回転準位のパリティは, 波動関数は変化しない場合を正パリティとよんで(+)で表し, 波動関数の符号が変化する場合を負パリティとよび(-)で表す. 図 3.1 に示したように, 回転の波動関数が反転によって変化するかどうかは, 回転の量子数 J の偶奇性によって決定する. 偶数の J では反転によって波動関数が増加しないのでパリティは(+), 奇数の J では(-)である.

■ 電子・振動・回転準位のパリティ

ある電子状態における回転準位の反転操作に関する対称性は, 電子・振動の波動関数と回転の波動関数との積によって決まる. 2原子分子の振動は全対称なので, 電子状態と回転状態の対称性を掛け合わせることで, 分子の回転準位を表す波動関数の対称性が得られる. 図 3.3(a)に Σ^+ の電子状態における回転準位の対称性を, (b)に Σ^- の電子状態における回転準位の対称性を示した. 鏡映操作に対して正の対称性を持つ電子状態 Σ^+ においては, 回転準位のパリティは偶数の J では正パリティ(+), 奇数の J では負パリティ(-)となる. 一方, 鏡映操作に対して負の対称性を持つ電子状態 Σ^- においては, 偶数の J では負パリティ(-), 奇数の J では正パリティ(+)となる.

■ symmetric 準位と asymmetric 準位

(a)	(b)	(c)	
J	J	J	J
5 ——— -	5 ——— +	5 ——— -s	5 ——— -a
4 ——— +	4 ——— -	4 ——— +a	4 ——— +s
3 ——— -	3 ——— +	3 ——— -s	3 ——— -a
2 ——— +	2 ——— -	2 ——— +a	2 ——— +s
1 ——— -	1 ——— +	1 ——— -s	1 ——— -a
0 ——— +	0 ——— -	0 ——— +a	0 ——— +s
Σ^+	Σ^-	$B^3\Pi_{0u}^+$	$X^1\Sigma_g^+$

図 3.3 回転準位の対称性

さらに等核2原子分子の回転準位を表す波動関数は、2つの核の交換に関して対称性をもつ。核の交換によって波動関数の符号が変わらない場合には、対称(s: symmetric), 変わる場合には反対称(a: asymmetric)として表す。この核交換に関する対称性は、回転準位のパリティと、電子の状態のパリティによって決定される。偶パリティ(g)の電子状態(Σ_g や Π_g)では、正パリティ(+)の回転準位は(s)であり、負パリティ(-)の回転準位は(a)である。また、奇パリティ(u)の電子状態(Σ_u や Π_u)では、正パリティ(+)の回転準位は(a)であり、負パリティ(-)の回転準位は(s)である。図3.3(c)に $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態と $X^1\Sigma_g^+$ 状態について、回転準位の対称性を示した。

＜選択則＞

2つの状態間の遷移が許容であるかどうかは、遷移モーメントを計算することで明らかになる。2準位間の遷移強度は遷移モーメントの2乗に比例する。ここでは詳細に立ち入らず、2原子分子の1光子遷移についての選択則について述べる。遷移の終状態の量子数を J' として表し、始状態の量子数を J'' として表す。 ΔJ は $J'-J''$ を示す。

■回転状態の選択則

回転の量子数 $\Delta J = 0, \pm 1$ (ただし $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ は禁制)

($\Delta J = 0$ の遷移を Q 枝, $\Delta J = -1, +1$ の遷移をそれぞれ P 枝, R 枝と呼ぶ.)

パリティ $+\leftrightarrow -$ ($+\leftrightarrow +$, $-\leftrightarrow -$ は禁制)

$s \leftrightarrow s$, $a \leftrightarrow a$ ($s \leftrightarrow a$ は禁制)

■電子状態の選択則

パリティ $g \leftrightarrow u$, ($u \leftrightarrow u$, $g \leftrightarrow g$ は禁制)

その他の量子数については Hund の結合型によって選択則が異なる。

case(c)の選択則 $\Delta \Omega = 0, \pm 1$

ヨウ素分子の $B \leftarrow X$ 遷移では、回転状態の選択則は $\Delta J = 0, \pm 1$ であるが、 $\Delta J = 0$ では回転準位のパリティが $+\leftrightarrow +$ または $-\leftrightarrow -$ となり禁制遷移であるため、 $\Delta J = \pm 1$ の P 枝, R 枝のみが観測される。遷移を表記する際には、電子基底状態の振動量子数 v'' , 回転量子数 J'' の状態から、電子励起状態の振動量子数 v' , 回転量子数 J' が $J''-1$ の状態への遷移を $P(J'')v'-v''$ と書き、 $J''+1$ の状態への遷移を $R(J'')v'-v''$ と書く。

3.1.4 超微細構造

これまで、分子の全角運動量を、電子の全角運動量と分子回転の角運動量の合成 J として表してきた。この全角運動量 J に核スピン I との相互作用を考慮するとき、全角

運動量 F は、全核スピン I と J とのベクトル和として、

$$F = |J - I|, |J - I + 1|, \dots, |J + I - 1|, |J + I| \quad (3.19)$$

と表される。また、このように核スピンとの相互作用によって生じる構造を超微細構造とよぶ。

<核スピンの対称性>

等核2原子分子の全核スピン I は、各々の核スピン ($I_A = I_B$) の和として与えられ、

$$I = I_A + I_B \quad (3.20)$$

となる。全核スピンは $I = 2I_A, 2I_A - 1, \dots, 0$ の値をとる。それぞれの全核スピンが取る状態数は、 $2I + 1$ である。核スピンの波動関数は、 I が偶数のとき核交換に関して対称(s)であり、奇数のとき反対称(a)である。

全波動関数の核交換に関する対称性は、核スピン関数の対称性と3.1.3節に述べた電子・振動・回転の波動関数が持つ対称性によって決定される。ある回転準位が核交換に関して対称(s)である場合に、スピン関数が対称(s)であれば全波動関数は対称(s)となり、スピン関数が反対称(a)であれば全波動関数は反対称(a)となる。回転準位が反対称(a)である場合には、その逆である。

ボーズ粒子として扱われる分子の全波動関数は、核交換に関して対称(s)となり、フェルミ粒子として扱われる分子の全波動関数は反対称(a)となることが知られている。よって、回転準位がもつ対称性によって、核スピンの波動関数の対称性が決まり、とり得る全核スピンの値が決まる。ボーズ粒子について考えると、回転準位が対称(s)であるとき、核スピンはスピン関数が対称(s)となる状態 (I は偶数) のみをとる。また、回転準位が反対称(a)であるとき、核スピンはスピン関数が反対称(a)となる状態 (I は奇数) のみをとる。 I が偶数の値のみをとる状態を para state といい、奇数の値のみをとる状態を ortho state という。

<ヨウ素分子の超微細構造分裂>

ヨウ素分子 ($^{127}\text{I}_2$) の場合、 $I_A = I_B = 5/2$ なので、全核スピンは $I = 5, 4, 3, 2, 1, 0$ の値をとり、それぞれ、 $2I + 1 = 11, 9, 7, 5, 3, 1$ 個の状態をとる。ヨウ素分子はボーズ粒子として扱われる分子である。表3.1に、ヨウ素分子 ($^{127}\text{I}_2$) の $\text{B}^3\Pi_{0u}^+$ 状態と $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 状態について、回転の量子数と全スピンの関係を示した。図3.3(c)と見比べると分かるように、 $\text{B}^3\Pi_{0u}^+$ 状態の回転量子数 J が奇数の準位は対称(s)、偶数の準位は反対称(a)であるから、核スピン関数がそれぞれ、対称(s)、反対称(a)となる状態のみをとる。すなわち、 J が奇数のときは para 状態となり、 J が偶数のときは ortho 状態となる。 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 状態においては、 J が奇数の準位では核スピンは ortho、偶数の準位では para 状態のみをとる。

表3.1 ヨウ素分子の回転準位における核スピン

Electronic state	$J = \text{odd}$	$J = \text{even}$
$\text{B}^3\Pi_{0u}^+$	Para ($I = \text{even}$)	Ortho ($I = \text{odd}$)
$\text{X}^1\Sigma_g^+$	Ortho ($I = \text{odd}$)	Para ($I = \text{even}$)

それぞれの超微細構造準位は, 全角運動量 F と全核スピン I によってラベルされる. ヨウ素分子の超微細構造準位は, $I = 5, 3, 1$ のスピン状態をとる場合には 21 の準位に分裂し, $I = 4, 2, 0$ の場合には 15 の準位に分裂する (図 3.4).

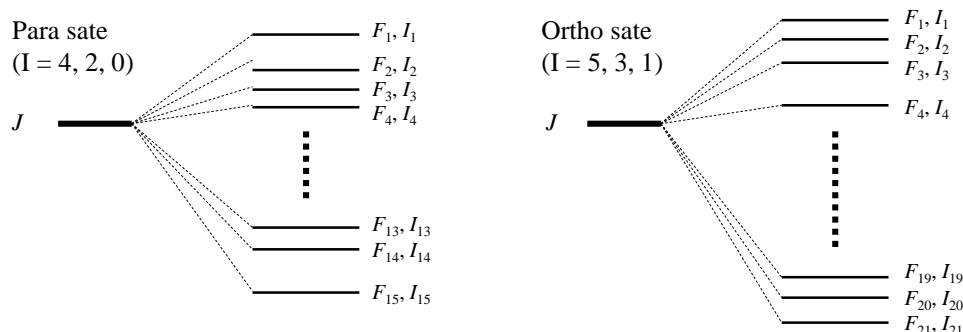


図 3.4 ヨウ素分子の超微細構造分裂. Ortho stateでは21, Para stateでは15の超微細構造準位に分裂する. 各超微細構造準位は, 全角運動量 F と全核スピン I によってラベルされる.

<超微細構造遷移の選択則>

遷移の終状態の量子数を F' として表し, 始状態の量子数を F'' として表す. ΔF は $F' - F''$ を示す.

■全角運動量の選択則

$\Delta F = 0, \pm 1$, (ただし $F' = 0 \leftrightarrow F'' = 0$ は禁制)

ヨウ素分子の超微細構造遷移では, $J \gg I$ の場合には $\Delta F = \Delta J = \pm 1$ のとき最も強い遷移が得られる. $\Delta F = 0$ の遷移では, $\Delta F = \Delta J$ の場合に比べて遷移強度は $1/(2J^2)$ となり, $\Delta F = -\Delta J$ の場合には遷移強度は $1/(10J^4)$ となる. 飽和吸収分光法で見られるクロスオーバーラインの強度は $\Delta F = \Delta J$ の場合 $1/(2J)$ である[92,93]. 本研究で我々が測定したヨウ素分子の遷移は $J'' = 62$ と 47 からのもののみなので, 本論文では, ヨウ素分子の超微細構造遷移は $\Delta F = \Delta J$ の遷移のみを考える.

＜超微細構造ハミルトニアン＞

超微細相互作用を表すハミルトニアン H_{hfs} は、電気四重極子相互作用 H_{EQ} 、スピン-回転相互作用 H_{SR} 、テンソルスピン-スピン相互作用 H_{TSS} 、スカラースピン-スピン相互作用 H_{SSS} の4つの項より、次のように与えられる。

$$H_{hfs} = eqQH_{EQ} + CH_{SR} + dH_{TSS} + \delta H_{SSS} \quad (3.21)$$

ここで、 eqQ 、 C 、 d 、 δ はそれぞれの相互作用の大きさを表す定数である。電気四重極子相互作用と磁気的なスピン-回転相互作用を示す H_{EQ} と H_{SR} は、1969年に Kroll によってヨウ素分子の超微細構造の解析に導入された[95,96]。電気四重極子相互作用は、核の四重極子モーメントと電子による電場の勾配の相互作用で、ヨウ素分子の超微細相互作用のうち最も強く作用するものである。さらに、2つの核スピンの結合による相互作用として、Bunker らがテンソルスピン-スピン相互作用を[97]、Hackel らがスカラースピン-スピン相互作用を導入し[98]、これらのハミルトニアンによって、ヨウ素分子の超微細構造分裂がよく記述されることを示した。また、Hackel らは磁気八重極子による相互作用を計算に取り入れ[98]、Broyer らはさらに微小な相互作用を与える高次の超微細ハミルトニアンの項を導入した[99]。しかし、実際のヨウ素分子の超微細構造定数の解析では、(3.21)式に示した4つの項のハミルトニアン H_{hfs} によって、数 100 Hz の誤差でフィッティングを行うことが可能である。よって本研究では高次の項は無視し、(3.21)式の超微細構造ハミルトニアン H_{hfs} を用いて超微細構造の解析を行う。

次に、それぞれの相互作用を表すハミルトニアンの行列要素を求める。 ^{127}I の核スピン 5/2 を I_A 、 $^{127}\text{I}_2$ の全核スピンを I として表す。

$$\begin{aligned} \langle IJF | H_{EQ} | I'J'F \rangle &= 0.5(-1)^{F+J+2I_A} \sqrt{(2I+1)(2I'+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} I_A & I_A & I \\ 2 & I' & I_A \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I' & J' \end{Bmatrix} \left[\begin{pmatrix} I_A & I_A & 2 \\ I_A & -I_A & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J & 2 \\ J & -J & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\langle IJF | H_{SR} | I'J'F \rangle = 0.5\delta_{J'J}\delta_{I'I} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \langle IJF | H_{TSS} | I'J'F \rangle &= \delta_{J'J}(-1)^{I+F+1} (2J+1) [I_A(I_A+1)(2I_A+1)] \sqrt{30(2I+1)(2I'+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_A & I_A & 1 \\ I_A & I_A & 1 \\ I' & I & 2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\langle IJF | H_{SSS} | I'J'F \rangle = 0.5\delta_{J'J}\delta_{I'I} \{I(I+1) - 2I_A(I_A+1)\} \quad (3.25)$$

ここで, $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$, $\begin{Bmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{Bmatrix}$, $\begin{Bmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{Bmatrix}$ はそれぞれ $3j$ 記号, $6j$ 記号,

$9j$ 記号である. それぞれのハミルトニアン of 具体的な行列要素を Appendix I に示す.

電気四重極子相互作用によって, ある状態は, $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 8$ の準位からの摂動を受ける[96]. 超微細相互作用の計算において, $\Delta J = \pm 4$ までを考慮する場合もあるが[100], $\Delta J = \pm 2$ からのみの摂動を考えて十分な精度を得られるので, ここでは $\Delta J = \pm 4$ 以上の準位からの摂動の項は無視する. 基底関数として $\Delta J = \pm 2$ の状態も考えるために, 回転のハミルトニアン H_R を用いる必要がある. 回転のハミルトニアンは対角項に成分をもち, その値は(3.14)式にも示したように,

$$\langle IFJ | H_R | I' F' J \rangle = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + L_v J^4(J+1)^4 \quad (3.26)$$

となる. ここでは, 遠心力の補正項を(3.14)式よりも高次の項まで示している. この回転定数や遠心力歪定数は, 文献[101]などに報告されている.

<超微細構造準位の計算>

超微細構造準位のエネルギーは, 超微細構造ハミルトニアン H_{hfs} と回転状態を表すハミルトニアン H_R の和,

$$H = H_{hfs} + H_R \quad (3.27)$$

を対角化することで得られる. このハミルトニアン行列は良い量子数である全角運動量 F の値ごとにブロック対角構造をとる. 以下, $\Delta J = \pm 2$ までの相互作用を考えるときの, 超微細構造について考える. 例として, 4, 5章で述べる実験で測定したヨウ素分子 $B^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の P(62)17-1 遷移を採り上げる. 表 3.1 に示したように, ヨウ素分子の基底状態($X^1\Sigma_g^+$)では, J'' が偶数の場合, 全核スピンは $I'' = 0, 2, 4$ の3通りの値をとる. 全角運動量 F は(3.19)式に示したように, $|J'' - I''|, |J'' - I'' + 1|, \dots, |J'' + I'' - 1|, |J'' + I''|$ の値をとるから, $I'' = 0, 2, 4$ の場合それぞれが, $2I'' + 1 = 1, 5, 9$ 合わせて 15 の状態をとる. この 15 の超微細構造準位は, 量子数 F'' と I'' によって指定することができる. $J'' = 62$ に対して, I'' の値と得られる F の値を表 3.2(a)に示す. $\Delta J'' = \pm 2$ の状態との相互作用を考えるために, $J'' = 60, 64$ の場合についても同様に, I'' ごとに得られる F の値を表 3.2(b) と(c)にそれぞれ示した. また, ある F の値をとる状態の数を N として示した.

表3.2 F のとり得る値と状態の数

$I'' = 0$	(a)									
$I'' = 2$					60	61	62	63	64	
$I'' = 4$										
		58	59	60	61	62	63	64	65	66
										$\Delta J'' = 0$ $J'' = 62$

$I'' = 0$	(b)									$\Delta J'' = -2$ $J'' = 60$
$I'' = 2$					58	59	60	61	62	
$I'' = 4$	56	57	58	59	60	61	62	63	64	

$I'' = 0$	(c)	64										$\Delta J'' = +2$ $J'' = 64$
$I'' = 2$				62	63	64	65	66				
$I'' = 4$		60	61	62	63	64	65	66	67	68		

$$N = \quad 1 \quad 1 \quad 3 \quad 3 \quad 6 \quad 5 \quad 7 \quad 5 \quad 6 \quad 3 \quad 3 \quad 1 \quad 1 \quad \Sigma N = 45$$

これらの状態を基底関数としてとると、ハミルトニアン行列は、 45×45 の行列になる。また、 $X^1 \Sigma_g^+$ 状態では J が奇数のときには 63×63 の行列になる。上に述べたように、 F は良い量子数なので、ハミルトニアン行列はブロック対角化される。各サブ行列は F の値でラベルすることができ、次数は N となる。図 3.5 には、ブロック対角化されたハミルトニアン行列を示す。網掛け部分がサブ行列であり、それ以外の行列要素はゼロとなる。

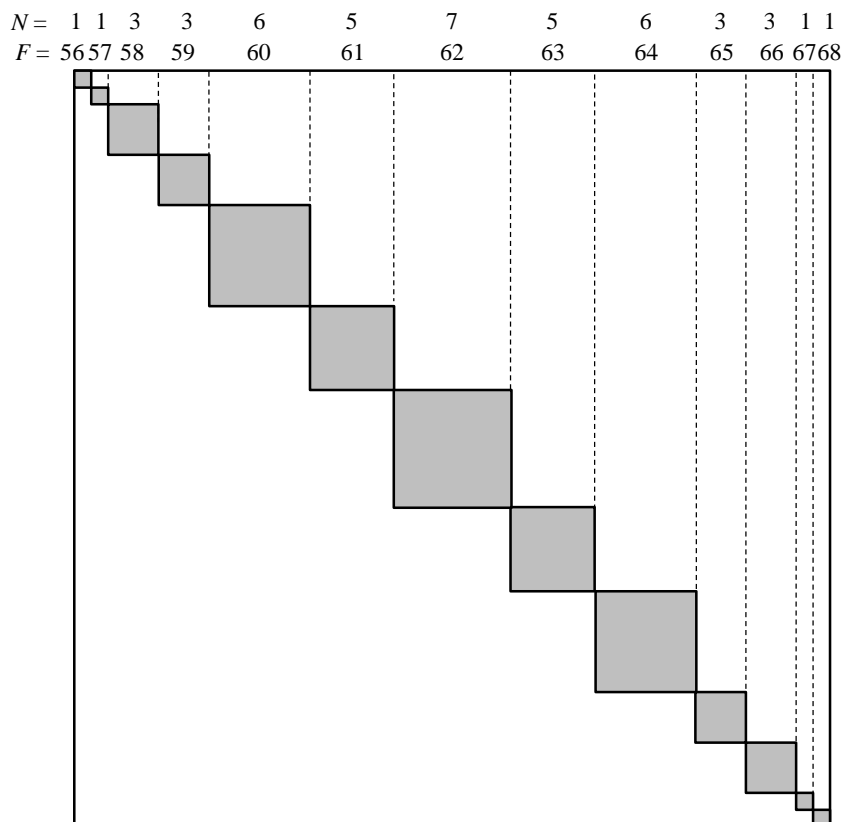


図 3.5 ブロック対角化されたハミルトニアン行列. ヨウ素分子の基底状態($X^1\Sigma_g^+$), $J'' = 62$ の状態について, 超微細相互作用を表すハミルトニアン行列が値を持つ範囲を網かけで示した. これらのサブ行列を対角化することで, 超微細準位のエネルギーが求められる.

これらのサブ行列のうち, $F = 62$ で示されるサブ行列の行列要素は次のようになる.

$\langle I J F H I' J' F \rangle$	$ 2\ 60\ 62\rangle$	$ 4\ 60\ 62\rangle$	$ 0\ 62\ 62\rangle$	$ 2\ 62\ 62\rangle$	$ 4\ 62\ 62\rangle$	$ 2\ 64\ 62\rangle$	$ 4\ 64\ 62\rangle$
$\langle 2\ 60\ 62 $	$\langle I J F H I' J F \rangle$	$\langle I J F H I' J+2\ F \rangle$	$\langle I J F H I' J F \rangle$			0	
$\langle 4\ 60\ 62 $							
$\langle 0\ 62\ 62 $	$\langle I J F H I' J-2\ F \rangle$		0	$\langle I J F H I' J+2\ F \rangle$			
$\langle 2\ 62\ 62 $			$\langle I J F H I' J F \rangle$				
$\langle 4\ 62\ 62 $	0				$\langle I J F H I' J-2\ F \rangle$		
$\langle 2\ 64\ 62 $	0		$\langle I J F H I' J F \rangle$				
$\langle 4\ 64\ 62 $							

J が ± 2 だけ異なる非対角項 ($\langle I J F | H | I' J \pm 2 F \rangle$) で値を持つのは、電気四重極相互作用の項 $\langle I J F | eqQH_{EQ} | I' J' F \rangle$ のみである。また、 $\Delta J = 0$, $\Delta I = \pm 2$ の非対角項 ($\langle I J F | H | I \pm 2 J F \rangle$) で値を持つのは、電気四重極相互作用とテンソルスピン-スピン相互作用の項 $\langle I J F | eqQH_{EQ} + dH_{TSS} | I' J F \rangle$ のみである。このようなハミルトニアン行列を作成し、すべてのサブ行列を対角化すると、対角要素に $J'' = 62$ の超微細構造のエネルギーが得られる。

P(62)17-1 遷移の励起状態である $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態の回転量子数は $J' = 61$ である。表 3.1 よりこの状態も $I = 0, 2, 4$ をとることがわかる。したがってこの状態についても同様に、ハミルトニアン行列を作成して対角化すると、15 の超微細構造のエネルギーを得ることができる。励起状態 ($J' = 61$) と基底状態 ($J'' = 62$) の超微細構造準位を I と F でラベルしたものを表 3.4 に示す。

表3.4 与えられた J' および J'' に対して F のとり得る値

$\langle B^3\Pi_{0u}^+ \text{ state} \rangle \quad J' = 61$									
$I' = 0$	61								
$I' = 2$			59	60	61	62	63		
$I' = 4$	57	58	59	60	61	62	63	64	65

$\langle X^1\Sigma_g^+ \text{ state} \rangle \quad J'' = 62$									
$I'' = 0$	62								
$I'' = 2$			60	61	62	63	64		
$I'' = 4$	58	59	60	61	62	63	64	65	66

$\Delta J = \Delta F = -1$, $\Delta I = 0$ を考慮すると可能な遷移は 15 本あることがわかる。第 4 章と第 5 章に示すように、実際に 15 本の遷移が観測されている。基底状態と励起状態の両方が超微細相互作用によるエネルギーシフトをもつので、P(62)17-1 遷移に見られる超微細構造スペクトルは、励起状態と基底状態の超微細分裂周波数の差を測定したものになる。このような測定からは、基底状態と励起状態の各々のエネルギーシフトを求めることはできないため、各々の超微細構造定数の値を求めることはできない。基底状態と励起状態の各々の超微細構造定数をともに求めるためには、飽和吸収分光法においてクロスオーバーラインを測定し $\Delta J \neq \Delta F$ の遷移の情報を得る必要がある[92]。4 章の実験で測定を行ったヨウ素分子の遷移には、クロスオーバーラインは観測されなかったため、基底状態の超微細構造定数として文献[93]の値を使用し、励起状態の超微細構造定数のみを決定した。

超微細構造定数から計算した超微細構造スペクトルの例を図 3.6 に示す. 図 3.6(a) は P(62)17-1 遷移で得られるスペクトルを計算したもので, 基底状態の para state から励起状態の para state への遷移であり, 15 本の成分からなる. 15 本の成分は, 周波数の小さいほうから a_1, a_2, \dots, a_{15} 成分とよばれる. スペクトルは a_1 成分を周波数ゼロとして示した. 図 3.6(b) は, R(47)9-2 遷移を計算したもので, 基底状態の ortho state から励起状態の ortho state への 21 本の成分からなる. 21 本の成分も同様に, 周波数の小さいほうから a_1, a_2, \dots, a_{21} 成分とよばれる. スペクトルは a_7 成分をゼロとして示した. これらの計算において超微細構造定数は文献[93]の値を用い, スペクトルの線幅は 2 MHz とした.

測定した超微細構造スペクトルから超微細構造定数を求める手順としては, まず励起状態と基底状態それぞれのハミルトニアン行列を対角化し, 超微細構造エネルギーを求める. 基底状態の超微細構造定数には, 上で述べたように文献[93]の値を用いる. 励起状態の超微細構造定数は初期値として適当な値を設定する. 対角項から得られる励起状態と基底状態の超微細構造分裂の差をとり, 測定で得られたスペクトルの分裂周波数に最小二乗法によるフィッティングを行う. ハミルトニアン係数である超微細構造定数を, 固有値にフィッティングする方法としては, 1 次の摂動論の式を用いた[93,100]. このフィッティングの詳細は AppendixII に示した. このようにして, 測定した超微細構造スペクトルから, 励起状態の超微細構造定数が得られる.

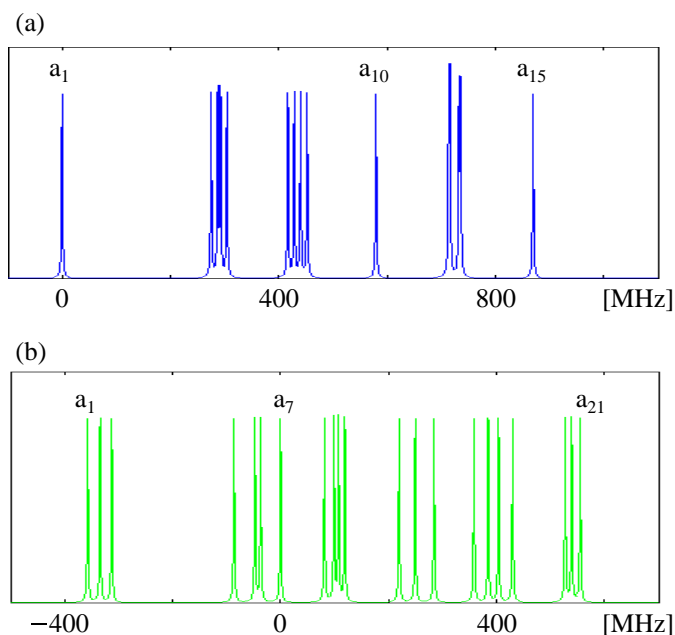


図 3.6 超微細構造定数から計算した超微細構造スペクトル.
(a) P(62)17-1遷移. (b) R(47)9-2遷移.

3.1.5 まとめ

本節では、2原子分子のエネルギー状態に関する基本的な事柄について説明した。さらに、ヨウ素分子の超微細構造定数の計算方法を示した。ヨウ素分子の超微細相互作用の理論的なモデルは、およそ40年前からよく研究されており、測定された超微細構造スペクトル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ている[102]。また、超微細構造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が行われている[103-106]。特に、ヨウ素分子の $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態は、解離限界を他の電子状態と共有しており、それらの電子状態が $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態の超微細構造へ与える影響は興味深い。超微細構造定数の振動状態への依存性を明らかにすることで、このような相互作用に関する新たな知見を得ることが可能である[107]。

3.2 ナフタレン分子

ナフタレン分子($C_{10}H_8$)は, 芳香族炭化水素の中で最もシンプルな分子の一つである. このナフタレン分子は, シンプルな構造を持ちながら, その電子励起状態において多様なダイナミクスが存在するため, 分光学的な研究の対象として非常に興味深い分子である. ナフタレン分子の電子励起状態には, エネルギー準位間の相互作用による複雑なエネルギーシフトが見られる. これまでに, 分光学的研究によって, 内部転換や項間交差, 振動エネルギー再分配など興味深い現象が存在することが示されてきた. このような相互作用によるエネルギーシフトや, 無輻射緩和などの現象の詳細な研究は, 化学反応などを含む分子のダイナミクスを明らかにするために重要である.

本節では, ナフタレン分子の電子状態, 振動状態, 回転状態のエネルギーについて説明し, 遷移の選択則についても述べる. また, エネルギー準位間の相互作用についても述べる.

3.2.1 ナフタレン分子の電子状態

ナフタレン分子は非対称コマ分子であり, 点群 D_{2h} に属する[108,109]. ナフタレン分子の電子状態は, 対称性の議論から, 簡単なヒュッケル近似の MO(Molecular orbital) 計算で表される. また, 遷移の選択則は, 状態の対称性によって説明される. ここで, ナフタレン分子の対称性について議論するために, ナフタレン分子の主軸を図 3.7 のように定義する. 主軸のとり方としては, Pariser の定義[110]が用いられることが多いが, 本論文では, 文献[111]に用いられた方法に従った. このような主軸のとり方の違いによって, 点群 D_{2h} の表現は表 3.5 のように変換される. また, 表 3.6 には D_{2h} の指標表を示した.

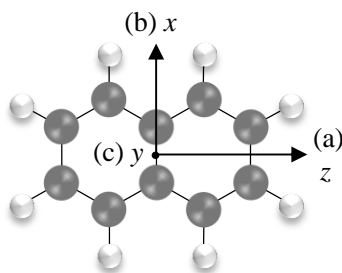


図3.7 ナフタレン分子の分子軸と本論文で用いた主軸のとり方. Pariserの定義は, ここに示した軸を $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$ と変換したものである.

表3.5 Pariserの軸への変換

This work	x	y	z	A_g	B_{2g}	B_{3g}	B_{1g}	A_u	B_{2u}	B_{3u}	B_{1u}
Pariser ^[110]	y	z	x	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}

表3.6 点群 D_{2h} の指標表

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

＜ナフタレン分子の軌道のエネルギー＞

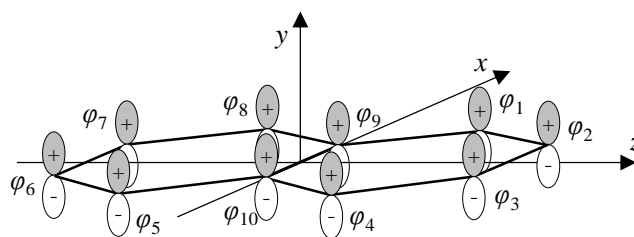


図3.8 炭素原子のp軌道. これらの原子軌道の線形結合によって, 分子軌道を表すことができる.

分子軌道は, 原子軌道の線形結合(Linear combination of atomic orbitals, LCAO)近似によって得られる. ナフタレン分子の各炭素原子は, π 分子軌道に寄与するための p 軌道を持っている. 分子軌道を考えるために, 10 個の炭素原子からの p 軌道を基底としてとる. 図 3.8 には, 10 個の p 軌道を番号を付けて示した. このような 10 個の軌道からは, 10 個の永年方程式を書くことができる. この解が p 軌道の線形結合からなる 10 の分子軌道のエネルギーである. 分子の対称性を利用すると, 同じ既約表現に属する分子軌道ごとに永年方程式が得られる. これにヒュッケル近似を適用すると, ナフタレン分

子の電子状態のエネルギーを解析的に求めることが可能である．このためには、まず、同じ既約表現に従う p 軌道の線形結合 (SALC; symmetry-adapted linear combination) を求める．この SALC を基底として永年方程式を作り、ヒュッケル近似を適用して計算を行う．

■ SALC の組み立て

分子軌道を原子軌道の線形結合によって考えるとき、異なる既約表現に属する軌道は結合しない．そこで、ある既約表現に属する原子軌道の一次結合を組み合わせ、SALC を組み立てる．SALC の組み立て方としては、まず 10 個の p 軌道を対称で同等な軌道の部分集合に分ける．対称で同等な軌道とは、各原子軌道に対称操作を行ったとき互いに重なる軌道である．対称で同等な軌道の組み合わせは、各軌道に対称操作を行うと明らかになる．以下には $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_9$ に対称操作を行った結果を示した． p 軌道の向きが逆になる場合にはマイナスの符号をつけている．

表3.7 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_9$ に対する対称操作

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
φ_1	φ_1	$-\varphi_4$	φ_5	$-\varphi_8$	$-\varphi_5$	φ_8	$-\varphi_1$	φ_4
φ_2	φ_2	$-\varphi_3$	φ_6	$-\varphi_7$	$-\varphi_6$	φ_7	$-\varphi_2$	φ_3
φ_9	φ_9	$-\varphi_{10}$	φ_{10}	$-\varphi_9$	$-\varphi_{10}$	φ_9	$-\varphi_9$	φ_{10}

すべての原子軌道について同様に考えると、対称で同等な軌道の集合は、

集合 1 : $\varphi_1, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_8$

集合 2 : $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_6, \varphi_7$

集合 3 : φ_9, φ_{10}

となり、3つの部分集合を作る．部分集合 1, 2, 3 のそれぞれの可約表現 $\Gamma_I, \Gamma_{II}, \Gamma_{III}$ は次のようになる．

表3.8 可約表現の指標

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_I	4	0	0	0	0	0	-4	0
Γ_{II}	4	0	0	0	0	0	-4	0
Γ_{III}	2	0	0	-2	0	2	-2	0

これより、各部分集合が張る既約表現は、

$$\Gamma_I = B_{2u} + A_u + B_{3g} + B_{1g} ,$$

$$\Gamma_{II} = B_{2u} + A_u + B_{3g} + B_{1g} ,$$

$$\Gamma_{III} = B_{2u} + B_{1g} ,$$

であることがわかる．

次に、射影演算子 \hat{P}^Γ を各原子軌道に適用する． \hat{P}^Γ は、対称操作 \hat{R} と、指標表の値 $\chi(R)^\Gamma$ 、位数 h を用いて、

$$\hat{P}^\Gamma = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)^\Gamma \hat{R} \quad (3.28)$$

と表される． φ_1 に $\hat{P}^{B_{2u}}$ 、 \hat{P}^{A_u} 、 $\hat{P}^{B_{3g}}$ 、 $\hat{P}^{B_{1g}}$ を適用すると次のようになる．係数は、次に規格化を行うので、ここでは無視する．

$$\hat{P}^{B_{2u}} \varphi_1 = 1 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot (-\varphi_4) + 1 \cdot \varphi_5 + (-1) \cdot (-\varphi_8) + (-1) \cdot (-\varphi_5) + 1 \cdot \varphi_8 + (-1) \cdot (-\varphi_1) + 1 \cdot \varphi_4$$

$$= 2\varphi_1 + 2\varphi_4 + 2\varphi_5 + 2\varphi_8$$

$$\hat{P}^{A_u} \varphi_1 = 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot (-\varphi_4) + 1 \cdot \varphi_5 + 1 \cdot (-\varphi_8) + (-1) \cdot (-\varphi_5) + (-1) \cdot \varphi_8 + (-1) \cdot (-\varphi_1) + (-1) \cdot \varphi_4$$

$$= 2\varphi_1 - 2\varphi_4 + 2\varphi_5 - 2\varphi_8$$

$$\hat{P}^{B_{3g}} \varphi_1 = 1 \cdot \varphi_1 + (-1) \cdot (-\varphi_4) + (-1) \cdot \varphi_5 + 1 \cdot (-\varphi_8) + 1 \cdot (-\varphi_5) + (-1) \cdot \varphi_8 + (-1) \cdot (-\varphi_1) + 1 \cdot \varphi_4$$

$$= 2\varphi_1 + 2\varphi_4 - 2\varphi_5 - 2\varphi_8$$

$$\hat{P}^{B_{1g}} \varphi_1 = 1 \cdot \varphi_1 + 1 \cdot (-\varphi_4) + (-1) \cdot \varphi_5 + (-1) \cdot (-\varphi_8) + 1 \cdot (-\varphi_5) + 1 \cdot \varphi_8 + (-1) \cdot (-\varphi_1) + (-1) \cdot \varphi_4$$

$$= 2\varphi_1 - 2\varphi_4 - 2\varphi_5 + 2\varphi_8$$

同様に、 φ_2 に $\hat{P}^{B_{2u}}$ 、 \hat{P}^{A_u} 、 $\hat{P}^{B_{3g}}$ 、 $\hat{P}^{B_{1g}}$ を適用して、

$$\hat{P}^{B_{2u}} \varphi_2 = 2\varphi_2 + 2\varphi_3 + 2\varphi_6 + 2\varphi_7$$

$$\hat{P}^{A_u} \varphi_2 = 2\varphi_2 - 2\varphi_3 + 2\varphi_6 - 2\varphi_7$$

$$\hat{P}^{B_{3g}} \varphi_2 = 2\varphi_2 + 2\varphi_3 - 2\varphi_6 - 2\varphi_7$$

$$\hat{P}^{B_{1g}} \varphi_2 = 2\varphi_2 - 2\varphi_3 - 2\varphi_6 + 2\varphi_7$$

となる．また φ_9 に $\hat{P}^{B_{2u}}$ と $\hat{P}^{B_{1g}}$ を適用して、

$$\hat{P}^{B_{2u}} \varphi_9 = 4\varphi_9 + 4\varphi_{10}$$

$$\hat{P}^{B_{1g}} \varphi_9 = 4\varphi_9 - 4\varphi_{10}$$

これらを規格化して得られた SALC を、既約表現ごとに並べると次のようになる．

$$\begin{aligned} B_{2u} & \left\{ \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_8) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_6 + \varphi_7) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_9 + \varphi_{10}) \end{aligned} \right. \\ A_u & \left\{ \begin{aligned} \psi_4 &= \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_8) \\ \psi_5 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_6 - \varphi_7) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{3g} & \begin{cases} \psi_6 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_8) \\ \psi_7 = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_6 - \varphi_7) \end{cases} \\
 B_{1g} & \begin{cases} \psi_8 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_8) \\ \psi_9 = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_6 + \varphi_7) \\ \psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_9 - \varphi_{10}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

■ヒュッケル近似

得られた SALC を使って永年方程式を組み立てると、既約表現ごとに永年方程式が得られる。 B_{2u} の SALC から作る永年方程式は、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & H_{13} - S_{13}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & H_{23} - S_{23}E \\ H_{31} - S_{31}E & H_{32} - S_{32}E & H_{33} - S_{33}E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.29)$$

ここで、 $\int \psi_i H \psi_j d\tau = H_{ij}$ 、 $\int \psi_i \psi_j d\tau = S_{ij}$ であり、 H はハミルトニアン、 E はエネルギー固有値、 τ は全空間座標を表す。行列要素を原子の軌道関数で表すと、たとえば次のようにかける。

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \frac{1}{4} \int (\varphi_1 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_8) H (\varphi_1 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_8) d\tau \\
 &= \frac{1}{4} \left(\int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau + \int \varphi_1 H \varphi_4 d\tau + \int \varphi_1 H \varphi_5 d\tau + \dots + \int \varphi_8 H \varphi_8 d\tau \right) \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

ヒュッケル近似では、炭素原子の $p\pi$ 軌道のクーロン積分 $\int \varphi_i H \varphi_i d\tau$ はすべて等しいと近似して、 $\int \varphi_i H \varphi_i d\tau = \alpha$ とおく。さらに、軌道間の相互作用のエネルギーは、隣接する原子からのみ受けるとして、その大きさを $\int \varphi_i H \varphi_j d\tau = \beta$ ($i \neq j$) とする。 β は負となる。この近似を用いると、 H_{11} は、

$$H_{11} = \frac{1}{4}(\alpha + \alpha + \alpha + \alpha) = \alpha \quad (3.31)$$

となる。また、波動関数の重なり積分 $\int \psi_i \psi_j d\tau$ については、 $\int \psi_i \psi_j d\tau$ ($i \neq j$) はゼロとする。 ψ_i は規格化された関数であるから $\int \psi_i \psi_i d\tau$ は1である。このようにして、その他の行列要素も計算すると、永年方程式は、

$$B_{2u}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha + \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

となる. そのほかの既約表現の SALC についても同様にして, 永年方程式を組み立てる.

$$A_u: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{3g}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{1g}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha - \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

α のエネルギーをゼロとし, エネルギーの単位を β とすると, 行列式の解は次のようになる.

$$B_{2u}: (E-1)(E^2 - E - 3) = 0 \quad E = 1, E = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2} = 2.303, -1.303$$

$$A_u: E^2 + E - 1 = 0 \quad E = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = -1.618, 0.618$$

$$B_{3g}: E^2 - E - 1 = 0 \quad E = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, -0.618$$

$$B_{1g}: (E+1)(E^2 + E - 3) = 0 \quad E = -1, E = \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = -2.303, 1.303$$

これらの計算結果を図 3.9 に示す.

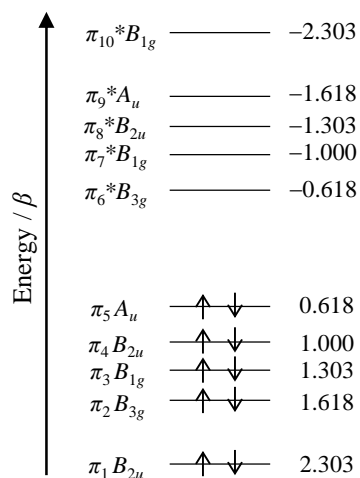


図3.9 ヒュッケル近似で計算したナフタレン分子の分子軌道のエネルギー. エネルギー準位の右側にヒュッケル近似で計算したエネルギーの値を β を単位として示した. $\beta < 0$ なので, 示した値が正のときエネルギーは負となる. 左側に軌道の対称性と, π 軌道の番号を示した.

エネルギー準位に書き加えた矢印は, 電子がその軌道を占めていることを示す. 電子スピンは上向きと下向きとがあるため, 各軌道に2つずつの電子が入る. 基底状態において電子が占有しない π 分子軌道には, *印を付けて表している.

＜ナフタレン分子の電子状態＞

図 3.9 には、基底状態のナフタレン分子の電子配置を表している．電子状態の対称性は電子配置の対称性によって決まる．電子配置の対称性は、各電子軌道が属する既約表現の直積表現を作ることによって見出される．1 電子軌道が属する既約表現を a_g, b_{1g}, \dots などと書くと、基底状態の電子配置は次のように表される．

$$b_{2u}^2 b_{3g}^2 b_{1g}^2 b_{2u}^2 a_u^2$$

ナフタレン分子の基底状態の対称性は、これらすべての電子軌道の既約表現の直積をとることにより A_g となることがわかる．

■電子励起状態

ナフタレン分子の 1 電子励起配置をエネルギーの低い順に 3 つ示した (図 3.10)．それぞれの電子配置と基底状態のエネルギーをゼロとしたときのエネルギーは次のようになる．

$$B_{3u} : b_{2u}^2 b_{3g}^2 b_{1g}^2 b_{2u}^2 a_u b_{3g} \quad E = (-0.618 - 0.618)\beta = -1.236\beta$$

$$B_{1u} : b_{2u}^2 b_{3g}^2 b_{1g}^2 b_{2u}^2 a_u b_{1g} \quad E = (-1.000 - 0.618)\beta = -1.618\beta$$

$$B_{1u} : b_{2u}^2 b_{3g}^2 b_{1g}^2 b_{2u}^2 a_u^2 b_{3g} \quad E = (-0.618 - 1.000)\beta = -1.618\beta$$

すべての電子軌道の既約表現の直積をとることにより、これらの励起状態が属する表現はそれぞれ、 B_{3u}, B_{1u}, B_{1u} であることがわかる．

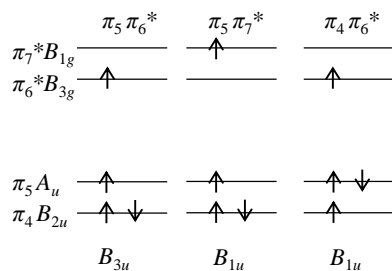


図3.10 ナフタレン分子の 1 電子励起配置

■配置間相互作用

同じ既約表現に属する電子配置間には配置間相互作用が働く．ヒュッケル近似によって計算した $(\pi_5 \pi_7^*)$ 電子配置と $(\pi_4 \pi_6^*)$ 電子配置は同じエネルギーであるが、同じ既約表現 B_{1u} に属するため互いに配置間相互作用を受けて実際のエネルギーはシフトする．図 3.11 に配置間相互作用を受けた電子状態を示した．1 重項電子励起状態はエネルギーが低い方から順に、 S_1, S_2, S_3 状態と呼ばれる．

分光計測によって観測された 310 nm, 280 nm 付近の吸収帯が, それぞれ $S_1^1B_{1u}$ $\leftarrow S_0^1A_g$, $S_2^1B_{3u} \leftarrow S_0^1A_g$ 遷移として帰属されている[112]. それぞれの遷移のバンドオリジンは, $32\,018.58\text{ cm}^{-1}$ と $35\,804\text{ cm}^{-1}$ に見られる.

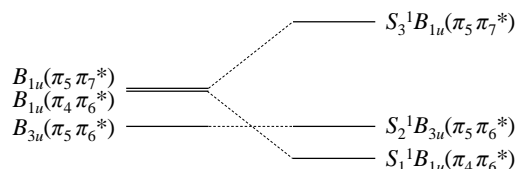


図3.11 配置間相互作用による電子状態のエネルギーシフト.

<選択則>

電気双極子遷移は, 始状態と終状態の対称性, 電気双極子モーメントの対称性の直積が全対称である場合に許容となる.

- ・ **1光子遷移**: 点群 D_{2h} において, 電気双極子モーメントの x, y, z 成分の対称性は, それぞれ, B_{3u}, B_{2u}, B_{1u} となる. この1光子遷移の電気双極子モーメントの対称性は, 指標表の右から2列目に示されている. ここで, ナフタレン分子の基底状態から $S_1^1B_{1u}$ 状態への遷移を考える. 基底状態は A_g の対称性を持つことから, S_1 状態へは z 成分の電気双極子モーメントによって遷移許容となる. z 軸はナフタレン分子の a 軸にとったので, このような遷移を a タイプ遷移という.

- ・ **2光子遷移**: 2光子遷移の双極子モーメントは, 2つの電気双極子モーメントの積として与えられる. 指標表では右1列目に, $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ として表され, 対称性は $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ である. このことから, ナフタレン分子の $S_1^1B_{1u}$ 状態への遷移は電気双極子禁制であることがわかる.

電子状態の対称性によって遷移が電気双極子禁制である場合にも, 振動状態と電子状態の相互作用によって, 遷移許容になる場合がある.

3.2.2 ナフタレン分子の振動状態

N 個の原子からなる分子は, 核の運動に関して $3N$ の自由度を持つ. そのうち3つは並進運動, 他の3つは回転運動に対応しているので $3N-6$ が振動の自由度となる. ナフタレン分子は 18 個の原子からなるため, 全部で 48 の振動モードが存在する.

多原子分子の振動は, 基準振動の重ね合わせで表されるから, 振動の固有関数は,

$$\psi_v = \psi_{v1} \psi_{v2} \cdots \psi_{v48} \quad (3.32)$$

と表される. ここで, ψ_{vi} は基準振動の固有関数を表している. このような基準振動は,

分子の対称性の群の, ある既約表現に属する. 次に, 基準振動を既約表現に分類する方法について述べる.

＜基準振動の分類＞

まず, すべての振動座標を用いて作られる可約表現を見出す. ここでは簡単に, ナフタレン分子の振動を分類する方法を述べる[109]. この方法では, 対称変換に対して位置が変わらない核のみを考える. まず, 全対称操作 E の指標 $\chi(E)$ は, 振動の自由度の総数に等しく,

$$\chi(E) = 3N - 6 = 48$$

である. 次に, ある対称軸周りの角 θ の回転操作 $C(\theta)$ の指標 $\chi(C)$ は,

$$\chi(C) = (N_C - 2)(1 + 2\cos\theta)$$

で与えられる. ここで, N_C は回転操作 $C(\theta)$ によって変化しない核の個数を表している. ナフタレン分子については, D_{2h} の操作 $C_{2v}(z)$, $C_{2v}(y)$, $C_{2v}(x)$ を考えると, $\theta = 180^\circ$ だから,

$$\chi(C_{2v}(z)) = (N_C - 2)(1 + 2\cos\theta) = (0 - 2)(1 - 2) = 2$$

$$\chi(C_{2v}(y)) = (N_C - 2)(1 + 2\cos\theta) = (0 - 2)(1 - 2) = 2$$

$$\chi(C_{2v}(x)) = (N_C - 2)(1 + 2\cos\theta) = (2 - 2)(1 - 2) = 0$$

である. 反転操作 i の指標は,

$$\chi(i) = -3N_i = -3 \times 0 = 0$$

であり, 鏡映操作 $\sigma(xy)$, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$ の指標は,

$$\chi(\sigma(xy)) = N_\sigma = 2$$

$$\chi(\sigma(xz)) = N_\sigma = 18$$

$$\chi(\sigma(yz)) = N_\sigma = 0$$

となる. ここで N_i と N_σ は操作 i と σ によって変化しない核の個数である. このようにして得られた可約表現をまとめた.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_v	48	2	2	0	0	2	18	0

すべての振動座標を用いて得られた可約表現は既約表現に簡約され, 基準振動モードの対称性は次のように分類される.

$$9A_g, 4B_{1g}, 8B_{2g}, 3B_{3g}, 4A_u, 8B_{1u}, 4B_{2u}, 8B_{3u}$$

この 48 の振動状態は, 赤外分光による帰属がなされている. 文献[113]などには振動状態の帰属と赤外分光や理論計算によって示された遷移波数の一覧が示されている.

＜振電相互作用＞

これまで, 電子状態の対称性の考察は, 核の平衡位置のまわりの電子軌道について行ってきたが, 分子振動によって核の位置が変化すると, 状態の対称性も変化する. 振

電状態の固有関数は第1次近似において,

$$\psi_{ev} = \psi_e(q, 0) \psi_v(Q) \quad (3.33)$$

と表される. ここで, q は電子の座標, Q は振動の一般化座標である. $\psi_e(q, 0)$ は核が平衡位置にあるときの電子の波動関数, $\psi_v(Q)$ は振動の波動関数を表す. この式から, 振電状態の対称性は, 電子状態の対称性と振動状態の対称性の直積によって決まることがわかる.

ナフタレン分子の基底状態から第一電子励起状態への遷移は, 2光子遷移禁制であった. しかし, 電子状態の対称性と振動状態の対称性の直積によって決まる振電状態の対称性が $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ となる場合には, 2光子遷移が許容となる. したがって, ナフタレン分子の第一電子励起状態(B_{1u})においては, $b_{1u}, a_u, b_{3u}, b_{2u}$ の対称性を持つ振動バンドが, 振電相互作用によって遷移許容となる. 第一電子励起状態への2光子遷移の振動バンドの帰属は, Boesl らによって行われた[114].

3.2.3 ナフタレン分子の回転状態

ナフタレン分子は非対称コマ分子であるので, 3つの軸 a, b, c の周りの回転モーメントの大きさはすべて異なり, それぞれの軸のまわりの慣性モーメントを I_A, I_B, I_C とすると,

$$I_A < I_B < I_C$$

となる. 2原子分子の剛体回転子と同様に, それぞれの軸周りの回転の回転定数を,

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_A}, \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_B}, \quad C = \frac{\hbar}{4\pi c I_C} \quad (3.34)$$

と定義すると, これらには,

$$A > B > C$$

の関係がある. ここでナフタレン分子の非対称性パラメーター $(2B - A - C)/(A - C)$ は, -0.69 であり, ナフタレン分子は, 偏長対称($B = C$)に近い非対称コマ分子であることがわかる.

＜非対称コマ分子の回転エネルギー＞

剛体回転子の回転のハミルトニアンは,

$$H_r = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2 \quad (3.35)$$

として表される[115]. 対称コマ分子では, 回転のハミルトニアンの固有関数は, 分子の全角運動量 J とその分子固定座標の成分 K , 空間固定座標の成分 M より, $|J K M\rangle$ として与えられる. 非対称コマ分子の場合には $|J K M\rangle$ は固有関数とはならないが, これを基底として用いる. この節の計算では量子化軸を a 軸にとることにする. この基底を用

いて、角運動量演算子 J_a, J_b, J_c を、 $\mathbf{J}^2, J_a^2, J_+J_+, J_-J_-$ を用いて表す。ここで、 J_+J_+, J_-J_- は昇降演算子と呼ばれ、

$$\begin{aligned} J_+J_+ &= (J_b + iJ_c)(J_b + iJ_c) = J_b^2 + iJ_bJ_c + iJ_cJ_b - J_c^2 \\ J_-J_- &= (J_b - iJ_c)(J_b - iJ_c) = J_b^2 - iJ_bJ_c - iJ_cJ_b - J_c^2 \\ J_+J_+ + J_-J_- &= J_+^2 + J_-^2 = 2(J_b^2 - J_c^2) \end{aligned} \quad (3.36)$$

である。ハミルトニアンが係数 p, q, r を用いて次のように書けるとする。

$$H_r = p\mathbf{J}^2 + qJ_a^2 + r(J_+^2 + J_-^2) \quad (3.37)$$

さらにこの式を、 $\mathbf{J}^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$ を使って書き直すと、

$$H_r = (p+q)J_a^2 + (p+2r)J_b^2 + (p-2r)J_c^2 \quad (3.38)$$

となる。(3.35)式と(3.38)式より、

$$A = p+q, \quad B = p+2r, \quad C = p-2r$$

であるので、

$$p = \frac{B+C}{2}, \quad q = A - \frac{B+C}{2}, \quad r = \frac{B-C}{4}$$

となる。これより、

$$H_r = \left(\frac{B+C}{2}\right)\mathbf{J}^2 + \left(A - \frac{B+C}{2}\right)J_a^2 + \left(\frac{B-C}{4}\right)(J_+^2 + J_-^2) \quad (3.39)$$

が得られる。

得られたハミルトニアンについて、 $|J K M\rangle$ 基底を用いて行列要素を計算する。 M は磁場のないときは常に $2J+1$ 重に縮退しているので、今後は基底を示す際には M を無視して $|J K\rangle$ として表す。また、 J_a の固有値として K が与えられているので、ハミルトニアンの行列要素は、

$$\langle J K | H_r | J K \rangle = \left(\frac{B+C}{2}\right)J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2}\right)K^2 \quad (3.40)$$

また、

$$\begin{aligned} \langle J K + 2 | J_-J_- | J K \rangle &= \langle J K | J_+J_+ | J K + 2 \rangle \\ &= \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \sqrt{J(J+1) - (K+1)(K+2)} \\ \langle J K - 2 | J_+J_+ | J K \rangle &= \langle J K | J_-J_- | J K - 2 \rangle \\ &= \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \sqrt{J(J+1) - (K-1)(K-2)} \end{aligned}$$

だから,

$$\langle J K \pm 2 | H_r | J K \rangle = \left(\frac{B-C}{4} \right) \sqrt{J(J+1)-K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1)-(K\pm 1)(K\pm 2)} \quad (3.41)$$

となる. 対角要素を表す(3.40)式は, 対称コマ分子($B = C$)と同じであるが, 非対称コマ分子では, 非対角項($K \pm 2$)に行列要素がある. 非対称コマ分子のエネルギーは, この行列を対角化することで得られる.

2原子分子の場合と同じく, 多原子分子の回転エネルギーも, 遠心力の影響を受ける. したがって, 非対称コマ分子のハミルトニアンに対しても, 遠心力補正を考慮する必要がある. 遠心力補正を4次の項まで考慮したハミルトニアンは, 次のように表される.

$$\begin{aligned} H_r = & \left(\frac{B+C}{2} \right) J^2 + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) J_a^2 + \left(\frac{B-C}{4} \right) (J_+^2 + J_-^2) \\ & - D_J (J^2)^2 - D_{JK} J^2 J_a^2 - D_K J_a^4 \\ & - \frac{1}{2} \left[(d_J J^2 + d_K J_a^2) (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) (d_J J^2 + d_K J_a^2) \right] \end{aligned} \quad (3.42)$$

ここで, $D_J, D_{JK}, D_K, d_J, d_K$ は4次の遠心力補正の項の係数であり, ハミルトニアン行列の対角項に含まれる補正項を大文字で示し, 非対角項に含まれる補正項を小文字で示している. 6.2.3 節では, 実験で得られた値をもとに, 回転定数と遠心力補正の項の係数を求める.

<回転エネルギーの計算例>

非対称コマ分子の回転のエネルギーを求める. ここでは例として $J=1$ の場合について, 回転エネルギーの計算を行う. $J=1$ のとき K の値は, $K=0, 1, -1$ をとりうるので, 基底関数は,

$$|J K\rangle = |1 0\rangle, |1 1\rangle, |1 -1\rangle$$

の3つを考える. 表 3.9 に(3.40)式と(3.41)式から計算した行列要素を示す.

表3.9 非対称コマ分子の回転のハミルトニアン行列

	$ 1 0\rangle$	$ 1 1\rangle$	$ 1 -1\rangle$
$\langle 1 0 $	$B+C$	0	0
$\langle 1 1 $	0	$A + \frac{B+C}{2}$	$\frac{B-C}{2}$
$\langle 1 -1 $	0	$\frac{B-C}{2}$	$A + \frac{B+C}{2}$

これを対角化すると、表 3.10 のようになる。

表3.10 対角化されたハミルトニアン行列

	$ 1\ 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ 1\rangle - 1\ -1\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ 1\rangle + 1\ -1\rangle)$
$ 1\ 0\rangle$	$B + C$	0	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ 1\rangle - 1\ -1\rangle)$	0	$A + C$	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(1\ 1\rangle + 1\ -1\rangle)$	0	0	$A + B$

このようにして3つのエネルギー固有値が得られる。

＜非対称コマ分子の回転準位の帰属＞

$J = 1$ の場合について計算した回転エネルギーの固有値は、 $A > B > C$ の関係から、

$$A + B > A + C > B + C$$

となることがわかる。図 3.12 にこの場合のエネルギー準位を示す。この図の中央に示したエネルギー準位は、非対称コマ分子の回転定数が $B - C = A - B$ であるときのものである。これに対して、 $B = C$ の極限をとった場合を左に示し、 $A = B$ の極限をとった場合を右に示した。 $B = C$ の極限とは、偏長対称コマ分子の場合であり、 $A = B$ の極限とは、扁平対称コマ分子の場合を表している。エネルギーが $A + B$ である準位は、非対称コマの構造が偏長対称コマに近づいていくと、 $K_a = 1$ のエネルギー準位に近づいていく。ま

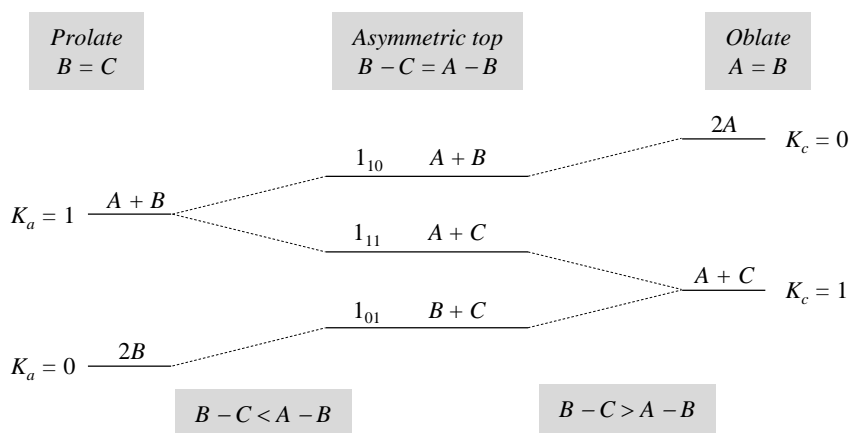


図3.12 非対称コマ分子の回転準位の相関。

た，構造が偏平対称コマに近づいていくと， $K_c = 0$ のエネルギー準位に近づいていく．よって，エネルギーが $A + B$ である準位は， $K_a = 1$ と $K_c = 0$ のエネルギー準位に相関していると考えられる．同様に，エネルギーが $A + C$ の準位は， $K_a = 1$ と $K_c = 1$ のエネルギー準位に相関し，エネルギーが $B + C$ の準位は $K_a = 0$ と $K_c = 1$ のエネルギー準位に相関している．したがって，これらのエネルギー準位は J_{KaKc} として，それぞれ 1_{10} , 1_{11} , 1_{01} と表すことができる．

＜回転準位の対称性＞

非対称コマ分子の回転準位は，相関する K_a と K_c の偶奇性によって4つの既約表現に分類される[109]．対称性によって回転状態を分類するためには，分子軸周りの C_2 回転操作を考える． a, b, c 軸周りの C_2 回転を，それぞれ C_2^a, C_2^b, C_2^c として表す．非対称コマ分子の波動関数の a 軸周りの C_2 回転は，

$$C_2^a |J K_a K_c\rangle = (e^{i\pi})^{K_a} |J K_a K_c\rangle$$

として与えられる．これより，

$$C_2^a |J K_a K_c\rangle = (-1)^{K_a} |J K_a K_c\rangle$$

$$C_2^c |J K_a K_c\rangle = (-1)^{K_c} |J K_a K_c\rangle$$

となる．また， $C_2^b = C_2^a C_2^c$ より，

$$C_2^b |J K_a K_c\rangle = (-1)^{K_a + K_c} |J K_a K_c\rangle$$

となる．これらの対称操作による波動関数の符号の変化をまとめると，次のようになる．

表3.11 ナフタレン分子の回転状態の対称性

	E	C_2^a	C_2^c	C_2^b	K_a	K_c
A	1	1	1	1	even	even
B_1	1	1	-1	-1	even	odd
B_2	1	-1	1	-1	odd	even
B_3	1	-1	-1	1	odd	odd

このように，非対称コマ分子の回転の対称性は， K_a と K_c の偶奇性によって点群 D_2 の4つの既約表現に分類される．

＜回転遷移の選択則＞

2光子遷移の選択則は、対称コマ分子では、 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$ である。一方、非対称コマ分子では、回転状態の対称性が同じ回転状態の間のみに遷移が起こる。よって、選択則は、 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K_a = 0, \pm 2$ となる。 ΔJ または $\Delta K_a = -2, -1, 0, +1, +2$ となる遷移は、それぞれ、O, P, Q, R, S と書かれる。例えば、 $\Delta J = 2, \Delta K = 2$ の遷移については、 $^S(K)S(J)$ と表される。

3.2.4 核スピンの統計的重率

分子の波動関数は、電子・振動・回転の波動関数の積で表される。これまでに分類した電子・振動・回転状態の対称性から、これらの積の対称性を知ることができる。しかし、全波動関数の対称性を考えるためには、さらに、核スピン状態の対称性を考慮する必要がある。

核スピン I で表される状態の数は、 $2I + 1$ であるから、 N 個の核のスピン (I_1, I_2, \dots, I_N) によって、 $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1), \dots, (2I_N + 1)$ 個の異なる状態が生じる。核スピン状態についての可約表現は、対称操作を行った際の核スピンの互換性から得られる[109]。この可約表現を簡約することで、核スピン波動関数の対称性を分類することができる。核スピン状態によって与えられる指標 $\chi(R)$ は、

$$\chi(R) = \prod (2I_a + 1)(-1)^{2I_a(n_a - 1)} \quad (3.43)$$

として与えられる。 n_a は対称操作 R に対して互いに位置を変える核のグループに含まれる核の数である。ここでは、対称操作 R に対して互いに位置を変える核のグループについて積をとる。 $(-1)^{2I_a(n_a - 1)}$ の因子は、全波動関数がボーズ統計に従うかフェルミ統計に従うかによって、全波動関数の対称性の正負を決定する。

ナフタレン分子の基底状態について、核スピン状態の対称性を考える。ナフタレン分子 $C_{10}H_8$ の ^{12}C 原子は核スピンをもたず、 1H 原子は核スピン $1/2$ をもつ。対称操作として、回転の対称性と同様に、分子軸周りの C_2 回転操作を考える。得られる指標は、

$$\chi(E) = \left[\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) (-1)^{2 \cdot \frac{1}{2} (2-1)} \right]^8 = 256$$

$$\chi(C_2^a) = \left[\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) (-1)^{2 \cdot \frac{1}{2} (2-1)} \right]^4 = 16$$

$$\chi(C_2^c) = \left[\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) (-1)^{2 \cdot \frac{1}{2} (2-1)} \right]^4 = 16$$

$$\chi(C_2^b) = \left[\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) (-1)^{\frac{2-1}{2}(2-1)} \right]^4 = 16$$

となる．よって核スピンの張る既約表現は， $76A$, $60B_1$, $60B_2$, $60B_3$ となることがわかる．ナフタレン分子は，4組のフェルミ粒子(^1H 原子)を持つことから，その全波動関数はボーズ統計に従い，全対称となる．ナフタレン分子の基底状態は，電子状態，振動状態ともに全対称であるから，全波動関数が全対称となるためには，核スピン状態と回転状態は同じ対称性の状態のみをとりうる．このため回転状態は，その対称性によって分布数に差が生じる．これを核統計と呼ぶ．既約表現 A , B_1 , B_2 , B_3 に属する回転状態の核スピンの重みは，それぞれ 76, 60, 60, 60 である．基底状態からの遷移において，スペクトル強度はこの核スピンの重みに比例する．

3.2.5 エネルギー準位間の相互作用

＜状態間相互作用の理論＞

互いに相互作用するエネルギー準位のエネルギーが近いとき，2つのエネルギー準位はシフトする．また，これらの相互作用している準位間のエネルギー差が小さいほど，大きな相互作用が生じる．このように2つのエネルギー準位間に生じる相互作用は，2つの準位間の斥力のように働く [116]．

いま，2つのエネルギー準位間に相互作用が生じる場合を考える．相互作用がないときの2つの準位のエネルギーを E_1^0 , E_2^0 とする．相互作用によってシフトしたエネルギー E_{\pm} は，相互作用を表すハミルトニアン of 行列要素を W_{12} , W_{21} と書いて次のように表せる．

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E_{\pm} & W_{12} \\ W_{21} & E_2^0 - E_{\pm} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.44)$$

この式から，相互作用を受けたエネルギー E_{\pm} は，

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1^0 + E_2^0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta^2} \quad (3.45)$$

と表すことができる．ここで， $W_{12} = W_{21}$ とし， $E_1^0 - E_2^0 = \delta$ とおいた． $E_1^0 > E_2^0$ の場合には， E_1^0 は大きくなる方へシフトし， E_+ となるので，相互作用によるエネルギーシフトは，

$$E_+ - E_1^0 = -\frac{1}{2}\delta + \frac{1}{2}\sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta^2} \quad (3.46a)$$

となる． $E_1^0 < E_2^0$ の場合には， E_1^0 は小さくなる方へシフトし， E_- となるので，エネル

ギーシフトは,

$$E_- - E_1^0 = -\frac{1}{2}\delta - \frac{1}{2}\sqrt{4|W_{12}|^2 + \delta^2} \quad (3.46b)$$

となる. 図 3.13 は 2 つの準位のエネルギー差 δ に対して, 相互作用によるエネルギーシフトの大きさの変化をプロットしたものである. $W_{12} = 2.5 \text{ cm}^{-1}$ として計算した. 図 3.13(a) は, (3.45) 式をプロットしたものであり, 破線は相互作用を受けない場合 ($W_{12} = 0$) のエネルギーを表す. δ が小さくなるにつれて, 相互作用によるエネルギーシフトが大きくなる様子が示されている. また図 3.13 (b) は (3.46) 式をもとにプロットしたものであり, 相互作用を受けたエネルギーと E_1^0 の差, $E_{\pm} - E_1^0$ をプロットした. $E_1^0 > E_2^0$ の場合には, E_1^0 はエネルギーが高くなる方にシフトし, $E_1^0 < E_2^0$ の場合には, 小さくなる方にシフトする.

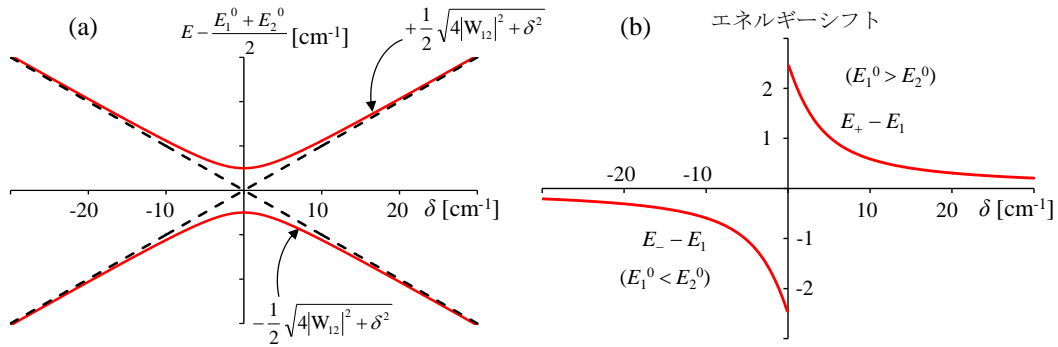


図3.13 2準位の相互作用によるエネルギーシフト($W_{12} = 2.5 \text{ cm}^{-1}$). (a) 相互作用を受けたエネルギーと2つの準位のエネルギーの平均値との差. 破線は相互作用がない状態を表す. (b) エネルギー E_1 の変化の大きさ.

＜コリオリ相互作用＞

分子の状態間には様々な種類の相互作用が生じる. ここではコリオリ相互作用について説明する. コリオリ相互作用とは, 分子の振動が角運動量を持つために生じる, 振動と回転の相互作用である.

コリオリ相互作用を考慮した回転のハミルトニアンは, 振動角運動量の各分子軸方向への成分をそれぞれ p_a, p_b, p_c とすると,

$$\begin{aligned} H &= A(J_a - p_a)^2 + B(J_b - p_b)^2 + C(J_c - p_c)^2 \\ &= (AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2) + (-2AJ_a p_a - 2BJ_b p_b - 2CJ_c p_c) + (Ap_a^2 + Bp_b^2 + Cp_c^2) \end{aligned} \quad (3.47)$$

と表される[117]. この式で, 最初の3項は剛体回転子のハミルトニアンを表す. 最後の3項については, 振動の角運動量は回転の角運動量に比べて小さいため, 無視できる.

したがってコリオリ相互作用を表すハミルトニアンは,

$$H = -2AJ_a p_a - 2BJ_b p_b - 2CJ_c p_c \quad (3.48)$$

と書くことができる. 右辺第1項は量子化軸である a 軸周りの回転を介した相互作用であり, **parallel** コリオリ相互作用と呼ばれる. この相互作用の選択則 $\Delta J = 0, \Delta K_a = 0$ である. また, 右辺第2,3項は, **perpendicular** コリオリ相互作用と呼ばれ, $\Delta J = 0, \Delta K_a = \pm 1$ の状態間に作用する. 回転の角運動量演算子の行列要素は, 対称コマ分子については, **parallel**: $\langle v J K_a | J_a | v' J K_a \rangle = K_a$

$$\text{perpendicular: } \langle v J K_a | J_b \pm iJ_c | v' J K_a \pm 1 \rangle = \sqrt{J(J+1) - K_a(K_a \pm 1)}$$

となり, これが非対称コマ分子においても用いられている[118].

コリオリ相互作用を生じる2つのエネルギー準位は, 各々の振動状態が属する既約表現の直積と, さらに相互作用を介する回転軸が属する既約表現との直積をとったものが全対称である. ここで, ナフタレン分子の **parallel** コリオリ相互作用について考える. ナフタレン分子の a 軸周りの回転は B_{1g} の対称性を持つので, 振動状態が b_{1u} の対称性を持つ場合には, これらの直積は, $B_{1g} \times b_{1u} = a_u$ となる. よってこの状態とコリオリ相互作用するのは, a_u に属する振動状態であることがわかる.

3.2.6 まとめ

ナフタレン分子は2原子分子などと比べると大きな分子であるため, それらに比べて電子状態間の間隔は狭く, 振動モードの数は多い. また, 慣性モーメントが大きくなるために, 回転準位が密になり, 複雑な回転構造が見られる. しかし, ナフタレン分子のエネルギー準位構造は, 群論を用いた対称性の考察から, 比較的簡単に考えることができる. 振動モードを対称性によって分類し, 回転状態についても K_a と K_c の偶奇性からその対称性を分類した. さらに, 非対称コマ分子の回転のハミルトニアンを用いて得られる, 回転状態のエネルギーについて説明した.

6章に述べるナフタレン分子の高分解能分光測定で得られたスペクトルは, 電子・振動・回転の2光子遷移スペクトルである. 得られたスペクトルの, 回転構造に見られたエネルギーシフトは, コリオリ相互作用によって説明される.

第4章

新しい超高分解能分光システム I

～光周波数コムを用いた周波数マーカー～

本章では、我々が開発した超高分解能分光システムのうち、第1のものの詳細について述べる[119-121]。2章に述べた高分解能分光法と、光周波数コムによる高精度な光周波数目盛を組み合わせることによって、これまでで最も高い分解能と精度を持つ分子分光システムを開発することを目指した。本研究では、開発したシステムの分子分光への有用性を示すために、ヨウ素分子の高分解能分光測定を行い、超微細構造遷移の絶対周波数の計測と超微細構造定数の決定を行った。

4.1 分光システムへの要求

分子の電子・振動・回転スペクトルは、広い周波数範囲にわたって複雑な構造を持つ。このような信号線のわずかなシフトや分裂、線幅の広がりから、詳細な分子構造や状態間の相互作用など、電子励起状態におけるダイナミクスが明らかになる。そのため、分子の電子励起状態の詳細な研究を行うためには、分子の自然幅以下の周波数分解能・精度でのスペクトル測定を、広周波数領域わたって行う必要がある。このような高分解能分光計測においては、通常、非線形分光が用いられるので、これが可能となるような高い光源出力が必要である。さらに、様々な分子の電子遷移を測定するためには、可視から赤外に亘る広い波長域に適用可能であることが必要となる。

実際の分光測定では、広い周波数範囲の測定を短時間で、容易に行えることが求められる。例えば、原子や分子の吸収線にレーザー光の周波数を安定化し、この安定化されたレーザー光の周波数を測定する方法は、高い精度を得られる方法であり、原子・分子の遷移周波数の精密測定によく用いられる。しかしながら、一本一本の遷移にレーザー光周波数を安定化して周波数を測定するには、長い測定時間と手間かかってしまうため、広い波長域にわたる測定に用いるのは極めて困難である。

以上、高分解能分子分光からの要求をまとめると次のようになる。

- ・ 自然幅以下の周波数分解能・精度
- ・ 高い光源出力
- ・ 可視から赤外の広波長範囲に適用可能
- ・ 短時間かつ容易な測定

4.2 周波数計測の原理

周波数掃引単一モードレーザーの周波数を精確に測定するために、これまで、光共振器を利用したマーカーがよく用いられてきた (2.2.1 節). しかしこの方法では、共振器の分散や共振器長の揺らぎのために、目盛の精度は数 MHz 程度に制限されており、分子の自然幅以下の周波数精度を得ることは困難であった.

そこで本研究では、原子時計に安定化した光周波数コムを用いて、高分解能分子分光のための周波数計測システムを開発した. このシステムは、赤外分光において提案された方法[68]を可視領域の電子・振動・回転遷移の分子分光に応用したものである. この方法では、光周波数コムと周波数掃引単一モードレーザーとのビート信号を RF バンドパス・フィルターによって取り出し、周波数マーカーとする. 以下に述べるように、この周波数マーカーによって、分光光源レーザーの周波数を分子の遷移に安定化することなく、光周波数コムの高い周波数精度を利用して測定することが可能になった. 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.

4.2.1 周波数掃引レーザーと光周波数コムとのビート信号

周波数マーカーの生成には、光周波数コムと単一モードレーザーの出力光を重ねたときに得られるビート信号を利用する. 図 4.1(a) は2つのレーザーのスペクトルを模式的に表したもので、 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_{laser} は単一モードレーザーの周波数を表す. これらの光を重ねてその強度を観測すると、単一モードレーザーとコムの各モードとの周波数差($f_{\text{beat1}}, f_{\text{beat2}}, f_{\text{beat3}}$)のビート信号を観測することができる.

単一モードレーザーの周波数を掃引するとき、それに伴ってこれらのビート周波数も変化する. 例えば、図 4.1(a)のように $f_n < f_{\text{laser}} < f_{n+1}$ のとき、 f_{laser} を矢印の向きに掃引すると、 f_{beat1} が増加するのに対して、 f_{beat2} は減少する. 図 4.1(b)-(d)に、ビートの測定例を示す. 矢印は、 f_{laser} を掃引したときにビート信号が変化した向きを示している. 図 4.1(b)-(d)の範囲では、周波数 $f_{\text{beat1}}, f_{\text{beat2}}, f_{\text{rep}} (= 162.5 \text{ MHz})$ のビートが観測されている. 図 4.1(a)からわかるように、 $f_{\text{beat2}} = f_{\text{rep}} - f_{\text{beat1}}$ であるので、図 4.1(c)のように、周波数 f_{beat1} と f_{beat2} のビート信号は対になって観測される. この周波数を周波数カウンターを利用して測定するためには、図 4.1(b)の場合のように、ローパス・フィルターを用いて一方のビート信号のみを取り出せばよい. しかしながら、図 4.1(d)の場合のように $f_{\text{beat1}} \approx f_{\text{beat2}} \approx f_{\text{rep}}/2$ のときは、ローパス・フィルターで一方のビート信号を取り出すことができない. また、 $f_{\text{beat1}} \approx 0, f_{\text{rep}}$ のときも周波数計測を行うことができない. このことが、光周波数コ

ムによる周波数掃引レーザーの周波数測定を行う際の問題となる。

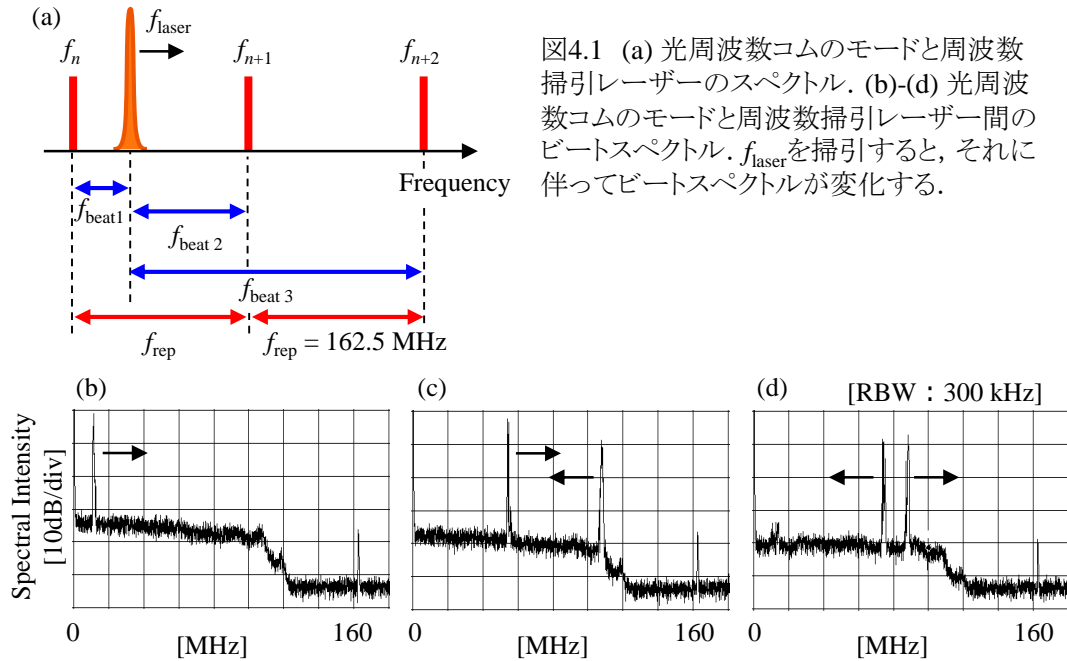


図4.1 (a) 光周波数コムモードと周波数掃引レーザーのスペクトル. (b)-(d) 光周波数コムモードと周波数掃引レーザー間のビートスペクトル. f_{laser} を掃引すると、それに伴ってビートスペクトルが変化する。

4.2.2 周波数マーカの生成

ここでは、周波数掃引レーザーとコムとのビートから、周波数マーカを生成する方法について説明する。図 4.2(a)に周波数マーカ生成システムの概略を示した。周波数掃引レーザーと光周波数コムとの2つの光を重ね、その強度をアヴァランシェ・フォトダイオード(Avalanche Photodiode, APD)で観測すると、図 4.1(b)-(d)に示したようなビート信号が得られる。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 の帯域幅は 1 MHz 程度

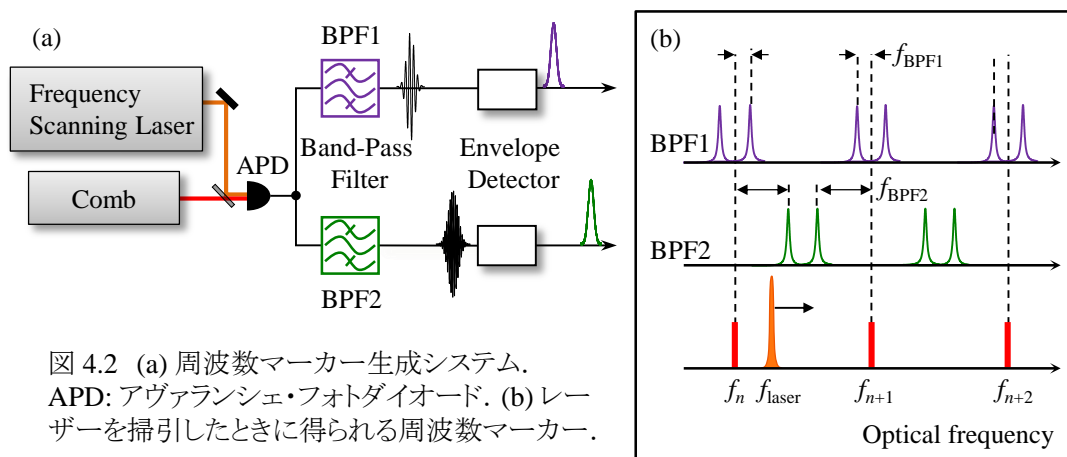


図 4.2 (a) 周波数マーカ生成システム. APD: アヴァランシェ・フォトダイオード. (b) レーザーを掃引したときに得られる周波数マーカ。

で、通過周波数はそれぞれ $f_{\text{BPF1}} \approx f_{\text{rep}}/8$, $f_{\text{BPF2}} \approx 3f_{\text{rep}}/8$ とした. BPF1 と BPF2 はそれぞれ、入力されたビートの周波数が f_{BPF1} , f_{BPF2} に等しくなったとき、ビート信号を通過させる. 通過した信号を包絡線検波器(Envelope Detector, ED)に通すことで、通過したビート信号の包絡線を検出し、周波数マーカーとして記録する.

図 4.2(b)は、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_{laser} を f_n から矢印の向きに掃引するとき、ビート周波数もそれに応じて変化していく. $f_{\text{laser}} - f_n = f_{\text{BPF1}}$ となるとき、BPF1 からピークが得られる. また、 $f_{\text{laser}} - f_n = f_{\text{BPF2}}$ となるとき、BPF2 からピークが得られる. さらに f_{laser} を変化させていくと、 $f_{n+1} - f_{\text{laser}} = f_{\text{BPF2}}$ となったときに BPF2 から、 $f_{n+1} - f_{\text{laser}} = f_{\text{BPF1}}$ となったときに BPF1 からピークが得られる. バンドパス・フィルターの通過周波数をそれぞれ $f_{\text{BPF1}} \approx f_{\text{rep}}/8$, $f_{\text{BPF2}} \approx 3f_{\text{rep}}/8$ としたので、得られるピークの間隔はおよそ $f_{\text{rep}}/4$ となる. このようにして得られた周波数マーカーから、周波数掃引レーザーの周波数を決定することができる.

4.3 実験システムの構成

開発した分光システムを図 4.3 に示す. 分光システムは、狭線幅色素レーザーを光源としたヨウ素分子の飽和吸収分光システムと、光周波数コムを用いた周波数マーカー生成システムから構成される. 色素レーザーの周波数を掃引してヨウ素分子の飽和吸収

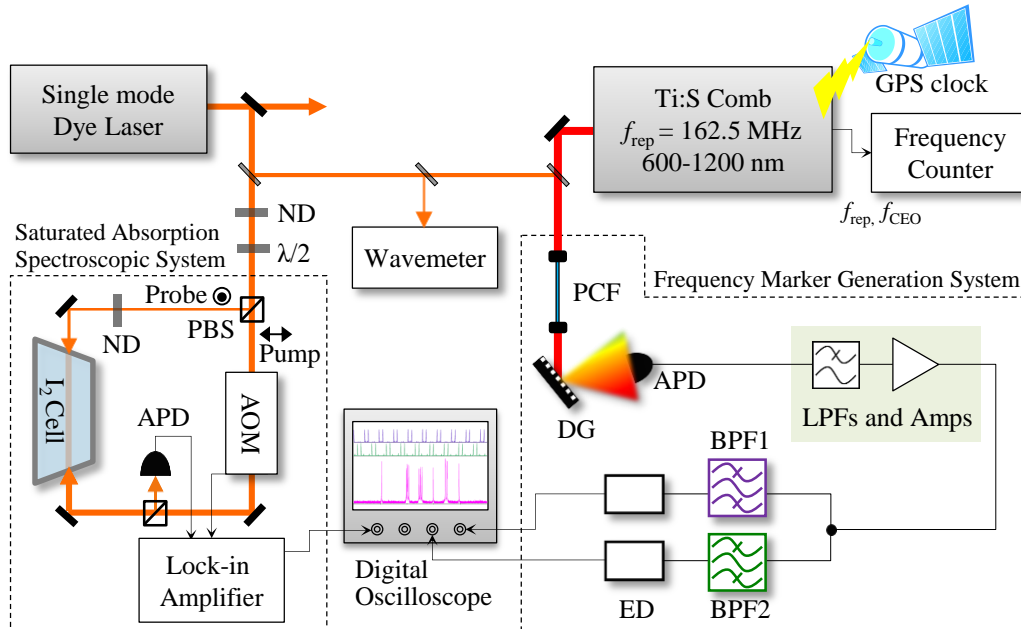


図 4.3 高分解能分光システム. 本研究の高分解能分光システムは、光周波数コムを用いた周波数マーカー生成システムとヨウ素分子の飽和吸収分光システムからなる. AOM: 音響光学変調器, APD: アヴァランシェ・フォトダイオード, PBS: 偏光ビームスプリッター, PCF: フォトニック結晶ファイバー, DG: 回折格子, BPF: バンドパス・フィルター, ED: 包絡線検波器.

スペクトルを測定し、同時に周波数マーカを記録した。以下、このシステムについて詳細に説明する。

＜光周波数コム＞

本研究では、モード同期 Ti:Sapphire レーザー(Venteon, Pulse One) を光周波数コムとして用いた。光周波数コムの繰り返し周波数(f_{rep})は約 162.5 MHz, 帯域は 600 – 1200 nm, 平均パワーは約 400 mW であった。コムの f_{rep} と f_{CEO} は、全地球測位システム(Global Positioning System, GPS)衛星に搭載された Cs 原子時計からの 10 MHz 基準信号を用いて安定化した。Carrier-envelope offset 周波数(f_{CEO})は, $f_{\text{rep}}/3$ となるように安定化した。安定化した f_{rep} と f_{CEO} は, 周波数カウンター(Agilent, 53230A)によってゲート時間 1 s で測定した。

光周波数コムの構成を図 4.4 に示す。GPS 時計(Tekelec System, Epsilon Clock 2S)は GPS 衛星からの信号に位相同期して, 10^{-11} (in 1 s)の精度を持つ時計として動作する。GPS 時計から出力される 10 MHz の基準信号に RF シンセサイザー(Agilent, 4428C)を位相同期した。図中, コムの出力の一部を分岐して観測している APD1 では, 周波数 f_{rep} のビート信号を観測し, 位相同期システム 1 (PLL1)に入力した。PLL1 には RF シンセサイザーから約 1.3 GHz の正弦波信号が入力されており, この周波数に $8 \times f_{\text{rep}}$ が位相同期するようにコムの共振器長にフィードバックを行った。また, コムの構成図中に破線で囲って示した部分は図 2.21 に示した $f-2f$ 干渉計であり, APD2 は周波数 f_{CEO} のビート信号を観測している。 f_{CEO} のビート信号は PLL2 に入力され, f_{rep} のビート信号に対して

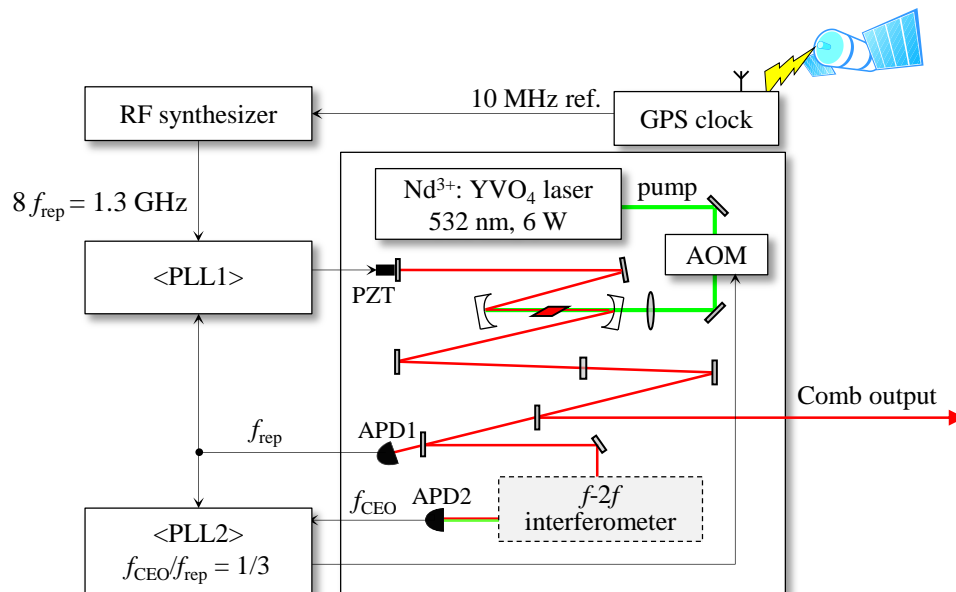


図 4.4 光周波数コムのGPS時計への安定化システム。
AOM: 音響光学変調器, PZT: ピエゾ素子。

$f_{\text{rep}}/3$ となるように位相同期される．この位相同期は，PLL2 からの出力を，励起光強度を制御する音響光学変調器(AOM)に帰還することによって行う．

＜狭線幅色素レーザー＞

分光光源として用いた狭線幅色素レーザー(Spectra-Physics, Matisse DX)は，従来の色素レーザーに比べ非常に狭い線幅と高い操作性を実現している．また，1 W 以上の高出力が得られるため，高出力を必要とする非線形分光法への応用に適している．色素レーザーは利得媒質として使用する色素を変えることで，可視から近赤外までの波長を出力することができる．本研究では Rhodamine 6G 色素を用いたので，560 – 620 nm で発振可能である．図 4.5(a)に Matisse DX の構成を示した．励起光源には，出力 10 W，波長 532 nm の $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー(Spectra-Physics, Millennia 10s)を用いた．リング共振器内に

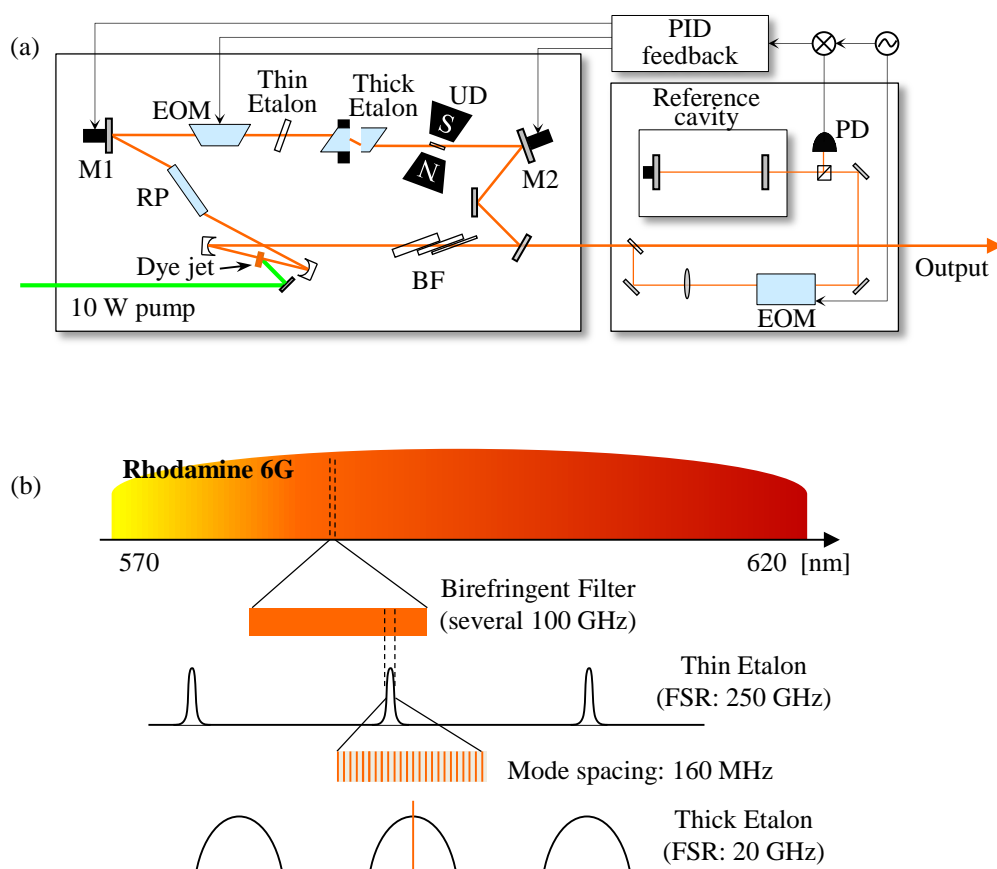


図 4.5 (a) 狭線幅色素レーザー(Matisse DX)の構成．リング共振器内では複数のフィルターによってモードが選択される．外部リファレンスからの信号を，リング共振器内のミラー(M1, M2)とEOMに帰還し，レーザー線幅を狭窄化する．BF: Birefringent Filter, M1: Tuning Mirror, M2: Fast Piezo Mirror, EOM: 電気光学変調器, UD: unidirectional device(光アイソレーター), RP: 菱形プリズム．(b) リング共振器内で行われるモード選択．

置かれた Birefringent Filter (BF), Thin Etalon, Thick Etalon によって、縦モードを選択することができる。図 4.5(b)には、Rhodamine 6G の発振波長から、それぞれの光学素子によってモード選別が行われる様子を示した。まず、Birefringent Filter によって数 100 GHz の範囲が選択され、大まかな波長が決定される。次に Thin Etalon (Free-Spectral Range(FSR) = 250 GHz)では、複数の縦モードを含む 1 つの共鳴周波数が選択される。本装置のリング共振器の縦モード間隔はおよそ 160 MHz であるが、Thick Etalon (FSR = 20 GHz)によって 1 本の縦モードを選択することができる。この Thick Etalon の共鳴周波数は、選択したモードに追従するように、ピエゾ素子によってコントロールされる。

この Matisse DX には、外部リファレンス共振器(FSR = 1320 MHz, Finesse = 250)が付属している。この外部リファレンス共振器によって、色素レーザー周波数の掃引と狭窄化を行う。リファレンス共振器への色素レーザー光の安定化には、Pound-Drever Hall 法 [122]が用いられている。この方法では、レーザー出力の一部を取り出して電気光学変調器(EOM)によって位相変調したあと、リファレンス共振器に入射させる。リファレンス共振器からの反射光を位相敏感検波して、共振器を制御するための誤差信号を得る。色素レーザーの発振周波数を掃引するために、この誤差信号を図 4.5(b)に示した各素子に帰還する。リファレンス共振器の共振器長を変化させるとこれらの素子が追従して動作し、発振周波数が変化する。同時に、レーザー線幅の狭窄化のために、誤差信号の低周波成分を Tuning Mirror (M1), 高周波成分を Fast Piezo Mirror (M2)に帰還する。さらに、ピエゾ素子で取り去ることができない高周波ノイズを、共振器内の EOM によって除去する[123,124]。従来の色素レーザーは、色素ジェットの揺らぎなどによって生じる高周波ノイズのために、その線幅は数 MHz 程度に制限されていた。しかしこの Matisse DX では、周波数帯域ごとに制御を行うピエゾ素子や、EOM を用いた高周波数領域の帰還制御技術によって、100 kHz 以下の狭線幅が実現されている。おおよその線幅は、外部リファレンス共振器の FSR とフィネス、安定化した際に得られる誤差信号の標準偏差(測定時間: 5 ms)から求めることができる。

色素レーザーは、発振波長によって出力光強度が変化する。また色素の劣化によって出力強度が小さくなり、周波数ノイズが大きくなる。今回の測定では、発振波長 576 nm において出力 1.3 W, リファレンス共振器から求めた線幅は 170 kHz, また 612 nm においては出力 270 mW, リファレンス共振器から求めた線幅は 180 kHz であった。

<周波数マーカースystem>

図 4.6(a)に周波数マーカースystemの詳細を示す。色素レーザー光のうち、数 10 mW を分岐してこのシステムで利用した。光周波数コムはペリスコープミラー (PM1)によって色素レーザーと同じ高さに打ち上げている。光周波数コムは出力光と色素レーザー光をハーフミラー(HM)で重ね、フォトニック結晶ファイバー (Photonic Crystal Fiber, PCF) (コア径: 2.0 μm , 長さ: 10–15 cm) に入射させた。PCF への結合に

は非球面レンズを用い、収差を小さくするとともに光周波数コム出力光のパルスの分散が小さくなるようにした。PCF から出力された光周波数コム光の波長域は、短波長側で約 530 nm まで広げられた。PCF マウントの微調整と ND フィルターによる光周波数コムの出力光強度の微調整によって、測定波長での光周波数コムのスペクトル強度が大きくなるよう調整することができる。色素レーザー光は $\lambda/2$ 板によって光周波数コム光と

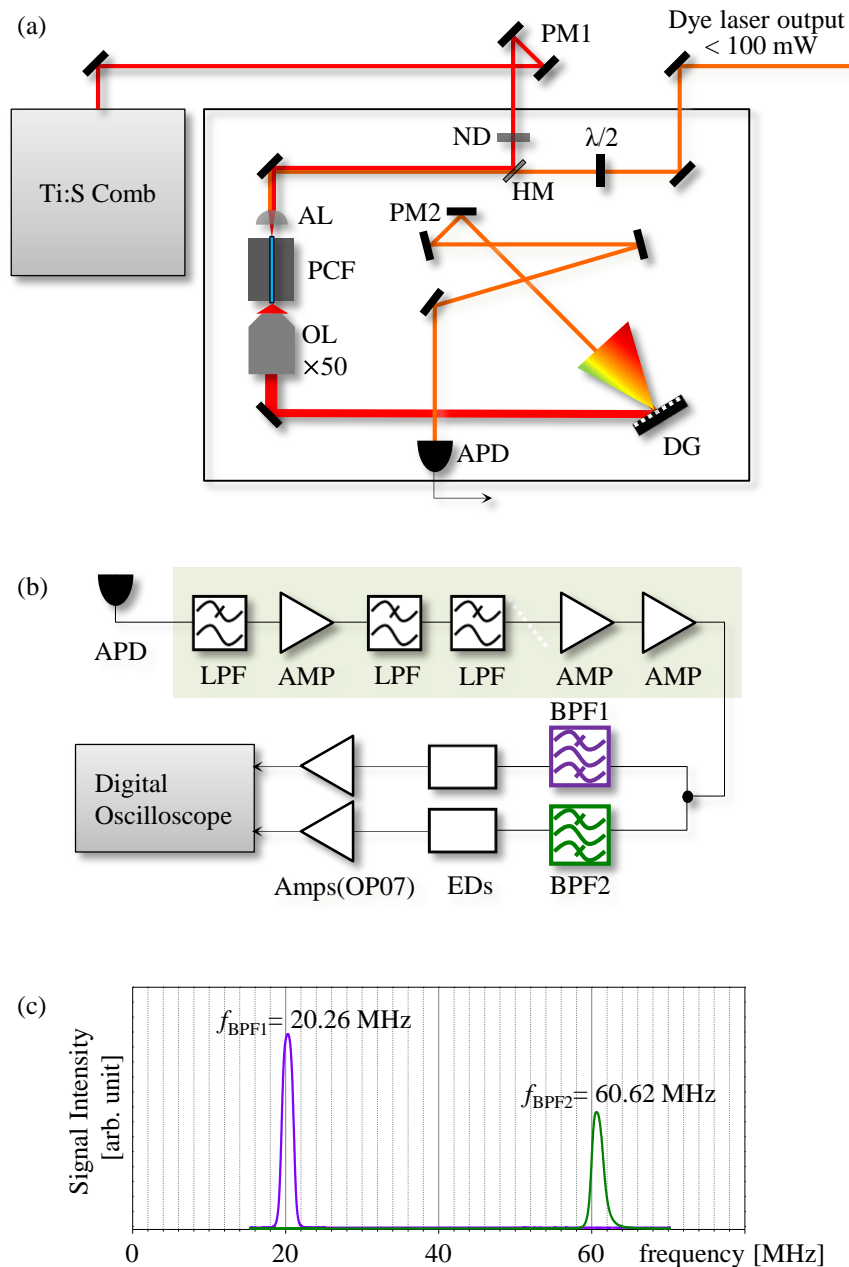


図 4.6 周波数マーカ生成システムの詳細. (a) 光周波数コムと色素レーザー光とのビート発生システム. PM1, PM2: ペリスコープミラー, ND: ND フィルター, HM: ハーフミラー, AL: 非球面レンズ, PCF: フォトニック結晶ファイバー, OL: 対物レンズ, DG: 回折格子. (b) 周波数マーカ生成のための RF 回路. LPF: ローパスフィルター, AMP: 高周波用アンプ, BPF: バンドパスフィルター, ED: 包絡線検波器, Amp(OP07): 手製の低周波アンプ. (c) バンドパスフィルターの周波数特性.

偏光を一致させた．さらに，コム光と色素レーザー光を同一の PCF に入射したことで，ビート信号を得るための空間的なモードマッチが得られる．PCF の出力光は 50 倍の対物レンズ(OL)によって集光し，回折格子(Diffraction Grating, DG, ソーラボ, GR13-1208) にビーム径 3 – 4 mm で入射する．光周波数コム of 不要なモードをある程度取り除くために，回折光はペリスコープミラー(PM2)等のいくつかのミラーに反射されて 0.5 m – 1 m 程度の光路を進んだのち，APD (浜松ホトニクス, S2384 または S9075)に入射される．これによって f_{rep} 成分のビート信号による APD の飽和を防ぐことができ，光周波数コムと色素レーザー光とのビート信号が得られる．

4.2.2 節で述べたように，APD で得られたビート信号から，BPF 等を用いて周波数マーカを生成した．図 4.6(b)にビート信号から周波数マーカを生成するための RF システムの詳細を示す．APD で観測されたビート信号は，色素レーザー光と光周波数コム of 1 本のモードとのビート信号であるため，光周波数コム of モード間のビート (f_{rep} 成分) に比べて微弱である．よって， f_{rep} 成分によって回路が飽和しないように注意しつつ，光周波数コム光と色素レーザー光とのビート信号を増幅した．ローパス・フィルタ(Mini-Circuits, SLP-100+) (通過域: DC-98 MHz) を使用し， f_{rep} 成分を除去している．増幅器は，高周波用アンプ(Mini-Circuits, ZFL-1000LN)を使用した．これらによって，マーカとして使用する周波数域では，ほぼフラットな特性が得られた．2 つ目の高周波用アンプの出力スペクトルは図 4.1(b)-(d)に示した通りであった．これを高周波用アンプでさらに増幅し，パワースプリッター(Mini-Circuits, ZFSC-2-2)で 2 つに分岐して，BPF1 と BPF2 に入射した．BPF1, BPF2 (R&K, BP20.25BW1-4, BP60.75BW1-4)の通過周波数はそれぞれ $f_{\text{BPF}} \approx f_{\text{rep}}/8$, $f_{\text{BPF2}} \approx 3f_{\text{rep}}/8$ となるように，また通過帯域幅が狭くなるよう設計した．これらの周波数特性を図 4.6(c)に示す． $f_{\text{BPF1}} = 20.26 \text{ MHz}$, $f_{\text{BPF2}} = 60.62 \text{ MHz}$ であり，およそ $f_{\text{rep}}/8$ と $3f_{\text{rep}}/8$ となっている．また，通過帯域幅(FWHM)はそれぞれ 1.61 MHz と 1.66 MHz であった．BPF を通過した信号の強度を包絡線検波器(Envelope Detector, ED)(R&K, DE010)で取り出し，手製のアンプ(OP07 を使用，100 倍，DC-100 Hz)で増幅してデジタルオシロスコープ(岩通計測，DS-5314)で記録した．デジタルオシロスコープは，ロールモードで使用した．

色素レーザーの周波数は，光周波数コムによる測定以外に，波長計(HighFinesse, WS/7)による測定も行い，およその周波数を求めた．この波長計の確度は 60 MHz である．これは記録した周波数マーカを使って色素レーザーの絶対周波数を決定する際，色素レーザー光との間にビートを生じている光周波数コム of モード次数を知るために用いた．

＜飽和吸収分光システム＞

色素レーザー光のうち数 10 mW を分岐し，このシステムで利用した．飽和吸収分光システムでは，まず偏光ビームスプリッター(PBS)によって色素レーザー光を励起光と

プローブ光とに分岐させた．励起光強度を 15 – 20 mW，プローブ光強度を 1 – 2 mW とするために、PBS の前に入れた $\lambda/2$ 板とプローブ側に入れた ND フィルターを調整した．ビーム径はトランジットタイムによる広がり小さくするとともに、信号強度を大きくするため、4 mm 程度に広げた．励起光を AOM によって 13 kHz で強度変調し、ロックイン検出を行った．ヨウ素分子セルは、密閉型のセルにヨウ素分子($^{127}\text{I}_2$)が封入されたもので、ペルチェ素子を用いて温度 1.2 °C として測定を行った．ただし、信号強度が弱い遷移では温度 20 °C とし、ビーム径や励起・プローブ光強度を変えて測定した．

4.4 ヨウ素分子スペクトルの測定

開発した超高分解能分光システムの性能を実証するために、ヨウ素分子の飽和吸収分光スペクトルを測定した．3.1 節にも述べたように、ヨウ素分子には可視から近赤外の広い波長域に、B-X 遷移の豊富なスペクトルが存在する．そのため、ヨウ素分子の超微細構造スペクトルは、光周波数の精密計測やレーザー安定化のためのベンチマークとして用いられてきた[125,126]．ヨウ素分子の超微細遷移のうち、P(13)43-0 (515 nm), R(56)32-0 (532 nm), R(106)28-0 (543 nm), P(62)17-1 (576 nm), R(47)9-2 (612 nm), R(127)11-5 (633 nm), P(10)8-5 (640 nm)の 7 つの遷移は、波長・長さの 2 次表現(Practical Realization of the Metre)として、国際度量衡委員会 (CIPM) により承認されている[127]．

本研究では、570 nm – 612 nm の範囲で 15 本の電子・振動・回転遷移の超微細構造スペクトルを測定した．測定した超微細構造スペクトルから、ヨウ素分子の超微細構造定数を求め、この定数の振動状態への依存性を明らかにした．

4.4.1 測定の概要

図 4.7 に 576 nm 付近で測定したヨウ素分子の飽和吸収スペクトルと、同時に記録した周波数マーカを示す．上から順に、BPF1 から得られた周波数マーカ、BPF2 から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．測定時間は 500 s で、およそ 72 GHz ($17350.8 - 17353.2 \text{ cm}^{-1}$)の範囲を測定した．色素レーザーの周波数は掃引レート約 150 MHz/s で掃引し、1 回の連続掃引でこの範囲を掃引した．ヨウ素分子スペクトルと周波数マーカを記録したデジタルオシロスコープの測定サンプリング数は 500,000 点としたので、サンプリング間隔は約 150 kHz/sample である．得られたスペクトルには複数の電子・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．

図 4.8 は、図 4.7 で測定した範囲のうち、P(62)17-1 遷移付近のみを測定したもので

ある．測定時間は 50 s で，およそ 3.0 GHz の範囲を測定した．色素レーザーの掃引レートは約 3 MHz/s，デジタルオシロスコープの測定サンプリング数は 500,000 点としたので，サンプリング間隔は約 3 kHz/sample であった．図 4.8 には，このうち，15 本の遷移が含まれる 1.5 GHz の範囲を拡大して示している．この P(62)17-1 遷移では，15 本の超微細構造スペクトルがすべて分離して観測された．この測定において f_{rep} は 162 525 957.486 Hz， f_{CEO} は 54.173 MHz であった．

図 4.7 および図 4.8 の横軸は，周波数マーカーを利用して校正したものである．図 4.8 の周波数マーカーに書き加えた点線は，光周波数コムモードの位置を表しており，モード次数 n は低波数側から 3200759, 3200760, 3200761, ... である．周波数マーカーの絶対周波数 $f_{\text{Maker1}\pm}, f_{\text{Maker2}\pm}$ はバンドパス・フィルターの通過周波数 $f_{\text{BPF1}}, f_{\text{BPF2}}$ を用いて， $f_{\text{Maker1}\pm} = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}} \pm f_{\text{BPF1}}$ ， $f_{\text{Maker2}\pm} = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}} \pm f_{\text{BPF2}}$ と表される．記録した周波数マーカーをガウス関数で近似し，その中心値をもとに周波数校正を行った．周波数マーカー間の周波数は，スプライン補間を行って決定した．

図 4.8 に示した P(62)17-1 遷移と同様の測定を，570 – 612 nm の範囲の 14 の遷移 P(62) v' -1($v' = 12 - 19$)および R(47) v' -2($v' = 9 - 15$)についても行った．図 4.9 には，測定した遷移と，そのおよその波長を示している．図 4.10 に P(62) v' -1($v' = 12 - 19$)遷移，図 4.11 に R(47) v' -2($v' = 9 - 15$)遷移の超微細構造スペクトルを示した．P(62) v' -1 では 15 本の超微細構造成分が見られるのに対し，R(47) v' -2 では 21 本の超微細構造成分が見られる(3.1.4 節)．

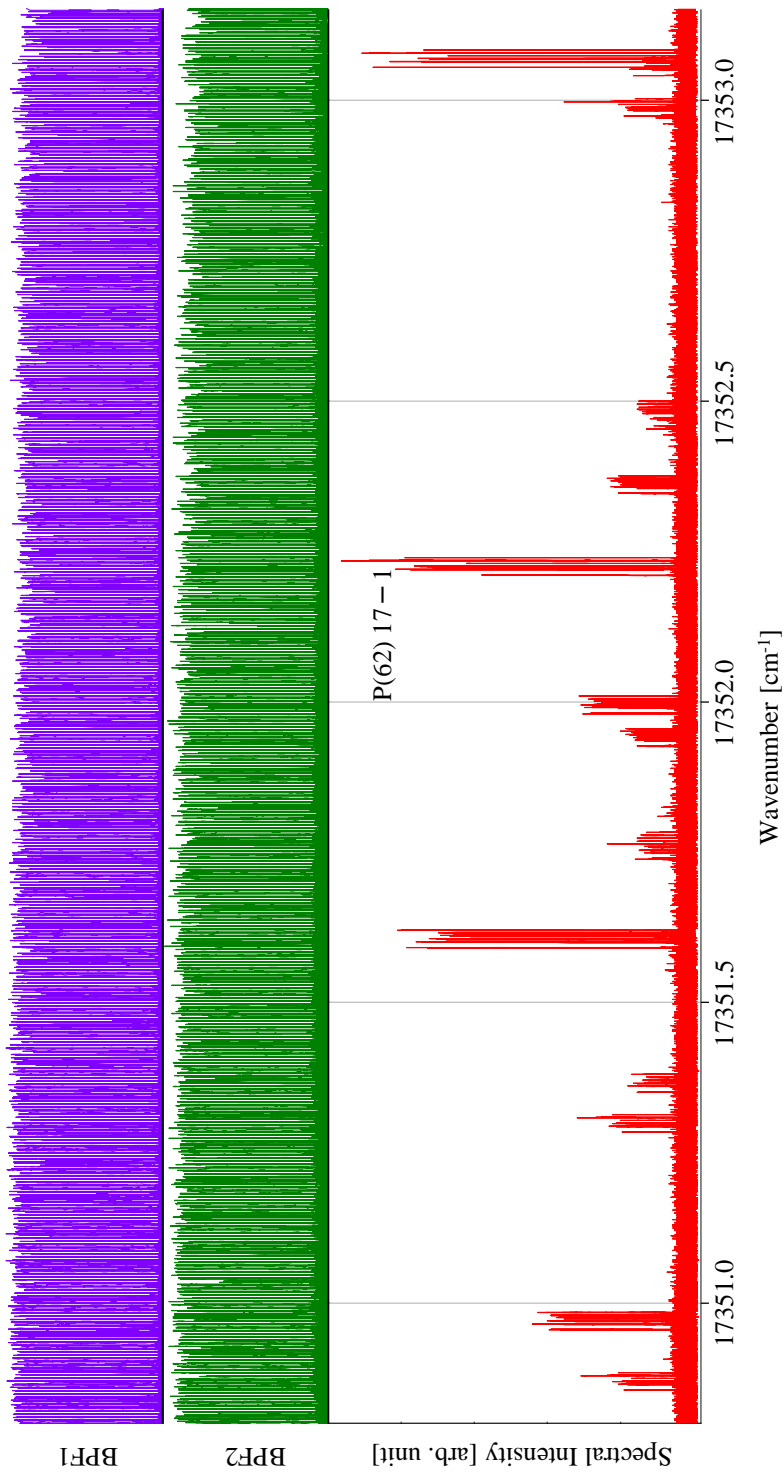


図4.7 ヨウ素分子の飽和吸収スペクトル(17350.8-17353.2 cm⁻¹). 横軸の波数は周波数マーカーによって校正した.

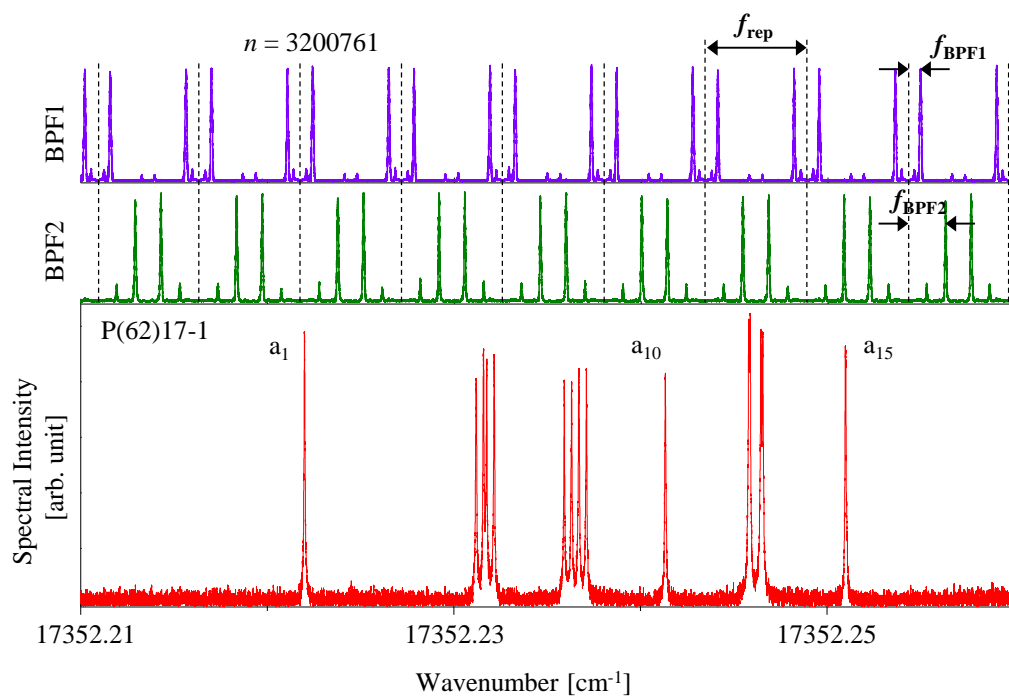


図 4.8 ヨウ素分子P(62)17-1遷移の飽和吸収スペクトルと周波数マーカー.

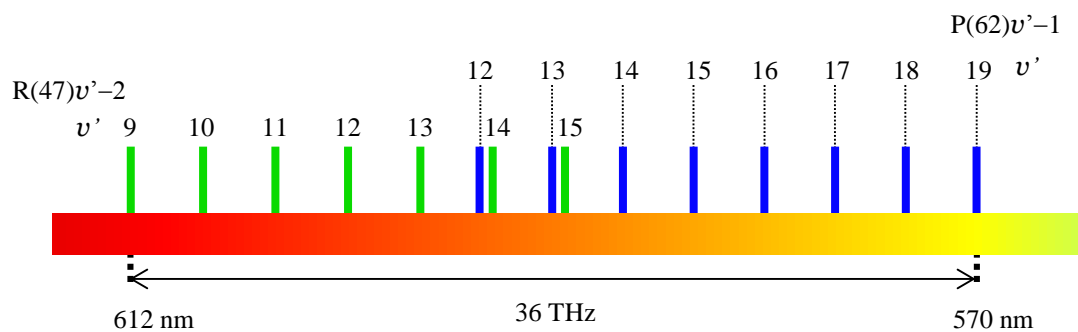


図 4.9 測定した遷移. 測定した $P(62)v'-1$ ($v' = 12-19$)と $R(47)v'-2$ ($v' = 9-15$)遷移のおよその波長を示す.

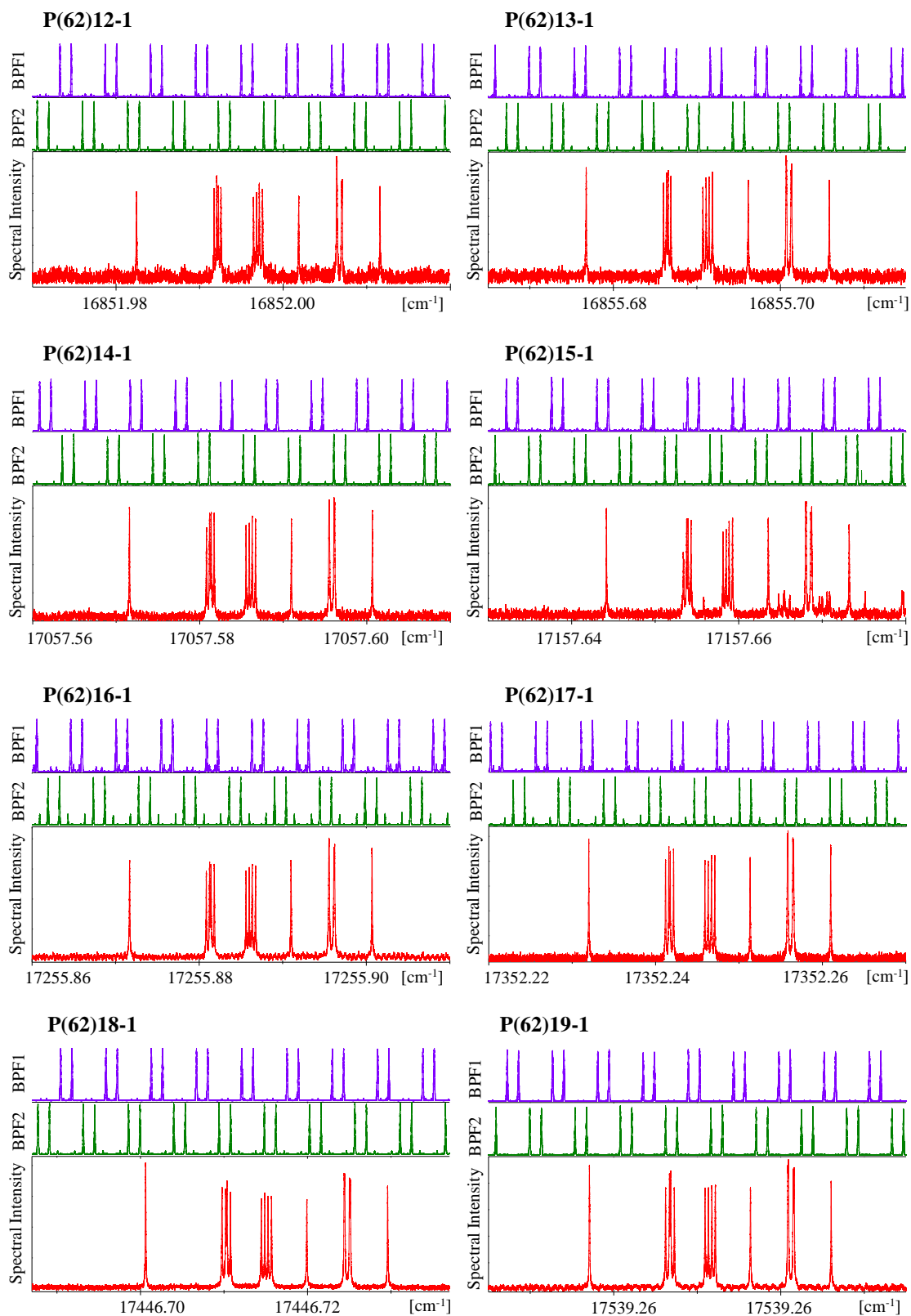


図 4.10 $P(62)v'-1$ ($v' = 12-19$)遷移超微細構造スペクトル. $P(62)v'-1$ 遷移では, 15本の超微細構成分が見られる.

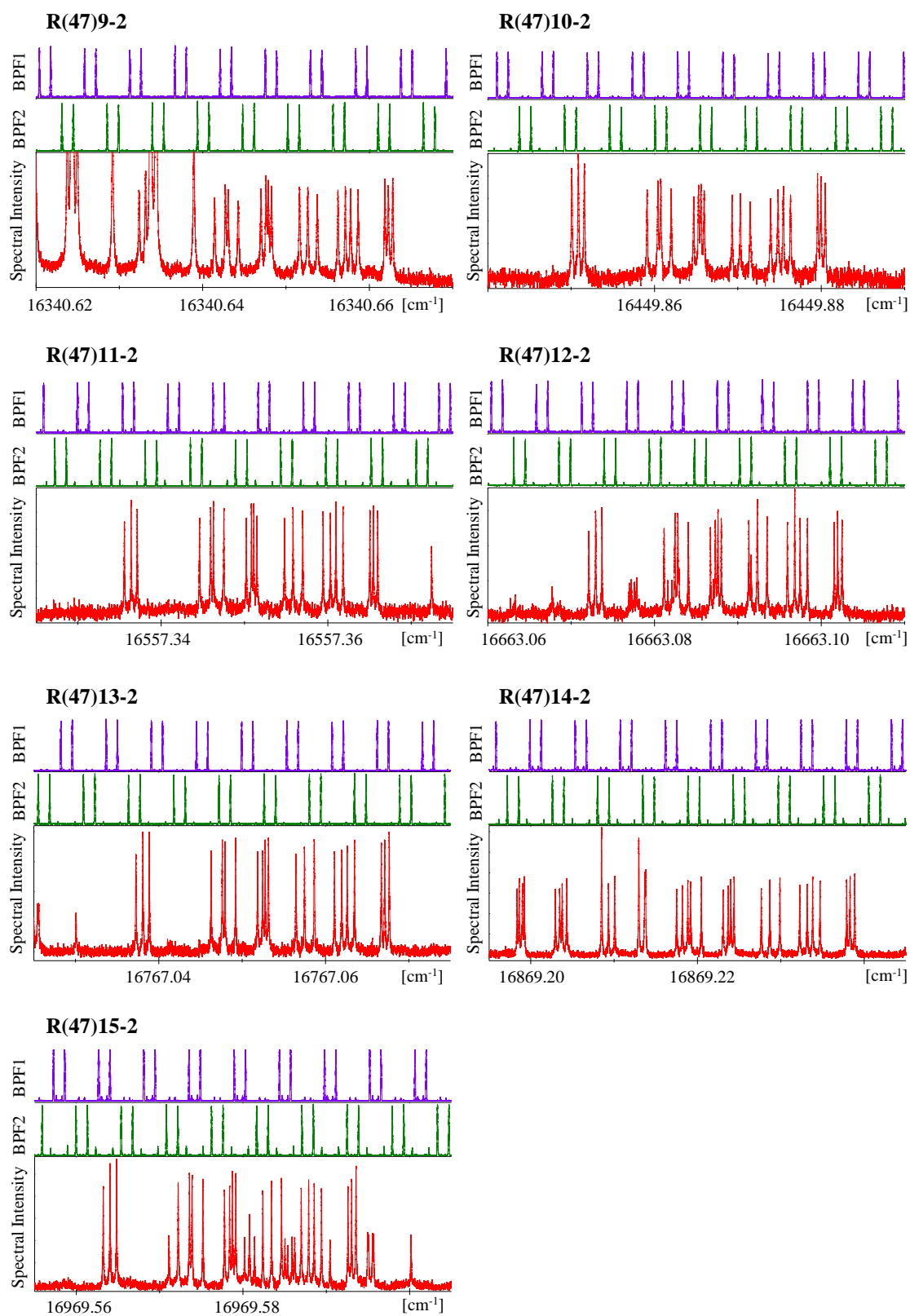


図 4.11 $R(47)v'-2(v' = 9-15)$ 遷移超微細構造スペクトル. $R(47)v'-2$ 遷移では, 21本の超微細構造成分が見られる.

4.4.2 絶対周波数計測

測定したヨウ素分子の超微細構造スペクトルから、各成分の絶対周波数を求めた。周波数マーカーによって周波数校正したヨウ素分子スペクトルにおいて、各成分の信号をローレンツ関数で近似し、すべての超微細構造成分の中心周波数を求めた。15 の遷移それぞれについて測定を 10 回ずつ行い、平均値を求めた。このようにして得られた超微細構造成分の絶対周波数を表 4.1 に示す。求めた値のうち、この表には $P(62)v'-1$ 遷移については a_1 成分、 $R(47)v'-2$ 遷移については a_7 成分の絶対周波数をリストした。絶対周波数の隣にカッコで示した数字は、“平均値の標準偏差” u であり、

$$u = \sqrt{\sum_{i=1}^j \frac{(x_i - \bar{x})^2}{j(j-1)}} \quad (4.1)$$

として求めた[128,129]。ここで j は測定回数、 x_i は i 番目の測定値、 \bar{x} は測定の平均値である。この平均値の標準偏差 u は測定値の不確かさを表す。 $P(62)17-1$ 遷移 a_1 成分の測定値の不確かさは 120 kHz で、相対精度は 2.3×10^{-10} である。また、 $R(47)9-2$ 遷移 a_7 成分の不確かさは 90 kHz、相対精度は 1.8×10^{-10} である。測定したすべての遷移で、絶対周波数の不確かさは数 10 kHz から 100 kHz 程度となっている。よって、今回我々が行った測定は、光共振器を利用したマーカーから得られる精度 10^{-8} に対して、2桁精度を改善したことになる。

表 4.1 には、 $P(62)17-1$ 遷移 a_1 成分と $R(47)9-2$ 遷移 a_7 成分の絶対周波数について、CIPM からの勧告値も示した。表 4.1 の 5 列目に本研究の測定値と勧告値との差を示した。2つの成分の絶対周波数の差は、それぞれ 50 kHz と 140 kHz であり、いずれも不確かさの範囲内でよく一致している。CIPM の勧告値は、超微細構造遷移に安定化したレーザー光の周波数を長時間平均する測定を、複数の研究機関が行った結果をもとにして決定された値である。それに対して我々の測定は、分光光源である色素レーザーの周波数を連続的に掃引しながら測定したものである。それにもかかわらず、勧告値よりも小さい不確かさで絶対周波数を測定することに成功した。分子分光においては、広い周波数範囲にわたって分布する多数の弱い遷移を測定しなければならない。そのため、1本1本の遷移にレーザーを安定化して周波数測定を行うことは非現実的で、本研究のようにレーザー周波数を連続的に掃引する必要がある。以上より、本分光システムの絶対周波数測定が広い波長範囲で十分な精度と確度を持ち、分子分光の研究における高い有用性を持つことが示された。

表4.1 ヨウ素分子超微細構造成分の絶対周波数

transition	λ [nm]	present work [MHz]	CIPM ^{ref.[127]} [MHz]	diff [MHz]
a ₇ component				
R(47)9-2	612.0	489 880 355.07(09)	489 880 354.93 (15)	0.14
R(47)10-2	607.9	493 154 456.37(07)		
R(47)11-2	604.0	496 376 791.16(04)		
R(47)12-2	600.1	499 546 692.82(04)		
R(47)13-2	596.4	502 663 489.72(11)		
R(47)14-2	592.8	505 726 506.49(08)		
R(47)15-2	589.3	508 735 066.01(07)		
a ₁ component				
P(62)12-1	593.4	505 209 723.64(06)		
P(62)13-1	589.8	508 318 400.80(03)		
P(62)14-1	586.2	511 373 131.27(04)		
P(62)15-1	582.8	514 373 231.60(06)		
P(62)16-1	579.5	517 318 018.12(09)		
P(62)17-1	576.3	520 206 808.45(12)	520 206 808.40 (20)	0.05
P(62)18-1	573.2	523 038 926.25(07)		
P(62)19-1	570.1	525 813 699.31(12)		

＜不確かさの要因＞

測定の不確かさの要因について考察する．今回の測定システムで，10 回測定を繰り返して得られた絶対周波数の不確かさは，数 10 kHz から 100 kHz 程度であった．この不確かさの主な要因としては，光周波数コムがもつ不確かさ，周波数マーカ生成の際に生じる不確かさ，色素レーザーの揺らぎなどが考えられる．

まず光周波数コムの n 次のモードの絶対周波数の不確かさ δ_n は，

$$\delta_n = n\delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{CEO}} \quad (4.2)$$

として表される．ここで δ_{rep} と δ_{CEO} はそれぞれ f_{rep} と f_{CEO} の不確かさを表す．本研究で f_{rep} と f_{CEO} は GPS 時計に安定化したので，その不確かさは GPS 時計の揺らぎ(10^{-11})によって決定される． $f_{\text{rep}} \approx 162$ MHz, $f_{\text{CEO}} \approx 54$ MHz であるから，その不確かさは $\delta_{\text{rep}} \approx 1.6$ mHz と $\delta_{\text{CEO}} \approx 0.54$ mHz である．P(62)17-1 遷移の測定では，図 4.8 に示したように n は 3.2×10^6 程度であるので， $\delta_n \approx 5.2$ kHz となる．

図 4.12 に 1 つの周波数マーカを拡大したものと，フィッティングしたガウス関数を示した．ガウス関数の FWHM は 2.8 MHz，フィッティングによる中心値の不確かさは 5 kHz であった．バンドパス・フィルターの通過周波数特性の FWHM が約 1.6 MHz

であったのに対して、周波数マーカの幅は1 MHz 以上広がっていることになる。周波数マーカは、バンドパス・フィルターの周波数特性と色素レーザーのスペクトルの畳み込み積分となるため、フィルターの周波数特性よりもマーカの幅は広がる。また、ビート信号の強度変化が周波数マーカの形状に大きく影響している。ビート信号強度は、ビートを生じているコムのモードのスペクトル強度、色素レーザーとのモードマッチなどによって変化する。実際の測定においては、PCF とレーザー光との結合の不安定性や PCF の物理的な揺れが、スペクトル強度の揺らぎやモードマッチの不安定性の原因となり、周波数マーカのゆがみや広がりを生じさせている。加えて、ビート信号からマーカを生成する電子回路で生じるノイズやバンドパス・フィルターの周波数特性の変化も、測定の不確かさを増加させる要因となっている。

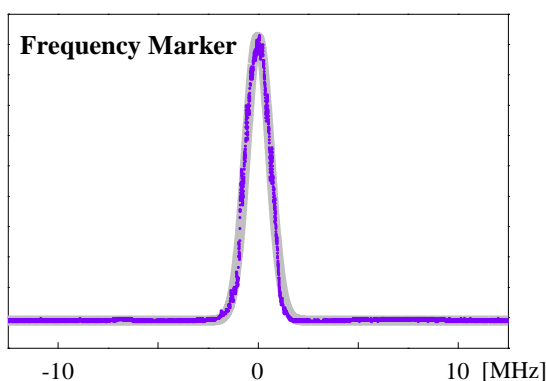


図 4.12 測定した周波数マーカの拡大図(紫)と、ガウス関数によるフィッティング(グレー). ガウス関数のFWHM = 2.8 MHz, フィッティングによる中心値の不確かさは5 kHzである.

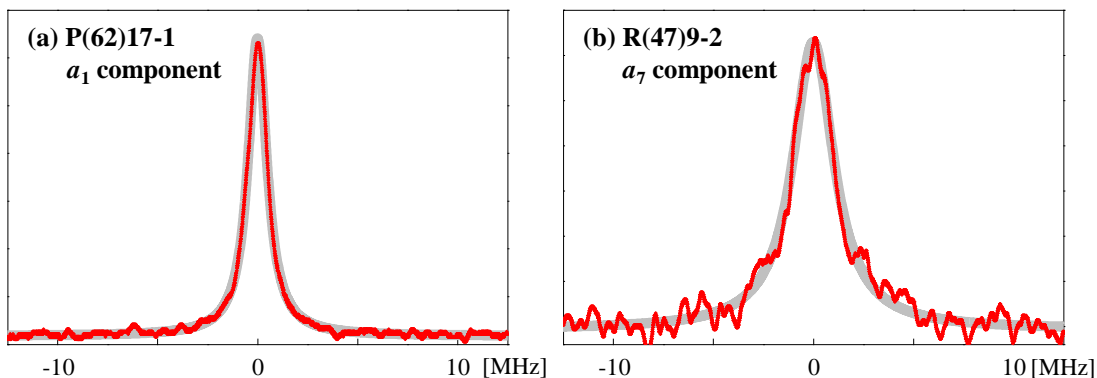


図 4.13 ヨウ素分子の超微細構造成分. 測定値(赤)とローレンツ関数によるフィット(グレー). (a) 拡大したP(62)17-1遷移 a_1 成分. ローレンツ関数のFWHMは2.2 MHz, フィッティングによる中心値の不確かさは1 kHz. (b) 拡大したR(47)9-2遷移 a_7 成分. ローレンツ関数のFWHM = 5 MHz, フィッティングによる中心値の不確かさは5 kHz.

図 4.13(a), (b)に、それぞれ P(62)17-1 遷移 a_1 成分と R(47)9-2 遷移 a_7 成分を拡大して示した。それぞれにフィットしたローレンツ関数の FWHM は、それぞれ 2.2 MHz と 5

MHz であった．いずれのスペクトルもローレンツ関数によくフィットできている．フィッティングによる中心値の不確かさはそれぞれ 1 kHz と 5 kHz であった．スペクトルの線幅の広がり の要因として，色素レーザー線幅や，圧力幅，飽和幅[72]，トランジットタイムによる広がり が考えられる．R(47)9-2 遷移 a_7 成分のスペクトル幅が P(62)17-1 遷移 a_1 成分よりも大きいのは，R(47)9-2 遷移 a_7 成分の遷移強度が小さかったために，セルの温度を 20℃とし，密封セル内のヨウ素分子の圧力を大きくしたためである．さらに，励起光のパワーを 50 mW に上げたため，飽和幅の影響も大きくなっている．スペクトルの線形は，周波数マーカースと同様に色素レーザーの周波数揺らぎの影響を受ける．また，スペクトルの横軸の決定は，周波数マーカースのピーク間をスプライン補間することによって行っているため，色素レーザーの実際の周波数のスプライン補間からのずれも測定の不確かさとなる．

4.4.3 ヨウ素分子の超微細構造定数

測定を行った 15 の電子・振動・回転遷移について，ヨウ素分子の超微細構造定数を求めた．3.1.4 節において述べたように，ヨウ素分子の超微細相互作用を表すハミルトニアンはよく研究されている．ハミルトニアンへのフィッティングの誤差の大きさは，測定の不確かさと同程度の値になる．表 4.2，表 4.3 に P(62)17-1 遷移と R(47)9-2 遷移の超微細構造分裂周波数を示した．測定では 15 本ないしは 21 本のすべての成分の絶対周波数が得られるので，分裂周波数は，P(62)遷移では a_1 成分，R(47)遷移では a_7 成分の絶対周波数を基準とした．表 4.2，表 4.3 の 2 列目にカッコで示した値は，絶対周波数を測定した際の不確かさ（10 回の測定の平均値の標準偏差）である．

超微細構造定数のフィッティングは，文献[92,93]に示された方法に従った．ヨウ素分子の超微細構造ハミルトニアン(H_{hfs})は，

$$H_{hfs} = eqQH_{EQ} + CH_{SR} + dH_{TSS} + \delta H_{SSS} \quad (3.21)$$

と書くことができ，4つの項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（3.1.4 節）．4つの係数 eqQ ， C ， d ， δ はそれぞれの超微細相互作用の大きさを表す定数である．測定した超微細構造成分の分裂周波数を用いてフィットすると，基底状態と励起状態の超微細構造定数の差，

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

のみが得られ、各状態における定数は得られない。これは、測定した超微細構造スペクトルがすべて、飽和吸収のメイン信号($\Delta J = \Delta F = \pm 1$)であるためである。飽和吸収分光に見られるクロスオーバー信号を測定すると、それぞれの状態の定数を決めることが可能である[92,93]。しかし B-X 遷移の超微細構造のクロスオーバー信号の強度は、メイン信号に対して $1/2J$ となるので、今回測定した $J = 62$ と 47 の遷移では弱く、クロスオーバー信号は観測されなかった。計算では、電気四重極子相互作用による異なる回転状態からの相互作用を考慮するために、 $\Delta J = \pm 2$ の基底関数までを用いた。この相互作用については、 $\Delta J = \pm 4$ の状態から受ける相互作用も考慮する場合があるが、本研究の測定精度に対しては、 $\Delta J = \pm 2$ までを考えれば十分である。回転のハミルトニアンとして (3.26) 式を用い、定数 B_v, D_v, H_v, L_v としては文献[101]の値を用いた。定数のフィッティングは最小二乗法によって行った(Appendix II)。基底状態の超微細構造定数は、文献[93]の値に固定し、励起状態の超微細構造定数を測定値にフィットした。各成分の測定の不確かさの2乗の逆数を最小二乗近似の重みづけとして使用した。

表4.2

	obs. [MHz]	Calc. [MHz]	obs.-cal. [MHz]
a ₁	0.00(12)	0.00	0.00
a ₂	275.01(11)	275.05	-0.03
a ₃	287.23(13)	287.28	-0.05
a ₄	292.44(11)	292.40	0.04
a ₅	304.14(10)	304.12	0.02
a ₆	416.75(11)	416.77	-0.03
a ₇	428.68(12)	428.60	0.08
a ₈	440.45(17)	440.18	0.27
a ₉	452.46(14)	452.29	0.17
a ₁₀	579.53(10)	579.50	0.03
a ₁₁	713.76(12)	713.69	0.07
a ₁₂	715.97(10)	716.02	-0.05
a ₁₃	732.43(11)	732.70	-0.28
a ₁₄	735.80(10)	735.82	-0.02
a ₁₅	869.48(11)	869.50	-0.02

表4.3

	obs. [MHz]	Calc. [MHz]	obs.-cal. [MHz]
a ₁	-357.07(27)	-357.02	-0.05
a ₂	-333.91(18)	-333.89	-0.02
a ₃	--	-312.43	--
a ₄	-85.88(35)	-86.07	0.19
a ₅	-47.22(24)	-47.22	0.00
a ₆	-36.81(30)	-36.70	-0.11
a ₇	0.00(17)	0.00	0.00
a ₈	81.61(22)	81.53	0.08
a ₉	99.18(37)	99.18	0.00
a ₁₀	107.50(38)	107.51	-0.00
a ₁₁	119.12(23)	119.09	0.03
a ₁₂	219.73(48)	219.71	0.02
a ₁₃	249.74(24)	249.65	0.09
a ₁₄	284.33(21)	284.32	0.02
a ₁₅	358.36(23)	358.42	-0.06
a ₁₆	384.80(23)	384.71	0.09
a ₁₇	403.93(21)	403.81	0.12
a ₁₈	429.92(41)	429.97	-0.04
a ₁₉	527.10(14)	527.22	-0.11
a ₂₀	539.20(29)	539.21	-0.02
a ₂₁	555.25(32)	555.12	0.14

表 4.2 と表 4.3 の 3 列目に, それぞれ定数をフィッティングして得られた超微細分裂周波数の値を示した. 4 列目には測定値と計算値の差を示した. 測定値と計算値との差は, いくつかの成分を除いて, 測定の不確かさと同程度かそれよりも小さい値におさまっている. いくつかの成分で計算値との差が大きくなってしまっている理由として, P(62)17-1 遷移 a_8, a_9 成分では測定の誤差が大きいこと, a_{13} 成分では他の成分との重なりが大きいことが挙げられる. 超微細構造定数のフィッティングでは, これらのように計算値との誤差が大きい成分の重みはゼロとした.

表4.4 ヨウ素分子の超微細構造定数

	ΔeqQ [MHz]	ΔC [kHz]	Δd [kHz]	$\Delta \delta$ [kHz]
This work				
P(62)12-1	1942.39 (24)	29.07 (23)	-27 (14)	-26 (15)
P(62)13-1	1940.95 (13)	30.80 (15)	-30 (8)	7 (11)
P(62)14-1	1938.40 (31)	32.53 (41)	-27 (24)	19 (26)
P(62)15-1	1937.00 (17)	34.26 (13)	-20 (10)	6 (7)
P(62)16-1	1935.43 (20)	35.99 (18)	-19 (11)	-9 (13)
P(62)17-1	1933.39 (21)	37.72 (23)	-32 (13)	15 (15)
P(62)18-1	1930.94 (19)	39.45 (18)	3 (12)	2 (14)
P(62)19-1	1929.41 (11)	41.18 (11)	-15 (7)	10 (7)
R(47)9-2	1947.91 (13)	24.95 (14)	-11 (11)	-23 (8)
R(47)10-2	1946.01 (18)	26.51 (14)	-36 (11)	-10 (7)
R(47)11-2	1944.56 (17)	27.69 (18)	-9 (13)	-29 (10)
R(47)12-2	1942.71 (15)	28.95 (16)	-15 (12)	-14 (7)
R(47)13-2	1940.61 (17)	30.64 (15)	-9 (12)	-1 (8)
R(47)14-2	1938.94 (11)	32.22 (08)	-35 (10)	5 (6)
R(47)15-2	1937.05 (11)	33.82 (10)	-16 (9)	7 (6)
Raset <i>et.al</i> ref.[130, 131]				
P(62)17-1	1933.304 (12)	37.434 (10)	-17.3 (7)	-2.6 (8)
R(47)9-2	1948.017 (3)	25.152 (4)	-19.4 (3)	-15.6 (2)

表 4.4 に, 測定した遷移周波数から得られた超微細構造定数 ΔeqQ , ΔC , Δd , $\Delta \delta$ を示した. カッコ内の数字はフィットの誤差を表す. また, 図 4.14 は, 励起状態の振動量子数 v' を横軸にとって, 得られた定数をプロットした. 図 4.14(a), (b) は, それぞれ ΔeqQ , ΔC の v' 依存性を示している. これらの定数のフィッティングの誤差は非常に小さく, 明確な v' への依存性が示されている. また, この結果は文献[103,107]に示された結果ともよく一致している. Δd , $\Delta \delta$ の v' への依存性を図 4.14(c), (d) に示した. フィッティングの誤差をエラーバーで表している. これらの定数については, 誤差が大きいという点に定数の変化が小さいため, v' への依存性は不明瞭であった. しかしこれらの

定数については、文献[103,107]においても、今回測定した v' の範囲では変化が小さいことが報告されており、今回の結果とは矛盾しない。

P(62)17-1 遷移と R(47)9-2 遷移について、Raset らの測定から計算された値[130,131]との比較を行った。表 4.4 と図 4.14 に Raset らの測定値を示した。 ΔeqQ については、2つの遷移とも本研究の測定値と誤差の範囲でよく一致した。しかし、そのほかの定数については、R(47)9-2 遷移の定数にわずかなずれが生じている。Raset らの測定は、狭線幅のレーザーを2台用意し、それぞれを超微細構造成分のうちの1つずつの成分に安定化して、2つのレーザーの周波数差を測定したものである。我々の測定では、超微細構造成分のすべての光領域の絶対周波数を測定して差を計算したのに対し、この方法では数 100 MHz オーダーの分裂周波数を直接測ることになるため、相対精度は数 kHz と非常に高くなる。しかしこの方法では、測定遷移の波長ごとに安定なレーザーを用意し、15本ないしは21本のすべての成分ごとにレーザーを安定化させて測定を行う必要があるため、今回の測定のように広い範囲の多くの遷移を測定することは容易ではない。また、遷移の絶対周波数を求めることもできない。これらのことから、今回開発した分光システムが、広い波長域で高精度な測定を要求される分子分光計測において、優位性を発揮

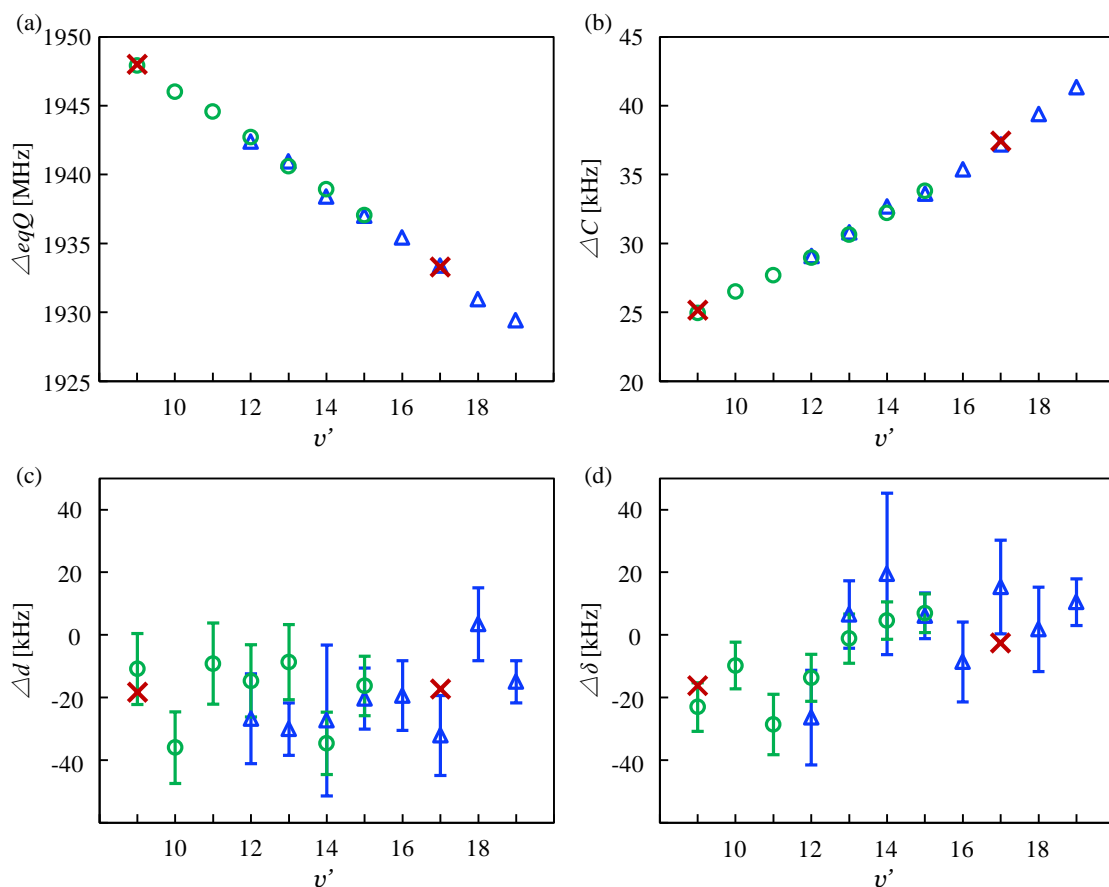


図 4.14 ヨウ素分子の超微細構造定数. P(62) v' -1 遷移 (Δ), R(47) v' -1 遷移 (\bigcirc), Raset らによる測定値 (\times). (a) ΔeqQ , (b) ΔC , (c) Δd , (d) $\Delta \delta$.

することが示された。

4.5 まとめ

分子分光からの要求を満たすために、光周波数コムによる周波数マーカージェネレーションシステムと狭線幅色素レーザーによる高分解能分光システムを組み合わせた、新しい分光システムを開発した。本システムの分子分光への有用性を示すために、ヨウ素分子の測定を行った。絶対周波数計測の不確かさは数 10 kHz から 100 kHz 程度であった。これは従来の高分解能分光システムで得られた精度を 2 桁改善したものである。本システムでは、多くの分子に対して自然幅以下の周波数分解能と精度を実現しており、分光システムの分解能による制限を受けないスペクトル測定が可能になった。さらに本分光システムによる測定は周波数掃引色素レーザーを用いたことから、短時間での測定が可能であり、広い波長域の測定に適用可能である。レーザーをそれぞれの遷移に安定化させる高精度周波数計測の方法に対して、本分光システムは、分子分光への応用の面で多くの利点を持つこと示した。また、ヨウ素分子の超微細構造スペクトルの高精度な測定を広波長域で行うことによって、超微細構造定数の振動状態への依存性を明らかにした。

開発した分光システムの周波数計測システムで、ビート信号を得るために必要な色素レーザーのパワーは数 10 mW であり、飽和吸収分光システムに入射したパワーも数 10 mW 程度である。これらの測定では使っていない数 100 mW 以上の色素レーザーの出力を、他の非線形分光に応用することが可能である。6 章においては、この高出力の色素レーザー光を利用してナフタレン分子の高分解能分光を行った。

第5章

新しい超高分解能分光システムⅡ

～光周波数コムと周波数掃引レーザー間の ビート周波数の直接測定システム～

多原子分子からの信号は微弱であるため、レーザー周波数をゆっくりと掃引する必要がある。多原子分子の一つのバンドは数 cm^{-1} にわたって広がるので、この1つのバンドの測定にも数日を要する。このため、第4章で行ったように測定を繰り返し、得られたスペクトルを統計的に処理することは現実的ではない。そこで我々は、多原子分子の測定においても高い周波数精度を得るために、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[132]。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の直接測定によって絶対周波数を決定する。本章ではシステムの詳細を述べ、本システムによって得られるスペクトルのおよその不確かさを見積もる方法について提案する。

5.1 多原子分子の高分解能分光システムへの要求

多原子分子の電子・振動遷移のバンドは、広い周波数範囲にわたって広がっている。多原子分子のスペクトルの例として、Bosel らによって報告されたナフタレン分子の電子・振動遷移の低分解能スペクトル[114]を示した(図 5.1)。この図の1つのピークが1つのバンドである。振電バンドは数 cm^{-1} から数 10 cm^{-1} にわたって広がっており、1つのバンドには数千～数万本の回転線が含まれる。高分解能分光計測では、この範囲をゆっくりと周波数掃引して測定するため、このような1つの電子・振動遷移のバンドの測定に、数 10 時間以上の測定時間を要する。

4章で述べた周波数マーカーを使った分光システムでは、レーザーの周波数を速い掃引速度で掃引し、測定を繰り返すことで高い周波数精度を得た。しかし、ナフタレン分子などの多原子分子の測定への応用を考えると、掃引スピードを一定以上にすることはできないため、4章の方法のように測定を繰り返すと膨大な時間がかかってしまう。また、1回の測定でスペクトルを校正しようとする、測定の誤差を大きく見積もらなければならない。これは、ビート信号の強度変化などによって生じる周波数マーカーのゆらぎが平均化されないためである。

そこで多原子分子の高分解能分光では、1回の測定で高い周波数精度を得るために、

4章のシステムよりもさらに高精度な周波数計測システムが必要である。また、4章では測定を繰り返してその平均値を測定結果とし、平均値の標準偏差によって測定の不確かさを示したが、一回の掃引で得たスペクトルの精度を評価する方法が必要である。

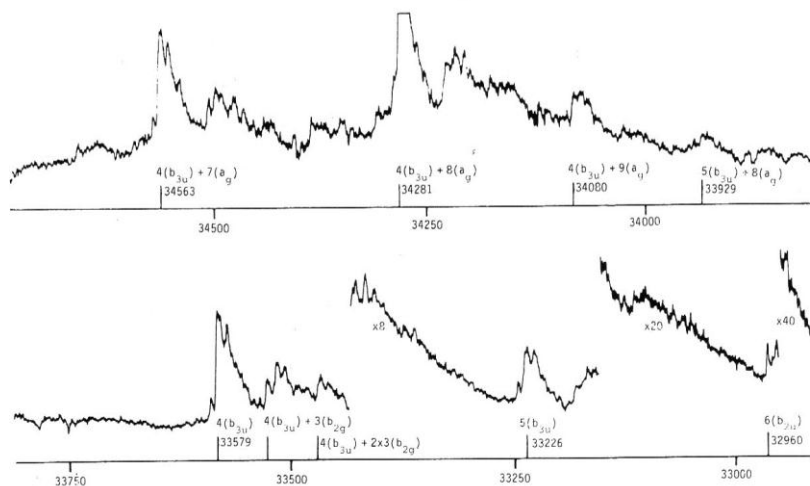


Fig. 2. Two-photon $S_1 - S_0$ excitation spectrum of $C_{10}H_8$ at a pressure of 70 mtorr. The uncorrected spectra are displayed in four sections each recorded with different sensitivity. Dyes used are given in the text. The two-photon energy is given in cm^{-1} . The most important bands are marked according to the assignment in section 5.

図5.1 Boeslらによって測定されたナフタレン分子の2光子吸収スペクトル (文献[114]より引用)。

5.2 周波数計測システムの原理

光周波数コムと周波数掃引色素レーザーとのビートから生成した周波数マーカによる測定では、簡便かつ容易に高い精度が得られたが、一方で、ビート信号の強度変化や電気回路のノイズ、フィルターの特性変化などによって、周波数測定の不確かさを生じた。また、マーカ間の周波数をスプライン補間によって決定する際にも不確かさを生じた。このような不確かさのために、測定の精度は、安定化した光周波数コムが持つ精度(10^{-11})には及ばなかった。

そこで本研究では、光周波数コムと周波数掃引レーザーのビート周波数を、周波数カウンターで直接測定するシステムを開発した。このシステムでは、周波数掃引している単一モードレーザーの周波数を音響光学変調器(AOM)によってシフトさせ、光周波数コムとのビートを測定する。4章にも述べたように、周波数掃引レーザーと光周波数コムとのビート信号は、2つのビート信号が周波数 $f_{rep}/2$ 付近で重なるときや、周波数ゼロや f_{rep} に重なるときに、周波数カウンターによる測定ができないという問題が生じる。測定可能なビート信号を得るためには、ペアで現れるビート信号の1つだけを取り出す

必要があるため、カットオフ周波数 f_{LP} が $f_{rep}/2$ 以下のローパス・フィルターを使用する。図 5.2 に、 f_{LP} が 65MHz のローパス・フィルターを通して観測したビートスペクトルを示した。図 5.2(iii) のような場合にはビート周波数が測定できないことがわかる。本章で述べるシステムでは、制御された AOM によって周波数をシフトした周波数掃引レーザー光と光周波数コムとのビートを観測することで、周波数カウンターによるビート周波数の連続測定を可能にした。同時に、統計的な処理に代わる周波数の不確かさの評価も可能となった。

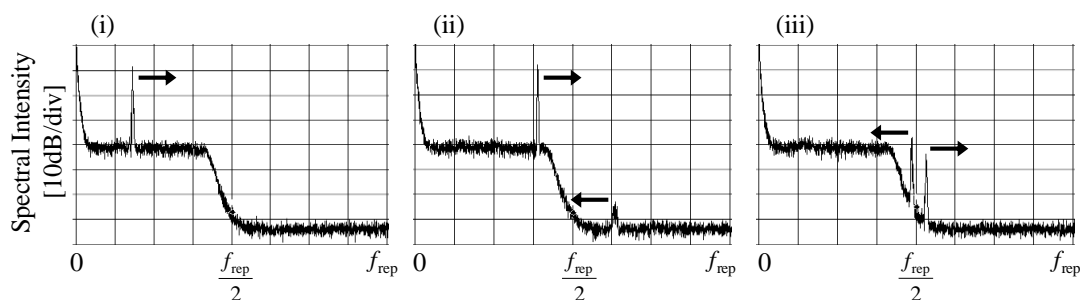


図5.2 掃引レーザーとコムとのビートスペクトル。ペアで現れるビート信号のうち、1つだけを取り出すために、ローパスフィルター(LPF)を用いる。ここではカットオフ周波数 65 MHz のLPFを用いた。(iii)の場合にはビート周波数を測定することができない。

＜光周波数コムと AOM を使ったビート周波数測定法＞

光周波数コムに安定化した半導体レーザー光を広い周波数範囲で掃引するために、Schibli らによって AOM を使ったビート周波数測定の方法が提案された[133]。この方法のシステムの模式図を図 5.3(a)に示す。この方法は、光周波数コムのモードに半導体レーザーを安定化し、それらのビート周波数を掃引するものである。ビート周波数の掃引は、ビート周波数を RF シンセサイザーの周波数を掃引することで行われた。この方法で、コムのモードを跨ぐ広い周波数範囲を連続掃引するためには、半導体レーザー光と光周波数コムから、測定可能なビート信号を常に得る必要がある。そこで Schibli らは、半導体レーザー光と光周波数コム光とのビート測定システムに加えて、AOM で周波数シフトさせた半導体レーザー光と光周波数コム光とのビート測定システムを作製し、これらをスイッチで切り替えることでいずれかの測定チャンネルでビート信号が得られるようにした。図 5.3(b)に、レーザーの周波数を掃引したときに、それぞれのビート測定システムで得られるビート周波数の変化を示す。2つのビート周波数のうちいずれかが $1/8 \times f_{rep}$ から $3/8 \times f_{rep}$ の範囲に観測されている。いずれかのチャンネルで得たビートが $1/8 \times f_{rep}$ または $3/8 \times f_{rep}$ に達したときに、もう一方のビート測定チャンネルに切り替えることで、常に測定可能なビート信号を得ることができる。

この方法は、半導体レーザーのような掃引する単一モードレーザーの光周波数コム

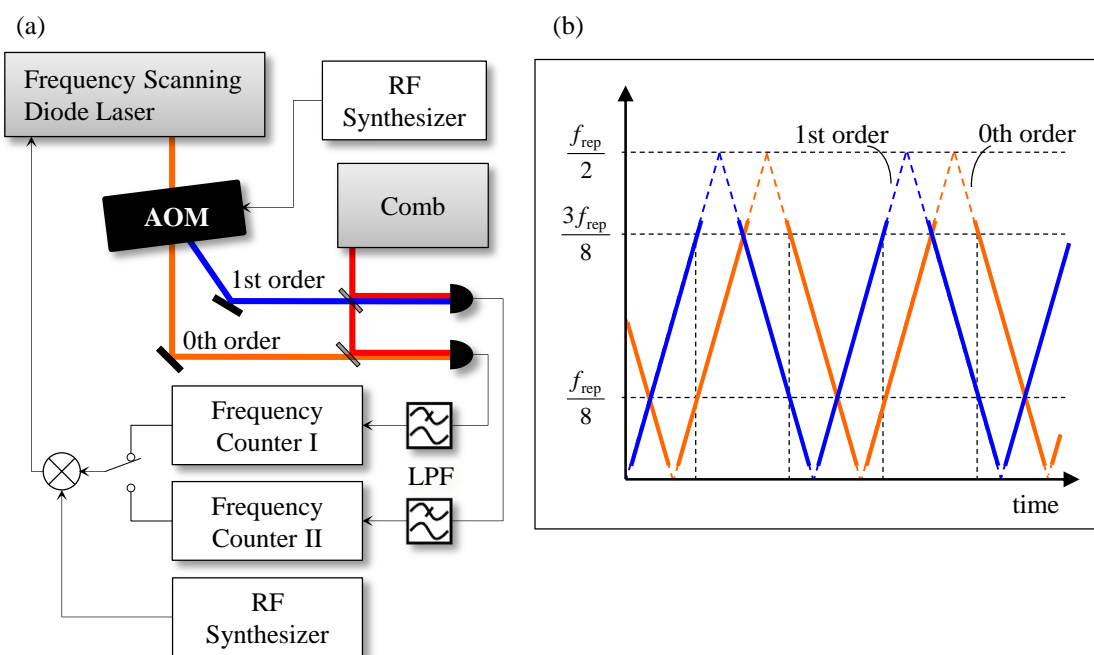


図5.3 AOMを使ったビート周波数の測定方法. (a) AOMでシフトさせた光およびシフトさせない光と光周波数コムとのビートを測定する. (b) レーザーの周波数を掃引したとき, それぞれの測定チャンネルで得られるビート周波数. AOMによるシフト周波数を $1/4 \times f_{\text{rep}}$ としている.

への安定化のためだけでなく, フリーランの周波数掃引レーザーの周波数測定にも応用されている[66,67]. しかしながらこの方法には, ビート測定システムが2系統必要であることや, これら2系統のシステムを適切なタイミングで切り替えて, 連続的に単一モードレーザーを掃引するのに複雑な制御が必要であるなどの問題があった.

<ダブルパス AOM を使った周波数測定システムの原理>

図 5.4(a)に我々の開発した周波数計測システムの概念図を示す. 文献[133]の手法では, f_{AOM} を $1/4 \times f_{\text{rep}}$ に固定していたが, 我々のシステムでは f_{AOM} を変化させる. しかしながら, AOM でシフトさせた光の進行方向はシフト周波数の大きさに依存して変化してしまうため, 1次光をそのままビート測定に利用することはできない. このため, 我々のシステムでは, AOM をダブルパスで用いる. 1次光を凹面鏡で AOM へ打ち返すと, 再び AOM を通過した光は元の光のパスを逆向きに返っていくので, 進行方向の変化の影響を受けないことを利用する. このときの光周波数のシフトは $2f_{\text{AOM}}$ となる. このダブルパス AOM によって周波数シフトさせた光と, 光周波数コム光とのビート周波数を測定する.

この手法では, AOM のシフト周波数を制御することで, 光周波数コムとの間に常に一定のビート周波数が得られるようにする. 図 5.4(b)に掃引するレーザーの周波数 f_{laser} と, ダブルパス AOM のシフト周波数 $2f_{\text{AOM}}$, そして AOM によって周波数シフトさせ

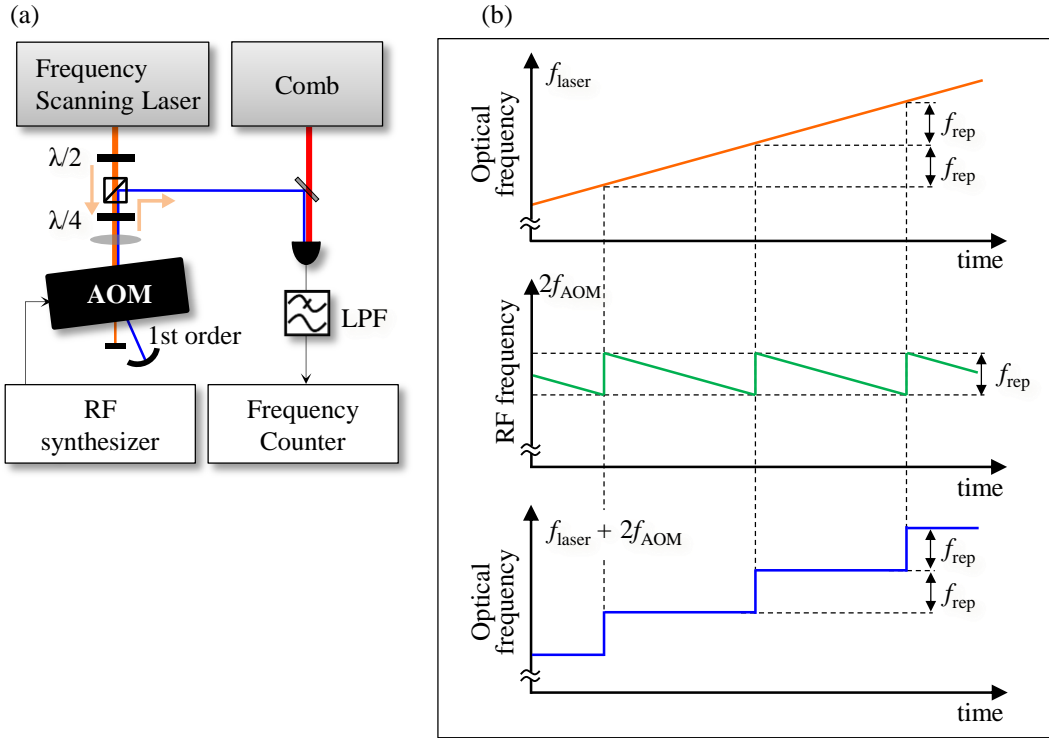


図5.4 (a) ダブルパスAOMを使ったビート周波数の測定システム．AOMをダブルパスで用いたことで，AOMのシフト周波数を変化させても，コムとの空間的なモードマッチが維持される．(b)上から順に，レーザーの掃引周波数 f_{laser} ，AOMのシフト周波数 $2f_{\text{AOM}}$ ，ダブルパスのAOMによって周波数シフトされたレーザーの周波数 $f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}}$ ．AOMの周波数はレーザーの掃引を打ち消すように減少させ， f_{laser} が f_{rep} だけ変化するようにリセットする．これによって，コムとのモードと $f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}}$ とのビート周波数が一定に保たれる．

た掃引レーザーの周波数 $f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}}$ を示した． f_{laser} を増加させるように掃引するとき， $2f_{\text{AOM}}$ は反対に減少させて， $f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}}$ が一定に保たれるので，光周波数コムとのビート周波数も一定に保たれる．AOMの動作周波数範囲には制限があるので， $2f_{\text{AOM}}$ が光周波数コム f_{rep} だけ減少したときにAOMの周波数をリセットする．このときの $f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}}$ の増加分は f_{rep} に等しくなるから，コム $+1$ 次のモードとのビートがリセット前のビートと同じ周波数に現れる．また，ビート周波数が $f_{\text{rep}}/4$ に保たれるように $2f_{\text{AOM}}$ を制御すると， $2f_{\text{AOM}}$ を $f_{\text{rep}}/2$ ごとにリセットすることも可能である．このようにすれば，AOMの動作周波数範囲が f_{rep} よりも狭い場合にも適用できる．

AOMのシフト周波数を決定するRFシンセサイザーの出力周波数は，コンピュータによって制御している．測定では，周波数カウンターのゲート時間ごとにビート周波数の測定結果をコンピュータに読み込み，RFシンセサイザーの出力周波数を書き換える．このとき，測定したビート周波数 f_{beat} とあらかじめ設定した周波数（本研究では $f_{\text{rep}}/4$ とした）との差を $2f_{\text{AOM}}$ から減算または加算することによって f_{beat} がおおよそ一定に保たれるようにした．このため，周波数カウンターのゲート時間内の f_{laser} の変化は $2f_{\text{AOM}}$

によって相殺されない。しかしながら、逆にこのことによって、 f_{laser} の変化についての情報が f_{beat} に現れる。

本測定システムにおいて、掃引しているレーザーの絶対周波数は

$$f_{\text{laser}} = f_n \pm f_{\text{beat}} - 2f_{\text{AOM}} \quad (5.1)$$

として、周波数カウンターのゲートごとに決定される。本測定システムでは、 f_{beat} を測定する周波数カウンターや、AOM のシフト周波数を決定する RF シンセサイザーは GPS 時計に安定化したので、 f_{beat} と $2f_{\text{AOM}}$ の不確かさは数 mHz 程度と非常に小さい。よって、掃引しているレーザーの絶対周波数測定の不確かさは、光周波数コムモードの絶対周波数の不確かさ (10^{-11}) によってのみ制限されることになる。

5.3 実験システムの構成

本システムの構成を図 5.5 に示す。4 章のシステムと同様に、狭線幅色素レーザーを光源としたヨウ素分子の飽和吸収分光システムと、光周波数コムを用いた周波数計測システムから構成した。本研究の周波数計測システムは、多原子分子の測定に応用することを目的として開発したが、本章では、その測定精度の評価のために、ヨウ素分子の飽和吸収分光システムと組み合わせて使用した。今回の測定においても、飽和吸収分光システムと周波数計測システムに入射する色素レーザーの出力は一部のみであり、数

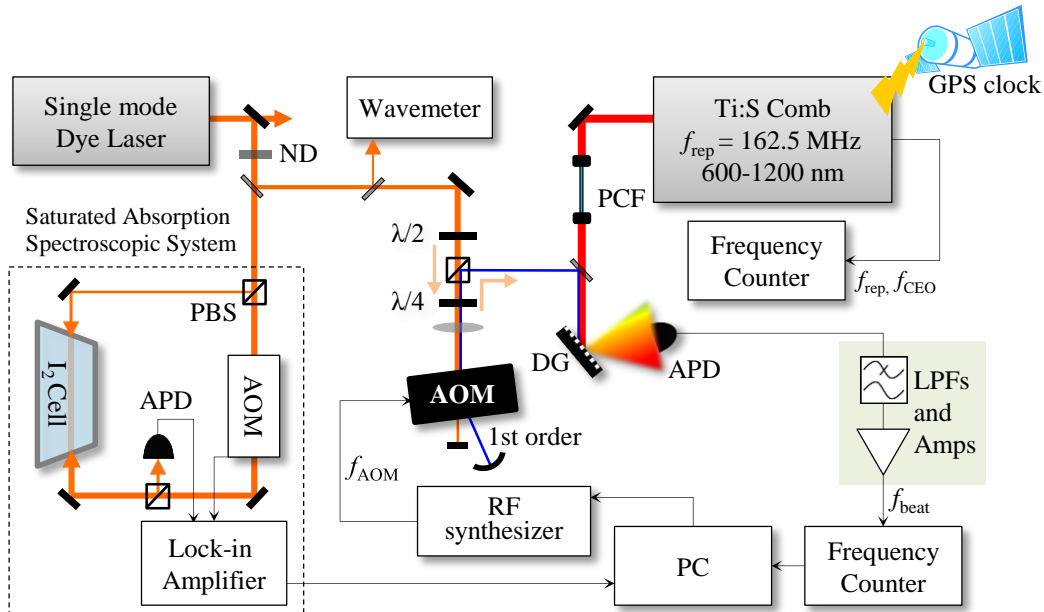


図 5.5 高分解能分光システム。光周波数コムを用いた周波数計測システムとヨウ素分子の飽和吸収分光システムからなる。周波数カウンターでのビート周波数の測定値は、ゲートごとにコンピューターに読み込み、AOM のシフト周波数計算に用いる。APD: アヴァランシェ・フォトダイオード、PBS: 偏光ビームスプリッター、PCF: フォトニック結晶ファイバー、DG: 回折格子。

100 mW 以上の出力を、他の非線形分光に利用することが可能である。

光周波数コムと狭線幅色素レーザーは4章と同じ装置を使用した。光周波数コムの GPS 時計への安定化、狭線幅色素レーザーの外部リファレンス共振器への安定化も同様に行った。ただし今回の測定を行った際、狭線幅色素レーザーは発振波長 576 nm において、出力 2.0 W、外部リファレンス共振器への安定化の誤差信号をもとに計算した線幅は 90 kHz であった。飽和吸収分光システムも4章と同様に構成し、励起光 5 mW、プローブ光 0.75 mW、ビーム径 1 mm として測定を行った。

＜周波数計測システム＞

周波数計測システムの詳細を図 5.6(a)に示す。狭線幅色素レーザー光は、約 70 mW を分岐して使用した。この光をダブルパス構成の AOM(Brimrose, TEF-540-200-633)によって周波数シフトさせた。ダブルパスの光路では、まず周波数掃引レーザー光を水平に偏光させ、偏光ビームスプリッター(PBS)、 $\lambda/4$ 板を透過させて円偏光にし、レンズ(L1, $f=10$ cm)で集光して AOM に入射させる。凹面鏡によって反射された AOM の 1 次回折光を再び AOM に入射させる。その 1 次回折光が $\lambda/4$ 板を通過すると、鉛直方向の偏光となる。このため、この光は PBS によって反射される。凹面鏡の曲率中心に AOM を置くと、AOM のシフト周波数を変化させて回折角が変化した場合にも、AOM を 2 回通過した光のパスは変化せず、光周波数コムとの空間的なモードマッチを維持することができる。AOM 後に配置した凹面鏡の曲率半径は 10 cm で、凹面鏡と AOM との距離を 10 cm とした。使用した AOM の動作周波数の範囲は、440 – 640 MHz であるが、本研究では AOM をダブルパスで用いているため、 $2f_{\text{AOM}} = 880 - 1280$ MHz の周波数シフトが可能である。本研究では、このダブルパス AOM によって、色素レーザー光をおよそ 1000 – 1160 MHz の範囲で周波数シフトさせた。AOM のシフト周波数は、GPS 時計に安定化した RF シンセサイザー(Agilent, N5181A)の出力によって精確に決定した。周波数シフトされた色素レーザー光は、ペリスコープミラー(PM1)でコムの出力光の高さに打ち落した後、フォトリック結晶ファイバー(PCF)によってスペクトルを広げた光周波数コムの出力と重ねた。PCF の前に設置した ND フィルターと $\lambda/2$ を微調整することによって、測定波長の光周波数コムのスペクトル強度が大きくなるように調整することができる。PCF の後の対物レンズ(OL)は PCF の出力光が APD の位置で焦点を結ぶように調整した。ハーフミラー(HM)の前に置いたレンズ(L2, $f=70$ cm)も同様に、色素レーザー光が APD の位置で焦点を結ぶように設置しており、2つの光のモードマッチをとっている。また、L2 の前に設置した $\lambda/2$ 板によってコムと色素レーザーの偏光を一致させている。HM で重ねた光を回折格子(DG)で回折させ、60 cm 程度の光路の後にアヴァランシェ・フォトダイオード(APD)に入射してビート信号を観測した。

今回の測定では、ビート周波数が常に $f_{\text{rep}}/4$ (≈ 40.6 MHz)となるように RF シンセサイザーの周波数を制御した。周波数 $f_{\text{rep}}/4$ 付近のビート信号のみを取り出して増幅するた

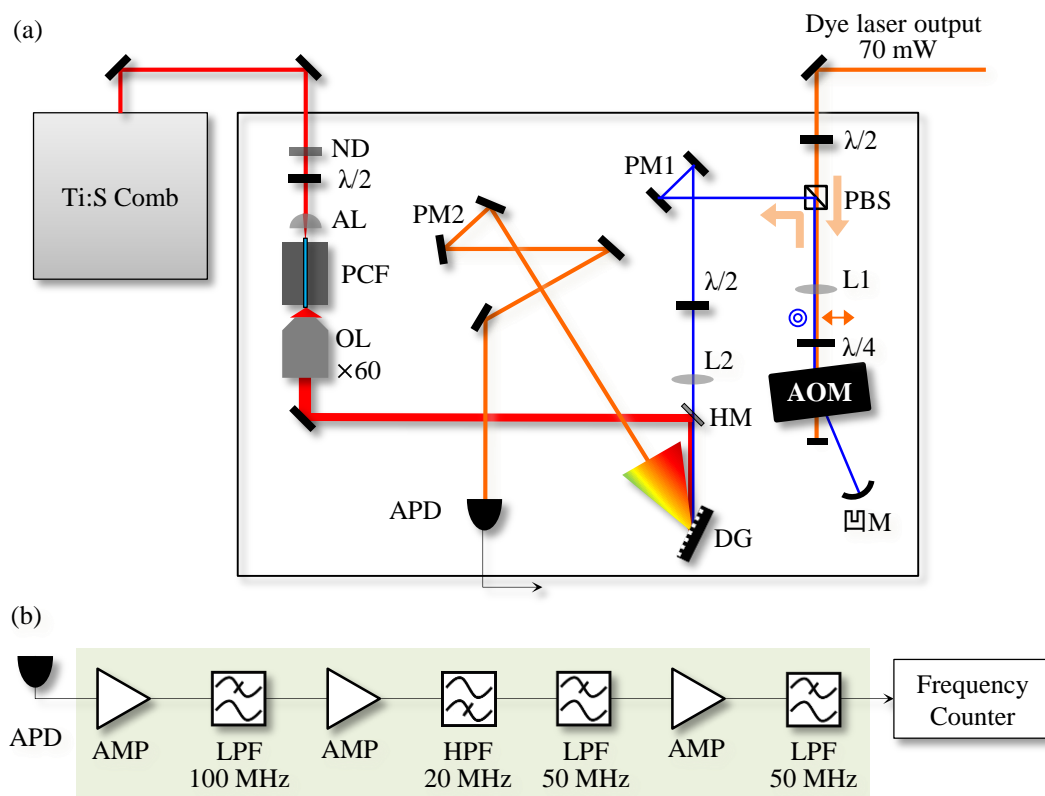


図 5.6 周波数計測システム. (a) ダブルパスAOMの構成とビート発生システム. PBS: 偏光ビームスプリッター, L1: レンズ ($f = 10 \text{ cm}$), 凹M: 凹面鏡 ($R = 10 \text{ cm}$), PM1, PM2: ペリスコープミラー, L2: レンズ ($f = 70 \text{ cm}$), ND: NDフィルター, AL: 非球面レンズ, PCF: フォトニック結晶ファイバー, OL: 対物レンズ, DG: 回折格子. (b) ビート周波数を周波数カウンターで測定するためのRF回路. LPF: ローパスフィルター (カットオフ周波数 100 MHz (f_{rep} 成分を除去)), カットオフ周波数 50 MHz (ペアで現れるビート成分を除去), HPF: ハイパスフィルター, AMP: 高周波用アンプ.

め, APD からの信号は図 5.6(b)のように, ローパス・フィルター(Mini-Circuits, SLP-100+ および SLP-50+)とハイパス・フィルター(Mini-Circuits, SHP-20+)を使って, f_{rep} 成分やペアとなって現れるビート成分, その他の雑音を除去した. 増幅には高周波アンプ (Mini-Circuits, ZFL-1000LN)を用いた. 増幅された $20 - 50 \text{ MHz}$ 付近の信号を周波数カウンター(Agilent, 53132A)に入力し, ビート周波数を測定した.

測定のタイムチャートを図 5.7 に示す. まず周波数カウンターのゲートを開く. ゲート時間中 $2f_{\text{AOM}}$ は一定値をとる一方で, 色素レーザー光の周波数 f_{laser} は連続的に掃引し続ける. このため周波数カウンターは f_{laser} の掃引に伴って変化する f_{beat} を測定することになる. 周波数カウンターのゲート時間終了後, 測定した f_{beat} の値とロックイン検出で測定したヨウ素分子の飽和吸収信号をコンピューターに読み込む. さらに, 測定した f_{beat} の値から $2f_{\text{AOM}}$ の値を計算し, RF シンセサイザーの出力周波数を書き換える. その後, 周波数カウンターの次のゲート時間を開始する. ゲート時間終了から次のサイクル

の開始まで、データ収集と測定器制御のために要する時間は、およそ 0.038 s であった。測定はこのサイクルを繰り返し行った。

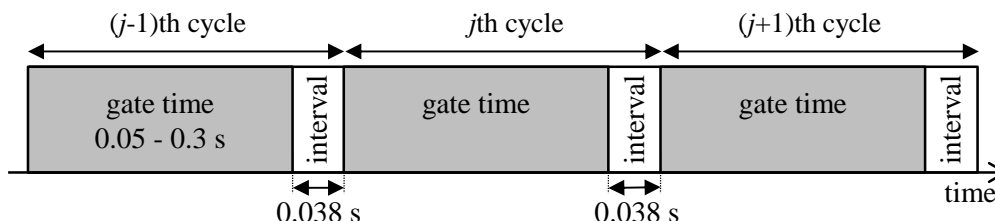


図 5.7 測定のタイムチャート. 測定の1サイクルは、周波数カウンターのゲートタイム (0.05-0.3 s)と、データの読み込みやAOMの周波数制御等、コンピュータによる測定器の制御時間(0.038 s)からなる。

5.4 分光システムの精度評価

開発した周波数計測システムでは、周波数掃引レーザーの絶対周波数を 10^{-11} の精度で測定することができる。これは今回開発した周波数計測システムの精度が、GPS 時計に安定化した光周波数コムとの精度で決定されるためである。しかし、この周波数計測システムを分子スペクトルの測定に応用する場合には、分光光源として用いる周波数掃引レーザーの周波数特性によって、得られるスペクトルに不確かさが生じる。本研究ではまず4章と同様に、ヨウ素分子スペクトルの測定を行い、本分光システムの絶対周波数測定の実証した。さらに、1回のみのスペクトル測定で得られる精度を見積もるために、ビート周波数の分布からわかる周波数掃引色素レーザーの周波数特性についての解析を行った。

5.4.1 ヨウ素分子スペクトルの絶対周波数計測

ヨウ素分子の P(62)17-1 遷移の超微細構造スペクトルの測定を行った。4章にも述べたように、ヨウ素分子の超微細構造遷移は高精度光周波数計測のベンチマークとして用いられており、576 nm P(62)17-1 遷移の a_1 成分の絶対周波数は波長・長さの2次表現として CIPM から勧告値が示されている。

図 5.8(a)に、測定したヨウ素分子の超微細構造スペクトルと、同時に記録した $2f_{\text{AOM}}$, f_{beat} を示す。色素レーザーの周波数掃引レート γ_{scan} は 950 kHz/s, 周波数カウンターのゲート時間は 0.1 s として測定を行った。測定時間はおよそ 20 min で、1.14 GHz の範囲を測定した。これは光周波数コムモードの7本以上を跨ぐ範囲である。スペクトルの横軸は、 $2f_{\text{AOM}}$ と f_{beat} , コムのモード周波数 f_n より、(5.1)式によって決定した。この測定で、

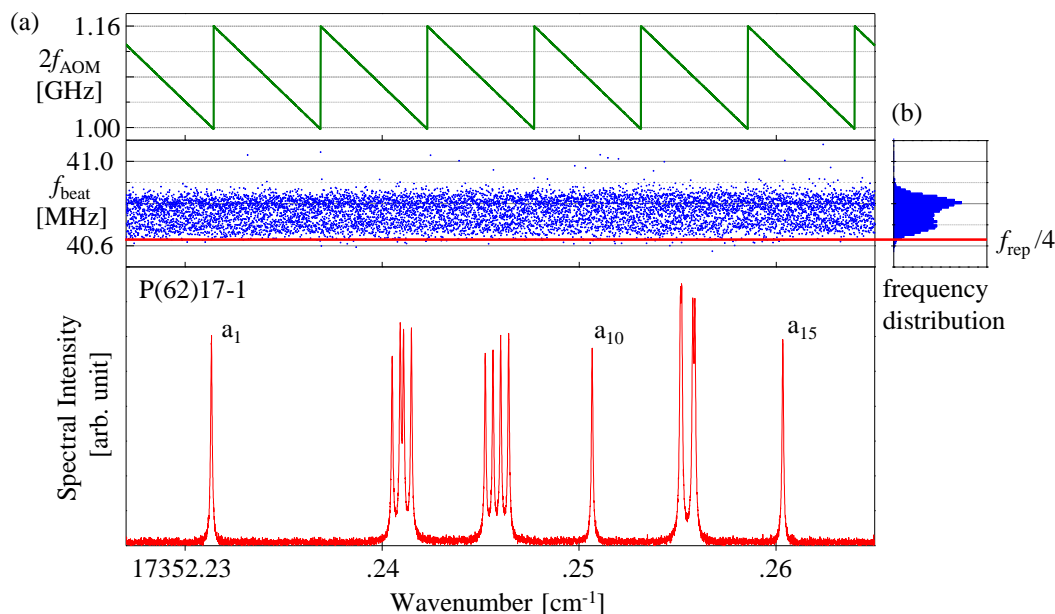


図 5.8 (a) ヨウ素分子P(62)17-1遷移の飽和吸収スペクトルと同時に記録した AOM のシフト周波数 $2f_{\text{AOM}}$, 測定したビート周波数 f_{beat} . 横軸の波数は, (5.1) 式によって校正した. (b) ビート周波数の分布.

測定開始時の n は 3 237 645 であった. 色素レーザーの周波数を増加させるように掃引したので, $2f_{\text{AOM}}$ をレーザーの掃引を打ち消すように減少させ, f_{beat} が $f_{\text{rep}}/4$ で一定になるように制御した. また, $2f_{\text{AOM}}$ は f_{rep} だけ減少するごとにリセットするので, このときビートを生じているコムのモード次数 n は 1 ずつ増加している. 図中 f_{beat} のプロットに書き加えた赤い線は, 周波数 $f_{\text{rep}}/4$ を示しており, f_{beat} は数 100 kHz の範囲に保たれている. しかしながら, 図 5.8(b) に示したヒストグラムの通り, f_{beat} は $f_{\text{rep}}/4$ よりも高周波側に分布し, ピークを 2 つ持つ複雑な形を示している. これは色素レーザー周波数の掃引や揺らぎを反映しており, 次節で詳しく解析する.

a_1 成分をローレンツ関数でフィッティングし, その中心周波数を求めた. 表 5.1 には a_1 成分の絶対周波数を示した. 左から順に今回の測定結果, 4 章の周波数マーカを用いて得られた測定値, CIPM の勧告値を示す. 周波数マーカによる測定値と CIPM の勧告値の不確かさを, それぞれカッコ内の数字で表した. 今回の絶対周波数計測の結果は, その他の 2 つの結果の不確かさの範囲にあり, 非常によく一致している.

表 5.1 ヨウ素分子P(62)17-1遷移 a_1 成分の絶対周波数

transition	This work [MHz]	4章 frequency marker [MHz]	CIPM ^{ref.[127]} [MHz]
P(62)17-1	520 206 808.470	520 206 808.45 (12)	520 206 808.40 (20)

5.4.2 周波数掃引色素レーザーの周波数特性

先にも述べたように、今回の周波数計測システムの精度は、コムモードの絶対周波数の不確かさ(10^{-11})によってのみ制限されるが、スペクトル測定への応用では、周波数掃引している光源レーザーの揺らぎによる不確かさを生じる。よって、周波数掃引レーザーの周波数特性を明らかにすることは、得られたスペクトルの精度を見積もる上で重要である。ここでは、スペクトル測定と同時に得られたビート周波数の分布から、周波数掃引レーザーの周波数特性を明らかにする。

＜ビート周波数の分布＞

図 5.8(b)に示した f_{beat} の分布は、光周波数コムモードの揺らぎと掃引している色素レーザーの揺らぎを表すことになる。色素レーザーの周波数掃引が連続でなめらかな線形である場合、 f_{beat} は色素レーザーの揺らぎを反映してガウス分布に従うことが予測できる。しかし、実際に得られたビート周波数の分布は、図 5.7(b)に示したように、2つのピークを持つ特徴的な分布であった。

そこで、本研究で使用した周波数掃引色素レーザーの詳細な周波数特性を明らかにするために、色素レーザーの掃引レートや周波数カウンターのゲート時間を変えて、ビート周波数分布を測定した。図 5.9 に、測定されたビート周波数の分布を示す。図 5.9(a) は図 5.8 の測定と同じ掃引レート ($\gamma_{\text{scan}} = 950 \text{ kHz/s}$)、図 5.9(b) は $\gamma_{\text{scan}} = 560 \text{ kHz/s}$ として測定を行った。図 5.9(a), (b)において、(i), (ii), (iii), (iv)はそれぞれゲート時間 0.3 s, 0.2 s, 0.1 s, 0.05 s としたときの測定結果を示している。横軸は周波数 $f_{\text{rep}}/4$ をゼロとして示した。

$\gamma_{\text{scan}} = 950 \text{ kHz/s}$ の測定において、ゲート時間 0.3 s と 0.2 s の場合には、ガウス関数でよく近似されるビート周波数の分布が得られた。これらの場合の図中にはフィットしたガウス関数を合わせて示しており、それぞれのガウス関数の FWHM は 80 kHz と 70 kHz であった。また、ガウス関数の中心は、 $\gamma_{\text{scan}} \times t_c$ に一致している。ここで t_c は図 5.7 に示したゲート時間と測定器制御時間(0.038 s)の和であり、1 サイクルの測定に要する時間を表している。よって、これらのビート周波数分布の中心周波数は、1 サイクルの測定の間に色素レーザーが掃引した周波数を示している。また、 $\gamma_{\text{scan}} = 560 \text{ kHz/s}$ の測定では、ゲート時間 0.3 s の場合にのみビート周波数分布はガウス関数でよく近似できた。フィットしたガウス関数の FWHM は 70 kHz であり、中心周波数は $\gamma_{\text{scan}} \times t_c$ に一致した。今回の測定では、測定サイクル中の $2f_{\text{AOM}}$ は 1 つ前の測定サイクルで決定された値に固定されているので、ビート周波数分布が示す幅は、コムモード周波数の揺らぎと色素レーザーのスペクトルの揺らぎ、色素レーザーの周波数掃引の揺らぎの重ね合わせであると考えられる。ガウス関数によく近似できる分布が得られた 3 つの測定では、色素レーザーの掃引をなめらかな連続掃引として扱うことができる。

一方で、上記以外の測定で得られたビート周波数の分布は、広い周波数範囲に分布し、2つのピークを持っている。これらの結果から、色素レーザーの周波数掃引をなめ

らかな連続掃引としてではなく、非線形性を持つ周波数掃引として扱う必要があることがわかる。

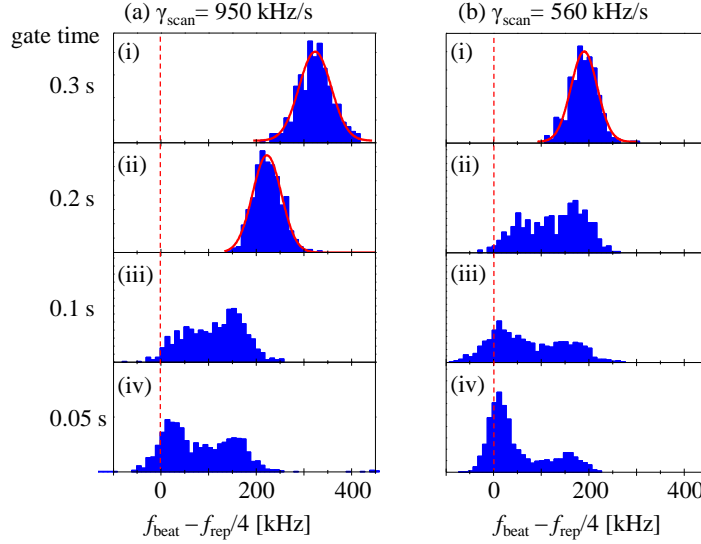


図 5.9 ビート周波数の分布. 横軸は $f_{\text{rep}}/4$ をゼロとした. 掃引レート (a) $\gamma_{\text{scan}} = 950 \text{ kHz/s}$, (b) $\gamma_{\text{scan}} = 560 \text{ kHz/s}$. ゲート時間 (i) 0.3 s, (ii) 0.2 s, (iii) 0.1 s, (iv) 0.05 s.

<計算機シミュレーション>

色素レーザーの非線形な周波数掃引の詳細を明らかにするために、色素レーザーの周波数掃引の特性を仮定し、測定で得られるビート周波数の分布を計算した。

まず、本研究の周波数測定システムで得られるビート周波数と、色素レーザーの掃引周波数の関係を式に表す。測定で得られるビート周波数 f_{beat} は、(5.1)式から、

$$\pm f_{\text{beat}} = f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}} - f_n$$

となる。以下、実際に行った測定と同様に、 $f_{\text{beat}} \geq 0$ とし、色素レーザーは周波数が増加する向きに掃引するとして計算する。ゲートを開いている間 $2f_{\text{AOM}}$ は一定であり、安定化した光周波数コムモードの揺らぎは無視できるとして f_n を一定と考えると、ゲート時間中の f_{beat} の変化は f_{laser} の変化に等しい。測定サイクルごとに得られるビート周波数を計算するために、 $j-1$ 番目のゲートの開始と終了の瞬間のビート周波数をそれぞれ f_{start}^{j-1} , f_{end}^{j-1} とすると、それらの差は $j-1$ 番目のゲート時間中の色素レーザー周波数の変化 $\Delta' f_{\text{laser}}^{j-1}$ であり、

$$f_{\text{end}}^{j-1} - f_{\text{start}}^{j-1} = \Delta' f_{\text{laser}}^{j-1} \quad (5.2)$$

として表される。図 5.10(a)に、測定のゲートと色素レーザー周波数の関係を示した。こ

の $j-1$ 番目のゲート時間中に周波数カウンターで得られるビートの周波数の測定値 f_{beat}^{j-1} は、 $j-1$ 番目のゲートが開いてからの色素レーザー周波数の変化 $\delta f_{\text{laser}}^{j-1}(t)$ を用いて、次のように表される。

$$f_{\text{beat}}^{j-1} = f_{\text{start}}^{j-1} + \frac{1}{t_{\text{gate}}^{j-1}} \int_{t_{\text{gate}}^{j-1}}^{t_{\text{gate}}^{j-1}} \delta f_{\text{laser}}^{j-1}(t) dt = f_{\text{start}}^{j-1} + \overline{\delta f_{\text{laser}}^{j-1}} \quad (5.3)$$

ここで $j-1$ 番目のゲート時間を t_{gate}^{j-1} 、その間の $\delta f_{\text{laser}}^{j-1}(t)$ の時間加重平均を、 $\overline{\delta f_{\text{laser}}^{j-1}}$ とした (図 5.10(b)).

本測定システムでは、ビート周波数の測定値をもとに $2f_{\text{AOM}}$ を制御する。つまり、 $j-1$ 番目の測定サイクルで得られたビート周波数 f_{beat}^{j-1} をもとに、 j 番目の測定サイクルの AOM シフト周波数 $2f_{\text{AOM}}^j$ を決定する。 $j-1$ 番目のゲートを閉じた後、得られたビート周波数 f_{beat}^{j-1} と $f_{\text{rep}}/4$ との差を AOM シフト周波数 $2f_{\text{AOM}}^{j-1}$ から減じ、 j 番目のゲートを開くから、 j 番目の測定サイクルの AOM のシフト周波数 $2f_{\text{AOM}}^j$ は、

$$2f_{\text{AOM}}^j = 2f_{\text{AOM}}^{j-1} - (f_{\text{beat}}^{j-1} - f_{\text{rep}}/4)$$

と書き換えられる。この AOM シフト周波数の変化分を $2\Delta f_{\text{AOM}}^j$ とすると、

$$2\Delta f_{\text{AOM}}^j = 2f_{\text{AOM}}^j - 2f_{\text{AOM}}^{j-1} = -(f_{\text{beat}}^{j-1} - f_{\text{rep}}/4) \quad (5.4)$$

である。 $j-1$ 番目のゲートを閉じた後、 j 番目のゲートを開くまでの時間の色素レーザーの周波数変化を $\Delta f_{\text{laser}}^{j-1}$ と表す。 j 番目のゲートを開く瞬間のビート周波数 f_{start}^j は、

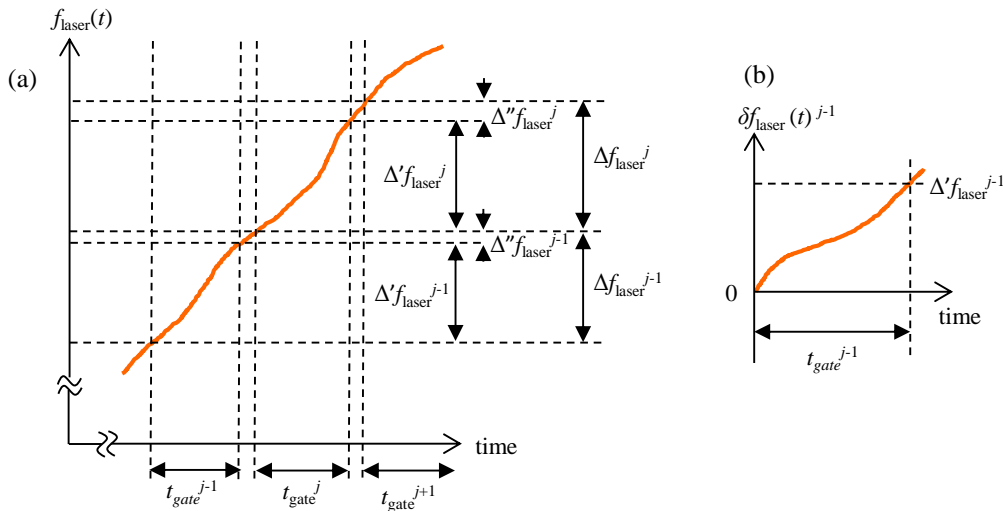


図 5.10 (a) 測定のゲートと色素レーザー周波数の関係。ゲート時間中に掃引する周波数を Δf_{laser} 、測定器制御時間中に掃引する周波数を $\Delta' f_{\text{laser}}$ 、測定の1サイクル中に掃引する周波数 $\Delta f_{\text{laser}} + \Delta' f_{\text{laser}} = \Delta f_{\text{laser}}$ と表す。(b) 1回のゲート時間中の色素レーザーの周波数を時間の関数として $\delta f_{\text{laser}}(t)$ と表す。このとき周波数カウンターで測定されるビート周波数は、加重平均 $\overline{\delta f_{\text{laser}}}$ で表される。

$$f_{\text{start}}^j = f_{\text{end}}^{j-1} + 2\Delta f_{\text{AOM}}^j + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1} \quad (5.5)$$

である．これに，(5.2), (5.4)式を代入すると，

$$f_{\text{start}}^j = (f_{\text{start}}^{j-1} + \Delta' f_{\text{laser}}^{j-1}) - (f_{\text{rep}}/4 - f_{\text{beat}}^{j-1}) + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1}$$

さらに，(5.3)式を代入すると，

$$\begin{aligned} f_{\text{start}}^j &= (f_{\text{start}}^{j-1} + \Delta' f_{\text{laser}}^{j-1}) + \left\{ f_{\text{rep}}/4 - \left(f_{\text{start}}^{j-1} + \overline{\delta f_{\text{laser}}^{j-1}} \right) \right\} + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1} \\ &= (\Delta' f_{\text{laser}}^{j-1} + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1}) - \overline{\delta f_{\text{laser}}^{j-1}} + f_{\text{rep}}/4 \end{aligned} \quad (5.6)$$

となる．

(5.3)式と同様にして， j 番目のゲート時間中に得られるビートの周波数測定値 f_{beat}^j は，

$$f_{\text{beat}}^j = f_{\text{start}}^j + \overline{\delta f_{\text{laser}}^j}$$

これに(5.6)式を代入すると，

$$f_{\text{beat}}^j = (\Delta' f_{\text{laser}}^{j-1} + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1}) - \overline{\delta f_{\text{laser}}^{j-1}} + f_{\text{rep}}/4 + \overline{\delta f_{\text{laser}}^j}.$$

ここで， $(\Delta' f_{\text{laser}}^{j-1} + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1})$ は， $j-1$ 番目のゲート時間中と計測器制御時間中の色素レーザー光周波数の変化分の和であるから，

$$\Delta f_{\text{laser}}^{j-1} = \Delta' f_{\text{laser}}^{j-1} + \Delta'' f_{\text{laser}}^{j-1}$$

と書き直して，

$$f_{\text{beat}}^j = \Delta f_{\text{laser}}^{j-1} - \overline{\delta f_{\text{laser}}^{j-1}} + \overline{\delta f_{\text{laser}}^j} + f_{\text{rep}}/4. \quad (5.7)$$

以上のように， j 番目の測定サイクルにおけるビート周波数の測定値を，色素レーザーの掃引周波数によって表すことができた．

この式を使って，色素レーザーが非線形な掃引を行うときに得られるビート周波数の分布を計算する．色素レーザーの周波数掃引としては，測定で得られたビートの分布が2つのピークを持っていたことなどから，図 5.11 に示したようなステップ状の周波

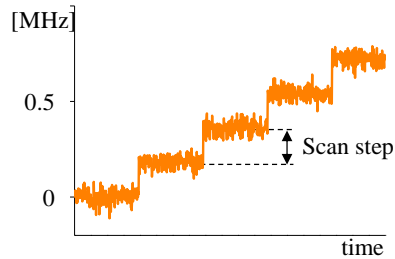


図 5.11 シミュレーションで仮定したレーザーの周波数掃引特性．

数掃引を仮定した．掃引ステップの周波数幅，掃引ステップの時間幅，色素レーザー光周波数の揺らぎ，ゲート時間をパラメーターとして変化させて，得られるビート周波数の分布を計算した．

図 5.12 に，色素レーザーの周波数掃引ステップ幅を 180 kHz として(5.7)式より計算したビート周波数の分布を示した．図 5.9 に示した測定と条件を合わせるために，(a)では平均の掃引レート $\gamma_{\text{scan}} = 950 \text{ kHz/s}$ となるように，掃引ステップの時間幅 τ を 0.19 s とし，(b)では $\gamma_{\text{scan}} = 560 \text{ kHz/s}$ となるように， τ を 0.32 s として計算した．また，(i)，(ii)，(iii)，(iv)についても図 5.8 の測定と条件が合うように，ゲート時間を 0.3 s, 0.2 s, 0.1 s, 0.05 s として計算した．色素レーザーの揺らぎは，ゲート時間 0.3 s - 0.1 s ((i)-(iii))では FWHM を 30 kHz とし，ゲート時間 0.05 s の場合のみ 20 kHz として計算した．これらの条件で計算して得られたビート周波数の分布は，図 5.9 に示した測定結果とよく一致した．したがって計算で仮定した周波数掃引レーザーの周波数特性は，実際の色素レーザーの周波数特性をよく表しているといえる．

いま，それぞれの測定サイクルに要する時間 t_c と掃引ステップの時間幅 τ に注目する． t_c は，ゲート時間と測定器制御時間(0.038 s)の和である．これらの大きさを比べてみると， $t_c > \tau$ となる 3 つの測定で得られたビート周波数の分布は，いずれもガウス分布に従い， $t_c < \tau$ となる場合には 2 つのピークを持つビート周波数の分布が得られていることがわかる．つまり，1 回の測定サイクルに要する時間よりも掃引ステップの時間幅が短ければ，実際の掃引がステップ掃引であっても連続掃引の場合のようなガウス分布が得られる．また，1 回の測定サイクルに要する時間よりも掃引ステップの時間幅が

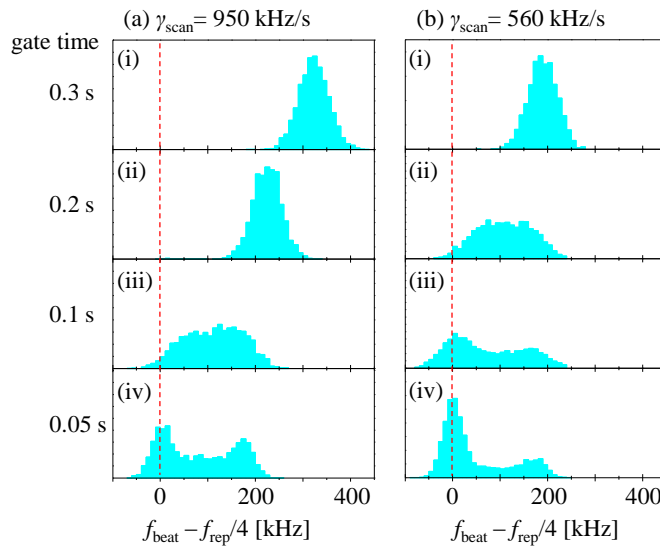


図 5.12 レーザーの周波数掃引特性をステップ状と仮定して計算したビート周波数の分布．掃引レート (a) $\gamma_{\text{scan}} = 950 \text{ kHz/s}$, (b) $\gamma_{\text{scan}} = 560 \text{ kHz/s}$. ゲート時間 (i) 0.3 s, (ii) 0.2 s, (iii) 0.1 s, (iv) 0.05 s. レーザーの周波数掃引は，ステップ幅 180 kHz, 揺らぎ (i)-(iii) 30 kHz, (iv) 20 kHz と仮定した．

長ければ、測定サイクルごとにレーザーが掃引する周波数にばらつきが生じ、 $f_{\text{beat}} - f_{\text{rep}}/4 \approx 0$ と $f_{\text{beat}} - f_{\text{rep}}/4 \approx 180 \text{ kHz}$ の2つの周波数にピークを生じる。このように、ビート周波数の分布から、周波数掃引の非線形性の特徴を見ることができる。

5.4.3 不確かさの見積もり

本研究の測定システムで得られたビート周波数の分布から、狭線幅色素レーザーの周波数掃引の特性が明らかになった。本研究に用いた狭線幅色素レーザーは、0.1 s 間の測定においては 30 kHz 程度の揺らぎを持ち、180 kHz の周波数ステップで周波数掃引する。分子スペクトルの測定においては、光源レーザーの周波数揺らぎや、周波数掃引の非線形性は、スペクトルのゆがみの原因となり、測定に不確かさを生じさせる。

色素レーザーの掃引の非線形性がスペクトルの線形に与える影響を調べるために、非常に小さい周波数掃引レート $\gamma_{\text{scan}} = 100 \text{ kHz/s}$ で、ヨウ素分子の飽和吸収スペクトルの測定を行った。図 5.13(a)に測定したヨウ素分子の P(62)17-1 遷移の a_1 成分と、フィッティングしたローレンツ関数を示した。横軸は周波数計測システムによって校正されている。さらに図 5.13(b)には、(a)に示したスペクトルのピーク付近を拡大したものと、掃引周波数のプロットを示した。掃引周波数のプロットからは、明らかにステップ状の掃引の様子がわかる。また、拡大したスペクトルの横軸も周波数計測システムによって校正されているため、測定点が掃引レーザーの周波数ステップごとに不均一にプロットされている。スペクトルの線幅と掃引レーザーの周波数ステップ幅の値が近づくほど、このような測定点の不均一さに起因するスペクトルの中心値の不確かさは大きくなると考えられる。

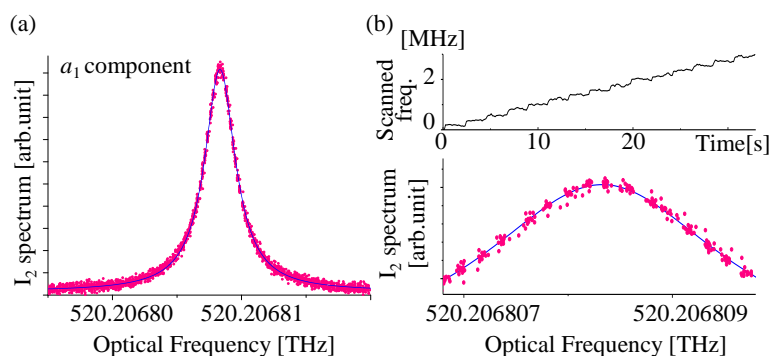


図 5.13 (a) ヨウ素分子の P(62)17-1 遷移の a_1 成分とローレンツ関数によるフィッティング。 (b) スペクトルのピーク付近の拡大図と、そのときのレーザーの掃引周波数。

ここで、図 5.8 に示したヨウ素分子の飽和吸収スペクトルについて、測定の不確かさを見積もる。図 5.8 に示したスペクトルの a_1 成分と、フィットしたローレンツ関数、フィッティングの残差を図 5.14 に示した。ローレンツ関数の FWHM は 3.0 MHz であり、4 章での測定と同様に、色素レーザー線幅や、圧力幅、飽和幅、トランジットタイムによる広がりが考えられる。今回の測定では、得られたスペクトル幅に対して、周波数掃引の周波数ステップ幅は小さいため、掃引の非線形性によって生じる不確かさは小さいと考えてよい。また、ローレンツ関数へのフィッティングの中心値の不確かさは 4.8 kHz であった。4 章の不確かさの議論と同様に、GPS 時計に安定化した光周波数コム の 576 nm 付近のモードの不確かさは 5.2 kHz である。また、測定時間 0.1 s での色素レーザーの周波数揺らぎが 30 kHz であることから、本分光システムで得られたスペクトルの不確かさをこれらの和、およそ 40 kHz と見積もることができる。この値は、通常の不確かさとただちに比較することはできないが、今回のように、測定を繰り返して統計的な処理をすることができない場合は、それに代わる目安として考えることができる。

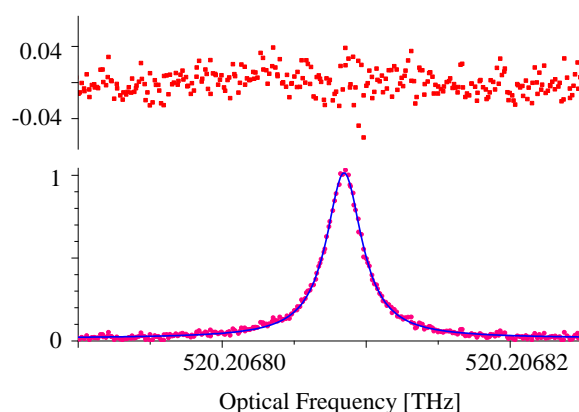


図 5.14 図5.8に示したヨウ素分子のP(62)17-1遷移スペクトル. a_1 成分のローレンツ関数によるフィッティングとその残差をあわせて示す. 残差はローレンツ関数のピークに対する相対値である.

5.5 まとめ

本研究では、多原子分子の高分解能分光計測への応用のために、光周波数コムを用いた高精度な周波数計測システムを開発した。AOM を用いた周波数計測システムによって、光周波数コムと周波数掃引レーザーとの間のビート周波数測定を行い、安定化したコム の精度(10^{-11})での周波数掃引レーザーの絶対周波数測定を可能にした。今回の方法は、4 章の周波数マーカ ーによる測定に比べて、ビート信号の強度変化や RF システ

ムのノイズ等による不確かさの影響が除かれたことで、周波数測定精度が向上している。また、本システムではダブルパス AOM のシフト周波数の制御によって、常に一定の周波数領域にビート信号を得た。これによって得られたビート周波数の分布から周波数掃引している色素レーザーの周波数特性が明らかになり、1 回の掃引で得たヨウ素分子の飽和吸収スペクトルの精度を 40 kHz 程度と見積もることができた。

本研究で開発した周波数計測システムは、小さい周波数掃引レート、広周波数範囲の測定で高い周波数精度を必要とする多原子分子の高分解能分光測定への応用において、その利点が生かされる。本周波数計測システムを多原子分子の高分解能分光計測に応用することで、1 回の周波数掃引のみによる測定で高精度なスペクトル測定を行うことができ、また、得られたスペクトルの周波数精度の見積もりを同時に行うことができる。

始めに述べたように、多原子分子の高分解能分光では、原子や 2 原子分子の分光計測に比べて得られる信号強度が弱い場合が多く、小さい周波数掃引レートで測定を行う必要がある。6 章のナフタレン分子の測定にも用いた 2 光子吸収分光法(2.1.2 節参照)では、ナフタレン分子の微弱な蛍光を測定するためにフォトンカウンティングを行っており、スペクトルの SN 比を上げるためには、ある程度の長いゲート時間が必要である。ゲート時間の間にレーザーが掃引した周波数がレーザー線幅よりも大きいと、スペクトルの分解能はこの周波数によって制限される。よって本研究に用いた狭線幅色素レーザーによる分解能を測定に生かすためには、ゲート時間 0.1 – 0.2 s に対して、掃引レート 1 – 2 MHz/s 程度以下で測定することが望ましい。

第6章

ナフタレン分子の超高分解能分光

本章では、4章と5章で開発した周波数計測システムを多原子分子の高分解能分光計測に応用する。ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光システムを製作し、光周波数コムを用いた高精度周波数計測システムと組み合わせることで、ナフタレン分子の超高分解能分光計測を行った。

3章にも述べたように、ナフタレン分子は芳香族炭化水素のうち最もシンプルな構造を持つ分子の一つである。ナフタレン分子の電子励起状態に、内部転換や項間交差、振動エネルギー再分配などの興味深い現象が存在することは、電子励起状態の各振動バンドからの蛍光スペクトルの研究[134-141]によって明らかにされてきた。これらの無輻射遷移過程の観測によって、電子励起状態間の相互作用の存在が示された。ナフタレン分子の第一励起状態については、Smalley らによって高い振動状態への遷移では振動エネルギー再分配の効果が強く表れることが示された[141]。

ナフタレン分子の電子・振動・回転スペクトルは、分子線を用いたサブドップラー分光によって Majewski らによって初めて観測された[142]。回転構造まで分離した高分解能スペクトルには、コリオリ相互作用による回転線のシフトや、ゼーマン効果による回転線の分裂が観測される[11,118]。ナフタレン分子の第一励起状態においては項間交差が主な無輻射遷移過程であるといわれてきたが[138]、低振動状態のゼーマン分裂の解析からは、第二励起状態との J - L カップリングによって生じる内部転換が主な無輻射遷移過程であることが示された[143]。分子線によるサブドップラー分光法を用いたこれらの測定の分解能は、残留ドップラー幅やレーザー線幅による制限によって、数 MHz から 10 数 MHz 程度である。

ナフタレン分子の2光子遷移スペクトルについては、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の振動バンドの帰属が Bosel らによって行われ[114]、各振動バンドの励起寿命が測定された[70,144]。2光子遷移は1光子遷移とは選択則が異なり、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は電気双極子禁制であるが、振電相互作用によって遷移許容となった振動バンドへの2光子遷移が観測されている(3.2.2 節)。2光子遷移のドップラーフリースペクトルは、Chen らによって初めて観測され[145]、さらに、回転線まで分離された高分解能スペクトルが大久保らによって報告された[111,146]。大久保らの測定では、本研究と同様にドップラーフリー2光子吸収分光法が用いられたが、レーザーの線幅によって分解能は 5 MHz 程度に制限されており、測定の周波数精度はおよそ 0.0002 cm^{-1} (6 MHz)であった。

本研究は、狭線幅色素レーザーを光源とする2光子吸収分光システムと、光周波数コムによる高精度周波数計測システムを用いることで、これまでで最も高い分解能と周波数精度でのナフタレン分子スペクトルの測定を実現するものである。励起寿命の測定から計算されるナフタレン分子の自然幅（およそ1 MHz）以下の分解能と周波数精度でスペクトルを測定し、測定器の揺らぎに制限されないスペクトルを測定する。得られたスペクトルから励起状態の詳細な構造を決定し、状態間の相互作用によって生じたエネルギーシフトを測定する。

6.1 実験システムの構成

6.1.1 実験システムの概要

本研究の実験システムの構成を図 6.1 に示した。システムは、狭線幅色素レーザーを光源としたナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光システムとヨウ素分子の飽和吸収分光システム、光周波数コムを用いた周波数計測システムから構成される。狭線幅色素レーザーや光周波数コム等の装置、ヨウ素分子の飽和吸収分光システム等は、4章と5章で用いたものと同じ構成で用いている。光周波数コムを用いた周波数計測システムとして、図 6.1(a)は5章で開発したビート周波数の直接測定システム、図 6.1(b)は4章で開発した周波数マーカージェネレーションシステムを使用している。ただし(b)の周波数マーカージェネレーションシステムでは、4章のヨウ素分子の飽和吸収分光の際には、ヨウ素分子スペクトルと周波数マーカージェネレーションをデジタルオシロスコープで記録したが、本章の実験では測定が長時間に及ぶため、ナフタレン分子の2光子吸収分光スペクトルとともにコンピューターに記録した。本章の実験では、周波数マーカージェネレーションを用いた測定は、広い周波数範囲の測定を簡便に行うために用いたので、測定を繰り返して高い精度を得ることは行っていない。

狭線幅色素レーザーは、今回使用した596 nmにおいて、出力1.3 W、リファレンス共振器から求めた線幅は約130 kHzであった。色素レーザーの出力のうち、数10 mWずつを周波数計測システムとヨウ素分子の飽和吸収分光システムに入射し、残りをナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光システムに入射させた。

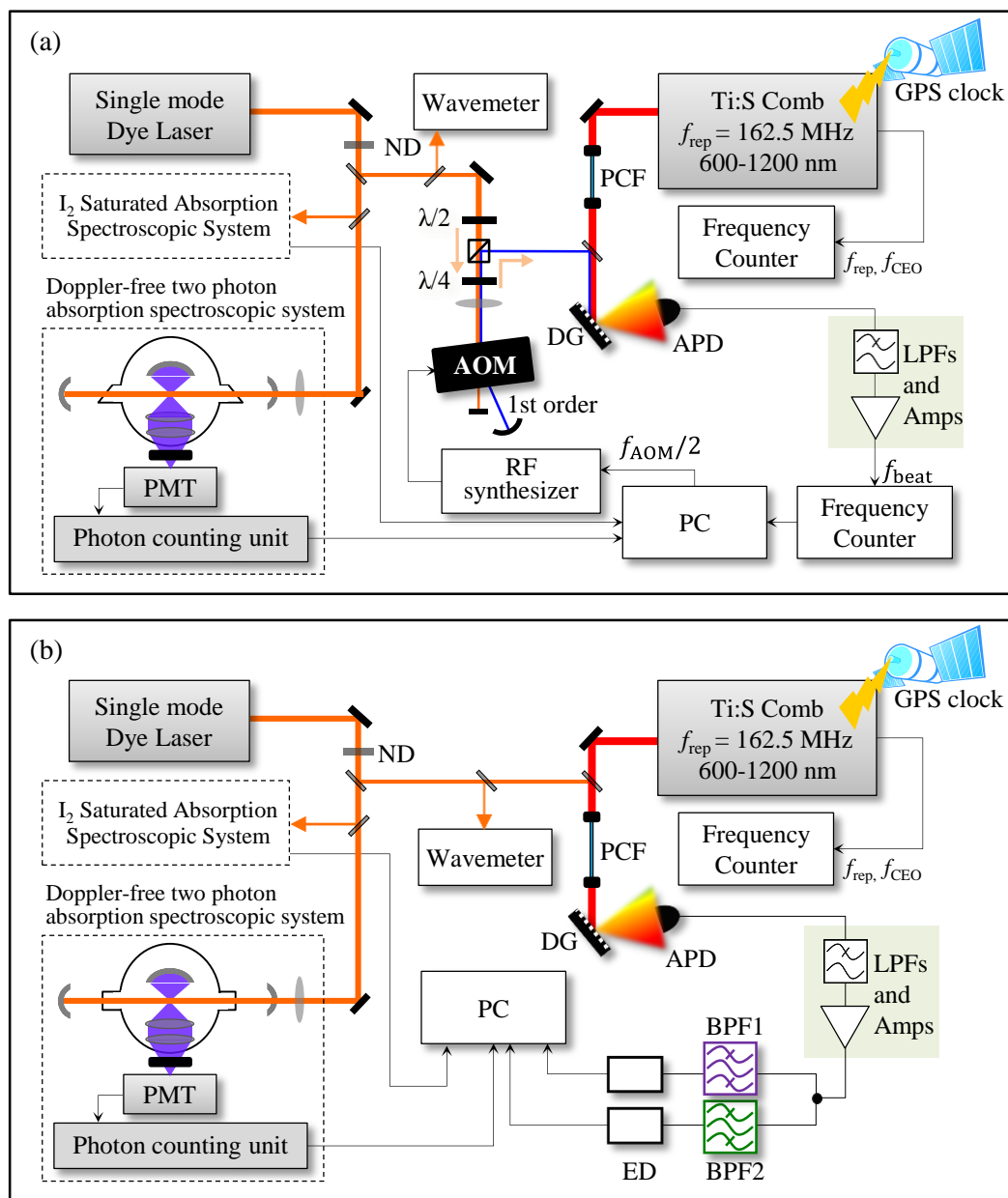


図6.1 実験システムの構成. (a) 5章で述べたAOMを用いた高精度周波数計測システムと、ヨウ素分子の飽和吸収分光システム、ナフタレン分子の2光子吸収分光システムからなる. (b) 4章で述べた周波数マーカによる高精度周波数計測システムと、ヨウ素分子の飽和吸収分光システム、ナフタレン分子の2光子吸収分光システムからなる.

6.1.2 ドップラーフリー2光子吸収分光システム

ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光システムでは、ファブリーペロー型共振器を構成し、共振器内に設置したナフタレンセルからの蛍光強度を観測した。ナフタレンセルは油拡散ポンプで減圧し、リザーバー内の固体ナフタレン分子(nacalai tesque, Naphthalene 99%)を昇華させ、セル内の圧力を 20 Pa 程度に保った。ナフタレン分子からの紫外波長の蛍光を得るために、セル内部に反射鏡とレンズを設置しており、39 %の蛍光を集光できる設計となっている。集光した蛍光は、フィルターで可視光の散乱をカットした後、光電子増倍管（浜松ホトニクス, R585）に入射させた。光電子増倍管の出力を、フォトンカウンティングユニット（浜松ホトニクス, C3866）でパルス整形し、周波数カウンター（Agilent, 53132A）によって計数した。図 6.1 (a)のようにビート周波数の直接測定システムと組み合わせた場合は、フォトンカウンティングのゲート時間を、周波数計測システムのビート周波数測定のゲート時間に同期させた。

ドップラーフリー2光子吸収分光では、2光子吸収遷移の遷移確率は光強度の2乗に比例する。よって高い光強度を得るために、ファブリー・ペロー型共振器はレーザー周波数を掃引している間、常に共鳴状態を維持する必要がある。また、2光子遷移の遷移確率は、レーザー光の偏光によって変化する。そこで本研究では、直線偏光と円偏光のレーザー光それぞれの場合に、共振器を安定化するシステムを製作した。

<直線偏光レーザーによるドップラーフリー2光子吸収分光システム>

図 6.2 に、直線偏光したレーザー光によるドップラーフリー2光子吸収分光システムの構成を示した。共振器を構成する2枚の凹面鏡は、いずれも反射率 97%, 焦点距離 90 mm のものを用いた。安定な共振器を得るために、共振器長は2つの凹面鏡の焦点距離の和より少し短い約 165 mm として設置した。共振器のミラーの一方はピエゾ素子に取り付けられており、共振器長を制御することができる。本研究では、Hänsch-Couillard の方法[147]によって、ナフタレンセルの窓からの反射光を用いて、共振器長安定化のための誤差信号を得た。この方法は、直線偏光に対してしか使用できないという欠点があるが、外部変調器や発振器その他の RF 部品が不要なため、安価かつ簡便に共振器の安定化を行うことができる。

Hänsch-Couillard の方法は、水平偏光と鉛直偏光との位相差を検出して、誤差信号とするものである。図 6.2 に示したように、レーザー光をほぼ水平方向に偏光させ、共振器に入射させる。共振器内に設置したセルの窓はブリュースター角に取り付けられている。水平偏光成分はこれらのブリュースター窓をほぼ 100%透過し、共振器内で多重反射する。この多重反射する水平偏光成分のごく一部がブリュースター窓によって反射される。一方、レーザー光にわずかに含まれる鉛直偏光成分は、ブリュースター窓による反射率が大きいいため、共振器内を多重反射しない。ブリュースター窓によって反射され

た光は、 $\lambda/4$ 板を通したのち、偏光ビームスプリッター(PBS)によって水平方向成分と鉛直方向成分に分けられ、それぞれの強度がフォトダイオードで測定される．測定された2つの偏光成分の強度の差が差動増幅器によって増幅され、誤差信号となる．

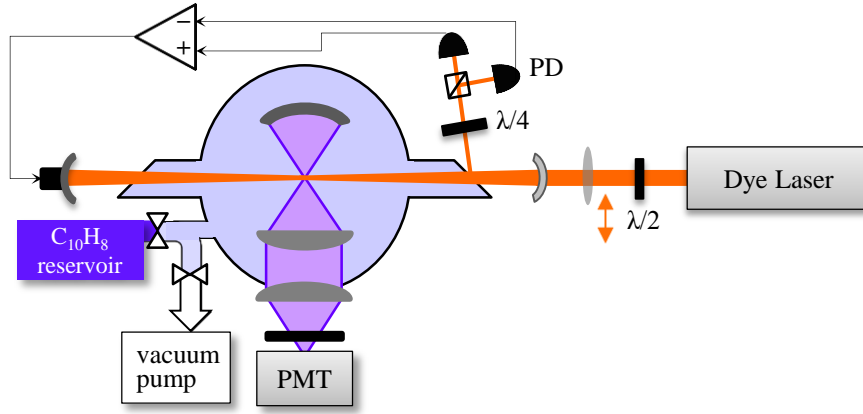


図6.2 入射光が直線偏光のときのドップラーフリー2光子吸収光システムの構成．共振器の安定化には，Hänsch-Couillardの方法を用いた．PD：フォトダイオード，PMT：光電子増倍管．

■誤差信号生成の原理

ここで，Hänsch-Couillardの方法による誤差信号生成の原理について述べる[148]．図6.3にファブリー・ペロー共振器とブリュースター窓をもつセルを模式的に示した．凹面鏡の反射率を R_M ，透過率を T_M とし，ブリュースター窓の反射率と透過率を水平偏光について R_{\parallel} と T_{\parallel} ，鉛直偏光について R_{\perp} ， T_{\perp} として，得られる誤差信号を計算する．入射光の強度 I^0 は電場振幅 E^0 を用いて，

$$I^0 = \frac{1}{2} c \varepsilon |E^0|^2 \quad (6.1)$$

と表される．ここで， c は光速， ε は空気の誘電率である．入射光の偏光の水平方向に対する角度を φ とすると，電場の水平偏光成分 E_{\parallel}^0 と鉛直方向成分 E_{\perp}^0 はそれぞれ

$$E_{\parallel}^0 = E^0 \cos \varphi, \quad E_{\perp}^0 = E^0 \sin \varphi \quad (6.2)$$

となる．

ブリュースター窓に反射される光の電場を求める．共振器を往復せずに反射される光の位相をゼロとして，1往復するときの位相差を δ とする．電場の水平偏光成分は，
 0往復： $E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M}$ ，
 1往復： $E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M} R \cdot e^{i\delta}$ ，
 2往復： $E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M} (R \cdot e^{i\delta})^2$ ，

.....

$$n \text{ 往復: } E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M} (R \cdot e^{i\delta})^n.$$

ここで R は光が1往復したときの振幅比であり, $R = T_{\parallel}^2 R_M$ と表される. 共振器内を多重反射する水平偏光成分の振幅は, これらの総和をとって,

$$\sum_{n=0}^{\infty} E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M} (R \cdot e^{i\delta})^n = \frac{E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M}}{1 - R \cdot e^{i\delta}} \quad (6.3)$$

従って, ブリュースター窓から反射される水平偏光成分の振幅 E_{\parallel} は,

$$E_{\parallel} = \frac{E_{\parallel}^0 \sqrt{T_M R_{\parallel}}}{1 - R \cdot e^{i\delta}} \quad (6.4)$$

となる. 一方, 鉛直偏光成分は多重反射しないので, ブリュースター窓から反射される鉛直偏光成分の振幅は,

$$E_{\perp} = E_{\perp}^0 \sqrt{T_M R_{\perp}} \quad (6.5)$$

となる.

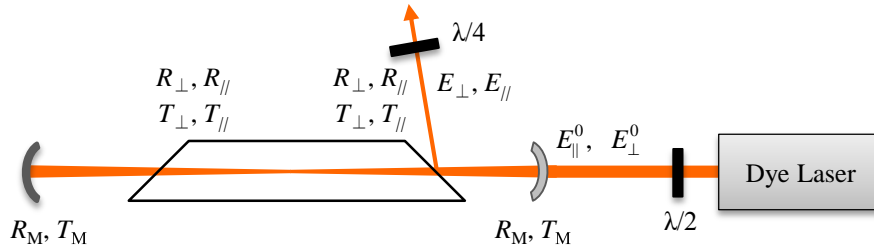


図6.3 2光子吸収システムのミラーやブリュースター窓の特性.

ブリュースター窓で反射された光を $\lambda/4$ 板に通す. $\lambda/4$ 板の速軸と遅軸を図 6.4 のような向きにとり, 電場のそれぞれの方向の成分を E_f , E_s とする. $\theta = 45^\circ$ のとき,

$$\begin{pmatrix} E_f \\ E_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & \sin 45^\circ \\ i \sin 45^\circ & -i \cos 45^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}$$

となる. これを偏光ビームスプリッターで水平偏光成分 E_{\parallel}' と鉛直偏光成分 E_{\perp}' に分けたときの電場振幅は,

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}' \\ E_{\perp}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 45^\circ & -\sin 45^\circ \\ \sin 45^\circ & \cos 45^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_f \\ E_s \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1-i & 1+i \\ 1+i & 1-i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}$$

となり, それぞれをフォトディテクターで測定したときの強度の差は,

$$I_{\parallel}' - I_{\perp}' = \frac{1}{2} c \varepsilon \left(|E_{\parallel}'|^2 - |E_{\perp}'|^2 \right) = c \varepsilon \left\{ \text{Im}(E_{\parallel}) \text{Re}(E_{\perp}) - \text{Re}(E_{\parallel}) \text{Im}(E_{\perp}) \right\} \quad (6.6)$$

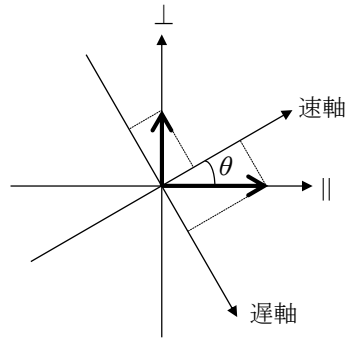


図6.4 入射光の偏光とλ/4板の速軸と遅軸.

となる．ここで Re と Im はそれぞれ実数部と虚数部を表す．

(6.6)式に(6.2), (6.4), (6.5)式を代入すると,

$$I_{\parallel}' - I_{\perp}' = I^0 \cdot 2 \cos \varphi \sin \varphi \frac{T_M R \sqrt{R_{\parallel} R_{\perp}} \sin \delta}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\delta/2)} \quad (6.7)$$

となる．これを，共振器を共鳴させるための誤差信号として用いる．この式からわかるように，誤差信号は位相差 δ が $2n\pi$ (n は整数) のときゼロを横切り，極大（または極小）をとった後，再び緩やかにゼロに近づく．

図 6.5 は実際に得られた共振器の透過光強度と誤差信号を，同時にオシロスコープで記録したものである．レーザーの周波数を一定として，ピエゾ素子によって共振器長に変調を加え，複数の共鳴が見えるようにして測定した．誤差信号は共鳴の位置で鋭くゼロを横切っている．この誤差信号を増幅し，ピエゾ素子の駆動電圧に帰還することにより

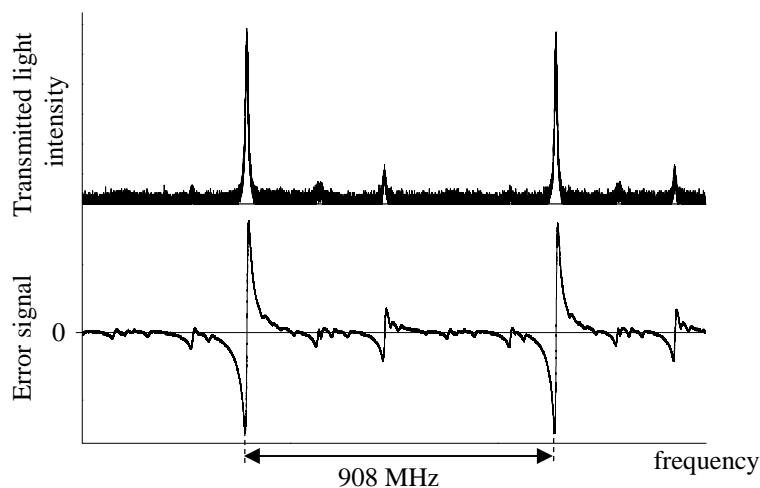


図6.5 共振器の透過光強度とHänsch-Couillardの方法で得られた誤差信号．誤差信号は共振器の共鳴位置で鋭くゼロを横切る．FSR ≈ 908 MHz, $\Delta\omega/2\pi \approx 9.7$ MHz, フィネス94.

よって、共振器をレーザー光に安定化した．帰還利得を最適化することで，誤差信号はゼロ付近に保たれ，レーザー光周波数を掃引した際も共振器は共鳴状態に安定化される．共振器の透過特性から計算したフィネスはおおよそ 94 であった．今回の実験ではレーザーの入射パワーは 480 mW であったので，共振器内では 45 W のパワーが得られている．

＜円偏光レーザーによるドップラーフリー2光子吸収分光システム＞

次に円偏光レーザー光を入射させるときのドップラーフリー2光子吸収分光システムについて説明する．ファブリー・ペロー型共振器を構成した凹面鏡は直線偏光の場合に用いたものと同一であり，一方の凹面鏡をピエゾ素子に取り付け，共振器長を制御する点も同様である．異なる点は，偏光によって透過率が変化しないようにサンプルセルの窓を入射光に対して垂直に取り付けたことと，共振器を安定化するために Pound-Drever Hall (PDH)法[122]を用いた点である．PDH 法とは，近年最も広くレーザー等の安定化に利用されている方法であり，原子や分子の遷移にレーザーを安定化させるときなどに用いられる FM 分光法も，この PDH 法と同様の原理に基づいている．本研究では色素レーザー光を外部リファレンス共振器に安定化させるためにも用いられている（4.3 節）．PDH 法の特徴は，レーザーの位相の高速な変動に対しても誤差信号が得られることや偏光に依存しないことである．

図 6.6 に PDH 法による共振器長の安定化システムの構成を示した．レーザー光を位相変調してサイドバンドを生成し，共振器からの反射光に含まれるキャリア成分とサイドバンドとのビート信号から，誤差信号を得る．図 6.6 に示したように，水平偏光の色

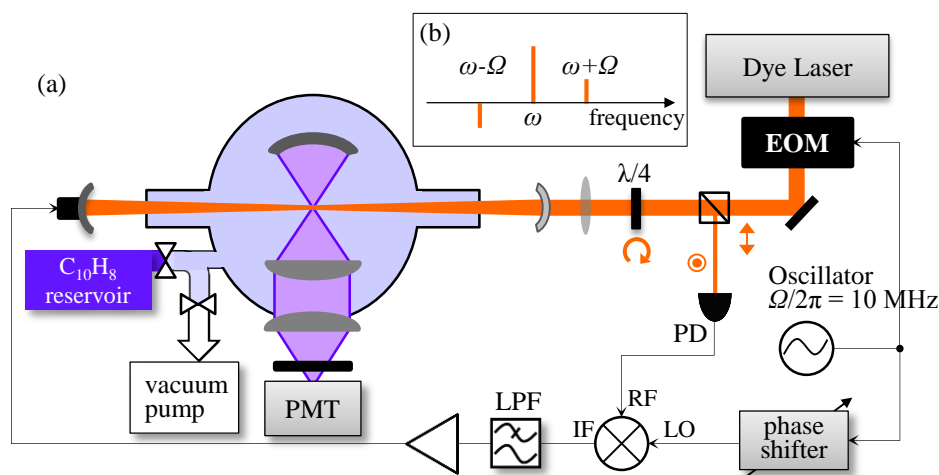


図6.6 (a) 入射光が円偏光のときのドップラーフリー2光子吸収分光システムの構成．共振器長の安定化に，Pound-Drever Hall (PDH)法を用いた．PD：フォトダイオード，PMT：光電子増倍管，EOM：電気光学変調器．(b) EOMによって位相変調されたレーザー光のスペクトル．

素レーザー光を電気光学変調器 (EOM) によって 10 MHz で位相変調した。変調された光を偏光ビームスプリッター (PBS) に通過させ、 $\lambda/4$ 板で円偏光にした後、共振器に入射させた。共振器内に設置したナフタレンセルは、円偏光レーザーが共鳴できるように、透過率 99.6 % の AR コートを施した窓を入射光に垂直に取り付けた。共振器で反射された光は再び $\lambda/4$ 板を通過し、入射光の偏光と直交した向きに偏光され、PBS で反射される。この反射光強度をフォトダイオードで検出し、移相器を通した変調信号とともに RF ミキサーに入力した。この RF ミキサーの IF 出力より得られる差周波成分をローパス・フィルターで取り出し、安定化のための誤差信号とした。

■誤差信号生成の原理

PDH 法で誤差信号が生成される原理について説明する[149]。まず、入射光の電場を $E = E^0 e^{i\omega t}$ 、反射光の電場を E_{ref} とすると、共振器の反射係数 $F(\omega)$ は、

$$F(\omega) = \frac{E_{\text{ref}}}{E} = \frac{r \left[\exp \left(i \frac{\omega}{f_{\text{FSR}}} \right) - 1 \right]}{1 - r^2 \exp \left(i \frac{\omega}{f_{\text{FSR}}} \right)} \quad (6.8)$$

と表される。ここで f_{FSR} は共振器の FSR (Free Spectral Range), r は電場についての反射率である。図 6.7 には、今回使用した共振器で測定した反射光強度の周波数依存性を示した。共振器からの反射光は、共鳴位置で極小となる。

EOM によって角周波数 Ω で位相変調されたレーザー光は、

$$E_{\text{mod}} = E_0 e^{i(\omega t + \beta \sin \Omega t)} \quad (6.9)$$

と表される。ここで β は EOM による変調の大きさを表す。これをベッセル関数 $J_0(\beta)$, $J_1(\beta)$ を使って書き直すと、

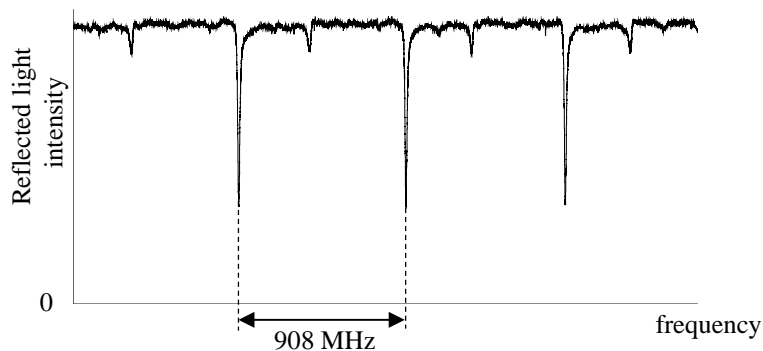


図6.7 共振器の反射光強度。共振器がレーザーに共鳴するとき、反射光強度は極小値をとる。

$$E_{\text{mod}} \approx \{J_0(\beta) + 2iJ_1(\beta)\sin\Omega t\}e^{i\alpha t} = E_0 \{J_0(\beta)e^{i\alpha t} + J_1(\beta)e^{i(\omega+\Omega)t} - J_1(\beta)e^{i(\omega-\Omega)t}\} \quad (6.10)$$

となる．このように EOM によって位相変調された周波数成分は，レーザーのスペクトルにサイドバンドを生じさせる（図 6.6(b)）．

位相変調されたレーザー光の共振器からの反射光電場 $E_{\text{mod,ref}}$ は，

$$E_{\text{mod,ref}} = E_0 \{F(\omega)J_0(\beta)e^{i\alpha t} + F(\omega+\Omega)J_1(\beta)e^{i(\omega+\Omega)t} - F(\omega-\Omega)J_1(\beta)e^{i(\omega-\Omega)t}\} \quad (6.11)$$

と表される．反射光の電場の 2 乗を計算すると，

$$\begin{aligned} |E_{\text{mod,ref}}|^2 &= 2\sqrt{|E_0J_0(\beta)|^2} \sqrt{|E_0J_1(\beta)|^2} \\ &\times [\text{Re}\{F(\omega)F^*(\omega+\Omega) - F^*(\omega)F(\omega-\Omega)\}\cos\Omega t \\ &+ \text{Im}\{F(\omega)F^*(\omega+\Omega) - F^*(\omega)F(\omega-\Omega)\}\sin\Omega t] \\ &+ (\text{DC components}) + (2\Omega \text{ terms}) \end{aligned} \quad (6.12)$$

となる．フォトダイオード(PD)ではこれに比例した光の強度が検出される．この式から，反射光の強度信号から，EOM の変調角周波数 Ω で振動するビート成分が得られることがわかる．そのほかに DC 成分と 2Ω で振動する成分が含まれるが，省略して記述している．移相器によって位相を調整した変調信号を RF ミキサーの LO 入力へ，フォトダイオードからの信号を RF 入力へ入力し，IF 出力をローパス・フィルターに通すと，角周波数 Ω で振動する成分の振幅，

$$\text{Re}\{F(\omega)F^*(\omega+\Omega) - F^*(\omega)F(\omega-\Omega)\} \quad (6.13)$$

または，

$$\text{Im}\{F(\omega)F^*(\omega+\Omega) - F^*(\omega)F(\omega-\Omega)\} \quad (6.14)$$

が得られる．ここで定数の係数は省略した．

$F(\omega)F^*(\omega+\Omega) - F^*(\omega)F(\omega-\Omega)$ は，変調周波数 Ω が共振器の共鳴幅 $\Delta\omega$ より小さい ($\Omega \ll \Delta\omega$) ととき実数となり，また Ω が $\Delta\omega$ より十分大きい ($\Omega \gg \Delta\omega$) ととき虚数となる．よって $\Omega \ll \Delta\omega$ の場合には反射光強度の $\cos\Omega t$ 成分が誤差信号として働き， $\Omega \gg \Delta\omega$ の場合には $\sin\Omega t$ 成分が誤差信号として働く．移相器を用いるのは，EOM の変調信号の位相がビートの $\cos\Omega t$ 成分や $\sin\Omega t$ 成分と適切な位相関係をとるように調整するためである．

このビート成分から誤差信号が得られる理由は直観的には次の通り説明することができる．共振器が共鳴したとき，反射光は入射したレーザー光と同じ位相を持つので，2つのサイドバンドから生成されるビートは互いに逆位相で打ち消しあい，誤差信号はゼロとなる．また，共鳴からずれると，レーザー光の位相がシフトするために，2つのビートは打ち消しあわず，誤差信号が発生する．

得られる誤差信号の形は，変調周波数と共振器の共鳴幅の比によって様々に変化する[150]．本研究では共振器の共鳴の半値半幅が約 4.3 MHz であるのに対して変調周波数を 10 MHz とした．図 6.8 に今回の共振器について透過光強度と誤差信号を示した．

誤差信号は共振器の共鳴位置で鋭くゼロを横切っている．共振器のフィネスは 106 であるので，480 mW の入射光パワーに対して共振器内で得られるパワーは約 51 W である．

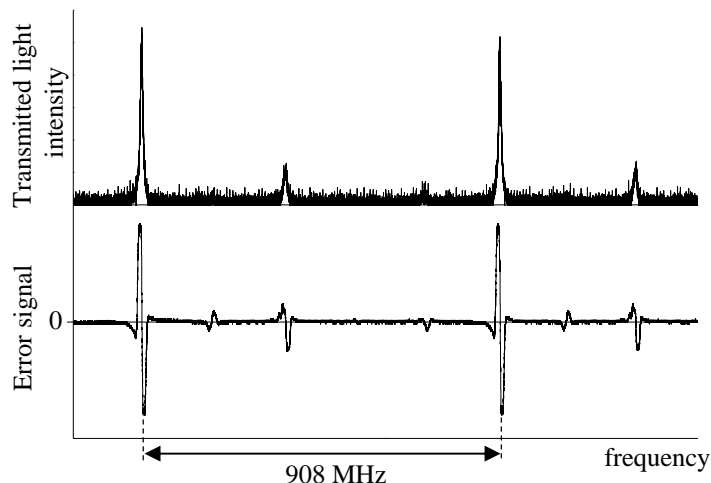


図6.8 共振器の透過光強度とPDH法で得られた誤差信号．誤差信号は共振器の共鳴位置で鋭くゼロを横切る．FSR \approx 908 MHz, $\Delta\omega/2\pi \approx 8.6$ MHz, フィネス106.

6.2 ナフタレン分子スペクトル

本研究では，色素レーザーの周波数を 596 nm 付近で掃引し，ナフタレン分子の基底状態から第一励起状態への 2 光子遷移を測定した．図 6.9 に，ナフタレン分子の 1 重項状態の第一励起状態 ($S_1^1B_{1u}$) と第 2 励起状態 ($S_2^1B_{3u}$) への遷移エネルギーを示した．測定した遷移はおよそ 33578 cm^{-1} にバンドオリジンを持ち，Boesl らによって $S_1^1B_{1u}(\nu_4 = 1:b_{1u}(\text{C-C stretch})) \leftarrow S_0A_g(\nu = 0)$ 遷移と帰属されている．2 光子遷移では，始状態と終状態の積が $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ となる状態間の遷移のみが許容となる．この $S_1^1B_{1u}(\nu_4 = 1:b_{1u})$ では電子状態と振動状態の対称性の積が A_g となるため， $S_1^1B_{1u}(\nu_4 = 1:b_{1u}) \leftarrow S_0A_g(\nu = 0)$

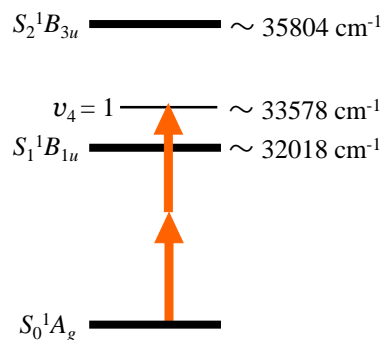


図6.9 測定したナフタレン分子の遷移．

遷移は、振電相互作用によって許容となる．この遷移の 0-0 バンドとのエネルギー差はおよそ 1560 cm^{-1} である．

6.2.1 測定の概要

本研究はまず、周波数計測システムとして図 6.1(a)に示したビート周波数の直接測定システムを用い、ドップラーフリー 2 光子吸収分光システムでは直線偏光による測定を行った．図 6.10 に、測定で得られたナフタレン分子スペクトルとヨウ素分子の飽和吸収スペクトル、周波数計測システムで用いた AOM のシフト周波数 $2f_{\text{AOM}}$ と測定したビート周波数 f_{beat} を示した．スペクトルの測定は複数回に分けて行った． $2f_{\text{AOM}}$ や f_{beat} が不連続に見える部分は測定のつなぎ目部分である．ナフタレン分子のスペクトルは 2 光子遷移であるため、横軸は、色素レーザーの波数の 2 倍となっている．測定は、色素レーザーの掃引レートを 1 MHz/s 、ビート周波数測定と光子計測のゲート時間を 0.2 s として行った．よって、2 光子スペクトルの測定ステップは 400 kHz/sample である．図に示した範囲の測定では、色素レーザーをおよそ 1.4 cm^{-1} の範囲にわたって掃引したので、測定時間はおよそ 12 時間程度であった．ナフタレンセルの圧力は 20 Pa に保って測定を行った．

測定したスペクトルの不確かさは、5 章に述べたように f_{beat} の分布から見積もることができる．図 6.10 には、(i) $33576.90 - 33577.00\text{ cm}^{-1}$ と (ii) $33576.12 - 33576.22\text{ cm}^{-1}$ の範囲のビート周波数の分布を示した．(i) の範囲では、ガウス関数にフィットしたビートの分布の幅はおよそ 70 kHz であり、測定のステップがスペクトルの線幅よりも十分に小さいならば、5 章と同様に測定の不確かさを数 10 kHz 程度と見積もることができる．一方(ii)の範囲では、ビートの分布の幅は(i)の 2 倍程度に広がっている．この分布から、この範囲の測定の不確かさは(i)の範囲の 2 倍程度と見積もられる．図 6.1 に示した範囲には、このように f_{beat} の分布の幅が広がっている箇所が複数みられる． f_{beat} の分布の広がり の原因として、十分なビート信号の強度が得られなかったために、カウンターによる周波数測定に不確かさが生じたことが考えられる．ナフタレン分子の 2 光子吸収スペクトルの横軸は、色素レーザーの周波数の 2 倍となるので、不確かさも 2 倍として見積もる必要がある．

得られたナフタレン分子スペクトルは、バンドオリジンを含む振電バンドの一部分であり、バンドは低波数側に向かって広がっている．スペクトルに見られる多数の信号は、ナフタレン分子の電子・振動・回転遷移である．図 6.11(a)に、得られたスペクトルの一部を拡大して示す．今回の測定では、回転線をすべて分離して観測することに成功し、回転構造のパターンを見て取ることができた．

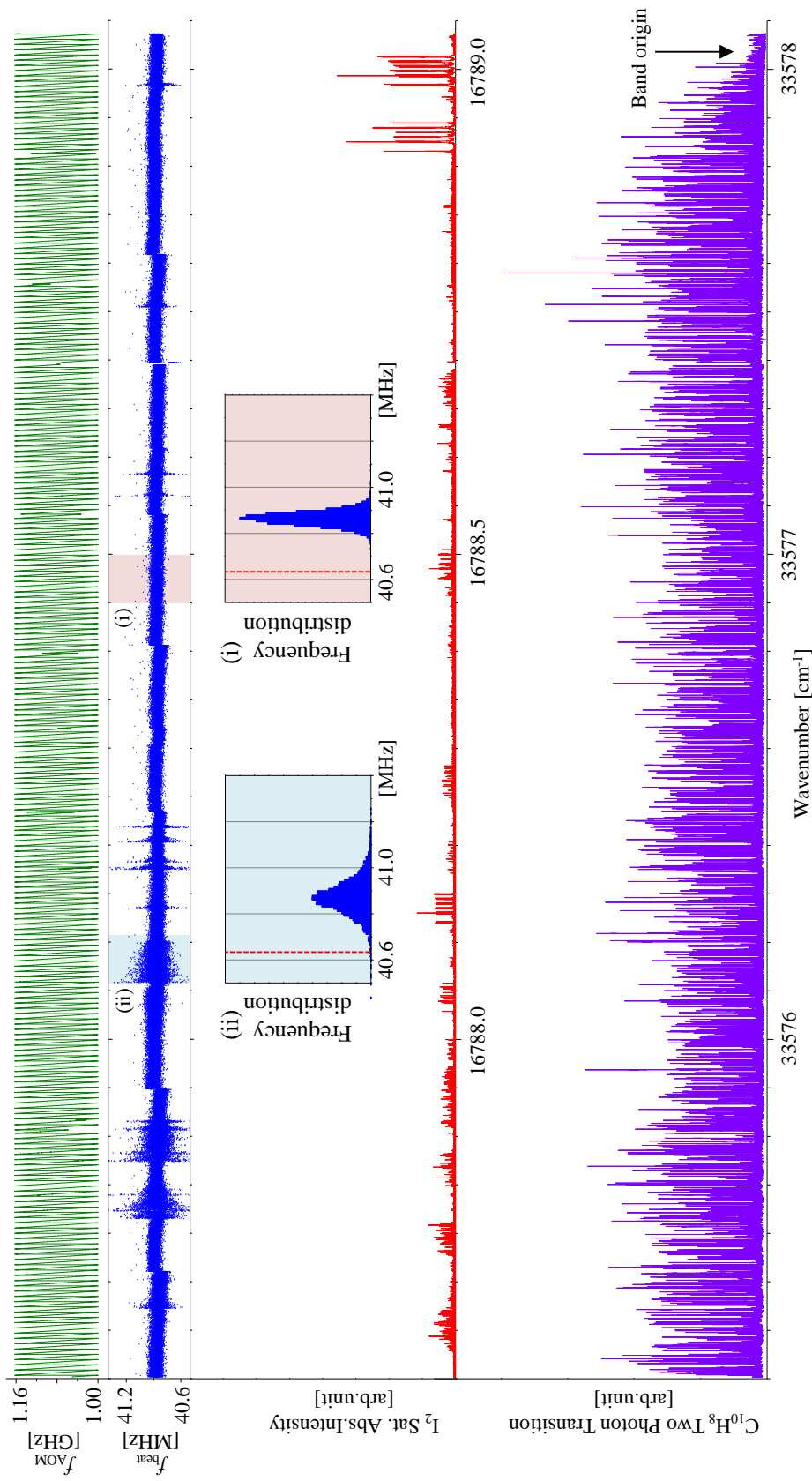


図 6.10 ナフタレン分子のドップラフリー-2光子吸収スペクトルとヨウ素分子の飽和吸収スペクトル. $S_1B_{1u}(v_4=1:b_{1u}(\text{C-C stretch})) \leftarrow S_0^1A_g(v=0)$ 遷移のバンドオリジン(33578 cm $^{-1}$)付近を測定した. 横軸の波数は周波数計測システムによって校正しており, 2光子吸収スペクトルの横軸はレーザー波数の2倍となっている. 色素レーザーの掃引レート: 1 MHz/s, ゲートタイム: 0.2 s. (i) 33576.90-33577.00 cm $^{-1}$ の範囲のビート周波数の分布. (ii) 33576.12-33576.22 cm $^{-1}$ の範囲のビート周波数の分布. (b) 33576.90-33577.00 cm $^{-1}$ の範囲のビート周波数の分布.

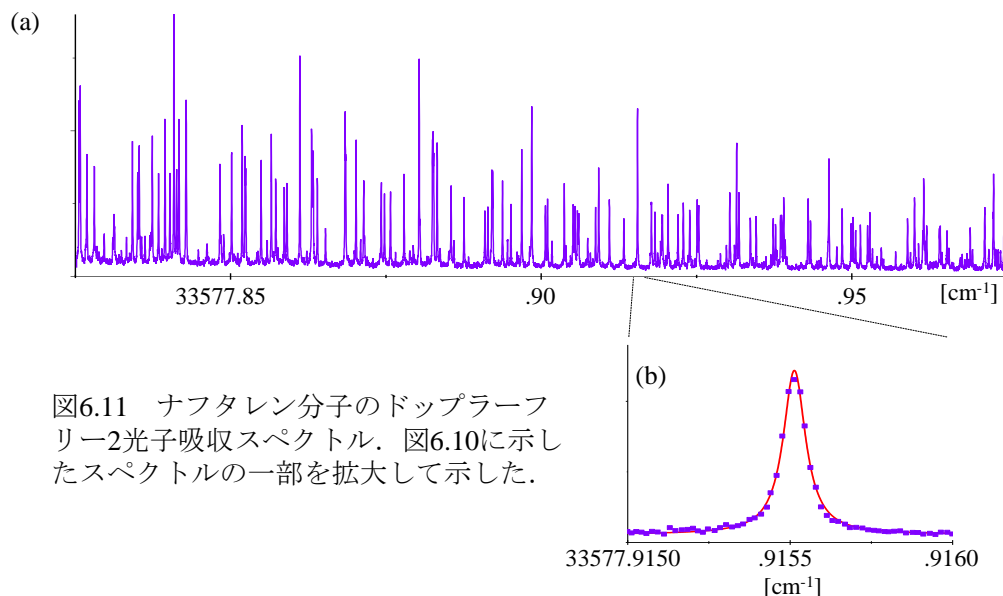


図6.11 ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収スペクトル. 図6.10に示したスペクトルの一部を拡大して示した.

6.2.2 線幅

図 6.11(b)に, $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移($J=14, K_a=0, K_c=14$)と帰属される1本のスペクトル線の拡大図を示した. 測定点とフィットしたローレンツ関数を示している. フィットしたローレンツ関数の FWHM は 2.48 MHz であった. この値は, これまでに行われたナフタレン分子の高分解能分光の中で最も狭いものである. ここで, $S_1^1B_{1u}(v_4=1:b_{1u})$ 状態の励起寿命 175 ns[70]から計算されたスペクトルの自然幅は, 2章(2.4)式より 0.91 MHz であるから, 今回得られたスペクトルは自然幅に対して広がっていることになる. この広がり の原因として, 圧力幅 (2.1 参照) が考えられる.

そこで, サンプル圧力の線幅への影響を調べるために, ナフタレンセルの圧力を変化させて, 線幅の変化を測定した. 測定は, 高い精度を得るために, 色素レーザーの掃引レートを 0.5 MHz/s, ゲート時間を 0.1 s として行った. 2光子吸収スペクトルの測定ステップは 100 kHz/sample である. セルの圧力は 5–40 Pa の範囲で変化させた. 5–20 Pa の測定は室温で行い, 30 Pa と 40 Pa の測定ではセルを熱して, 分子の蒸気圧を上げて測定した. 図 6.12 に 15 Pa の測定で得たスペクトルと, 圧力を変化させて測定したスペクトルの FWHM の変化を示した. 圧力を下げると圧力幅が小さくなり, 線幅が減少している. 圧力に対する線幅のプロットは, 直線でよく近似できることがわかる. 今回の測定では, セル内の圧力の測定はピラニ真空計を用いて行ったため, 圧力測定の不確かさが大きく, 圧力幅のプロットのばらつきが大きくなったと考えられる. 近似直線を, 圧力ゼロに外挿した点でも自然幅からの広がりが見られる. 圧力幅以外の広がり の原因として, トランジットタイムによる広がりや飽和幅の影響が考えられる.

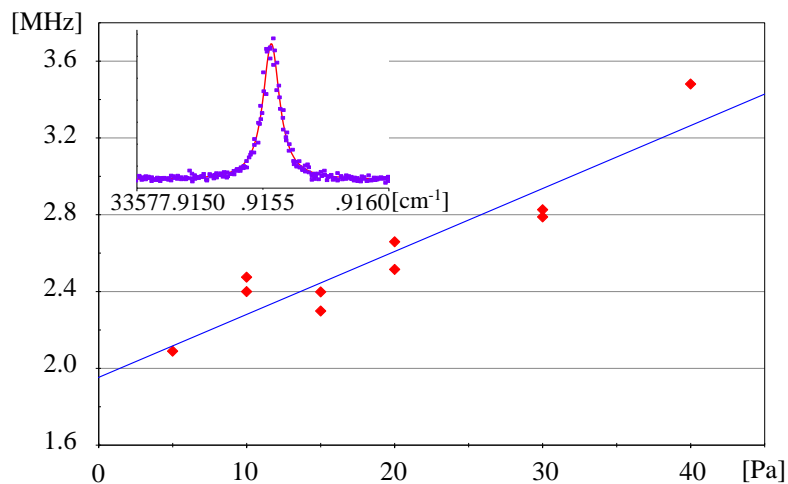


図6.12 ドップラーフリー2光子吸収スペクトルの圧力広がり. 測定点 (◆) と直線近似. 2光子換算した色素レーザーの掃引レート : 1 MHz/s, ゲートタイム : 0.1 s.

6.2.3 スペクトルの解析

<回転線の帰属>

測定したナフタレン分子の電子・振動・回転スペクトルの帰属を行った. 図 6.10 に示したスペクトルのうち, 1466本を $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移 ($J=3-42$, $K_a=0-27$) として帰属した. 図 6.13 は, 得られたスペクトルのバンドオリジン付近を拡大して, その帰属を示したものである. 帰属 J_{Kc} を K_a ごとに示している.

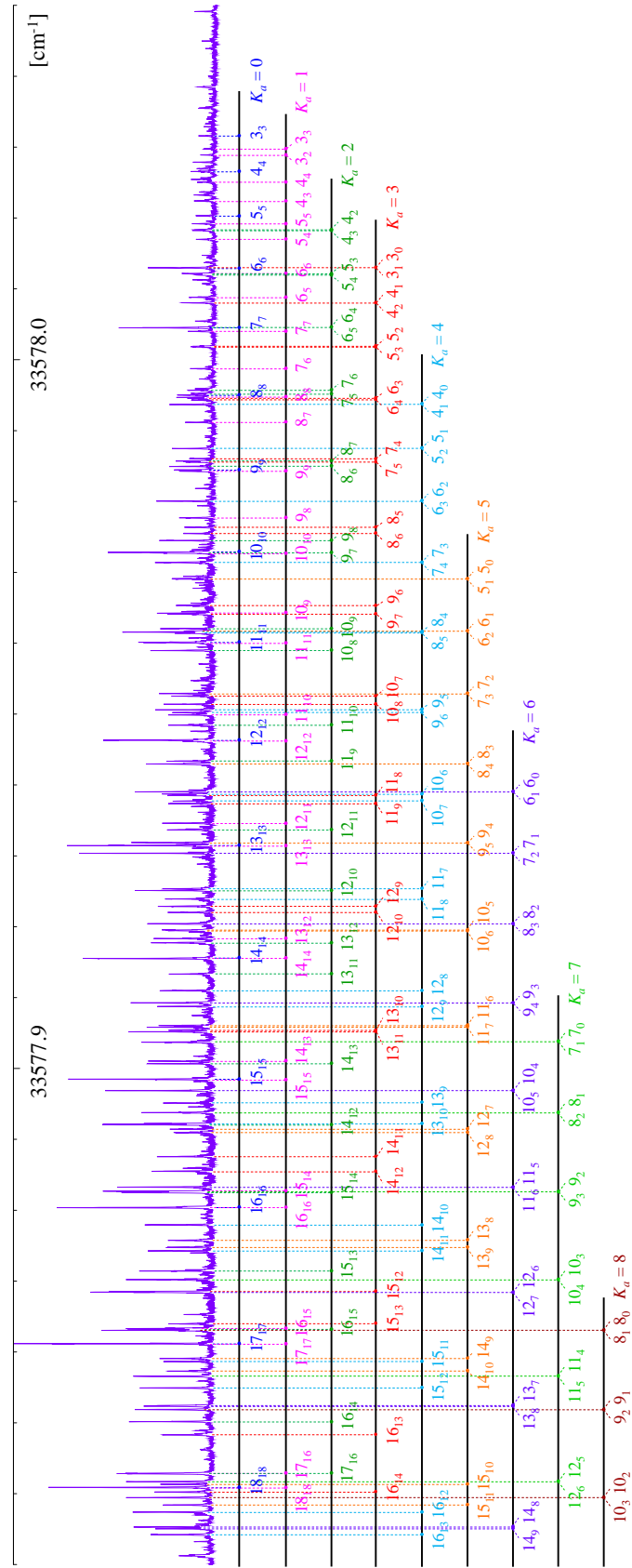


図 6.13 ナフタレン分子のドップラーフリー-2 光子吸収スペクトルの帰属. 図6.10に示したスペクトルのバンドオリジン付近を拡大して示している. 帰属は K_a の値ごとに, J_{kc} として示した.

＜分子定数の計算＞

遷移の帰属を行うとともに、分子定数を求めた。3章にも述べたように、ナフタレン分子の回転構造は非対称コマ分子の回転のハミルトニアンによって表される。計算では、(3.42)式の遠心力による補正の項を考慮した回転のハミルトニアン、

$$\begin{aligned}
 H_r = & \left(\frac{B+C}{2} \right) J^2 + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) J_a^2 + \left(\frac{B-C}{4} \right) (J_+^2 + J_-^2) \\
 & - D_J (J^2)^2 - D_{JK} J^2 J_a^2 - D_K J_a^4 \\
 & - \frac{1}{2} \left[(d_J J^2 + d_K J_a^2) (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2) (d_J J^2 + d_K J_a^2) \right]
 \end{aligned} \quad (3.42)$$

を用いた。さらに高次の項まで計算することも可能である[151]が、今回の計算では、 J^4 と K^4 の項までを考慮した。この回転のハミルトニアンの行列要素は、

$$\begin{aligned}
 \langle v; J \ K | H_r | v; J \ K \rangle = & \left(\frac{B+C}{2} \right) J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) K^2 \\
 & - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4
 \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\begin{aligned}
 \langle v; J \ K \pm 2 | H_r | v; J \ K \rangle = & \left[\left(\frac{B-C}{4} \right) - d_J J(J+1) - \frac{1}{2} d_K \{ (K \pm 2)^2 + K^2 \} \right] \\
 & \times \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}
 \end{aligned} \quad (6.16)$$

として与えられる。

計算では、ハミルトニアンに含まれる回転定数 A, B, C と、遠心補正の係数 $D_J, D_{JK}, D_K, d_J, d_K$ を求める。まず、基底状態と励起状態のそれぞれについて、ハミルトニアンを対角化して回転のエネルギーを求める。基底状態と励起状態の回転のエネルギーをそれぞれ $E_{\text{rot,excited}}, E_{\text{rot,ground}}$ とすると、電子・振動・回転の遷移エネルギー E_{tran} は、

$$E_{\text{tran}} = T_0 + E_{\text{rot,excited}} - E_{\text{rot,ground}} \quad (6.18)$$

となる。ここで T_0 はバンドオリジンの遷移エネルギーを表す。本研究では、基底状態の定数を固定し、励起状態の定数について最小二乗法によるフィッティングを行った。フィッティングの方法は、ヨウ素分子の超微細構造定数の計算と同様に行い、詳細はAppendix IIに示した通りである。基底状態の定数としては、遠赤外領域の振動回転スペクトルの測定より求められた値[152]を用いた。

計算で得られた励起状態の定数を表 6.1 に示す。帰属されたスペクトルのうち摂動の見られない 963 本($J = 3 - 35, K_a = 0 - 27$)の遷移周波数を用いて計算を行った。表 6.1 には定数とともに、定数の誤差をカッコ内に示した。励起状態の定数の誤差は、今回我々が行ったフィッティングで生じた誤差であるが、基底状態の誤差は文献からの引用である。励起状態の定数の誤差は、基底状態の定数の誤差と同程度であった。また、最小二乗法によるフィッティングの標準偏差は 8.1 MHz であった。このフィッティングの標準偏差の値は、今回の分光システムで得られる周波数精度が 100 kHz 以下であるのに対して非常に大きい。よって今回求めた励起状態の定数の精度は、基底状態の定数の精度に

制限されていると考えられる.

表6.1 ナフタレン分子の分子定数

	$S_1B_{1u}(v_4=1)$ This work [cm^{-1}]	$S_0A_g(v=0)$ [cm^{-1}] ^[152]
A	0.101 380 6 (3)	0.104 051 836(124)
B	0.040 434 0 (2)	0.041 127 33 (37)
C	0.028 932 6 (2)	0.029 483 552(140)
$D_j \times 10^9$	1.35(10)	0.528(49)
$D_{jk} \times 10^8$	-1.26(5)	0.1206(145)
$D_k \times 10^8$	1.52(4)	0.5648(112)
$d_j \times 10^9$	3.51(8)	0.1752
$d_k \times 10^7$	1.03(1)	0.01951

<励起状態における相互作用>

一部の遷移について表 6.1 に得られた定数から計算した遷移波数と測定値との差を K_a ごとに図 6.14 に示した. $K_a \geq 1$ の遷移には図 3.13(b)と同様の系統的な周波数シフトが生じており, 励起状態に摂動が生じていることを示している. 系統的な周波数シフトは, $K_a + K_c = J$ の状態のみに生じ, K_a の値が大きくなるほど大きな J で摂動が起こり, また, 周波数シフトが大きくなる. これらのことから, この摂動が **parallel** コリオリ相互作用 (3.2.5 節) によるものであると考えられる.

3章に述べたように, **parallel** コリオリ相互作用が起こるのは, 相互作用する2つの振動状態と a 軸 (z 軸) 周りの回転の対称性の積が全対称である場合である. ナフタレン分子 (点群 D_{2h}) では z 軸周りの回転は B_{1g} 対称性を持つから, 励起状態の振動状態 ($v_4 = 1:b_{1u}$) との積は, $B_{1g} \times b_{1u} = a_u$ となる. よってこの状態と **parallel** コリオリ相互を生じる振動状態は, a_u 対称性をもつ振動状態である.

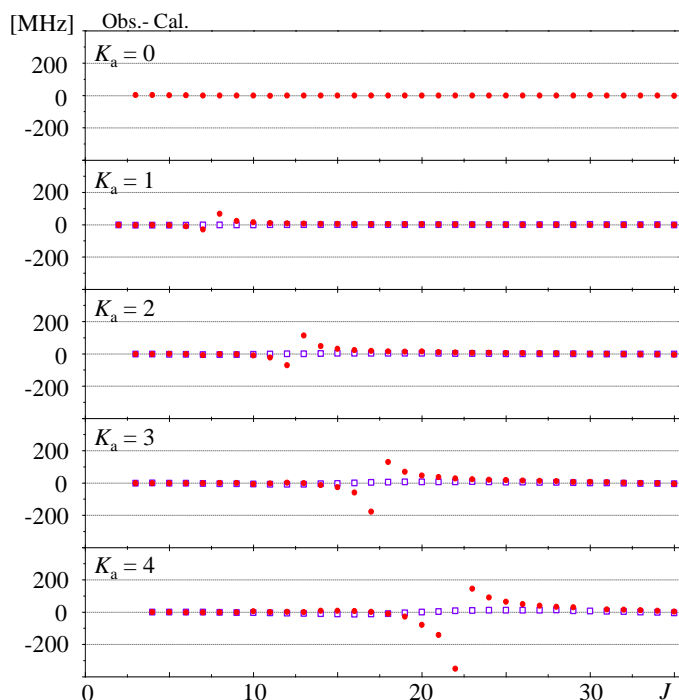


図6.14 測定値とフィッティングによって得られた定数から計算した遷移エネルギーの差. (\square) $K_a + K_c = J + 1$, (\bullet) $K_a + K_c = J$ の準位, を K_a の値ごとにプロットした.

6.2.4 遷移強度の計算

得られた定数から, ナフタレン分子の $S_1^1B_{1u}(v_4 = 1:b_{1u} \text{ (C-C stretch)}) \leftarrow S_0A_g(v = 0)$ 遷移の各々の電子・振動・回転線について遷移周波数を計算し, それぞれの遷移強度を計算することで, バンド全体のスペクトルの概形を求めた. 2光子吸収遷移の選択則は, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$ であるが, 非対称コマ分子では回転の対称性が等しい状態間のみに遷移が起こるので, $Q^{(K)}(J)$ 遷移を含む 15 の遷移が許容である. 計算では 15 の遷移について, 円偏光の場合と直線偏光の場合の遷移強度を計算した.

回転遷移の遷移強度 I は,

$$I \propto (2J+1) \times (\text{核スピンの統計的重率})$$

$$\times (\text{始状態の分布数}) \times (\text{ボルツマン因子}) \times (\text{遷移確率})$$

として求められる. $(2J+1)$ は磁場のないときの回転状態の縮重度を表す. 基底状態の核スピンの統計的重率は, 回転の対称性から,

$$A : B_1 : B_2 : B_3 = 76 : 60 : 60 : 60$$

となる (3.2.4 節). K_a と K_c の偶奇性と非対称コマ分子の回転の対称性の関係は 3 章に示した. また, 基底状態のボルツマン因子 N_B は,

$$N_B = \exp(E_{\text{rotation}}/k_B T) \quad (6.19)$$

として得られる．ここで E_{rotation} は基底状態の回転のエネルギー， k_B はボルツマン定数， T は絶対温度である．ドップラーフリー 2 光子吸収分光法では，基底状態のエネルギー分布が室温のボルツマン分布に従う．よって，回転温度を数 K まで冷却する分子線を用いた高分解能分光法に比べて，高い回転状態からの遷移を観測することが可能である．

次に，2 光子遷移の遷移確率を計算する．2 光子遷移の遷移確率は Chen らによって対称コマ分子について理論計算され[153]，Metz らはこれを非対称コマ分子の 2 光子遷移に応用した[154]．ナフタレン分子は非対称コマ分子であるが，その非対称性パラメーター $(2B - A - C)/(A - C)$ は -0.69 なので，偏長対称コマ分子として近似し，遷移強度を計算することができる[111]．表 6.2 に非対称コマ分子が遷移許容となる遷移について，2 光子遷移確率の式を示した[153]．直線偏光での遷移確率 $T(\uparrow\uparrow)$ および， $^{Q(K)}Q(J)$ 遷移のみ円偏光での遷移確率 $T(\uparrow\uparrow)$ を示した． $^{Q(K)}Q(J)$ 遷移以外の遷移では，円偏光での遷移確率は直線偏光での遷移確率の 1.5 倍である．表に $M_{\lambda\lambda'}$ と表した部分は，

$$M_{\lambda\lambda'} = \sum_i \frac{\mu_{fi}^{\lambda} \mu_{i0}^{\lambda'}}{E_{i0} - \hbar\omega} \quad (6.20)$$

であり，電子遷移の遷移行列要素を示している．ここで μ_{fi}^{λ} と $\mu_{i0}^{\lambda'}$ はそれぞれ，中間状態 (i) から終状態 (f)，始状態 (0) から中間状態 (i) への遷移双極子モーメントを表し， λ, λ' は分子軸座標を表す．また E_{i0} は始状態から中間状態への遷移エネルギーであり， ω は入射光の角周波数を表している．今回の計算では， M_{00} , M_{11} , M_{-1-1} , M_{1-1} , M_{-11} はすべて 1 とし計算した．

計算は $J = 0 - 200$ のすべての遷移について行った．計算した遷移強度を，直線偏光の場合 (図 6.15) と円偏光の場合 (図 6.16) について示す．バンドオリジンをゼロとして， -50 cm^{-1} から 25 cm^{-1} までの範囲を示している．直線偏光では $^{Q(K)}Q(J)$ 遷移が最も強く，この結果は直線偏光による測定で得られたスペクトルとよく一致する．円偏光でも $^{Q(K)}Q(J)$ 遷移が最も強いが，円偏光の場合には， $^{S(K)}S(J)$ や $^{O(K)}O(J)$ などの遷移についてもある程度強い遷移強度が得られることがわかる．

表6.2 2光子遷移確率

$$\frac{45}{4}T(\uparrow\uparrow)$$

$\Delta K \setminus \Delta J$	+2 (S branch)	+1 (R branch)
+2	$6(2J+5)(2J+1) \begin{pmatrix} J+2 & J & 2 \\ K+2 & -K & -2 \end{pmatrix}^2 M_{11} ^2$	$6(2J+3)(2J+1) \begin{pmatrix} J+1 & J & 2 \\ K+2 & -K & -2 \end{pmatrix}^2 M_{11} ^2$
-2	$6(2J+5)(2J+1) \begin{pmatrix} J+2 & J & 2 \\ K-2 & -K & 2 \end{pmatrix}^2 M_{-11} ^2$	$6(2J+3)(2J+1) \begin{pmatrix} J+1 & J & 2 \\ K-2 & -K & 2 \end{pmatrix}^2 M_{-11} ^2$
0	$(2J+5)(2J+1) \begin{pmatrix} J+2 & J & 2 \\ K & -K & 0 \end{pmatrix}^2 2M_{00} + 2M_{1-1} + M_{-11} ^2$	$(2J+3)(2J+1) \begin{pmatrix} J+1 & J & 2 \\ K & -K & 0 \end{pmatrix}^2 2M_{00} + 2M_{1-1} + M_{-11} ^2$

0 (Q branch)	-1 (P branch)	-2 (O branch)
$6(2J+1)^2 \binom{J}{K+2} \binom{J}{-K} \binom{2}{-2} M_{11} ^2$	$6(2J+1)(2J-1) \binom{J-1}{K+2} \binom{J}{-K} \binom{2}{-2} M_{11} ^2$	$6(2J+1)(2J-3) \binom{J-2}{K+2} \binom{J}{-K} \binom{2}{-2} M_{11} ^2$
$6(2J+1)^2 \binom{J}{K-2} \binom{J}{-K} \binom{2}{2} M_{-11} ^2$	$6(2J+1)(2J-1) \binom{J-1}{K-2} \binom{J}{-K} \binom{2}{2} M_{-11} ^2$	$6(2J+1)(2J-3) \binom{J-2}{K-2} \binom{J}{-K} \binom{2}{2} M_{-11} ^2$
$5(2J+1) 2M_{-11}+2M_{1-1}+M_{00} ^2$ $+ (2J+1)^2 \binom{J}{K} \binom{J}{-K} \binom{2}{0} 2M_{00}+2M_{1-1}+M_{-11} ^2$	$(2J+1)(2J-1) \binom{J-1}{K} \binom{J}{-K} \binom{2}{0} 2M_{00}+2M_{1-1}+M_{-11} ^2$	$(2J+1)(2J-3) \binom{J-2}{K} \binom{J}{-K} \binom{2}{0} 2M_{00}+2M_{1-1}+M_{-11} ^2$

$$T(\hookrightarrow\hookrightarrow)$$

$\Delta K \setminus \Delta J$	0 (Q branch)
0	$\frac{2}{15}(2J+1)^2 \begin{pmatrix} J & J & 2 \\ K & -K & 0 \end{pmatrix}^2 2M_{00} + 2M_{1-1} + M_{-11} ^2$

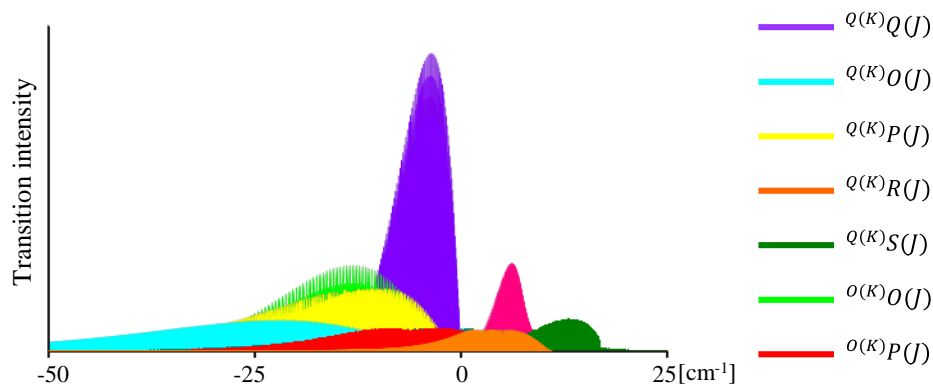


図6.15 直線偏光レーザーによる2光子遷移強度. バンドオリジンの波数をゼロとした. 遷移許容な15の遷移のうち, 遷移強度の大きい9つの遷移を示す.

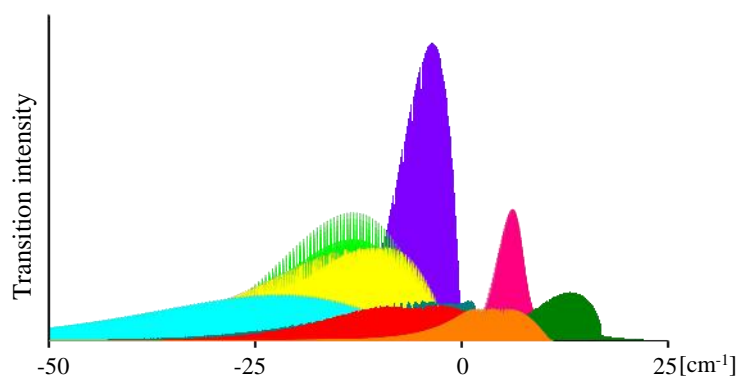


図6.16 円偏光レーザーによる2光子遷移強度. 図6.14と同じ遷移を示した. $Q^{(K)}Q^{(J)}$ 遷移以外の遷移は, 円偏光と比べて遷移強度が3/2となる.

6.3 基底状態の分子定数の決定

これまでに, 直線偏光レーザーによる2光子吸収スペクトル測定を行い, ナフタレン分子の励起状態の定数を決定した. しかし, 6.2.3節の解析では $Q^{(K)}Q^{(J)}$ 遷移の遷移周波数のみを用いてフィッティングを行ったため, 計算で得られた励起状態の定数の精度は, 文献値を使用した基底状態の定数の精度に制限されていた. 基底状態の定数を精確に決定するためには, $Q^{(K)}Q^{(J)}$ 遷移以外の遷移を測定する必要がある. 6.2.4節での遷移強度の計算で示したように $Q^{(K)}Q^{(J)}$ 遷移以外の遷移強度は, 直線偏光レーザーでの測定に比べ, 円偏光での測定で得られる遷移強度が強い. そこで, 円偏光レーザーを用いた

ドップラーフリー2光子吸収分光測定を行った。

この測定では、周波数計測システムとして、図 6.1(b)の周波数マーカによる周波数計測システムを用いた。周波数マーカによる測定は、広範囲を簡便に測定する場合に適しているためである。そこで $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移以外の遷移の遷移強度の確認と、帰属が容易な遷移の確認を行うために、周波数マーカを用いて広波数範囲での測定を行った。2光子吸収システムは、6.1.2 節に述べた PDH 法で、共振器の安定化を行った。

測定で得られたスペクトルを図 6.17 に示す。バンドオリジンの波数 (33578.04 cm^{-1}) を矢印で示した。上段には2つのバンドパス・フィルターによって生成した周波数マーカを示している。2つのフィルターによって得られたマーカを色を変えて同じ軸上に示した。広範囲の測定結果を示したため、マーカのプロットが塗りつぶされている。測定された周波数マーカの一部を拡大したものを図 6.17(b)に示した。4章における測定と同様に、光周波数コムモード周波数とバンドパス・フィルターの通過周波数から、周波数マーカの絶対周波数を決定することができる。スペクトルの横軸は、得られた周波数マーカによって校正している。測定は、色素レーザーの掃引レートをおよそ 3 MHz/s 、光子計数のゲート時間を 0.1 s として行った。広範囲を測定するためにレーザーの周波数掃引を速くし、ゲート時間を短くしたため、図 6.10 で示したスペクトルに比べて SN 比は悪くなっている。図に示したスペクトルは、およそ $33570\text{--}33586 \text{ cm}^{-1}$ の範囲を測定したもので、測定には 22 時間以上を要した。

図 6.16 に示した遷移強度の計算結果と比較すると、今回の測定の範囲には $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移のほかに $S^{(K)}S(J)$ や $Q^{(K)}R(J)$, $Q^{(K)}S(J)$, $O^{(K)}P(J)$, $Q^{(K)}P(J)$, $O^{(K)}O(J)$, $S^{(K)}R(J)$, $Q^{(K)}O(J)$ 遷移が含まれることがわかる。バンドオリジンよりも低波数側は、 $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移と重なっているためわかりにくいだが、高波数側では、 $S^{(K)}S(J)$ 遷移や $Q^{(K)}R(J)$ 遷移を確認することができた。これらのスペクトルを高精度に測定することで、励起状態と基底状態の定数をこれまでよりもさらに高い精度で決定することが可能である。

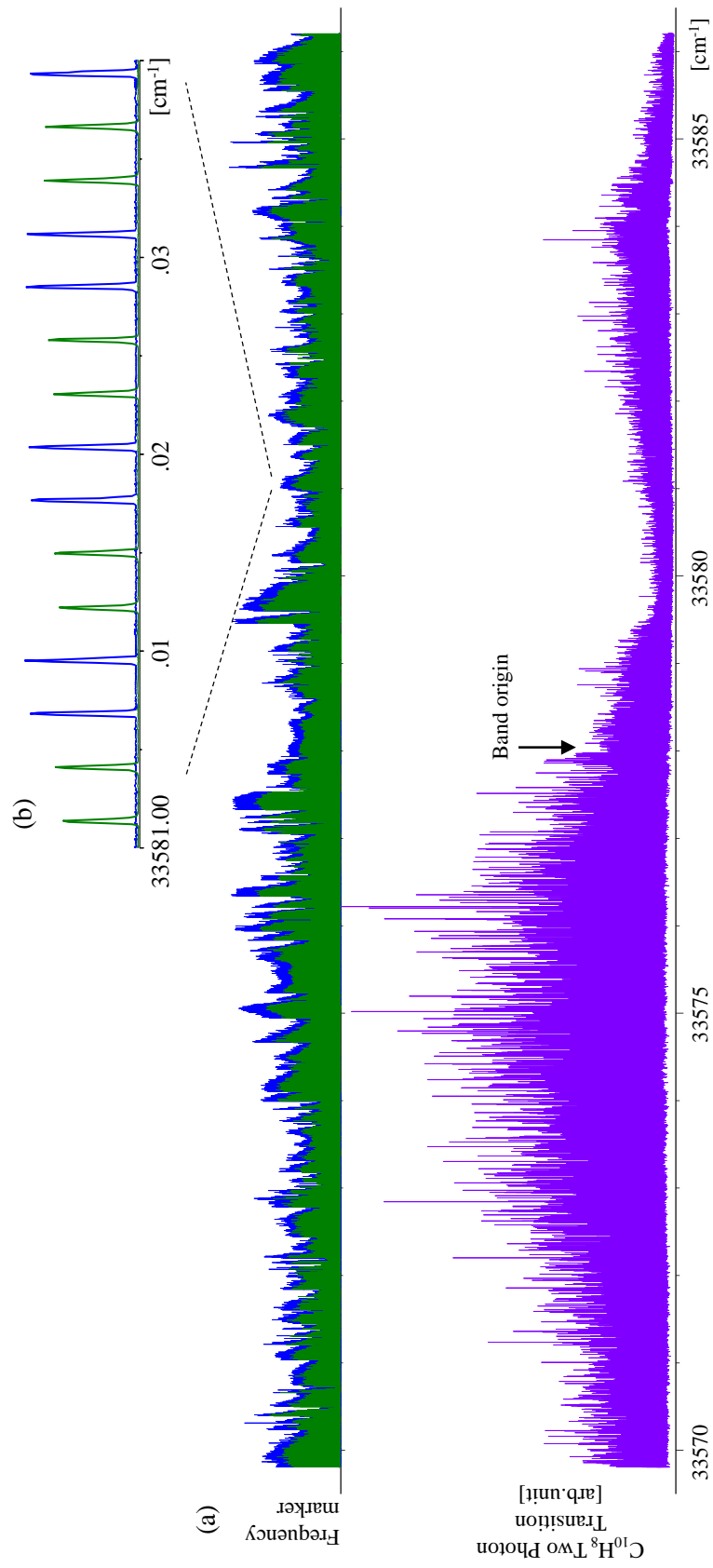


図 6.17 (a) 円偏光レーザーによって測定したナフタレン分子のドップラーフリー 2 光子吸収スペクトル(33570 – 33586 cm⁻¹). 色素レーザーの掃引レート : 3 MHz/s, ゲート時間 : 0.1 s. (b) 一部の周波数マーカーの拡大図. 2 つのフィルターで得られるマーカーを同じ軸上に示している.

6.4 まとめ

本章では、4章と5章における研究で開発した高精度周波数計測システムを用いて、ナフタレン分子の超高分解能分光計測を行った。光周波数コムを用いた周波数計測システムによって、従来の精度に比べて2桁精度の高いスペクトルが得られた。また、狭線幅色素レーザーを光源とするドップラーフリー2光子吸収分光システムによって、自然幅以下の高い分解能での測定が可能になり、得られたスペクトルは自然幅に近い幅を持つことが確かめられた。我々が開発した超高分解能分光システムは、これまでに行われたナフタレン分子の紫外領域の高分解能スペクトル計測の中で、最高の分解能と周波数精度を実現した。

測定で得られたナフタレン分子の2光子吸収スペクトルについて、1000本以上の回転線を帰属し、励起状態の精確な回転定数と遠心力歪定数を決定した。さらに、得られた定数から計算した遷移エネルギーと、実際に観測された遷移エネルギーの系統的なシフトから、励起状態に生じる相互作用を明らかにした。

今回、高精度な周波数計測システムを用いて測定した遷移は $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移であったため、得られた励起状態の定数の精度は、他の研究グループが報告した基底状態の定数の精度に制限されたものであった。そこで、我々の測定結果のみからナフタレン分子の分子定数を決定するために、 $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移以外の遷移の測定を行った。 $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移以外の遷移で強い遷移強度を得るために、円偏光による2光子吸収分光システムを製作し、広い波数範囲での測定によって $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移以外の遷移が観測されることを確認した。今後、このシステムを用いて $S^{(K)}S(J)$ 遷移等を測定し、さらに高い精度で分子定数を決定することを試みていきたい。

第7章

まとめと今後の展望

本研究は、分子の電子励起状態のダイナミクスを明らかにすることを目的として、従来よりも高い分解能と周波数精度を実現する高分解能分光システムの開発を行ったものである。狭線幅レーザーによるドップラーフリー分光法と、光周波数コムによる光周波数の高精度測定を組み合わせることで、自然幅以下の分解能と周波数精度が得られることを示した。さらに、開発したシステムを用いて高分解能分光を行い、電子励起状態のダイナミクスの解明を行った。今後、様々な分子に、この自然幅以下の高分解能分光に適用することによって、電子励起状態についての新たな知見が得られるであろう。

7.1 研究内容のまとめ

4章と5章では、それぞれ異なる周波数計測システムを開発した。いずれのシステムも、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利用して、周波数掃引色素レーザーの周波数を校正するものである。それぞれのシステムの特徴は以下の通りである。

＜光周波数コムを用いた周波数マーカー（4章）＞

光周波数コムと周波数掃引色素レーザーのビート信号を、狭い通過帯域を持つ RF バンドパス・フィルターで取り出すことで、周波数マーカーを生成した。周波数掃引色素レーザーと安定化した光周波数コムとのビート周波数は、色素レーザーの掃引に伴って時間的に変化する。ビート周波数がバンドパス・フィルターの通過周波数に一致する短い時間のみビート信号がバンドパス・フィルターを通過する。この信号を周波数マーカーとしてスペクトルとともに記録し、光周波数コムの絶対周波数とバンドパス・フィルターの通過周波数から、周波数マーカーの絶対周波数を決定した。

■利点

- ・レーザー光周波数を高速に掃引する測定に利用することができる。

- 広波長範囲を短時間で測定することが可能

- 同じ範囲の測定を繰り返すことで、測定の不確かさを小さくすることができる

4章では、多数のヨウ素分子の超微細構造遷移スペクトルの絶対周波数を測定したが、この利点のために、1回の測定に要する時間を短くすることができた。1回の測定時間

が短いため、1つのスペクトルについて測定を繰り返し、不確かさを小さくすることができた。また、測定を繰り返したときの測定値のばらつきは、測定の不確かさを与えるものである。

- ・ビート信号を検出してその周波数を測定するには、一般にビート信号の強度は 30 dB 程度以上が必要である。これに対して周波数マーカは、ビート信号の強度が 20 dB 程度あれば得ることが可能である。これによってビート検出の光学系の調整が容易になる。
- ・周波数マーカの生成に必要なフィルター等の回路は、安価でかつ容易に製作することができる。

■測定精度と不確かさの要因

4章で行ったヨウ素分子の絶対周波数計測の不確かさは、測定を繰り返したときの平均値の標準偏差から、数 10 kHz から 100 kHz 程度であった。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。

不確かさの要因としては、

- ・GPS 時計に安定化した光周波数コムとの絶対周波数の不確かさ(約 5 kHz)
- ・ビート信号の強度変化による周波数マーカの形状のゆがみ
- ・RF 回路で生じるノイズ
- ・バンドパス・フィルターの周波数特性の変化
- ・周波数マーカのピーク間の周波数を校正するためのスプライン補間の誤差
- ・色素レーザーの周波数揺らぎや掃引特性による分子スペクトルのゆがみ

などが挙げられる。

<ビート周波数の直接測定システム（5章）>

光周波数コムと周波数掃引色素レーザーのビート周波数を直接周波数カウンターで測定するシステムを開発した。音響光学変調器(AOM)によって精確に周波数シフトされた色素レーザー光と光周波数コムとのビート周波数を測定した。ビート周波数を一定に保つように、AOM によるシフト周波数を制御した。光周波数コムとの絶対周波数と AOM のシフト周波数、ビート周波数の測定値からレーザーの絶対周波数を校正した。

■利点

- ・4章で述べた周波数マーカで不確かさの要因となった、ビート信号の強度変化によるノイズやマーカ生成回路に起因するノイズ、スプライン補間の誤差の影響を受けなくなった。レーザー周波数測定の精度は、安定化した光周波数コムとの不確かさ(10^{-11})にのみ制限される。
- ・得られたビート周波数の分布から、周波数掃引レーザーの周波数特性を解析することができる。

→同じ範囲の測定を繰り返さなくても、測定の不確かさを見積もることができる
多原子分子の高分解能分光計測への応用では、広い波長範囲をゆっくりと掃引して測定

を行う必要がある。この場合、4章のように測定を繰り返すことが難しいが、この方法によれば1回の測定によって高い精度が得られ、同時に、測定の精度を見積もることができる。

■測定の精度と不確かさの要因

ビート周波数分布から明らかになるレーザーの周波数特性などから、1回の掃引で得られたヨウ素分子の飽和吸収スペクトルの精度を40 kHz程度と見積もった。この精度は、従来の高分解分光システムで得られた精度を、2桁以上改善したものである。

不確かさの要因としては、

- ・GPS時計に安定化した光周波数コム絶対周波数の不確かさ(約5 kHz)
- ・掃引レーザーの周波数揺らぎや掃引の非線形性による分子スペクトルのゆがみが挙げられる。

本研究では、これらのシステムを用いて実際に高分解能分子分光計測を行った。

＜ヨウ素分子の超微細構造スペクトルの測定＞

4章では、周波数マーカをヨウ素分子の飽和吸収分光測定に応用した。レーザーの線幅(約170 kHz)程度の分解能が得られた。これはヨウ素分子の自然幅よりも狭く、自然幅以下の分解能と周波数精度での測定を行うことができた。測定では、システムの精度評価のための超微細構造成分の絶対周波数計測に加えて、超微細分裂の周波数を測定し、超微細構造定数を求めた。得られた超微細構造定数には、振動状態への依存性を見ることができた。

5章においても製作したシステムの性能実証のために、ヨウ素分子の飽和吸収分光を行った。この手法で求められた遷移周波数も、4章で求めた値や文献値とよく一致した。

＜ナフタレン分子の電子・振動・回転スペクトルの測定＞

6章では、ナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光法に、まずビート周波数の直接測定システムを適用した。ナフタレン分子の分光計測を自然幅以下の分解能と周波数精度で行うことができた。本研究で我々が得たナフタレン分子の電子・振動・回転スペクトルは、これまでに測定されたスペクトルのうち、最も高い分解能と周波数精度を実現したものである。これによって、ナフタレン分子スペクトルの帰属を行い、分子定数を精確に決定した。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。

さらに、周波数マーカを用いて、広範囲のナフタレン分子スペクトルの簡易的な測定を行った。これによって、遷移強度の計算で得られたナフタレン分子の遷移のバンドのスペクトルの一部と、測定したスペクトルとが一致することを確認した。

7.1 今後の展望

本研究で開発したシステムは、多くの分子について自然幅以下の分解能と精度を実現するものである。今後様々な分子の高分解能分光へ応用することで、分子の詳細な構造や電子励起状態のダイナミクスが明らかになるだろう。次に今後の展望について述べる。

＜電子励起状態のダイナミクスの解明＞

6章において測定を行ったナフタレン分子は、シンプルな構造を持つ基本的な分子であり、その電子励起状態のダイナミクスの詳細を明らかにすることは重要である。我々は今後、これまでに詳細な研究が行われていない、高回転状態の構造や別の振動バンドへの遷移スペクトルの測定を予定している。分解能と周波数精度が向上したことで、これまで帰属が難しかった複雑なスペクトルの解析が可能になると考えられる。また、ナフタレン分子以外にも、ベンゼン、アントラセン、グリオキサールといった基本的な分子の高分解能分光計測に応用することで、様々な芳香族分子やその他の多原子分子のダイナミクスの基礎となる情報が得られる[155]。この応用として、 NO_x やダイオキシソ類など、興味深い分子の光化学ダイナミクスを解明することが可能になる。

＜分光システムの改良と応用＞

本研究で開発したシステムを様々な分子の高分解分光に応用するためには、システムをより安定に、長時間稼働できるように改良すべきである。現在、システムの運転を不安定にしている要因として、フォトニック結晶ファイバー(PCF)によって波長域を拡張した光周波数コムとのスペクトル強度の揺らぎが挙げられる。本研究では、可視領域の狭線幅色素レーザーと光周波数コムとのビートを得るために、PCFによって光周波数コムのスペクトルを広帯域に拡張しているが、PCFのコア径は小さく、光結合の不安定性が生じる。また、空調によるファイバーの揺れなどによって、広帯域化されたスペクトル強度が変動する。現在、このスペクトルの揺れを小さく抑え、安定なシステムの動作を行うために、自動追尾装置によって光周波数コムとPCFの光結合を長時間にわたって安定化させるシステムを製作している。また、本研究で用いた光周波数コムは自己参照法のためにPCFを用いる必要はないが、Ti:Sapphire コムの安定化の持続時間は数時間程度である。固体レーザーでは、防塵や機械的な安定性に限界があり、これ以上の持続時間を望むことは難しい。Ti:Sapphire コムをファイバーコムなどの長時間連続運転が可能な光周波数コムに置き換えれば、より安定に長時間の測定が可能になる。

本研究で開発した周波数計測システムは、本研究で行った飽和吸収分光やドップラーフリー2光子吸収分光以外の分光法への応用においても力を発揮する。分子線を用いた高分解分光などにも、周波数掃引レーザーの周波数計測システムをそのまま適用することができる。また、ドップラーフリー分光法以外にも、波長可変レーザーを用いる様々

第7章 まとめと今後の展望

な分光計測への応用が可能である.

<Appendix I> 超微細相互作用ハミルトニアン of 具体的な行列要素

■ 電気四重極子相互作用[96]

$$\langle IJF | H_{EQ} | I' J' F \rangle = 0.5(-1)^{F+J+2I_A} \sqrt{(2I+1)(2I'+1)} \times \begin{Bmatrix} I_A & I_A & I \\ 2 & I' & I_A \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I \\ 2 & I' & J' \end{Bmatrix} \left[\begin{pmatrix} I_A & I_A & 2 \\ I_A & -I_A & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J & 2 \\ J & -J & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \quad (3.22)$$

電気四重極子相互作用のハミルトニアンは、 $\Delta J = 0, \pm 2$, $\Delta I = 0, \pm 2$ に以下の行列要素を持つ。

$$\begin{aligned} \langle IJF | H_{EQ} | IJF \rangle = & \frac{-3}{16(2J+3)(2J-1)I_A(2I_A-1)} \left\{ [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]^2 \right. \\ & + \frac{[(2I_A+1)^2 - (I+1)^2] \{F+I-J+1\}(F+J-I)(F+I+J+2)(I+J-F+1)}{(2I+1)(2I+3)} \\ & + \frac{[(2I_A+1)^2 - I^2] \{F+I-J\}(F+J-I+1)(F+I+J+1)(I+J-F)}{4I^2-1} \\ & \left. + 2[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] - \frac{16}{3}I_A(I_A+1)J(J+1) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle IJF | H_{EQ} | I-2JF \rangle = & \frac{-3\sqrt{(2I_A+1)^2 - I^2} \sqrt{(2I_A+1)^2 - (I-1)^2}}{16(2J+3)(2J-1)I_A(2I_A-1)\sqrt{(4I^2-1)(2I-3)(2I-1)}} \\ & \times \sqrt{(F+I-J-1)(F+I-J)(F+J-I+1)(F+J-I+2)} \\ & \times \sqrt{(F+I+J)(F+I+J+1)(I+J-F-1)(I+J-F)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle IJF | H_{EQ} | IJ+2F \rangle = & \frac{3[3I(I+1) - 3 - 4I_A(I_A+1)]}{16I_A(2I_A-1)(2I-1)(2I+3)(2J+3)\sqrt{(2J+1)(2J+5)}} \\ & \times \sqrt{(F+I-J-1)(F+I-J)(F+J-I+1)(F+J-I+2)} \\ & \times \sqrt{(F+I+J+2)(F+I+J+3)(I+J-F+1)(I+J-F+2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle IJF | H_{EQ} | I+2J+2F \rangle = & \frac{3\sqrt{(2I_A+I+2)(2I_A+I+3)(2I_A-I-1)(2I_A-I)}}{32I_A(2I_A-1)(2I+3)(2J+3)\sqrt{(2J+1)(2J+5)(2I+1)(2I+5)}} \\ & \times \sqrt{(F+I+J+2)(F+I+J+3)(F+I+J+4)(F+I+J+5)} \\ & \times \sqrt{(I+J-F+1)(I+J-F+2)(I+J-F+3)(I+J-F+4)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle IJF | H_{EQ} | I-2 \ J+2 \ F \rangle &= \frac{3\sqrt{(2I_A+I)(2I_A+I+1)(2I_A-I+1)(2I_A-I+2)}}{32I_A(2I_A-1)(2I-1)(2J+3)\sqrt{(2J+1)(2J+5)(2I+1)(2I-3)}} \\
&\times \sqrt{(F+I-J-3)(F+I-J-2)(F+I-J-1)(F+I-J)} \\
&\times \sqrt{(F+J-I+1)(F+J-I+2)(F+J-I+3)(F+J-I+4)}
\end{aligned}$$

■ スピン-回転相互作用[92]

$$\langle IJF | H_{SR} | I' J' F \rangle = 0.5 \delta_{J'J} \delta_{I'I} \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\} \quad (3.23)$$

スピン-回転相互作用のハミルトニアンは, $\Delta J=0, \Delta I=0$ の成分のみをもつ.

$$\langle IJF | H_{SR} | IJF \rangle = 0.5 \{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)\}$$

■ テンソルスピン-スピン相互作用[97,100]

$$\begin{aligned}
\langle IJF | H_{TSS} | I' J' F \rangle &= \delta_{J'J} (-1)^{I+F+1} (2J+1) [I_A(I_A+1)(2I_A+1)] \sqrt{30(2I+1)(2I'+1)} \\
&\times \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F & J & I' \\ 2 & I & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_A & I_A & 1 \\ I_A & I_A & 1 \\ I' & I & 2 \end{Bmatrix} \quad (3.24)
\end{aligned}$$

テンソルスピン-スピン相互作用のハミルトニアンは, $\Delta J=0, \Delta I=0, \pm 2$ の成分をもつ. 行列要素は次のようになる.

$$\begin{aligned}
\langle IJF | H_{TSS} | IJF \rangle &= (-1)^{I+F+1} (2J+1) [I_A (I_A + 1) (2I_A + 1)] \sqrt{30(2I+1)(2I+1)} \\
&\times \left(-\sqrt{\frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+1)(2J+3)}} \right) \times 2(-1)^{F+I+J} \\
&\times \frac{[3\{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\}\{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) + 1\} - 4J(J+1)I(I+1)]}{\sqrt{(2J+3)(2J+2)(2J+1)2J(2J-1)(2I+3)(2I+2)(2I+1)(2I-1)}} \\
&\times \frac{70+2I(I+1)}{\sqrt{120 \times 105}} \sqrt{\frac{I(I+1)}{(2I-1)(2I+1)(2I+3)}} \\
&= \frac{(-1)^J [70+2I(I+1)]}{8} \\
&\times \frac{3\{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\}\{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) + 1\} - 4J(J+1)I(I+1)}{(2J+3)(2J-1)(2I+3)(2I-1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle IJF | H_{TSS} | I-2JF \rangle &= (-1)^{I+F+1} (2J+1) [I_A (I_A + 1) (2I_A + 1)] \sqrt{30(2I+1)(2I-3)} \\
&\times \left((-1)^{J+1} \sqrt{\frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+1)(2J+3)}} \right) \\
&\times (-1)^{(F+I+J)} \sqrt{6} \times \sqrt{\frac{(F+I+J+1)(F+I+J)(-F+I+J)(-F+I+J-1)}{(2J+3)(2J+2)(2J+1)2J(2J-1)}} \\
&\times \sqrt{\frac{(F+I-J)(F+I-J-1)(F-I+J+2)(F-I+J+1)}{(2I+1)2I(2I-1)(2I-2)(2I-3)}} \\
&\times \left(-\frac{1}{210\sqrt{5}} \right) \sqrt{\frac{(36-(I-1)^2)(36-I^2)(I-1)I}{(2I-3)(2I-1)(2I+1)}} \\
&= \frac{3}{8} \times \sqrt{\frac{(F+I+J+1)(F+I+J)(-F+I+J)(-F+I+J-1)}{(2J-1)(2J+3)(2I-1)}} \\
&\times \sqrt{\frac{(F+I-J)(F+I-J-1)(F-I+J+2)(F-I+J+1)(36-(I-1)^2)(36-I^2)}{(2I-3)(2I+1)}}
\end{aligned}$$

■ スカラースピン-スピン相互作用[98]

$$\langle IJF | H_{SSS} | I'J'F \rangle = 0.5 \delta_{J'J} \delta_{I'I} \{I(I+1) - 2I_A(I_A + 1)\} \quad (3.25)$$

スカラースピン-スピン相互作用のハミルトニアンは、 $\Delta J = 0, \Delta I = 0$ の成分のみをもつ。

$$\langle IJF | H_{SSS} | IJF \rangle = 0.5 \{I(I+1) - 2I_A(I_A + 1)\}$$

<Appendix II> 最小二乗法による分子定数のフィッティング

ヨウ素分子の超微細構造定数やナフタレン分子の回転定数などの分子定数を，測定したスペクトルから求めるために，最小二乗法によるフィッティングを行った．フィッティングには，1次の摂動論を適用した[92,93]．一般的な摂動論においては，無摂動ハミルトニアンとそれに対する摂動項を考えるが，ここでは分子定数の初期値を代入して計算したハミルトニアンを無摂動ハミルトニアンとみなし，無摂動ハミルトニアンの固有値と測定値との差を摂動項として考える．

■ 1 次の摂動論の適用

分子定数 X_j の初期値 X_j^0 を代入した無摂動ハミルトニアン H^0 について，規格化された固有ベクトルを $|A_i\rangle$ ，固有値を E_i^0 と表す．無摂動ハミルトニアン H^0 の固有値方程式は，

$$H^0|A_i\rangle = E_i^0|A_i\rangle \quad (\text{II.1})$$

と表される．ここで添え字の i は状態の番号を表している．分子定数をわずかに変化させ， $X_j = X_j^0 + dX_j$ とした場合のハミルトニアンを，

$$H = H^0 + \sum_j dH_j \quad (\text{II.2})$$

とする．このようにハミルトニアンが変化したときに得られる固有値は，

$$E_i = E_i^0 + \sum_j dE_{ij} = E_i^0 + \sum_j \frac{dE_{ij}}{dX_j} dX_j \quad (\text{II.3})$$

と表すことができる．ここで dH_j は小さい摂動であるとして，1次の摂動論を適用すると，固有値を X_j で偏微分したものは，

$$\frac{\partial E_i}{\partial X_j} = \frac{dE_{ij}}{dX_j} = \langle A_i | H_j | A_i \rangle \quad (\text{II.4})$$

と表される．これを(II.3)式に代入すると，

$$E_i = E_i^0 + \sum_j \langle A_i | H_j | A_i \rangle dX_j \quad (\text{II.5})$$

となる．

(II.5)式によって，測定から得られたエネルギーの値と，計算から得られた固有値との差が最小になるように，分子定数をフィットすることが可能になる．ここで，基底状態と励起状態が同一の状態番号 i で表される状態間での遷移を考える．観測した遷移エネルギーは，励起状態と基底状態の固有値の差であるからこれを $\varepsilon_i' - \varepsilon_i''$ と表し，初期値 X_j^0 を使って求めた遷移エネルギーを $E_i' - E_i''$ とする． $\varepsilon_i' - \varepsilon_i''$ と $E_i' - E_i''$ の差を摂動項と

して書くと,

$$\varepsilon_i' - \varepsilon_i'' = E_i' - E_i'' + \sum_j^m \frac{dE_{ij}'}{dX_j'} dX_j' - \sum_j^k \frac{dE_{ij}''}{dX_j''} dX_j'' \quad (\text{II.6})$$

と表すことができる. この式を,

$$(\varepsilon_i' - \varepsilon_i'') - (E_i' - E_i'') = \sum_j^m \frac{dE_{ij}'}{dX_j'} dX_j' - \sum_j^k \frac{dE_{ij}''}{dX_j''} dX_j'' \quad (\text{II.7})$$

と書き直して行列で表すと,

$$N \begin{bmatrix} (\varepsilon_1' - \varepsilon_1'') - (E_1' - E_1'') \\ \vdots \\ (\varepsilon_i' - \varepsilon_i'') - (E_i' - E_i'') \\ \vdots \\ (\varepsilon_N' - \varepsilon_N'') - (E_N' - E_N'') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overbrace{\frac{dE_{11}'}{dX_1'}}^m \cdots \overbrace{\frac{dE_{1m}'}{dX_m'}}^m & \overbrace{\frac{dE_{11}''}{dX_1''}}^k \cdots \overbrace{\frac{dE_{1k}''}{dX_k''}}^k \\ \vdots & \vdots \\ \frac{dE_{i1}'}{dX_1'} & \vdots & \vdots & \frac{dE_{ik}''}{dX_k''} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{dE_{N1}'}{dX_1'} & \frac{dE_{Nm}'}{dX_m'} & \frac{dE_{N1}''}{dX_1''} & \frac{dE_{Nk}''}{dX_k''} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dX_1' \\ \vdots \\ dX_m' \\ dX_1'' \\ \vdots \\ dX_k'' \end{bmatrix}$$

E **P** **dX**

$\left. \begin{matrix} dX_1' \\ \vdots \\ dX_m' \end{matrix} \right\} m$
 $\left. \begin{matrix} dX_1'' \\ \vdots \\ dX_k'' \end{matrix} \right\} k$

$$\mathbf{E} = \mathbf{P} \mathbf{dX} \quad (\text{II.8})$$

となる. ここでは N 個の遷移を測定し, 励起状態の m 個の定数と基底状態の k 個の定数をフィットする際の行列を示している. また, \mathbf{dX} を補正ベクトルとよぶ.

フィッティングでは, \mathbf{E} と \mathbf{P} から補正ベクトル \mathbf{dX} を求める. (II.8)式より,

$$\mathbf{dX} = (\mathbf{P}^T \mathbf{P})^{-1} \mathbf{P}^T \mathbf{E} \quad (\text{II.9})$$

である. このようにして求められた \mathbf{dX} の成分 $dX_1', dX_2', \dots, dX_1'', dX_2'', \dots$ を, それぞれ分子定数 $X_1^{0'}, X_2^{0'}, \dots, X_1^{0''}, X_2^{0''}, \dots$ に加えて分子定数を書き直す. 次にこれらを新たな初期値として, 再び同様の計算を行う. これを繰り返すと測定値と計算値との差はゼロに近づき, 分子定数はある値に収束する. これによって測定値にフィットした定数が得られる.

■ ヨウ素分子の超微細構造定数の計算

ヨウ素分子の超微細構造定数の計算において, 無摂動ハミルトニアンと摂動項は,

$$H^0 = eqQ^0 H_{EQ} + C^0 H_{SR} + d^0 H_{TSS} + \delta^0 H_{SSS} + H_R \quad (II.10)$$

$$\sum_j dH_j = H_{EQ} \cdot d(eqQ) + H_{SR} \cdot d(C) + H_{TSS} \cdot d(d) + H_{SSS} \cdot d(\delta)$$

と表される． $eqQ^0, C^0, d^0, \delta^0$ はフィッティングのパラメーターである超微細構造定数の初期値， H_R は回転のハミルトニアンを表す．計算ではまず励起状態と基底状態それぞれについて，初期値を代入したハミルトニアン行列 H^0 を計算し，(II.1)式で表される固有値と固有ベクトルを計算する．例として，P(62)17-1 遷移(para state 間の遷移)を考える．基底状態と励起状態それぞれについて，行列 H^0 は 45×45 の行列となる．基底状態の超微細構造準位のエネルギーは， $J'' = 62$ に対応する 15 の固有値 $E_i'' (i = 1-15)$ によって表され，励起状態のエネルギーは， $J' = 61$ に対応する 15 の固有値 $E_i' (i = 1-15)$ で表される．それぞれの固有値について，(II.1)式で表される固有ベクトル $|A_i\rangle$ を数値的に求める． $|A_i\rangle (i = 1-15)$ は 45 個の成分を持つベクトルである．

次に，(II.9)式によって補正ベクトル $d\mathbf{X}$ を求めるために，ベクトル \mathbf{E} と行列 \mathbf{P} を求める．ベクトル \mathbf{E} は測定値($\varepsilon_i' - \varepsilon_i''$)と計算値($E_i' - E_i''$)との差を並べたものである．測定の不確かさをフィッティングの重みとして使用する場合には， \mathbf{E} の各要素に，対応する遷移の測定の不確かさ(u_i)の 2 乗の逆数 $\frac{1}{u_i^2}$ をかける．基底状態の超微細構造定数を固定し，励起状態の超微細構造定数 eqQ', C', d', δ' をフィットする場合には，(II.8)式は次のようになる．

$$\underbrace{\begin{pmatrix} [(\varepsilon_1' - \varepsilon_1'') - (E_1' - E_1'')] \times \frac{1}{u_1^2} \\ \vdots \\ [(\varepsilon_{15}' - \varepsilon_{15}'') - (E_{15}' - E_{15}'')] \times \frac{1}{u_{15}^2} \end{pmatrix}}_{\mathbf{E}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{dE_{EQ1}'}{d(eqQ')} & \frac{dE_{SR1}'}{d(C')} & \frac{dE_{TSS1}'}{d(d')} & \frac{dE_{SSS1}'}{d(\delta')} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{dE_{EQ15}'}{d(eqQ')} & \frac{dE_{SR15}'}{d(C')} & \frac{dE_{TSS15}'}{d(d')} & \frac{dE_{SSS15}'}{d(\delta')} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}} \underbrace{\begin{pmatrix} d(eqQ') \\ d(C') \\ d(d') \\ d(\delta') \end{pmatrix}}_{d\mathbf{X}}$$

行列 \mathbf{P} の要素，たとえば， $\frac{dE_{EQ1}'}{d(eqQ')}$ は，超微細構造定数の初期値を代入したハミルトニアン行列 H^0 から求めた固有ベクトル $|A_1\rangle$ を用いて(II.4)式より，

$$\frac{dE_{EQ1}'}{d(eqQ')} = \langle A_1 | H_{EQ} | A_1 \rangle \quad (II.11)$$

として得られる．これは， H_{EQ} は 45×45 の行列， $|A_1\rangle$ は 45 個の要素を持つベクトルで

あるから,

$$\underbrace{\langle A_1 |}_{45} \times \begin{matrix} H_{EQ} \\ 45 \times 45 \end{matrix} \times \underbrace{| A_1 \rangle}_{45} = \langle A_1 | H_{EQ} | A_1 \rangle$$

として計算できる．この行列要素によって行列 \mathbf{P} を書き直すと,

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \langle A_1 | H_{EQ} | A_1 \rangle & \langle A_1 | H_{SR} | A_1 \rangle & \langle A_1 | H_{TSS} | A_1 \rangle & \langle A_1 | H_{SSS} | A_1 \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle A_{15} | H_{EQ} | A_{15} \rangle & \langle A_{15} | H_{SR} | A_{15} \rangle & \langle A_{15} | H_{TSS} | A_{15} \rangle & \langle A_{15} | H_{SSS} | A_{15} \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{II.12})$$

となる．このようにして求められたベクトル \mathbf{E} と行列 \mathbf{P} を(II.9)式に代入すると，補正ベクトル \mathbf{dX} が得られる．求められた補正ベクトル \mathbf{dX} の各要素を無摂動状態の超微細構造定数に足し合わせる．これを新しい初期値として，補正ベクトル \mathbf{dX} を求め， \mathbf{dX} の成分を定数に足し合わせる計算を繰り返すと，測定値に近いエネルギーを与える定数を得られる．

■ ナフタレン分子の分子定数の計算

ナフタレン分子の回転定数の計算において，無摂動ハミルトニアンと摂動項は，

$$H^0 = \alpha^0 H_\alpha + \beta^0 H_\beta + \gamma^0 H_\gamma$$

$$\sum_j dH_j = H_\alpha \cdot d\alpha + H_\beta \cdot d\beta + H_\gamma \cdot d\gamma \quad (\text{II.13})$$

と表される．ここでは簡単のため，遠心力の補正項を含まない(3.35)式を用いている．

$$\alpha^0 = \frac{B^0 + C^0}{2}, \quad \beta^0 = A^0 - \frac{B^0 + C^0}{2}, \quad \gamma^0 = \frac{B^0 - C^0}{4} \quad \text{であり,} \quad H_\alpha = \mathbf{J}^2, H_\beta = J_a^2, H_\gamma = J_+^2 + J_-^2$$

である．また， A^0, B^0, C^0 は回転定数の初期値である．ナフタレン分子の計算においてもヨウ素分子の超微細構造定数の計算と同様に，励起状態と基底状態それぞれについて，回転定数の初期値を代入したハミルトニアン行列 H^0 を計算し，(II.1)式で表される固有値と固有ベクトルを計算する．ナフタレン分子の回転状態のハミルトニアンは，回転の量子数 J ごとにハミルトニアンが得られるので，得られたハミルトニアンを対角化し，

$2J+1$ 個の固有値 E_i^0 とそれに対応する規格化された固有ベクトル $|A_i\rangle$ を得る．行列 H^0 は $(2J+1) \times (2J+1)$ の行列， $|A_i\rangle$ は $2J+1$ 個の成分を持つベクトルである．

ベクトル \mathbf{E} と行列 \mathbf{P} を求めるために，ヨウ素分子の場合と同様に行列要素を計算する．まず，回転の量子数ごとに行列要素を計算し，ベクトル \mathbf{E}' と行列 \mathbf{P}' を作る．

$$\mathbf{E}' = \begin{pmatrix} (\varepsilon_1' - \varepsilon_1'') - (E_1' - E_1'') \\ \vdots \\ (\varepsilon_{2J+1}' - \varepsilon_{2J+1}'') - (E_{2J+1}' - E_{2J+1}'') \end{pmatrix} \quad (\text{II.14})$$

$$\mathbf{P}' = \begin{pmatrix} \langle A_1 | H_\alpha | A_1 \rangle & \langle A_1 | H_\beta | A_1 \rangle & \langle A_1 | H_\gamma | A_1 \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle A_{2J+1} | H_\alpha | A_{2J+1} \rangle & \langle A_{2J+1} | H_\beta | A_{2J+1} \rangle & \langle A_{2J+1} | H_\gamma | A_{2J+1} \rangle \end{pmatrix}$$

これをそれぞれ縦につなぎ，ベクトル \mathbf{E} と行列 \mathbf{P} を得る．

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E^0 \\ \vdots \\ E^J \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} P^0 \\ \vdots \\ P^J \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{II.15})$$

得られたベクトル \mathbf{E} と行列 \mathbf{P} を (II.9) 式に代入すると，補正ベクトル $dX = \begin{pmatrix} d\alpha \\ d\beta \\ d\gamma \end{pmatrix}$ が得

られる．得られた補正ベクトルの成分を回転定数の初期値に加え，これを新たな初期値として以上の計算を繰り返すと，測定値に近いエネルギーを与える定数が得られる．

参考文献

- [1] E. Riedle, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, "Sub-Doppler high-resolution spectra of benzene: Anomalous results in the "channel three" region," J. Phys. Chem. 86, 4847 (1982).
- [2] U. Schubert, E. Riedle, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, "Lifetimes of single rotational states in the "channel three" region of C_6H_6 ," J. Chem. Phys. 84, 6182 (1986).
- [3] E. Riedle and H. J. Neusser, "Homogeneous linewidths of single rotational lines in the "channel three" region of C_6H_6 ," J. Chem. Phys. 80, 4686 (1984).
- [4] E. Riedle, Th. Weber, U. Schubert, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, "Back to the roots of "channel three": Rotationally resolved spectra of the $6^1_01^3_0$ band of C_6H_6 ," J. Chem. Phys. 93, 967 (1990).
- [5] J. H. Callomon, J. E. Parkin, and R. Lopez-Delgado, "Non-radiative relaxation of the excited \tilde{A}^1B_{2u} state of benzene," Chem. Phys. Lett. 13, 125 (1972).
- [6] W. Demtröder, "Laser Spectroscopy," 4th ed. (Springer, New York, 2008).
- [7] S. Kasahara, M. Shibata, M. Baba, and H. Katô, "Perturbation and predissociation near the dissociation limit of the $B^1\Pi$ state of $^{23}Na^{39}K$," J. Phys. Chem. A 101, 422 (1997).
- [8] S. Kasahara, T. Ebi, M. Tanimura, H. Ikoma, K. Matsubara, M. Baba, and H. Katô, "High-resolution laser spectroscopy of the $X^1\Sigma^+$ and $(1)^3\Sigma^+$ states of $^{23}Na^{85}Rb$ molecule," J. Chem. Phys. 105, 22 (1996).
- [9] S. Kasahara, N. Fujita, Y. Kimura, H. Katô, M. Baba, and S. Nagakura, "Perturbation in the V^1B_2 state of CS_2 and the effects of an applied magnetic field," J. Chem. Phys. 113, 107 (2000).
- [10] M. Misono, J. Wang, M. Ushino, M. Okubo, H. Katô, M. Baba, and S. Nagakura, "Doppler-free two-photon absorption spectroscopy and the Zeeman effect of the $A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_{1g} 14^1_01^1_0$ band of benzene," J. Chem. Phys. 116, 162 (2002).
- [11] D.-L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Katô, and M. Baba, "High-resolution spectroscopy of jet-cooled naphthalene: the 0^0_0 and 33^1_0 bands of the $\tilde{A}^1B_{1u} \leftarrow \tilde{X}^1A_g$ transition," J. Mol. Spectrosc. 215, 155-159 (2002).
- [12] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtröder, Y. Tatamitani, M. Okubo, M. Misono, J. Wang, M. Baba, D. L. Joo, J. O'Reilly, A. Doi, Y. Kimura, and H. Katô, "Doppler-free high resolution laser spectroscopies of the naphthalene molecule," Chem. Phys. 283, 237 (2002).
- [13] H. Katô, T. Oonishi, K. Nishizawa, S. Kasahara, and M. Baba, "Doppler-free two-photon absorption spectroscopy of the $A^1A_u \leftarrow X^1A_g$ transition of *trans*-glyoxal," J. Chem. Phys. 106, 8392 (1997).
- [14] M. Misono, J. G. Wang, H. Katô, and M. Baba, "Zeeman spectra of the $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1A_g$ transition of *trans*-glyoxal studied by Doppler-free two-photon fluorescence excitation spectroscopy," J. Chem. Phys. 118, 5422 (2003).
- [15] E. N. Sharp-Williams, M. A. Roberts, and D. J. Nesbitt, "High resolution slit-jet infrared spectroscopy of ethynyl radical: $^2\Pi-^2\Sigma^+$ vibronic bands with sub-Doppler resolution," J. Chem. Phys.

- 134, 064314 (2011).
- [16] J. W. Young and D. W. Pratt, "Excited state electron transfer precedes proton transfer following irradiation of the hydrogen-bonded single water complex of 7-azaindole with UV light," *J. Chem. Phys.* 135, 084301 (2011).
- [17] A. J. Fleisher, J. W. Young, D. W. Pratt, A. Cembran, and J. Gao, "Flickering dipoles in the gas phase: Structures, internal dynamics, and dipole moments of β -naphthol- H_2O in its ground and excited electronic states," *J. Chem. Phys.* 134, 114304 (2011).
- [18] H. Katô, M. Baba, S. Kasahara, K. Ishikawa, M. Misono, Y. Kimura, J. O'Reilly, H. Kuwano, T. Shimamoto, T. Shinano, C. Fujiwara, M. Ikeuchi, N. Fujita, Md. 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).
- [19] D. J. Nesbitt, "Toward state-to-state dynamics in ultracold collisions: Lessons from high-resolution spectroscopy of weakly bound molecular complexes," *Chem. Rev.* 112, 5062 (2012).
- [20] G. T. Buckingham, C.-H. Chang, and D. J. Nesbitt, "High-resolution rovibrational spectroscopy of jet-cooled phenyl radical: The ν_{19} out-of-phase symmetric CH stretch," *J. Phys. Chem. A* 117, 10047 (2013).
- [21] Ad van der Avoird, Y. Scribano, A. Faure, M. J. Weida, J. R. Fair, and D. J. Nesbitt, "Intermolecular potential and rovibrational states of the $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2$ complex," *Chem. Phys.* 399, 28 (2012).
- [22] H. Schnatz, B. Lipphardt, J. Helmcke, F. Riehle, and G. Zinner, "First phase-coherent frequency measurement of visible radiation," *Phys. Rev. Lett.* 76, 18 (1996).
- [23] Th. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, "Absolute optical frequency measurement of the cesium D_1 line with a mode-locked laser," *Phys. Rev. Lett.* 82, 3568 (1999).
- [24] Th. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, "Accurate measurement of large optical frequency differences with a mode-locked laser," *Opt. Lett.* 24, 881 (1999).
- [25] J. Reichert, M. Niering, R. Holzwarth, M. Weitz, Th. Udem, and T. W. Hänsch, "Phase coherent vacuum-ultraviolet to radio frequency comparison with a mode-locked laser," *Phys. Rev. Lett.* 84, 3232 (2000).
- [26] J. L. Hall, "Nobel Lecture: Defining and measuring optical frequencies," *Rev. Mod. Phys.* 78, 1279 (2006).
- [27] T. W. Hänsch, "Nobel Lecture: Passion for precision," *Rev. Mod. Phys.* 78, 1297 (2006).
- [28] L.-S. Ma, Z. Bi, A. Bartels, L. Robertsson, M. Zucco, R. S. Windeler, G. Wilpers, C. Oates, L. Hollberg, and S. A. Diddams, "Optical frequency synthesis and comparison with uncertainty at the 10^{-19} level," *Science* 303, 1843 (2004).
- [29] W. Paul, "Electromagnetic traps for charged and neutral particles," *Rev. Mod. Phys.* 62, 531 (1990).
- [30] M. Takamoto, F.-L. Hong, R. Higashi, and H. Katori, "An optical lattice clock," *Nature* 435, 321 (2005).

- [31] M. Kumagai, H. Ito, M. Kajita, and M. Hosokawa, "Evaluation of caesium atomic fountain NICT-CsF1," *Metrologia* 45, 139 (2008).
- [32] Bureau International des Poids et Mesures, "The International System of Units (SI)," 8th edition (2006).
- [33] T. Rosenband, D. B. Hume, P. O. Schmidt, C. W. Chou, A. Brusch, L. Lorini, W. H. Oskay, R. E. Drullinger, T. M. Fortier, J. E. Stalnaker, S. A. Diddams, W. C. Swann, N. R. Newbury, W. M. Itano, D. J. Wineland, and J. C. Bergquist, "Frequency ratio of Al^+ and Hg^+ single-ion optical clocks; metrology at the 17th decimal place," *Science* 319, 1808 (2008).
- [34] C. W. Chou, D. B. Hume, J. C. J. Koelemeij, D. J. Wineland, and T. Rosenband, "Frequency comparison of two high-accuracy Al^+ optical clocks," *Phy. Rev. Lett.* 104, 070802 (2010).
- [35] N. Hinkley, J. A. Sherman, N. B. Phillips, M. Schioppo, N. D. Lemke, K. Beloy, M. Pizzocaro, C. W. Oates, and A. D. Ludlow, "An atomic clock with 10^{-18} instability," *Science* 341, 1215 (2013).
- [36] B. J. Bloom, T. L. Nicholson, J. R. Williams, S. L. Campbell, M. Bishof, X. Zhang, W. Zhang, S. L. Bromley, and J. Ye, "An optical lattice clock with accuracy and stability at the 10^{-18} level," *Nature* 506, 71 (2014).
- [37] K. Kim, B. R. Washburn, G. Wilpers, C. W. Oates, L. Hollberg, N. R. Newbury, S. A. Diddams, J. W. Nicholson, and M. F. Yan, "Stabilized frequency comb with a self-referenced femtosecond Cr:forsterite laser," *Opt. Lett.* 30, 932 (2005).
- [38] F. Tauser, A. Leitenstorfer, and W. Zinth, "Amplified femtosecond pulses from an Er: fiber system: Nonlinear pulse shortening and self-referencing detection of the carrier-envelope phase evolution," *Opt. Express* 11, 594 (2003).
- [39] T. R. Schibli, I. Hartl, D. C. Yost, M. J. Martin, A. Marcinkevičius, M. E. Fermann, and J. Ye, "Optical frequency comb with submillihertz linewidth and more than 10W average power," *Nature Photon.* 2, 355 (2008).
- [40] J. Jiang, A. Onae, H. Matsumoto, and F.-L. Hong, "Frequency measurement of acetylene-stabilized lasers using a femtosecond optical comb without carrier-envelope offset frequency control," *Opt. Express* 13, 1958 (2005).
- [41] D. Gatti, A. Gambetta, A. Castrillo, G. Galzerano, P. Laporta, L. Gianfrani, and M. Marangoni, "High-precision molecular interrogation by direct referencing of a quantum-cascade-laser to a near-infrared frequency comb," *Opt. Express* 19, 17520 (2011).
- [42] 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).
- [43] T. Yasui, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, T. Nagatsuma, "Terahertz frequency metrology based on frequency comb," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 17, 191 (2011).
- [44] M. Kourogi, K. Nakagawa, and M. Ohtsu, "Wide-span optical frequency comb generator for accurate optical frequency difference measurement," *IEEE J. Quantum Electron.* 29, 2693 (1993).

- [45] P. Del’Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator,” *Nature* 450, 1214 (2007).
- [46] T. J. Kippenberg, R. Holzwarth, and S. A. Diddams, “Microresonator-based optical frequency combs,” *Science* 332, 555 (2011).
- [47] T. Suzuki, M. Hirai, and M. Katsuragawa, “Octave-spanning Raman comb with carrier envelope offset control,” *Phys. Rev. Lett.* 101, 243602 (2008).
- [48] M. J. Thorpe, D. Balslev-Clausen, M. S. Kirchner, and J. Ye, “Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: Application to human breath analysis,” *Opt. Express* 16, 2387 (2008).
- [49] S. A. Diddams, L. Hollberg, and V. Mbele, “Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb,” *Nature* 445, 627 (2007).
- [50] C. Gohle, B. Stein, A. Schliesser, T. Udem, and T. W. Hänsch, “Frequency comb vernier spectroscopy for broadband, high-resolution, high-sensitivity absorption and dispersion spectra,” *Phys. Rev. Lett.* 99, 263902 (2007).
- [51] M. Shirasaki, “Large angular dispersion by a virtually imaged phased array and its application to a wavelength demultiplexer,” *Opt. Lett.* 21, 366 (1996).
- [52] A. J. Fleisher, B. J. Bjork, T. Q. Bui, K. C. Cossel, M. Okumura, and J. Ye, “Mid-infrared time-resolved frequency comb spectroscopy of transient free radicals,” *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2241 (2014).
- [53] I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, “Coherent multiheterodyne spectroscopy using stabilized optical frequency combs,” *Phys. Rev. Lett.* 100, 013902 (2008).
- [54] B. Bernhardt, A. Ozawa, P. Jacquet, M. Jacquy, Y. Kobayashi, T. Udem, R. Holzwarth, G. Guelachvili, T. W. Hänsch, and N. Picqué, “Cavity-enhanced dual-comb spectroscopy,” *Nature Photon.* 4, 55 (2010).
- [55] I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, “Time-domain spectroscopy of molecular free-induction decay in the infrared,” *Opt. Lett.* 35, 1395 (2010).
- [56] T. Ideguchi, S. Holzner, B. Bernhardt, G. Guelachvili, N. Picqué, and T. W. Hänsch, “Coherent Raman spectro-imaging with laser frequency combs,” *Nature* 502, 355 (2013).
- [57] M. J. Thorpe, K. D. Moll, R. J. Jones, B. Safdi, and J. Ye, “Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection,” *Science* 311, 1595 (2006).
- [58] J. Mandon, G. Guelachvili, and N. Picqué, “Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb,” *Nature Photon.* 3, 99 (2009).
- [59] I. Barmes, S. Witte, and K. S. E. Eikema, “Spatial and spectral coherent control with frequency combs,” *Nature Photon.* 7, 38 (2013).
- [60] J. Wu, D. Hou, Z. Qin, X. Dai, Z. Zhang, and J. Zhao, “Erbium fiber laser-based direct frequency comb spectroscopy of Rb two-photon transitions,” *Opt. Lett.* 38, 5028 (2013).
- [61] S. Reinhardt, E. Peters, T. W. Hänsch, and Th. Udem, “Two-photon direct frequency comb

- spectroscopy with chirped pulses,” *Phys. Rev. A* 81, 033427 (2010).
- [62] J. D. Jost, J. L. Hall, and J. Ye, “Continuously tunable, precise, single frequency optical signal generator,” *Opt. Express* 10, 515 (2002).
- [63] V. Ahtee, M. Merimaa, and K. Nyholm, “Single-frequency synthesis at telecommunication wavelengths,” *Opt. Express* 17, 4890 (2009).
- [64] B. R. Washburn, R. W. Fox, N. R. Newbury, J. W. Nicholson, K. Feder, P. S. Westbrook, and C. G. Jørgensen, “Fiber-laser-based frequency comb with a tunable repetition rate,” *Opt. Express* 12, 4999 (2004).
- [65] K. M. T. Yamada, A. Onae, F.-L. Hong, H. Inaba, H. Matsumoto, Y. Nakajima, F. Ito, and T. Shimizu, “High precision line profile measurements on ^{13}C acetylene using a near infrared frequency comb spectrometer,” *J. Mol. Spectrosc.* 249, 95 (2008).
- [66] K. Knabe, P. A. Williams, F. R. Giorgetta, C. M. Armacost, S. Crivello, M. B. Radunsky, and N. R. Newbury, “Frequency characterization of a swept- and fixed-wavelength external-cavity quantum cascade laser by use of a frequency comb,” *Opt. Express* 20, 12432 (2012).
- [67] K. Knabe, P. A. Williams, F. R. Giorgetta, M. B. Radunsky, C. M. Armacost, S. Crivello, and N. R. Newbury, “Absolute spectroscopy of N_2O near $4.5\text{ }\mu\text{m}$ with a comb-calibrated, frequency-swept quantum cascade laser spectrometer,” *Opt. Express* 21, 1020 (2013).
- [68] 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).
- [69] F. R. Giorgetta, I. Coddington, E. Baumann, W. C. Swann, and N. R. Newbury, “Fast high-resolution spectroscopy of dynamic continuous-wave laser sources,” *Nature Photon.* 4, 853 (2010).
- [70] U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, “Lifetime measurements of two-photon excited vibronic levels in the low pressure limit; naphthalene,” *Chem. Phys. Lett.* 42, 16 (1976).
- [71] 霜田光一, レーザー物理入門 (岩波書店, 東京, 1983 年).
- [72] H.-M. Fang, S. C. Wang, and J.-T. Shy, “Pressure and power broadening of the a_{10} component of $\text{R}(56)\text{ }32\text{-}0$ transition of molecular iodine at 532 nm ,” *Opt. Commun.* 257, 76 (2006).
- [73] E. J. Salumbides, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, U. Hollenstein, H. Knöckel and E. Tiemann, “The hyperfine structure of $^{129}\text{I}_2$ and $^{127}\text{I}^{129}\text{I}$ in the $\text{B}^3\Pi_0^+ - \text{X}^1\Sigma_g^+$ band system,” *Mol. Phys.* 104, 2641 (2006).
- [74] I. Velchev, R. van Dierendonck, W. Hogervorst, and W. Ubachs, “A dense grid of reference iodine lines for optical frequency calibration in the range $571\text{--}596\text{ nm}$,” *J. Mol. Spectrosc.* 187, 21 (1998).
- [75] A. Bartels, S. A. Diddams, C. W. Oates, G. Wilpers, J. C. Bergquist, W. H. Oskay, and L. Hollberg, “Femtosecond-laser-based synthesis of ultrastable microwave signals from optical frequency references,” *Opt. Lett.* 30, 667 (2005).
- [76] J. Millo, B. Boudot, M. Lours, P. Y. Bourgeois, A. N. Luiten, Y. L. Coq, Y. Kersalé, and G. Santarelli,

- “Ultra-low-noise microwave extraction from fiber-based optical frequency comb,” *Opt. Lett.* 34, 3707 (2009).
- [77] 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).
- [78] L. C. Sinclair, I. Coddington, W. C. Swann, G. B. Rieker, A. Hati, K. Iwakuni, and N. R. Newbury, “Operation of an optically coherent frequency comb outside the metrology lab,” *Opt. Express* 22, 6996 (2014).
- [79] H. Inaba, Y. Daimon, F.-L. Hong, A. Onae, K. Minoshima, T. R. Schibli, H. Matsumoto, M. Hirano, T. Okuno, M. Onishi, and M. Nakazawa, “Long-term measurement of optical frequencies using a simple, robust and low-noise fiber based frequency comb,” *Opt. Express* 14, 5223 (2006).
- [80] W. E. Lamb, “Theory of an optical maser,” *Phys. Rev.* 134, A1429 (1964).
- [81] L. Matos, D. Kleppner, O. Kuzucu, T. R. Schibli, J. Kim, E. P. Ippen, and F. X. Kaertner, “Direct frequency comb generation from an octave-spanning, prismless Ti:Sapphire laser,” *Opt. Lett.* 29, 1683 (2004).
- [82] O. D. Mücke, R. Ell, A. Winter, J.-W. Kim, J. R. Birge, L. Matos, and F. X. Kärtner, “Self-referenced 200 MHz octave-spanning Ti:Sapphire laser with 50 attosecond carrier-envelope phase jitter,” *Opt. Express* 13, 5163 (2005).
- [83] D. C. Heinecke, A. Bartels, T. M. Fortier, D. A. Braje, L. Hollberg, and S. A. Diddams, “Optical frequency stabilization of a 10 GHz Ti:Sapphire frequency comb by saturated absorption spectroscopy in ^{87}Rb ,” *Phys. Rev. A* 80, 053806 (2009).
- [84] R. W. Fox, S. A. Diddams, A. Bartels, and L. Hollberg, “Optical frequency measurements with the global positioning system: Tests with an iodine-stabilized He-Ne laser,” *Appl. Opt.* 44, 113 (2004).
- [85] G. P. アグラワール, 非線形ファイバー光学 (吉岡書店, 京都, 1997 年).
- [86] S. A. Diddams, L. Hollberg, L.-S. Ma, and L. Robertsson, “Femtosecond-laser-based optical clockwork with instability $\leq 6.3 \times 10^{-16}$ in 1 s,” *Opt. Lett.* 27, 58 (2002).
- [87] L.-S. Ma, M. Zucco, S. Picard, L. Robertsson, and R. S. Windeler, “A new method to determine the absolute mode number of a mode-locked femtosecond-laser comb used for absolute optical frequency measurements,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 9, 1066 (2003).
- [88] S. Gerstenkorn and P. Luc, “Atlas du spectre d’absorption de la molécule d’iode 14 800 – 20 000 cm^{-1} ,” (Laboratoire Aimé Cotton CNRS II, 1978).
- [89] G. Herzberg, “Molecular spectra and molecular structure vol.I - spectra of diatomic molecules,” 2nd ed. (Krieger, USA, 1950).
- [90] G. ヘルツベルグ, 分子スペクトル入門 (培風館, 東京, 1975 年).
- [91] 日本分光学会編, 分光計測の基礎 (講談社サイエンティフィク, 東京, 2009 年).
- [92] S. Picard, Rapport BIPM-90/5 (1990).

- [93] S. Picard and A. Razet, Rapport BIPM-91/2 (1991).
- [94] 馬場正昭, 基礎量子化学 (サイエンス社, 東京, 2004 年).
- [95] M. Kroll, "Hyperfine structure in the visible molecular-iodine absorption spectrum," Phys. Rev. Lett. 23, 631 (1969).
- [96] G. R. Hanes, J. Lapierre, P. R. Bunker, and K. C. Shotton, "Nuclear hyperfine structure in the electronic spectrum of $^{127}\text{I}_2$ by saturated absorption spectroscopy, and comparison with theory," J. Mol. Spectrosc. 39, 506 (1971).
- [97] P. R. Bunker and G. R. Hanes, "Nuclear spin-spin coupling in the spectrum of I_2 at 6328Å," Chem. Phys. Lett. 28, 377 (1974).
- [98] L. A. Hackel, K. H. Casleton, S. G. Kukolich, and S. Ezekiel, "Observation of magnetic octupole and scalar spin-spin interactions in I_2 using laser spectroscopy," Phys. Rev. Lett. 35, 568 (1975).
- [99] 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).
- [100] Ch. J. Bordé, G. Camy, B. Decomps, and 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).
- [101] S. Gerstenkorn and P. Luc, "Description of absorption spectrum of iodine recorded by means of Fourier Transform Spectroscopy: the (B-X) system," J. Physique 46, 867 (1985).
- [102] F.-L. Hong, Y. Zhang, J. Ishikawa, A. Onae, and H. Matsumoto, "Hyperfine structure and absolute frequency determination of the R(121)35-0 and P(142)37-0 transitions of $^{127}\text{I}_2$ near 532 nm," Opt. Commun. 212, 89 (2002).
- [103] L. Chen, W.-Y. Cheng, and J. Ye, "Hyperfine interactions and perturbation effects in the $\text{B}0_u^+(^3\Pi_u)$ state of $^{127}\text{I}_2$," J. Opt. Soc. Am. B 21, 820 (2004).
- [104] F.-L. Hong, J. Ye, L.-S. Ma, S. Picard, C. J. Borde, and J. L. Hall, "Rotation dependence of electric quadrupole hyperfine interaction in the ground state of molecular iodine by high-resolution laser spectroscopy," J. Opt. Soc. Am. B 18, 379 (2001).
- [105] F.-L. Hong, J. Ishikawa, A. Onae, and H. Matsumoto, "Rotation dependence of the excited-state electric quadrupole hyperfine interaction by high-resolution laser spectroscopy of $^{127}\text{I}_2$," J. Opt. Soc. Am. B 18, 1416 (2001).
- [106] F.-L. Hong, Y. Zhang, J. Ishikawa, A. Onae, and H. Matsumoto, "Vibration dependence of the tensor spin-spin and scalar spin-spin hyperfine interactions by precision measurement of hyperfine structures of $^{127}\text{I}_2$ near 532 nm," J. Opt. Soc. Am. B 19, 946 (2002).
- [107] L. Chen, W. A. de Jong, and J. Ye, "Characterization of the molecular iodine electronic wave functions and potential energy curves through hyperfine interactions in the $\text{B}0_u^+(^3\Pi_u)$ state," J. Opt. Soc. Am. B 22, 951 (2005).
- [108] F. A. Cotton, 群論の化学への応用 (丸善, 東京, 1980 年).

- [109] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 量子力学 (東京図書, 東京, 1970 年).
- [110] R. Pariser, "Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons," J. Chem. Phys. 24, 250 (1956).
- [111] M. Okubo, M. Misono, J. Wang, M. Baba, and H. Katô, "The Doppler-free two-photon absorption spectroscopy of naphthalene with Zeeman effects," J. Chem. Phys. 116, 9293 (2002).
- [112] D. S. McClure, "Excited states of the naphthalene molecule. I. Symmetry properties of the first two excited singlet states," J. Chem. Phys. 22, 1668 (1954).
- [113] K. B. Hewett, M. Shen, C. L. Brummel, and L. A. Philips, "High resolution infrared spectroscopy of pyrazine and naphthalene in a molecular beam," J. Chem. Phys. 100, 4077 (1994).
- [114] U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, "Two-photon spectroscopy in the gas phase: First excited state of Naphthalene, $^1B_{3u}$," Chem. Phys. 15, 167 (1976).
- [115] 山内薫, 分子構造の決定 (岩波書店, 東京, 2000 年).
- [116] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure vol.III – Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules," 2nd ed. (Krieger, USA, 1950).
- [117] I. M. Milles, "Coriolis interactions, intensity perturbations and potential functions in polyatomic molecules," Pure Appl. Chem. 11, 325 (1965).
- [118] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, "High-resolution spectroscopy of weak and short-lived bands of the S_1 $^1B_{3u} \leftarrow S_0$ 1A_g transition of naphthalene," J. Chem. Phys. 130, 194304 (2009).
- [119] A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "High resolution molecular spectroscopic system assisted by an optical frequency comb," J. Opt. Soc. Am. B 30, 2107 (2013).
- [120] A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "High resolution molecular spectroscopy assisted by an optical frequency comb," CLEO-PR (OSA, 2013) Conference Papers TuF3-5.
- [121] A. Nishiyama, D. Ishikawa, and M. Misono, "Development of high resolution molecular spectroscopic system with an optical frequency comb," JPS Conf. Proc. 1, 013088 (2014).
- [122] R. W. P. Drever, J. L. Hall, F. V. Kowalski, J. Hough, G. M. Ford, A. J. Munley, and H. Ward, "Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator," Appl. Phys. B 31, 97 (1983).
- [123] M. Zhu and J. L. Hall, "Stabilization of optical phase/frequency of a laser system: application to a commercial dye laser with an external stabilizer," J. Opt. Soc. Am. B 10, 802 (1993).
- [124] J. Helmcke, S. A. Lee, and J. L. Hall, "Dye laser spectrometer for ultrahigh spectral resolution: design and performance," App. Opt. 21, 1686 (1982).
- [125] T. Yang, Y. Li, Y. Zhao, Y. Peng, J. Cao, Z. Fang, C. Gao, and E. Zang, "Modulation transfer spectroscopy of $^{127}\text{I}_2$ hyperfine structure at 561 nm," IEEE Trans. Instrum. Meas. 60, 2517 (2011).
- [126] F.-L. Hong, S. A. 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).
- [127] T. J. Quinn, “Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001),” *Metrologia* 40, 103 (2003).
- [128] B. N. Taylor and C. E. Kuyatt, “Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results,” NIST Technical Note 1297, 1994 Edition.
- [129] J. R. Taylor, 計測における誤差解析入門 (東京化学同人, 東京, 2000 年).
- [130] A. Razet, Y. Millerieux, and P. Juncar, “Hyperfine structure of the 47R(9-2), 48P(11-3) and 48R(15-5) lines of I_2 at 612 nm as secondary standards of optical frequency,” *Metrologia* 28, 309 (1991).
- [131] A. Razet, “On the hyperfine spectrum of the 62P(17-1) line of $^{127}I_2$ at 576 nm,” *Metrologia* 30, 193 (1993).
- [132] A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, “Precise frequency measurement and characterization of a continuous scanning single-mode laser with an optical frequency comb,” *Opt. Lett.* 39, 4923 (2014).
- [133] T. R. Schibli, K. Minoshima, F.-L. Hong, H. Inaba, Y. Bitou, A. Onae, and H. Matsumoto, “Phase-locked widely tunable optical single-frequency generator based on a femtosecond comb,” *Opt. Lett.* 30, 2323 (2005).
- [134] J. C. Hsieh, C. S. Huang, and E. C. Lim, “Radiationless singlet deactivation in isolated large molecules. I Naphthalene, naphthol, and naphthylamine,” *J. Chem. Phys.* 60, 4345 (1974).
- [135] M. Stockburger, H. Gattermann, and W. Klusmann, “Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. I. Fluorescence spectra from single vibronic levels,” *J. Chem. Phys.* 63, 4519 (1975).
- [136] M. Stockburger, H. Gattermann, and W. Klusmann, “Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. II. Fluorescence quantum yields from single vibronic levels in the first excited singlet state—behavior of higher excited singlet states,” *J. Chem. Phys.* 63, 4529 (1975).
- [137] H. Gattermann and M. Stockburger, “Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. III. Phosphorescence and intersystem crossing yields of single vibronic levels,” *J. Chem. Phys.* 63, 4541 (1975).
- [138] F. M. Behlen and S. A. Rice, “Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene,” *J. Chem. Phys.* 75, 5672 (1981).
- [139] F. M. Behlen, D. B. McDonald, V. Sethuraman, and S. A. Rice, “Fluorescence spectroscopy of cold and warm naphthalene molecules: Some new vibrational assignments,” *J. Chem. Phys.* 75, 5685 (1981).
- [140] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, and R. E. Smalley, “Jetcooled naphthalene. I. Absorption spectra and line profiles,” *J. Chem. Phys.* 73, 2019 (1980).
- [141] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, “Jetcooled naphthalene. II. Single

- vibronic level fluorescence spectra,” J. Chem. Phys. 74, 43 (1981).
- [142] W. Majewski and W. Leo Meerts, “Near-UV spectra with fully resolved rotational structure of naphthalene and perdeuterated naphthalene,” J. Mol. Spectrosc. 104, 271 (1984).
- [143] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, “High resolution spectroscopy and Zeeman effect of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of benzene and naphthalene,” Bull. Chem. Soc. Jpn. 80, 456 (2007).
- [144] U. Boesl, H. J. Neusser, and E.W. Schlag, “High resolution lifetime measurements of isolated vibronic levels in naphthalene $C_{10}H_8$,” Chem. Phys. Lett, 31, 1 (1975).
- [145] K.-M. Chen, I. C. Khoo, L. E. Steenhoek, and E. S. Yeung, “Doppler-free two-photon absorption spectroscopy of naphthalene,” Opt. Commun. 23, 90 (1977).
- [146] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Katô, “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).
- [147] T. W. Hänsch and B. Couillaud, “Laser frequency stabilization by polarization spectroscopy of a reflecting reference cavity,” Opt. Commun. 35, 441 (1980).
- [148] 牛野美穂, “ベンゼン分子によるドップラーフリー二光子吸収分光法,” 修士論文 (神戸大学大学院自然科学研究科, 平成 13 年).
- [149] E. D. Black, “An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization,” Am. J. Phys. 69, 79 (2001).
- [150] G. C. Bjorklund, M. D. Levenson, W. Lenth, and C. Ortiz, “Frequency modulation (FM) spectroscopy,” Appl. Phys. B 32, 145 (1983).
- [151] R. H. Judge and D. J. Clouthier, “AsyrotWin: A 32-bit Windows version of Asyrot, a program for the analysis of high resolution singlet-singlet band spectra of asymmetric tops,” Comput. Phys. Commun. 135, 293 (2001).
- [152] O. Pirali, M. Goubet, T. R. Huet, R. Georges, P. Souldard, P. Asselin, J. Courbe, P. Roy, and M. Vervloet, “The far infrared spectrum of naphthalene characterized by high resolution synchrotron FTIR spectroscopy and anharmonic DFT calculations,” Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 10141 (2013).
- [153] K.-M. Chen and E. S. Yeung, “Rovibronic two-photon transitions of symmetric top molecules,” J. Chem. Phys. 69, 43 (1978).
- [154] F. Metz, W. E. Howard, L. Wunsch, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, “The theory of molecular two-photon spectroscopy in the gas phase,” Proc. R. Soc. Lond. A 363, 381 (1978).
- [155] M. Baba, T. Katori, M. Kawabata, S. Kunishige, and T. Yamanaka, “ S_1 and S_2 states of linear and zigzag cata-condensed hydrocarbons,” J. Phys. Chem. A 117, 13524 (2013).

謝辞

本研究を行うにあたり，指導教員である御園雅俊教授には，熱心なご指導を賜りました．心からの感謝の意を表します．

本学位論文の副査として，本論文の内容に関する多くの助言を頂きました，宮川賢治教授，仁部芳則准教授に深く感謝いたします．

本研究を行うにあたっては，多くの方々の協力とご指導を賜りました．分子スペクトルの解析について，神戸大学笠原俊二准教授と同大学博士課程の多田康平さんに様々な助言を頂きました．本研究で使用した2光子吸収分光システムの一部は，大久保光士博士が製作されたものを使用させて頂きました．

多くの協力を頂いた御園研究室の先輩方，石川大樹さん，松葉歩美さんに感謝いたします．

日本学術振興会の助成に感謝いたします．