

学位論文 博士（理学）

光周波数コムを用いた赤外分子分光の高度化

慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻

岩國加奈

2014 年度

目次

第 1 章	序論	5
1.1	分光実験の歴史	5
1.2	光周波数コム of 歴史	8
1.3	高分解能中赤外分子分光	11
1.4	光周波数コムを光源として用いた分光実験	12
1.5	本研究の意義と論文構成	14
第 2 章	理論	17
2.1	線形吸収と飽和吸収	17
2.1.1	線形吸収	19
2.1.2	飽和吸収	21
2.1.3	クロスオーバー共鳴	23
2.2	フーリエ変換分光	24
2.2.1	観察される信号 (インターフェログラム)	24
2.2.2	スペクトル分解能と観測帯域	25
2.2.3	自由誘導減衰	28
2.3	分子のエネルギー準位構造と遷移の選択則	31
2.3.1	振動	31
2.3.2	回転	32
2.3.3	振動回転遷移の選択則	35
2.3.4	スピン統計	36
2.3.5	超微細構造	37
2.3.6	超微細構造がある場合の選択則と遷移強度	38
第 3 章	光周波数コム of 原理と開発	40

3.1	光周波数コム	41
3.1.1	モード同期	41
3.1.2	光パルスの生成と伝搬	44
3.2	中赤外分光用の PZT 制御型光周波数コム	49
3.2.1	オシレーターの製作	49
3.2.2	エルビウムファイバーアンプの製作	52
3.2.3	スペクトルの広帯域化	52
3.2.4	f_{ceo} ビート信号の観察	53
3.3	光周波数コム	56
3.3.1	Fixed Point Formalism	56
3.3.2	マイクロ波基準信号への安定化	58
3.4	光周波数コムを用いた中赤外差周波光源	58
3.4.1	光周波数コムによる差周波光源	58
3.4.2	f_{ceo} 線幅の狭窄化とポンプ光	60
3.5	デュアルコム分光用の高速制御可能な光周波数コム	62
3.5.1	オシレーターの構成	63
3.5.2	光周波数コム	65
3.6	結論	68
第 4 章	光周波数コムを周波数基準とした分光計の開発と CH_3I 分子のサブド ブラー分解能分光	71
4.1	光周波数コムを周波数基準とする利点	71
4.2	CH_3I 分子の超微細構造	74
4.3	実験	75
4.3.1	分光計の構成とスペクトル取得手法	75
4.3.2	中赤外光の周波数計測方法	80
4.4	絶対周波数計測と分子定数の決定	82
4.4.1	CH_4 ν_3 振動バンド $P(7)F_2^{(2)}$ の絶対周波数計測	82
4.4.2	CH_3I 分子の絶対周波数計測	83
4.4.3	電気四重極相互作用定数の決定	85
4.5	結論	87
第 5 章	HCl 分子のサブドブラー分解能分光	88

5.1	HCl 分子の振動回転遷移	89
5.1.1	振動回転準位構造と超微細構造	89
5.2	実験	90
5.3	絶対周波数計測と分子定数の決定	94
5.4	結論	101
第 6 章	広帯域デュアルコム 分光計の開発	102
6.1	デュアルコム分光の原理	103
6.1.1	時間領域	104
6.1.2	周波数領域	107
6.2	分光計の構成	110
6.3	連続測定のための信号処理	112
6.3.1	インターフェログラムのコヒーレント積算	113
6.3.2	位相補正	115
6.4	スペクトルの観察	116
6.4.1	観測領域の指定	116
6.4.2	スペクトルの規格化	119
6.4.3	スペクトルの横軸校正	119
6.5	観察したスペクトルと絶対周波数計測	121
6.5.1	観察したインターフェログラム	121
6.5.2	観察した吸収スペクトル	121
6.5.3	観察した広帯域スペクトル	123
6.5.4	絶対周波数計測	124
6.5.5	ノイズの評価	126
6.6	結論	127
第 7 章	デュアルコム分光によるアセチレン分子の観察	129
7.1	アセチレン分子の振動回転遷移	130
7.1.1	振動モード	130
7.1.2	選択則	131
7.2	実験	132
7.3	得られたスペクトルと絶対周波数計測	132
7.4	結論	139

第 8 章	3 オクターブ広帯域コムが発生	140
8.1	実験	141
8.1.1	得られた可視領域から中赤外領域にわたる広帯域コム	142
8.1.2	周波数計測	143
8.2	広帯域コム発生メカニズム	145
8.3	結論	147
第 9 章	結論	149
9.1	本研究の成果	149
9.1.1	サブドップラー分解能分光	150
9.1.2	デュアルコム分光	151
9.1.3	導波路型 PPLN による広帯域コムの発生	153
9.2	将来展望	154
9.2.1	サブドップラー分解能分光	154
9.2.2	デュアルコム分光	155
付録 A	超微細構造	161
付録 B	光共振器とその安定化	164
B.1	光共振器	164
B.2	Pound-Drever-Hall 法	167
付録 C	レーザーの位相同期	170
付録 D	光周波数コムを用いた周波数計測	173
D.1	周波数計測方法	173
D.2	モード番号が未知の場合の周波数測定	174
付録 E	点群 C_{3v} の指標と振動モードの分類	177
参考文献		178

第 1 章

序論

1.1 分光実験の歴史

分光実験の歴史は長く、Newton がガラスプリズムで太陽光を分光したことが最初とされている。分光とは狭義の意味では、電磁波を波長ごとに分けることであるが、本研究では電磁波と物質（本研究では分子）が相互作用し、その結果として生じる物質の応答を観測することを分光と呼ぶ。原子・分子を分光して得られるスペクトル構造を解析すると原子・分子の内部構造が分かるため、分光学は量子論の成立と検証に大きく貢献し、またレーザーの発明にも寄与した。図 1.1 に分光実験で解明される分野を示す。分光実験は、量子力学をはじめ、相対論、量子電気力学 (QED) や標準理論の検証だけでなく、化学反応過程の解明や呼気・大気分析など幅広い分野に貢献する。分光データを取得するには、高性能な分光計が必要である。図 1.1 は各分野で求められるスペクトルを得るために必要な分光計の性能を示す。分光計の性能は、分解能、精度、測定時間、帯域、感度で評価されるが、全ての性能を併せ持つ分光計は無く、用途に応じて使い分ける。分光実験の歴史は、これらの性能を高度化していく分光計の発展の歴史とも言える。

レーザーの発明以前は、白色光を光源とし、プリズムあるいは回折格子といった分散素子を用いて分光していた。図 1.2(a) は回折格子分光計で観察した塩化水素 (HCl) 分子の基本振動バンドの吸収スペクトルである。分解能は約 20 cm^{-1} (600 GHz)*¹ で、振動バンドの中にある回転構造が見えている。分散型分光計は、コンピューターによるフーリエ変換演算の必要がないため、原理的には高速にデータ取得できる。近年では CCD アレイの開発が進み μs 程度でスペクトルを観察できる。

*¹ 1 cm^{-1} は $29.979\,245\,8 \text{ GHz}$ に対応。

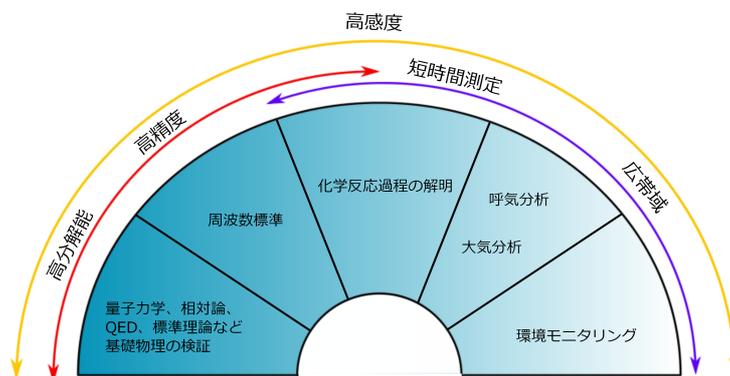


図 1.1 分光実験の応用例とそれに必要な分光計の性能。

1980 年頃には、光の干渉を利用したフーリエ赤外分光計 (FTIR) が計算機の高速度に伴い実用化され始めた。図 1.3(b) は白色光源を用いた FTIR の概念図と性能を示す。FTIR はマイケルソン干渉計を用いた分光計であり、一方の光路のミラーを動かして干渉信号 (自己相関関数) を取得し、これをフーリエ変換してスペクトルを得る (2.2 節で詳説)。図 1.2(b) は FTIR で取得した (a) と同じ HCl 分子のスペクトルである。分解能は 1 cm^{-1} で、 H^{35}Cl と H^{37}Cl のスペクトル線が分離して観測された。FTIR の内部ではミラーの移動距離をレーザーの干渉でモニターしており、これにより高精度で再現性の良い周波数軸を実現している [1]。このため、FTIR は現在でも赤外分光では最も汎用性の高い装置で、大半の高分解能、高精度なデータは FTIR で取得されたものである。

1960 年 6 月に T. Maiman が固体ルビーで初めてのパルスレーザー発振を実現し、続いて同年 12 月に A. Javan が波長 $1.15 \mu\text{m}$ の He-Ne レーザーで連続発振レーザー (Continuous Wave: CW) を開発した [2]。レーザーが登場すると、原子・分子と光のコヒーレント相互作用を利用して原子・分子を自由に操作できるようになり、分光学は大きく発展した。CW レーザーとパルスレーザーは、分光実験へ異なるアプローチでそれぞれ利用されている。CW レーザーを用いた分光では高い周波数安定性を利用して、高分解能分光が実現された。図 1.3(a) は CW レーザーを光源とした吸収分光の概念図と性能を示す。気体分子が封入されたセルに分子の共鳴周波数付近の周波数をもつ CW 光を照射し、周波数を掃引しながらセルの透過光を観察すると、分子の吸収があるところだけ透過光が弱くなり、吸収スペクトルが観察される。気体分子は熱運動しているので、スペクトル線幅はドップラー幅で広がっており、相対分解能^{*2}は 10^6 程度である (2.1 節)。1963 年

*2 相対分解能 = $\frac{\text{光の周波数}}{\text{スペクトル線の幅}}$

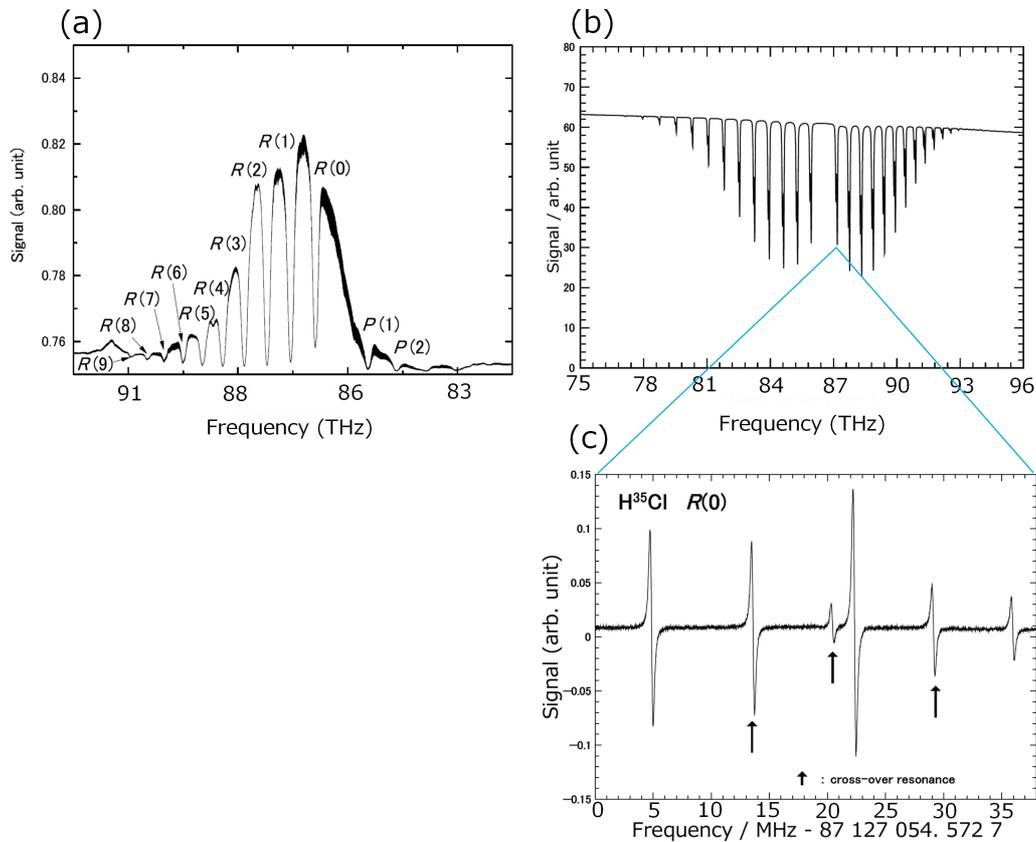


図 1.2 HCl 基本振動バンドのスペクトル . (a) 回折格子分光器で観察したスペクトル (第 8 章で得られた中赤外光源を用いて観察). 分解能: 600 GHz, (b)FTIR で観察したスペクトル (本学化学科の FTIR で取得). 分解能: 30 GHz, (c) 飽和吸収分光で観測したスペクトル (第 5 章で観察). 分解能: 250 kHz.

に A. Szöke と A. Javan が飽和吸収分光によりラムディップ (2.1.2 節で詳説) を初めて観測し [3]、ドップラーフリー分光が行われ始めた。図 1.2(c) は飽和吸収分光で観測された HCl 分子の基本振動バンドである。(b) で観測された 1 つの回転線の中に 6 本のスペクトル線が見えている。これは、Cl 原子核内の電荷分布と分子内の電子分布の相互作用で生じる超微細分裂である (2.3 節、5 章)。相対分解能は約 10^9 であり、ドップラー幅で分解能が決まるドップラー分解能分光より 3 桁程度分解能が向上する。

一方、パルスレーザーはスペクトルの広帯域特性と時間幅が狭いことを利用して、時間分解分光に応用されてきた。よく利用されるポンプ-プローブ法では、ポンプ光を分子に照射して分子を励起して化学反応を開始させ、少し遅れてプローブ光を照射し、その時刻での分子の状態を観察する。この方法では、プローブ光のパルス時間内に起きたプローブ

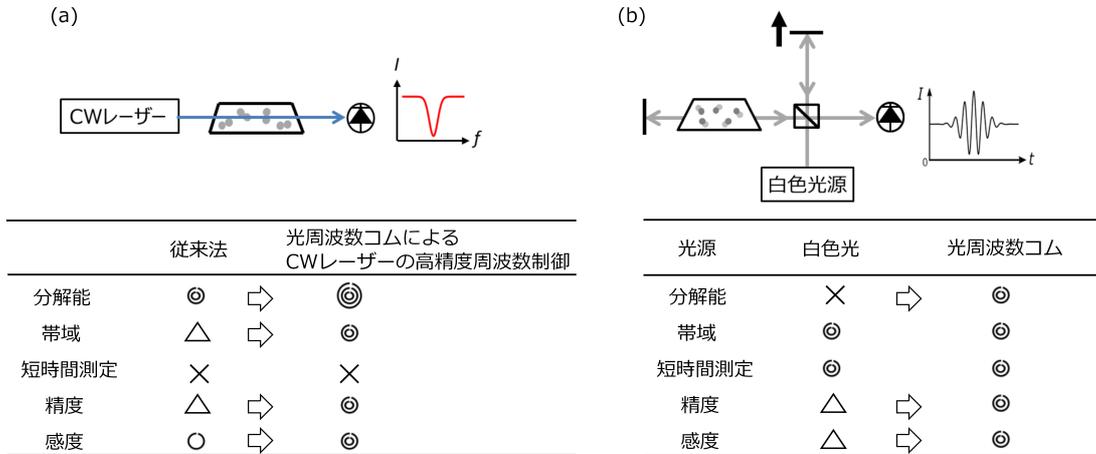


図 1.3 (a) 連続発振 (CW) レーザーを光源とした吸収分光計の概念図と性能. 分解能が高いことが特徴である. 本研究では, 光周波数コムで CW レーザー周波数を精密に制御して, 分解能をさらに向上させ, 精度と感度も向上させた. (b) 白色光を光源としたフーリエ分光計の概念図と性能. 広帯域スペクトルを短時間で取得できることが特徴である. 本研究では, 光周波数コムを光源として, 広帯域特性を保ちながら分解能, 精度, 感度を向上させた.

光に含まれる波長成分の変化が観察される。そのため、パルスが短いほど、時間分解能が向上し、現在はフェムト秒パルスを用いた実験が広く行われている [4]。パルスレーザーを用いた分光実験では、周波数分解能や周波数精度は検証されておらず、相対分解能は 10^3 程度である。

本研究では、CW レーザーを光源とした吸収分光 (図 1.3(a)) とフーリエ分光 (図 1.3(b)) に対し、異なる方法で光周波数コム (1.2 節) を用いて分光計の性能を向上させた。

1.2 光周波数コムの歴史

光周波数コム (以後、光コム) は 1999-2000 年にドイツの Max-Planck 量子光学研究所 (MPQ) の T. W. Hänsch とアメリカの JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics) の J. L. Hall によって開発され、分光・計測分野に革命を起こした。図 1.4 は光コムの概念図を示す。光コムの発明の約 40 年前、1960 年にパルスレーザーと CW レーザーが開発された。この後、パルスレーザーの開発は高繰り返し化、短パルス化、高ピーク強度化を推し進め、一方 CW レーザーは高い周波数安定性を追及し、これらの分野は光コムの登場まで互いに独立に発展していった (図 1.5)。この間、CW レーザーの改良が進み、分光測

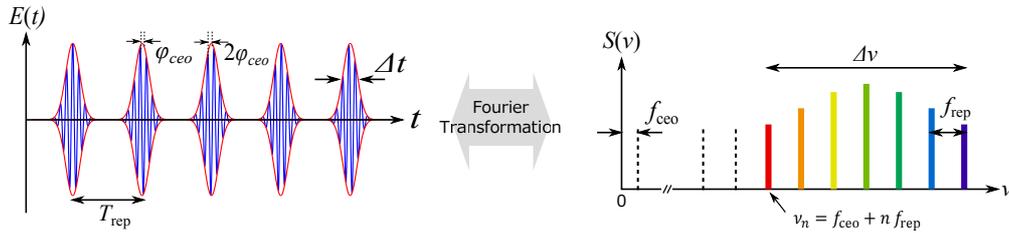


図 1.4 時間領域と周波数領域のモード同期レーザーの出力. 時間領域ではパルスで, 周波数領域では縦モードが等間隔に並ぶコムになっている. 各モードは CW レーザーのように高い周波数安定度をもつ. T_{rep} : 繰り返し周期, Δt : パルス幅, φ_{ceo} : キャリア・エンベロープ・オフセット位相, f_{rep} : 繰り返し周波数, f_{ceo} : キャリア・エンベロープ・オフセット周波数, $\Delta\nu$: スペクトル帯域, ν_n : n 番目のモード周波数.

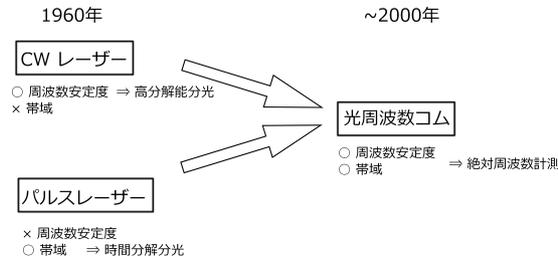


図 1.5 光周波数コム開発の歴史. CW レーザーは周波数安定度が高く, 高分解能分光に利用される. パルスレーザーは広帯域時間分解分光に利用される. 光周波数コムは CW レーザーとパルスレーザーの両方の特性を持つ.

定ではスペクトル分解能が上がり、その結果スペクトルの周波数軸の精度が問題になり始めた。Hänsch はパルスレーザーをフーリエ変換して得られる縦モードが周波数目盛^{*3}になることに着目し、1978 年にパルス幅がサブピコ秒の色素パルスレーザーを開発して、これを周波数目盛として用いて Na の $3S-5S$ の 2 光子吸収スペクトルの周波数を測定した [5]。また、1994 年には Kouroggi らによって初めて実用的なコムが開発された [6]。これは、CW レーザーからの光を電気光学変調器 (EOM) で位相変調しサイドバンドを発生させてコムを作る装置で、EO コム (Kouroggi comb) と呼ばれる。EO コムの繰り返し周波数は数 10 GHz、スペクトル帯域は数 THz で、当時のパルスレーザーより広帯域であり、周波数が離れた吸収線の測定やレーザー周波数測定に適していた。

光周波数の絶対値を測定するために、1972 年に米国標準研究所 (National Institute of Standards and Technology : NIST) で周波数チェーンが開発された [7]。この装置は、秒の

*3 周波数軸上で等間隔に並ぶ周波数マーカー。

標準である Cs 原子の基底状態の超微細構造準位間の遷移 (9.192 631 770 GHz) に安定化したマイクロ波から周波数逡倍を繰り返して光周波数に達し、被測定光の周波数を測定する。しかし、周波数チェーンは多数のレーザーや発振器が必要で非常に大がかりな装置であったため、開発・維持できる研究所は NIST に加え、ドイツの PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)、イギリスの NPL (National Physical Laboratory)、フランスの LPTF (Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences) などで、世界に数台しかなかった。

前述したように Hänsch らはパルスレーザーが周波数目盛になることは既実証していたが、秒の標準であるラジオ周波数 (RF) から光周波数をカバーするような広帯域スペクトルをもつ超短パルスレーザーは実現されていなかった。モード同期レーザーの出力光を2つにわけて CaF_2 板に入射し、そこで発生した白色光の間にコヒーレンスがあることが実験で示された [8]。これにより、非線形効果で得られたスペクトルもまたコムになっていることが実証され、これをもとに 1997 年 3 月 30 日に Hänsch が光コムシンセサイザーを考案した [9]。この頃 1991 年には Kerr レンズモード同期法が開発され [10]、これとゲイン帯域の広い Ti 添加サファイアをレーザー媒質とした Ti:sapphire フェムト秒レーザーが開発され、パルス幅の狭い、安定なパルスレーザーが得られるようになった。

1999 年には、Hänsch らにより Ti:sapphire フェムト秒レーザーによる光コムが登場し、水素原子の $1S-2S$ の 2 光子吸収分光で絶対周波数計測が行われた [11]。測定した周波数の不確かさはこれまでより 2 桁減少した。また、1999 年にはフォトリック結晶ファイバーにより、光コムのスペクトルを 1 オクターブ以上に広帯域化することに成功し、これにより $1f-2f$ 干渉計で f_{ceo} (図 1.4、第 3 章で詳説) を測定、制御可能になった [12, 13]。これ以降、これまで周波数チェーンで測定されてきた原子、分子、イオンの遷移周波数の多くが光コムにより再測定された [14]。現在では、光コムは我国の長さの国家標準であり、また次世代の秒の標準として有望な光格子時計 [15] の開発にも欠かせない装置となっている。

ファイバーコム

光コムが開発された当初は、Ti:sapphire コムが主流であった。しかし、高価であり、また定期的なアラインメントが必要なため 24 時間以上の長時間稼働ができなかった。そこで、新たにエルビウム (Er) 添加ファイバーを用いたファイバーコムが開発された。2000 年には市販のファイバーレーザー (IMRA Inc.) で Rb の 2 光子遷移に安定化した波長 778 nm のレーザー周波数を基準に波長 1542 nm のアセチレン安定化レーザーの周波数が測定された [16]。ファイバーコムの開発当初は、フォトリック結晶ファイバーで発生するファイバーノイズが大きく、 f_{ceo} の線幅は 1 MHz 程度と広がった [17]。しかし、2006 年には

フォトニック結晶ファイバーの代わりに高非線形ファイバー [18] でスペクトルを広帯域化することで、 f_{ceo} の線幅が狭くなった [19]。さらに共振器中の分散補償を微調整して、現在では線幅 100 kHz 以下を実現している [20]。2004 年にはファイバーコムによる絶対周波数計測が初めて行われた [21]。2009 年にはファイバーコムを運搬して日本とオーストラリアで国際比較を行った [22]。さらに、レーザー共振器に EOM を組み込み、共振器長を高速に制御できる 8 字型ファイバーコムが開発された [23]。2010 年にはリング共振器型のファイバーコムの共振器長を EOM で制御し、制御ループの外側のビート信号でアラン偏差 3.7×10^{-16} (平均時間 1 s) が確認された [20]。このようなファイバーコムの堅牢性、操作性の高さから、現在はファイバーコムが主流になっている。

ファイバーコムの難点は、高繰り返しを実現しにくいことである。これは、Er ファイバーコムの場合、レーザー発振を得るには Er ファイバーの長さが 50 cm から 1 m 必要であり、一方、Er ファイバーは $1.5 \mu\text{m}$ 帯で正常分散を示すので、分散補償するために異常分散をもつ石英シングルモードファイバーが数 m 必要であるためである。ファイバーコムで高繰り返しを得るために、ファブリーペロー共振器でモードを抜き出す実験が行われている [24]。

近年では、波長変換により紫外や中赤外コムが得られている。高出力が得られるイッテルビウム (Yb) ファイバーコムからの光ビームにキセノン (Xe) ガスを噴射して、56 nm までの紫外コムが得られている [25]。これは原子核の精密分光に利用され、現在の秒の標準である原子時計に代わる核時計の開発に応用される。一方、中赤外コムは、Yb ファイバーコムあるいは Er ファイバーコムの出力を非線形光学素子 (PPLN) で波長変換して得られる [26, 27]。最長で $4.8 \mu\text{m}$ まで得られており [26]、分子分光実験に応用されている [28]。このように、光コムの波長域は紫外から中赤外まで広がり、各波長域で分光実験の発展が期待されている。

1.3 高分解能中赤外分子分光

中赤外領域には多数の分子の指紋吸収線が存在し、それらの分光データは天文や大気科学、医療分野でも利用される。特に $3 \mu\text{m}$ 帯は O-H 伸縮 ($3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$)、N-H 伸縮 ($3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$)、C-H 伸縮 (3 重結合: $3270 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ 、2 重結合: $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ 、単結合: $2850 - 2960 \text{ cm}^{-1}$) の基本振動が存在する重要な波長域である。これらの振動バンドをサブドップラー分解能で分光するには、同調範囲が広く、高出力で狭線幅な中赤外コヒーレント光源が必要である。しかし、この領域における光源開発は遅れており、波長 $3.39 \mu\text{m}$ の He-Ne レーザーだけが主な光源であった。 $3.39 \mu\text{m}$ He-Ne レーザーは線幅が

数 kHz と狭いが、同調範囲が狭い。そのため、遷移周波数がレーザー周波数と偶然一致している例えばメタン分子の ν_3 バンド $P(7)F_2^{(2)}$ 遷移しか測定できない [29]。本研究では、広い同調範囲と狭線幅を併せ持つ差周波光源を用いた。図 1.6 に中赤外差周波光源の概念図を示す。Nd:YAG レーザーからのポンプ光、外部共振器半導体レーザーからのシグナル光を非線形光学結晶 PPLN(周期分極 LiNbO₃) に入射すると差周波 (アイドラー光) が発生する。本研究で使用する PPLN は変換効率が 10%/W と高く、飽和吸収分光に十分なパワーが得られる。また、ペルチェ素子で PPLN の温度を変えると 3 THz 程度の範囲で同調可能である。さらに、ポンプ光とシグナル光を光コムに安定化すると、半値全幅 25 kHz のアイドラー光が得られ、広帯域なサブドップラー分解能分光には十分な性能を持っている。

本研究では、光コムでポンプ光とシグナル光の周波数を精密に制御して、中赤外飽和吸収分光計の分解能、精度、感度が向上した (図 1.3(b))。

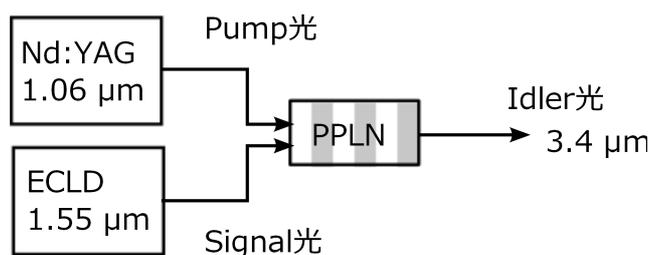


図 1.6 中赤外差周波光源.ECLD:外部共振器半導体レーザー, PPLN: Periodically-Poled Lithium Niobate. ポンプ光とシグナル光を PPLN に入射し, 差周波発生により中赤外アのアイドラー光を得る.

1.4 光周波数コムを光源として用いた分光実験

光コムは光周波数を高精度で測定するためのものさしとして分光実験で使われてきた (1.1 節参照)。しかし、光コムは 10^6 本程度の多数の CW レーザーの集まりとも見なせるので、光コムからの出力光を試料が封入されたガスセルに入射すると、瞬時に広帯域吸収スペクトルが得られる。このとき、分解能^{*4}は繰り返し周波数で決まる。また、各モード周波数は 10^{-13} 程度の高い精度で絶対値が値付けられている。そのため、光コムを分光光源として用いると、高分解能かつ高精度なスペクトルを短時間で記録できる。

^{*4} ここでは装置のスペクトル分解能ではなく、スペクトルデータ点の周波数間隔を意味する。

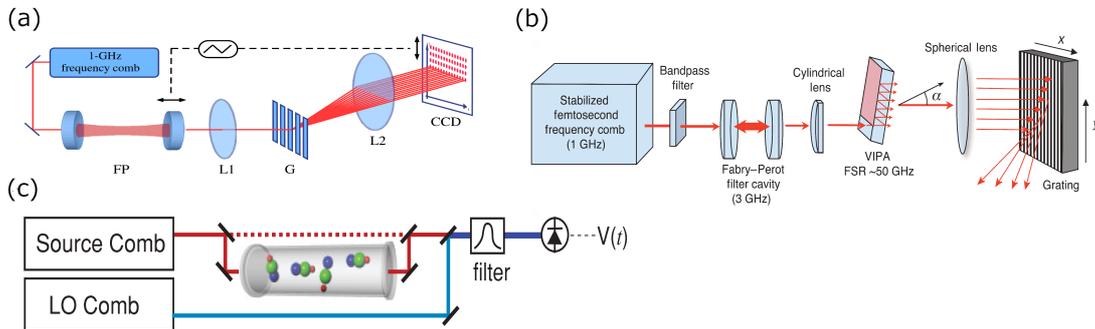


図 1.7 光コムを光源として用いた分光実験. (a) 光共振器 + 回折格子 [30]. 光共振器で光コムのモードを間引いた後, 回折格子でモードを分離する. Reprinted figure with permission from C. Gohle, B. Steina, A. Schliesser, T. Udem and T. W. Hänsch, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 263902 (2007), Copyright (2007) by the American Physical Society. 10.1103/PhysRevLett.99.263902 (b)VIPA + 回折格子 [31]. VAIIP と回折格子により 2 次元平面にモードを投影して分離する. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: *Nature*, S. A. Diddams, L. Hollberg and V. Mbele, **445**, 627-630 (2007), copyright (2007). 10.1038/nature05524 (c) デュアルコム分光計 [32]. 繰り返し周波数がわずかに異なる光コムを用いて干渉信号を取得し, フーリエ変換によりスペクトルを得る. Reprinted figure with permission from I. Coddington, W. C. Swann and N. R. Newbury, *Phys. Rev. A* **82**, 043817 (2010), Copyright (2010) by the American Physical Society. 10.1103/PhysRevA.82.043817

光コムを光源として用いて、その分解能を最大限に利用するには、各モードを分離することが必須である。これを実現する方法は、(a) 光共振器 + 回折格子 [30](図 1.7(a))、(b)VIPA + 回折格子 [31](図 1.7(b))、(c) デュアルコム分光 [33](図 1.7(c)) がこれまでに報告されている。(a) では、繰り返し周波数 1 GHz の光コムをファブリーペロー共振器でさらに間引いて 10 GHz にし、回折格子で空間的にモードを分離する。(b) では、エタロンの一種である VIPA(Virtually Imaged Phase Array) と回折格子で 2 次元平面に投影してモードを分離する。これらの方法では、光学素子の分散を利用しているため、繰り返し周波数が 1 GHz 以上でなければならず、分解能は低くなる。(c) はデュアルコム分光計を示す。デュアルコム分光は 2008 年に NIST の Newbury らがファイバーコムで初めて行い [33]、同年にカナダ Laval 大学の Genest ら [34]、2010 年に MPQ の Picqué ら [35] によって行われた。デュアルコム分光計は繰り返し周波数がわずかに異なる光コムを 2 台用いた分光計で、繰り返し周波数の差に対応したパルスの遅延を利用して干渉信号を取得し、これをフーリエ変換してスペクトルを得る (6.1 節で詳細)。これはポンプ-プローブ法やテラヘルツ領域で行われている時間領域分光 (TDS) [36] と原理的には同じである。表 1.1 でデュ

アルコム分光計、VIPA 分光計、FTIR の性能を比較した。

本研究では、高性能な光コムを用いてデュアルコム分光計を開発し、フーリエ分光の長所である広帯域特性を維持したまま、高分解能、高精度、高感度、短時間測定を実現した (図 1.3(b), 第 6 章で詳説)。

表 1.1 デュアルコム分光計と VIPA + 回折格子分光計, FTIR との比較.

	デュアルコム分光計	VIPA + 回折格子分光計	FTIR
f_{rep} への制約	なし	高 f_{rep}	—
分解能*	50 - 100 MHz (10^6)	1 GHz (10^5)	100 MHz 程度 (10^6)
周波数精度	1 MHz	—	100 MHz 程度
スペクトル帯域	140 THz (本研究)	7.5 THz	数 100 THz
測定時間	数 μs - 数 100 ms	数 μs - 数 100 ms	10 h
他波長域への拡張	可	難	可

* () の中は相対分解能を示す.

1.5 本研究の意義と論文構成

本研究では、光コムを用いた新しい分子分光計を 2 種類開発し、吸収スペクトルを観測して絶対周波数計測を行った。光コムはそれぞれ「周波数のものさし」として、また、「光源」として利用した。

前者では、波長 $1.55 \mu\text{m}$ の外部共振器型半導体レーザー (ECLD) をシグナル光、 $1.06 \mu\text{m}$ の Nd:YAG レーザーをポンプ光とした差周波光源を用いた中赤外飽和吸収分光計に光コムを組み込み、高分解能・高精度・高感度分光計を開発した。これを用いてヨウ化メチル (CH_3I) 分子と塩化水素 (HCl) 分子のサブドップラー分解能分光を行い、電気四重極相互作用による超微細分裂を観測し、絶対周波数計測を行った。さらに電気四重極相互作用定数 eqQ/h などの分子定数を決定した。観測したスペクトル線幅は 300 kHz 程度で、測定した周波数の相対不確かさは 10^{-11} である。

後者では、デュアルコム分光計を開発した。2 台の狭相対線幅光コムを開発し、これを用いてメタン、アセチレン、水の吸収線を含む $1.0\text{-}1.9 \mu\text{m}$ にわたる広帯域スペクトルを観察した。また、 $1.5 \mu\text{m}$ 帯にあるアセチレンの振動バンドを同定し、絶対周波数計測を行った。図 1.8 は FTIR とデュアルコム分光計の性能を比較した図である。横軸は測定時

間あるいは繰り返し周波数の差 (デュアルコム分光計の測定時間は繰り返し周波数の差の逆数である。6章で詳説する。) を示す。左側の縦軸は分解能、右側の縦軸は観測できるスペクトル幅を示す。FTIR は観測帯域は数 100 THz と広いが、分解能が測定時間に比例し、分解能 50 MHz を達成するには、10 時間かかる。一方、従来のデュアルコム分光計では、分解能は測定時間によらず一定で、測定時間は FTIR の $1/10^4$ から $1/10^5$ である。しかし、観測帯域は FTIR に劣っていた。デュアルコム分光計の観測帯域は 2 台の光コムの相対線幅 (2 台の光コムの相対的な追従度、相対的なコヒーレンス) で制限されるため (6章で詳説)、広い観測帯域を得るために先行研究では、光コムの制御や信号処理により実効的な相対線幅を狭くしている。しかし、いずれの方法でも 2 台の光コムの相対線幅は十分に狭まらず、広帯域化は 15 THz にとどまった [37]。本研究では光コムを高速に制御することで光コム本来の広帯域特性を活かし、FTIR に匹敵する観測帯域 140 THz を実現した。開発したデュアルコム分光計はコヒーレント光源を用いた新しいフーリエ分光計であり、帯域は FTIR に匹敵し、分解能、精度、計測時間で FTIR を凌駕する。

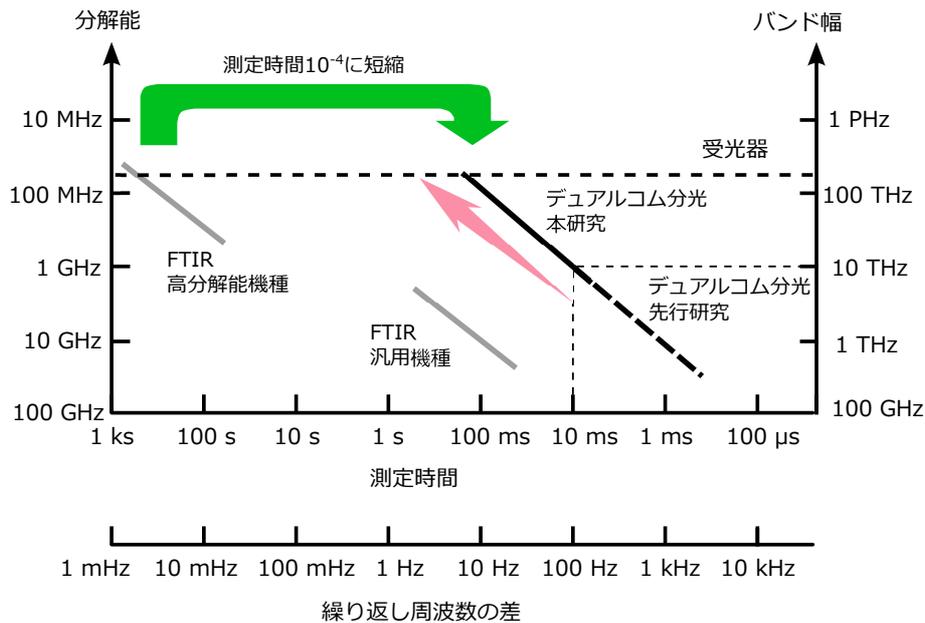


図 1.8 開発したデュアルコム分光計と従来のデュアルコム分光計, FTIR との比較. 右側縦軸は観測できるスペクトル帯域, 左側縦軸は分解能, 横軸は測定時間を示す. 従来のデュアルコム分光計よりも広帯域特性が向上し, FTIR に匹敵する帯域を実現した.

図 1.9 は本論文の構成を示す。第 2 章では飽和吸収分光とフーリエ分光の原理を述べる。第 3 章では、光コムの動作原理と本研究で用いた 2 種類の光コムの開発について述べる。第 4 章では、光コムを用いた高分解能、高精度、高感度中赤外分子分光計の開発と、

それを用いた CH_3I のサブドップラー分解能分光について述べる。第5章では、第4章で開発した分光計を用いた HCl 分子のサブドップラー分解能分光について述べる。第6章では、広帯域デュアルコム分光計の原理と開発について述べる。また、観測した広帯域スペクトルについて述べる。第7章では、第6章で開発したデュアルコム分光計を用いた、 $1.5\ \mu\text{m}$ 帯のアセチレン分子の観測と絶対周波数計測について述べる。第8章では、波長変換による、Er ファイバーコムからの $500\text{-}4500\ \text{nm}$ にわたる広帯域コム発生について述べる。第9章を結論とし、本研究の総括と今後の展望を述べる。

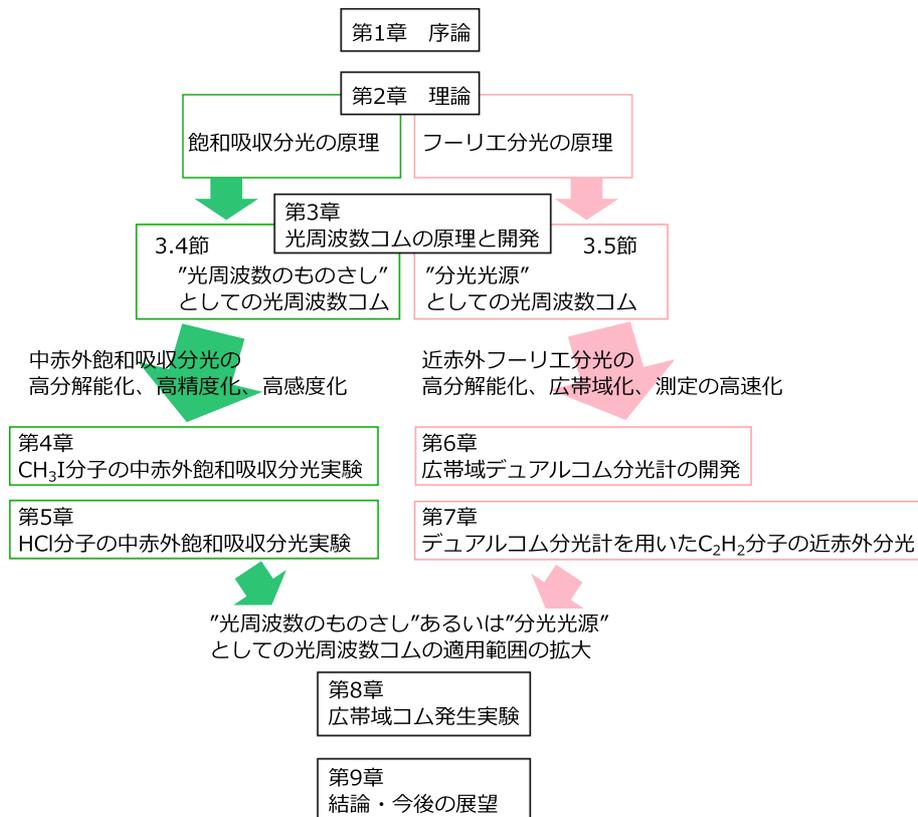


図 1.9 本論文の構成.

第2章

理論

本章では、本研究で用いる理論を述べる。まず、原子・分子集団を取り扱うために便利な密度行列を導入し、光による分子の分布やコヒーレンスの変化を調べる。次にレーザー分光に必要な、線形吸収と飽和吸収について述べる。最後に、フーリエ分光の原理とコヒーレント過渡現象の1つである自由誘導減衰について述べる。

2.1 線形吸収と飽和吸収

多原子・分子と光の相互作用を統計的に取り扱う場合、密度行列が便利である。密度行列の運動方程式は

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [\mathcal{H}, \rho] \quad (2.1)$$

である。 \mathcal{H} は全ハミルトニアンで、 \hbar はディラック定数である。2準位系の場合、無摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_2 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

と書ける。ここで、 $\hbar\omega_1$ は下準位 $|1\rangle$ の固有エネルギー、 $\hbar\omega_2$ は上準位 $|2\rangle$ の固有エネルギーである。 z 方向に伝搬する、角周波数 ω で波数 k の光電場を

$$E(t, z) = \frac{1}{2} E_0 e^{i(\omega t - kz)} + c.c. \quad (2.3)$$

とする。 E_0 は電場振幅である。相互作用ハミルトニアンの行列表示は2準位間の遷移双極子モーメントを μ とおくと、

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{12}E(t, z) \\ -\mu_{21}E(t, z) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

となる。したがって、全ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \\ &= \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 & -\mu_{12}E(z, t) \\ -\mu_{21}E(z, t) & \hbar\omega_2 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.5)$$

と表される。ここで変換行列

$$U = \begin{pmatrix} e^{-i(\omega t - kz)} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\quad (2.6)$$

を用いて光電場の角周波数 ω で回転している座標系に移ると(相互作用表示)、密度行列の各成分は

$$\begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{11} & \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} & \tilde{\rho}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12}e^{-i(\omega t - kz)} \\ \rho_{21}e^{i(\omega t - kz)} & \rho_{22} \end{pmatrix}\quad (2.7)$$

となり、全ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 & -\mu_{12}E(z, t)e^{-i(\omega t - kz)} \\ -\mu_{21}E(z, t)e^{i(\omega t - kz)} & \hbar\omega_2 \end{pmatrix}\quad (2.8)$$

と変換される。また $\tilde{\rho}$ に対する密度行列の運動方程式は

$$i\hbar\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [\tilde{\mathcal{H}}, \tilde{\rho}] + \begin{pmatrix} 0 & \hbar(\omega - kv_z)\tilde{\rho}_{12} \\ -\hbar(\omega - kv_z)\tilde{\rho}_{21} & 0 \end{pmatrix}\quad (2.9)$$

となる。ここで v_z は z 方向の速度を示す。式 2.9 を書き下して、回転波近似^{*1}すると各成分は以下ようになる。

$$\dot{\tilde{\rho}}_{11} = -i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) - \Gamma(\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}})\quad (2.10)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{22} = i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) - \Gamma(\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}})\quad (2.11)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12} = -i(\omega - \omega_0 - kv_z - i\gamma)\tilde{\rho}_{12} - i\frac{\Omega}{2}(\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22})\quad (2.12)$$

ここで、現象論的に緩和項を導入した。 Γ は縦緩和レート、 γ は横緩和レートを表す。 $\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}}$ と $\tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}$ は光電場がない場合の平衡状態の $\tilde{\rho}_{11}$ と $\tilde{\rho}_{22}$ を表す。また、 $\omega_2 - \omega_1 = \omega_0$ とおいた。位相を適当に選ぶと $\mu_{12} = \mu_{21}$ となり、これを μ と書く。 $\Omega = \frac{\mu E_0}{2\hbar}$ はラビ角周波数である。 $\tilde{\rho}_{21}$ は $\tilde{\rho}_{12}$ の複素共役である。

^{*1} $\omega + \omega_0$ で振動する項は $\omega - \omega_0$ を観察する時間スケールでは平均するとゼロと見なせる。そのため、 $\omega - \omega_0$ の項のみ残す [2]。

式 2.12 の定常解を求めると、

$$\tilde{\rho}_{11}^{\text{st}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{st}} = (\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}) \frac{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.13a)$$

$$\tilde{\rho}_{12}^{\text{st}} = -\frac{\Omega}{2} (\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}) \frac{(\omega - \omega_0 - kv) + i\gamma}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.13b)$$

となる。ここで $s = \frac{\Omega^2}{\gamma\Gamma}$ であり、飽和パラメーターと呼ばれる。

巨視的分極は

$$\begin{aligned} P &= N\mu_{12}\rho_{12}e^{i(\omega t - kz)} + c.c. \\ &\equiv P_0e^{i(\omega t - kz)} + c.c. \end{aligned} \quad (2.14)$$

で与えられる。 N は粒子数密度であり、 P_0 は分極の振幅である。また入射光電場 $E(t, z)$ によって誘起される分極は $P_0 = \epsilon_0\chi E_0$ であるので、複素感受率 χ を実部と虚部に分けて $\chi = \chi' - i\chi''$ とおくと

$$\chi'(\omega, v_z) = -\frac{N\mu^2}{2\epsilon_0\hbar} (\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}) \frac{\omega - \omega_0 - kv_z}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.15)$$

$$\chi''(\omega, v_z) = \frac{N\mu^2}{2\epsilon_0\hbar} (\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}) \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.16)$$

と表される。強度 I_0 のレーザー光が試料を通過するとき、Lambert-Beer の法則

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (2.17)$$

が成り立つ。ここで 2α はパワー吸収係数である。ガスセルの長さを L とすると、透過光強度は $I = I_0e^{-\alpha L}$ となる。吸収が小さく、 $\alpha L \ll 1$ の場合は吸収率は $\frac{I}{I_0} = 1 - \alpha L$ になる。 α は $|\chi| \ll 1$ のとき $\alpha = k\chi''$ で与えられ、

$$\alpha(\omega, v_z) = \frac{N\mu^2 k}{2\epsilon_0\hbar} (\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}) \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.18)$$

となる。

2.1.1 線形吸収

スペクトル線の線幅を決める要因は不均一広がり均一広がりがある。不均一広がり、共鳴周波数が個々の分子で異なるために生じる。気相分子の赤外分光では共鳴周波数の差異は、試料分子の運動速度の光軸方向成分が異なるために生じるドップラー効果に主に起因する。

ドップラー広がり

光軸方向の速度成分が $v(\ll c)$ である原子・分子の共鳴角周波数はドップラー効果により

$$\omega = \omega_0 + kv \quad (2.19)$$

となる。気体分子の速度分布が Maxwell-Boltzmann 分布しているとすると、スペクトルの共鳴角周波数分布は

$$g_D(\omega)d\omega = \frac{1}{\sqrt{\pi}ku_{mp}} e^{-\left(\frac{\omega-\omega_0}{ku_{mp}}\right)^2} d\omega \quad (2.20)$$

となる。ここで u_{mp} は最確速度で、温度 T 、分子の質量 M 、ボルツマン定数 k_B を用いて

$$u_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{M}} \quad (2.21)$$

で与えられる。式 2.20 より、ドップラー広がり半値半幅は

$$\omega_D = \sqrt{\ln 2} ku_{mp} \quad (2.22)$$

となる。

均一広がり、光と分子のコヒーレント相互作用の時間が有限であることに起因するスペクトル広がりである。自然幅、圧力広がり、通過時間広がり、パワー広がりがこれに含まれる。

自然幅

自然幅は準位の自然寿命による線幅の広がり、その半値半幅はアインシュタインの A 係数であり、

$$\Delta\omega_n = \frac{\omega_0^3 \mu^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} \quad (2.23)$$

で与えられる。

圧力広がり

分子間衝突により、光と分子のコヒーレント相互作用が打ち切られることに起因するスペクトル広がり、圧力広がりと呼ばれる。圧力を p とすると、半値半幅は

$$\Delta\omega_p = Cp \quad (2.24)$$

で与えられる。ここで C は圧力幅係数である。

通過時間広がり

入射光のビーム径が有限の大きさであるため、ビームを通過する分子と光の相互作用時間が有限になることに起因するスペクトル線幅の広がりを通過時間広がりと呼ぶ。ビーム半径を w_{beam} とすると、半値半幅は

$$\Delta\omega_t \sim \frac{u_{\text{mp}}}{w_{\text{beam}}} \quad (2.25)$$

となる。

パワー広がり

入射光強度が大きくなると線幅が広がる効果で、半値半幅は式 2.18 より

$$\Delta\omega_h = \gamma\sqrt{1+s} \quad (2.26)$$

で与えられる。入射光が弱い場合は半値半幅は γ になる。入射光が強い場合は、線幅が広がる。また、飽和効果のため吸収係数のピークが低くなる。

スペクトル形状

観測されるスペクトルの形状は上で述べた不均一広がり (ガウス関数) と均一広がり (ローレンツ関数) の畳み込み積分で与えられる。低圧ガス試料の赤外分光では、ドップラー広がり支配的である。式 2.18 と式 2.20 を畳み込むと

$$\alpha_{\text{Doppler}}(\omega) = \frac{1}{u_{\text{mp}}\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{\omega-\omega'}{ku_{\text{mp}}}\right)^2} \frac{N(\tilde{\rho}_{11}^0 - \tilde{\rho}_{22}^0)\mu^2}{\epsilon_0\hbar} \frac{\gamma}{(\omega' - \omega_0)^2 + \gamma^2(1+s)} d\omega' \quad (2.27)$$

で表される。ここで $\omega' = \omega - kv_z$ とした。ドップラー極限近似 ($\Delta\omega_D \gg \Delta\omega_h$) の下では式 2.27 は、

$$\alpha_{\text{Doppler}} = \frac{N(\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}})\mu^2}{u_{\text{mp}}\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{1+s}} e^{-\left(\frac{\omega-\omega_0}{ku_{\text{mp}}}\right)^2} \quad (2.28)$$

となり、スペクトルの形状はガウス型になる。

2.1.2 飽和吸収

線形吸収分光では、スペクトル線幅はドップラー幅で制限される。線幅がドップラー広がり制限されないドップラーフリー分光は分解能が高く、飽和吸収分光法や2光子分光法で実現される。ここでは、飽和吸収分光法について述べる。

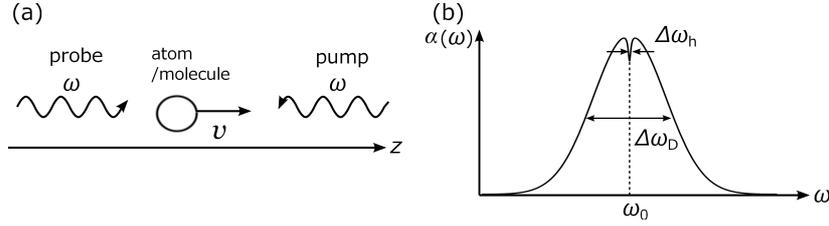


図 2.1 飽和吸収分光の原理. (a) 同じ角周波数の光を対向して原子・分子に照射する. (b) 共鳴周波数 ω_0 を中心としたドップラー広がり $\Delta\omega_D$ のなかに、幅 $\Delta\omega_h$ のディップが現れる.

図 2.1(a) は飽和吸収分光の原理を示す。強度の大きいポンプ光を z 方向から気体分子を封入したセルへ入射する。同じ角周波数で強度の小さいプローブ光は逆方向から入射して、セルを透過して検出される。ドップラー効果のため、プローブ光に対向して運動している分子は、プローブ光の角周波数 ω を $\omega - kv_z$ と感じ、ポンプ光を $\omega + kv_z$ と感じる。したがって、光軸に垂直に運動している原子のみがポンプ光とプローブ光の両方に共鳴する。ポンプ光によって上準位と下準位の分布数が平衡状態の値からずれている。このため、プローブ光の周波数を掃引すると、吸収スペクトルに共鳴周波数を中心としたくぼみが生じる。このくぼみをラムディップと呼ぶ。

ポンプ光により作られる分布数差は、式 2.13a より

$$\tilde{\rho}_{11}^{\text{st,pump}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{st,pump}} = (\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}}) \frac{(\omega - \omega_0 + kv_z)^2 + \gamma^2}{(\omega - \omega_0 + kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.29)$$

となる。これを式 2.18 の $(\tilde{\rho}_{11}^0 - \tilde{\rho}_{22}^0)$ に代入すると、プローブ光の吸収は

$$\alpha_{\text{sub-D}}(\omega, v_z) = \frac{N\mu^2 k}{2\epsilon_0 \hbar} (\tilde{\rho}_{11}^{\text{st,pump}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{st,pump}}) \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + \gamma^2(1+s)} \quad (2.30)$$

で与えられる。これを式 2.27 と同様にドップラー極限近似の下で速度積分すると、

$$\alpha_{\text{sub-D}}(\omega) = \frac{N(\tilde{\rho}_{11}^{\text{eq}} - \tilde{\rho}_{22}^{\text{eq}})\mu^2 k}{\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\pi}{1+s}} \left(1 - \frac{s\gamma^2}{2\{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2(1+s)\}} \right) e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{k v_{\text{ump}}}\right)^2} \quad (2.31)$$

が得られる。図 2.1(b) は式 2.31 で得られたスペクトルの形状を示す。ドップラー幅 $\Delta\omega_D$ で広がる吸収線の中心に半値半幅 $\Delta\omega_h$ のローレンツ関数で表されるくぼみがある。飽和吸収分光で達成されるスペクトル分解能は、ドップラー分解能分光に比べ $\Delta\omega_D/\Delta\omega_h \approx 10^3$ 程度向上する。

2.1.3 クロスオーバー共鳴

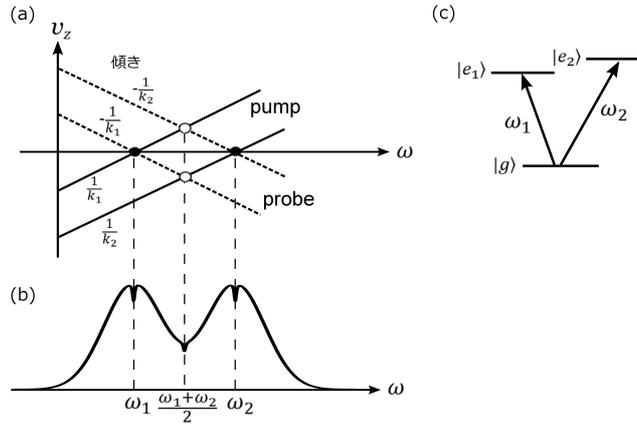


図 2.2 クロスオーバー共鳴. (a) 原子の速度と原子が感じる光の角周波数の関係. (b) 準位を共有する 2 つの遷移のドップラー広がり重なっていると、ちょうど中間の角周波数でクロスオーバー共鳴が現れる. 強度は関係する 2 つの遷移強度の間の大きさになる. (c) 下準位を共有する 2 つの遷移.

図 2.2(b) はドップラー広がり程度に接近した 2 つの共鳴線で観測される飽和吸収スペクトルを示す。この 2 つの遷移が上準位あるいは下準位を共有する場合、通常の飽和吸収に加えて、2 つの共鳴線の中央にクロスオーバー共鳴が現れる。

図 2.2(a) はレーザー角周波数とそれに共鳴する分子の速度の z 成分 v_z の関係を示す。図 2.2(c) のように下準位を共有する 3 準位系で、それぞれの遷移角周波数を ω_1 、 ω_2 とする。レーザー角周波数が ω_1 あるいは ω_2 の場合は $v_z = 0$ の分子がポンプ光とプローブ光の両方に共鳴し、吸収線にくぼみが生じる (2.1.2 節)。さらに、ドップラー効果により、

$$\omega_1 = \omega - k_1 v_z \tag{2.32a}$$

$$\omega_2 = \omega + k_2 v_z \tag{2.32b}$$

が満たされる速度 v_z をもつ分子は、プローブ光の角周波数を ω_1 に、ポンプ光の角周波数を ω_2 に感じ、両方の光と共鳴する。このときの光角周波数は $\omega = \frac{k_1 \omega_2 + k_2 \omega_1}{k_1 + k_2}$ となる。 $\frac{k_1 - k_2}{k_1} \approx 10^{-6}$ 程度のとき、 10^{-12} の不確かさで $\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$ としてよい。このとき、ポンプ光によって上・下準位の分子数が減り、プローブ光で角周波数掃引すると図 2.2(b) のようなクロスオーバー共鳴が観測される。

2.2 フーリエ変換分光

フーリエ変換分光計では、電磁波の時間変化信号をフーリエ変換してスペクトルを得る。マイクロ波以上の高周波では、同じあるいは近い周波数の電磁波との干渉を利用して必要な時間変化信号を記録する。可視から赤外領域では、マイケルソン干渉計を用いた分光計がよく使われるので、ここではこれについて述べる。

2.2.1 観察される信号 (インターフェログラム)

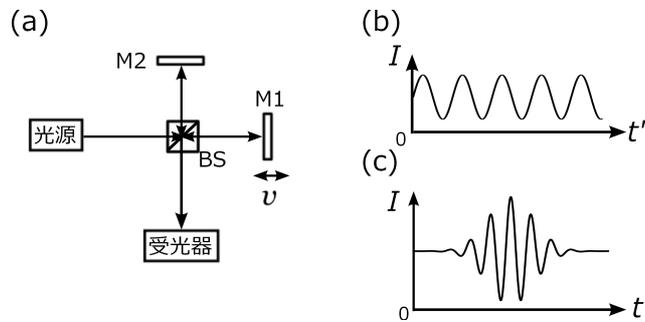


図 2.3 マイケルソン干渉計の原理. (a) マイケルソン干渉計の光学系. BS: ビームスプリッター, M: ミラー, M1 は速度 v で動く. (b) 光源が単色光の場合に観測されるインターフェログラム. (c) 光源が白色光の場合に観測されるインターフェログラム.

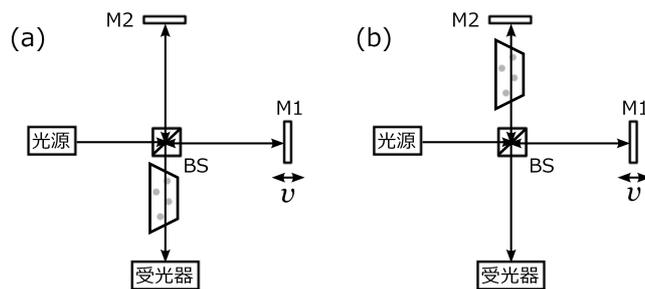


図 2.4 マイケルソン干渉計を用いたフーリエ分光計. BS: ビームスプリッター, M: ミラー. (a)BS で分けた 2 つの光の両方がガスセルに入射する. インターフェログラムは自己相関関数になる. (b) 一方の光のみがガスセルに入射する. インターフェログラムは相互相関関数になる.

図 2.3(a) はマイケルソン干渉計を示す。白色光源の出力はビームスプリッターで 2 つ

に分かれ、一方はミラー M1 で反射され、他方はミラー M2 で反射されてビームスプリッターで再び重なり合い、受光器に入射する。ミラー M1 は可動ステージに乗っており、2つの光路長の差を変えることができる。光路長差を x とすると、遅延時間は $\tau = x/c$ となる。光源が単色光の場合、光複素電場を $A(t') = A_0 e^{i\omega t}$ とおくと、受光器で検出される光の強度は

$$I(t') \propto \{A(t') + A(t' + \tau)\} \{A(t')^* + A(t' + \tau)^*\} \quad (2.33)$$

となる。受光器で検出される信号は式 2.33 の時間平均

$$\overline{I(t')} \propto 2\overline{|A(t')|^2} + 2\overline{\text{Re}A(t')A(t' + \tau)^*} \quad (2.34)$$

で、第 2 項が干渉信号である。 $\overline{\text{Re}A(t')A(t' + \tau)^*}$ は自己相関関数の実部と同等であり、フーリエ変換すると、各周波数成分の強度が得られる。干渉項は

$$\overline{I(t')_{\text{int}}} \propto |A_0|^2 \cos(\omega\tau) \quad (2.35)$$

となる。ここで、 v はミラー M1 の掃引速度である (図 2.3(a))。図 2.3(b) は単色光源の場合に観測される干渉信号で、インターフェログラムと呼ぶ。白色光源の場合のインターフェログラムは各成分の重ね合わせであり、

$$\overline{I(t')_{\text{int}}} \propto |A_0|^2 \sum_i \cos(\omega_i \tau) \quad (2.36)$$

となる。図 2.3(c) に観測されるインターフェログラムを示す。

試料ガスが封入されたセルを 2 つの光路が重なっている部分に配置する (図 2.4(a)) と、干渉項は自己相関関数であり、インターフェログラムは左右対称となる。セルを一方の光路に配置した場合 (図 2.4(b)) は、式 2.34 の第 2 項に対応する干渉項は

$$\overline{I(t')_{\text{int}}} \propto 2\overline{\text{Re}A(t')B(t' + \tau)^*} \quad (2.37)$$

となり、これは相互相関関数である。 $B(t')$ はセルを透過した複素電場である。これをフーリエ変換すると、強度と位相が得られる。

2.2.2 スペクトル分解能と観測帯域

実際の分光計では、図 2.3(c) で示したインターフェログラムをサンプリングし、離散化したインターフェログラムをコンピューター上でフーリエ変換する。図 2.5(a) は可動ミラーの移動距離 x に対応した時間軸 $t = x/v$ (ラボ時間) でのインターフェログラムを示す。ここで v はミラーの移動速度である。図 2.5(b) は可動ミラーの位置制御に用いる

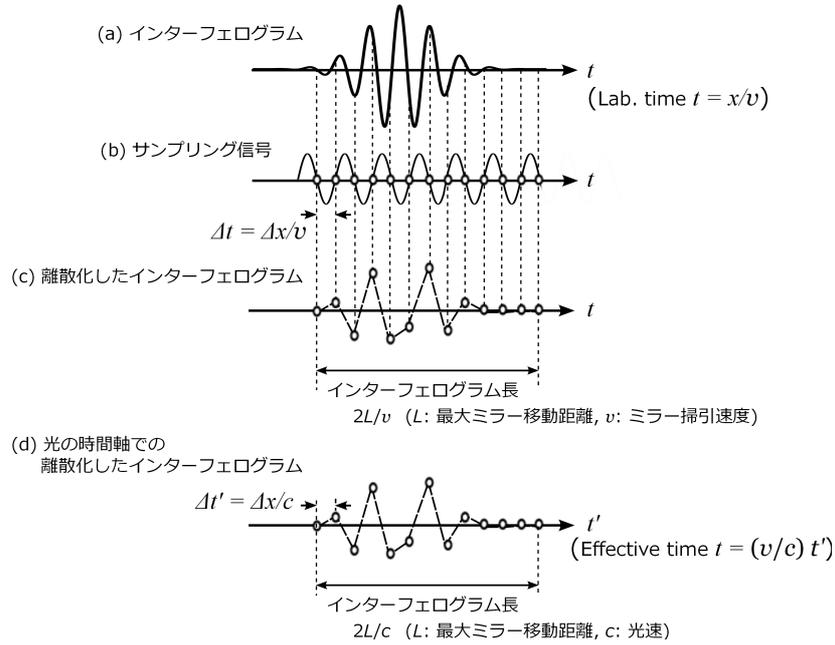


図 2.5 インターフェログラムのサンプルング方法. (a) インターフェログラムの概念図. x : ミラーの移動距離, v : ミラーの掃引速度, $t = x/v$. (b) CW レーザーの干渉信号. Δt : サンプルング時間間隔 = $\Delta x/v$, ここでは Δx は CW レーザーの波長の半分とした. (c) サンプルング後の離散化されたインターフェログラム, (d) 光の時間軸での離散化したインターフェログラム.

CW レーザーの干渉信号である。この信号をサンプルングのトリガーにも利用し、ここでは CW レーザー波長の半分の間隔でサンプルングする場合を示す。図 2.5(c) はサンプルングにより離散化されたインターフェログラムを示す。図 2.5(d) は (c) を光の時間軸 (実効時間) にスケーリングしたインターフェログラムである。

分解能

実際の分光計では の光路差は得られず、有限の長さ L で打ち切られる。これを考慮して、図 2.5(d) のフーリエ変換を $F_1(f)$ すると、

$$F_1(f) = \int_{-\infty}^{\infty} U(t') I_{\text{int}}(t') e^{-i2\pi f t'} dt' \tag{2.38a}$$

$$= F_0(f) \otimes \frac{2L}{c} \text{sinc}\left(\frac{2L}{c} f\right) \tag{2.38b}$$

となる。ここで

$$U(t) = \begin{cases} 1, & \text{for } |t| \leq L/c \\ 0, & \text{for } |t| > L/c \end{cases} \quad (2.39)$$

であり、 $F_0(f) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{int}}(t')e^{-i2\pi ft'} dt'$ とした。また、 \otimes はコンボリューションを示す。sinc 関数^{*2}の幅は $\frac{c}{2L}$ 程度であるので、最大光路差長 $2L$ が長いと分光計の分解能が高くなる。

観測帯域

離散化されたことを考慮すると、図 2.5(d) のインターフェログラムのフーリエ変換は

$$F_2(f) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{int}}(t')\delta_{\Delta t}(t')e^{-i2\pi ft'} dt' \quad (2.40a)$$

$$= F_0(f) \otimes \frac{1}{\Delta t} \delta_{\frac{1}{\Delta t}}(f) \quad (2.40b)$$

ここで、 $\delta_{\Delta t}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - n\Delta t)$ とし、そのフーリエ変換を $\delta_{\frac{1}{\Delta t}}(f)$ とした。式 2.40b は F_0 が $\frac{1}{\Delta t}$ ごとに繰り返し現れることを示している。したがって、観測帯域 $\Delta\nu$ は

$$\Delta\nu \leq \frac{1}{2\Delta t} \quad (2.41)$$

の範囲である。式 2.41 は、サンプリング間隔が細かいほど、広帯域スペクトルが観測できることを示す。フーリエ赤外分光計 (FTIR) の場合、図 2.5 のように、CW レーザーの半波長あるいは 1 波長分でサンプリングする。波長 $\lambda_{\text{CW}} = 633 \text{ nm}$ の He-Ne レーザーを用いる場合で 1 波長でサンプリングすると、観測帯域は 7900 cm^{-1} と非常に広い。そのため、FTIR の観測帯域は実際は受光器の帯域で制限される。

表 2.1 にフーリエ分光の分解能と帯域を制限するパラメーターを示す。FTIR の場合、マイケルソン干渉計の一方のミラーを動かしてインターフェログラムをスキャンする。ミラーの移動速度は受光器の応答速度で制限され、 1 mm/s 程度である。FTIR の観測帯域は受光器の帯域で制限されるので、測定時間に関わらず一定である。一方、分解能はミラーの移動距離の逆数で決まるため、分解能と測定時間はトレードオフの関係にある。高分解能を得るには、ミラーを長距離動かす必要があるため、光源の空間的コヒーレンスが高くなければならない。

表 2.1 フーリエ変換分光の分解能と観測帯域.

	分解能	観測帯域
制限するパラメーター	インターフェログラム長	サンプリング間隔
FTIR	$2L/c$ (最大光路差)	λ_{CW}/c (実際は受光器で制限)

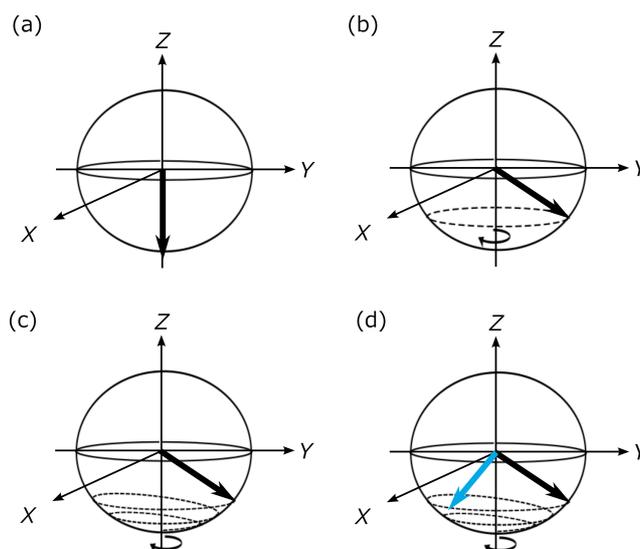


図 2.6 ブロッチ球による自由誘導減衰の直観的理解. (a) 初期状態, (b) 励起光で励起された時, (c) 緩和している状態, (d) 2 つの遷移が励起された場合.

2.2.3 自由誘導減衰

フーリエ変換分光では、光電場で励起された分子が、始状態に戻る際に放出する自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) 信号を取得し、分子の情報を得る。ブロッチベクトルは回転ベクトルモデルであり、緩和過程なども含め光と分子の相互作用の理解に役立つ。ここではブロッチベクトルを用いて FID を考察する。古典論的な考察は [38] に詳しい。図 2.6 は (X, Y, Z) を軸にしたブロッチ球である。実験室系でのブロッチベクトルの各成

*2 $\text{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x}$

分 ($u_{\text{lab}}, v_{\text{lab}}, w_{\text{lab}}$) は、2 準位系の場合、

$$u_{\text{lab}} = \rho_{12} + \rho_{21} \quad (2.42)$$

$$v_{\text{lab}} = \frac{1}{i}(\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (2.43)$$

$$w_{\text{lab}} = \rho_{22} - \rho_{11} \quad (2.44)$$

と定義される。 u と v はコヒーレンスを示す。 w は分子の分布を示し、 $w = -1$ は全ての分子が下準位 $|a\rangle$ 、 $w = 1$ は上準位 $|b\rangle$ に分布していることを表す。光パルスが $t < 0$ で $|a\rangle$ にある分子 (図 2.6(a)) を励起し、分極が誘起されてブロッホベクトルが傾く (図 2.6(b))。この傾き角はパルス面積 $\Theta = \frac{\mu_{12}}{\hbar} |\int_{-\infty}^{\infty} E(t) dt|$ に対応しており、パルス面積が $\pi/2$ の場合はブロッホベクトルは u - v 平面まで回転する。電磁波 (励起パルス) が分子に照射され続けると定常状態に達し、ブロッホベクトルは傾きを保ちながら共鳴周波数で z 軸回りに回転する (光章動)。励起パルスが打ち切られると、図 2.6(b) から回転しながら緩和して $|a\rangle$ の状態に戻る。この緩和過程で、誘起された分極から放出される放射が FID と呼ばれる。励起パルスで多くの遷移が励起されると、図 2.6 のようにそれぞれの共鳴周波数で回転し、ブロッホベクトルの向きがそろった瞬間に強め合いの干渉が起き、大きな FID が観測される。

以降でブロッホベクトルを用いて FID を詳説する。 z 軸周りを角速度 ω で回転する回転系でのブロッホベクトル (u, v, w) は

$$u = \tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21} \quad (2.45)$$

$$v = \frac{1}{i}(\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \quad (2.46)$$

$$w = \tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11} \quad (2.47)$$

となる。式 2.10 - 式 2.12 より、ブロッホベクトルの各成分に対する運動方程式は

$$\dot{u} = (\omega - \omega_0 - kv_z)v - \gamma u \quad (2.48)$$

$$\dot{v} = -(\omega - \omega_0 - kv_z)u - \gamma v + \Omega w \quad (2.49)$$

$$\dot{w} = -\Omega v - \Gamma(w - w^0) \quad (2.50)$$

となる。励起パルス光によって作られる分極を初期条件として、この方程式にしたがって時間発展する。そこから FID により、上準位 $|b\rangle$ から下準位 $|a\rangle$ へ緩和する過程を調べる。光電場がない場合のブロッホ方程式は、式 2.49 と式 2.50 で Ω に関する項を除いて、

$$\dot{u} = (\omega - \omega_0 - kv_z)v - \gamma u \quad (2.51)$$

$$\dot{v} = -(\omega - \omega_0 - kv_z)u - \gamma v \quad (2.52)$$

$$\dot{w} = -\Gamma(w - w^0) \quad (2.53)$$

と表される。これを解くと $u(t)$ と $v(t)$ は

$$u(t) = e^{-\gamma t} \{u_0 \cos(\omega - \omega_0 - kv_z)t + v_0 \sin(\omega - \omega_0 - kv_z)t\} \quad (2.54)$$

$$v(t) = e^{-\gamma t} \{v_0 \cos(\omega - \omega_0 - kv_z)t - u_0 \sin(\omega - \omega_0 - kv_z)t\} \quad (2.55)$$

となる。ここで、 u_0 と v_0 は励起パルスによって作られる初期値である。巨視的分極は

$$\tilde{P} = N\mu_{12} \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle + c.c. \quad (2.56)$$

と表される。 $\langle \tilde{\rho}_{12} \rangle$ はドップラー平均を表す。式 2.54 と式 2.55 より

$$\tilde{\rho}_{12} = \frac{1}{2}(u_0 + iv_0)e^{-\gamma t} e^{-i(\omega - \omega_0 - kv_z)t} \quad (2.57)$$

となり、速度積分すると

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle &= \frac{1}{2u_z \sqrt{2}} (u_0 + iv_0) e^{-\gamma t} e^{-i(\omega - \omega_0)t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{v_z}{u_{mp}}\right)^2} e^{ikv_z t} dv_z \\ &= \frac{1}{2} (u_0 + iv_0) e^{-\gamma t} e^{-\left(\frac{u_{mp} k t}{2}\right)^2} e^{-i(\omega - \omega_0)t} \end{aligned} \quad (2.58)$$

となる。ここで u_{mp} は温度 T における最確速度である。分極から z 方向に放射される輻射電場は Maxwell 方程式

$$\frac{\partial^2 E(t, z)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(t, z)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P(t, z)}{\partial t^2} \quad (2.59)$$

に従う。実験室座標系では巨視的分極は

$$P = N\mu_{12} \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle e^{i(\omega t - kz)} + c.c. \quad (2.60)$$

と表されるので、輻射電場を

$$E_{\text{rad}} = \frac{1}{2} \{ \mathcal{E}_{\text{rad}}(z, t) e^{i(\omega_0 t - kz)} + c.c. \} \quad (2.61)$$

とし、式 2.59 で \mathcal{E} の時間変化が ω と比較してゆるやかならば $\frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\text{rad}}}{\partial t^2}$ が無視でき、 \mathcal{E} の空間変化が k と比較してゆるやかならば $\frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\text{rad}}}{\partial z^2}$ が無視できる (Slowly Varying Envelope Approximation: SVEA 近似)。また分極についても同様に、 $\frac{\partial^2 \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle}{\partial t^2}$ を無視する。さらに、 $\omega \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle$ に比べて $\frac{\partial \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle}{\partial t}$ は小さいので無視する。これら近似の下では、式 2.59 は

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{rad}}}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{rad}}}{\partial t} = -\frac{ikN\mu_{12}}{2\epsilon_0} \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle \quad (2.62)$$

となる。 $\langle \tilde{\rho}_{12} \rangle = 0$ のとき、式 2.62 は速さ c で z 方向に伝搬する波を示す。 $z = 0 \sim L_{\text{gas}}$ の間で波形がほとんど変わらないとすると、この間の輻射場の包絡線の変化は

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{rad}} = -\frac{ikNL_{\text{gas}}\mu_{12}}{2\epsilon_0} \langle \tilde{\rho}_{12} \rangle \quad (2.63)$$

と表せる。ここで L_{gas} は試料ガスのセル長である。式 2.58 と式 2.63 からの輻射場の包絡線は

$$\mathcal{E}_{\text{rad}} = -\frac{ikL_{\text{gas}}N\mu_{12}}{2\epsilon_0} (u_0 + iv_0) e^{-\gamma t} e^{-\left(\frac{u_{\text{mp}}kt}{2}\right)^2} e^{i(\omega_0 - \omega)t} \quad (2.64)$$

で与えられ、これが FID 信号である。また、 $e^{-\gamma t}$ は衝突緩和を表し、圧力広がりを与える。 $e^{-\left(\frac{u_{\text{mp}}kt}{2}\right)^2}$ はドップラー広がりを与える。光パルスのスペクトル中に多くの共鳴周波数を含む場合は、

$$\mathcal{E}_{\text{rad, total}} = -\sum_n \frac{ikL_{\text{gas}}N\mu}{2\epsilon_0} (u_0 + iv_0) e^{-\gamma t} e^{-\left(\frac{u_{\text{mp}}k}{2}\right)^2 t^2} e^{i(\omega_{\text{vib}} + n\Delta)t} \quad (2.65)$$

となり、各準位からの FID の干渉が観察される。ここで ω_{vib} は分子の振動回転遷移における振動の遷移角周波数である。また、 Δ は隣り合う遷移角周波数の差を示し、本研究では回転遷移の間隔でほぼ $2B$ になる (2.3.2 節)。

図 2.7 は式 2.65 から求めた FID 信号である。実験で用いた光パルスとパルス面積が等しくなるように、 $\Omega = 2\pi \times 7$ GHz の光パルスを 1 ps 照射したとして計算した。ドップラー幅は 250 MHz (HWHM)、圧力幅は 20 MHz (HWHM) とし、 $\omega_{\text{vib}} = 2\pi \times 2$ THz、 $B = 600$ MHz で 2 本の吸収線があるとした。

2.3 分子のエネルギー準位構造と遷移の選択則

分子の波動関数は近似的に電子 ψ_e 、振動 ψ_{vib} 、回転 ψ_{rot} の波動関数の直積で表される。 N 原子分子は核の運動について自由度 $3N$ を持つので、並進運動の自由度 3 に加え、回転の自由度 3 (直線分子の場合は 2) と振動の自由度 $3N - 6$ (直線分子の場合は $3N - 5$) を持つ。本研究では電子基底状態内の遷移を観測するため、ここでは分子の振動と回転のエネルギー準位構造について述べる。

2.3.1 振動

振動のポテンシャルが、調和的であると、振動準位のエネルギーは

$$W_{v_i} = h\nu_i \left(n_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (2.66)$$

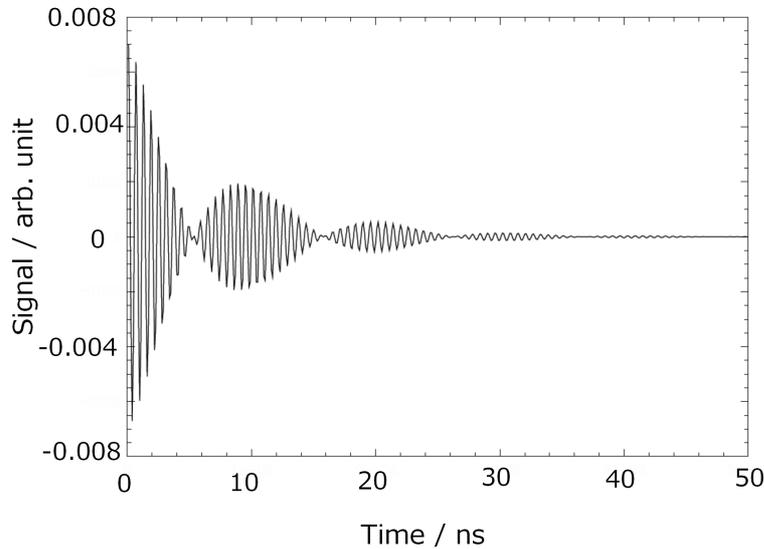


図 2.7 計算により得られた FID 信号.

となる。 h はプランク定数、 i は振動モードを表し、 ν_i 、 n_i 、 d_i は i モードの基本周波数、振動量子数、縮退度を表す。本研究で扱う遷移は振動基底状態と第 1 励起状態間であり、非調和項の影響は少なく、式 2.66 は良い近似となっている。振動により双極子モーメントが誘起され、双極子遷移を起こす振動モードを赤外活性と呼び、赤外吸収分光で観測できる。

表 2.2 に CH_3I の振動モードを示す。 CH_3I 分子は点群 C_{3v} に属す。表 2.2 より、9 つある振動モードは 3 つの A_1 対称種と 3 つの E 対称種 (2 重縮退) に分類される。その振動モードを表 2.2 に示す [39]。 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 は A_1 に属し、 ν_4 、 ν_5 、 ν_6 は E に属す。全てが赤外活性で双極子遷移を起こす。

HCl は直線 2 原子分子であるので、一つの振動モードが存在し、その振動周波数は波数単位で約 2989.74 cm^{-1} である [40]。また、 C_2H_2 の振動モードは表 7.1 に示す。

2.3.2 回転

対称コマ分子

CH_3I は、分子の慣性主軸 (a, b, c) 周りの慣性モーメント I_a 、 I_b 、 I_c のうち 2 つが等しい対称コマ分子である。一般に回転のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (2.67)$$

表 2.2 CH₃I の基準振動モードとその波数.

振動モード	対称種	波数 / cm ⁻¹	振動モード
ν_1	A ₁	2971	全対称伸縮
ν_2	A ₁	1252	C-H 対称変角
ν_3	A ₁	532.7	CH ₃ -I 対称変角
ν_4	E	3060	C-H 縮重伸縮
ν_5	E	1440	C-H 縮重変角
ν_6	E	882.1	CH ₃ -I 縮重変角

と表される。ここで J_a 、 J_b 、 J_c はそれぞれ a 、 b 、 c 軸方向の角運動量である。CH₃I 分子は扁長型対称コマ分子で、慣性モーメントの大きさは $I_a < I_b = I_c$ である。また、 $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$ を用いると、式 2.67 は

$$\mathcal{H}_{\text{rot}}^{\text{sym.}} = \frac{J^2}{2I_b} + J_a^2 \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) \quad (2.68)$$

となる。 J^2 と J_a をそれぞれの固有値 $\hbar^2 J(J+1)$ と $\hbar K$ に置き換えて量子化し、さらに回転定数を

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad (2.69)$$

とすると、式 2.68 の固有エネルギーは

$$W_{\text{rot}}^{\text{sym.}} = h[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \quad (2.70)$$

となる。ここで J は回転の量子数 ($J = 0, 1, 2, \dots$)、 K は J の分子軸への射影 ($k = -J, -J+1, \dots, J-1, J$) の絶対値である。したがって、CH₃I 分子の振動回転エネルギーは式 2.66 と式 2.70 から

$$\begin{aligned} W_{v,J,K}^{\text{rovib}} &= W_{v_i} + W_{\text{rot}} \\ &= h\nu_i \left(n_i + \frac{d_i}{2} \right) + h[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \end{aligned} \quad (2.71)$$

となる。

表 2.3 に C_{3v} 対称コマ分子の回転の波動関数の対称性を示す。 $|K| = 3n$ と $|K| \neq 3n$ の対称種がそれぞれ A₁+A₂ と E であることは、ゼロ以外で $k = \pm K$ の準位が 2 重縮退していることに対応している。図 2.8 に C_{3v} 対称コマ分子のエネルギー準位を示す。各準位の右側は回転の対称種を示す。

表 2.3 C_{3v} 対称コマ分子の対称性.

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$K = 0$	1	1	$(-1)^J$	$A_1(J \text{ が偶数}), A_2(J \text{ が奇数})$
$ K \neq 3n$	2	-1	0	E
$ K = 3n$	2	2	0	$A_1 + A_2$

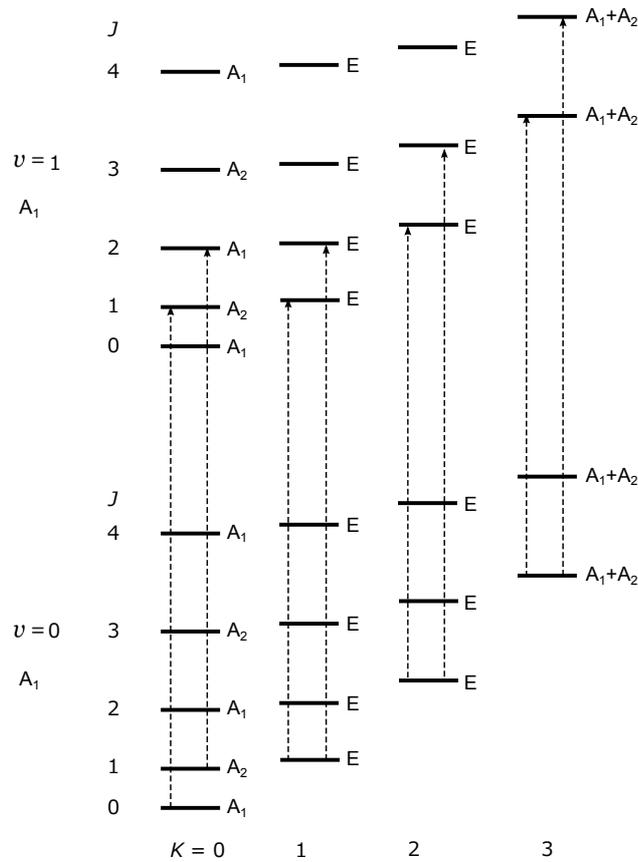


図 2.8 対称コマ分子のエネルギー構造.

直線分子

直線分子の場合、回転エネルギーは式 2.70 で $K = 0$ とすればよく

$$W_{\text{rot}}^{\text{linear}} = hBJ(J + 1) \tag{2.72}$$

となる。

アセチレン C_2H_2 のような多原子直線分子の場合、図 2.9(a)(b) に示す直交した 2 つの変角振動が縮退している (図 2.9 は 3 原子直線分子を示しており、この場合、変角振動は ν_2 である)。分子が x 軸回りに回転していると、図 2.9(b) のモードはコリオリ力を受けるが、(a) は影響されない。このため、変角振動をしながら回転するとコリオリ力によって、縮退した振動モードの実効的な慣性モーメントが等しくなくなり、縮退が解ける。これを l タイプダブリングという。

直線原子の回転角運動量は分子軸に垂直な方向で R_x と R_y と表され、 x 軸、 y 軸周りの慣性モーメントは等しい。縮退振動モードが励起されると分子軸方向に角運動量 l_z が誘起され (図 2.9(c))、全角運動量 $J = R_x + R_y + R_z$ で、純粋な回転の角運動量は $J - l$ になる。したがって、回転エネルギーは対称コマ分子と似た式で表され、振動回転エネルギーは

$$W_{\text{vib-rot}}^{\text{linear, bending}} = h\nu_2(v+1) + hB[J(J+1) - l^2] - hD[J(J+1)^2 - l^2]^2 \quad (2.73)$$

となる。ここで $l = -v, -v+2, \dots, v-4, v-2, v$ である。 l は対称コマ分子の K に相当し、 $+l$ と $-l$ が縮退している。 l タイプダブリングの効果を考慮すると式 2.73 は

$$W_{\text{rot}}^{\text{linear, } l\text{-type}} = h\nu_2(v+1) + hB[J(J+1) - l^2] \pm h\frac{q_l}{2}(v_2+1)J(J+1) - hD[J(J+1)^2 - l^2]^2 \quad (2.74)$$

となり縮退が解ける [40]。ここで q_l は l タイプダブリング定数、 D は遠心力歪み定数である。

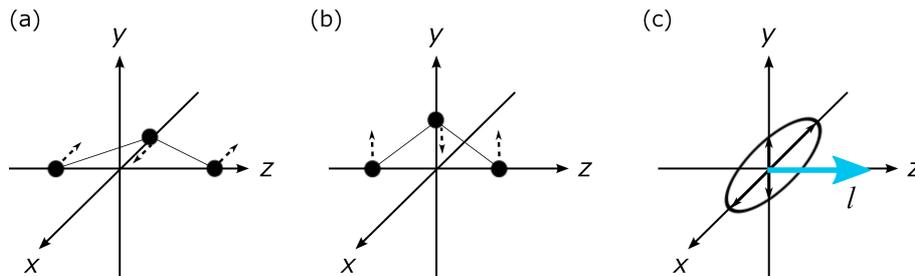


図 2.9 直線 3 原子分子の l タイプダブリング. (a), (b) ν_2 の縮退したベンディングモード, (c) 分子軸 (z 軸) 方向に角運動量 l が誘起され、回転エネルギーが変化する.

2.3.3 振動回転遷移の選択則

ここでは C_{3v} 対称性をもつ CH_3I 分子の遷移の選択則について述べる。振動基底状態の波動関数の対称性は A_1 である。また、双極子モーメントの各成分の対称性は並進運

動の各成分の対称性と同じであり、表 E より μ_a は A_1 、 $\{\mu_b, \mu_c\}$ は E に属す。一方、 $\langle \psi'_{\text{vib}} | \mu | \psi''_{\text{vib}} \rangle$ の対称性が全対称表現 A_1 になる、つまり $\Gamma(\psi'_{\text{vib}}) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\psi''_{\text{vib}}) = A_1$ になる許容遷移は A_1 - A_1 遷移と E- A_1 遷移である。

A_1 - A_1 遷移の選択則は

$$\begin{aligned} K = 0 \text{ の場合;} & \quad \Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0 \\ K \neq 0 \text{ の場合;} & \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \end{aligned} \quad (2.75)$$

である。E- A_1 遷移に対しては

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta(K - l) = 0 \quad (2.76)$$

である。ここで l は振動誘起の角運動量である。 A_1 - A_1 遷移は a 軸 (分子軸) 方向の双極子モーメントによる遷移で parallel バンドと呼ばれ、一方 E- A_1 遷移はそれに直交した遷移であるので、perpendicular バンドと呼ばれる。図 2.8 の矢印は A_1 - A_1 遷移の許容回転遷移の一部を示す。選択則は式 2.75 に対応して

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad E \leftrightarrow E \quad (2.77)$$

である。

HCl と C_2H_2 は直線分子であるので、選択則は

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.78)$$

である。 l タイプダブリングがある場合は

$$\begin{aligned} |l| = 0 \text{ の場合;} & \quad \Delta J = \pm 1 \\ |l| \neq 0 \text{ の場合;} & \quad \Delta J = 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (2.79)$$

となる。

2.3.4 スピン統計

これまでは、電子基底状態を仮定し、振動と回転のみを扱ってきた。原子が核スピンを持つ場合、核スピンの波動関数 ψ_{ns} を用いて、全波動関数は $\psi = \psi_e \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{ns}}$ となる。アセチレン $^{12}C_2^1H_2$ 中の炭素原子核 ^{12}C の核スピンはゼロだが、水素原子核 1H は核スピン $I = \frac{1}{2}$ を持つフェルミオンであるため、核の交換に関して全波動関数は反対称である。 $^{12}C_2H_2$ のような等核直線分子の場合、回転量子数 J の偶奇によって強度が変化する、強

度交代が見られる。本研究では電子基底状態間の遷移を観測するため、 ψ_e は核の交換に関して対称である。また、振動基底状態では ψ_{vib} は対称であるため、全波動関数が反対称になるためには $\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{ns}}$ は反対称でなければならない。このためには、 J が偶数の場合は反対称 ψ_{ns} 、 J が奇数の場合は対称 ψ_{ns} と組まなくてはならない。 ψ_{ns} は3つの対称な波動関数 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 、 $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ 、 $|\downarrow\downarrow\rangle$ と、1つの反対称な波動関数 $\frac{|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$ がある。ここで上向き矢印はアップスピン、下向き矢印はダウンスピンを示す。一般に核スピン I の場合、 $(2I+1)(I+1)$ 個の対称波動関数と $(2I+1)I$ 個の反対称波動関数がある。したがって、これらの比は

$$\frac{\text{Number of symmetric } \psi_{\text{ns}}}{\text{Number of antisymmetric } \psi_{\text{ns}}} = \frac{I+1}{I} \quad (2.80)$$

となる。赤外遷移強度は遷移の下準位の分布数に比例する。 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の場合 $I = \frac{1}{2}$ であるので、 J が奇数の場合と偶数の場合で、遷移強度は3:1になる。表2.4に $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の波動関数の対称性をまとめる。

表 2.4 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の強度交代.

ψ_e	ψ_{vib}	ψ_s	ψ_{rot}	遷移強度比
対称	対称	対称	J odd	3
対称	対称	反対称	J even	1

2.3.5 超微細構造

原子核の大きさは 10^{-14}m 程度であるのに対し、電子の軌道半径は 10^{-10}m である。また、原子核の質量は電子の質量の約 10^4 倍である。そのため、原子核は の質量を持つ点電荷と考えることができる。しかし、高分解能分光では、原子核が有限のサイズであるため超微細構造が観測される。この起源は、原子核中に固有スピンを持つ陽子と中性子が分布し、かつ運動するため四重極電場と磁場を発生することに由来する。したがって超微細構造の起源は磁気双極子相互作用あるいは電気四重極相互作用がある。多くの安定分子の電子基底状態は $^1\Sigma$ 状態で全電子スピンも全軌道角運動量もないため、磁気双極子相互作用は非常に小さい。そのためここでは、電気四重極相互作用のみを扱う。

$F = I + J$ は全角運動量であり、 I は核スピンである。また F と I は全角運動量量子数と核スピン量子数とおくと、対称コマ分子の電気四重極子相互作用エネルギーは式 A.13

で与えられ、

$$W_q^{\text{sym.}}(I, J, K, F) = eqQ \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F) \quad (2.81)$$

である。ここで eqQ は電気四重極相互作用定数と呼ばれ、カシミア関数は

$$f(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)I(2I-1)} \quad (2.82)$$

と与えられる。ここで

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \quad (2.83)$$

とした。

直線2原子分子の場合は式2.81で $K=0$ を代入すればよく、

$$W_q^{\text{linear}} = -(eqQ)_v f(I, J, F) \quad (2.84)$$

となる。

2.3.6 超微細構造がある場合の選択則と遷移強度

超微細分裂している場合、その遷移の選択則は

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (2.85)$$

である。超微細構造間の相対遷移強度は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
& J \leftarrow J - 1; \\
& F \leftarrow F - 1 \\
& \quad \frac{(J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)}{F} \\
& F \leftarrow F \\
& \quad - \frac{(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I + 1)(J - F - I - 1)(2F + 1)}{F(F + 1)} \\
& F \leftarrow F + 1 \\
& \quad \frac{(J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)}{F + 1} \\
& \\
& J \leftarrow J; \\
& F \leftarrow F - 1 \\
& \quad - \frac{(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I + 1)(J - F - I)}{F} \\
& F \leftarrow F \\
& \quad - \frac{[J(J + 1) + F(F + I) - I(I + 1)]^2(2F + 1)}{F(F + 1)} \\
& F \leftarrow F + 1 \\
& \quad - \frac{(J + F + I + 2)(J + F - I + 1)(J - F + 1)(J - F - I - 1)}{F + 1}
\end{aligned} \tag{2.86}$$

$\Delta J = 1$ の遷移群は R ブランチ、 $\Delta J = 0$ は Q ブランチ、 $\Delta J = -1$ は P ブランチと呼ばれる。一般に、 $\Delta F = \Delta J$ で遷移強度は大きくなる。

第3章

光周波数コムとの原理と開発

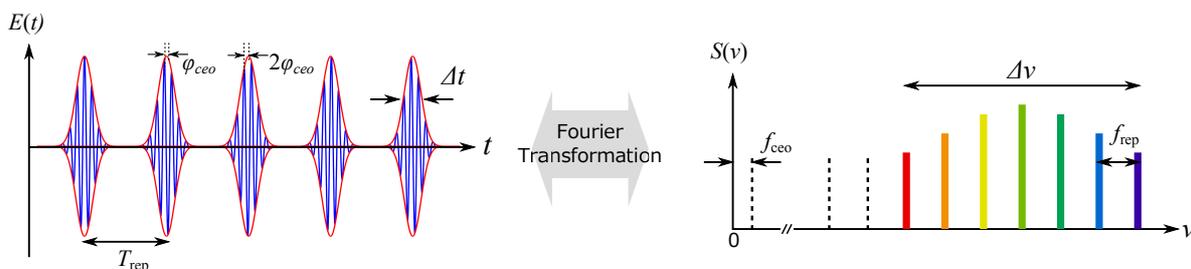


図 3.1 時間領域と周波数領域のモード同期レーザーの出力. φ_{ceo} : キャリア・エンベロープ・オフセット位相, Δt : パルス幅, T_{rep} : 繰り返し周期, f_{ceo} : キャリア・エンベロープ・オフセット周波数, $\Delta\nu$: スペクトル帯域, f_{rep} : 繰り返し周波数. 時間領域では光パルス列で, 周波数領域では縦モードが等間隔に並んだコムになっている. スペクトルの形状が櫛のようであることからコムと呼ばれる.

図 3.1 は時間領域と周波数領域で見たモード同期レーザーの出力を示す。光コムはモード同期レーザーで、その出力は時間領域ではパルス幅 Δt が 100 fs 程度で繰り返し周期 T_{rep} が数 10 ns の光パルス列である。光パルスの電場は光パワーを決める包絡線とその内部のキャリアで構成され、それぞれ群速度と位相速度で伝搬する。分散がある媒質中の伝搬では、群速度と位相速度は異なる。そのため、包絡線のピークとキャリアのピークは伝搬するにつれずれていく。このずれは、キャリア・エンベロープ・オフセット位相と呼ばれる。光パルス列をフーリエ変換すると、縦モードが繰り返し周波数 $f_{\text{rep}} = 1/T_{\text{rep}}$ = 数 10 MHz ~ 数 GHz ごとに等間隔にならんだコムになる。繰り返し周波数は 10^{-19} 以下の相対不確かさで一定であることが実験的に確かめられている [41]。そのため、仮想的に 0 Hz までコムモードを外挿することができ、余りの周波数はキャリア・エンベロープ・

オフセット位相に対応した周波数でキャリア・エンベロープ・オフセット周波数 f_{ceo} と呼ばれる。

光コム各モード周波数は繰り返し周波数とキャリア・エンベロープ・オフセット周波数の2変数で書き表されるが、これらはラジオ周波数 (RF) 領域にあり、市販の周波数カウンタで測定できる。また、国際原子時 (Temps Atomique International: TAI) にリンクした Rb 時計に安定化したシンセサイザに繰り返し周波数とキャリア・エンベロープ・オフセット周波数を安定化すると、光コム各モードに相対不確かさ 10^{-12} 程度で絶対周波数を値付できる。そのため、レーザーと光コム出力を重ねて、ビート信号を測定すれば、光周波数を高精度に絶対周波数計測できる。このように光コムを「周波数ものさし」として用いた絶対周波数計測実験については、第4章と第5章で述べる。

さらに、これらの特性は光コムを広帯域・高分解能・高精度な分光光源としても利用できることを示唆している。光コム出力を試料ガスが封入されたセルに入射し、原子や分子の情報を光コム各モードに転写する。これはフーリエ分光の一種であり、光コムモード周波数が高精度で値付けされているので、これまでのフーリエ分光よりも2桁程度高い精度で周波数計測が可能である。分光光源として光コムを用いた実験は、第6章と第7章で述べる。

本章では3.1節で光コム原理を述べる。3.2節では第4、5章で用いる光コム製作について述べ、3.3節では光コムを基準信号に安定化する方法を述べる。3.2節と3.3節の内容は既に確立された手法である。3.4節では本研究で開発した、光コムを用いた中赤外差周波光源の周波数制御について述べる。最後に3.5節で、本研究でデュアルコム分光用に開発した光コム設計と性能を述べる。

3.1 光周波数コム の原理

3.1.1 モード同期

図3.2の上側の3つの正弦波はレーザーを構成する光共振器の縦モードを時間軸上で表している。共振器長を L 、屈折率を n とすると、レーザーから出力される光の周波数は

$$\nu_m = m \frac{c}{nL} \quad (3.1)$$

と表される。 c は光速である。 m は整数で、式3.1はレーザー媒質の利得帯域に含まれる ν_m で発振することを示す。レーザー共振器中で発生する各モードの位相が一致すると、強め合いの干渉が起きてパルスが発生する (図3.2下側)。これをモード同期という。エル

ビウムファイバーレーザーの場合、利得帯域が 1530-1610 nm と広いので、超短パルスが得られる*1。ここでは、モード同期の原理と実現方法について述べる。

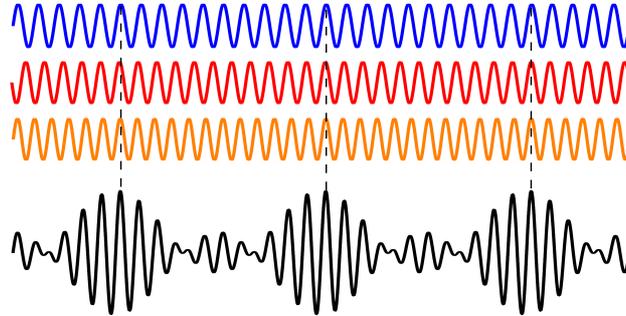


図 3.2 モード同期の原理．正弦波は共鳴条件を満たす共振器の縦モードを時間領域で示し、下側はそれらの重ね合わせである光パルスを示す．

モード同期の原理

モード同期はフェムト秒パルスなどのパルス時間幅が非常に短い光を発生するために使われる。マルチモード CW レーザーの光電場は、ランダムな位相を持った多数の縦モードの重ね合わせで表される。中心角周波数を ω_c 、縦モード角周波数間隔を ω_{rep} とし、電場振幅は全て等しく E_0 とすると、全複素電場は

$$E_{\text{CWtotal}} = E_0 \sum_{n=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{i[(\omega_c + n\omega_{\text{rep}})t + \phi_n]} \quad (3.2)$$

となる。 N は縦モードの数である。このとき、時間平均強度は、各モードの強度を I_0 とすると、干渉項は時間平均するとゼロになるので、

$$\langle I(t) \rangle = NI_0 \quad (3.3)$$

*1 得られるパルス幅は、利得帯域に加え、モード同期のメカニズムや群速度分散とのバランスで決まる。またスペクトル密度が一樣ではないので、利得帯域全てが使われるわけではない。

となる。一方、図 3.2 に示すように全てのモードの位相がそろったモード同期状態では ϕ_n が ϕ と書き直せるので、式 3.2 は

$$\begin{aligned} E_{\text{CWtotal}} &= E_0 e^{i(\omega_c t + \phi)} \sum_{-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N+1}{2}} e^{in\omega_{\text{rep}} t} \\ &= E_0 e^{i(\omega_c t + \phi)} \frac{\sin \frac{N\omega_{\text{rep}} t}{2}}{\sin \frac{\omega_{\text{rep}} t}{2}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

となり、周期 $T_{\text{rep}} = 2\pi/\omega_{\text{rep}}$ でパルスのピークが出現し、パルス幅は T_{rep}/N 程度である。このとき、強度は

$$I(t) = I_0 \left(\frac{\sin \frac{N\omega_{\text{rep}} t}{2}}{\sin \frac{\omega_{\text{rep}} t}{2}} \right)^2 \quad (3.5)$$

となり、ピーク強度は

$$I_{\text{peak}} = N^2 I_0 \quad (3.6)$$

で、式 3.3 と比べると、モード同期するとピークパワーが N 倍になる。

モード同期の方法 - 非線形偏波回転 -

モード同期には能動モード同期と受動モード同期がある。本研究では、共振器中での損失が少ない受動モード同期を採用した。受動モード同期には、過飽和吸収 [42]、非線形ループミラー [42] や非線形偏波回転 [43] などの方法がある。いずれの方法も、入射パルスの強度に比例する応答を示す非線形素子を用いて出力パルスの幅を入射パルスに比べ狭め、モード同期を実現する。本研究ではファイバー中の非線形効果を利用した非線形偏波回転によるモード同期を用いた。

非線形偏波回転は付加パルスモード同期 (干渉型モード同期、パルス重ね合わせモード同期とも呼ばれる) の一種である。付加パルスモード同期の原理を図 3.3(a) に示す。図 3.3(a) はマイケルソン干渉計型の共振器で、レーザー媒質中で発生する誘導放出光をビームスプリッターで $E_a e^{i(\omega t - kz_a)}$ と $E_b e^{i(\omega t - kz_b)}$ の 2 つに分ける。一方の光路には、非線形素子であるファイバーを挿入する。ファイバーを伝搬した光は自己位相変調 (3.1.2 節参照) により位相シフト φ_{SPM} を受ける。再び、ビームスプリッターで重ね合わせると干渉により強度は

$$I_{\text{APM}} \propto |E_a|^2 + |E_b|^2 + 2E_a E_b \cos(\varphi_{\text{SPM}} + \Delta\varphi) \quad (3.7)$$

となる。ここで $\Delta\varphi$ は光路差による相対的な位相差を示す。 φ_{SPM} はパルスの強度に依存

するので、パルスのピークで強め合い、裾で弱め合いの干渉が起こるように $\Delta\varphi$ を調節し、パルス幅を狭くする。

ファイバー中のパルスの伝搬では、自己位相変調に加え交差位相変調が起こる。これは、ファイバー中を異なる偏光の光波が伝搬するとき、一方の光波の強度が他方の光波の感じる屈折率を変える非線形相互作用である。このため、ファイバ中を伝搬する右回り円偏光と左回り円偏光成分は互いの強度に応じて位相シフトし、これらを重ね合わせた楕円偏光の軸は楕円率を保ちつつ高速で回転しながら伝搬する。図 3.3(b) はモード同期ファイバーレーザーのリング共振器を表す。2つの直交する偏光成分は、図 3.3(a) の方法の2つの干渉計の腕に対応し、偏光板はビームスプリッターの役割をする。図 3.3(a) と同様に $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板を用いてピークで位相がそろおうように調整し、偏光板で直線偏光を取り出せば、短い時間幅の光パルスが得られる。

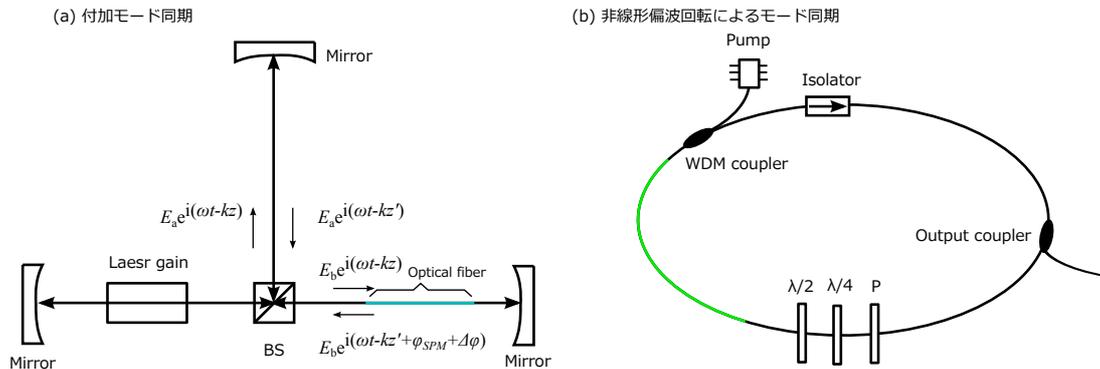


図 3.3 (a) 付加モード同期の原理 [42]. BS: ビームスプリッター, (b) 非線形偏波回転によるモード同期. $\lambda/2$: $\lambda/2$ 板, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, P: 偏光板.

3.1.2 光パルスの生成と伝搬

ここでは、3.1.1 節で述べたモード同期で得られた光パルス列の伝搬について述べる。

パルスの伝搬

z 方向に伝搬している光パルスの複素電場は、 $z = 0$ では

$$E_1(z = 0, t) = E(t)e^{i\omega_c t} \tag{3.8}$$

と表される。ここで $E(t)$ は包絡線、 ω_c はキャリア角周波数を示す。 z だけ伝搬した後の光パルスの電場は、式 3.8 をフーリエ変換して周波数領域に書き直し、各周波数成分が位

相速度 $v_p = c/n = \omega/k$ で伝搬した後、逆フーリエ変換して時間領域に戻すと得られる。つまり、

$$E_1(z, t) = e^{i\omega_c t} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}'(\Delta\omega) e^{i\Delta\omega t} e^{-ik(\Delta\omega + \omega_c)z} d\Delta\omega \quad (3.9)$$

となる。ここで、 $\tilde{E}'(\omega)$ は包絡線のフーリエ変換

$$\tilde{E}'(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.10)$$

である。 $k(\omega)$ は z 方向の波数を表し、

$$\Delta\omega = \omega - \omega_c \quad (3.11)$$

とおいた。

$k(\omega)$ をキャリア角周波数 ω_c まわりでテイラー展開し、高次の分散を無視して ω の2次の項まで残すと、

$$k(\omega) = k_0 + k_1 \Delta\omega + \frac{1}{2} k_2 (\Delta\omega)^2 \quad (3.12)$$

となる。ここで

$$k_n = \left(\frac{d^n k}{d\omega^n} \right) \Big|_{\omega=\omega_c} \quad (3.13)$$

である。したがって、式 3.12 を式 3.9 に代入すると、

$$E_1(z, t) = e^{i(\omega_c t - k_0 z)} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}'(\Delta\omega) e^{i\Delta\omega[(t - k_1 z) - \frac{1}{2} k_2 \Delta\omega z]} d\Delta\omega \quad (3.14)$$

となり、キャリアは ω_c/k_0 で伝搬し、一方、包絡線は $1/k_1$ で伝搬することが分かる*2。そこで、

$$v_g = \frac{1}{k_1} \quad (3.15)$$

を群速度と定義する。位相速度と群速度は

$$v_g = v_p \left(1 - \frac{k}{n} \frac{dn}{dk} \right) \quad (3.16)$$

の関係にあり、分散がある媒質中では位相速度と群速度は異なる。 k_2 は群速度分散を表し、これについては「光パルスのチャープイングと分散補償」で述べる。

*2 簡単な例では、 $\omega(k)$ を平均の角周波数（波数）とし、 $\Delta\omega(\Delta k)$ を平均角周波数（波数）からのずれとして $A_1(z, t) = A_0 \sin[(\omega + \Delta\omega)t - (k + \Delta k)z]$ と $A_2(z, t) = A_0 \sin[(\omega - \Delta\omega)t - (k - \Delta k)z]$ の干渉を考える。2つの波の重ね合わせは $A_1(z, t) + A_2(z, t) = 2A_0 \sin(\omega t - kz) \cos(\Delta\omega t - \Delta k z)$ となる。 \sin の項は ω/k で伝搬するキャリアを表し、 \cos の項は包絡線が $\Delta\omega/\Delta k$ で伝搬することを表す。

光パルス列のフーリエ変換

群速度と位相速度の違いから包絡線とキャリアのピークはずれる (式 3.14)。このことを考慮して、光パルスの複素電場を

$$E_1(t, z=0) = E(t)e^{i(\omega_c t - \varphi_{\text{ceo}})} \quad (3.17)$$

と表す。以後、 $z=0$ は省略する。 $E(t)$ と ω_c は式 3.8 と同様に包絡線とキャリア角周波数を表す。 φ_{ceo} はキャリア・エンベロープ・オフセット位相を表す。 φ_{ceo} は 1 パルスごとに $\Delta\varphi_{\text{ceo}}$ ずつずれるとして^{*3}、

$$\varphi_{\text{ceo}} = N\Delta\varphi_{\text{ceo}} + \varphi_0 \quad (3.18)$$

と書く。 N はパルス番号である。光パルス列では、式 3.17 が繰り返し周期 T_{rep} ごとに並んでいるので、

$$E_{\text{total}}(t) = \sum_N E_1(t - NT_{\text{rep}}) \quad (3.19)$$

と表せる。これをフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{total}}(\omega) &= \sum_N e^{i[N(\Delta\varphi_{\text{ceo}} - \omega_c T_{\text{rep}}) + \varphi_0]} \int_{-\infty}^{\infty} E(t - NT_{\text{rep}}) e^{i(\omega_c - \omega)t} dt \\ &= \tilde{E}'(\omega - \omega_c) e^{i\varphi_0} \sum_N e^{iN(\Delta\varphi_{\text{ceo}} - \omega T_{\text{rep}})} \\ &= \tilde{E}'(\omega - \omega_c) e^{i\varphi_0} \sum_m \delta(\Delta\varphi_{\text{ceo}} - \omega T_{\text{rep}} - 2\pi m) \end{aligned} \quad (3.20)$$

となる。ここで式 3.20 の右辺第 1 式から第 2 式の変形では、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x - a) e^{-i\alpha x} dx = e^{-i\alpha a} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i\alpha x} dx \quad (3.21)$$

を用い、さらに包絡線のフーリエ変換、式 3.10 を用いた。第 2 式から第 3 式の変形ではポアソンの和公式

$$\sum_m f(x - mP) = \sum_k \frac{1}{P} F\left(\frac{k}{P}\right) e^{2\pi i k x / P} \quad (3.22)$$

を用いた。ここで $F(y)$ は $f(x)$ のフーリエ変換を表す。式 3.20 の第 3 式のデルタ関数は、 $\omega_m = 2\pi m / T_{\text{rep}} + \Delta\varphi_{\text{ceo}} / T_{\text{rep}}$ の角周波数成分を持つことを表し、周波数で表すと

$$\nu_m = \frac{m}{T_{\text{rep}}} + \frac{\Delta\varphi_{\text{ceo}}}{2\pi T_{\text{rep}}} \quad (3.23)$$

^{*3} T_{rep} と k_0 を用いて $\Delta\varphi_{\text{ceo}} = T_{\text{rep}} k_0 (v_p - v_g)$ である。

となり、つまり

$$\nu_m = m f_{\text{rep}} + f_{\text{ceo}} \quad (3.24)$$

となる。ここで、 $f_{\text{rep}} = 1/T_{\text{rep}}$ は繰り返し周波数、 f_{ceo} はキャリア・エンベロープ・オフセット周波数、 m はモード番号と呼ばれる。式 3.24 より、モード同期レーザーの出力は、周波数軸上では、縦モードが f_{rep} ごとに並んだコムになっていることが分かる。また、式 3.20 より光コムの特角は、光パルス幅の逆数程度である。

繰り返し周波数 f_{rep} は共振器長 L と群屈折率で決まる。波数 k の 2 次以上の分散が 0 とすると、式 3.12 と式 3.15 から k は

$$k = k_0 + \frac{1}{v_g} \Delta\omega \quad (3.25)$$

と表される。したがって、屈折率 n は

$$\begin{aligned} n &= \frac{ck}{\omega} \\ &= c \left(\frac{1}{v_g} \frac{\Delta\omega}{\omega} + \frac{k_0}{\omega} \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

となる。ここで式 3.26 右辺第 1 項 c/v_g は群屈折率 n_g と呼ばれる。式 3.1 に式 3.26 を代入すると、 m 番目の縦モードの周波数は

$$\nu_m = m \frac{v_g}{L} + \frac{1}{2\pi} (\omega_c - v_g k_0) \quad (3.27)$$

となり、繰り返し周波数は

$$\begin{aligned} f_{\text{rep}} &= \frac{v_g}{L} \\ &= \frac{c}{n_g L} \end{aligned} \quad (3.28)$$

とで決められる値をとる。一方、キャリア・エンベロープ・オフセット周波数は式 3.27 と位相速度 $v_p(\omega_c) = \omega_c/k_0$ より

$$\begin{aligned} f_{\text{ceo}} &= \frac{1}{2\pi} (\omega_c - v_g k_0) \\ &= \frac{k_0}{2\pi} (v_p - v_g) \end{aligned} \quad (3.29)$$

となり、この式からも群速度と位相速度の差からオフセット周波数 f_{ceo} が生じることが分かる。

光パルスのチャージングと分散補償

式 3.14 より、ガウス型光パルス $E_1(z = 0, t) = E_0 \exp[-a_0 t^2]$ が群速度分散がある媒質中を伝搬すると、光パルス電場は

$$E_1(z, t) = \frac{2\pi E_0}{\sqrt{1 + 2ik_2 a_0 z}} \exp \left[i \left(\omega_c t - k_0 z + \frac{2k_2 z (t - k_1 z)^2}{1/a_0^2 + 4(k_2 z)^2} \right) \right] \exp \left[-\frac{(t - k_1 z)^2}{1/a_0 + 4(k_2 z)^2 a_0} \right] \quad (3.30)$$

となる。したがって、瞬間角周波数 $\omega(t)$ は

$$\omega(t) = \omega_c + \frac{4k_2 z (t - k_1 z)}{1/a_0^2 + 4(k_2 z)^2} \quad (3.31)$$

光パルス幅は

$$a_{\text{width}}(z) = \sqrt{2 \ln 2 \left(\frac{1}{a_0} + 4(k_2 z)^2 a_0 \right)} \quad (3.32)$$

となる。式 3.31 より群速度分散 k_2 がゼロでない場合は、光パルスが伝搬するにしたがいチャージングが起こり、光パルス幅が広がる。図 3.4 に群速度分散による光パルスのチャージングを示す。正の群速度分散の場合は高周波成分が速く伝搬し、逆に負の群速度分散の場合は低周波成分が速く進む。、 $k_2 > 0$ は正常分散領域、 $k_2 < 0$ は異常分散領域をし、波長 $1.55 \mu\text{m}$ では石英シングルモードファイバー (SMF) は異常分散、Er 添加ファイバー (EDF) は正常分散を示す。したがって、SMF と EDF を組み合わせると、光パルス幅を保つことができる。これを分散補償と呼ぶ。

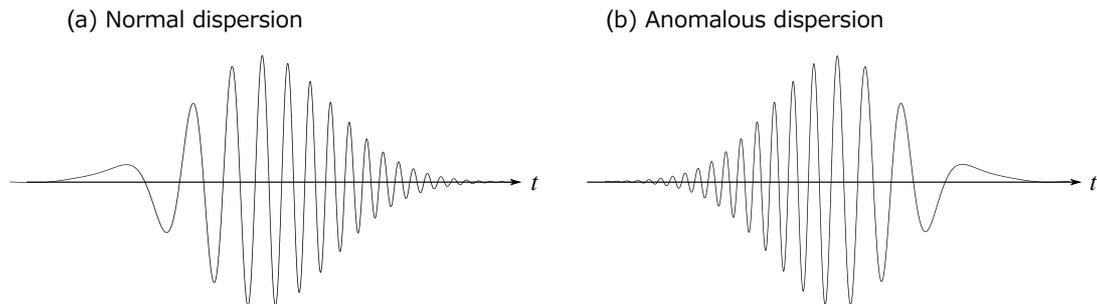


図 3.4 光パルスのチャージング.

自己位相変調 (Self Phase Modulation: SPM)

強度の大きい光電場が媒質に入射すると媒質中で非線形分極が誘起される。SiO₂ の対称性より、最低次の非線形効果は χ_3 プロセス (光電場の強度に比例して起こる現象) であ

る。 χ_3 プロセスの1つがカー効果である。カー効果では屈折率が光電場の強度に比例して変化し、

$$n = n_1 + n_2 I(t) \quad (3.33a)$$

$$n_2 = \frac{3}{cn^2 \epsilon_0^2} \chi_{xxxx} \quad (3.33b)$$

となる。ここで n_2 はカー係数と呼ばれ、直線偏光の場合である [44]。カー係数は $n_2 \approx 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ と小さいが、光パルスのピークパワーは数 kW と非常に大きく、また共振器を構成するファイバー長が長いので、カー効果が顕著に表れる。したがって、式 3.30 より、光パルスがファイバー中を Δz だけ伝搬すると角周波数シフト $\Delta\omega_{\text{SPM}}$

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{\text{SPM}} &= -\frac{d}{dt} \left(\frac{n\omega_0}{c} \Delta z \right) \\ &= -n_2 k_0 \frac{dI(t)}{dt} \Delta z \end{aligned} \quad (3.34)$$

が生じる。この効果は、光パルスの瞬間的な強度の大きさによって屈折率変化し、その結果キャリア角周波数変化することを示している。そのため、自己位相変調は光パルスのチャープを誘起する。チャープの向きは正常分散の場合と同じであり、異常分散をもつ SMF と組み合わせて光パルス幅を圧縮できる。

3.2 中赤外分光用の PZT 制御型光周波数コム の製作

表 3.1 は現在までに開発されている光コムを示す。表 3.1 で示した他に、ディスク型のマイクロ共振器型の光コムも開発されている [45]。最初に開発された光コムは Ti:Sapphire コムだったが、堅牢性と制御性の高さから現在はファイバーコムの実用化が進んでいる。第 4、5 章で述べる差周波発生法で得た $3.4 \mu\text{m}$ 光による分光測定では、シグナル光とポンプ光である $1.55 \mu\text{m}$ と $1.06 \mu\text{m}$ がスペクトル帯域に含まれていなければならない。そのため、本研究では Er ファイバーコムを開発した。

本節では本研究で開発した光コム の構成と製作、特性について述べるが、これは既に確立された製作方法で、詳細は [46] に詳しい。

3.2.1 オシレーターの製作

図 3.5 はファイバーコム の構成を示す。図の左側の円環がリング型共振器で、この部分で光パルスが発生する。本章ではこれ以降、リング共振器の部分を「オシレーター」と呼

表 3.1 光コムの種類 ([47] より抜粋) .

レーザー媒質	Ti:Sapphire	Er ファイバー	Yb ファイバー
発振波長	800 nm	1560 nm	1040 nm
励起光	532 nm Nd:YVO	980 or 1480 nm LD	976 nm LD
モード同期の方法	カーレンズ効果	非線形偏波回転	非線形偏波回転、注入同期 [48]
スペクトル帯域	500 - 1200 nm	1000 - 2000 nm	700 - 1400 nm
平均パワー	約 1 W	数 100 mW(アンプ後)	数 100 mW

ぶ。オシレーター的设计は先行研究 [49] に基づいている。レーザー媒質は Er 添加ファイバー中の Er^{3+} で、これを出力 1480 nm の励起用半導体レーザーで前方励起し、レーザー発振を得る。励起パワーは約 100 mW である。リング共振器中には、 $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板と偏光板で構成される偏波コントローラーが挿入されており、これを用いてファイバーを伝搬しているパルスの偏光を調整し、非線形偏波回転によりモード同期を実現する。このとき、光パルス幅は約 100 fs である。光パルスは T_{rep} で共振器を 1 周するので、共振器中には常に光パルスが 1 つだけ存在する。光パルスの 30 % のパワーがアウトプットカプラで出力され、アイソレーターを介して用途に応じて 4 つに分岐される。本研究では、 $3.4 \mu\text{m}$ 中赤外光発生用の $1.55 \mu\text{m}$ と $1.06 \mu\text{m}$ の CW 光を周波数計測する。このために、これらの CW レーザーとの干渉計が 2 つ組み立てられている。他の 1 つ分岐は f_{ceo} ビート信号を検出するために用いる。制御されていない光コムの場合、各モードの線幅は f_{ceo} の線幅 (数 100 kHz) で制限されている。光コムの場合、共振器分散が $0 \text{ ps}^2/\text{m}$ より大きく外れると、 f_{ceo} の線幅は太くなることが実験的に確認されている [50]。線幅が制御帯域より広くなると位相同期できない。Er ファイバーコムの場合、共振器は、 $1.5 \mu\text{m}$ 帯で異常分散をもつ石英シングルモードファイバー (Single Mode Fiber: SMF) と正常分散をもつ Er 添加ファイバー (Er-doped Fiber: EDF) で構成されているため、SMF 長と EDF 長を調節して、分散補償できる。本研究では、それぞれのファイバー長を表 3.2 に示すように決め、共振器分散 0.019 ps^2 、繰り返し周波数 $f_{\text{rep}} = 63.4 \text{ MHz}$ を得た。図 3.6 は開発した光コムのおシ

表 3.2 オシレーターのパラメーター.

共振器分散	EDF	SMF	f_{rep}
0.019 ps^2	100 cm (Er80)	192 cm	63.4 MHz (第 3.4 節の改良前)

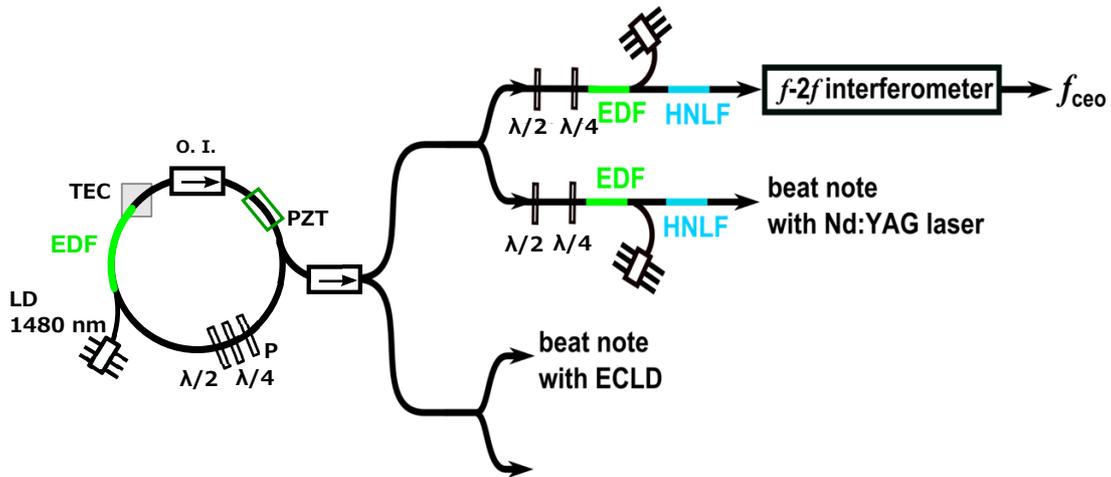


図 3.5 ファイバーコムの構成. TEC : ペルチェ素子, PZT : 圧電素子, EDF : Er 添加ファイバー, LD : 励起用半導体レーザー, $\lambda/2$: $\lambda/2$ 板, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, P : 偏光板, O.I. : 光アイソレーター, HNLF : 高非線形ファイバー.

レーザーの写真である。図 3.8 はモード同期時のオシレーターの出力スペクトルである。1.55 μm を中心に半値全幅で 30 nm 程度広がっている。出力平均パワーは約 10 mW である。安定なモード同期の条件は (1) 注入電流を上げ下げしてもオシレーターの出力スペクトルの形状の変化が少ない、(2) f_{ceo} ビート信号 (3.2.4 節) の線幅が狭く、(3) 励起レーザーの注入電流に対する f_{ceo} の感度が 10 MHz/mA 程度で、かつ電流を変化させた際にビート信号の S/N があまり変わらないことである。

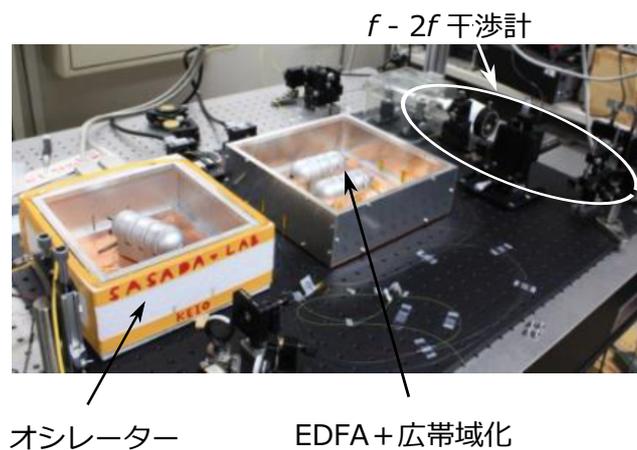


図 3.6 開発したファイバーコム.

3.2.2 エルビウムファイバーアンプの製作

f_{ceo} の測定や、波長 $1.06 \mu\text{m}$ の Nd:YAG レーザーの周波数測定には、光コムの特
トル帯域を広げなければならない。高効率にスペクトルを広帯域化するには、光パルス
のパワーを増幅する。そこで、本研究では Er ファイバーアンプを製作した。

図 3.7 に Er ファイバーアンプ (Er-doped fiber amplifier; EDFA) の構成を示す。オシ
レーターから分岐された出力は $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板から成る偏波コントローラーを介して
EDF(Er30) に入射する。EDF は波長 1480 nm の励起 LD で後方励起している。そのた
め、オシレーターへの戻り光を防ぐため EDFA とオシレーターの間アイソレーターを
挿入している。励起パワーは約 250 mW である。 $1.5 \mu\text{m}$ 帯では SMF は異常分散、EDF
は正常分散を示し、3.1.2 節で述べたようにファイバーの分散に応じて光パルスがチャ
ープする。EDFA でパワー増幅するには、光パルスのチャープ量に最適量が存在する [51]。
そこで、光スペクトラムアナライザーで EDFA の出力パワーを測定しながらアイソレ
ーターから EDF までの SMF 長を調節してチャープ量を最適化した。最適化すると EDFA
の出力スペクトル帯域が 100 nm 程度に広がり、出力平均パワーは入力平均パワーに対
して 1.2 倍程度に増幅される。

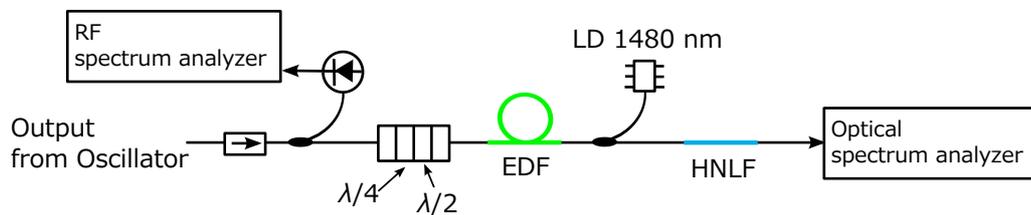


図 3.7 EDFA の構成とスペクトル広帯域化の方法. EDF : Er 添加ファイバー, LD : 励
起用半導体レーザー, $\lambda/2$: $\lambda/2$ 板, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, HNLF : 高非線形ファイバー.

3.2.3 スペクトルの広帯域化

図 3.7 の EDF 後はスペクトルの広帯域化法を示す。EDFA で増幅された光パルスは高
非線形ファイバー (Highly Non-Linear Fiber; HNLF) に入射すると、出射スペクトルは $1\text{--}2$
 μm に広帯域化される。HNLF は (1) 非線形屈折率 n_2 (式 3.33b) が大きい、(2) 実効コア
断面積が小さい、(3) 分散が小さいという特徴があり、SMF よりも非線形効果が起きやす
い。HNLF 中では 4 波混合や誘導ラマン散乱など χ_3 プロセスでスペクトルが広帯域化す

る [42,52]。

図 3.8 は広帯域化前のオシレーターの出力スペクトルと、広帯域化後のスペクトルを示す。広帯域化前のスペクトルの縦軸は右で、単位は mW/nm、広帯域化後のスペクトルの縦軸は左で、単位は dBm/nm (0 dBm = 1 mW) である。波長 1100 nm から 2200 nm まで 1 オクターブにわたってスペクトルが広がっている。

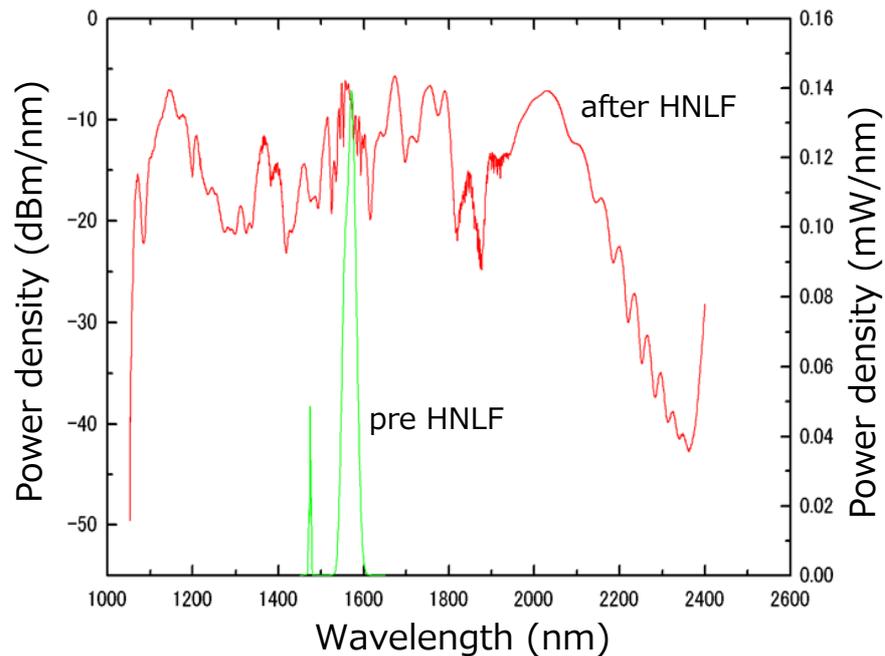


図 3.8 高非線形ファイバー (HNLF) による広帯域化前後のスペクトル. pre HNLF: オシレーターの出力スペクトル (縦軸は右側), after HNLF: 広帯域化後のスペクトル (縦軸は左側).

3.2.4 f_{ceo} ビート信号の観察

f_{ceo} ビート信号検出原理

光コム の隣り合うモードのビート周波数は f_{rep} であり、適切な帯域の受光器にオシレーターの出力を入射すれば、 f_{rep} は容易に測定できる。一方、 f_{ceo} の測定は $f-2f$ 干渉計を用いた自己参照法が使われる [53]。図 3.9 の上図は $f-2f$ 干渉計の原理を示す。 n 番目のモード周波数 f_n は

$$f_n = f_{\text{ceo}} + n f_{\text{rep}} \quad (3.35)$$

であり、その 2 次高調波の周波数は

$$2f_n = 2f_{ceo} + 2nf_{rep} \tag{3.36}$$

となる。一方、 $2n$ 番目のモード周波数は

$$f_{2n} = f_{ceo} + 2nf_{rep} \tag{3.37}$$

である。 n 番目のコム のモードの 2 次高調波と $2n$ 番目のコム のモードの光を重ねて検出する。そのビート周波数は、式 3.36 と式 3.37 を引き算して、

$$2f_n - f_{2n} = f_{ceo} \tag{3.38}$$

となり、 f_{ceo} の値を直接測定できる。この方法では、 n 番目のコム のモードの 2 次高調波と $2n$ 番目のコム のモードを利用するので、光コム のスペクトルを 1 オクターブ以上に広帯域化する必要がある。他にも f_{ceo} は $2f-3f$ 干渉計で測定できる [54]。この場合、光コム のスペクトルを 1 オクターブ以上に広帯域化する必要はないが、高い S/N が得にくい。

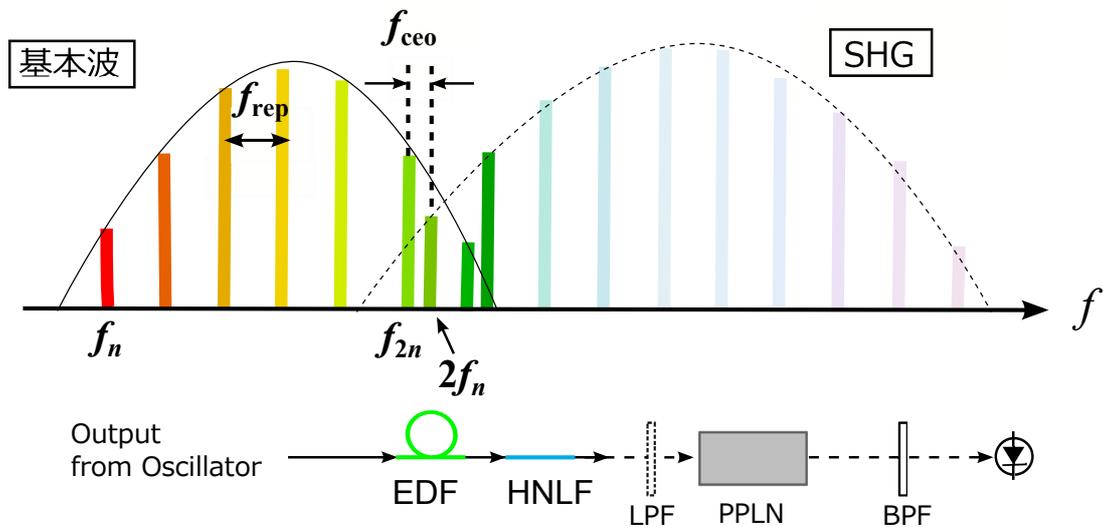


図 3.9 $f-2f$ 干渉計の原理. SHG: 第 2 次高調波, EDF: Er 添加ファイバー, HNLF: 高非線形ファイバー, LPF: ローパスフィルター, PPLN: 周期分極 LiNbO₃, BPF: バンドパスフィルター.

f_{ceo} ビート信号の観察

図 3.9 の下図は $f-2f$ 干渉計の光学系を表す。オシレーターの出力は EDFA で増幅後、HNLF に入射され、 $1-2 \mu\text{m}$ にわたりスペクトルが広帯域化される。光パルスは空間ファ

イバーカップラ で空間に出射され、対物レンズで平行光にされた後、PPLN 上で集光され、2 次高調波が発生する。使用したバルク型 PPLN(結晶長 2 cm) は、反転周期の異なる 8 つの導波路があり、室温で 2 次高調波の波長 970-1045 nm で位相整合を達成する。周波数 f_{2n} と $2f_n$ の光は受光器の飽和を防ぐため 970 \pm 5 nm のバンドパスフィルターを透過し、受光器に入射する。 f - $2f$ 干渉計は、広帯域化、2 次高調波発生、 f_{2n} 信号と $2f_n$ 信号の重ね合わせが同一光路上でできるので、アラインメントが容易である。

周波数が f_{2n} と $2f_n$ の光は PPLN を伝搬する速度が異なるため、伝搬するにつれ位相がずれる。これを防ぐために PPLN とは逆の分散をもつ SMF を HNLF に融着し、その長さを調整して分散補償する。

アラインメントでは、まず PPLN の前に 1.5 μ m より長波長成分だけが透過するロングパスフィルター (LPF) を挿入する。そして PPLN 後に分光器 (Ocean Optics; USB200+) を置いて、2 次高調波が発生していることを確認する。あるいは、受光器に入射し、 f_{rep} のビート信号を RF スペクトラムアナライザーで観察できれば、2 次高調波が発生していることを確認できる。これを確認後、LPF を取り外せば、 f_{ceo} ビート信号が RF スペクトラムアナライザーで観察できる。

図 3.10 は観察した f_{ceo} ビート信号を示す。 f_{ceo} ビート信号と同時に $f_{\text{rep}} - f_{\text{ceo}}$ と f_{rep} ビート信号も観測されている。分解能帯域幅 (Resolution Band Width; RBW) が 300 kHz で f_{ceo} ビート信号の S/N は約 30 dB である。

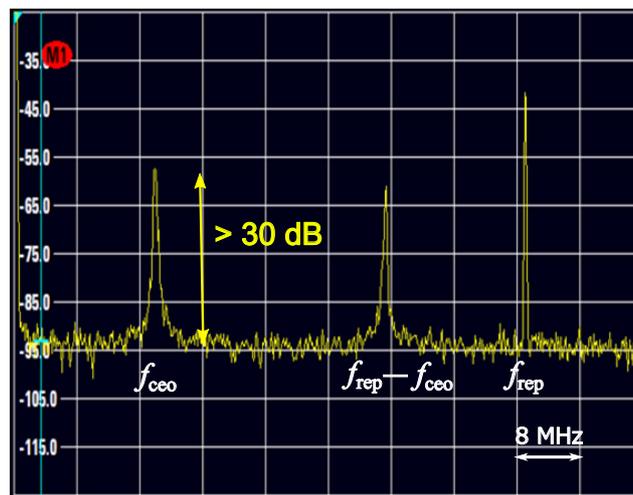


図 3.10 観察した f_{ceo} ビート信号の周波数スペクトル. 横軸: RF 周波数, 縦軸: パワー (単位: dBm).

3.3 光周波数コム の周波数制御

光コム の各モード周波数は式 3.24 で表される。したがって、 f_{rep} と f_{ceo} に対応する 2 変数を基準信号に安定化すれば、各モード周波数を値付けできる。光コム の安定化では (1) f_{ceo} と f_{rep} を RF 基準信号に安定化する、(2) f_{ceo} を RF 基準信号に安定化し、光コム の 1 つのモード周波数を基準レーザーの周波数に安定化する、(3) 光コム の 2 つのモード周波数を 2 つの基準レーザーの周波数に安定化する方法の 3 つがある。

3.3.1 Fixed Point Formalism

光コム の周波数は光増幅器などで増幅された自然放出光 (amplified spontaneous emission; ASE) や外部の温度変化などで摂動を受けると、その摂動に特徴的なモード周波数は変わらず、モード間隔がアコーディオンのように伸び縮みする。このようなモデルを fixed point formalism あるいは elastic-tape model という [55–57]。外部摂動 δX がオシ

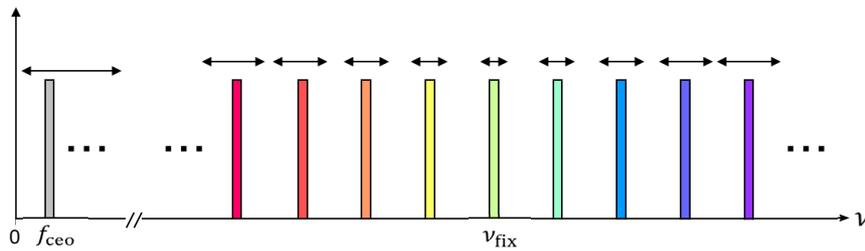


図 3.11 fixed point formalism の概念図。摂動に特有な周波数 (Fixed point) をピボットにモード間隔が伸び縮みする。Fixed point から遠いほどモード周波数が大きく揺らぐ。

レーターに加わったとき、周波数 ν_n のモードの周波数揺らぎは、式 3.24 より

$$\delta\nu_n = n \frac{df_{\text{rep}}}{dX} \delta X + \frac{df_{\text{ceo}}}{dX} \delta X \tag{3.39}$$

となる。 δX が加わっても、周波数が揺らがない fixed point は式 $\delta\nu_n = 0$ となる点で、そのモード番号は

$$n_{\text{fix}} = - \frac{d_X f_{\text{ceo}}}{d_X f_{\text{rep}}} \tag{3.40}$$

である。ここで $d_X = \frac{d}{dX}$ とした。したがって、fixed point の周波数 ν_{fix} は

$$\nu_{\text{fix}} = f_{\text{ceo}} \left(1 - \frac{d_X f_{\text{ceo}}}{f_{\text{ceo}}} \frac{d_X f_{\text{rep}}}{f_{\text{rep}}} \right) \tag{3.41}$$

となる。表 3.3 に実験的に調べられた fixed point を示す [56]。共振器長の fixed point は 0 Hz 付近にあるため、 n が n_{fix} と大きく異なる光周波数領域のモード周波数は、共振器長が変わると大きく変化する。一方、励起パワーの fixed point は光周波数領域であるので、励起パワーが変動すると 0 Hz 付近の f_{ceo} が大きく揺らぐ。パワー P が変化した場合の f_{ceo} の変化量は、繰り返し周波数の変化量と自己位相変調による位相シフト量 φ_{SPM} を用いて

$$\frac{df_{\text{ceo}}}{dP} = \frac{nLk_0}{2\pi} \left(\frac{df_{\text{rep}}}{dP} \right) + \frac{f_{\text{rep}}}{2\pi} \left(\frac{d\varphi_{\text{SPM}}}{dP} \right) \quad (3.42)$$

となる [58]。式 3.42 の第 1 項は包絡線が長さ L の共振器を 1 周する時間の変化量を表し、第 2 項はキャリアの位相シフトを表す。これら 2 つの効果は図 3.1 の φ_{ceo} をシフトさせる。つまり、群速度と位相速度の相対的な大きさが変わり、その結果式 3.29 より f_{ceo} がシフトする。以上より、 f_{rep} を制御するには共振器長を、 f_{ceo} を制御するには励起パ

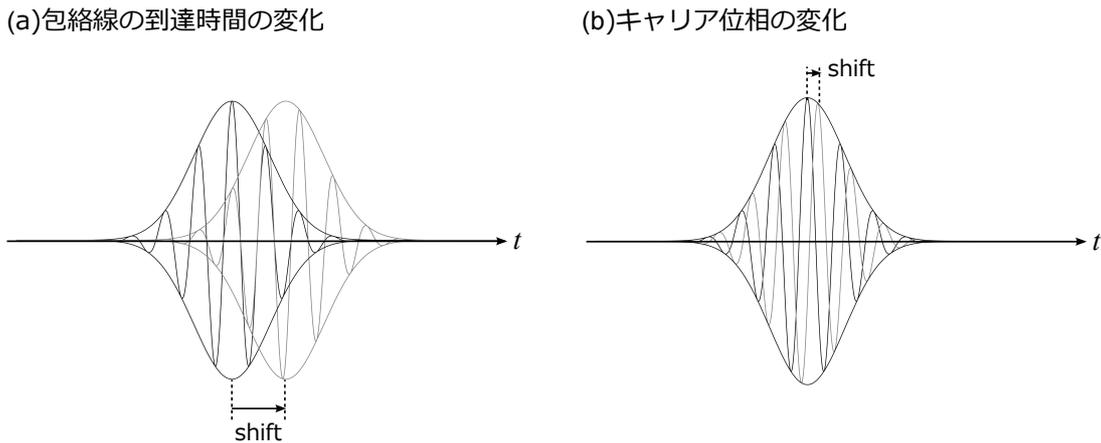


図 3.12 励起パワーが変化したときの光パルスの応答 [59].

ワーを制御すれば、制御感度が良い。

表 3.3 外部摂動による fixed point.

ノイズ源	fixed point
共振器長	0 - 3 THz
励起パワー	数 100 THz

3.3.2 マイクロ波基準信号への安定化

ここでは、3.2 節で述べた周波数計測用の光コム の制御について述べる。この場合は、光コム の各モードの中心周波数が長期安定性をもつことが求められている。したがって、 f_{rep} と f_{ceo} の中心周波数が一定であればよいので、速い制御は必要ない。むしろ f_{rep} の制御では、シンセサイザーで発生した基準信号の広い線幅が光コムに移らないように帯域を狭くして安定化する。また f_{ceo} の安定化では、制御帯域に対して f_{ceo} ビート信号の線幅が太い場合は分周しても良い。

3.4 光周波数コムを用いた中赤外差周波光源の周波数制御

3.3 節では光コムをマイクロ波基準信号に安定化し、コム の各モードの絶対周波数を値付ける方法を述べた。本研究で開発した中赤外分光計では、絶対周波数が値付けられた光コムに図 1.6 のポンプ周波数 (Nd:YAG レーザーの周波数) とシグナル周波数 (外部共振器型半導体レーザー (ECLD) の周波数) を位相同期し、中赤外光の周波数を光コムで精密に制御する。図 3.13 に概念図を示す (制御系の詳細は第 4 章図 4.3 参照)。

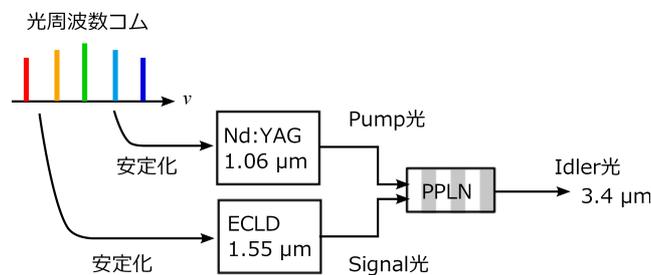


図 3.13 中赤外差周波光源の光コムによる周波数制御. ポンプ光とシグナル光の周波数を光コムに安定化し、中赤外差周波光の周波数を光コムで精密に制御する. ECLD: 外部共振器半導体レーザー, PPLN: Periodically-Poled Lithium Niobate.

3.4.1 光周波数コムによる差周波光源の周波数制御の原理

図 3.14 は周波数領域での光コムと、シグナル周波数、ポンプ周波数、アイドラー周波数を示す。差周波発生法により得られるアイドラー光の周波数は

$$\nu_{\text{idler}} = \nu_{\text{pump}} - \nu_{\text{signal}} \quad (3.43)$$

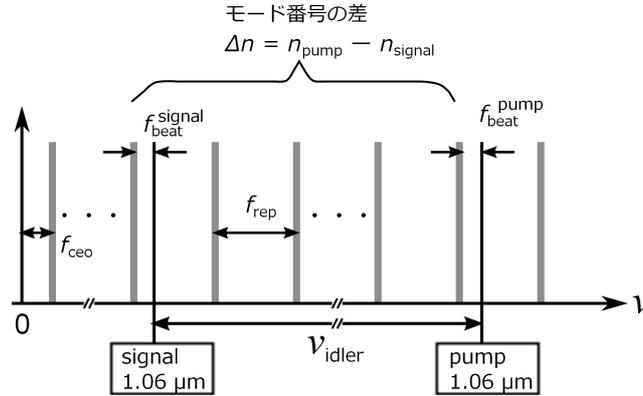


図 3.14 周波数領域の光周波数コムとポンプ周波数, シグナル周波数, アイドラー周波数. 光コムは繰り返し周波数 f_{rep} ごとにモードが並んでいる. f_{ceo} : キャリア・エンベロープ・オフセット周波数, f_{beat}^{signal} : シグナル光と光コムの符号込みのビート周波数, f_{beat}^{pump} : ポンプ光と光コムの符号込みのビート周波数.

で与えられる。ここで ν_{pump} と ν_{signal} はそれぞれポンプ光とシグナル光の周波数で、約 282 THz と約 190 THz である。シグナル光とポンプ光の周波数はそれぞれ光コムの最も近いモード周波数を用いると、

$$\nu_{pump} = n_{pump}f_{rep} + f_{ceo} + f_{beat}^{pump} \tag{3.44}$$

$$\nu_{signal} = n_{signal}f_{rep} + f_{ceo} + f_{beat}^{signal} \tag{3.45}$$

と表される。ここで、 n_{pump} と n_{signal} はポンプ周波数とシグナル周波数に最も近い光コムのモード番号、 f_{rep} は光コムの繰り返し周波数、 f_{ceo} はキャリア・エンベロープ・オフセット周波数である。 f_{beat}^{pump} と f_{beat}^{signal} はビート周波数である。式 3.43、3.44、3.45 から、アイドラー光の周波数は

$$\nu_{idler} = \Delta n f_{rep} + f_{beat}^{pump} - f_{beat}^{signal} \tag{3.46}$$

となる。ここでモード番号の差 $\Delta n = n_{pump} - n_{signal}$ とした。式 3.46 は f_{ceo} には依存しない。 Δn は本研究では約 1.32×10^6 である。モード番号差は、既知のスペクトル線の周波数を用いて計算するか、近い周波数に遷移がある参照分子のスペクトルを同時測定して決定する。詳細は「4.3.2 モード番号決定法」で述べる。

3.4.2 ceo 線幅の狭窄化とポンプ光の光周波数コムへの位相同期

先行研究 [60] では、ECLD は光コムに位相同期されていた。しかし、光コム の線幅 (約 400 kHz) に比べて Nd:YAG レーザーの制御帯域が 50 kHz と狭かったため、Nd:YAG レーザーを光コムに位相同期できずビート信号を 512 分周して、中心周波数の遅い変化を抑える周波数安定化を行っていた。このため、差周波発生ではキャンセルするはずの ceo のノイズ成分が残り、アイドラー光の線幅が数 100 kHz と太かった。そこで本研究では、光コム の線幅を Nd:YAG レーザーの帯域程度に狭めて、ポンプ周波数を光コムに位相同期することを目指した。光コム の各モードの線幅は ceo の線幅で決まっている。図 3.15 は $f-2f$ 干渉計で観測された ceo ビート信号で、左の図は改良前で、半値全幅は約 400 kHz である。オシレーターのファイバーに大きな応力がかかると、ceo の線幅が広くなることが知られている。そのため、オシレーターを収納している箱の底面積を 1.5 倍に拡大し、大きな曲率半径でファイバーを巻き直した。その結果、ceo ビート信号の線幅は図 3.15 右図に示すように半値全幅 100 kHz まで狭窄化された。図 3.16 は RF スペクトラムアナライザーで観測したポンプ光と光コム の制御しているビート信号 (制御ループ中の信号で in-loop ビート信号と呼ばれる) である。制御信号は Nd:YAG レーザーの PZT、注入電流と結晶の温調にフィードバックした。左図が ceo 狭窄化前、右図が狭窄化後のビート信号である。図より、Nd:YAG レーザーの光コムへの位相追従度を示すコヒーレントピークの S/N が 10 dB から 30 dB に向上したことが分かる。このように、ceo ビート信号の線幅を狭窄化したことで、Nd:YAG レーザーの PZT の帯域で位相同期を実現した。制御帯域はサーボパンプ^{*4}の位置から約 50 kHz である。図 3.17 にアイドラー光と波長 3.39 μm の He-Ne レーザーとのビート信号を示す。He-Ne レーザーの線幅は約 1 kHz で、差周波発生で得られた中赤外光の線幅を評価するには十分狭い。左図が ceo 狭窄化前、右図は ceo 狭窄化後のビート信号である。ceo 狭窄化により Nd:YAG レーザー周波数は光コムに堅牢に位相同期され、その結果 ceo 由来のノイズが差周波発生 の過程で完全にキャンセルされ、アイドラー光の線幅が半値全幅 50 kHz に狭窄化された。この線幅は光コム の f_{rep} の線幅で制限されている。

本研究では、光コム のオシレーターを改良し、ceo 線幅を狭窄化した。その結果、ポンプ光の光コムへの位相同期を実現した。これと、従来のシグナル光の光コムへの位相同期と合わせて、中赤外光の線幅の狭窄化し、第 4 章で述べる中赤外周波数の精密制御を

^{*4} 図 3.16 の ± 50 kHz に見えるピーク。制御回路のゲインを上げると、この周波数で発振する。制御帯域の目安になる。

可能にした。オシレーターの改良に伴い、繰り返し周波数は 63.4 MHz から 66.9 MHz になった。

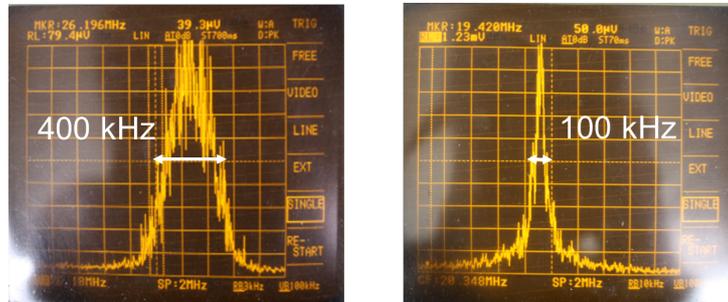


図 3.15 ceo ビート信号の RF スペクトル . (左) 狭窄化前, (右) 狭窄化後. Span: 2 MHz, RBW: 10 kHz, VBW: 100 kHz, 縦軸はリニアスケール.

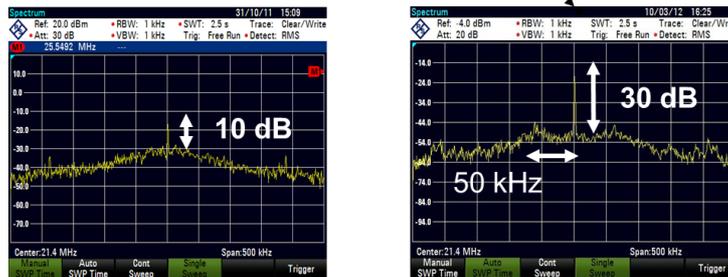


図 3.16 Nd:YAG レーザー光と光コムとのビート信号 (制御中)(左) ceo 狭窄化前, (右) ceo 狭窄化後. Span: 500 kHz, RBW: 1 kHz, VBW: 1 kHz.

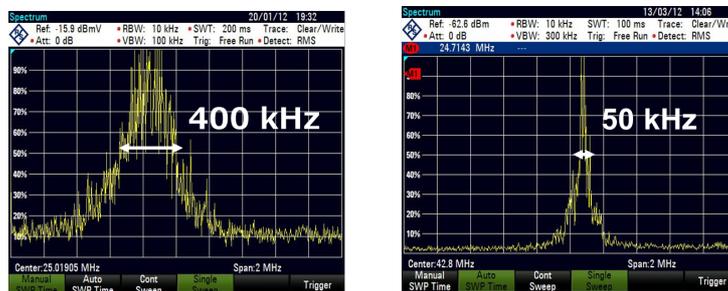


図 3.17 3.39 μm He-He レーザーとのビート信号 (左) ceo 狭窄化前, (右) ceo 狭窄化後. Span: 2 MHz, RBW: 10 kHz, VBW: 100 kHz, 縦軸はリニアスケール.

3.5 デュアルコム分光用の高速制御可能な光周波数コム の 開発

3.4 節で述べた PZT で共振器長を制御する光コムは、光周波数を相対不確かさ 10^{-12} で測定することを可能にした。このように光コムを「周波数のものさし」として用いる場合は平均時間 1 秒程度で周波数が安定であることが必要で、これは PZT による制御で実現される。しかし、光コム各モードの線幅を狭線幅化するためには、より高速な制御が必要である。図 3.18 は本節で製作した光コムと CW レーザーの in-loop ビート信号のパワースペクトル密度 $S_\varphi(f)$ を示す。図 3.18(a) は制御帯域を狭くし、周波数のみ安定化した場合の位相ノイズの測定値を示す。(b) は (a) のデータから帯域 10 kHz で制御した場合を先行研究 [61] の方法で計算した値である*⁵。(c) はオシレーター中の電気光学変調器 (EOM) にフィードバックした場合の測定値で、制御帯域は 4 MHz である。(a)(c) いずれの場合でも ω_{ceo} は基準 RF 信号に位相同期している。制御しきれない残余位相ノイズ $\delta\varphi$ は

$$(\delta\varphi)^2 = \int_0^\infty S_\varphi(f) df \quad (3.47)$$

となり、これを用いてエネルギー集中度は $\exp[-(\delta\varphi)^2]$ で与えられる [62]。 $\delta\varphi = 0$ ではエネルギー集中度は 1 になり、光コムが基準 CW レーザーに完全に追従していることを示す。 $\delta\varphi = 1$ rad でエネルギー集中度が $1/e$ となり、これが位相同期の指標となる。パワースペクトル密度を周波数の次元で表すには $S_f(f) = f^2 S_\varphi(f)$ とすればよく、 n をコムモード番号とすると相対線幅は $nS_f(0)$ 程度になる [56, 57]。図 3.18(b) では 0.1 Hz から 1 MHz の範囲で積分した残余位相ノイズは $\delta\varphi=285$ rad であり、256 分周して位相マージンを広くすれば位相同期される。しかし、この場合のエネルギー集中度はほぼ 0 で、線幅は狭くならない。図 3.18(c) で同じ範囲で積分した残余位相ノイズは $\delta\varphi=130$ mrad で、エネルギー集中度は 0.98 である。このように、基準信号に追従して狭相対線幅を得るには広い制御帯域が必須である [56]。

通常、PZT の制御帯域は数 10 kHz であるが、 $3 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ のミラー、同程度の大きさの PZT (厚さは約 2.5 mm) と鉛製の支持台で構成される PZT アクチュエーターでは制御帯域 180 kHz を実現している [63]。先行研究 [23] では、導波路型 EOM を共振器中に組み込み、制御帯域 1 MHz を実現している。しかし、偏波保持ファイバーのピグテイル

*⁵ [61] の式 (A.6) で $\tau = 0$ 、 $F(s) = 1$ とした。また $K(s)$ は PZT の応答を想定して 10 kHz のローパスフィルターとした。

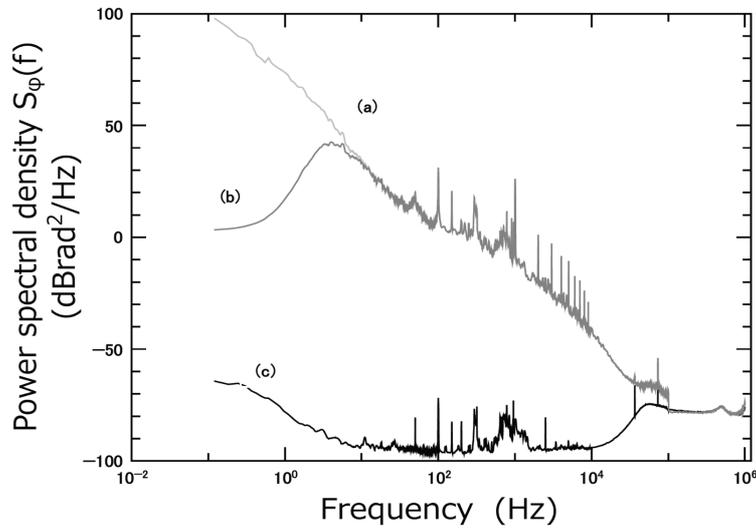


図 3.18 in-loop ビート信号のパワースペクトル密度. (a) 周波数安定化した場合, (b) 帯域 10 kHz の PZT で制御した場合 (計算値), (c) EOM で制御した場合.

が付いた導波路型 EOM と非線形偏波回転によるモード同期を両立させるため、8 の字型の複雑な共振器を採用している。本研究では第 6 章と第 7 章で述べるデュアルコム分光用に、バルク型 EOM を 3.2 節で述べたリング型共振器に組み込み [20]、制御帯域約 4 MHz を実現した。以前の研究では、より高い堅牢性を目指してファバーカップリングの導波路型 EOM をリング型共振器に組み込んだ光コムを開発した。しかし、導波路型 EOM は入力パワーに上限があり、モード同期の調整中に発生するジャイアントパルスによって破損する可能性が高いため、今回は採用しなかった。

狭線幅を得るには、共振器長だけでなく f_{ceo} も高速に制御し、狭線幅化しなければならない。そのためここでは、高速制御可能な光コムの構成と共振器長の高速制御に加えて、 f_{ceo} の制御についても述べる。

3.5.1 オシレーターの構成

図 3.19 は高速制御可能な光コムのオシレーターを示す。PZT 型光コムとは異なり、モード同期を実現するための $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、アイソレーターとバルク型 EOM で構成されるモジュールが組み込まれている (図 3.19)。モジュール中のアイソレーターは偏光板の役割もしており、EOM が動作する偏光に合わせている。同時に、非線形偏波回転によるモード同期を実現するためにも使用している。繰り返し周波数は、約 48 MHz と低く設定し

てる。これは、第6章で述べるように、デュアルコム分光計の周波数分解能は光コムの繰り返し周波数で決まるためである。オシレーターのパラメータを表3.4に示す。図3.21は、オシレーターの出力スペクトルで、半値全幅は約35 nmである。オシレーターの出力は4分岐しており、1つは f_{ceo} ビート信号検出用の $f-2f$ 干渉計となっており、残りは1.5 μm CW レーザーとのビート信号検出のため、デュアルコム分光用(第6、7章)、3オクターブ広帯域コム発生用(第8章)にそれぞれ使用している。

デュアルコム分光では第6章で述べるように、光コムを2台用いる。そのため、同じ繰り返し周波数を持つ高速制御可能な光コムを2台製作した。

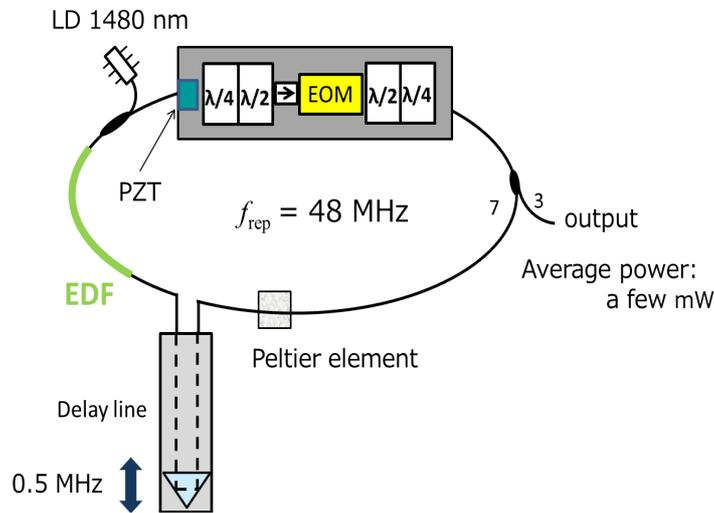


図 3.19 高速制御可能な光コムの構成. PZT: 圧電素子, $\lambda/2$: $\lambda/2$ 板, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, P: 偏光板, EOM: 電気光学変調器. 以上の部分がモジュールになっている. TEC: ペルチェ素子, EDF: Er 添加ファイバー, LD: 励起用半導体レーザー. デレイラインで 0.5 MHz だけ繰り返し周波数を変えられる.

表 3.4 オシレーターのパラメーター.

共振器分散	EDF	SMF	f_{rep}
-0.0064 ps^2	90 cm (EDF80)	290 cm	48 MHz

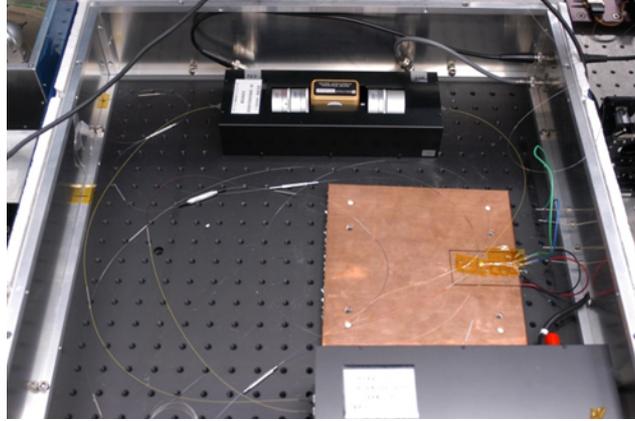


図 3.20 開発した高速制御可能な光コム のオシレーター。

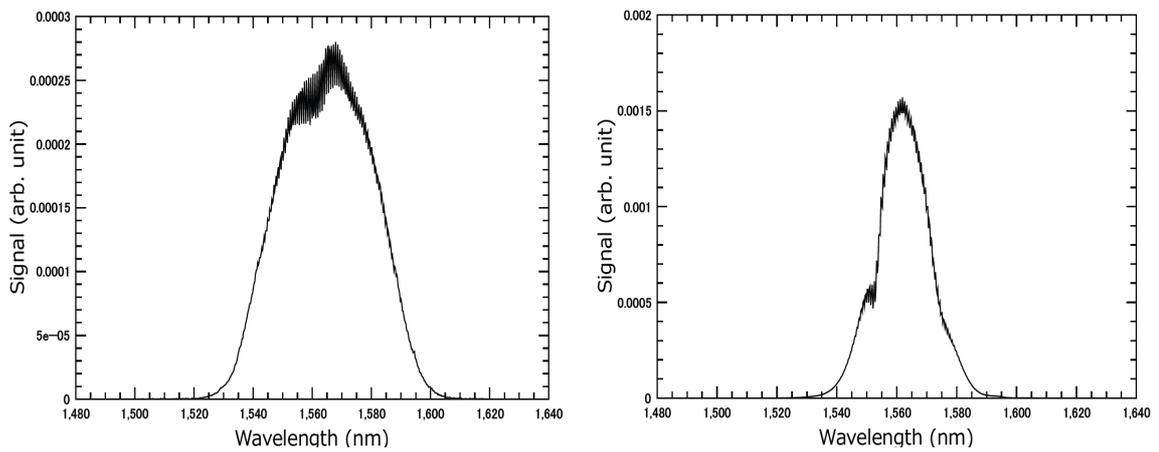


図 3.21 高速制御可能な光コム のオシレーターの出力スペクトル。

3.5.2 光周波数コム の高速制御

光コム の各モードを狭線幅化するために、 f_{ceo} をシンセサイザーの出力周波数に位相同期し、光コム の1つのモードを狭線幅 CW レーザーに位相同期した。周波数 ν_n の n 番目の光コム のモードと周波数 ν_{laser} の CW レーザーとのビート周波数は

$$f_{\text{beat}} = \nu_n - \nu_{\text{laser}} \quad (3.48)$$

変化すると、 f_{beat} が数 MHz 変化する。これは f_{beat} の制御には十分な駆動域である。これにより従来 [20] 制御帯域を制限してきた EOM を駆動する高圧アンプを排除することができ、高速制御を実現した。

図 3.22 は CW レーザーに光コムを位相同期する制御系を示す。波長 $1.54 \mu\text{m}$ の CW レーザー (RIO; Planex) と、この周波数に最近接の光コムモードとのビート信号 (周波数 f_{beat}) を InGaAs 受光器 (Newport; 1811-FS) で検出する。検出した信号は RF アンプとバンドパスフィルターを介して、ダブルバランスミキサーで水素メーザーを基準とした 30 MHz の参照信号とミキシングされ、エラー信号を得る。エラー信号を PID 制御回路 (付録 C 参照) に入力し、制御信号を帯域を分けて EOM、PZT と温調にそれぞれフィードバックする。図 3.23 の左図に in-loop ビート信号を示す。EOM の制御帯域はサーボポンプの周波数から約 4 MHz である。

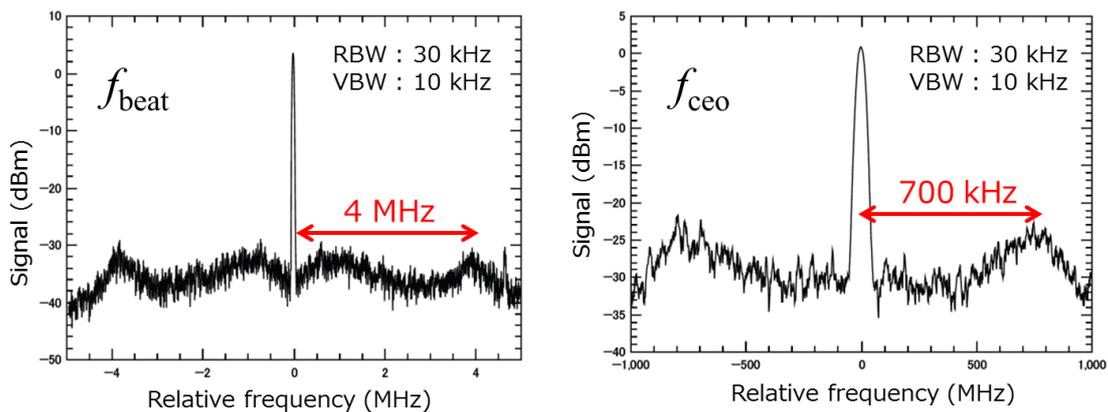


図 3.23 in-loop ビート信号. (左) f_{beat} ビート信号. 制御帯域 4MHz, (右) f_{ceo} ビート信号. 制御帯域 700 kHz. f_{beat} ビート信号のサーボポンプの内側に見えるパンプは f_{ceo} ビート信号のサーボポンプである .

f_{ceo} の制御

f_{ceo} ビート信号の線幅は制御していない場合、100 kHz 程度である。したがって、線幅の狭窄化には、これを上回る広い制御帯域が必要である。図 3.22 は f_{ceo} ビート信号の制御系を示す。 $f-2f$ 干渉計で検出した f_{ceo} ビート信号は RF アンプとバンドパスフィルターを透過し、水素メーザーを基準とした 30 MHz の参照信号とミキシングされる。これにより得られたエラー信号を PID 制御回路に入力し、制御信号を励起 LD の注入電流に帰

す。高速制御を実現するために(1)制御信号はバイアス-Tなどを介さず励起LDのカソードに直接フィードバックしている。(2)制御系からローパスフィルターをできるだけ排除し、また広帯域なバンドパスフィルター(中心周波数: 30 MHz、3 dB 帯域: 10 MHz)を使用している。(3)PID回路のPIコーナー(付録C参照)とPDコーナー(付録C参照)を実験的に最適化している。(4) f_{ceo} ビート周波数の電流感度が高くなるよう、モード同期を調節して

図3.23の右図は制御している f_{ceo} ビート信号を示す。制御帯域はサーボバンプの位置から約700 kHzである。一般的には、希土類が添加されたファイバーを用いたファイバーコムの場合、 f_{ceo} ビート信号の制御帯域は利得媒質中のレーザー準位の寿命で制限されると報告されており、Er添加ファイバーの場合、これに対応する応答速度は1.6 kHzである[59]。しかし、本研究で達成した制御帯域は700 kHzであり、従来の上限值を上回った。この制御帯域は f_{ceo} ビート信号の線幅狭窄化に十分な広さである。

線幅評価

製作した光コム の性能を評価するため、2台の光コム の相対線幅を測定した。図3.24は測定系を示す。まず、2台の光コム のそれぞれの f_{ceo} ビート信号を共通の参照信号(30 MHz)に位相同期する。次に波長 $1.06\ \mu\text{m}$ のCWレーザーに2台の光コムを位相同期する。さらに、波長 $1.5\ \mu\text{m}$ のCWレーザーを一方の光コムに位相同期し、もう一方の光コムとのビート信号をRFスペクトラムアナライザーで観測する。このビート信号は制御ループ外の信号であり、out-of-loopビート信号と呼ばれ、光コム の制御の評価に利用される。out-of-loop信号の線幅は2台の光コム の相対線幅である。光コム が基準信号に位相同期していれば、相対線幅はサブHz、アラン偏差は平均時間1sで 10^{-16} 台になる[20]。図3.25は観測した2台の光コム のout-of-loopビート信号である。線幅は測定装置の分解能で制限されており、1 Hz以下である。アラン偏差は測定していないが、先行研究[20]と同程度と推定している。

3.6 結論

周波数測定用のPZT制御型光コム1台とデュアルコム分光用の高速制御可能なEOM制御型光コムを2台を製作した。PZT制御型の光コムは、Nd:YAGレーザーを位相同期できる程度に f_{ceo} の線幅を狭窄化した。この光コム の繰り返し周波数をRb時計に安定化すると、周波数を相対不確かさ 10^{-12} で測定でき、高分解能、高精度、高感度な中赤外分子光が可能となる(第4、5章)。また、高速制御可能な光コムは、相対線幅1 Hz以下を実

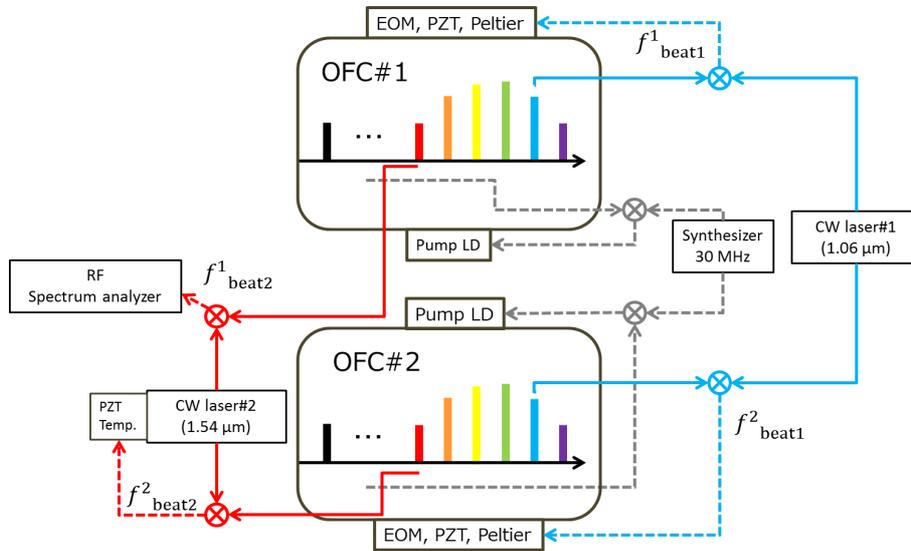


図 3.24 相対線幅測定系. 共通の CW レーザーと RF 基準信号に 2 台の光コムを安定化する. 別の CW レーザーを一方の光コムに安定化し, 他方の光コムとのビート信号を RF スペクトラムアナライザーで観測する.

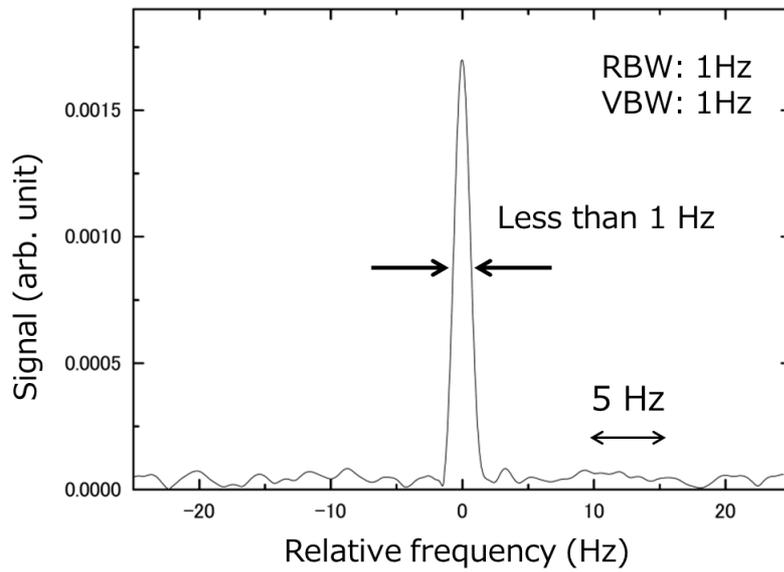


図 3.25 製作した 2 台の光コム of out-of-loop ビート信号. 相対線幅は 1 Hz 以下.

現し、広帯域デュアルコム分光に応用できる (第 6 章)。

本章に関して発表した論文

K. Iwakuni, H. Inaba, Y. Nakajima, T. Kobayashi, K. Hosaka, A. Onae and F.-L. Hong, "Narrow linewidth comb realized with a mode-locked fiber laser using an intra-cavity waveguide electro-optic modulator for high-speed control," Opt. Express **20**, 13769 (2012)

第4章

光周波数コムを周波数基準とした分光計の開発と CH_3I 分子のサブドップラー分解能分光

本章では、開発した差周波光源を用いたサブドップラー分解能分光計について述べる。この分光計は光コムを周波数基準にすることで、光源の周波数安定度が向上し、その結果スペクトル分解能と感度の向上を実現した。開発した分光計を用いてヨウ化メチル (CH_3I) ν_1 振動バンド $P(J = 22, K = 6)$ と $P(J = 23, K = 5)$ 遷移を観測し、開発した分光計を評価した。

4.1 光周波数コムを周波数基準とする利点

光コムは、可視、近赤外、中赤外の広い波長域で分光実験に用いられている。しかし、多くの場合、CW レーザー周波数を測定するための単なる「光周波数測定装置」として使われている。本研究では、光コムで CW レーザー周波数を制御し、測定する「周波数基準」として用いる。この場合、光コムは CW レーザーの絶対周波数を与えるだけでなく、CW レーザーの周波数を掃引し、さらに線幅も制御する [64]。この手法は差周波発生あるいは光パラメトリック発振 (OPO) [65] で得られる光源に適している。制御していない光コムの線幅は ceo の線幅 (数 100 kHz) で制限され、CW レーザーを光コムに位相同期すると線幅は ceo 線幅程度になる。これは市販の CW レーザーの線幅より広く、光コムを使う利点はない。 ceo 線幅の狭窄化は可能だが、3.5 節で述べたような特別仕様の光コムが必要となる。一方、差周波あるいは OPO の光源の周波数線幅は原理的に ceo には依存し

ない(差周波光源の場合は式 3.46 参照)。そのため、光コムに位相同期するとアイドラー光の線幅が数 10 kHz まで狭くなる。「周波数基準」として光コムを用いるには、CW レーザーの位相同期が必須である。これが実現されないと、ceo 由来のノイズがキャンセルせず、アイドラー光の線幅が広くなる。本研究では、3.4 節で CW レーザーを光コムに位相同期し、アイドラー光の線幅を狭窄化した。これにより、さらなる高分解能分光が可能になる。また、本研究では光コムの繰り返し周波数を変化させてアイドラー周波数を掃引した。このため、スペクトルの横軸の再現性が高く、スペクトルを繰り返し積算して検出感度を向上できる。

中赤外領域における低圧分子の分光測定では、吸収線の線幅はドップラー広がりで制限される。本研究で観察する CH₃I 分子のドップラー幅は約 88 THz の光周波数で半値全幅で約 46 MHz である。ドップラー分解能分光で絶対周波数計測して得られる遷移周波数の不確かさは、せいぜい数 100 kHz であり、質量の軽い分子はドップラー広がりが広いので、さらに不確かさが大きくなる。また、原子核が核スピンを持つと、超微細構造がある。CH₃I の場合、ヨウ素原子核の核スピン $I=\frac{5}{2}$ を持つため電気四重極相互作用により 10 MHz 程度の範囲に数 MHz の間隔で吸収線が現れる。このような近接した吸収線を分離し、高精度に分子定数を決定するためにはサブドップラー分解能分光が不可欠である。

そこで安在らは、波長 1.55 μm の半導体レーザーのシグナル光と、1.064 μm の Nd:YAG レーザーのポンプ光をバルク型 PPLN に入射し、差周波発生法により 3.4 μm のアイドラー光を得た。バルク型 PPLN の変換効率は 0.006 %/W でアイドラー光のパワーは 5 μW 程度だったが、光共振器で電場増強することでサブドップラー分解能分光を実現した [66]。阿部らは波長変換に導波路型 PPLN を採用し、さらに狭線幅な DFB レーザーをシグナル光として使用することで、光共振器を用いずにサブドップラー分解能分光に成功した [67]。大久保らは、広範囲のスペクトルを観察するために、同調範囲の広い外部共振器型半導体レーザー (ECLD) をシグナル光とした。ECLD はフリーランでは線幅が広く、サブドップラー分解能分光には適さないので、Pound-Drever-Hall(PDH) 法 (付録 B 参照) により光共振器に安定化して狭線幅化した。

さらに大久保らは、光コムを導入してメタンの ν_3 振動バンドの絶対周波数計測を行い、周波数精度が従来と比べ 2 桁向上した [68]。入手や開発が比較的容易な光コムのスペクトル帯域は近赤外領域であり、中赤外領域にはない。しかし、Er ファイバーコムの場合はスペクトルを 1-2 μm に広帯域化することができる。このスペクトル帯域は差周波発生法で用いるポンプ光とシグナル光の波長を含んでおり、Er ファイバーコムを利用して中赤外領域で絶対周波数計測できる。大久保らが開発した分光計では、アイドラー光の周波数を吸収線のラムディップに安定化し、シグナル光とポンプ光の周波数を光コムで測定し

ている。光コムの繰り返し周波数は国際原子時 (TAI) に GPS を通してリンクした Rb 時計に同期したシンセサイザーに安定化し、絶対周波数を値付けしている。キャリア・エンベロープ・オフセット周波数は、差周波をとる際にキャンセルするので、安定化していない。しかし、この手法は、ラムディップの S/N が 10 以上でなければアイドラー光の周波数を安定化できないので、遷移強度の小さい吸収線の観察はできない。そのため、核スピンをもち、一つの振動回転遷移に強度が様々な多くの超微細構造がある分子の周波数計測には不向きである。

本研究では、強度の弱い遷移も観察できる、光コムを周波数基準にした分光計を開発した。この分光計では、3.4 節で述べたように、シグナル光とポンプ光の周波数はそれぞれ Rb 時計に安定化した光コムの最も周波数が近いモードに位相同期する。その結果、中赤外光の線幅が狭窄化され、高分解能分光が実現する。また、位相同期により中赤外周波数は光コムの周波数の変化に追従するので、光コムの繰り返し周波数を掃引して、中赤外周波数を掃引できる。このとき観測されるスペクトルの横軸は絶対周波数で値付けされ、その相対不確かさは Rb 時計で決まり、 10^{-12} である。さらに、光コムを周波数基準にしているので周波数ドリフトがなく、再現性良く周波数掃引ができるため、分光計の感度が向上する。また、アイドラー光のパワー揺らぎの影響を低減するために、変調分光を組み合わせて、さらに感度を向上させている。

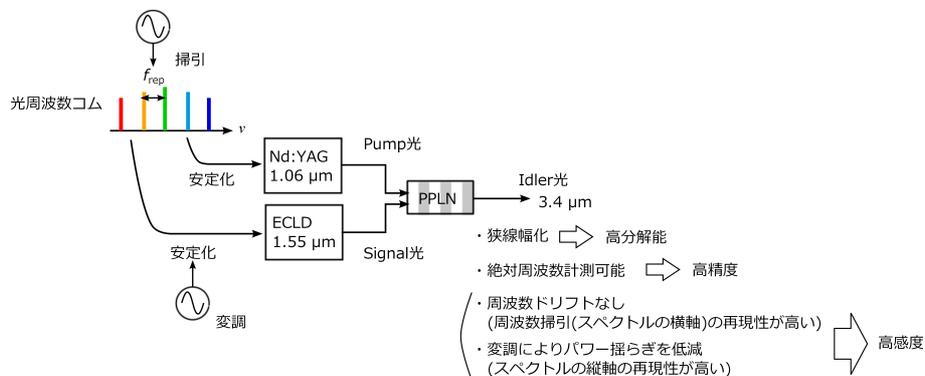


図 4.1 光コムを参照周波数とした分光計の特長. シグナル光とポンプ光を光コムに位相同期することで、高分解能、高精度、高感度を実現。また、シグナル光を変調して安定化してパワー揺らぎを低減し、感度向上を実現。

4.2 CH₃I分子の超微細構造

CH₃I分子の ν_1 振動バンドのサブドップラー分解能分光はHe-Neレーザー[69]、差周波光源[70,71]、OPO[65]を光源として行われており、ヨウ素原子核の核スピンによる電気四重極超微細構造が観測された。しかし、同調範囲の狭さや低感度などのため、広帯域で高精度な周波数測定データはない。そこで本研究では、開発した分光計を用いて、CH₃I分子の ν_1 振動バンドPブランチの2本の振動回転遷移を測定した。スペクトル分解能は約280kHzで、絶対周波数を不確かさ5kHz程度で決定し、それを基に $v_1 = 1$ 状態の電気四重極相互作用定数 eqQ を決定した。その結果、 eqQ の値は先行研究[70,71]と不確かさの範囲内で一致した。先行研究[70,71]では29本の振動回転遷移について超微細分裂の間隔を測定して電気四重極相互作用定数を決定し、その不確かさは0.18MHzであった。本研究では、2本の振動回転遷移の超微細成分の絶対周波数を測定し、各準位の電気四重極相互作用定数を同程度の不確かさで決定した。この結果から開発した分光計が、絶対周波数の決定精度が高く、かつ高感度であることを実証した。

対称コマ分子の場合、超微細構造は式A.13で与えられる。しかし、開発した分光計のスペクトル分解能は280kHzと、先行研究[65,69,70]よりも高く、式A.13より高次の効果を考慮する必要がる。そこで、本研究では

$$W_{v,I,J,K,F}^{\text{hypfin}} = \left[[(eqQ)_v + \chi_{v,J}J(J+1) + \chi_{v,K}K^2] \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) + \chi_{v,D} \frac{K^2(4K^2 - 1)}{J(J+1)} \right] f(I, J, F) \quad (4.1)$$

を用いて解析した[72]^{*1}。(eqQ)_vは振動のみに依存した電気四重極相互作用定数、 $\chi_{v,J}$ 、 $\chi_{v,K}$ 、 $\chi_{v,D}$ は振動回転に依存した項を表す。したがって、本研究の解析で用いるハミルトニアンは式2.71と式4.1から

$$E_{v,J,K,F} = W_{v,J,K}^{\text{rovib}} + W_{v,J,K,F}^{\text{hypfin}} \quad (4.2)$$

である。また、超微細分裂している場合、その遷移の選択則は式2.85で与えられ、遷移強度は式2.86となる。

本研究では ν_1 バンド、Pブランチの $\Delta F = -1$ を観察した。振動基底状態の回転準位構造はマイクロ波分光で詳細に解明されており、遠心力歪みと電気四重極相互作用定数は精度良く決定されている[72]。

^{*1} 先行研究[72]では、10 μm 帯の $v_6 = 1$ 振動バンドの超微細構造を観察している。この帯域には周波数チェーンで測定されたCO₂レーザーがあり、これとミリ波との2重共鳴により精密分光が実現している。

4.3 実験

4.3.1 分光計の構成とスペクトル取得手法

図 4.2 は実験セットアップを示す。以降で光源、光共振器、全体構成について説明する。

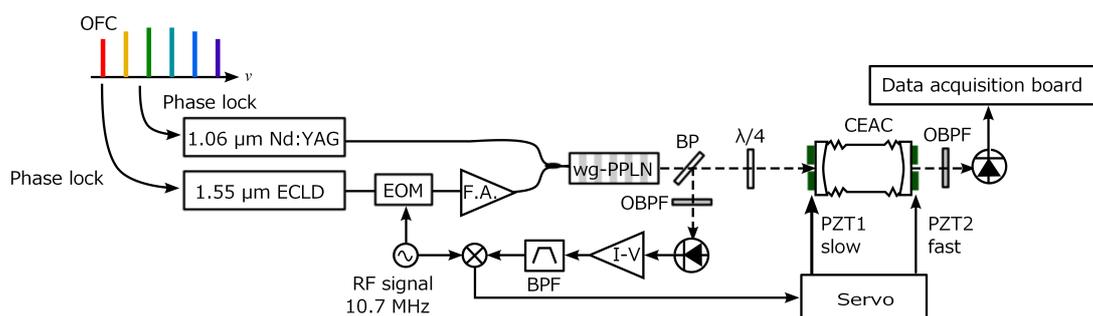


図 4.2 光コムを周波数基準とした分光計. Nd:YAG レーザーと ECLD は光コムに位相同期している (位相同期の方法は図 4.3 に示す). 光共振器はアイドラー光と常に共鳴するように安定化する. OFC:光コム, Nd:YAG: Nd:YAG レーザー, ECLD: 外部共振器型半導体レーザー, EOM: 電気光学変調器, wg-PPLN: 導波路型周期分極 LiNbO₃, CEAC: 共振器吸収セル, BP: ブリュースター板, OBPF: 光バンドパスフィルター, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, BPF: RF バンドパスフィルター, I-V: トランスインピーダンスアンプ.

差周波光源

1.55 μm の外部共振器型半導体レーザー (ECLD、Optical Comb; LT-5001N) からの光を Er ファイバーアンプ (IPG Photonics; EAD-200-C-PM) で約 50 mW に増幅して、差周波発生のシグナル光とする。ポンプ光は 1.06 μm の Nd:YAG レーザー (Innolight; Mephisto 500NE) からの光で、パワーは 100 mW である。線幅、同調範囲を表 4.1 にまとめた。シグナル光とポンプ光は WDM ファイバーケーブルで重なり、ピッグテイル入力の導波路型 PPLN (NTT Electronics; WD-3360-000-A-B-C) に入射する。PPLN の波長変換効率率は 10 %/W であり、約 0.5 mW の 3.4 μm アイドラー光を得る。ポンプ光とシグナル光を光コムに位相同期しない場合は、アイドラー光の線幅は ECLD の線幅で制限され、500 kHz 程度である。1 つの PPLN の帯域は約 2.6 THz で、異なる波長域の PPLN を 3 つ用いて帯域約 7 THz の中赤外光が得られる。

ポンプ周波数とシグナル周波数は最近接の光コムのモードに安定化する。使用した光コ

表 4.1 光源の性能.

光源	波長	フリーランでの線幅	同調範囲
Nd:YAG レーザー (ポンプ光)	1.06 μm	1 kHz	6 GHz (0.2 cm^{-1})
ECLD (シグナル光)	1.55 μm	500 kHz	12 THz (400 cm^{-1})
アイドラー光	3.4 μm	500 kHz (ECLD で制限)	7 THz (233 cm^{-1})

ムは第 3.4 節で述べた PZT 制御型 Er ファイバーコムで、オシレーターの出力パワーは数 mW である。繰り返し周波数は 67 MHz で、GPS(Global Positioning System) を通して国際原子時 (TAI) にリンクした Rb 原子時計 (Cosmo Research; GCET-SA, 周波数 6.83 GHz) に安定化している。この時、繰り返し周波数の標準偏差は 0.5 mHz 以下 (1 ゲートタイム: 1 s) である。オシレーターの出力は 4 分岐され、そのうちの 2 つは、ポンプ光とのビート信号を得るためと ceo ビート信号を検出するために、EDFA でアンプし HNLF でスペクトルを 1 - 2 μm に広帯域化している。別の 1 つのブランチは、シグナル周波数を光コムに安定化するために用いている。

図 4.3 は周波数制御の方法を示す。シグナル光と光コムはファイバーカプラで重なり、空間ファイバーカプラで空間に出力し、対物レンズでコリメートされる。回折格子でスペクトルは空間的に広がり、シグナル光と光コムの光が重なっている部分を InGaAs 受光器で受光する。シグナル光と最も近い光コムのモードとのビート信号の S/N は RBW = 300 kHz で約 35 dB である。ビート信号を中心周波数 21.4 MHz、帯域 (3 dB Bandwidth) 7.4 MHz のバンドパスフィルターで切り出して、RF アンプ (Mini-Circuits; ZFL-1000LN+) で 0 dBm 程度まで増幅する。その後、デジタル位相比較器に入力され、Rb 原子時計に位相同期したシンセサイザー (nF; WF1974) からの 21.4 MHz の参照信号との位相差を得る。これはエラー信号として PID 制御回路に入力され、出力は ECLD の PZT、注入電流に帰還される。注入電流へのフィードバックは、低速と高速の帯域に分かれてる。ビート周波数は周波数カウンター (pendulum; CNT-90) で測定され、標準偏差は 1 Hz 以下 (ゲートタイム: 1 s) である。図 4.4 はシグナル光と光コムの in-loop のビート信号である。サーボパンプの位置から、制御帯域は約 150 kHz である。光コムに位相同期することで、シグナル光の線幅は光コムの線幅程度まで狭窄化される。ポンプ周波数も同様に光コムに位相同期される。この場合、ポンプ光は光コムと空間で重ねられ、回折格子で分散された後、受光器で検出される。シグナル光の場合と同様にエラー信号を得て、制御信号を Nd:YAG レーザーの PZT、注入電流と結晶の温調にフィードバックする。in-loop のビート信号は

第4章 光周波数コムを周波数基準とした分光計の開発とCH₃I分子のサブドップラー分解能分光77

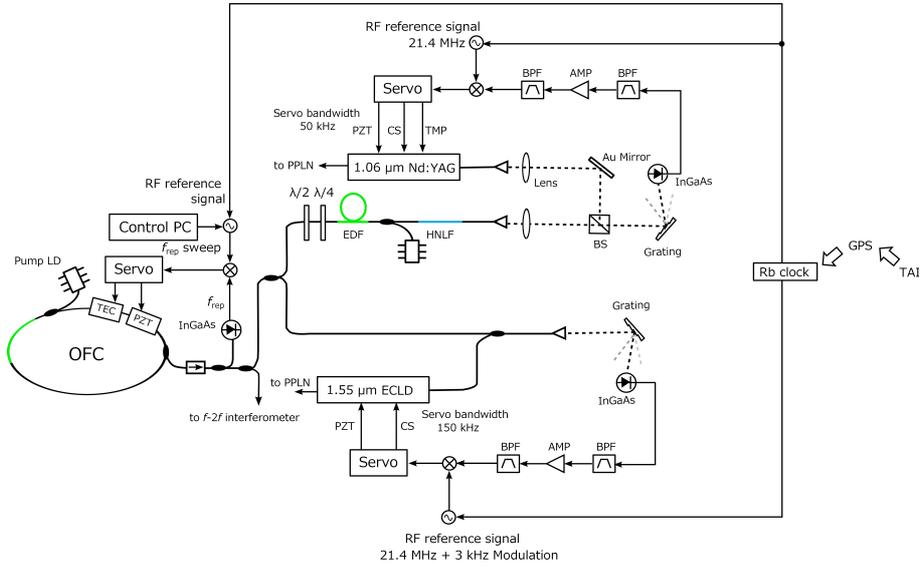


図 4.3 光コムを周波数基準とした差周波光源. ポンプ光 (Nd:YAG レーザー) とシグナル光 (ECLD) は光コムに位相同期される. ECLD の制御系の RF 参照信号を 3 kHz で変調し, 中赤外アイダー光のパワー揺らぎの影響を低減している. Nd:YAG: Nd:YAG レーザー, ECLD: 外部共振器型半導体レーザー, BPF: バンドパスフィルター, AMP: RF アンプ, BS: ビームスプリッター, servo: 制御回路, CS: 注入電流, TMP: 温度制御, TAI: 国際原子時, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, $\lambda/2$: $\lambda/2$ 板, EDF: エルビウムファイバーアンプ, HNLF: 高非線形ファイバー, Pump LD: 励起用半導体レーザー.

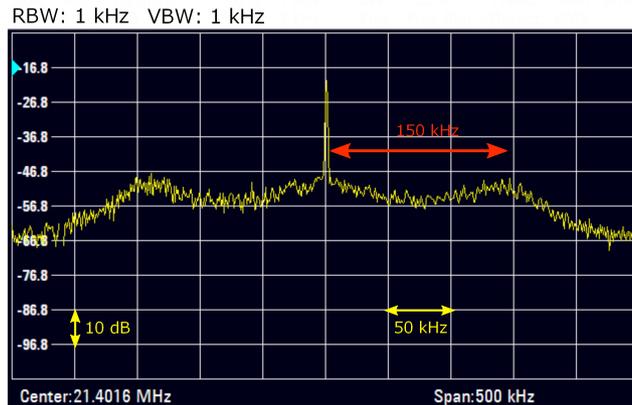


図 4.4 ECLD と光コムのビート信号 (制御中). 制御帯域はサーボパンプの位置から約 150 kHz. [60]

3.4 節図 3.16 に示した。ポンプ光とシグナル光を光コムに位相同期すると、アイドラー光の線幅は半値全幅で約 50 kHz である (3.4 節図 3.17)。

周波数変調によるパワー揺らぎの低減 (変調分光)

アイドラー光のパワーが揺らぐとスペクトルのバックグラウンドが揺らぎ、長時間平均するとスペクトルの S/N が下がる。これを軽減するために、変調分光法を組み合わせた (図 4.3 参照)。シグナル周波数と光コムのオフセット周波数 (ビート周波数) を変調して、アイドラー光の周波数を変調する。21.4 MHz のオフセット周波数に対し、変調信号は 3 kHz、変調深さ 100 kHz である。光共振器の透過光を 3 kHz でロックインアンプ (nF; LI-575、時定数; 1.25 ms) で復調し、1f 信号を得る。この信号はデータ取得 A/D ボード (Spectrum; M2i. 4650-exp、サンプリングレート; 3 MS/s、縦軸分解能; 16 bit) でデジタル信号に変換する。アイドラー周波数を往復掃引し、記録したスペクトルを PC 上で平均する。

このように変調分光と周波数基準としての光コムにより、掃引時のスペクトルの再現性が高いので、長時間のスペクトル積算により感度が向上する。

光共振器吸収セル

光共振器を使って電場振幅を増強し、光路長を伸ばして飽和吸収分光の検出感度を高めた。本研究で使用した光共振器吸収セル (Neoark; CAVI-GCELL250) は先行研究 [68, 70, 71] と同じもので、図 4.5 に写真を示す。この光共振器は 3.4 μm に対し反射率が 99.0 % で曲率半径が同じ 2 m の 2 枚の凹ミラーで構成されており、共振器長は 23.6 cm である。したがって、FSR は 636 MHz、フィネスは 303 である。光共振器のミラーは吸収セルの光学窓でもある。PPLN で発生するアイドラー光のパワーは 500 μW で、光共振器へのカップリング効率が 50% とすると、光共振器の腹での電場は約 5 V/m で入射電場に比べ 17 倍増幅され、実効吸収長は約 198 倍、感度は約 139 倍になる (付録 B 参照)。

分光計の全体構成

図 4.2 は分光計全体の概念図である。光コムに位相同期したシグナル光とポンプ光を PPLN に入射しアイドラー光が発生する。アイドラー光は吸収セルと光共振器が一体となった光共振器吸収セルに入射し、透過光を帯域 2 MHz 液体窒素冷却 InSb (浜松ホトニクス; P5968-100) で検出する。アイドラー周波数と光共振器が常に共鳴するように PDH 法で光共振器の共鳴周波数をアイドラー光に安定化する。PDH 法を適用するために、シグナル光を EOM (Photoline; MPX-LN-0.1) で 10.7 MHz で位相変調し、アイドラー光も変調される。光共振器の反射光をシリコン製ブリュースターウィンドウと $\lambda/4$ 板で取り出し、

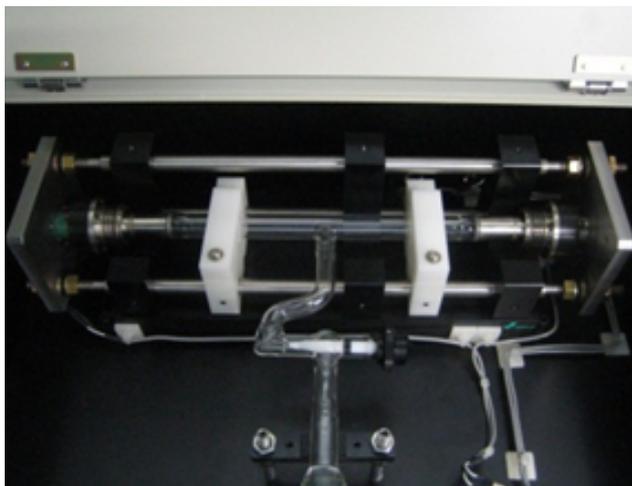


図 4.5 光共振器吸収セル.

帯域 30 MHz の液体窒素 InSb(Judson Technologies; J10D-M204-R500U-60) で検出する。検出した信号はトランスインピーダンスアンプで電圧信号に変換された後、ダブルバランスミキサーで復調されてエラー信号を得る。制御信号は光共振器の帯域の異なる 2 つの PZT に帰還する。

アイドラー周波数は光コムの繰り返し周波数を変えて掃引する。繰り返し周波数はシンセサイザー (Rohde & Schwarz; SMB100A) の出力周波数に安定化している。これを 0.01 Hz/step で変化させて、中赤外光を 13.2 kHz/step で掃引する。掃引の速さは CH₄ のスペクトルを観察するときには 10 ms/step、CH₃I では 20 ms/step に設定した。掃引の速さは、繰り返し周波数の制御の応答速度で制限されている。繰り返し周波数は 70 Hz の幅まで変えることができ、これは中赤外光では 90 MHz の掃引範囲に対応する。掃引範囲は Nd:YAG レーザーの同調範囲 (約 270 MHz) で制限されている。

スペクトル取得手順

上記の f_{rep} でアイドラー周波数を掃引する方法は、せいぜい 90 MHz しか連続掃引できない。このため、吸収線のドップラー広がり範囲内にアイドラー周波数がおさまるように、シグナル光とポンプ光の周波数を合わせこむ。その後、シグナル周波数とポンプ周波数を光コムに安定化する。

遷移周波数のおおよその値が既知の場合は、シグナル周波数を波長計 (Bristol; 621A) で周波数を合わせこみ、最も近い光コムのモードに位相同期する。次に、PDH 法で光共振器をアイドラー光に安定化する。そして、Nd:YAG レーザーの結晶温度を調節しながら、

共振器吸収セルの透過光を観察し、透過光強度が小さくなる吸収線のドップラー広がりを中心一致させて Nd:YAG レーザーの周波数を光コムに位相同期する。そして f_{rep} を掃引してスペクトルを観察し、平均する。この周波数調整では、ドップラー広がりが見える方が調整が容易なので、オフセット周波数の変調は行わない。

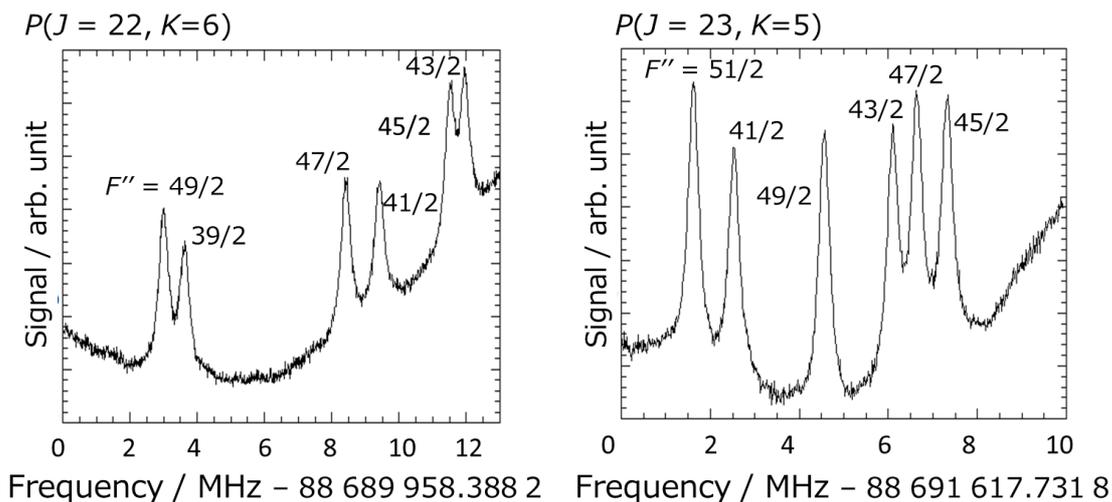


図 4.6 変調せず取得したヨウ化メチル分子のスペクトル.

4.3.2 中赤外光の周波数計測方法

光周波数コムによる周波数計測方法

ポンプ光とシグナル光の周波数をそれぞれ

$$\nu_{\text{pump}} = n_{\text{pump}} f_{\text{rep}} + f_{\text{ceo}} + f_{\text{beat}}^{\text{pump}}$$

$$\nu_{\text{signal}} = n_{\text{signal}} f_{\text{rep}} + f_{\text{ceo}} + f_{\text{beat}}^{\text{signal}}$$

とすると、アイドラー周波数は

$$\nu_{\text{idler}} = \Delta n f_{\text{rep}} + f_{\text{beat}}^{\text{pump}} - f_{\text{beat}}^{\text{signal}} \quad (4.3)$$

となる。ここで $\Delta n = n_{\text{pump}} - n_{\text{signal}}$ はモード番号の差を表す。式 4.3 は f_{ceo} には依存しないため、 f_{ceo} は測定しない。光コムを RF 基準信号に安定化し、 $f_{\text{beat}}^{\text{pump}}$ と $f_{\text{beat}}^{\text{signal}}$ も RF 基準信号に位相同期し、表 4.2 の操作で符号を決定する。例えば、 $f_{\text{beat}}^{\text{pump}}$ の位相同期を外して、RF 基準信号を操作して f_{rep} を高くすると、 $|f_{\text{beat}}^{\text{pump}}|$ が大きくなり、

続けて、 $f_{\text{beat}}^{\text{signal}}$ の位相同期を外して、 f_{rep} を高くすると、 $|f_{\text{beat}}^{\text{signal}}|$ が小さくなったとする。これは、表 4.2 の (3) に対応する。

表 4.2 差周波光源の符号決定法

$f_{\text{rep}} \uparrow$ にして	$ f_{\text{beat}}^{\text{pump}} \uparrow$	$ f_{\text{beat}}^{\text{pump}} \downarrow$
$ f_{\text{beat}}^{\text{signal}} \uparrow$	(1)	(2)
$ f_{\text{beat}}^{\text{signal}} \downarrow$	(3)	(4)

$$(1) \quad \nu_{\text{idler}} = \Delta n f_{\text{rep}} - |f_{\text{beat}}^{\text{pump}}| + |f_{\text{beat}}^{\text{signal}}|$$

$$(2) \quad \nu_{\text{idler}} = \Delta n f_{\text{rep}} + |f_{\text{beat}}^{\text{pump}}| + |f_{\text{beat}}^{\text{signal}}|$$

$$(3) \quad \nu_{\text{idler}} = \Delta n f_{\text{rep}} - |f_{\text{beat}}^{\text{pump}}| - |f_{\text{beat}}^{\text{signal}}|$$

$$(4) \quad \nu_{\text{idler}} = \Delta n f_{\text{rep}} + |f_{\text{beat}}^{\text{pump}}| - |f_{\text{beat}}^{\text{signal}}|$$

モード番号の決定方法

絶対周波数計測するためには、式 4.3 のモード番号の差を決めなければならない。既存の CH₃I の ν_1 振動バンドの周波数データは FTIR で与えられ、その典型的な不確かさは 60 MHz である [73]。本研究で用いる光コムの繰り返し周波数は 67 MHz であるため、遷移周波数が不確かさ 20 MHz 程度で決まっていなければモード番号を決定できない。そのため、周波数が高精度で測定されている CH₄ のスペクトル線を参照周波数とし、ドブラー分解能分光を行い、CH₃I のおよその遷移周波数を求めた。

図 4.7 は実験セットアップを示す。PPLN から出力されるアイドラー光はビームスプリッターで 2 つに分かれ、CH₄ と CH₃I が封入されたセルにそれぞれ入射する。2 つのセルの透過光はそれぞれ InSb 受光器で検出し、検出信号は同時にデジタルオシロスコープで記録する。ECLD の PZT に三角波を印加してシグナル周波数を変えて、アイドラー周波数を掃引する。ポンプ周波数は光コムの最も近いモードに位相同期し、繰り返し周波数は固定する。シグナル光と光コムのビート信号は 10.7 MHz のバンドパスフィルター (BPF) に入力する。シグナル周波数がコムのモードの近くを通過し、シグナル周波数と

光コムモード周波数の差が ± 10.7 MHzになると、ビート信号がBPFを2回透過する。そのため、オシロスコープ上では、21.4 MHzごとに信号が現れる。このような周波数マーカーの発生法はディスク型マイクロ共振器分散測定 [74]で行われている。

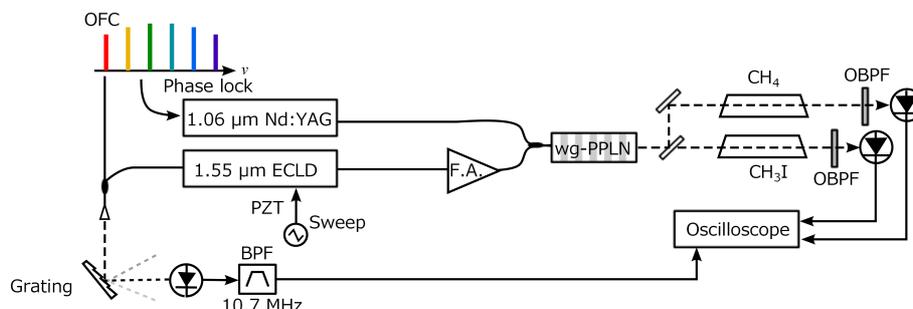


図 4.7 モード番号決定法. メタンが封入されたセルとヨウ化メチルが封入されたセルを並列に配置し、同時にスペクトルを観察する. ECLD(外部共振器型半導体レーザー)と光コムモード周波数を10.7 MHzのバンドパスフィルターで抜き出して、周波数マーカーとする。

図 4.8 は観察したCH₄とCH₃Iの吸収スペクトルと周波数マーカーを示す。CH₄のモード番号は先行研究 [68] の値から求めた。CH₄とCH₃Iの間の周波数マーカーの本数を数えて、CH₃Iのモード番号を決定した。

4.4 絶対周波数計測と分子定数の決定

4.4.1 CH₄ ν_3 振動バンド $P(7)F_2^{(2)}$ の絶対周波数計測

図 4.9 は変調分光で観察した¹²CH₄の ν_3 振動バンド $P(7)F_2^{(2)}$ 遷移のスペクトルを示す。10回平均しており、全測定時間は1分である。横軸は絶対周波数である。同様なスペクトルを6回記録し、それぞれをローレンツ関数の1次導関数でフィッティングした。フィッティングパラメータは中心周波数、振幅、線幅、バックグラウンドの直線である。6つの測定結果の遷移周波数の平均値、先行研究の値とCIPM勧告値を表4.3に示す。各フィッティングの不確かさは1 kHz以下であるので、本研究では不確かさは6つの測定結果の標準偏差を示している。測定した遷移周波数は、先行研究の値、CIPM勧告値と不確かさの範囲内で一致している。観察したスペクトルの線幅は230 kHz(HWHM)であり、通過時間広がり72 kHz、圧力広がり24 kHz(圧力0.4 Pa)と見積もられる。線幅は主にパワー広がり制限されている。

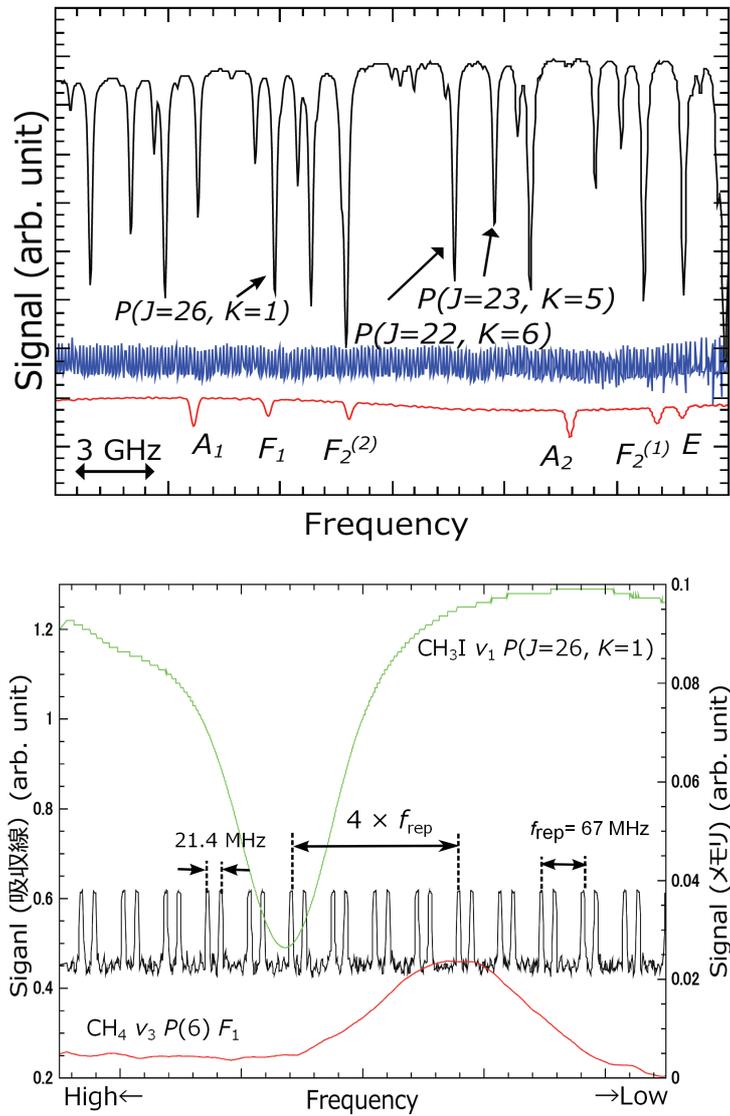


図 4.8 モード番号決定法. (上図) 黒線: CH₃I 分子の線形吸収スペクトル, 赤線: CH₄ 分子の ν_3 バンド $P(6)$ の線形吸収スペクトル. 対称種を併記している. 青線: 周波数マーカー, (下図)CH₄ 分子の ν_3 バンド $P(6)F_1$ 付近の拡大図. 周波数マーカーが 21.4 MHz と f_{rep} ごとに現れている.

4.4.2 CH₃I 分子の絶対周波数計測

図 4.10 と図 4.11 は CH₃I ν_1 振動バンドの $P(J=22, K=6)$ と $P(J=23, K=5)$ の変調分光スペクトルである. 各スペクトルは往復 40 回の周波数掃引を平均しており、全測定時

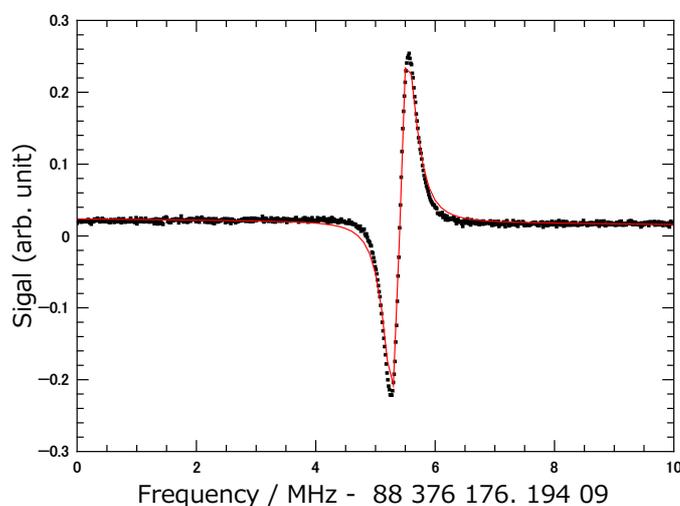


図 4.9 観察した CH₄ の ν_3 振動バンド $P(7)F_2^{(2)}$ 遷移のスペクトル.

表 4.3 変調分光で測定した CH₄ ν_3 振動バンド $P(7)F_2^{(2)}$ の遷移周波数.

本研究	88 376 181 604.2(23) kHz
先行研究 [68]	88 376 181 600.3(21) kHz
CIPM 勧告値	88 376 181 600.5(20) kHz

括弧に囲まれた数値は最小桁を単位とした不確かさを表す.

間は 30 分である。試料ガスの圧力を 0.4 Pa にまで減らし、PDH ロックができる最低パワー 500 μ W までアイドラー光のパワーを下げて、スペクトル線幅を 280 kHz (HWHM) まで狭めた。この結果、6 つの強度の大きい超微細構成成分 ($\Delta F = \Delta J = -1$) が完全に、あるいは部分的に分離した。スペクトルのバックグラウンドは、ドブラー広がりのためわずかに傾いている。各スペクトルはローレンツ関数の 1 次導関数 6 つでフィッティングした。フィッティングパラメーターは、6 つの中心周波数、6 つの振幅、6 つの線幅とバックグラウンドの直線である。表 4.4 に 3 回測定の平均値と不確かさを示す。不確かさは、

$$\sigma_{\text{total}} = \sqrt{\sigma^2 + (3.7\text{kHz})^2} \quad (4.4)$$

から算出した。ここで σ は 3 回測定の標準偏差を表す。また、3.7 kHz は分光計の系統的偏差を表しており、CH₄ $P(7) F_2^{(2)}$ の測定値の CIPM 勧告値からのずれから見積もった。

典型的な不確かさは5 kHzで、先行研究 [75] より1桁小さい。

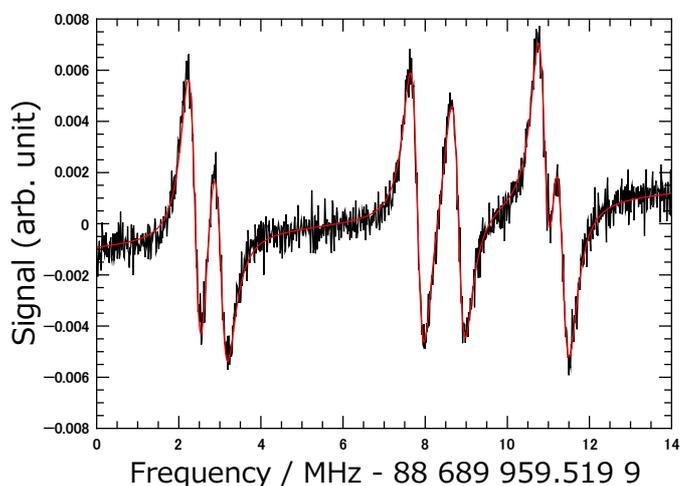


図 4.10 観察した CH₃I の ν_1 振動バンド $P(22,6)$ 遷移のスペクトル.

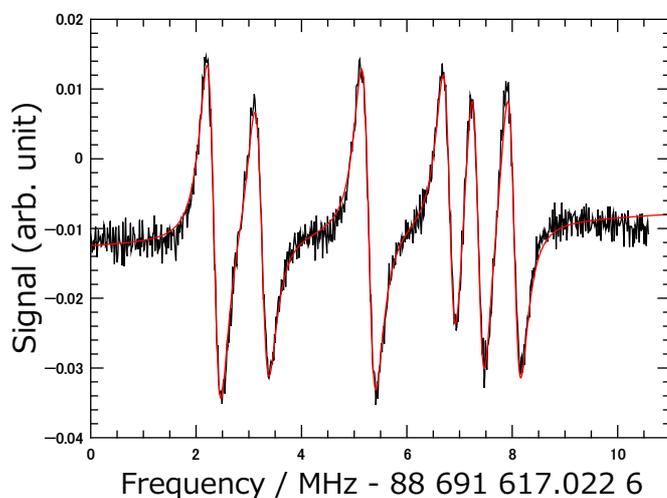


図 4.11 観察した CH₃I の ν_1 振動バンド $P(23,5)$ 遷移のスペクトル.

4.4.3 電気四重極相互作用定数の決定

$\nu_1 = 1$ の電気四重極相互作用定数 (eqQ) と上下準位間の振動回転エネルギー差 $W_{v=1, J', K'}^{\text{rovib}} - W_{\text{grand}, J'', K''}^{\text{rovib}}$ を決定するため、表 4.4 で決定した周波数を式 4.1 と式 4.2

表 4.4 変調分光で測定した CH₃I ν_1 振動バンドの遷移周波数.

	F''	測定周波数 / kHz	不確かさ $\sigma_{\text{total}}(\sigma)$ / kHz	測定値 - 計算値 / kHz
$P(22, 6)$	49/2	88 689 961 396.1	4(1.5)	-48
	39/2	88 689 962 021.6	4(1.4)	38
	47/2	88 689 966 813	5(3)	-7
	41/2	88 689 967 813.7	4(1.1)	22
	45/2	88 689 969 908	5(3)	-1
	43/2	88 689 970 339	5(3)	-3
$P(23, 5)$	51/2	88 691 619 362.7	4(1.9)	-4
	41/2	88 691 620 275	5(4)	4
	49/2	88 691 622 302	7(6)	-13
	43/2	88 691 623 833	4(2)	14
	47/2	88 691 624 376.6	4(1.1)	-4
	45/2	88 691 625 058.1	4(1.7)	8

括弧に囲まれた数値は最小桁を単位とした不確かさを表す.

F'' : 下準位の全角運動量量子数, $F' = F'' - 1$: 上準位の全角運動量量子数.

に最小自乗法フィッティングした。表 4.5 に決定した分子定数を示す。フィッティングでは、振動基底状態の四重極相互作用定数と、振動基底状態と $v_1 = 1$ の回転に依存した定数 ($\chi'_{v,J}, \chi'_{v,K}, \chi'_{v,D}$) は RF とマイクロ波分光から決定された基底状態の値 [72] に固定し、 $(eqQ)_{v_1=1}$ と振動準位間の遷移周波数をパラメーターにした^{*2}。表 4.5 に示すように、決定した 2 つの電気四重極相互作用定数は不確かさの範囲内で一致し、先行研究 [69–71] とも不確かさの範囲内で一致した。測定値と表 4.5 で決定した分子定数を用いた計算値との差は表 4.4 の最右列に示した。

開発した分光計を用いて、遷移強度の小さい吸収線の遷移周波数を相対不確かさ 10^{-11} で決定した。差周波光源を TAI にリンクした光コムに位相同期することで、絶対周波数計測に加え、スペクトルの長時間積算が可能となった。また、変調分光を組み合わせることでパワー揺らぎの影響を低減し、分光計の感度が向上した。これにより、試料ガスの圧

^{*2} 超微細構造の分裂した準位のうちの 1 つを基準とし、分裂の大きさを $(eqQ)_{v_1=1}$ のみでフィッティングする解析方法は、基準点の周波数の不確かさが分裂の大きさに加わるので正しくない(線形回帰)。

表 4.5 決定した分子定数.

	振動回転周波数 / kHz	$(eqQ/h)_{v_1=1}$ / MHz
$P(22, 6)$	88 689 966 309 (13)	-1937.15 (18)
$P(23, 5)$	88 691 622 452 (12)	-1937.14 (15)

括弧に囲まれた数値は最小桁を単位とした不確かさを表す.

力を低くできるため、アイドラー光のパワーを小さくでき、その結果スペクトル線幅が狭くなった。しかし、この手法では、スペクトルの形がわずかに変形する。そのため、吸収線に周波数を安定化して測定した先行研究 [68] で典型的な不確かさが 2 kHz であるのに対し、遷移周波数が 10 kHz 程度シフトした。このシステムティックな周波数シフトを抑えるため、回路基板上の素子を離し、高精度参照電圧素子を導入した。その結果、不確かさの範囲内で CH₄ の周波数が一致し、また不確かさの大きさも同程度になった。

4.5 結論

本章では、光コムを周波数基準とした高感度・高精度な差周波分光計を開発した。変調分光法と組み合わせて CH₄ 分子と CH₃I 分子のサブドップラー分解能分光データを得た。この分光計は周波数掃引時の再現性が高いため、スペクトルを長時間積算し続けることができるため、先行研究 [68] の CH₄ の結果と比較して、感度が 1 桁以上向上した。CH₄ の絶対周波数計測の結果は 3.7 kHz の範囲で CIPM 勧告値と一致した。CH₃I のスペクトル線幅は半値全幅で典型的に 280 kHz で、これはパワー広がり制限されている。超微細分裂した吸収線の周波数は不確かさ約 5 kHz で決定した。CH₃I の ν_1 振動バンドの各 J に対して決定した四重極相互作用定数は、先行研究 [70, 71] と一致した。

開発した光コムを周波数基準とした分光計は、遷移強度の弱い吸収線のスペクトルをサブドップラー分解能で観測し、高い精度で遷移周波数を決定できることを実証した。

本章に関して発表した論文

K. Iwakuni, S. Okubo and H. Sasada, "A novel frequency control scheme for comb-referenced sensitive difference-frequency-generation spectroscopy," *Opt. Express*, **21**, 14832 (2013)

第 5 章

HCl 分子のサブドップラー分解能 分光

HCl 分子は、 2900cm^{-1} 付近に強い基本振動バンドがあり、これらの吸収線は天文学 [76, 77] や大気化学 [78, 79] の分野で指紋吸収線として重要である。HCl の回転定数は 10.6cm^{-1} と比較的大きいため、回折格子分光計や低分解能 FTIR でも回転線を分離できる。そのため、HCl の基本振動バンドは典型的な 2 原子直線分子の振動回転スペクトルとして分光学の入門書に掲載されており、また実験室でのデモンストレーションに使われてきた。図 5.1 に FTIR で測定した HCl の基本振動バンドのスペクトルを示す。しかし一方で、回転定数が大きいため、振動回転スペクトル全域を高感度、高分解能で観察するためには同調範囲が広いコヒーレント光源が必要であり、レーザー分光が難しい。そのため、これまでに $R(2)$ と $P(14)$ のみが同調可能な半導体レーザーで測定されたが [80]、サブドップラー分解能では測定されおらず、FTIR によるデータ [81] が最も高精度である。分子定数は蛍光分光 [82] で得られたデータと合わせて決定されている。

振動量子数 $v = 0, 1, 2$ 状態に対し分子ビームを使った RF 分光が行われ、Cl 原子核と H 原子核による超微細構造が詳細に解析されている [83, 84]。また、ミリ波とサブミリ波の実験では、振動基底状態の回転スペクトルが 9 THz までの範囲で測定された [85–88]。これらの実験では、 J が小さい遷移のみで Cl 核による超微細構造が観測されている。サブドップラー分解能分光は $R(0)$ のみが観測されており、H 核による超微細構造まで分解された [89]。その結果、振動基底状態の分子定数が向上した [90]。 $v = 1$ については、FTIR 分光でドップラー分解能で観測されている [91]。

HCl 分子の電気四重極相互作用定数は -70MHz 程度であるので、超微細分裂の大きさは数 MHz の範囲内である。このため、超微細構造を観察するには、サブドップラー分解

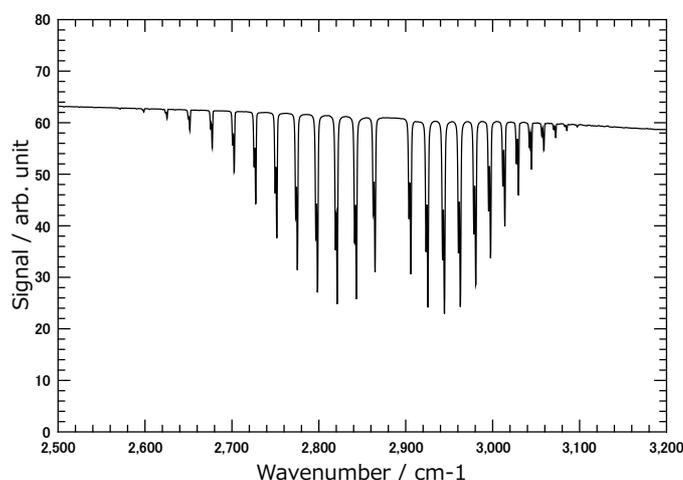


図 5.1 FTIR で測定した HCl 基本振動バンド . 分解能: 1 cm^{-1} . 基本振動周波数の違いにより H^{35}Cl と H^{37}Cl の吸収線が分裂している .

能分光が必須である。また、 R ブランチで遷移強度の最も大きな $\Delta F = 1$ 遷移に対し、 $\Delta F = 0, -1$ 遷移の強度は $1/2$ から $1/10$ 程度である。このような遷移強度の小さいスペクトル線を観察するためには高感度な分光計が必要である。本章では、前章で開発した光コムを周波数基準にした中赤外分光計を用いて、HCl のサブドップラー分解能分光を初めて行った。 H^{35}Cl と H^{37}Cl の基本振動バンド中の $R(0)$ から $R(4)$ までの電気四重極相互作用による超微細構造を観察し、絶対周波数計測を行った。スペクトル分解能は 250 kHz 、絶対周波数計測の不確かさは約 10 kHz である。観察したスペクトルには許容遷移の他にクロスオーバー共鳴も含まれる。分光計の感度は、全ての許容遷移を観察するには不十分だが、観察されない弱い遷移の周波数もクロスオーバー共鳴により決定することができた。本章の解析では、振動基底状態の分子定数はサブミリ波の分光データ [90] に固定し、 $v=1$ の分子定数を決定した。

5.1 HCl 分子の振動回転遷移

5.1.1 振動回転準位構造と超微細構造

本章で観察するスペクトルは、基本振動バンドに属し、回転構造も超微細構造も分解されている。このため解析に用いるハミルトニアンは、

$$H = H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{quad}} + H_{\text{magnetic}} \quad (5.1)$$

まで考慮する。ここで、 H_{vib} 、 H_{rot} 、 H_{quad} と H_{magnetic} はそれぞれ振動、回転、Cl 原子核の電気四重極相互作用、分子の回転により誘起される磁場と Cl 原子核の磁気超微細相互作用ハミルトニアンである。式 5.1 の第 1 項と第 2 項の対角成分は

$$\langle v | H_{\text{vib}} | v \rangle = T_v \quad (5.2)$$

$$\langle v, J | H_{\text{rot}} | v, J \rangle = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 \quad (5.3)$$

と表される。ここで、 v と J は振動と回転の量子数で、 T_v は振動エネルギー、 B_v は回転定数、 D_v は遠心力歪み定数、 H_v と L_v は高次の遠心力歪み定数である。2.3.2 節では式 5.3 の第 1 項のみであったが (式 2.72)、本研究の解析では高次の歪み効果を考慮した。

式 5.1 の第 3 項の対角成分は式 2.84 で与えられ、

$$\langle v, J, F | H_{\text{quad}} | v, J, F \rangle = -(eqQ)_v f(I, J, F) \quad (5.4)$$

である。ここで、 I は Cl 原子核の核スピンの、 H^{35}Cl と H^{37}Cl の場合はともに $I=3/2$ である。 $F = I + J$ は全角運動量、 I は核スピンの角運動量、 J は回転の角運動量をそれぞれ表す。 e は電子電荷として eQ は電気四重極モーメントの大きさ、 q は電子分布による電場勾配であり、 eqQ は四重極相互作用定数である。 $f(I, J, F)$ はカシミア関数で式 2.82 に示した。

式 5.1 の最終項の対角成分は

$$\begin{aligned} \langle v, J, F | H_{\text{magnetic}} | v, J, F \rangle &= C_{\text{Cl}v} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \\ &= C_{\text{Cl}v} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]/2 \end{aligned} \quad (5.5)$$

$C_{\text{Cl}v}$ は Cl 原子核と回転誘起磁場の相互作用を表す磁気結合定数である。本章の解析では、H 原子核と回転誘起磁場の磁気相互作用 $C_{\text{H}v}$ は考慮していない。ミリ波分光の解析 [92] ではこれらを共に解析に含んでおり、それぞれ 50 kHz 程度と決定している。 $C_{\text{Cl}v}$ の効果は遷移周波数をシフトさせるのに対し、 $C_{\text{H}v}$ の効果はエネルギー準位を分裂させる。開発した分光計の横軸の精度では、周波数シフト量は測定できるが、 $C_{\text{H}v}$ による吸収線の分裂は分光計のスペクトル分解能より小さいので、線幅が太くなるだけで分離はできない。このため、本研究では $C_{\text{Cl}v}$ のみ考慮する。

5.2 実験

実験装置のセットアップは第 2 章の図 4.2 と同じで、スペクトル観察手法も同様である。光共振器吸収セルのガラス表面への吸着があるため HCl の正確な圧力は不明だが、

数 mTorr (~ 0.1 Pa) である。使用した 2 つの PPLN は 86.4 から 90.1 THz までカバーし、 H^{35}Cl と H^{37}Cl の $R(0)$ から $R(5)$ の吸収線を観測できる。分光計のスペクトル分解能では $R(5)$ の吸収線の超微細構造を分離できないため、本研究では $R(4)$ までを解析した。

図 5.2 と 5.3 は観察した H^{35}Cl と H^{37}Cl の $R(0)$ から $R(4)$ 遷移のサブドップラー分解能スペクトルを表す。横軸は絶対周波数を示している。中赤外光の周波数は光コムの一巡周波数を 0.01 Hz ずつ変化させて掃引する。これは中赤外周波数に直すと 13.1 kHz/step に相当する。掃引範囲は Nd:YAG レーザーの同調範囲で制限され、中赤外周波数で 90 MHz だが、最もスペクトル線が広い周波数範囲にある H^{35}Cl の $R(1)$ を観察するには十分である。各スペクトルは 16 から 20 回平均しており、測定時間は 20 分程度である。

2 つの遷移が上準位あるいは下準位を共有し、ドップラー広がり重なっていると、クロスオーバー共鳴が生じる (2.1.3 節)。クロスオーバー共鳴は、2 つの遷移周波数のちょうど中心の周波数に現れ、遷移周波数の差がドップラー幅より小さい場合はそれらの遷移強度の間の強度を持つ。クロスオーバー共鳴は図 5.2 と 5.3 中で矢印で表している。 $R(0)$ 遷移以外では、遷移強度が小さいため $\Delta F = -1$ 成分は観測されていない。しかし、クロスオーバー共鳴の周波数から、 H^{35}Cl の $R(1)$ から $R(4)$ 遷移と H^{37}Cl の $R(1)$ から $R(3)$ 遷移の $\Delta F = -1$ 成分の遷移周波数を間接的に求めることができる。

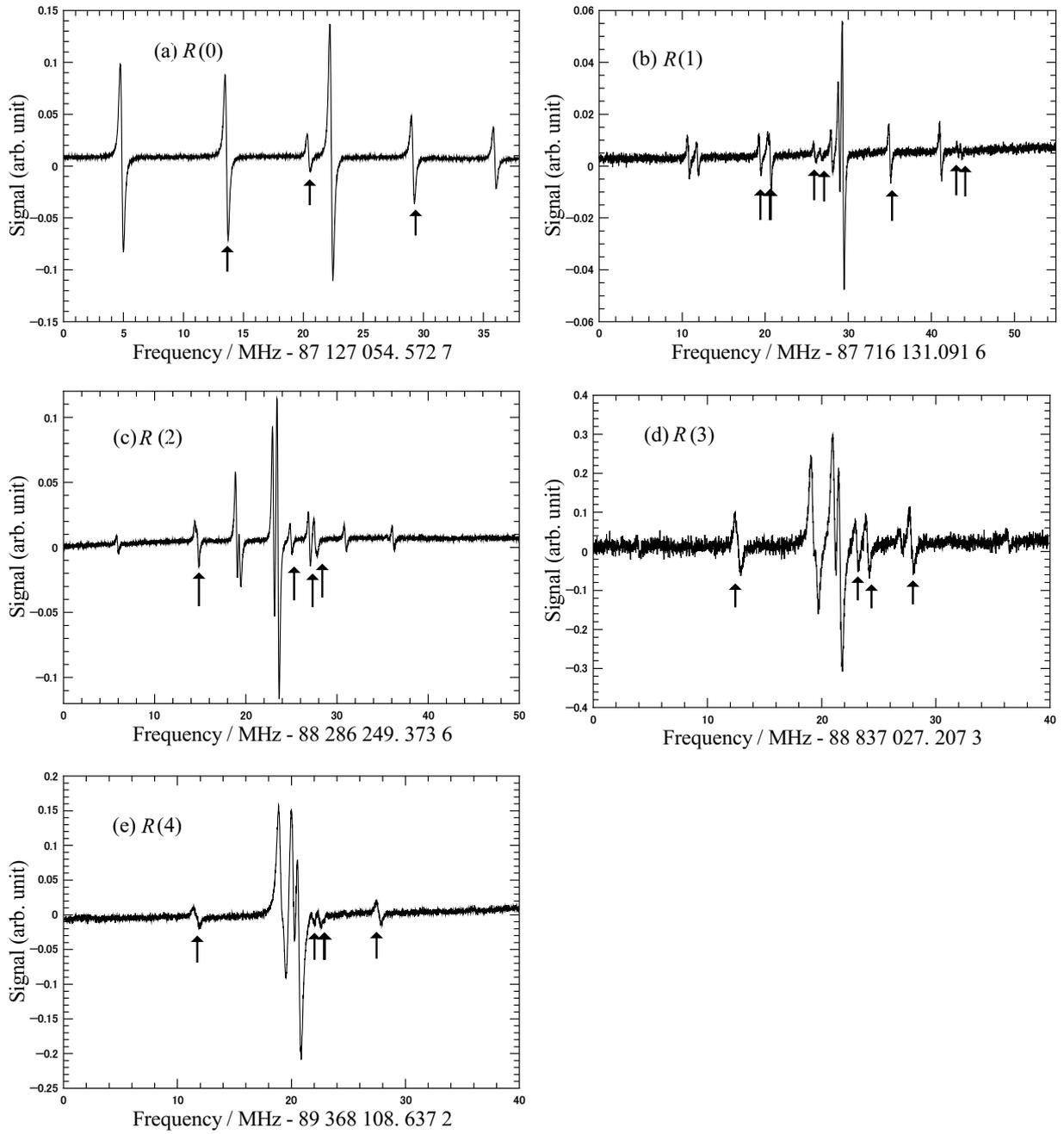


図 5.2 光コムを周波数基準とした DFG 分光計で観察した $H^{35}Cl$ の吸収線．矢印はクロスオーバー共鳴を表す．(a) $R(0)$, (b) $R(1)$, (c) $R(2)$, (d) $R(3)$, (e) $R(4)$ 遷移．

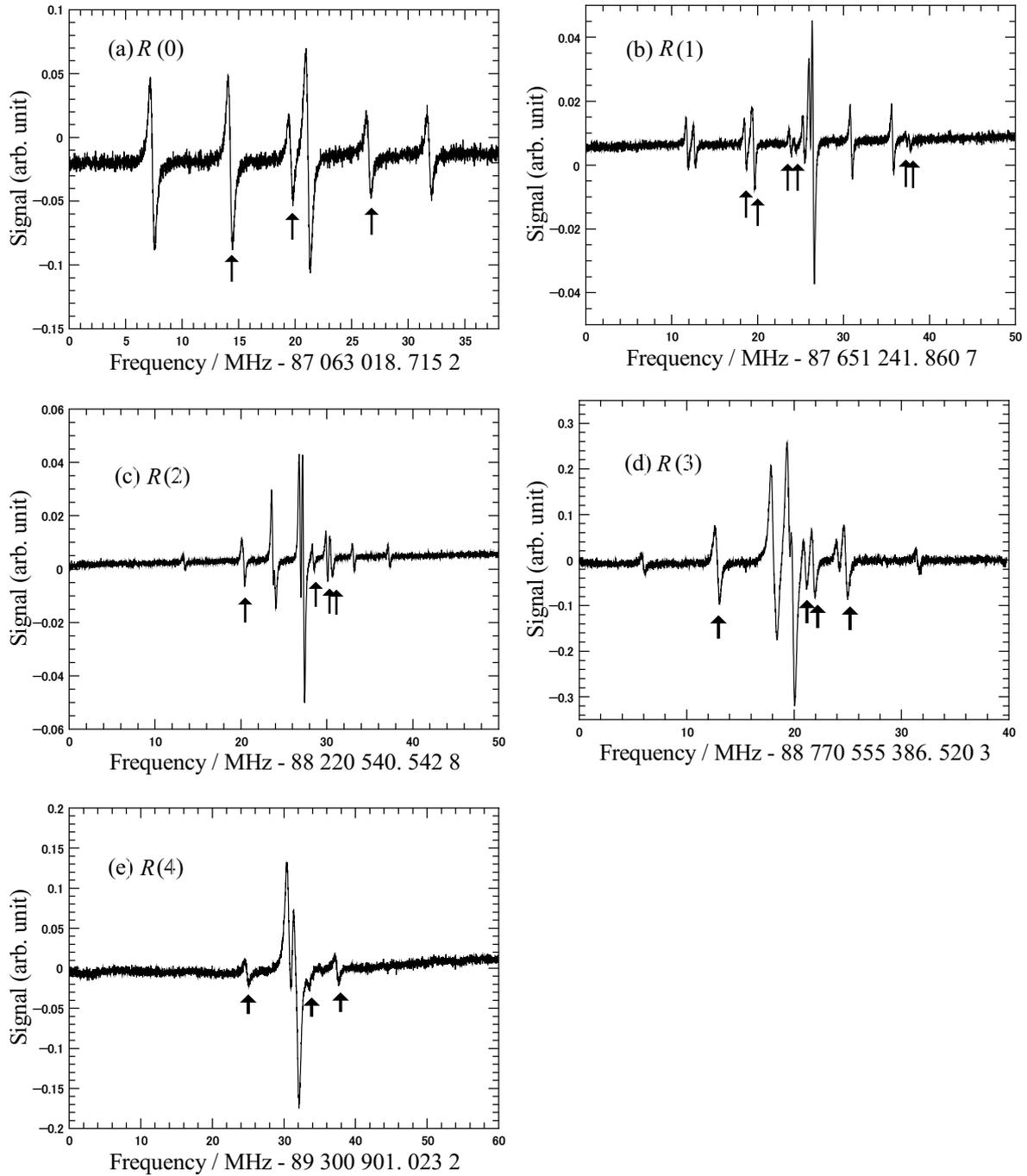


図 5.3 光コムを周波数基準とした DFG 分光計で観察した $H^{37}Cl$ の吸収線．矢印はクロスオーバー共鳴を表す．(a) $R(0)$, (b) $R(1)$, (c) $R(2)$, (d) $R(3)$, (e) $R(4)$ 遷移．

5.3 絶対周波数計測と分子定数の決定

図 5.2 と図 5.3 のスペクトルを少なくとも 2 回測定し、ローレンツ関数の 1 次導関数の重ね合わせに最小自乗法でフィッティングした。フィッティングパラメーターは、中心周波数、振幅、線幅とバックグラウンドのオフセットである。表 5.1 と表 5.2 に決定した H^{35}Cl と H^{37}Cl の遷移周波数を周波数の低い順に示している。括弧に囲まれた数値は最小桁を単位とした不確かさを表す。これは、フィッティング不確かさと統計不確かさの二乗和の平方根である。 F' と J' は上準位の全角運動量量子数と回転の角運動量量子数であり、 F'' と J'' は下準位の全角運動量量子数と回転の角運動量量子数を表す。2 つ遷移が書かれている行は、それらの遷移間のクロスオーバー共鳴である。絶対周波数に換算する際、光コムモード番号は HITRAN2008 [93] の値から求めた。S/N が 4 以上のスペクトル線に対しては、不確かさは 10 kHz 程度である。吸収線の線幅は約 250 kHz でパワー広がり制限されている。圧力シフトの影響は、 H^{35}Cl の $R(0)$ で圧力数 10 mTorr (数 Pa) まで測定し、測定の不確かさ以下だった。

測定した周波数を式 5.1 に最小自乗法でフィッティングし、振動励起状態の $T_1 - T_0$ 、 (eqQ_1/h) 、 (C_{Cl1}/h) 、 B_1 、 D_1 、 H_1 を求めた。その際、振動基底状態の (eqQ_0/h) 、 (C_{Cl0}/h) 、 B_0 、 D_0 、 H_0 、 L_0 はサブミリ波の分光データから決められた値 [90] に固定した。また、本研究の測定では J の大きい遷移は含まれていないので、振動励起状態の L_1 は 0 に固定した。フィッティングの重みは、周波数決定の不確かさにかかわらず 1 とした。また、分光計のスペクトル分解能より近接して重なった吸収線は重みを 0 とした。重み 0 の吸収線は「Obs. - Cal.」欄のアスタリスクで示す。

表 5.3 は決定した分子定数と解析に用いた定数を示す。括弧に囲まれた数値は最小桁を単位とした不確かさを表す。決定した分子定数を用いて算出した周波数と測定した周波数の差を表 5.1 と表 5.2 の最後の列に示す。フィッティングの重みを 0 とした近接した 2 つの吸収線は、計算値からの周波数のずれが逆符号になっている。また、ずれの大きさも、相対的な遷移強度を考慮すると合理的な値である。これらのことは、絶対周波数計測、吸収線の同定、そしてフィッティングが正しいことを示している。標準偏差は H^{35}Cl と H^{37}Cl とともに 10.1 kHz である。これは、実験不確かさと同程度であり、解析に用いたハミルトニアン式 5.1 は本研究の測定に適していることが分かる。

本研究では、 H^{35}Cl の四重極相互作用定数 (eqQ_1) と磁気相互作用定数 (C_{Cl1}) を 69.301(12) MHz、59.03(49) kHz と決定した。分子ビーム用いた先行研究 [83] では、 $J = 1$ に対し、それぞれ 69.272 89(93) MHz、58.597(45) kHz と報告しており、今回決定した

値はこれらの値と不確かさの範囲内で一致した。

表 5.1 H³⁵Cl の測定した遷移周波数.

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. - Cal. (kHz)
3/2	1	3/2	0					87 127 059 436.2(51)	2.3
3/2	1	3/2	0	5/2	1	3/2	0	87 127 068 168.8(45)	-1.5
3/2	1	3/2	0	1/2	1	3/2	0	87 127 075 000(30)	17.8
5/2	1	3/2	0					87 127 076 904.6(64)	-2.1
5/2	1	3/2	0	1/2	1	3/2	0	87 127 083 708(15)	-10.2
1/2	1	3/2	0					87 127 090 523.0(61)	-7.6

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. - Cal. (kHz)
3/2	2	1/2	1					87 716 141 854.3(43)	1.2
5/2	2	5/2	1					87 716 142 932.2(51)	-1.8
3/2	2	1/2	1	1/2	2	1/2	1	87 716 150 468.5(56)	-2.9
5/2	2	5/2	1	5/2	2	3/2	1	87 716 151 636(33)	182.4*
5/2	2	5/2	1	7/2	2	5/2	1	87 716 151 636(33)	-63.8*
3/2	2	1/2	1	3/2	2	3/2	1	87 716 157 041(20)	14.1
3/2	2	5/2	1	7/2	2	5/2	1	87 716 157 821(37)	7.9
1/2	2	1/2	1					87 716 159 095.1(75)	5.4
5/2	2	3/2	1					87 716 159 969.3(33)	-4.0
7/2	2	5/2	1					87 716 160 465.0(38)	-0.7
5/2	2	3/2	1	3/2	2	3/2	1	87 716 166 087.8(27)	0.8
3/2	2	3/2	1					87 716 172 201.4(32)	0.6
1/2	2	1/2	1	1/2	2	3/2	1	87 716 174 255(15)	-8.6
5/2	2	3/2	1	1/2	2	3/2	1	87 716 174 697(15)	-8.4

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. – Cal. (kHz)
7/2	3	7/2	2					88 286 255 311.1(85)	–10.2
7/2	3	7/2	2	7/2	3	5/2	2	88 286 264 038(39)	170.9*
7/2	3	7/2	2	9/2	3	7/2	2	88 286 264 038(39)	–77.9*
5/2	3	3/2	2					88 286 268 350.9(28)	–1.8
3/2	3	1/2	2					88 286 268 707.7(49)	1.4
7/2	3	5/2	2					88 286 272 409.5(25)	–4.9
9/2	3	7/2	2					88 286 272 910.7(42)	–1.3
5/2	3	3/2	2	5/2	3	5/2	2	88 286 274 334(12)	10.9
7/2	3	5/2	2	5/2	3	5/2	2	88 286 276 351.7(29)	–2.0
5/2	3	3/2	2	3/2	3	3/2	2	88 286 276 998(23)	56.8*
3/2	3	1/2	2	3/2	3	3/2	2	88 286 276 998(23)	–120.0*
5/2	3	5/2	2					88 286 280 292.5(68)	–0.4
3/2	3	3/2	2					88 286 285 535.2(64)	4.9

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. – Cal. (kHz)
9/2	4	9/2	3					88 837 031 178(51)	–0.6
9/2	4	9/2	3	9/2	4	7/2	3	88 837 039 888.7(94)	136.1*
9/2	4	9/2	3	11/2	4	9/2	3	88 837 039 888.7(94)	–115.3*
7/2	4	5/2	3					88 837 046 429.6(42)	–5.5
5/2	4	3/2	3					88 837 046 771.7(53)	–11.9
9/2	4	7/2	3					88 837 048 321.1(15)	–5.0
11/2	4	9/2	3					88 837 048 828.1(44)	–0.8
7/2	4	5/2	3	7/2	4	7/2	3	88 837 050 279.8(72)	–5.6
9/2	4	7/2	3	7/2	4	7/2	3	88 837 051 229.3(81)	–1.5
7/2	4	7/2	3					88 837 054 164(16)	28.0
7/2	4	5/2	3	5/2	4	5/2	3	88 837 055 080.3(58)	85.7*
5/2	4	3/2	3	5/2	4	5/2	3	88 837 055 080.3(58)	–88.4*
5/2	4	5/2	3					88 837 063 558(20)	–4.3

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. - Cal. (kHz)
11/2	5	11/2	4	11/2	5	9/2	4	89 368 120 325(23)	130.6*
11/2	5	11/2	4	13/2	5	11/2	4	89 368 120 325(23)	-123.4*
9/2	5	7/2	4					89 368 127 676.9(70)	5.9
7/2	5	5/2	4					89 368 128 019.1(40)	4.7
11/2	5	9/2	4					89 368 128 794.7(74)	0.2
13/2	5	11/2	4					89 368 129 308.9(11)	6.6
9/2	5	7/2	4	9/2	5	9/2	4	89 368 130 481(40)	-32.6
11/2	5	9/2	4	9/2	5	9/2	4	89 368 131 090(16)	14.9
9/2	5	7/2	4	7/2	5	7/2	4	89 368 136 298(16)	96.7*
7/2	5	5/2	4	7/2	5	7/2	4	89 368 136 298(16)	-74.9*

Obs.: 測定値

Obs. - Cal.: 測定値 - 計算値

* フィッティングの重み 0

表 5.2 $H^{37}Cl$ の測定した周波数.

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. - Cal. (kHz)
3/2	1	3/2	0					87 063 027 149.0(31)	1.2
3/2	1	3/2	0	5/2	1	3/2	0	87 063 034 033.5(18)	2.4
3/2	1	3/2	0	1/2	1	3/2	0	87 063 039 401(10)	-7.4
5/2	1	3/2	0					87 063 040 918.0(18)	0.0
5/2	1	3/2	0	1/2	1	3/2	0	87 063 046 285.8(34)	1.3
1/2	1	3/2	0					87 063 051 653.6(40)	-5.9

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. – Cal. (kHz)
3/2	2	1/2	1					87 651 253 657.0(58)	1.9
5/2	2	5/2	1					87 651 254 497.3(45)	-5.2
3/2	2	1/2	1	1/2	2	1/2	1	87 651 260 437(11)	-7.6
5/2	2	5/2	1	5/2	2	3/2	1	87 651 261 369(18)	149.2*
5/2	2	5/2	1	7/2	2	5/2	1	87 651 261 369(18)	-44.0*
3/2	2	1/2	1	3/2	2	3/2	1	87 651 265 636(32)	24.9
3/2	2	5/2	1	7/2	2	5/2	1	87 651 266 210(15)	-18.3
1/2	2	1/2	1					87 651 267 234.0(84)	-0.9
5/2	2	3/2	1					87 651 267 947(17)	10.3
7/2	2	5/2	1					87 651 268 330.5(23)	7.7
5/2	2	3/2	1	3/2	2	3/2	1	87 651 272 753.6(52)	1.6
3/2	2	3/2	1					87 651 277 570.8(63)	3.1
1/2	2	1/2	1	1/2	2	3/2	1	87 651 279 190(23)	-1.2
5/2	2	3/2	1	1/2	2	3/2	1	87 651 279 546.8(13)	4.8

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. – Cal. (kHz)
7/2	3	7/2	2					88 220 553 936(30)	-18.3
7/2	3	7/2	2	7/2	3	5/2	2	88 220 560 839(11)	145.3*
7/2	3	7/2	2	9/2	3	7/2	2	88 220 560 839(11)	-49.6*
5/2	3	3/2	2					88 220 564 225.6(57)	-6.0
3/2	3	1/2	2					88 220 564 489(13)	-19.8
7/2	3	5/2	2					88 220 567 432.1(49)	-0.7
9/2	3	7/2	2					88 220 567 830.3(10)	7.7
5/2	3	3/2	2	5/2	3	5/2	2	88 220 568 952(11)	18.3
7/2	3	5/2	2	5/2	3	5/2	2	88 220 570 528.7(72)	-5.4
5/2	3	3/2	2	3/2	3	3/2	2	88 220 571 039.3(72)	41.9*
3/2	3	1/2	2	3/2	3	3/2	2	88 220 571 039.3(72)	-96.5*
5/2	3	5/2	2					88 220 573 640(17)	5.0
3/2	3	3/2	2					88 220 577 763(16)	-0.5

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. - Cal. (kHz)
9/2	4	9/2	3					88 770 561 356(21)	-11.7
9/2	4	9/2	3	9/2	4	7/2	3	88 770 568 238.3(44)	109.3*
9/2	4	9/2	3	11/2	4	9/2	3	88 770 568 238.3(44)	-87.2*
7/2	4	5/2	3					88 770 573 505.1(89)	104.1*
5/2	4	3/2	3					88 770 573 505.1(89)	-169.3*
9/2	4	7/2	3					88 770 574 890.0(33)	-0.6
11/2	4	9/2	3					88 770 575 288.7(24)	4.9
7/2	4	5/2	3	7/2	4	7/2	3	88 770 576 427.2(50)	-3.9
9/2	4	7/2	3	7/2	4	7/2	3	88 770 577 175.7(40)	-0.3
7/2	4	7/2	3					88 770 579 468(11)	6.5
7/2	4	5/2	3	5/2	4	5/2	3	88 770 580 202.2(97)	59.3*
5/2	4	3/2	3	5/2	4	5/2	3	88 770 580 202.2(97)	-77.4*
5/2	4	5/2	3					88 770 586 898(18)	13.6

F'	J'	F''	J''	F'	J'	F''	J''	Obs. (kHz)	Obs. - Cal. (kHz)
11/2	5	11/2	4	11/2	5	9/2	4	89 300 925 851(25)	151.7*
11/2	5	11/2	4	13/2	5	11/2	4	89 300 925 851(25)	-46.5*
9/2	5	7/2	4					89 300 931 744.3(33)	145.1*
7/2	5	5/2	4					89 300 931 744.3(33)	-125.1*
11/2	5	9/2	4					89 300 932 762(17)	278.8*
13/2	5	11/2	4					89 300 932 762(17)	-117.7*
11/2	5	9/2	4	9/2	5	9/2	4	89 300 934 275(28)	-1.4
9/2	5	7/2	4	7/2	5	7/2	4	89 300 938 429(29)	111.5*
7/2	5	5/2	4	7/2	5	7/2	4	89 300 938 429(29)	-23.5*

Obs.: 測定値

Obs. - Cal.: 測定値 - 計算値

* フィッティングの重み 0

表 5.3 H^{35}Cl と H^{37}Cl の決定した分子定数.

	H^{35}Cl	H^{37}Cl
$T_1 - T_0$ (kHz)	86 519 385 472.5(68)	86 456 249 166.3(69)
B_1 (MHz)	303 875.202 6(19)	303 425.644 6(20)
D_1 (MHz)	15.632 11(14)	15.584 91(16)
H_1 (kHz)	0.483 3(29)	0.476 2(35)
L_1 (Hz)	0*	0*
(eqQ_1/h) (MHz)	-69.301(12)	-54.608(14)
(C_{Cl1}/h) (kHz)	59.03(49)	48.10(66)
B_0 (MHz)	312 989.278 78**	312 519.100 33**
D_0 (MHz)	15.831 346**	15.783 562**
H_0 (kHz)	0.500 29**	0.498 08**
L_0 (Hz)	-0.024 30**	-0.024 16**
(eqQ_0/h) (MHz)	-67.617 6**	-53.288 1**
(C_{Cl0}/h) (kHz)	54.00**	44.75**

添え字 0 と 1 は振動基底状態と $v = 1$ 状態の分子定数を表す .

* 0 に固定 .

** Cazzoli [90] により決定された値に固定 .

5.4 結論

第 4 章で開発した分光計の高分解能、高精度、高感度と広同調範囲の特性を活かし、 H^{35}Cl と H^{37}Cl の基本振動バンド中の $R(0)$ から $R(4)$ 遷移の超微細構造スペクトルを初めて観察した。スペクトル分解能は約 250 kHz で、遷移周波数を不確かさ約 10 kHz で決定した。クロスオーバー共鳴を利用して、 H^{35}Cl に対しては $R(0)$ から $R(4)$ 、 H^{37}Cl に対しては $R(0)$ から $R(3)$ の $\Delta F = 0, \pm 1$ 遷移の全ての周波数を決定した。これらを用いて、振動励起状態の 6 つの分子定数を決定した。フィッティングの不確かさは H^{35}Cl と H^{37}Cl で 10.1 kHz となり、実験精度と同程度で決定した。これは、解析に用いたハミルトニアンが良いモデルであることを意味すると同時に、測定と吸収線の同定が正しいことを示す。

本章に関して発表した論文

K. Iwakuni, H. Sera, M. Abe and H. Sasada, "Hyperfine-Resolved Transition Frequency List of Fundamental Vibration Bands of H^{35}Cl and H^{37}Cl ," J. Mol. Spectrosc. **306**, 19-25 (2014)

第 6 章

広帯域デュアルコム 分光計の開発

従来のフーリエ分光 (FTS) は数 100 THz にわたる広帯域スペクトルを取得できる。このため、測定分子種の同定や緩和現象や拡散現象の観察に適しており、実験室での研究や産業応用に幅広く用いられている。

近年、光コムは広帯域コヒーレント光源として注目を集めている。光源としての光コムは、高分解能、高周波数精度、短時間測定という性能を兼ね備えている [94]。高分解能と高精度特性は、スペクトルの同定を容易にし、短時間測定は高速な過渡現象の観測を可能にする [28]。

光コムは、周波数軸上で等間隔に並んだ多くの縦モードの集まりである (第 3 章参照)。コム出力光を試料分子ガスが封入されたセルに入射すると、分子の応答は光コム各モードの振幅と位相に記録される。これらを取り出すためには、光コム各モードを分離しなければならない。そのために、回折格子とファブリーペロー共振器あるいはエタロン的一种である Virtually Imaged Phase Array (VIPA) を用いた方法がこれまでに報告されている [30,31,94–97]。デュアルコム分光は、モードを分離する方法の 1 つである [98,99]。デュアルコム分光では、繰り返し周波数がわずかに異なる 2 台の光コムを用いる。1 台の光コム (シグナルコム) の出力光は気体分子が封入されたセルに入射し、分子の情報を記録する。他方の光コム (ローカルコム) でシグナルコム光をマルチヘテロダイン検出して分子の情報を取り出す。デュアルコム分光は、モード同期ファイバークムで行われ、周波数精度と分解能、測定時間が従来の FTS より優れることが示された [32–35,37,100–111]。しかし、観察可能なスペクトル帯域がナイキスト条件で制限されるため、光コム広帯域特性は十分に利用されていなかった。

本研究では、第 3 章で述べた相対線幅 1 Hz 以下の高速制御可能な光コムを用いることで、周波数分解能 48 MHz、測定時間 130 ms で 140 THz の帯域のスペクトル観察に成功

した。ナイキスト条件の観察スペクトル帯域の上限は使用した受光器の帯域(約 140 THz)より十分広いので、観察帯域はナイキスト条件では制限されておらず、これまで光コムを光源とした分光計では最も広い。観測した領域にある $1.04\ \mu\text{m}$ と $1.52\ \mu\text{m}$ のアセチレン (C_2H_2)、 $1.67\ \mu\text{m}$ のメタン (CH_4)、 $1.38\ \mu\text{m}$ と $1.87\ \mu\text{m}$ の大気中の水 (H_2O) の 5 つの振動バンドを観測した。また、 $1.52\ \mu\text{m}$ 帯の C_2H_2 の $\nu_1 + \nu_3$ 振動バンドの絶対周波数を決定し、サブドップラー分解能分光の結果 [112] と比較した。本研究で開発したデュアルコム分光計は、高分解能、高周波数精度、短時間測定に加え、広帯域特性も兼ね備えている。この分光計は、多種の分子の同時解析やいくつかの振動バンドに関係する緩和現象など分子科学の新しい分光手法を提供する。

6.1 節ではデュアルコム分光の原理と本研究で開発したデュアルコム分光計の特長を述べる。6.2 節で開発したデュアルコム分光計の構成について述べ、6.3 節では連続的にインターフェログラムを積算し、高い S/N を得るために今回開発した信号処理について述べる。6.4 節ではスペクトル観察に必要ないくつかのテクニックについて、6.5 節では観察したインターフェログラムと広帯域スペクトル、絶対周波数計測の結果を述べる。

6.1 デュアルコム分光の原理

図 6.1 はデュアルコム分光計の概念図を示す。2 台の光コムはシグナルコム、ローカルコムと呼ばれ、シグナルコムの光路にはガスを封入したセルを配置する。シグナルコムの光パルスによって分子が励起され、緩和していく時に放出される光が自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID、2.2 節参照) として観測される。この信号はローカルコムの光パルスとビームスプリッターで重なり合い、受光器で干渉する。

シグナルコムの繰り返し周波数 $f_{\text{rep,S}}$ は、ローカルコムの繰り返し周波数よりも Δf_{rep} だけ高く設定する。

$$f_{\text{rep,S}} = f_{\text{rep,L}} + \Delta f_{\text{rep}} \quad (6.1)$$

本研究では、ローカルコムの繰り返し周波数 $f_{\text{rep,L}} = 48\ \text{MHz}$ に対し、 $\Delta f_{\text{rep}} = 10\ \text{Hz}$ 程度である。受光器で検出された干渉信号 (インターフェログラム、2.2 節参照) をフーリエ変換するとスペクトルが得られる。ここでは、時間領域と周波数領域の観点からデュアルコム分光計の原理を述べる。

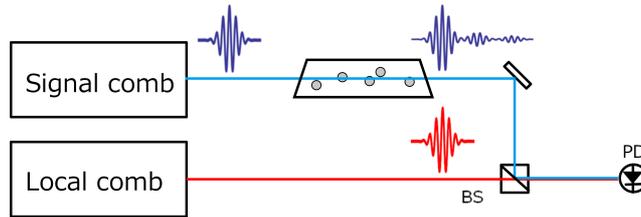


図 6.1 デュアルコム分光計の構成. BS: ビームスプリッター, PD: 受光器. 繰り返し周波数がわずかに異なる 2 台の光コムからの光をビームスプリッターで重ね合わせて干渉させ、インターフェログラムを得る.

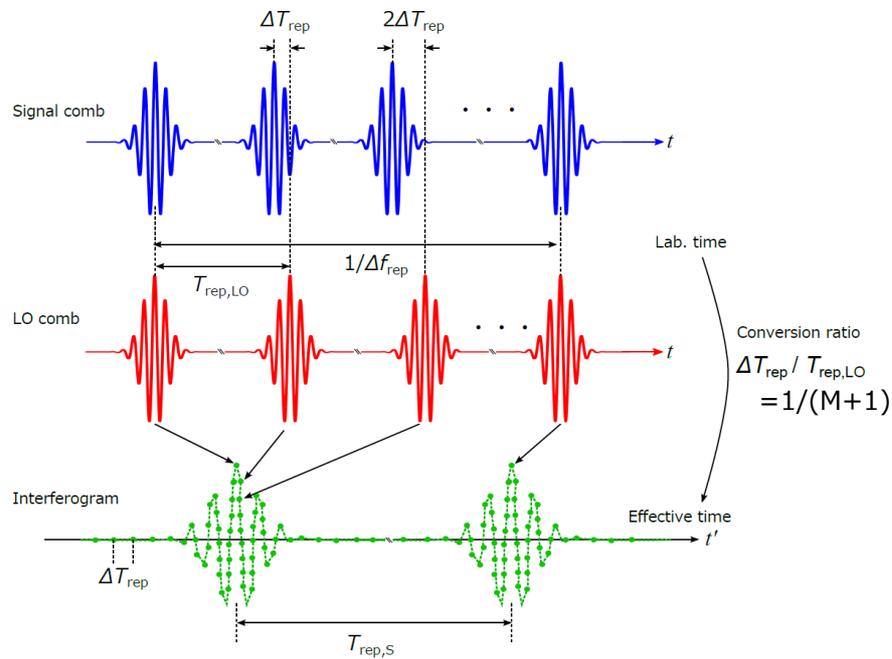


図 6.2 時間領域におけるデュアルコム分光計の原理.

6.1.1 時間領域

図 6.2 の上側 (t 軸) は時間領域でのシグナルコムとローカルコムの光パルス列を示す。それぞれの繰り返し周期 ($T_{\text{rep,S}}$ 、 $T_{\text{rep,L}}$) でパルスが等間隔に並んでおり、シグナルコムの繰り返し周波数がローカルコムよりも Δf_{rep} だけ高いことに対応し、繰り返し周期は

ΔT_{rep} だけ短い。 ΔT_{rep} と Δf_{rep} は

$$\Delta T_{\text{rep}} = \frac{\Delta f_{\text{rep}}}{f_{\text{rep,S}} f_{\text{rep,L}}} \quad (6.2)$$

の関係にある。本研究では $f_{\text{rep,S}}$ と $f_{\text{rep,L}}$ が約 50 MHz、 Δf_{rep} は約 10 Hz であるので、 T_{rep} は 4 fs 程度である。繰り返し周期の違いにより、シグナルコムとローカルコムのパルスはパルスごとに、重なりが ΔT_{rep} ずつずれていく。ローカルコムのパルスの最初のパルスを 1 個目として、 $M + 1$ 個目でパルスの重なりがちょうど元に戻るとする。ここで M は

$$M = \frac{T_{\text{rep,S}}}{\Delta T_{\text{rep}}} \quad (6.3)$$

であり、マジックナンバーと呼ぶ。本研究ではローカルコムの繰り返し周期で信号をサンプリングしているため、 M はサンプリング点数 (データ点数) に対応し、約 5,000,000 である。 M 点のサンプリングにかかる測定時間は、

$$MT_{\text{rep,L}} = \frac{1}{\Delta f_{\text{rep}}} \quad (6.4)$$

である。この場合の横軸 t をラボ時間と呼ぶ。 $1/\Delta f_{\text{rep}}$ の間、シグナルコムとローカルコムは遅延時間を変えながら重なり合い、受光器はインターフェログラムを出力する。

図 6.2 の下側 (t' 軸) は観測されるインターフェログラムを示す。シグナルコムの 1 つのパルスとローカルコムの 1 つのパルスの干渉はインターフェログラムの 1 点となる。遅延時間が ΔT_{rep} 変わるごとにデータが 1 点記録され、ローカルコムのパルスがシグナルコムのパルスをスキャンする。シグナルコムとローカルコムのパルスが最も重なったときに生じる干渉信号をセンターバーストと呼ぶ。 M 点サンプリングされると

$$\Delta T_{\text{rep}} M = T_{\text{rep,S}} \quad (6.5)$$

だけ時間が経ち、次のセンターバーストが現れる。このように、 t' (実効時間) 軸上でシグナルコムの繰り返し周期 $T_{\text{rep,S}}$ ごとに、シグナルコムとローカルコムのパルスを畳み込んだインターフェログラムが現れる。

ラボ時間から実効時間への変換は、変換比

$$\frac{\Delta T_{\text{rep}}}{T_{\text{rep,L}}} = \frac{1}{M + 1} \quad (6.6)$$

で移る。したがって、 $T_{\text{rep,L}}$ でサンプリングすると実効時間軸では ΔT_{rep} ごとにデータが記録される。また、シグナルコムを 1 周期分 $T_{\text{rep,S}}$ 測定するには $1/\Delta f_{\text{rep}}$ だけ時間がかかり、これがスペクトル観察にかかる必要最小時間である。

図 6.3 は $\Delta f_{\text{rep}}=95$ Hz に設定し、30 回平均したインターフェログラムで測定時間は 1.6 s である。横軸は実効時間とラボ時間を両方示している。この場合、実効時間領域では 40 fs ごとにデータが記録され、約 1 ps のパルス幅の中にキャリアが見えている。

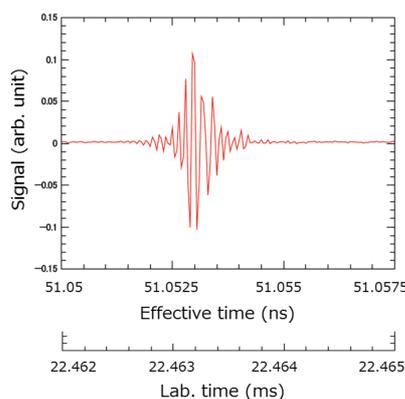


図 6.3 観測したインターフェログラムの拡大図.

デュアルコム分光は 2.2 節で述べたフーリエ変換分光の一種である。FTIR では、マイケルソン干渉計の一方のミラーを動かしてインターフェログラムを得る。デュアルコム分光計はパルスの遅延を利用してスキャンしており、機械的に動く機構がないため 100 THz 程度の範囲を 100 ms 程度で高速に観測できる。デュアルコム分光計の場合も 2.2 節の表 2.1 で示したように、分解能はインターフェログラム長の逆数、帯域はサンプリング間隔の逆数に比例する。表 6.1 にデュアルコムの特性を併記した。図 6.2 に示したように、インターフェログラム長は $T_{\text{rep,S}}$ であり、これは光コムのオシレーター長で決まるので一定である。サンプリング間隔は ΔT_{rep} であるので、 $\Delta T_{\text{rep}}(\Delta f_{\text{rep}})$ が小さいと広帯域スペクトルを観察できる。データ 1 点を取得するには $T_{\text{rep,LO}}$ だけ時間がかかるので、デュアルコム分光計では帯域と測定時間がトレードオフの関係にある。また、インターフェログラム全体を取得するには $1/\Delta f_{\text{rep}}$ だけ時間がかかるので、広帯域スペクトルを観察するには光源の時間的コヒーレンスが必須である。測定時間がコヒーレント時間を超えると、キャリアと包絡線の関係がずれて、インターフェログラムがつぶれていく。キャリアと包絡線の位相関係を保ったままインターフェログラムを積算することをコヒーレント積算と呼ぶ。

表 6.1 FTIR とデュアルコム分光計の比較.

	分解能	観測帯域
制限するパラメーター	インターフェログラム長	サンプリング間隔
FTIR	$2L/c$ (最大光路差) *	λ_{CW}/c (実際は受光器で制限)
デュアルコム	$T_{rep,S}$ (一定)	ΔT_{rep} **

* 分解能と測定時間がトレードオフ．高分解能を得るには、空間的コヒーレンスが必要．

** 帯域と測定時間がトレードオフ．広帯域を得るには、時間的コヒーレンスが必要．

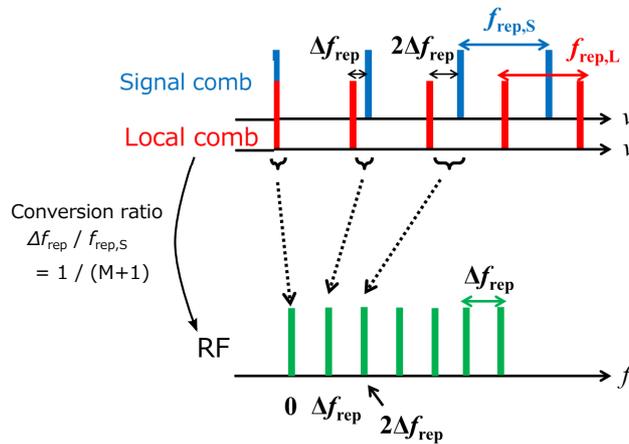


図 6.4 周波数領域におけるデュアルコム分光計の原理.

6.1.2 周波数領域

インターフェログラムをフーリエ変換するとスペクトルが得られる。図 6.4 は周波数領域での光コムのスペクトルを示す。それぞれの繰り返し周波数ごとにモードが等間隔に並んでいる。シグナルコムとローカルコムが干渉すると、それぞれのモード間のビート信号は、繰り返し周波数の差 $\Delta f_{rep} = f_{rep,S} - f_{rep,L}$ ごとに RF 領域で等間隔に並び、RF コムになる。分子の吸収があると、シグナルコムのスペクトルにくぼみが生じ、これに対応して RF コムのスペクトルにもくぼみが生じる。RF 領域では Δf_{rep} ごとにモードが並んでいるので、スペクトル分解能は Δf_{rep} である。これを式 6.6 に対応する周波数領域にお

ける変換比

$$\frac{f_{\text{rep,S}}}{\Delta f_{\text{rep}}} = \frac{1}{M+1} \quad (6.7)$$

をかけて光周波数に変換すると、光周波数領域におけるスペクトル分解能は $f_{\text{rep,S}}$ である。このように、シグナルコムとローカルコムのビート信号を検出することで、光周波数領域の分子の情報を RF 領域に変換して、電気信号として扱える。ここで式 6.7 の M は、時間領域の議論で定義されたマジックナンバー (式 6.3) で、周波数領域では

$$M = \frac{f_{\text{rep,L}}}{\Delta f_{\text{rep}}} \quad (6.8)$$

と表される。シグナルコムとローカルコムのモード周波数はある周波数で一致するように設定する (6.3.1 節)。したがって、 $M f_{\text{rep,S}}$ 離れた周波数で再びシグナルコムとローカルコムのモード周波数が一致する。つまり、

$$M f_{\text{rep,S}} = (M+1) f_{\text{rep,L}} \quad (6.9)$$

が成り立ち、モード周波数が一致するところから再び一致するまでに、シグナルコムのモードは M 本、ローカルコムのモードは $M+1$ 本ある。これは、 $f_{\text{rep,L}}$ でシグナルコムのパルスをサンプリングして得た M 個のデータは、フーリエ変換すると周波数軸上では $f_{\text{rep,S}}$ でスケールされることを示す。

2 台の光コムのモード周波数が一致しているところから再び一致するまでの光周波数領域は、RF 領域では 0 Hz から

$$M \Delta f_{\text{rep}} = f_{\text{rep,L}} \quad (6.10)$$

までの M 本のビート信号に対応する。しかし、ビート周波数がローカルコムの繰り返し周波数 $f_{\text{rep,L}}/2$ より高くなると、複数のモードに対応するビート信号が同じ周波数に現れる。これをエイリアシングという。エイリアシングを防ぎ、RF コムとシグナルコムの一対一対応を保つには、観測するスペクトル帯域を $f_{\text{rep,L}}/2$ と変換比の式 6.7 より

$$(\text{観測可能スペクトル帯域}) < \frac{f_{\text{rep,S}} f_{\text{rep,L}}}{2 \Delta f_{\text{rep}}} \quad (6.11)$$

に制限する。これはナイキスト条件で、2.2 節の式 2.41 に対応する。図 6.5(a) に観測可能領域を示す。式 6.11 より、スペクトル分解能を下げずに ($f_{\text{rep,S}}$ を変えずに) 広帯域スペクトルを観察するには、 Δf_{rep} を低く設定しなければならない。しかし、 Δf_{rep} が 2 台の光コムの相対線幅より低い場合、図 6.5(b) に示すように隣り合う RF コムを区別できない。したがって、 Δf_{rep} は、

$$(\text{2 台の光コムの相対線幅}) < \Delta f_{\text{rep}} \quad (6.12)$$

を満たさなければならない。つまり条件 6.11 と 6.12 から、広帯域スペクトルを観察するためには、2 台の光コムの相対線幅が狭くなければならない。図 6.6 に狭相対線幅を得る

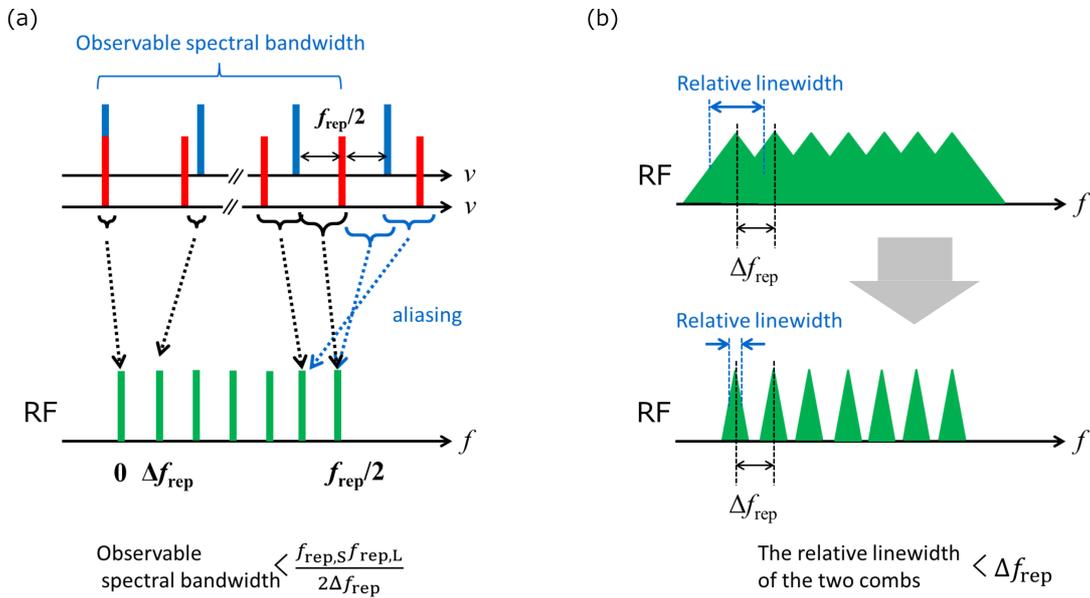


図 6.5 広帯域スペクトル観察のための条件. (a) 観測帯域に対する制限 (ナイキスト条件), (b) Δf_{rep} に対する制限.

ための先行研究の方法を示す。NIST グループの先行研究 [32, 33, 100–103, 110] では、光コムの共振器長を応答の遅い PZT で制御していたため、狭い相対線幅を得ることが困難であった。そのため Δf_{rep} を数 kHz と高く設定しなければならず、1 ショットで観測できるスペクトル帯域は最大でも 8 THzにとどまっていた。したがって、光コムの帯域全てのスペクトルを取得するには、スペクトルを少しずつとって、それらをつぎはぎしなければならなかった。

一方、相対線幅を実効的に狭める方法も試みられている。例えば、2 台の光コムの相対的な位相揺らぎをインターフェログラムを記録した後に補正する方法 (カナダ Laval 大学のグループ) [37, 104–106] や、制御していない 2 台の光コムを用いて、それらのパルスの到達時間の差でサンプリングすることでノイズをキャンセルする方法 (MPQ のグループ) [108, 109] である。しかし、位相補正の技術的困難から、1 ショットで観察できるスペクトル帯域は最大でも 15 THz である。

本研究では、3.5 節で開発した EOM を共振器に組み込んだ高速制御可能なエルビウムファイバーコムを 2 台用いてデュアルコム分光計を開発した。2 台の光コムは共通の CW レーザーに位相同期しており、相対線幅はサブ Hz を達成している。式 6.11 より、観測帯

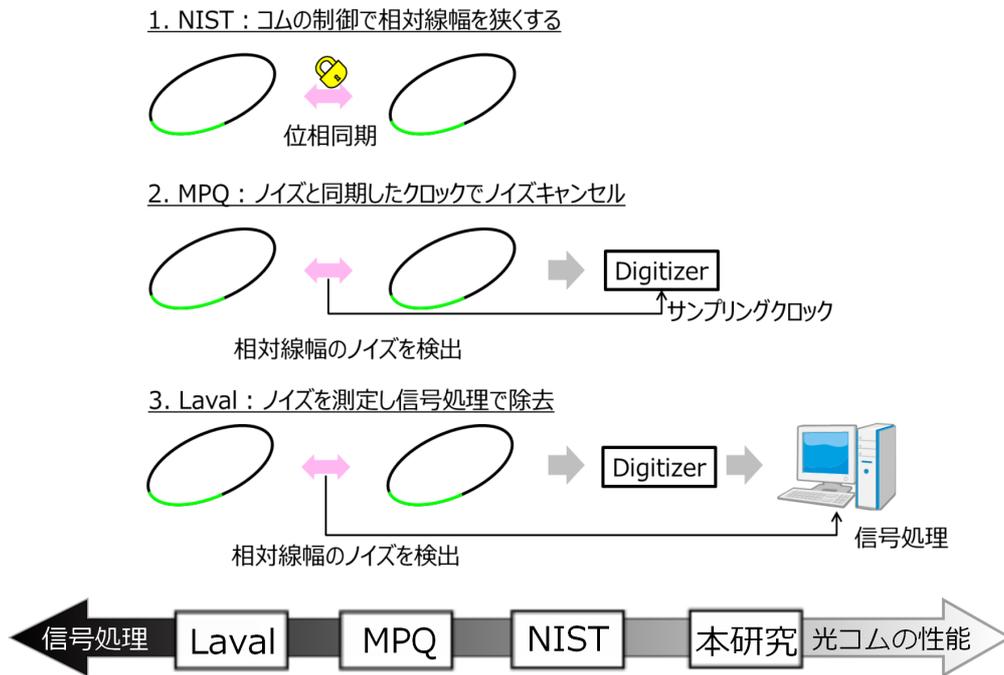


図 6.6 デュアルコム分光の先行研究の手法. S/N の高いスペクトルを得るために, 光コムの性能を上げる方法と信号処理でノイズを除去する方法に大別される. 本研究は制御性の高い光コムを開発し, 広帯域デュアルコム分光を実現した.

域は f_{rep} の自乗に比例し, Δf_{rep} に反比例する. 本研究では相対線幅が十分に狭いため, 分解能を高く (f_{rep} を小さく) しても, 140 THz にわたる広帯域スペクトルを観察することができる.

図 6.7 に 3.5 節で得られた out-of-loop ビート信号を再掲載する. 狭線幅化により, (1) インターフェログラムの長時間コヒーレント積算が可能になり, (2) 6.3.2 節で述べるリアルタイム位相補正が可能になり, その結果, 16 時間以上の長時間インターフェログラムを積算し続けることができるようになった, (3) サンプリング間隔 Δf_{rep} を小さくでき, 広帯域スペクトルの観察が可能になった.

6.2 分光計の構成

第 3 章の図 3.19 はデュアルコム分光用に開発した高速制御可能な光コムを示す. 共振器長を高速に制御するために共振器中に EOM が組み込まれてる. また, 2 台の光コムにはディレイラインが挿入されており, これによりで繰り返し周波数を 500 kHz の範囲で

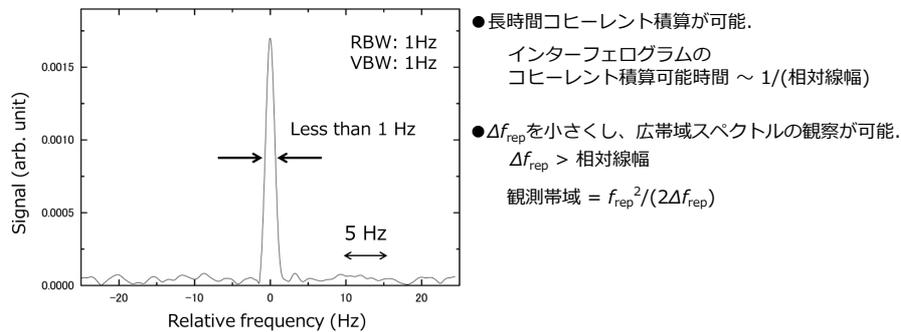


図 6.7 3.5 節で得られた狭相対線幅 (図 3.25 を再掲載). 狭相対線幅, つまり長いコヒーレント時間が得られたので, インターフェログラムのコヒーレント積算が長時間でき, その分 S/N が向上する (表 6.1 参照). また, Δf_{rep} を小さくできるので, 広帯域スペクトルの観察ができる.

粗調できる。2 台の光コムの繰り返し周波数差がこの範囲内に入るよう、2 台の光コムのファイバー長差を 1 cm 以下に調節した。

図 6.8 はデュアルコム分光計の全体図を示す。図 6.8 の左側の点線内部は、2 台の光コムの制御系を示す。2 台の光コムのキャリア・エンベロープ・オフセット周波数は同一の水素メーザーに同期した 30 MHz の RF 基準信号に、また光コムの 1 つのモードを共通の波長 $1.54 \mu\text{m}$ CW レーザーに位相同期している (図 3.22 には 1 台の光コムの制御方法が書かれている)。この CW レーザーはフィネス 135,000 の超高安定 ULE^{*1} 共振器に安定化されている。狭相対線幅を得るには、このような超高安定レーザーは必要ないが、CW レーザーの周波数に対応する光コムのモード番号を求めるには便利である。図 6.7 は CW レーザーを介した 2 台の光コム間のビート信号を示す。相対線幅は 1 Hz 以下を達成しており、 Δf_{rep} を 1 Hz 程度まで小さく設定することを可能にする。本研究で観測したスペクトル帯域は 140 THz であり、この波長域の短波長側は光コムの出力光のスペクトル帯域で制限され、長波長側は PIN フォトダイオードの感度帯域で制限されている。140 THz のスペクトル帯域をエイリアシングなく観察するために、 Δf_{rep} を 7.7 Hz に設定した。

図 6.8 の中央点線内部は、2 台の光コムの干渉計を示す。シグナルコムから出力された光パルスは、気体の CH_4 が 2.7 kPa 封入された 50 cm のガラスセルと、気体の C_2H_2 が 2.7 kPa 封入された多重反射型セル (ホワイトセル) を透過する。ホワイトセルは長さ 15

*1 Ultra-Low-Expansion. 共振器のスペーサー。熱膨張係数が小さいく、超高安定共振器のスペーサーに使われる。

cm で 13 回往復する。透過したシグナルコムの光パルスとローカルコムの光パルスは偏光ビームスプリッターで重ね合わされ、 $\lambda/2$ 板を介して再び偏光ビームスプリッターで 2 つに分けられ、2 つの InGaAs 受光器に入射する。これでバランス検出を行い、DC 成分をキャンセルし、受光器の飽和を抑制している。

図 6.8 の右側の点線内部は受光器で検出した信号の処理系を示す。受光器で取得した信号はシグナルコムとローカルコムのインターフェログラムであり、このうち 0.5 - 21.4 MHz の成分をローパスフィルターとハイパスフィルターを組み合わせて取り出す。この信号を 14 bit のデジタイザーに入力し、ローカルコムの繰り返し周波数でサンプリングする。ローパスフィルターとハイパスフィルターで図 6.5 の $f_{\text{rep,L}}/2$ 以下のビート信号だけが透過する。また、ローカルコムの繰り返し周波数でサンプリングすると、インターフェログラムをフーリエ変換して得られるスペクトルの横軸はシグナルコムの繰り返し周波数でスケールされる。シグナルコムが分子の吸収の情報を含むので、スペクトルがシグナルコムの周波数でスケールされていると補正する必要がなく都合が良い。

信号処理系ではマジックナンバー M の算出やそのために必要な周波数測定を行っている。 M は式 6.3 で与えられ、本研究では約 5,000,000 である。 M を計算するには、 $f_{\text{rep,S}}$ と $f_{\text{rep,L}}$ の値が必要である。しかし、周波数カウンターでは 11 桁しか測定できず、 Δf_{rep} の計算には精度が足りない。そこで、基準周波数である CW レーザーの周波数を利用する。この周波数は事前に光コムで測定されており、11 桁目まで既知である。そのため、 $f_{\text{rep,S}}$ と $f_{\text{rep,L}}$ を周波数カウンターで測定すると、それぞれの光コムに対してモード番号が求まる。この値とシグナルコムのキャリア・エンベロープ・オフセット周波数 $f_{\text{ceo,S}}$ (ローカルコムのキャリア・エンベロープ・オフセット周波数 $f_{\text{ceo,L}}$)、シグナルコムのビート周波数 $f_{\text{beat,S}}$ (ローカルコムのビート周波数 $f_{\text{beat,L}}$) から Δf_{rep} を十分な精度で計算でき、6.3 節で述べる連続測定のための信号処理ができる。

6.3 連続測定のための信号処理

図 6.8 の右側の点線内部は信号処理系を示す。ここでは連続測定するための信号処理を行っている。PC は f_{ceo} と CW レーザーとのビート周波数 f_{beat} の設定、位相補正、インターフェログラムの平均、フーリエ変換を行っている。本研究では、インターフェログラムをリアルタイムで平均して S/N を向上させている。インターフェログラムは、マジックナンバー M 個のデータ点で描かれ、 $M + 1$ ポイント目からは次のインターフェログラムとなる (6.1 節)。このとき、各インターフェログラムがまったく同一でなければ積算により、S/N はむしろ劣化する。つまり、各インターフェログラム内の M 個のデータ列が

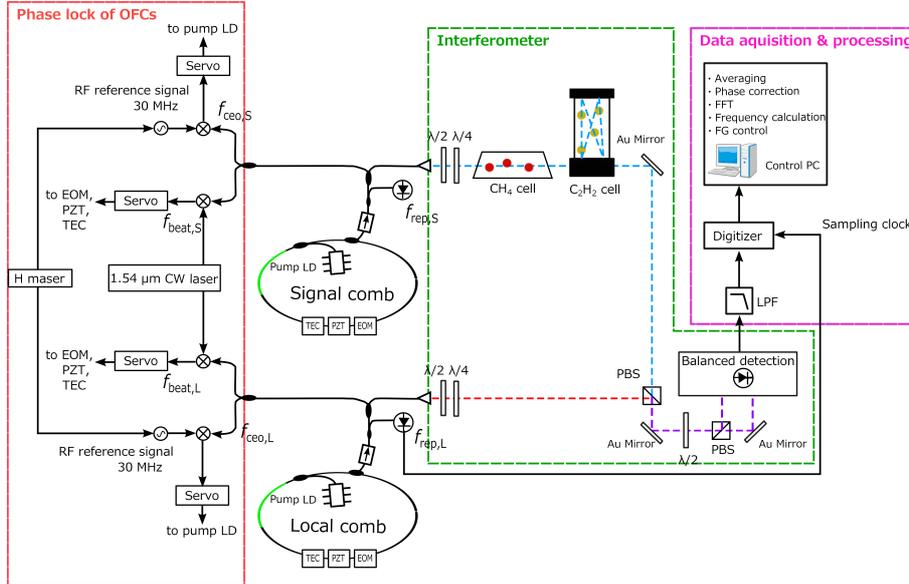


図 6.8 開発した広帯域デュアルコム分光計の構成. EOM: 電気光学変調器, PZT: ピエゾ素子, TEC: ペルチェ素子, PBS: 偏光ビームスプリッター, LPF: ローパスフィルタ, servo: 制御回路, $\lambda/2$: 半波長板, $\lambda/4$: $\lambda/4$ 板, FFT: 高速フーリエ変換, FG: ファンクションジェネレーター.

まったく同じ遅延時間経過で記録されなければならない。そのために、 f_{ceo} と f_{beat} の値を設定する。また、インターフェログラムの平均可能時間は 2 台の光コムのコヒーレント時間、つまり相対線幅の逆数程度 (数秒) である。そのため、長時間積算するためには位相補正しなければならない。本研究では f_{ceo} と f_{beat} の設定と位相補正をリアルタイムで行うことで、長時間積算を実現している。

6.3.1 インターフェログラムのコヒーレント積算

前述したように、 M 個のデータから成るインターフェログラムが、毎回同一になるためには以下の式 6.13 から式 6.15 のうち、式 6.13 と式 6.14、あるいは式 6.13 と式 6.15 が満たされていなければならない。

$$\frac{f_{rep,L}}{\Delta f_{rep}} = M \quad (M : \text{整数}) \quad (6.13)$$

$$\frac{f_{ceo,L} - f_{ceo,S}}{\Delta f_{rep}} = k \quad (k : \text{整数}) \quad (6.14)$$

$$\frac{f_{\text{beat,L}} - f_{\text{beat,S}}}{\Delta f_{\text{rep}}} = l \quad (l: \text{整数}) \quad (6.15)$$

式 6.13 はマジックナンバー M が整数でなければならないことを意味する。式 6.14 は 0 Hz 付近で、式 6.15 は光周波数で、シグナルコムとローカルコムのモード周波数が 1 箇所一致していることを示す。いずれも RF コムのオフセット周波数がゼロであることを意味する。RF コムのオフセット周波数がゼロでないと、インターフェログラムのエンベロープとキャリアが、インターフェログラムごとにずれていき、積算すると S/N が劣化する。式 6.13 と式 6.14(式 6.15) が満たされていれば、式 6.15(式 6.14) は自動的に成立する。

本研究では式 6.13 と式 6.14 を用いた。2 台の光コムを位相同期している CW レーザーの周波数 ν_{CW} は

$$\nu_{\text{CW}} = f_{\text{ceo,S}} + n f_{\text{rep,S}} + f_{\text{beat,S}} \quad (6.16)$$

$$\nu_{\text{CW}} = f_{\text{ceo,L}} + m f_{\text{rep,L}} + f_{\text{beat,L}} \quad (6.17)$$

と表される。これらの式から $f_{\text{ceo,S}} - f_{\text{ceo,L}} = \Delta f_{\text{ceo}}$ 、 $f_{\text{beat,S}} - f_{\text{beat,L}} = \Delta f_{\text{beat}}$ とおくと、

$$f_{\text{rep,L}} = \frac{1}{m} (\Delta f_{\text{ceo}} + \Delta f_{\text{beat}} + n f_{\text{rep,S}}) \quad (6.18)$$

$$\Delta f_{\text{rep}} = \frac{1}{m} \{ (m - n) f_{\text{rep,S}} - \Delta f_{\text{ceo}} - \Delta f_{\text{beat}} \} \quad (6.19)$$

が導かれる。したがって、式 6.13 より

$$f_{\text{beat,L}} = \Delta f_{\text{ceo}} + f_{\text{beat,S}} + \left(n - \frac{mM}{M+1} \right) f_{\text{rep,S}} \quad (6.20)$$

が導かれる。また、式 6.14 より

$$f_{\text{ceo,L}} = f_{\text{ceo,S}} + \frac{k}{m-k} \{ (m-n) f_{\text{rep,S}} - \Delta f_{\text{beat}} \} \quad (6.21)$$

が導かれる。式 6.20 と式 6.21 より、 $f_{\text{beat,L}}$ と $f_{\text{ceo,L}}$ についての条件式は、

$$f_{\text{beat,L}} = \left\{ n - k - \frac{M}{M+1} (m-k) \right\} f_{\text{rep,S}} + f_{\text{beat,S}} \quad (6.22)$$

$$f_{\text{ceo,L}} = f_{\text{ceo,S}} + k \Delta f_{\text{rep}} \quad (6.23)$$

となる。実験では、まず $f_{\text{rep,S}}$ と $f_{\text{rep,L}}$ を周波数カウンターで測定し、 n と m を決める。その後、式 6.22 と式 6.23 を用いて M と k が測定値に最も近い整数になるように $f_{\text{beat,L}}$ と $f_{\text{ceo,L}}$ を調節する。

基準周波数の CW レーザーは 9 kHz/day 程度の周波数ドリフトをする。これにより、 $\Delta f_{\text{rep}} = 10$ Hz で 2 時間 (72,000 回) 平均すると、 M が約 1 ずれ、その結果コヒーレント積算ができなくなる。これを防ぐため、本研究では $f_{\text{rep,S}}$ と $f_{\text{rep,L}}$ を周波数カウンターで常に測定し、式 6.13 と式 6.14 が成り立つようにリアルタイムで $f_{\text{beat,L}}$ と $f_{\text{ceo,L}}$ を制御している。

6.3.2 位相補正

インターフェログラムを連続積算できる時間は、2 台の光コムの相対線幅の逆数で制限されており、本研究の場合は約 1 秒である。これを超えるとインターフェログラムのキャリア位相がずれていき、積算信号が減衰していく。これを回避して長時間積算するために、FTIR 分光計では Forman 法 [113] による位相補正が行われている。本研究でもこの方法を用いた。ただし 1 つ前に記録したインターフェログラムと位相を比較している。これは、位相基準をゼロにしている従来の方法とは異なっている。

コンピュータ上で位相補正を行うには 0.5 s 程度かかり、光コムの相対コヒーレンス時間がこれより短いと信号処理の間に位相がずれてインターフェログラムの S/N が低下する。そのため先行研究 [32] では、コヒーレンス時間程度の間インターフェログラムを積算し、図 6.9(a) に示す平均インターフェログラムを取得する。そして、測定後に複数個の平均インターフェログラムを位相補正して足し、フーリエ変換している。本研究では、光コムの相対コヒーレンスが高いのでリアルタイム位相補正が可能である。こうすることで、フーリエ変換までの処理が一つの測定用コンピュータで行える。また、使用するメモリ量が最小限に抑えられているので、光コムの位相同期が外れない限り、データを積算し続けることができる。

位相補正の方法を計算機で作らしたデータを使って述べる。図 6.10 はキャリア位相が互いにずれたインターフェログラムを示す。図 6.10(a) と (b) の中心付近のデータを一部抜き出す。これをフーリエ変換して位相情報を得る。図 6.11(a) は図 6.10(a) から得られた位相を示す。図 6.11(b) は図 6.10(b) のキャリア位相から図 6.10(a) のキャリア位相 (図 6.11(a)) を引いた値 $\Delta\theta$ を示す。次に $\cos(\Delta\theta) + i\sin(\Delta\theta)$ をフーリエ逆変換して、位相補正用時間信号を得る (図 6.12(a))。最後にこの位相補正用信号とインターフェログラム (図 6.10(b)) を畳み込み積分して、図 6.12(b) を得る。図 6.12 のキャリア位相は図 6.10(a) のキャリア位相にほぼ一致している。

本研究ではインターフェログラムのデータ点数 $M=5,000,000$ に対しセンターバースト付近の 32 点を取り出し、キャリア位相のシフト量を補正している。

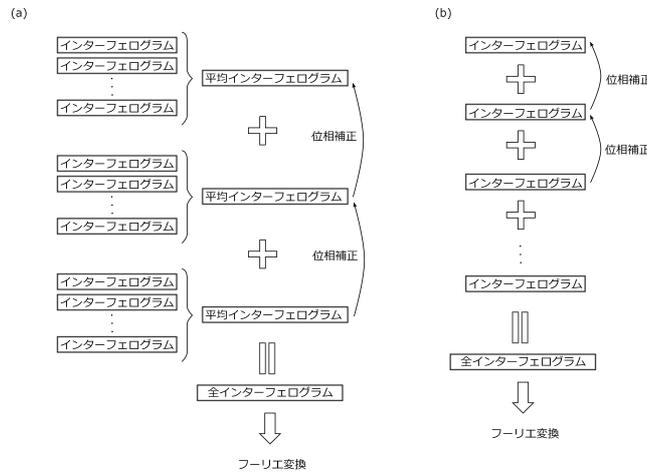


図 6.9 位相補正の方法. (a) 従来法 . コヒーレンスが低いため, インターフェログラムを少しずつ積算する. (b) 本研究の方法 . コヒーレンスが高いので, リアルタイム位相補正が可能で, その結果リアルタイムでインターフェログラムを平均することができる .

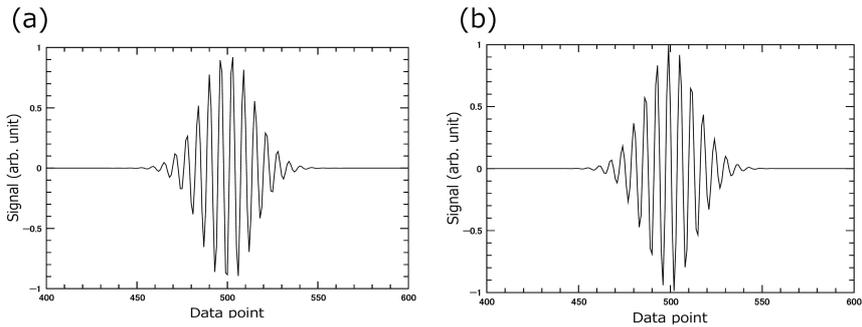


図 6.10 位相補正前の 2 つのインターフェログラム. 位相補正して (b) のインターフェログラムを (a) のインターフェログラムに一致させる.

6.4 スペクトルの観察

6.4.1 観測領域の指定

デュアルコム分光計で観測できるスペクトル帯域はエリアシングにより制限を受ける。RF 領域に観測される 2 台の光コムのモード周波数差が 0 から $f_{\text{rep}}/2$ の間ではエリアシングを起こさない (6.1.2 節)。これに対応する光領域のスペクトルを図 6.13(a) に示す。2 台の光コムのモード周波数は $M f_{\text{rep}}$ 毎に一致する。一致する周波数の一つ ν_{coin} から

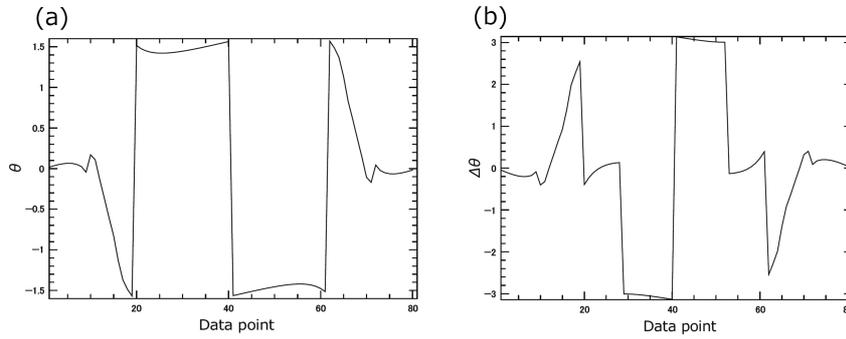


図 6.11 (a) 図 6.10(a) の位相, (b) 図 6.10(a) と (b) の位相差.

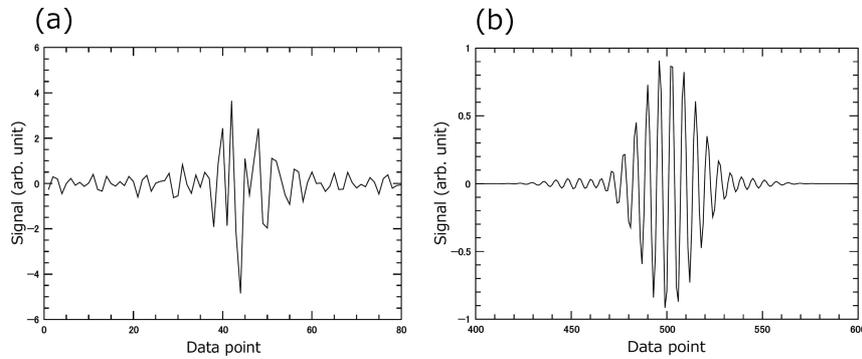


図 6.12 (a) 位相補正用信号, (b) 図 6.10(b) の位相補正後のインターフェログラム.

$\nu_{\text{coin}} + Mf_{\text{rep}}/2$ まで、あるいは、 $\nu_{\text{coin}} - Mf_{\text{rep}}/2$ から ν_{coin} の範囲内ではエリアシングは起こらない。これを観測可能領域と呼ぶ。観測可能領域の周波数幅が狭い先行研究では光バンドパスフィルターで光コムのスペクトルを制限してエリアシングを避けていた。本研究では観測可能領域の周波数幅を光コムのスペクトル幅より広げたが、さらに、観測可能領域を光コムのスペクトル帯域と重なる必要がある。これは、 ν_{coin} をシフトすることに対応し、 $f_{\text{ceo,S}}$ 、 $f_{\text{ceo,L}}$ 、および、共通の基準用 CW レーザーへのオフセットロックのオフセット値 $f_{\text{beat,S}}$ 、 $f_{\text{beat,L}}$ を調整して実現できる。図 6.13 はその原理を示す。本研究では、位相同期のキャプチャレンジが広い $f_{\text{beat,S}}$ を調節した。図 6.13(a) では $f_{\text{ceo,S}}$ と $f_{\text{ceo,L}}$ 、 $f_{\text{beat,S}}$ と $f_{\text{beat,L}}$ は、それぞれ同じ大きさと符号（高周波側、低周波側）で各基準信号に安定化されている。観測可能領域は図 6.13(a) に示す。図 6.13(b) では $f_{\text{beat,S}}$ は $f_{\text{beat,S}} + \delta$ に低下している。（ $f_{\text{beat,S}} < 0$ かつ $\delta < 0$ であるため観測されるビート周波数は増加する。） $\delta = -\Delta f_{\text{rep}}$ のとき、 f_{coin} は図 6.13(a) に比べて $f_{\text{rep,L}}$ だけ高周波数側

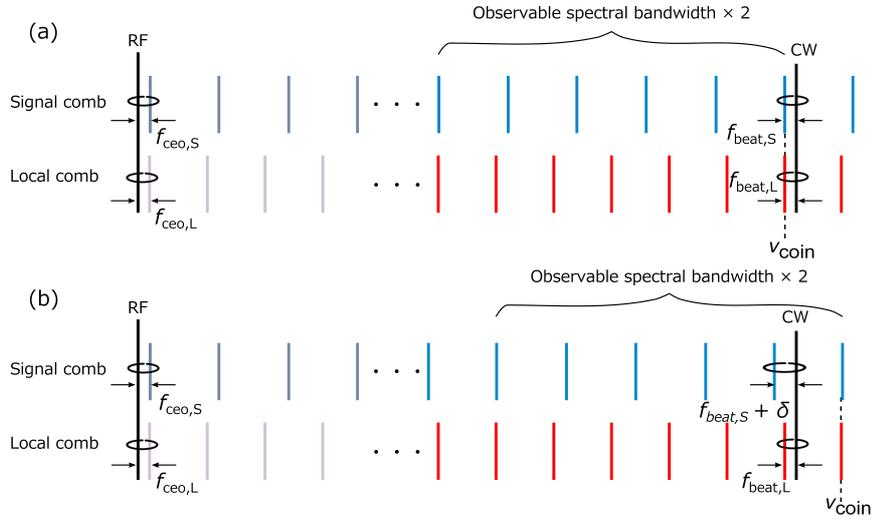


図 6.13 観測領域の指定.

にシフトする。つまり、一般の δ では観測可能領域は

$$\delta\nu = \frac{\delta}{\Delta f_{\text{rep}}} f_{\text{rep,L}} \quad (6.24)$$

だけシフトする。 $f_{\text{ceo,S}}$ は一定になるように制御されているので、 $f_{\text{beat,S}}$ を $f_{\text{beat,S}} + \delta$ に低下するために、 $f_{\text{rep,S}}$ は

$$f'_{\text{rep,S}} = f_{\text{rep,S}} - \frac{\delta}{n} \quad (6.25)$$

に変化する。ここで n は CW レーザーの周波数に対応するシグナルコムのモード番号である。この変化に応じて、コヒーレント積算 (6.3.1 節) の制御により、ローカルコムの $f_{\text{ceo,L}}$ と $f_{\text{beat,L}}$ は式 6.22 と式 6.23 に従って変化する。その結果、ローカルコムの $f_{\text{ceo,L}}$ と $f_{\text{rep,L}}$ は

$$f'_{\text{ceo,L}} = f_{\text{ceo,L}} + k\left(\Delta f_{\text{rep}} - \frac{1}{M+1} \frac{\delta}{n}\right) \quad (6.26)$$

$$f'_{\text{rep,L}} = f_{\text{rep,L}} - \frac{M}{M+1} \frac{\delta}{n} \quad (6.27)$$

になる。したがって 2 台の光コムの繰り返し周波数の差は

$$\Delta f'_{\text{rep}} = \Delta f_{\text{rep}} - \frac{1}{M+1} \frac{\delta}{n} \quad (6.28)$$

へ変化する。式 6.27 と式 6.28 あるいは図 6.13 より、マジックナンバー M は変化しない。

例えば $f_{\text{rep,L}}=50$ MHz、 $\Delta f_{\text{rep}}=10$ Hz、 $Mf_{\text{rep,S}}/2=125$ THz の時、 ν_{coin} を 200 THz (1.5 μm) から 187.5 THz (1.6 μm) にシフトする場合は、 $f_{\text{beat,S}}$ を

$$\frac{12.5\text{THz}}{f_{\text{rep,L}}}\Delta f_{\text{rep}} = 2.5 \text{ MHz} \quad (6.29)$$

だけ変化させれば良い。式 6.28 より Δf_{rep} の変化量は 10^{-7} Hz 程度であり 10 Hz に対して無視できる。また $f_{\text{ceo,L}}$ は Δf_{rep} の変化量の k 倍だけ変化する。

このように観測可能領域は f_{beat} で調節可能で、リアルタイム制御によりコヒーレント積算の条件も自動的に満足される。ここでは観測可能領域を $f_{\text{beat,S}}$ のみで調節した。式 6.24 の δ を $f_{\text{beat,L}} - f_{\text{beat,S}}$ に置き換えれば、 $f_{\text{beat,L}}$ を調整しても観測可能領域をシフトできることがわかる。 $f_{\text{beat,S}}$ と $f_{\text{beat,L}}$ を調整すれば、観測可能領域を、ビート周波数の差としては 10 MHz、光周波数では約 50 THz シフトできる。この方法と、開発したデュアルコム分光計の広帯域特性を利用すれば、光コムのスペクトル帯域全体を観察することができる。

6.4.2 スペクトルの規格化

デュアルコム分光計でスペクトルを観測すると、そのバックグラウンドに光コムのスペクトル分布が見える。吸収強度の小さい吸収線を観察する場合や、遷移周波数を高精度で決定する時は、バックグラウンドが平坦であることが望ましい。そこで、スペクトルの規格化を行った。

規格化用の参照信号はセル中の試料ガスを除いて取得した。シグナルコムの出力光の一部をビームスプリッターで分けても参照信号を取得できるが、2つの光路でエタロン効果が異なるので規格化が機能しない。同じ理由で参照信号を取得する際にガスセルの位置や向きを動かすと規格化できない。そのため、ホワイトセルにコールドフィンガーを付け、その部分を液体窒素で冷却し、試料ガスをトラップして回収している。アセチレンの沸点は 189 K であるので、77 K の液体窒素で回収できる。圧力はバロトロンで圧力校正されたピラニゲージで測定している。図 6.14 に使用したホワイトセルの写真を示す。

6.4.3 スペクトルの横軸校正

記録したインターフェログラムをフーリエ変換するとスペクトルが得られる。その周波数軸はシグナルコムとローカルコムのモード間で発生する RF ビートの周波数 f_{RF} で値付けされている。図 6.15 は f_{RF} をシグナルコムの周波数 ν_{S} に変換する方法を示



図 6.14 使用したホワイトセル.

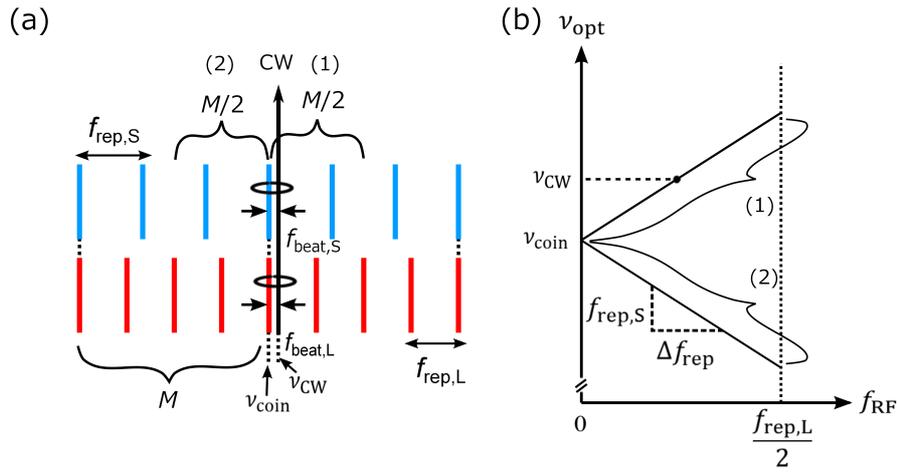


図 6.15 横軸のスケーリング. ν_{coin} : シグナルコムとローカルコムのモード周波数が一致している光周波数.

す。図 6.15(a) は 2 台の光コムのモード周波数の関係を示している。コヒーレント積算の条件 (6.3.1 節) を満たす場合、2 台の光コムのモード周波数は Mf_{rep} 毎に一致する。本研究では M を非常に大きくとれるため、エリアシングを起こさない周波数幅が広い。したがって、観測可能領域を調整すれば (前節)、図 6.15(a) で (1) で示した ν_{coin} から $\nu_{\text{coin}} + Mf_{\text{rep,S}}/2$ の範囲内にコムの全モードが入る。図 6.15(b) の (1) で示した領域は f_{RF} とシグナルコムの周波数 ν_{opt} の対応関係を示す。 f_{RF} は 0 Hz から $M\Delta f_{\text{rep}}/2$ まで Δf_{rep} ごとに $M/2$ 個のデータ点があり、これに対応する ν_{opt} が直線上に並ぶ。コムの全モードが $\nu_{\text{coin}} - Mf_{\text{rep,S}}/2$ から ν_{coin} の範囲内にある場合も図 6.15(b) の (2) で示した部分のように折り返した直線を考えればよい。

本研究では、2 台の光コムはそれぞれ一つのモード周波数が基準 CW レーザーにオフセットロックされている。このオフセット周波数 (ビート周波数) $f_{\text{beat,S}}$ と $f_{\text{beat,L}}$ を使って f_{RF} を ν_{opt} に変換した。図 6.15(a) の (1) の領域では、CW レーザーの周波数 ν_{CW} は

ν_{coin} から $\nu_{\text{coin}} + Mf_{\text{rep,S}}/2$ の範囲内にある。この時

$$\nu_{\text{coin}} = \nu_{\text{CW}} + f_{\text{beat,S}} - f_{\text{rep,S}} \frac{\Delta f_{\text{beat}}}{\Delta f_{\text{rep}}} \quad (6.30)$$

となる。ここで $\Delta f_{\text{beat}} = f_{\text{beat,S}} - f_{\text{beat,L}}$ とした。したがって、図 6.15(b)(1) の直線にあるシグナルコムの周波数は、 f_{RF} を使って

$$\begin{aligned} \nu_{\text{opt}} &= \nu_{\text{coin}} + f_{\text{RF}} \frac{f_{\text{rep,S}}}{\Delta f_{\text{rep}}} \\ &= \nu_{\text{CW}} + f_{\text{beat,S}} + (M+1)(f_{\text{RF}} - \Delta f_{\text{beat}}) \end{aligned} \quad (6.31)$$

と表される。コムの全モードが $\nu_{\text{coin}} - Mf_{\text{rep,S}}/2$ から ν_{coin} の範囲内 (図 6.15(b)(2)) にある場合も同様に

$$\nu_{\text{opt}} = \nu_{\text{CW}} + f_{\text{beat,S}} + (M+1)(-f_{\text{RF}} - \Delta f_{\text{beat}}) \quad (6.32)$$

となる。

6.5 観察したスペクトルと絶対周波数計測

6.5.1 観察したインターフェログラム

図 6.16(a) は f_{rep} を 9 Hz に設定し取得したインターフェログラムである。1 ショットの測定にかかる最小時間は Δf_{rep} の逆数で 110 ms である。図 6.16 は 50,000 回平均しており、全測定時間は 90 分である。(b) は (a) の四角で囲んだ部分を拡大した図である。FID 信号が減衰する様子が見えており、緩和レートはアセチレンドブラー幅の逆数で数 ns である。(c) は (b) の囲んだ部分を拡大した図で、FID が回転構造間隔の逆数で決まる周期 $1/(2B)$ で振動している様子が見えている。

6.5.2 観察した吸収スペクトル

図 6.17 は位相補正 (6.3.2 節) せずに 5 つの連続したインターフェログラムを 1 セットとして、これをフーリエ変換して得たスペクトルである。この場合、光コムのモード 1 本を 5 つの点で描き、光コムのモードが分離されている様子が見られる。図 6.17 は f_{rep} を 95 Hz に設定し、 $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ が 20 Torr 封入された長さ 10 cm のセルで観測した吸収スペクトルである。最小取得時間は 53 ms で、30 回平均しているので全測定時間は 1.6 s である。(a) では光コムのスペクトル構造が見えている。両端の盛り上がりは BPF で切り出さ

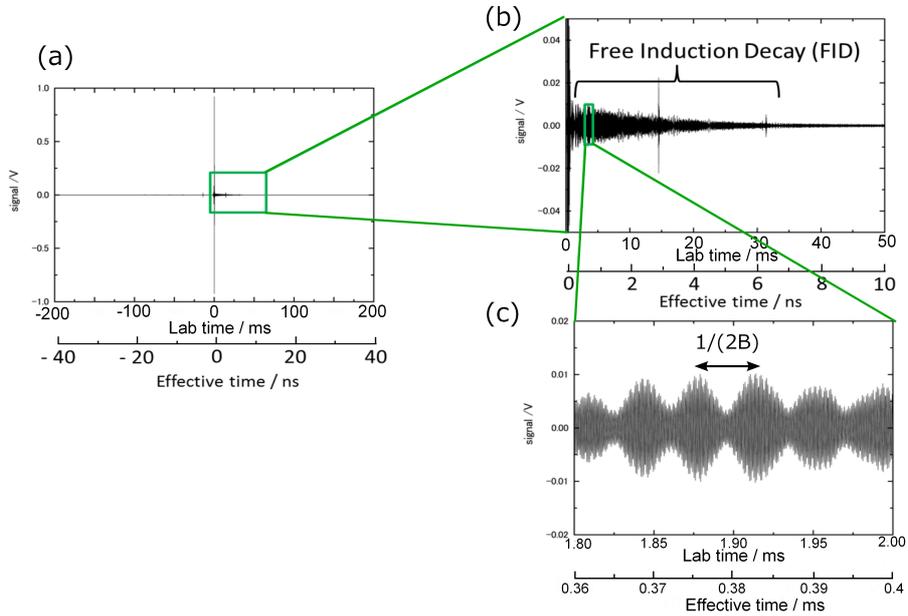


図 6.16 (a) 観測したインターフェログラム, (b)(a) の拡大図. FID の減衰が見えている. (c)(b) の拡大図. 回転準位構造に対応して $1/(2B)$ 周期のうなりが観測された.

れた領域を示す。(b) は (a) の一部を拡大した図で、 $\nu_1 + \nu_3$ 振動バンドの $R(12)$ や $R(13)$ が観測された。(c) は $R(12)$ 付近をさらに拡大した図であり、光コムの一つ一つのモードが分離されて見えている。

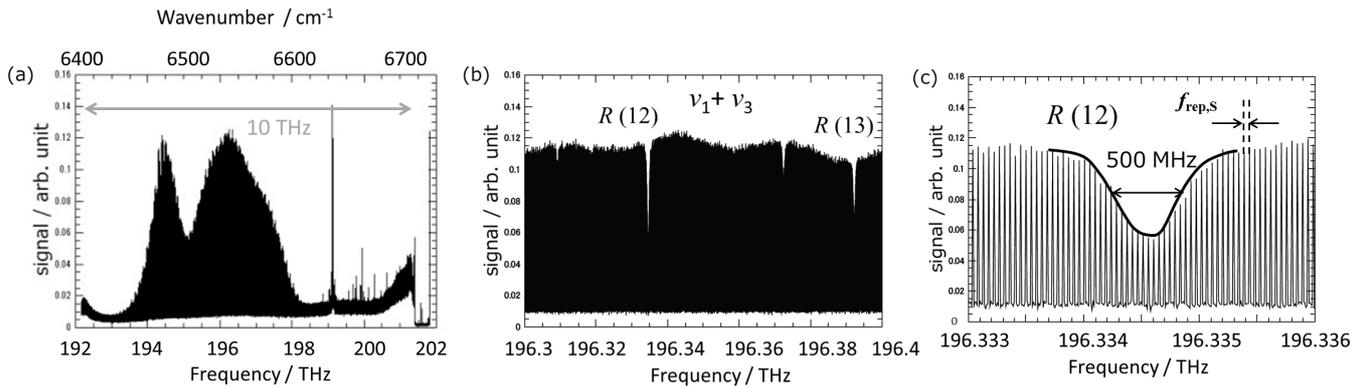


図 6.17 (a)5 つのインターフェログラムをフーリエ変換して得たスペクトル, (b)(a) の拡大図, (c)(b) の拡大図.

6.5.3 観察した広帯域スペクトル

図 6.18(a) に観測した広帯域スペクトルを示す。スペクトル範囲は 1.0-1.9 μm であり、このスペクトル帯域の短波長側は光コムスペクトル帯域で制限され、長波長側は受光器の帯域で制限されている。1.67 μm に CH_4 の $2\nu_3$ バンド、1.52 μm に C_2H_2 の $\nu_1 + \nu_3$ バンド、1.04 μm に C_2H_2 の $3\nu_3$ バンド、1.38 μm に大気中の H_2O の $\nu_1 + \nu_3$ バンド、そして 1.87 μm に大気中の H_2O の $2\nu_2 + \nu_3$ バンドが観測された。図 6.18(b)-(f) はこれらの振動バンドの拡大図を示す。図 6.18(g) は (f) をさらに拡大したスペクトルである。 Δf_{rep} は 7.7 Hz で、スペクトル全体の取得にかかる時間は 130 ms である。図 6.18 は 6.3 節で述べた連続測定の手法を用いて、インターフェログラムを 8 時間連続平均しており、平均回数は 220,000 回である。スペクトルの横軸は、6.4 節の方法で絶対周波数でスケールされている。

スペクトル分解能はシグナルコム繰り返し周波数で、48 MHz である。インターフェログラム 1 周期分のデータポイント数は約 6,300,000 である。ここでは、インターフェログラムのセンターバースト付近の 2,000,000 点だけ残して、他はゼロに置き換えている。このアポダイゼーションとゼロフィリングにより、スペクトルがなめらかになるが、スペクトル分解能は 159 MHz に低下する。しかしこの値は、 CH_4 、 C_2H_2 と H_2O のドップラー幅より十分に小さく、これらの吸収線を観測するには十分高い分解能である。

図 6.18 で 1.52 μm にある C_2H_2 の $\nu_1 + \nu_3$ 振動バンドの振動回転線は飽和している。これは、1.52 μm 帯より吸収強度が 1 桁小さい 1.04 μm 帯の吸収線を観察するためにアセチレンの圧力を高くしているためである。

図 6.19(a) は Δf_{rep} を 21 Hz に設定し、ホワイトセルに C_2H_2 を 56 Pa 封入して取得した 1.52 μm 帯の規格化したスペクトルを示す。(b) は HITRAN2012 データベース [93] のパラメーターから計算したスペクトルである。また (c) は観測したスペクトルから計算したスペクトルを引き算した残差を示す。図 6.19(a) の吸収線を含むスペクトルは 100,000 回連続平均したインターフェログラムをフーリエ変換して得ており、規格化用の参照スペクトルは空セルを用いて同様にインターフェログラムを取得しスペクトルを得た。ここでは、センターバースト付近の 1,200,000 ポイントを残して、残りをゼロフィリングしている。これにより、分解能は 91 MHz となる。 C_2H_2 の $\nu_1 + \nu_3$ 振動バンドの $P(27)$ から $R(31)$ が観測され、強度交代 (2.3.4 節) も観測された。加えて、 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_5$ 振動バンドやいくつかのホットバンドも観測された。図 6.19(b) に示す計算したスペクトルは吸収長のみをパラメーターにして観察したスペクトルにフィッティングした。(c) の残差よ

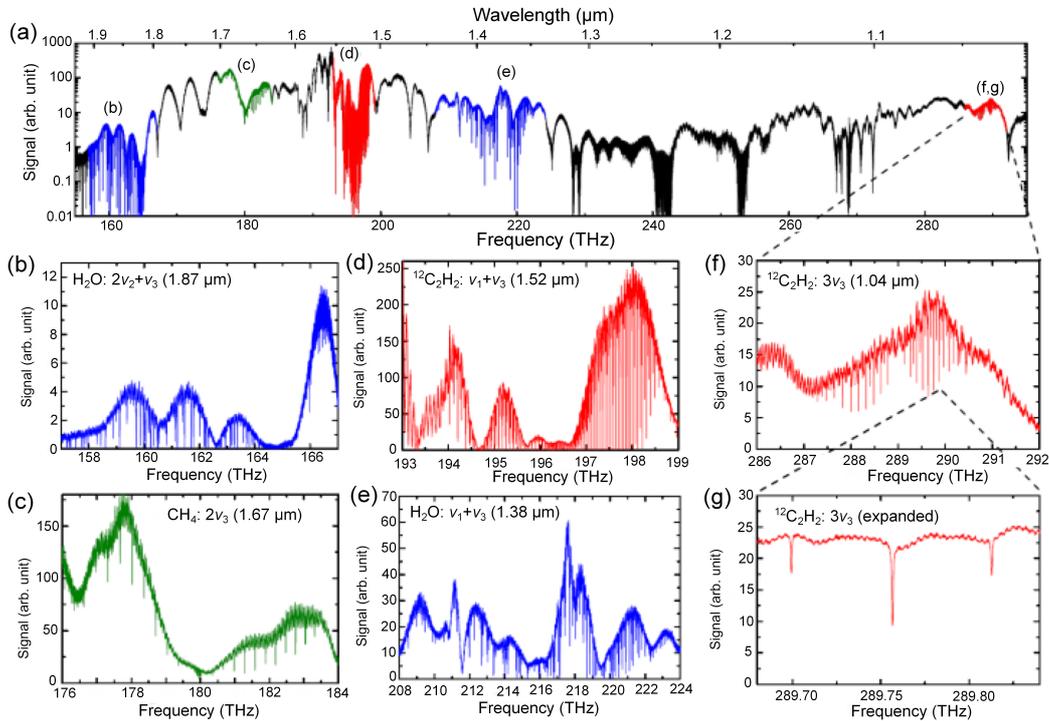


図 6.18 (a) 観測した広帯域スペクトル, (b)1.87 μm 帯の大気中の H_2O の $2\nu_2 + \nu_3$ バンド, (c)1.67 μm 帯の CH_4 の $2\nu_3$ バンド, (d)1.52 μm 帯の $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ バンド, (e)1.38 μm 帯の H_2O の $\nu_1 + \nu_3$ バンド, (f)1.04 μm 帯の $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $3\nu_3$ バンド, (g)(f) の拡大図.

り、測定と計算が吸収強度と遷移周波数がともに良く一致している。これはデュアルコム分光計で観察したスペクトルの縦軸と横軸の精度の高さを示している。

6.5.4 絶対周波数計測

図 6.20 は $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ バンド $P(9)$ 遷移を拡大したスペクトルである。吸収線は 48 MHz ごとに 20 ポイント以上でプロットされている。スペクトル線をガウス関数でフィッティングし、遷移周波数を求めた。フィッティングパラメーターは、中心周波数、振幅と線幅である。表 6.2 は決定した遷移周波数を示す。 σ はフィッティングの標準偏差、 δ はサブドップラー分解能分光データ [112] からのずれを表す。フィッティングの標準偏差はスペクトル分解能と S/N を考慮すると妥当な大きさである。図 6.21 は観測した $P(27)$ から $R(31)$ の絶対周波数計測結果の [112] からのずれを示す。エラーバーはフィッティングの標準偏差を示す。 $R(19)$ 付近では光コムのパワーが弱いため、エラーバーが大

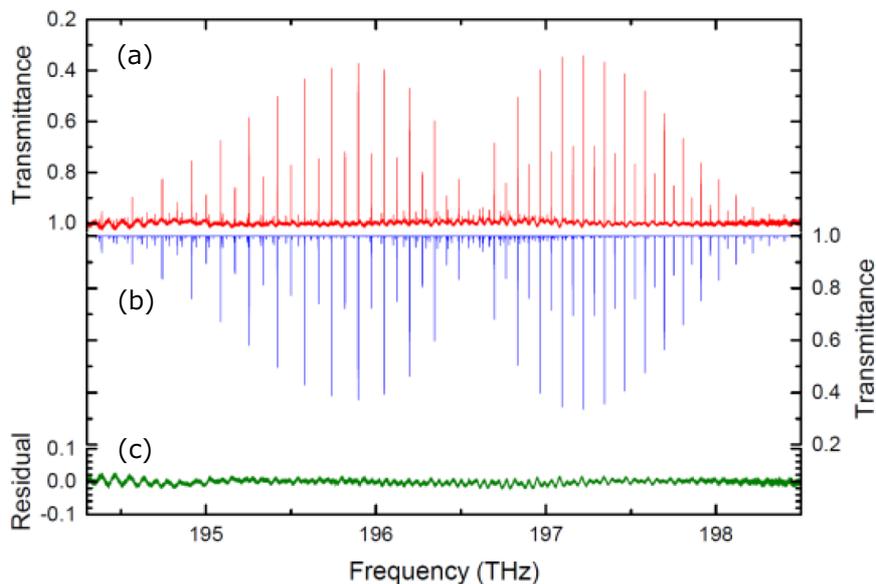


図 6.19 観測したアセチレンのスペクトルと HITRAN データとの比較. (a) 観測したスペクトル, (b) HITRAN データベースのパラメーターから計算したスペクトル, (c) (a) と (b) の差.

きくなっている。またバンドセンター付近では吸収強度が弱いのでエラーバーが大きくなっている。ずれの重み付き平均は 0.8 MHz であり、これはスペクトルの S/N とバックグラウンドの残余フリッジで制限されている。

表 6.2 アセチレン $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の絶対周波数計測.

Line	測定値 (MHz)	σ (MHz)	δ (MHz)*
<i>P</i> (10)	195 817 846.6	0.8	-1.8
<i>P</i> (9)	195 895 286.9	0.4	-1.1
<i>R</i> (9)	197 220 742.8	0.3	-0.9
<i>R</i> (10)	197 282 743.2	0.5	-1.6

* サブドップラー分解能分光 [112] との差.

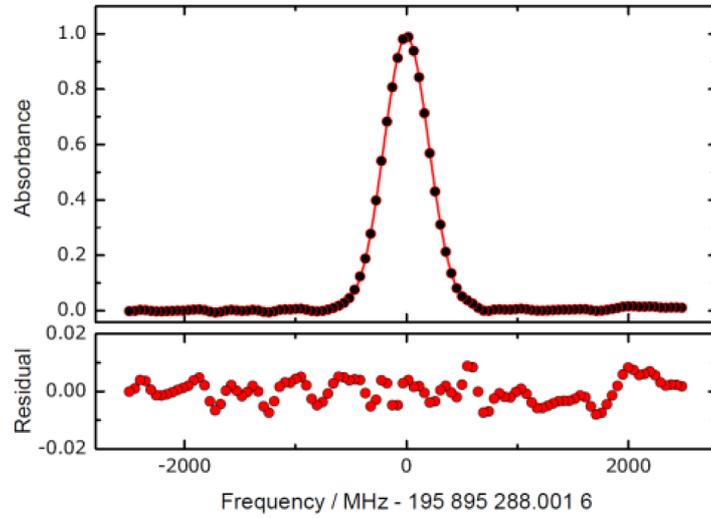


図 6.20 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ 振動バンドの $P(9)$ 遷移のスペクトル. プロット: 測定データ, 直線: フィッティング.

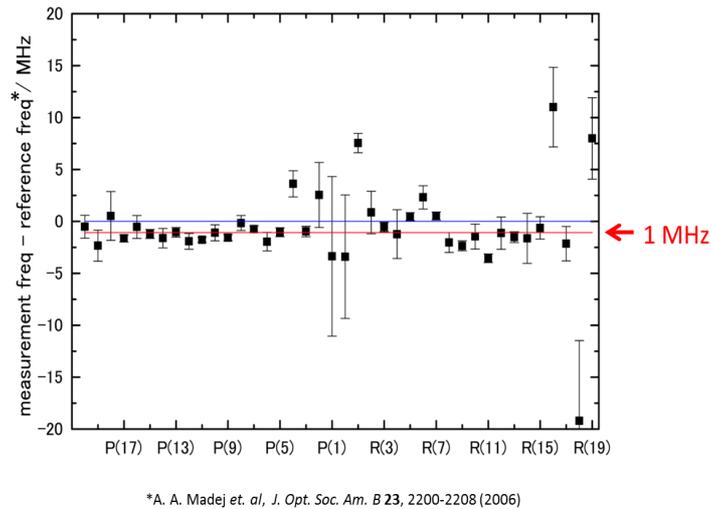


図 6.21 各遷移周波数のサブドップラー分解能分光データ [112] からのずれ. $P(1)$ 付近は遷移強度が小さいため, スペクトルの S/N が低く, ずれが大きくなっている. $R(19)$ 付近では光コムのパワーが非常に弱いため, スペクトルの S/N が低くなり, ずれが大きくなっている.

6.5.5 ノイズの評価

デュアルコム分光のノイズ評価は先行研究 [114] で議論されている。この評価方法を開発したデュアルコム分光計に適用した。測定条件は受光器の NEP(Noise Equivalent

Power) が $2 \times 10^{-14} \text{ W/Hz}^{\frac{1}{2}}$ 、光コムのパワー 3 mW、光コムの相対強度ノイズ (Relative intensity Noise; RIN) -116 dBc/Hz 、デジタイザーのダイナミックレンジ 4000 である。表 6.3 は図 6.18 のスペクトル取得時における、各ノイズ成分の規格化されたスペクトル密度を示す。規格化されたスペクトル密度は入射パワーに対するノイズの比で、測定時間 1s での S/N の逆数である。取得時間を T とすると、スペクトルの S/N は $T^{-\frac{1}{2}} \times$ (規格化されたスペクトル密度の各成分の自乗和の平方根) の逆数で与えられる。したがって、帯域 140 THz を測定時間 1 s で観測した際の S/N は約 0.07 である。S/N は、表 6.3 より光コムの RIN で制限されている。

表 6.3 デュアルコム分光計のノイズ成分.

Components	Normalized noise spectral density ($\text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$)
Detector noise	3.0×10^{-6}
Shot noise	0.066
Comb RIN*	14.58
Dynamic range of digitizer	0.45
Total	14.59

* Residual Intensity Noise

6.6 結論

本研究では、広帯域、高スペクトル分解能、高周波数精度、短時間測定を兼ね備えた広帯域デュアルコム分光計を開発した。最高性能の FTTR のスペクトル分解能はデュアルコム分光計と同程度であるが、測定時間は 10^4 倍程度長い。FTIR のスペクトル帯域は約 200 THz (0.9 - 1.9 μm) であり、受光器の帯域で制限されている。開発した広帯域デュアルコム分光計のスペクトル帯域は FTIR に匹敵する。また、観察するスペクトル帯域と測定時間は Δf_{rep} の設定で調節できる。広帯域特性より短時間測定が優先される場合、 Δf_{rep} を大きく設定する。さらに、高分解能が必要でない場合はインターフェログラムのアボダイゼーションとゼロフィリングを大きくすると、高い S/N のスペクトルが得られる。

サブ Hz の相対線幅を持つ光コムを用いて従来の FTS を超える特性をもつ超広帯域デュアルコム分光を実現した。

本章に関して発表した論文

S.Okubo*, K. Iwakuni*, H. Inaba, K. Hosaka, A. Onae, H. Sasada and F-L. Hong, "Ultra-broadband dual-comb spectroscopy across 1.0-1.9 μm ," submitted to Opt. Express

*These authors contributed equally to this work.

第7章

デュアルコム分光によるアセチレン分子の観察

1920年代に量子力学が確立し、分子構造に関しても量子力学を用いることで理論的理解が深まっていった。それと同時に、ネルンストランプやタングステンランプを光源とし、プリズム分光計や回折格子分光計を用いた分子分光が行われ、理論 [115] [116] と実験 [117] [118] の双方から分子のスペクトル構造解析が行われるようになった。小さな炭化水素分子はC-H基の基本振動バンドが $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 付近にあり、また慣性モーメントが小さいので分光が比較的容易である。そのため、アセチレン C_2H_2 、エチレン C_2H_4 、エタン C_2H_6 は適した研究対象であった。特に、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ は対称性が高い直線分子であり、スペクトル構造が単純である。また慣性モーメントが小さいので、分解能が低い分光器でも回転構造を観察することができる。そのため、振動バンドの同定や非調和性などの理論的解析が早くから行われてきた。これ以降、測定領域を短波長側に拡大し、さらなる高分解能化、高感度化のための装置開発が行われてきた。

本研究で観察する近赤外領域においては、Wiggins ら [119] が回折格子分光器で $2500\text{-}4150\text{ cm}^{-1}$ を観測し、同じく回折格子分光器で Plyler ら [120] は $4400\text{ - }6750\text{ cm}^{-1}$ 、Lafferty ら [121] は $6400\text{ - }6600\text{ cm}^{-1}$ を観測した。FTIR の登場以降は観測領域が拡大し、Smith ら [122] は $10,000\text{ cm}^{-1}$ まで、Kou ら [123] は $5500\text{ - }11,000\text{ cm}^{-1}$ を観測した。回折格子分光器の分解能は 0.03 cm^{-1} 程度、先行研究 [122] 当時の FTIR では 0.004 cm^{-1} 程度である。

レーザー分光も行われており、Kinugawa ら [124] はアセチレンを 170 Pa 封入した 1 m のセルに DFB レーザーを照射し、 $6450\text{ - }6570\text{ cm}^{-1}$ の領域で分光した。波長計で波数を不確かさ 0.0033 cm^{-1} で測定し、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の

$101(00)^0 \leftarrow 000(00)^0$, $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$, $101(01)^1 \leftarrow 000(01)^1$ バンドと $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$ の $101(00)^0 \leftarrow 000(00)^0$, $002(00)^0 \leftarrow 000(00)^0$ バンドの分子定数を決定した。Nakagawa ら [125] はサブドップラー分解能分光で $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ と $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ バンドを絶対周波数計測した。波長 $0.778 \mu\text{m}$ の Rb 原子の 2 光子遷移を基準にし、周波数の相対不確かさ 10^{-9} を実現した。Madjer ら [112] [126] は [125] と同じ遷移を光コムを用いて相対不確かさ 10^{-11} で絶対周波数計測した。 $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ バンド $P(16)$ 遷移は BIPM 勧告値 [127] に登録されている。

最も高感度な FTIR 分光データは Keppler ら [128] によって報告された。彼らは実効吸収長 352.5 m のホワイトセルにアセチレンを封入し、市販の FTIR 分光計 (Bruker IFS 120 HR) を用いて $5600 - 7150 \text{ cm}^{-1}$ の範囲を分解能 0.0128 cm^{-1} で観察した。 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の 32 の振動バンドと $^{12}\text{C}^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ の 5 つの振動バンドを同定し、各振動遷移について分子定数を決定した。

Keppler らが報告したように、この帯域には多くのアセチレンの振動バンドが存在するため、高感度、高分解能、高精度といったデュアルコム分光計の性能を利用すれば、サブドップラー分解能分光できないような強度の弱い遷移に対しても分子定数の精度を向上できる。本研究では、第 6 章で開発したデュアルコム分光計を用いて自然同位体比 (^{13}C の存在比:1.1 %) のアセチレンの $1.5 \mu\text{m}$ 帯の吸収スペクトルを観察し、[128] で決定された分子定数を用いて 6 つの振動バンドを同定した。吸収線をガウス関数でフィッティングし、遷移周波数を S/N の良いところでは相対不確かさ 10^{-8} 程度で決定した。

7.1 アセチレン分子の振動回転遷移

7.1.1 振動モード

C_2H_2 は振動の自由度 7 で、5 つの基本振動モードがある。そのうち 2 つが変角振動で 2 重縮退している。図 7.1 と表 7.1 はアセチレンの 5 つの振動モードを示す。等核分子である $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ は点群 $D_{\infty h}$ に属し、 $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$ は $C_{\infty v}$ に属す。振動モードは $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ では 2 つの Σ_g^+ 、1 つの Σ_u^+ と 1 つの Π_g 、1 つの Π_u 、 $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$ では、3 つの Σ^+ 、2 つの Π の既約表現に分類される。 $D_{\infty h}$ の場合は核の交換に対する対称性により g (gerade, 対称) あるいは u (ungerade, 反対称) の添え字がつく。 $C_{\infty v}$ の場合は g や u を取り除く。

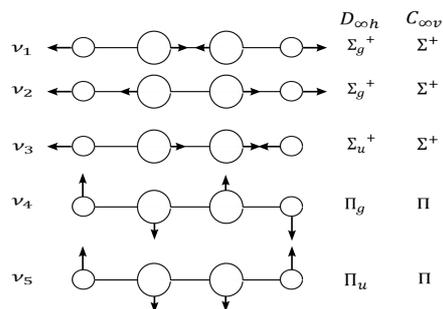


図 7.1 アセチレンの基本振動モード.

表 7.1 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の基準振動モードとその周波数 [129].

振動モード	対称種	周波数 / cm^{-1}	活性
ν_1	Σ_g^+	3397.12	対称 C-H 伸縮
ν_2	Σ_g^+	1981.80	対称 C-C 伸縮
ν_3	Σ_u^+	3316.86	反対称 C-H 伸縮
ν_4	Π_g	608.73	対称変角
ν_5	Π_u	729.08	反対称変角

7.1.2 選択則

点群 $D_{\infty h}$ では分子軸 z 方向の電気双極子モーメント μ_z は Σ_u^+ に属し、 (μ_x, μ_y) は Π_u に属す。遷移前後の振動状態の表現を Γ''_{vib} 、 Γ'_{vib} とおくと、 $\Gamma'_{\text{vib}} \otimes \Gamma''_{\text{vib}} \supset \Sigma_u^+$ あるいは Π_u を満たす準位間の遷移が許される。前者は $\Delta l = 0$ 、後者は $\Delta l = \pm 1$ に対応する。まとめると、振動遷移の選択則は

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad u \leftrightarrow g \tag{7.1}$$

である。

本章では各準位のパリティを表す e と f の表記を使用する。回転の波動関数のパリティは $(-1)^J$ で決まるため、直線分子の全パリティは J の偶奇で交互に変わる。そこで各準位の J 依存を除いたパリティを e と f で表す。全パリティが $+(-1)^J$ の場

合を e 、 $-(-1)^J$ の場合を f とする。 e と f についての選択則は、

$$\begin{aligned} Q \text{ ブランチの場合} & e \leftrightarrow f \\ P, R \text{ ブランチの場合} & e \leftrightarrow e, \quad f \leftrightarrow f \end{aligned} \quad (7.2)$$

である。

7.2 実験

本研究では 6.2 節で述べた分光計を用いて $1.5 \mu\text{m}$ 帯のアセチレンのスペクトルを観察した。図 6.8 のシグナル光の光路に長さ 15 cm で 13 回往復するホワイトセルを配置した。セルに封入するアセチレンの圧力はピラニゲージで測定して調節した。6.3 節で述べた連続測定のための信号処理を行いながらデータ取得し、スペクトルの規格化と横軸校正は 6.4 節で述べた方法を用いた。

7.3 得られたスペクトルと絶対周波数計測

図 7.2 はホワイトセルに C_2H_2 を 80 Pa 封入し、観察した吸収スペクトルと分散スペクトルを示す。横軸は絶対周波数で値付けられている。 Δf_{rep} は 9 Hz、最小測定時間は 110 ms である。50,000 回インターフェログラムを平均しており、全測定時間は 90 分である。吸収スペクトルと分散スペクトルはともに、参照信号で規格化している。図 7.3 は同じホワイトセルに自然同位体比の C_2H_2 を 270 Pa 封入して観測した吸収スペクトルである。横軸は絶対周波数が値付けられている。 $\Delta f_{\text{rep}}=21$ Hz、最小測定時間は 48 ms で 50,000 回インターフェログラムを平均しており、全測定時間は 40 分である。遷移強度の小さいバンドを観察するために試料圧力を高くしているため、図 7.3 では吸収強度の大きい $\nu_1 + \nu_3$ バンドのスペクトル線は飽和している。

スペクトルの同定とフィッティング

先行研究 [128] で決定された分子定数を用いて、各振動バンドのスペクトルをグラフ化し、観測したスペクトルと比較して各吸収線を同定した。用いたハミルトニアンは

$$H = H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} \quad (7.3)$$

で与えられる。ここで H_{vib} と H_{rot} はそれぞれ振動、回転のハミルトニアンである。第 1 項の対角成分は

$$\langle v | H_{\text{vib}} | v \rangle = T_v \quad (7.4)$$

となり、第2項の対角成分は式 2.74 より

$$\langle v, J, l | H_{\text{rot}} | v, J, l \rangle = B_v [J(J+1) - l^2] \pm \frac{q_l}{2} (v_i + 1) J(J+1) - D_v [J(J+1) - l^2]^2 + H_v [J(J+1) - l^2]^3 \quad (7.5)$$

である。ここで、 v と J は振動と回転の量子数で、 T_v は振動エネルギー、 B_v は回転定数、 D_v は遠心力歪み定数、 H_v は高次の遠心力歪み定数である。 v_i は変角モード (ν_4 あるいは ν_5) の振動量子数、 q_l は l タイプダブリング定数である。

図 7.3 から式 2.17 を用いて

$$\alpha(\nu) = -\ln[1 - T(\nu)] \quad (7.6)$$

を求めた。ここで、 $T(\nu)$ は規格化した吸収スペクトルである。パワー吸収係数 $\alpha(\nu)$ をガウス関数にフィッティングし、遷移周波数を求めた。 $\nu_1 + \nu_3$ バンドの圧力シフトは -2.2 kHz/Pa [130] であり、0.6 Torr の場合は 180 kHz で、装置の測定標準偏差より小さいので影響はない。しかし、20 Torr の場合、圧力シフトは約 6 MHz となり無視できない。他の吸収バンドに関しても圧力シフトは同程度であるので、周波数測定の際に考慮しなければならない。フィッティングパラメーターは、中心周波数、振幅、線幅、バックグラウンドのオフセットと傾きである。吸収線が接近している場合は、複数のガウス関数の和にフィッティングした。ただし、線幅は全ての吸収線で共通のパラメーターにした。表 7.2 から表 7.4 に同定した吸収線を示す。表の 2 列目にフィッティングで得られた中心周波数を示すが、ここでは圧力シフトは考慮されていない。本研究では $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ バンドを同定した。ここで振動バンドの表記は $\nu_1, \nu_2, \nu_3, (\nu_4, \nu_5)^{|l|=|l_4+l_5|}$ である。図 7.3 には $110(11)^0 \leftarrow 000(00)^0$ (バンドセンター 6623.136cm^{-1} 、198.6 THz) など変角振動が 2 量子励起されるバンドも観測されているが、本研究では上記の振動バンドのみ同定した。表 7.2 から表 7.4 の最右列にフィッティング不確かさを示す。これは S/N が高い遷移では数 MHz であり、吸収が弱く S/N が低い遷移場合でも数 10 MHz である。[128] では J が小さい領域の吸収線から分子定数を決定しているため、 J が大きくなると計算値の不確かさが大きくなる。また、吸収の大きなスペクトル線が近接している場合、バックグラウンドが直線から大きくずれ、フィッティング精度が悪化する。このため、一部の吸収線で計算値と測定値の差が大きく、同定が困難になる。より正確な同定を行うためには、確実に同定できた吸収線を用いて分子定数を決定し直し、高い J の吸収線や密集した領域の遷移周波数を再計算して同定することが必要である。また、遷移周波数が既知で近い領域にある吸収線のすそをあらかじめバックグラウンドから除去する必要がある。

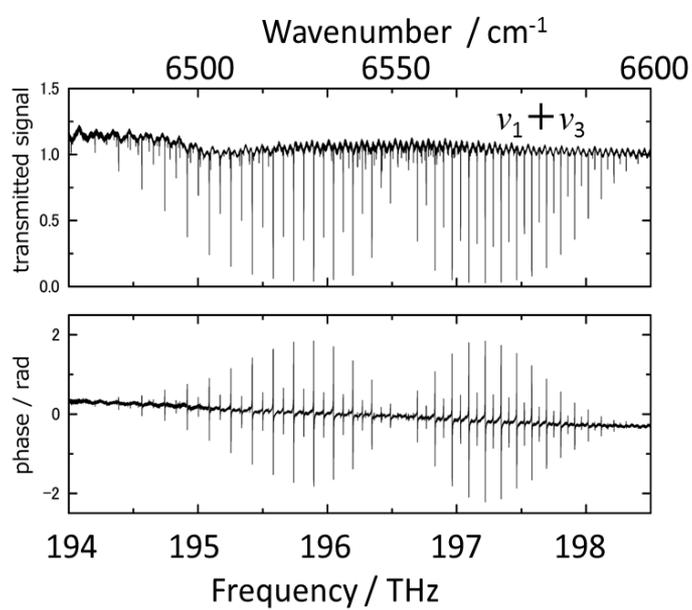


図 7.2 観測したアセチレンの $\nu_1 + \nu_3$ バンドの吸収と分散スペクトル. 0.6 Torr, 15 cm/pass \times 26 pass.

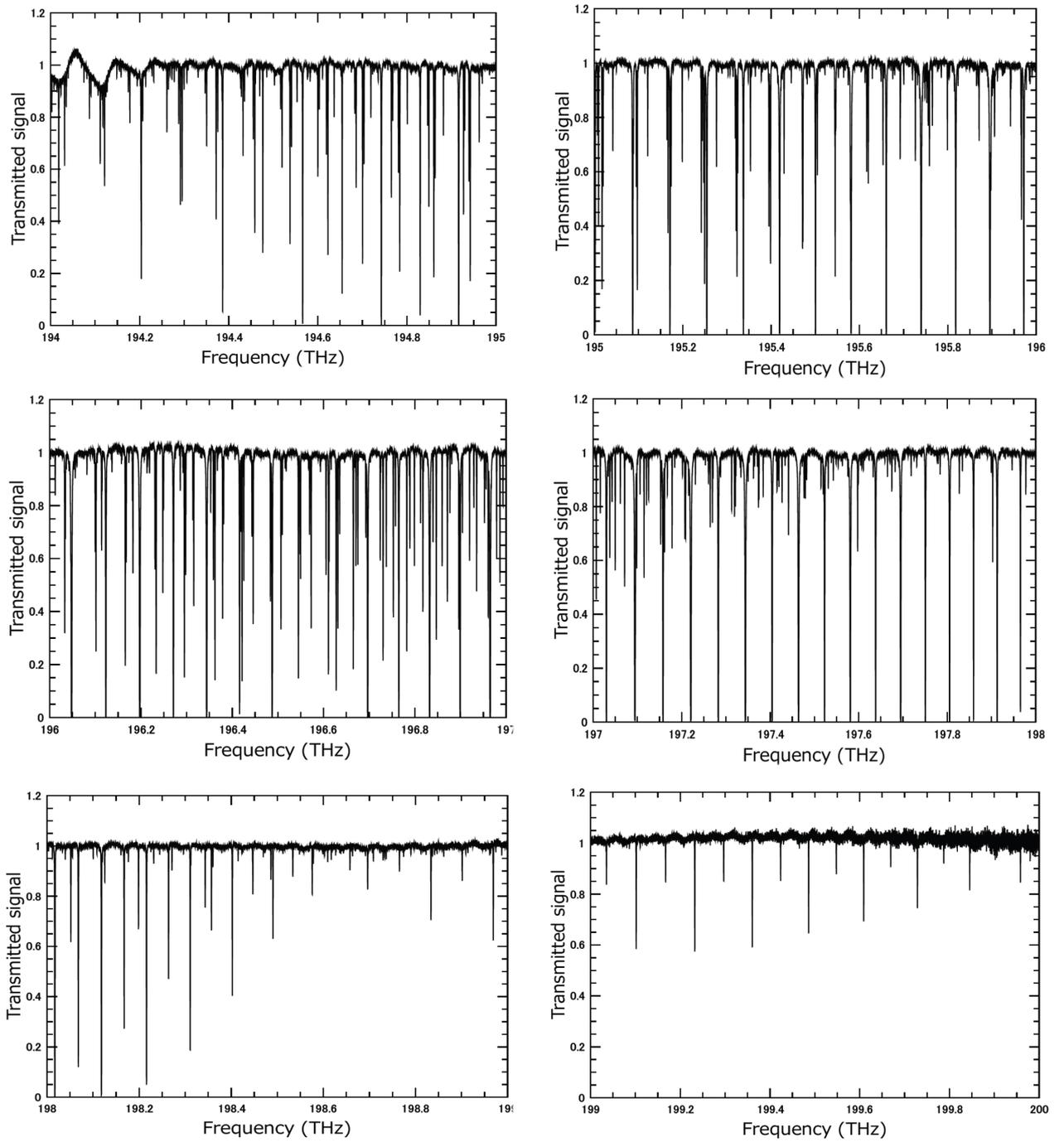


図 7.3 観測したアセチレンのスペクトル. 20 Torr, 15 cm/pass × 26 pass.

表 7.2 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ P ブランチ

	Obs. (MHz)	Uncertainty (MHz)
<i>Pf</i> (22)	194,031,460.5	3.2
<i>Pf</i> (21)	194,117,363.6	3.1
<i>Pe</i> (21)	194,121,261.0	3.1
<i>Pf</i> (20)	194,202,725.7	2.7
<i>Pe</i> (20)	194,206,973.8	3.6
<i>Pf</i> (19)	194,287,745.6	1.9
<i>Pe</i> (19)	194,291,454.7	1.4
<i>Pf</i> (18)	194,371,732.7	1.3
<i>Pe</i> (18)	194,375,359.6	1.6
<i>Pf</i> (17)	194,455,006.0	1.5
<i>Pe</i> (17)	194,458,528.7	1.3
<i>Pf</i> (16)	194,537,552.5	1.1
<i>Pe</i> (16)	194,540,975.7	1.3
<i>Pf</i> (15)	194,619,368.2	2.7
<i>Pe</i> (15)	194,622,672.7	1.2
<i>Pf</i> (14)	194,700,465.1	1.2
<i>Pe</i> (14)	194,703,640.5	1.3
<i>Pf</i> (13)	194,780,828.5	1.5
<i>Pe</i> (13)	194,783,863.9	1.8
<i>Pf</i> (12)	194,860,467.2	1.6
<i>Pe</i> (12)	194,863,343.0	1.2
<i>Pf</i> (11)	194,939,368.4	3.2
<i>Pe</i> (11)	194,942,084.0	1.1
<i>Pf</i> (10)	195,017,544.9	1.3
<i>Pe</i> (10)	195,020,076.6	4.2
<i>Pf</i> (9)	195,094,986.1	3.4
<i>Pe</i> (9)	195,097,322.7	1.1
<i>Pe</i> (8)	195,173,825.5	1.3

表 7.2 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ P ブランチ (続き)

	Obs. (MHz)	Uncertainty (MHz)
$Pe(7)$	195,249,572.9	1.5
$Pf(6)$	195,322,892.7	1.3
$Pe(6)$	195,324,570.1	4.0
$Pf(3)$	195,544,190.1	6.1
$Pe(3)$	195,545,093.5	1.1
$Pf(2)$	195,616,436.2	2.7
$Pe(2)$	195,617,034.8	8.7

表 7.3 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ Q ブランチ

	Obs. (MHz)	Uncertainty (MHz)
$Qe(1)$	195,758,303.0	2.5
$Qf(1)^*$	195,757,580.1	5.2
$Qe(2)^*$	195,757,580.1	5.2
$Qe(3)$	195,756,160.1	7.6
$Qf(2)$	195,755,526.2	5.4
$Qe(4)$	195,754,475.2	40.4
$Qe(5)^*$	195,752,272.8	4.9
$Qf(3)^*$	195,752,272.8	4.9
$Qf(4)$	195,748,010.3	3.5
$Qf(5)$	195,742,647.5	6.9

* 測定装置のスペクトル分解能では分解できない。

表 7.4 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ R ブランチ

	Obs. (MHz)	Uncertainty (MHz)
<i>Re</i> (2)	195,965,612.7	4.6
<i>Rf</i> (2)	195,966,609.6	1.5
<i>Re</i> (3)	196,033,016.6	1.9
<i>Rf</i> (3)	196,034,393.4	5.8
<i>Re</i> (5)	196,165,581.1	1.4
<i>Rf</i> (5)	196,167,739.6	4.6
<i>Re</i> (6)	196,230,713.7	3.6
<i>Rf</i> (6)	196,233,281.2	1.2
<i>Re</i> (7)	196,295,079.7	1.3
<i>Rf</i> (7)	196,298,068.4	3.9
<i>Re</i> (8)	196,358,678.0	3.2
<i>Rf</i> (8)	196,362,095.6	1.1
<i>Re</i> (9)	196,421,508.6	0.9
<i>Rf</i> (9)	196,425,370.6	2.7
<i>Re</i> (10)	196,483,694.7	2.5
<i>Re</i> (11)	196,544,856.9	1.6
<i>Rf</i> (11)	196,549,643.6	1.9
<i>Re</i> (12)	196,605,371.0	1.3
<i>Rf</i> (12)	196,610,644.4	1.4
<i>Re</i> (13)	196,665,122.7	1.9
<i>Rf</i> (13)	196,670,882.5	1.6
<i>Re</i> (14)	196,724,088.5	1.4
<i>Rf</i> (14)	196,730,359.4	1.3
<i>Re</i> (15)	196,782,287.2	1.2
<i>Rf</i> (15)	196,789,069.5	1.5
<i>Re</i> (16)	196,839,714.2	1.6
<i>Rf</i> (16)	196,847,020.7	1.3
<i>Re</i> (17)	196,896,370.3	1.0
<i>Rf</i> (17)	196,904,205.9	1.4

表 7.4 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ R ブランチ (続き)

	Obs. (MHz)	Uncertainty (MHz)
<i>Re</i> (18)	196,952,416.1	1.6
<i>Rf</i> (18)	196,960,627.7	1.1
<i>Re</i> (19)	197,007,161.7	1.3
<i>Rf</i> (19)	197,016,280.9	1.7
<i>Re</i> (20)	197,061,516.1	1.3
<i>Rf</i> (20)	197,071,179.9	1.3
<i>Re</i> (21)	197,115,069.3	1.2
<i>Rf</i> (21)	197,125,368.6	2.1
<i>Re</i> (22)	197,167,807.1	1.9
<i>Rf</i> (22)	197,178,421.3	1.4
<i>Rf</i> (23)	197,231,115.4	2.4
<i>Re</i> (24)	197,270,951.5	4.0
<i>Rf</i> (25)	197,333,883.4	5.9
<i>Re</i> (26)	197,370,973.0	6.2
<i>Rf</i> (26)	197,384,208.4	1.8
<i>Re</i> (27)	197,419,814.0	1.9

7.4 結論

開発したデュアルコム分光計を用いて $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ 遷移を同定し、絶対周波数計測した。相対不確かさは 10^{-8} 程度で、これらの周波数データから求められた分子定数は [128] の値を 1 桁以上改善するだろう。変角モードが 2 つ以上励起された振動状態からのホットバンドを含む他のバンドについても同様の測定を行うことで、系統的な分子のスペクトル構造の理解につながる。第 6 章では開発したデュアルコム分光計が FTIR 程度の広帯域特性をもつことを実証し、また本章ではデュアルコム分光計がフーリエ分光でありながらレーザー分光程度の精度で周波数測定可能であることを示した。

第 8 章

3 オクターブ広帯域コムが発生

第 4 章から第 7 章まで、光コムの「光周波数のものさし」あるいは「分光光源」としての有用性を述べてきた。本章では、その有用性を容易な方法で可視から中赤外までに拡大できる光コムの開発について述べる。計測や分光、その他分野において、広い波長域で光コムが入手できると非常に便利である。このような光コムが実現すると、様々な波長領域で参照周波数との周波数比較が可能になる。さらに、デュアルコム分光の光源としても有用である。

図 8.1 は分子のエネルギー階層構造を示す。可視領域には電子遷移、中赤外領域には振動遷移が存在する。近赤外領域には倍音 (overtone) や結合音 (combination) 振動遷移がある。スペクトルが可視から中赤外にわたる光コムがあれば、1 台の光コムで同じ分子の電子、振動、回転状態を調べることができる。電子遷移や振動遷移は遷移双極子モーメントが大きいため、周波数標準が多い。中赤外領域では CH_4 安定化 He-Ne レーザー ($3.39 \mu\text{m}$)、 OsO_4 安定化 CO_2 レーザー ($10 \mu\text{m}$) があり、可視領域には I_2 安定化 Nd:YAG レーザー (532 nm)、 I_2 安定化 He-Ne レーザー (543 nm , 633 nm) がある。広帯域スペクトルの光コムを用いると、これらの周波数基準を直接比較することができる。

様々な波長域での光コムを得るためには、波長変換が一般的な方法である。500 - 1000 nm の可視領域を含む光コムは広帯域化した Ti:Sapphire コムあるいは、ファトニック結晶ファイバー (PCF) を用いた Er コムの 2 次高調波発生により得られる。しかし、PCF への空間カップリングの不安定さにより、長時間稼働に必要な堅牢性がなかった。1000 - 2400 nm の近赤外コムは Er コムを HNLFF でスペクトル広帯域化して得られる。中赤外コムは Er コムあるいは Yb コムを用いた差周波発生法で $3.2 - 4.8 \mu\text{m}$ [132]、 $2.8 - 5.4 \mu\text{m}$ [133]、 $5 - 13 \mu\text{m}$ [134]、 $3 - 10 \mu\text{m}$ [135]、 $2.8 - 3.6 \mu\text{m}$ [27] が得られている。また、Yb コムの光パラメトリック発振 (OPO) [26] で $2.7 - 4.7 \mu\text{m}$ 得られる。OPO の場合は、1

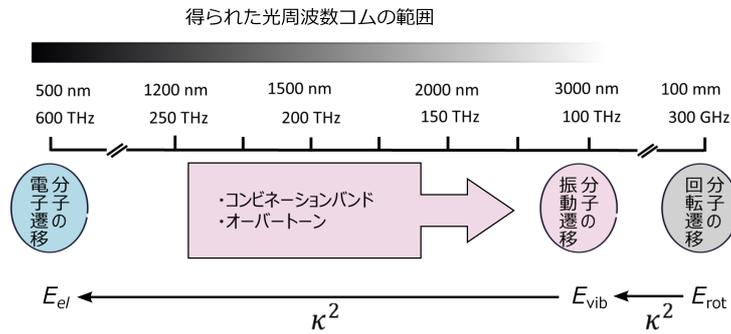


図 8.1 分子のエネルギー準位構造 [131]. 可視領域には電子遷移, 中赤外領域には振動遷移, マイクロ波領域には回転遷移がある. 電子, 振動, 回転のエネルギー E_{el} , E_{vib} , E_{rot} はボルンオッペンハイム定数 $\kappa = (\frac{m_e}{m_p})^{1/4}$ の自乗で大きくなる. ここで m_e は電子質量, m_p は陽子質量である.

W 程度のパワーが得られる。さらに中赤外コムで VAIP(1.4 節) を用いた分光が行われている [28, 136]。しかし, [27] 以外の先行研究では, 反転周期がチャープした PPLN を用いて, 結晶の傾きを変えて広帯域スペクトルを得ている。そのため, 前述したスペクトル帯域は同時には得られない。

本章では, 導波路型 PPLN と Er コムを用いた可視から中赤外にわたる広帯域光コムの発生について述べる。開発した光コム発生システムは全て光ファイバーで構成され, 環境擾乱に対し堅牢である。発生した可視コムの周波数コヒーレンスは, 波長 633 nm の He-Ne レーザー光と重ね, 検出されたビート信号の周波数を周波数カウンターで測定した。中赤外光が発生していることは, 中赤外用光スペクトラムアナライザーと, HCl の基本振動バンドの吸収線を観測して確認した。PPLN の出力は可視から中赤外まで同時に発生しており, 6 章で開発した広帯域デュアルコム分光計と合わせて分光実験への応用が期待される。

8.1 実験

図 8.2 は導波路型 PPLN を用いた可視から中赤外までの広帯域コム発生の実験系を示す。光コムのオシレーターは第 3 章で開発した Er ファイバーレーザーで, 繰り返し周波数は 48 MHz である。オシレーターの出力スペクトルは 1560 nm 付近を中心に半値全幅 30 nm 程度で広がっており, 出力パワーは数 mW である。出力は 4 分岐され, そのうちのひとつを波長変換に用いている。オシレーターの出力は 980 nm の励起用半導体レーザー

で双方向励起して EDFA で増幅する。EDFA で高出力パワーを得るため、EDF 前の SMF 長を調節して分散補償してパルスの広がりを防いでいる。EDFA で増幅後に HNLF によりスペクトルを 1000 - 2400 nm まで広げる。ここでも EDF と HNLF の間の SMF 長を調節し分散補償している。広帯域化したコムを SMF を介して結晶長 24 mm の PPLN に空間結合する。PPLN の擬似位相整合のための反転周期は $28.55 \mu\text{m}$ である。高変換効率を実現するため、PPLN 結晶へカップリングする SMF の長さを調節してパルスのチャープを補償している。ここでは SMF 長は 15 cm である。光コムは全て non-PM ファイバーで構成されているので、PPLN に結合するために、 $\lambda/4$ 板と $\lambda/2$ 板で偏光を調節して縦偏光にしている。PPLN の出力光は CaF_2 のレンズでコリメートして、分光器あるいは受光器に入力する。

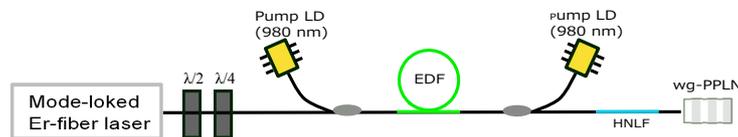


図 8.2 可視 - 中赤外コム発生実験. 黒線は SMF, 緑線は EDF, 青線は HNLF を示す.

8.1.1 得られた可視領域から中赤外領域にわたる広帯域コム

図 8.3 は観察した可視領域から中赤外領域にわたる広帯域コムのスペクトルを示す。可視は帯域 350 - 1700 nm の光スペクトラムアナライザー (Ando; AQ-6315A)、近赤外は帯域 1200 - 2400 nm の光スペクトラムアナライザー (Yokogawa; AQ-6375)、中赤外は帯域 2500 - 4500 nm の光スペクトラムアナライザー (Thorlabs; OSA205) で観察した。3 つの異なる光スペクトラムアナライザーを用いているため図 8.3 にはノイズフロアを示している。可視コムは 500 nm 以下まで、中赤外コムは 4400 nm まで広がっている。中赤外コムのスペクトルには、 $2.6 \mu\text{m}$ に大気の水の吸収と、 $4.3 \mu\text{m}$ に大気の大気中の二酸化炭素の吸収線が見えている。図 8.3 の下の写真は、回折格子で分光し、市販のカメラで撮った可視コムを示す。赤から紫にかけて連続的なスペクトルが見えている。カメラのフィルターで短波長側は切れているが、肉眼ではさらに短波長まで見えている。 $\lambda/4$ 板や $\lambda/2$ 板を回して偏光を変えると、波長変換で発生するスペクトルが変化する。これは、光コムの各モードの偏光が異なるため、波長板を回すと PPLN で位相整合するコムのモードの組み合わせが変わるためである。PPLN への入射パワーが約 120 mW のとき、可視光のパワーは約 30 mW、中赤外光のパワーは約 $250 \mu\text{W}$ である。

分光器で可視や近赤外の高次回折光ではなく、中赤外光を検出していることを確認するために、HCl 分子の基本振動バンドの吸収スペクトルを観察した。図 8.4 に観察した $P(2)$ から $R(8)$ の吸収線を示す。これらの結果から、可視～近赤外～中赤外にわたり、3 オクターブ以上にわたってコムが広帯域化した。

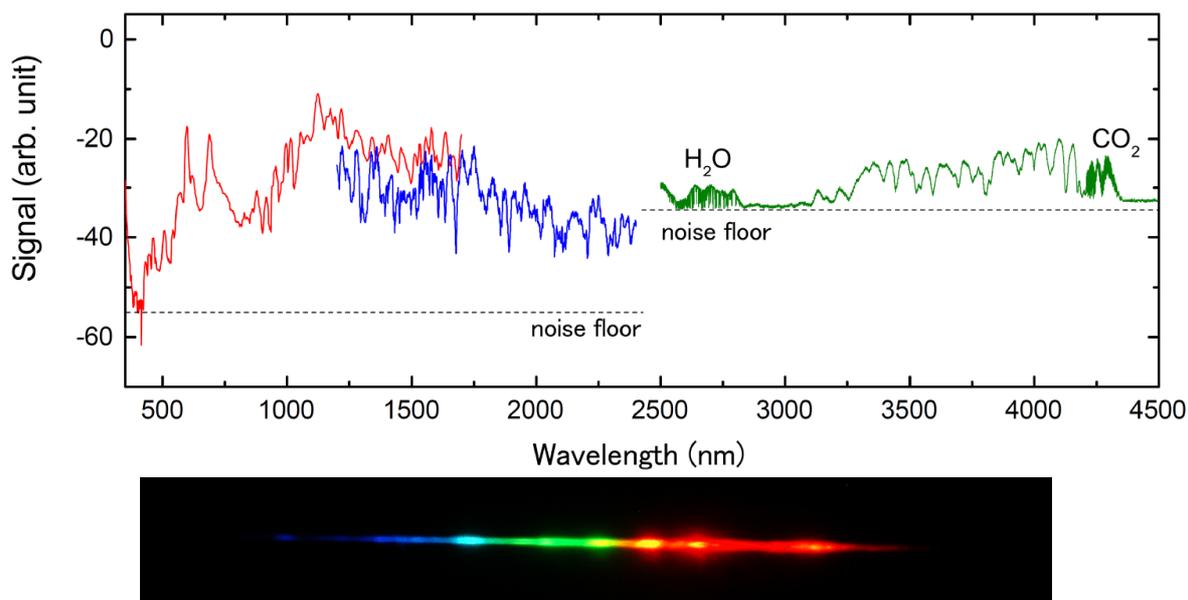


図 8.3 観察した 500 - 4500 nm に広がる光コムのスペクトル. 下図は PPLN 出力光を回折格子で広げてスクリーンに投影し、可視に感度のある市販のカメラで撮影したスペクトルを示す.

8.1.2 周波数計測

発生した中赤外コムの周波数コヒーレンスを確認するため、光コムのモード間のビート (繰り返し周波数) を検出した。図 8.5 は得られた中赤外光を帯域 100 MHz の InSb 受光器に入射し、光コムの f_{rep} ビート信号を観察した。その結果、繰り返し周波数の 8 次の高調波まで観測された。

可視コムの計測への有用性を示すため、波長 633 nm の He-Ne レーザーと干渉させてビート信号を得て、周波数カウンターで周波数カウントした。図 8.6(a) は実験セットアップを示す。ビート信号は 2 つに分けられ、それぞれ別のトラッキングオシレーター (TO#1、#2) に入力する。TO は入力信号に位相同期された電圧制御可変発振器 (Voltage Controlled Oscillator: VCO) である。各 TO の出力をそれぞれ別の周波数カウンターに入

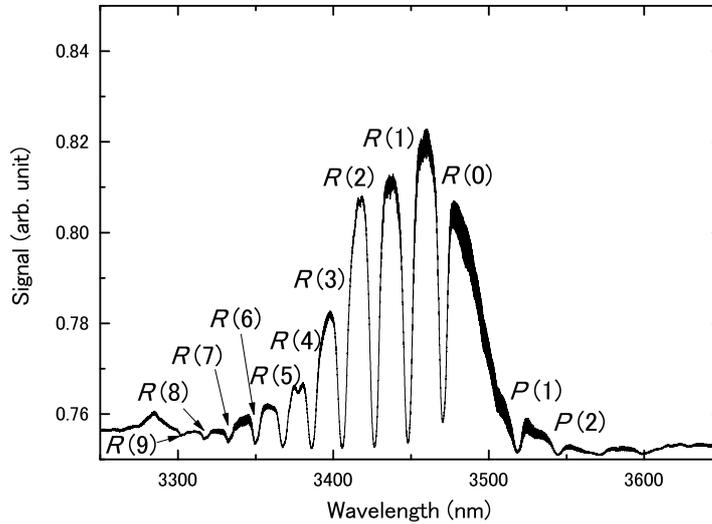


図 8.4 観察した HCl 振動基本バンドの吸収スペクトル.

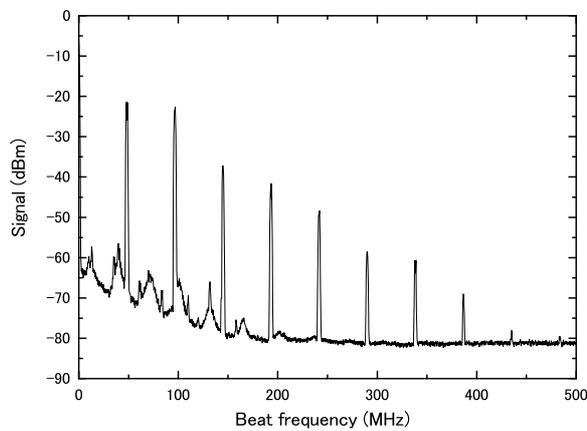


図 8.5 観察した中赤外コムの f_{rep} ビート信号. RBW = 1 MHz, VBW = 1 kHz.

力する。光コムで発生する問題と測定系の不備を区別するため、2 台の周波数カウンターで測定する。光コムに問題が発生した場合は、2 台の周波数カウンターの出力両方にスパイクが発生し、測定系に問題が起きた場合は問題が起きた経路の方の周波数カウンターにスパイクが生じる。測定系でサイクルスリップがなく、周波数が正確に測定できていれ

ば、これら 2 つの周波数カウンターは同じ値を出力する。TO#2 の出力はビート信号を 30 MHz に安定化するために使用し、制御信号は He-Ne レーザーの温調に帰還する。図 8.6(b) は観察したビート信号を示し、RBW300 kHz で S/N 約 20 dB である。図 8.6(c) は TO#1 を介した周波数計測の結果で、図 8.6(d) は TO#1 と TO#2 の周波数カウントの差を示す。平均時間は 1 s である。1000 s 以上にわたってサイクルスリップなく周波数をカウントでき、これは PPLN で発生した可視コムがコヒーレンスがあり、計測に有用であることを示す。

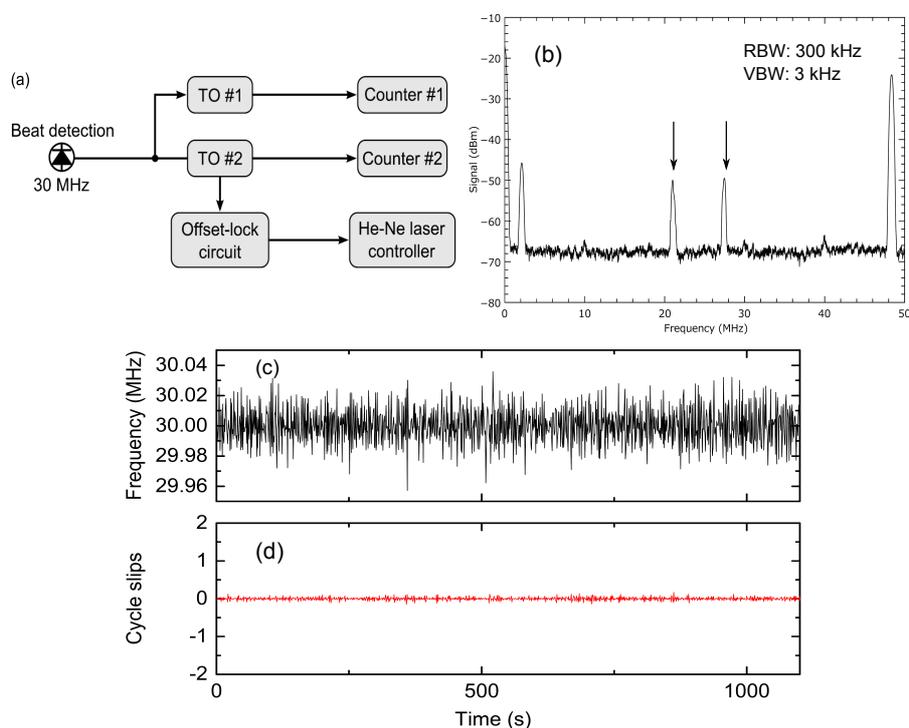


図 8.6 可視コムを用いた周波数計測. (a) 実験セットアップ, (b) 波長 633 nm の He-Ne レーザー光とのビート信号, (c) TO#1 の周波数測定結果, (d) TO#1 と TO#2 の周波数測定の結果.

8.2 広帯域コム発生メカニズム

使用した PPLN 結晶は差周波発生で広帯域中赤外光が発生するように設計されている。図 8.7 はシグナル光の波長に対して差周波発生の際の擬似位相整合条件を満たすidler光とポンプ光の波長を示す。反転周期 d が $28.55 \mu\text{m}$ 、 $26 \mu\text{m}$ 、 $30 \mu\text{m}$ の場合について計算した。本研究で用いた結晶の反転周期は $28.55 \mu\text{m}$ であり、この場合 $2 \mu\text{m}$ 付近から $4 \mu\text{m}$

付近にわたって中赤外光が得られることを示している。本研究では、光路に波長 $2.5 \mu\text{m}$ 以上を通すフィルターを挿入しているため、短波長側は観察されないが、傾向は実験結果と一致する。

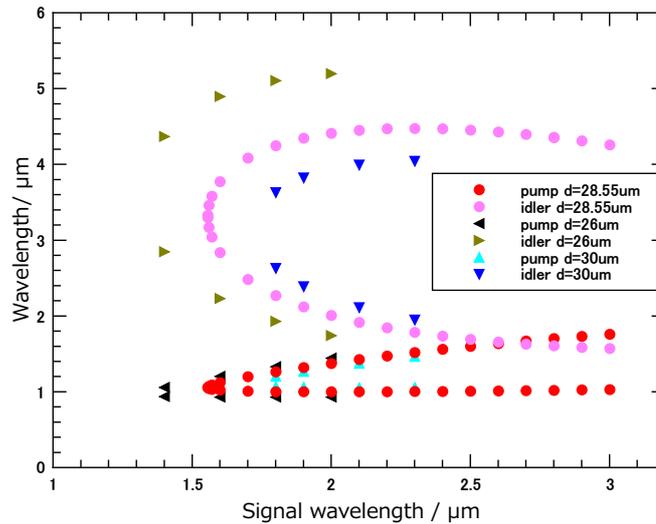


図 8.7 擬似位相整合による中赤外光発生計算。

一方、可視コムは高次高調波発生で広帯域可視光が発生している。図 8.8 は Er ファイバークムのスペクトルを HNLFF で広帯域化せずに、EDFA の出力をそのまま PPLN に入射して得られたスペクトルである。780 nm と 520 nm に鋭いピークがあり、これらは光コムのおシレーター出力スペクトルの中心波長である 1560 nm の 2 次高調波と 3 次高調波である。また、図 8.9 の上図の赤線で示した信号は、ceo ビート信号である。EDFA の出力スペクトルを HNLFF で広帯域化し、PPLN に入射して得られた波長 633 nm 付近の赤い光を帯域 125 MHz の InGaAs 受光器に入射して得た。これは、2 次高調波発生プロセスと 3 次高調波発生プロセスで得られた 633 nm の可視コムが干渉して ceo ビート信号が見えている。下図は 30 MHz 付近の ceo ビート信号の拡大図である。近赤外コム f の $f-2f$ 干渉計で得た ceo ビート信号で f_{ceo} を安定化しているため、キャリアの両側にサーボパンプが見えている。図 8.9 の青緑線の信号も同様にして得られた青緑色の可視光の ceo ビート信号である。PPLN で発生した可視光のほぼ全域でこのような ceo ビート信号が観測された。

図 8.8 と図 8.9 から、広帯域可視コムは先行研究 [137] と同様に 2 次高調波あるいは 3 次高調波で発生していると推測されるが、使用した PPLN の反転周期を用いて擬似位相整合を達成する波長の組み合わせを計算すると、ある波長の組み合わせのみで 2 次高調波

が発生し、広帯域な可視光は得られなかった。この計算では基本モードだけが位相整合すると仮定して計算していたが、PPLN の導波路の大きさ (高さ $12 \mu\text{m}$ × 幅 $16 \mu\text{m}$) に比べ、可視光の波長が短いことを考慮して横モードとの位相整合を再計算した。その結果、 $750 \mu\text{m}$ までは 2 次高調波発生プロセスで得られることが確認できたが、より短波長側の発生メカニズムは 解明に至らなかった。光パルスのパルス幅が 1 ps 程度と非常に狭いので、位相整合条件に関係なく可視光が発生している可能性がある [138]。

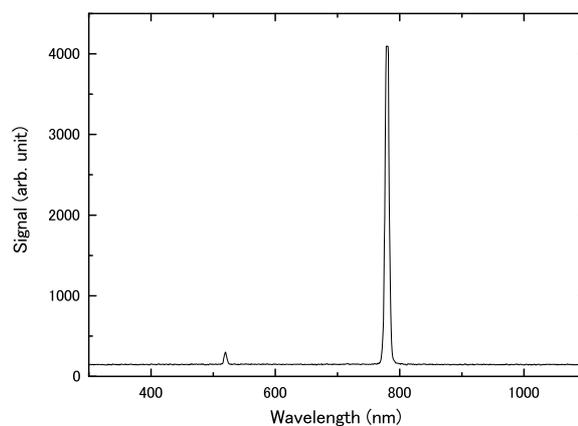


図 8.8 PPLN による 2 次, 3 次高調波発生.

8.3 結論

導波路型 PPLN と Er コムを用いて、可視から中赤外にわたる 3 オクターブ以上の広帯域コム発生に成功した。中赤外コムに関しては、分光器や光スペクトラムアナライザーで HCl、大気の水と二酸化炭素の中赤外の吸収線を観測した。また f_{rep} の 8 次高調波までを観察し、発生した中赤外コムのコヒーレンスを実証した。可視コムに関しては、波長 633 nm の He-Ne レーザーと可視コムの一つのモードとのビート信号の周波数を測定した。これらの結果は得られた広帯域コムが分光や計測に有用であることを示す。計算結果との比較から、中赤外コムは差周波発生法より発生していることが解明した。

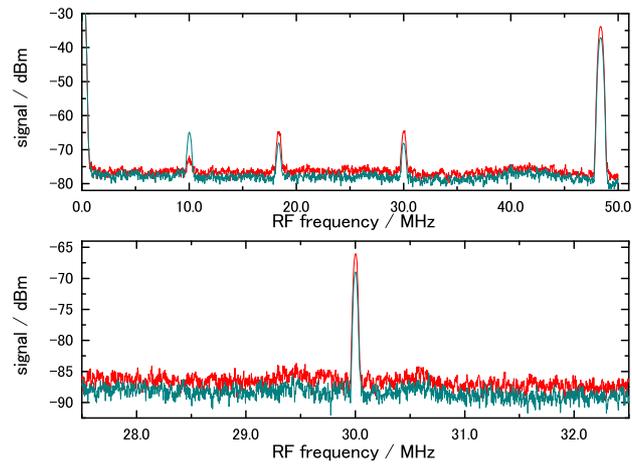


図 8.9 $2f - 3f$ 干渉で得られた f_{ceo} . (上)RBW = 300 kHz, VBW = 3 kHz, (下)RBW = 30 kHz, VBW = 300 Hz.

第9章

結論

本章では、本研究で得られた成果と今後の展望について述べる。

9.1 本研究の成果

光コムを用いた新しい高性能分光計を開発し、分光実験に応用した。光コムを「周波数基準」として利用し、中赤外差周波光源による飽和吸収分光計と組み合わせた。この分光計は、光コムでCWレーザーの絶対周波数の値付け、周波数掃引、線幅の狭窄化を行ない、高分解能、高精度、高感度な分光測定を可能にした。これを用いて CH_3I と HCl のサブドップラー分解能分光を行った。 HCl 分子に関しては従来の分解能を2桁弱、周波数決定精度を2桁程度改善する分光データを提供した。

また、光コムを分光光源として利用したデュアルコム分光計を開発した。2台の光コムの相対線幅を1 Hz以下に狭め、これまで実現されなかった広帯域デュアルコム分光計の開発に成功した。 CH_4 (1.67 μm)、 C_2H_2 (1.52 μm , 1.04 μm)、 H_2O (1.87 μm , 1.38 μm)の吸収スペクトルを含む1.0 - 1.9 μm (140 THz)のスペクトルを1ショット(測定時間130 ms)で観測し、開発したデュアルコム分光計の広帯域特性を実証した。また、 C_2H_2 の7つの振動バンドで絶対周波数測定し、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ バンドの周波数はサブドップラー分解能分光データと1 MHz以内で一致した。これにより、デュアルコム分光計の分解能、感度、精度の高さを実証した。

9.1.1 サブドップラー分解能分光

光周波数コムを周波数基準にした分光計の開発

光コムを周波数基準にした中赤外差周波分光計を開発した。波長 $1.55 \mu\text{m}$ の ECLD をシグナル光、 $1.06 \mu\text{m}$ の Nd:YAG レーザーをポンプ光として導波路型 PPLN に入射し、差周波発生により $3.4 \mu\text{m}$ 中赤外アイドラー光を得た。アイドラー光を共振器吸収セルに入射し、透過光を InSb 受光器で検出した。シグナル光とポンプ光はそれぞれ光コムの最近接モードに位相同期し、アイドラー光の線幅を狭窄化した。この分光計では、光コムの繰り返し周波数を掃引して、アイドラー周波数を変化させる。さらに光源のパワー揺らぎの影響を低減して高感度化するため、シグナル光のオフセットロックに変調を加えて位相敏感検波を行い、ゆっくり変動するノイズ成分を除去した。そのため、周波数ドリフトとパワー揺らぎがないので長時間信号を積算でき、感度が向上した。その結果、これまで観測できなかった吸収強度の弱い遷移も観測し、高精度で絶対周波数計測ができるようになった。

この分光計を用いて CH_4 分子 ν_3 バンド $P(7)F_2^{(2)}$ の絶対周波数計測を行った。決定した周波数は CIPM 勧告値、先行研究 [70] と不確かさの範囲内で一致し、また不確かさの大きさも同程度だった。この結果から開発した周波数掃引型の分光計の周波数精度の高さを実証した。

ヨウ化メチル CH_3I 分子 ν_1 バンドの超微細構造の観察と分子定数の決定

光コムを周波数基準にした分光計を用いて CH_3I 分子の振動回転遷移のサブドップラー分解能分光を行った。分解能 280 kHz で ν_1 バンド $P(22,6)$ と $P(23,5)$ の超微細構造を観測し、スペクトル線をローレンツ関数の 1 階微分でフィッティングして遷移周波数を不確かさ 5 kHz 程度で決定した。さらに、測定した振動回転遷移のそれぞれの電気四重極相互作用定数 eqQ/h を不確かさ 0.18 MHz と 0.15 MHz で決定した。先行研究 [70] では、周波数の決定精度は 1 桁低いが 29 本の振動回転遷移に含まれる 145 本の超微細分裂から eqQ/h を不確かさ 0.18 MHz で決定している。本研究では、高分解能かつ高精度な分光計を用いることで少ないデータ数から eqQ/h を同程度の精度で決定した。

塩化水素 HCl 分子の基本振動バンドの超微細構造の絶対周波数計測と分子定数の決定

光コムを周波数基準にした分光計を用いて HCl 分子の基本振動バンドのサブドップラー分解能分光を初めて行い、 $R(0) - R(4)$ の超微細構造を観測した。分光計の高分解

能、高感度特性により HCl の超微細構造間のクロスオーバー共鳴が本研究で初めて観測された。クロスオーバー共鳴を利用して H^{35}Cl の $R(0) - R(4)$ 、 H^{37}Cl の $R(0) - R(3)$ の $\Delta F = 0, \pm 1$ 全ての遷移周波数を決定した。典型的な不確かさ 10 kHz 程度であった。さらに、振動励起状態の 6 つの分子定数を決定し、決定した定数から計算した遷移周波数の不確かさは H^{35}Cl と H^{37}Cl とともに 10.1 kHz だった。

9.1.2 デュアルコム分光

広帯域デュアルコム分光計の開発

図 9.1 に本研究の成果を示す。2 台の狭相対線幅光コムを用いて広帯域デュアルコム分光計を開発した。オシレーター中に電気光学変調器を挿入した光コムを開発した。これにより共振器長を高速に制御でき、2 台の光コムの相対線幅を 1 Hz 以下に狭窄化した。その結果、2 台の光コムの繰り返し周波数の差 Δf_{rep} を数 Hz まで低く設定でき、広帯域スペクトルを観測できる。本研究では受光器のスペクトル帯域全体を観察するために $\Delta f_{\text{rep}} = 7.7$ Hz に設定し、 C_2H_2 、 CH_4 、 H_2O の吸収線を含む 1.0 - 1.9 μm の範囲スペクトルを 1 ショットで観測した。従来の最大観測帯域 15 THz をしのぐ、140 THz にわたる広帯域デュアルコム分光を実現した。また、観測帯域を狭めて、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $\nu_1 + \nu_3$ 振動バンドを観測し、絶対周波数計測を行った。測定した周波数はサブドップラー分解能分光データ [112] と 1 MHz 以内で一致した。これらの結果から、開発したデュアルコム分光計が高分解能、高感度、高速データ取得と広帯域特性を併せ持つことが実証された。

アセチレン C_2H_2 の絶対周波数計測

開発したデュアルコム分光計を用いて 1.5 μm 帯のアセチレンの振動バンドを観測した。FTIR 分光 [128] で決定された分子定数を用いて、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ の $101(10)^1 \leftarrow 000(10)^1$ バンドを同定し、絶対周波数計測した。この領域には、オーバートーンや変角振動が複数励起された振動モードが多数存在する。これらの振動モードも解析することで、異なる振動準位間の摂動であるフェルミ共鳴 [40] など含め系統的な解析が行える。取得したスペクトルの分解能は先行研究 [128] より約 1 桁高く、また周波数確度は 2 桁以上高い。したがって、本研究で得られた周波数データから分子定数は少なくとも 1 桁向上すると見積られる。

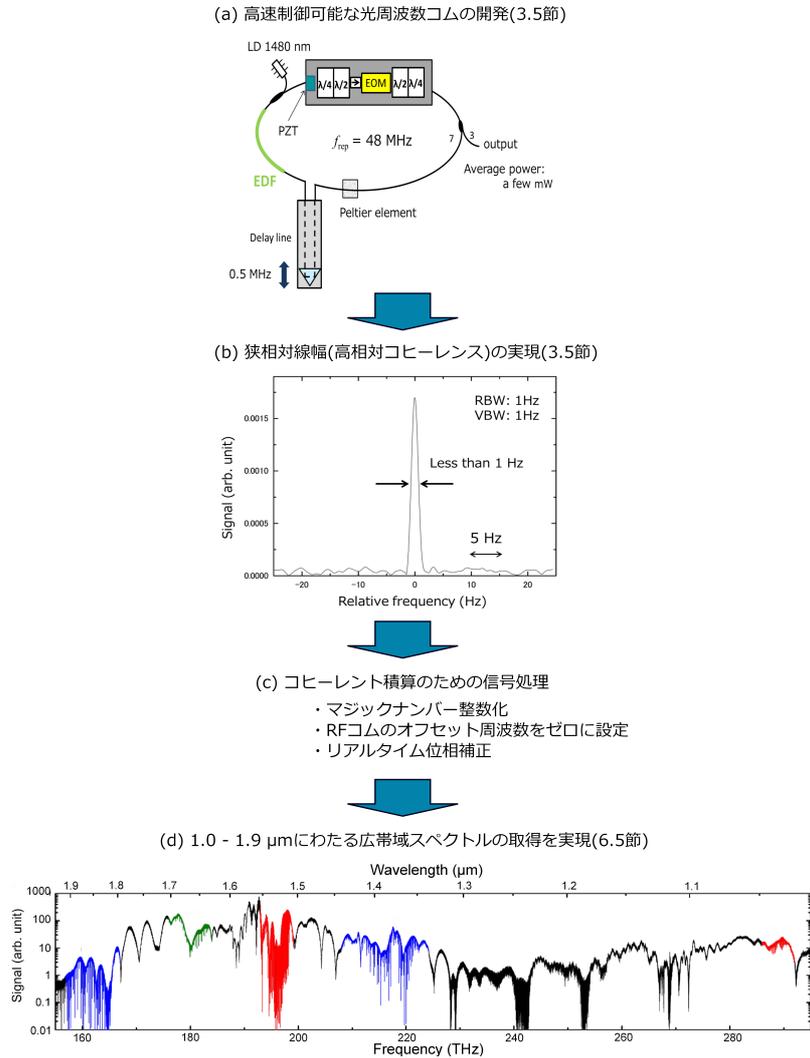


図 9.1 広帯域デュアルコム分光の研究成果. (a)3.5 節でオシレーター中に EOM を組み込んだ高速制御可能な光コムを開発した. 共振器長の制御帯域 4 MHz を実現し, 2 台の光コムの相対線幅は 1 Hz 以下になった (b). (c) コヒーレントな連続測定を可能にするための信号処理系を開発した. 特にリアルタイム位相補正は相対コヒーレント時間 (相対線幅の逆数) が長いいため実現した. (d) 相対線幅が狭いため, 2 台の光コムの繰り返し周波数の差 Δf_{rep} を 7.7 Hz に設定できた. これにより, 周波数分解能 48 MHz で 1.0-1.9 μm (140 THz) にわたる帯域を 1 ショットで観測できた (d). この帯域の長波長側は受光器の帯域で制限され, 短波長側は光コムのスペクトル帯域で制限されている .

デュアルコム分光計の改良すべき点

本研究で開発したデュアルコム分光計は (1) 不均一な光コムのスペクトル、(2) 不完全なスペクトルの規格化を改良すべきである. (1) : 光コムのスペクトルは高非線形ファイ

バーを通ると、図 3.8 に示すように 1-2 μm に広帯域化される。しかし、スペクトルはフラットではなく、領域ごとにコムモードのパワーが異なる。そのため、パワーの小さい領域にある分子の吸収線の S/N が悪くなる。近年、Nishizawa らにより、パルス波形整形により ± 1 dB でフラットな広帯域化ができることが報告されている [52]。この手法を用いれば、高 S/N で様々な振動バンドを観察できるようになる。(2) : C_2H_2 のスペクトルの規格化を行うために、液体窒素で冷却してガスを回収している。この過程で、光学素子が温度変化して光路も変わるため、規格化でバックグラウンドのノイズを除去しきれていない。これを回避するために、真空ポンプの導入は必須である。また、観測したスペクトルに光コムのおシレーター中の EOM モジュール由来と推測されるフリッジがあり、バックグラウンドが直線ではフィッティングできない。このため、決定した遷移周波数の値が、サブドップラー分解能分光から決めた値から実験不確かさ以上にずれている (表 6.2)。このフリッジを除去するには、モジュール設計の見直し、あるいは完全な規格化や、高次項まで含めたバックグラウンドのフィッティングが必要である。

9.1.3 導波路型 PPLN による広帯域コムの発生

導波路型 PPLN を用いて広帯域コムを得た。Er ファイバーコムのオシレーターの出力を高非線形ファイバーに入射し、1 - 2 μm までスペクトルを広帯域化した。これを導波路型 PPLN に直接入射し、非線形効果により少なくとも 500 - 4500 nm にわたる広帯域コムを得た。このような広帯域コム発生法は本研究が初めてであり、また得られたスペクトル帯域は従来最大の 1000 - 3450 nm [27] を大きく上回り最も広い。中赤外光は擬似位相整合による差周波発生により 2.5 - 4.5 μm 光が発生した。また、500 nm 付近までの広帯域可視光が観測された。発生メカニズムは高次横モードの擬似位相整合による高調波発生あるいは位相不整合条件下での高調波発生が考えられるが解明には至っていない。

中赤外域のコムに関しては、HCl の基本振動バンドと大気中の H_2O 、 CO_2 の吸収線を観測し、中赤外光が発生していることを確認した。また、中赤外光を冷却 InSb 受光器に入射し、RF スペクトラムアナライザーで光コムの繰り返し周波数ごとにビート信号が現れることを確認した。これにより、差周波発生で得られた中赤外光はコヒーレンスをもった“コム”であることを実証した。可視領域のコムに関しては、これを基準に CW レーザーの周波数計測をすることでコヒーレンスを確認した。本研究で得られた広帯域コムは分光や計測に有用であることを示した。

9.2 将来展望

9.2.1 サブドップラー分解能分光

PH₃ 分子の反転スペクトルの観察

PH₃ 分子は NH₃ 分子と似た分子構造をしている。その H₃ の作る平面を P(N) が突き抜ける運動のポテンシャルは、中央に障壁があり、トンネル効果で障壁の両側を行き来する。NH₃ の場合、ポテンシャル障壁は 2,000cm⁻¹ で、反転分裂はマイクロ波分光で容易に観測できる (反転周波数: 数 10 GHz)。一方、PH₃ の場合、障壁の高さは 11,300 cm⁻¹ ($v_2 = 3$ 状態の反転周波数: 100 kHz 以下) と理論的に予測されており [139]、実験的には観測されていない。本研究で開発した分光計を改良し、さらなるスペクトルの狭線幅化、高感度化により振動励起状態で観測できる可能性がある。

電子 陽子質量比の測定

一般相対論の等価原理を調べるため、無次元量である $\frac{m_p}{m_e}$ の時間変化が調べられている。ここで m_p は陽子の質量、 m_e は電子の質量である。 $\frac{m_p}{m_e}$ の値を精密に測定することは QED の検証にも重要である。分子の振動遷移周波数は $\frac{m_N}{m_e}$ の値に敏感であり、 $\frac{m_p}{m_e}$ の測定に適している。ここで m_N は原子核の質量である。現在、SF₆ 分子の 10 μm 帯にある $2\nu_3$ バンド $P(4)E^0$ 遷移の測定で、時間変化は $\frac{1}{m_p/m_e} \frac{\partial}{\partial t} \frac{m_p}{m_e} = (-3.8 \pm 5.6) \times 10^{-14} \text{yr}^{-1}$ と報告されている [140]。本研究で開発した分光装置の周波数精度は 10^{-11} である。あと 3 桁向上させるには、長時間測定による S/N の向上と、光と分子の相互作用時間を長くすることによる分解能の向上が必要である。前者に対しては、現在 S/N を制限している変調しても残る高次のパワー揺らぎの効果を $3f$ 信号を利用するなどして排除する必要がある。後者に対しては、分子冷却が必須である。超音速分子線 [141] では断熱膨張により分子が冷却される。速度の遅い分子を選択的に取り出すと、並進温度が 10^{-1} K 程度まで冷却される [142]。これにより、分子の速度が室温に比べ 2 桁小さくなり、相互作用時間が長くなる。

10^{-14} の測定を行うには、周波数基準を変更する必要もある。本研究で使用した Rb 時計は平均時間 1 s で不確かさ 10^{-12} である。クライオジェニック・サファイア・オシレーター [143] は平均時間 1 s で不確かさ 10^{-15} 台であるので、精密測定の基準に使用できる。

キラル分子

さらに周波数精度が向上すると、パリティ対称性の破れによるキラル分子のエネルギー差を測定できる。右手系と左手系のエネルギー差 $\Delta\nu$ は遷移周波数 ν に対し $|\Delta\nu/\nu| = 10^{-16} - 10^{-19}$ と理論的に予測されている [144]。パリティ対称性の破れは、高エネルギー実験と精密分光実験で検証されている。高エネルギー実験では、衝突エネルギーを 10^{12} eV 程度に上げて実験されており、一方、分光実験では分解能を 10^{-18} eV (数 mHz) まで上げることを目指して実験されている。両者の結果を比べることで、より正確に標準理論の検証を行える。

9.2.2 デュアルコム分光

開発したデュアルコム分光計は (1) CW レーザ分光に匹敵する高い周波数精度 (光コムの各モード周波数の絶対値が高精度で既知であるため)、(2) フーリエ分光の特長である広い観察帯域 (2 台の光コムの相対線幅が狭いため)、(3) 短時間測定 (パルスの遅延を利用してスキャンするため)、(4) 高分解能 (光コムの繰り返し周波数が約 50 MHz と低いため)、(5) 高感度 (光コムが光源であるため、掃引時の周波数軸の再現性が高く、スペクトルの繰り返し積算が可能) という特徴を持ち合わせている。そのため、従来の FTIR 分光やポンプ プローブ法で行われてきた実験を高精度、短時間で行えるようになることに加え、従来観測できなかった現象を観察できるようになる。

広帯域特性を利用した分子分光

◇ 振動、回転、並進運動の冷却過程の観察: 振動、回転の分配関数 Z_{vib} 、 Z_{rot} は

$$Z_{\text{vib}} = \sum_v \exp \left[\frac{-h\nu_{\text{vib}}(v + 1/2)}{k_B T} \right] \quad (9.1)$$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_J (2J + 1) \exp \left[\frac{-hBJ(J + 1)}{k_B T} \right] \quad (9.2)$$

と表せ、分布の割合は温度に依存することがわかる。またドップラー幅は式 2.22 より温度の平方根に比例する。そのため、複数の振動回転遷移の吸収強度の強さと、吸収線幅を観察すると、分子の振動、回転、並進温度を同時に測定することができる。分子分光では冷却して分解能を向上させるため、超音速分子線がしばしば用いられる。超音速分子線では衝突による振動、回転、並進のエネルギー交換で冷却されるが、これらの温度は異なり、

非平衡分布が生じていることが知られている [145]。広帯域デュアルコム分光計ではこの過程をリアルタイムで観察でき、冷却メカニズムの解明につながる。

◇ 圧力シフト測定: 衝突している分子間の相互作用によりエネルギー準位がシフトし、遷移周波数がシフトする。これを圧力シフトという [40]。振動バンド全体にわたって観測すると、圧力シフトの回転量子数 J 依存性も測定できる。また、周波数軸の精度が高いため、低圧下でのわずかな圧力シフトも測定できる。

◇ 呼気分析: 呼気には種々の病気のバイオマーカーになる成分が含まれる [146]。例えば、呼気には NO と CO は含まれるが、ぜんそくになるとその割合が増加する。通常、呼気分析にはガスクロマトグラフィーが用いられるが、測定時間が長く、感度も低い。キャビティー・リングダウン分光 [141] 用いた場合は高感度だが、広帯域分光は困難である。開発したデュアルコム分光計を用いると短時間で病気を特定できる可能性がある。

FID の位相情報による分子分光

開発したデュアルコム分光計の広帯域特性を利用して、遷移周波数が未知の分子分光が可能となる。右手系と左手系で異なる性質を示すキラル分子のメカニズムの解明は、化学や医療分野で重要であるだけでなく、標準理論の検証にも重要である [147]。近年、エナンチオマー^{*1}をマイクロ波で回転遷移をフーリエ分光すると、右手系と左手系で FID の位相が逆になることが報告された [148]。本研究で開発したデュアルコム分光計は振動回転遷移の FID の振幅と位相を観察している。キラル分子の赤外遷移周波数は測定されていないので、開発したデュアルコム分光計の広帯域特性を利用して、スペクトルを観察することがまずは必要である。

時間分解分光

デュアルコム分光計は 1 ms ~ 100 ms の観測時間でスペクトルを取得できる。これを利用して、緩和現象など、時間発展を伴う物理現象を分光学的に観察できる。分子の回転波動関数は分子の属する点群の既約表現で分類される。また、原子核はそのスピンにより同種粒子の交換対称性が決められる。このため、回転波動関数とスピン関数は結びついている。図 9.2 は、CH₄ 分子の H 核の合成スピン関数の対称種 A 、 E 、 F の温度に対する分布を示す [149]。分布の総和を 1 に規格化している。スピン関数を変えるのは磁氣的相互

^{*1} 旋光性でしか右手系と左手系が区別できないとされてきたキラル分子。

作用のみであるため、スピン関数が異なる準位間の緩和は非常に遅い。20 K 以下では温度に対して熱平衡分布数が急激に変化する。デュアルコム分光計を用いてこの温度領域で温度を徐々に変化させると、核スピン緩和過程をリアルタイムで観察できる。

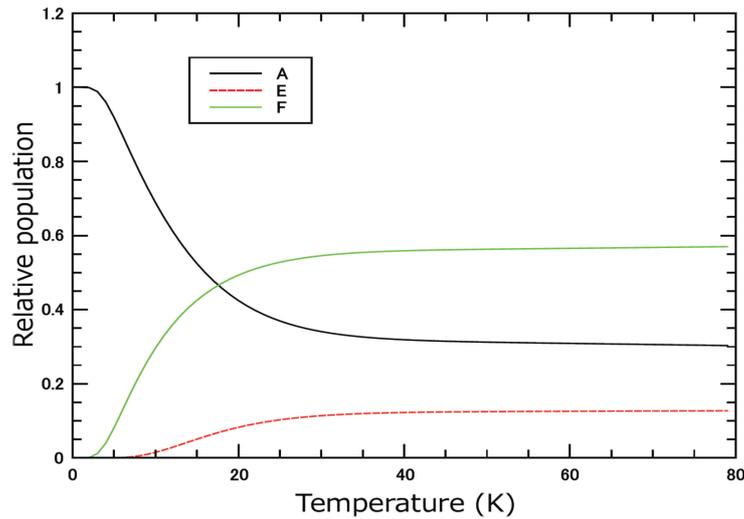


図 9.2 CH₄ 分子の核スピン分布.

ポンプ-プローブ法への応用

現在、フェムト秒やピコ秒の時間分解分光にはポンプ プローブ法が用いられている。デュアルコム分光では数 fs ~ 数 100 fs ごとにデータを取得するため、高速現象も観測できる。また、ポンプ プローブ法ではディレイラインを機械的に移動させて遅延時間を変えるが、デュアルコム分光はパルスの遅延を利用するため、測定時間が短い。さらに、光コムの高い周波数安定度により高精度なデータを取得できる。

ポンプ プローブ法は化学分野では化学反応過程を調べるために用いられる。また、物性分野では磁気デバイス的高速化の要求に伴い、高速磁化反転する材料の探究やメカニズム解明に利用されている [150]。磁化ダイナミクスを測定するには、ポンプ光で磁化を誘起し、プローブ光の磁気カー効果により偏光状態の変化から磁化の大きさを測定する。磁化反転の時間スケールはピコ秒オーダーであり、デュアルコム分光で観測できる可能性がある。

可視、中赤外でのデュアルコム分光

第8章では可視から中赤外にわたる広帯域コム発生に成功した。これをデュアルコム分光に応用することは容易である。得られた可視コムは広く可視領域にスペクトル線を持つ I_2 分子の分光に適している。また、天文の分光測定で周波数マーカーとしても利用できる [151]。さらに、近年、核分光を行うために XUV(波長 100 nm 以下) コム発生実験が盛んである [25]。XUV コムは”proton size puzzle” [152] と呼ばれる QED の検証に有用である。現在、100 W 程度の高出力コムをさらに共振器で電場増強し、Xe ガスを噴射して数 μW の XUV コムを得ている。本研究で使用した導波路型 PPLN をより短波長側に波長変換されるように設計すれば、XUV コムがより容易に高効率で得られる可能性がある。また、中赤外コムが得られた領域には CO_2 、 CH_4 、 H_2O 、 N_2O 、 C_2H_6 、 NH_3 、Criegee [153] などの吸収強度の大きい指紋スペクトルが存在する。これらの分子は大気の観察や呼気分析に適しており、デュアルコム分光計を用いて時々刻々と変化するスペクトルを高分解能・高精度でリアルタイムに取得できれば、環境計測など産業界への貢献も期待される。

まとめ

本研究では光コムを用いた飽和吸収分光計は、これまで観測できなかった分子の微細な構造の観測と絶対周波数計測を実現した。また、デュアルコム分光計は、これまでのフーリエ分光では不可能であった高分解能・高精度・高確度・高感度スペクトルの短時間測定を可能にした。これらの特性に加えて、本研究により広帯域特性も実現し、FTIR を凌駕する性能を実現した。これらの分光計は、分子物理学や化学の発展に有用であり、また、精密分光を通じて物理の基礎理論の検証への貢献が期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、慶應義塾大学の佐々田博之教授には、学部4年からご指導いただきました。本学位論文の副査を引き受けていただいた慶應義塾大学江藤幹雄教授、渡邊紳一准教授、早瀬潤子准教授、電気通信大学中川賢一教授には、論文完成にあたり貴重なご助言をいただきました。また、佐々田研究室の長谷川太郎専任講師には、日々のご指導だけでなく、デュアルコム分光用の光コムの製作にもご協力いただきました。

本研究では、光コムは要となる技術でした。光コムに関連した技術は修士課程より、産業技術総合研究所(以下、産総研)の洪鋒雷博士、稲場肇博士と中嶋善晶博士にご教授いただきました。デュアルコム分光実験も産総研で行い、主に大久保章博士とともに製作しました。産総研の大苗敦博士、保坂一元博士にはいつもご指導いただき、ここに書ききれない方々も含め感謝申し上げます。

デュアルコム分光の基礎技術は2012年7月から10月までアメリカのNISTに留学して習得しました。受入担当していただいたのNathan R. Newbury博士に感謝いたします。デュアルコム分光についてはEsther Baumann博士、Fabrizio R. Giorgetta博士、Greg B. Rieker博士、William C. Swann博士、特にIan Coddington博士に教えていただきました。Laura C. Sinclair博士には特にPMコムの製作をご教授いただきました。NISTでの経験がなければ、本研究は遂行できませんでした。感謝申し上げます。

開発したデュアルコム分光計は多くの方に興味を持っていただき、たくさんのご協力があって研究を展開させていくことができました。ネオアーク株式会社の石橋爾子博士には、デュアルコム分光に必要な試料ガスなどをご提供いただきました。産総研の山田耕一博士は、主に分光データの解析、特にアセチレンの解析に対し多大なご協力をいただきました。また、NTT研究所の忠永修博士には、広帯域コム発生実験用の素子の製作や可視光発生の原理解明のための解析などをご協力いただきました。

この3年間、様々な経験をしてきましたが、ICOLS2013でのTheodor W. Hänsch博士とのディスカッション、2014年10月の横浜国立大学でのJohn L. Hall博士の講演が印象

的でした。他にも学会等で会った、ここに書ききれない方々から多くの刺激とご指導を賜り、研究内容を学位論文としてまとめることができました。ここに心より感謝申し上げます。

2015年2月7日

岩國加奈

付録 A

超微細構造

ここでは式 2.81 について詳説する。

原子核の重心を原点とした空間に固定した任意の座標系を考える。電子が核につくるポテンシャルを V として、核の電荷密度を $\rho(x, y, z)$ とすると静電エネルギー W は

$$W = \int \rho(x, y, z) V dx dy dz \quad (\text{A.1})$$

と書ける。 V を多重極展開して 2 階微分まで残すと

$$\begin{aligned} W = \int \rho(x, y, z) \left[V(r=0) + x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{1}{2} x^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{1}{2} y^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{1}{2} z^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right. \\ \left. + xy \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + yz \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} + zx \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} \right] dv \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

となる。したがって、式 A.2 の第 1 項は核の電荷の大きさのみに依存し、核のサイズや形には依存しない。また奇数次項は対称性から積分すると 0 になる。したがって式 A.1 の偶数次項のうち、核の方向によらないスカラー項を除くと

$$\begin{aligned} W_{\tilde{Q}} &= \frac{1}{6} \int \rho(x, y, z) \left[(3x^2 - r^2) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + (3y^2 - r^2) \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + (3z^2 - r^2) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right. \\ &\quad \left. + 6xy \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + 6yz \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} + 6zx \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} \right] dv \\ &\equiv -\frac{1}{6} \tilde{Q} : \nabla E \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

となる。ここで \tilde{Q} は

$$\tilde{Q} = \begin{pmatrix} \int \rho(3x^2 - r^2) dv & \int \rho 3xy dv & \int \rho 3xz dv \\ \int \rho 3xy dv & \int \rho(3y^2 - r^2) dv & \int \rho 3yz dv \\ \int \rho 3xz dv & \int \rho 3yz dv & \int \rho(3z^2 - r^2) dv \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

で、核の電気四重極モーメントを表し、また ∇E は電場勾配を表し、

$$\nabla E = \begin{pmatrix} \frac{\partial E_x}{\partial x} & \frac{\partial E_x}{\partial y} & \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} & \frac{\partial E_y}{\partial y} & \frac{\partial E_y}{\partial z} \\ \frac{\partial E_z}{\partial x} & \frac{\partial E_z}{\partial y} & \frac{\partial E_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

である。核スピンの回転軸を z_n 軸にとると、核の電荷分布の時間平均はこの軸回りに対称なので \tilde{Q} は対角化され

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho(3z_n^2 - r^2) dv \quad (\text{A.6})$$

の 1 成分のみで表される。したがって、式 A.3 は

$$W_Q = \frac{eQ}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2} \right)_{\text{av}} \quad (\text{A.7})$$

となる。ここで、ポテンシャル V は原子核より外側にある電子によって作られるため、ラプラス方程式より $\frac{\partial^2 V}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y_n^2} = -\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2}$ が成り立つことを用いた。また、 z_n が空間に固定されているのに対し、分子は回転しているので、 $\frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2}$ の空間平均をとった。空間に固定された座標系での分子の回転電場勾配を $q_n \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial z_n^2}$ と定義する。これを分子の回転の角運動量の方向にとった座標系 z_J に変換すると

$$q = \frac{3\cos^2\theta_{nJ} - 1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} \right)_{\text{av}} = \frac{3\cos^2\theta_{nJ} - 1}{2} q_J \quad (\text{A.8})$$

となる。ここで θ_{nJ} は z_n と z_J のなす角である。

式 A.7 と式 A.8 を用いると、電気四重極子によるエネルギー

$$W_Q = \frac{eq_J Q}{4} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (\text{A.9})$$

が導かれる。これは、分子が回転することで生じる電場の時間平均の核スピン軸への射影と電気四重極モーメントとの相互作用エネルギーを与える。

量子力学的には、核スピンの角運動量 I と回転の角運動量 J を用いて、式 A.3 を演算子に書き換えると

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{6} Q_{\text{op}} : \nabla E_{\text{op}} \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{1}{2} \frac{eq_J Q}{I(2I-1)J(2J-1)} [3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) - I^2 J^2] \quad (\text{A.11})$$

となる [40]。式 A.11 は I と J が大きくなると古典的描像に近づき、式 A.9 と一致する。

対称コマ分子の場合、 q_J は対称コマ分子の波動関数 [40] で空間積分して

$$\begin{aligned}
 q_J &= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} \right)_{\text{av}} \\
 &= \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2} \left[\frac{3\cos^2\theta_{mJ} - 1}{2} \right]_{\text{av}} \\
 &= \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2} \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3} \\
 &= q \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3}
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

となる。分子の波動関数は分子軸を量子化軸にとっているため、式 A.12 の第 1 式で分子軸 z_m へ変換し、新たに q を定義した。式 A.11 と式 A.12 より電気四重極子エネルギーは

$$W_q(I, J, K, F) = eqQ \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F) \tag{A.13}$$

と導かれる。 eqQ は電気四重極相互作用定数と呼ばれる。式 A.13 で $f(I, J, F)$ は

$$f(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)I(2I-1)} \tag{A.14}$$

であり、カシミア関数と呼ばれる。ここで $F = I + J$ は全角運動量であり、 I は核スピンである。また F と I は全角運動量子数と核スピン量子数である。式 A.14 で C は

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \tag{A.15}$$

を示す。

付録 B

光共振器とその安定化

ここでは、光共振器の特性と、光源周波数の安定化法の 1 つである Pound-Drever-Hall (PDH) 法について述べる。

B.1 光共振器

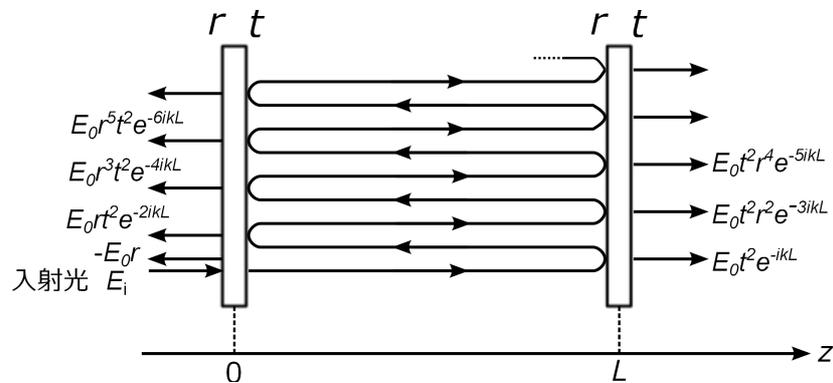


図 B.1 光共振器の模式図. 光の伝搬方向を z とし, $z = 0$ と L にミラーを配置する. r : 振幅反射率, t : 振幅透過率.

図 B.1 にファブリー・ペロー共振器の概念図を示す. $z = 0$ と $z = L$ に振幅透過率 t と振幅反射率 r のミラーを配置する. 入射光複素電場

$$E_i(z, t) = E_0 e^{i(\omega t - kz)} \quad (\text{B.1})$$

がミラーに対して垂直に入射すると、透過光の複素電場 E_t は $e^{i\omega t}$ を省略して書くと

$$\begin{aligned} E_t &= E_0 t^2 e^{-ikL} (1 + r^2 e^{-2ikL} + r^4 e^{-4ikL} + \dots) \\ &= E_0 t^2 e^{-ikL} \frac{1}{1 - r^2 e^{-2ikL}} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

となり、反射光電場 E_r は

$$\begin{aligned} E_r &= -E_0 r + E_0 r t^2 e^{-2ikL} (1 + r^2 e^{-2ikL} + r^4 e^{-4ikL} + \dots) \\ &= E_0 r \frac{e^{-i2kL} - 1}{1 - r^2 e^{-i2kL}} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

となる。ここで、反射面での損失がないとして $r^2 + t^2 = 1$ とした。透過光強度 I_t は式 B.2 の絶対値の自乗に比例し

$$I_t = \frac{I_0 T^2}{1 + R^2 - 2R \cos(2kL)} \quad (\text{B.4})$$

となる。ここで、入射光強度を I_0 とし、 $T = t^2$ は強度透過率、 $R = r^2$ は強度反射率を示す。式 B.4 より、

$$\omega_n = n \frac{\pi c}{L} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{B.5})$$

で透過光強度が最大になる。フリースペクトラルレンジ (FSR) は

$$\omega_{\text{FSR}} = 2\pi\nu_{\text{FSR}} = \frac{\pi c}{L} \quad (\text{B.6})$$

で与えられる。また、フィネス \mathcal{F} は

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} \quad (\text{B.7})$$

で与えられる [2]。

共振器中の光電場は

$$\begin{aligned} E_{\text{cav}} &= E_0 t [e^{-ikz} + e^{-ik(2L-z)}] (1 + r^2 e^{-2ikL} + r^4 e^{-4ikL} + \dots) \\ &= E_0 t \frac{(1 - b)e^{-ikz} + 2b \cos(kz)}{1 - r^2 e^{-2ikL}} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

となる。ここで $b = r e^{-2ikL}$ とした。式 B.8 の分子の第 1 項は z 方向に伝搬する波を表し、第 2 項は定在波を示す。共鳴条件 (式 B.5) が成り立ち、反射率が高く $r \approx 1$ とすると、第 1 項は 0 となり、共振器の腹での電場は

$$E_{\text{cavanti}} = E_0 \frac{2t}{1 - r^2} \quad (\text{B.9})$$

となる。

共振器中に吸収媒質がある場合

共振器中に吸収媒質がある場合、透過光電場 (式 B.2) は

$$E_t = E_0 t^2 e^{-i\eta L\omega/c} \frac{1}{1 - r^2 e^{-2i\eta L\omega/c}} \quad (\text{B.10})$$

となる。ここで η は複素屈折率である。複素感受率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の絶対値が 1 より十分小さいとき

$$\eta = 1 + \frac{1}{2}\chi \quad (\text{B.11})$$

となる。したがって、透過光強度 I_t^{abs} は

$$I_t(\chi) = I_0 T^2 \frac{\exp[-\frac{\chi'' L\omega}{c}]}{1 - 2R \exp[-\chi'' L\omega/c] \cos[2\frac{L\omega}{c}(1 + \frac{1}{2}\chi')] + R^2 \exp[-2\chi'' \frac{L\omega}{c}]} \quad (\text{B.12})$$

となる。式 B.12 より共鳴条件は

$$\omega_n = n \frac{\pi c}{L} \left(1 + \frac{\chi'}{2}\right)^{-1} \quad (\text{B.13})$$

になる。式 B.2 と式 B.13 より共鳴条件下で、吸収媒質の有無による透過光強度の大きさの比は

$$\frac{I_t^{\text{res}}(\chi'' = 0) - I_t^{\text{res}}(\chi'')}{I_t^{\text{res}}(\chi'' = 0)} = 1 - \frac{\frac{T^2 \exp[-\chi'' L\omega/c]}{(1 - R \exp[-\chi'' L\omega/c])^2}}{\frac{T^2}{(1 - R)^2}} \quad (\text{B.14})$$

$$= 1 - \frac{(1 - R)^2 \exp[-\chi'' L\omega/c]}{(1 - R \exp[-\chi'' L\omega/c])^2} \quad (\text{B.15})$$

となる。共振器長 L を伝搬する間に媒質による吸収率がミラー透過率より十分小さい場合、

$$\frac{R}{1 - R} (1 - \exp[-\chi'' L\omega/c]) \ll 1 \quad (\text{B.16})$$

が成り立つ。このとき式 B.14 は

$$\frac{I_t^{\text{res}}(\chi'' = 0) - I_t^{\text{res}}(\chi'')}{I_t^{\text{res}}(\chi'' = 0)} \approx \left(1 - \exp[-\chi'' \frac{L\omega}{c}]\right) \frac{2R}{1 - R} \quad (\text{B.17})$$

となる。これは、吸収が $2R/(1 - R)$ 倍になることを示し、実効吸収長が $2R/(1 - R)$ になったと言い換えられる。透過光強度が $T^2/(1 - R)^2$ 倍になることから、検出感度は $2RT/(1 - R)^2$ になる。

本研究で使用した共振器は、強度反射率 99.0 %、強度透過率 0.7 % であるので、式 B.9 より共振器中の腹での光電場振幅は 17 倍に増強される。また実効光路長は 198 倍、検出感度は 139 倍になる。

B.2 Pound-Drever-Hall 法

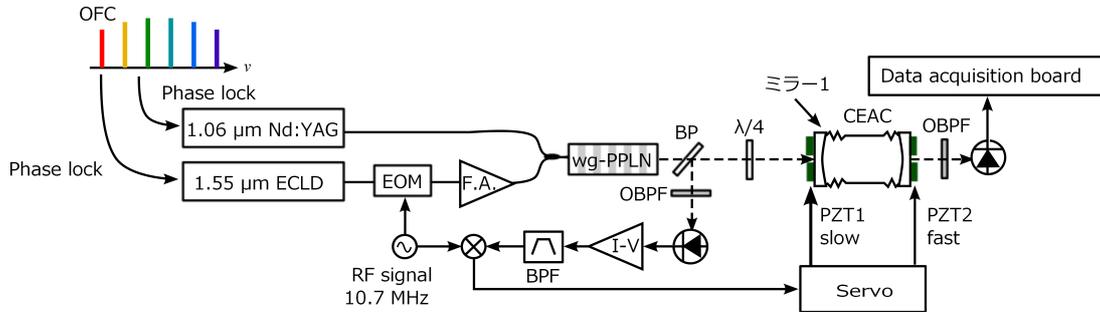


図 B.2 光コムを周波数基準とした分光計 (図 4.2 の再掲載). OFC: 光コム, Nd:YAG: Nd:YAG レーザー, ECLD: 外部共振器型半導体レーザー, EOM: 電気光学変調器, wg-PPLN: 導波路型周期分極 LiNbO₃, CEAC: 共振器吸収セル, BP: プリユースター板, OBPF: 光バンドパスフィルター, λ/4: λ/4 板. ECLD 光は EOM で 10.7 MHz の位相変調を受け, サイドバンドが発生する. 共振器からの反射光は中赤外のみを通すフィルターを通して受光器で検出される. 検出器はダブルバランスミキサーで 10.7 MHz の参照信号とミキシングされる. エラー信号としてサーボ回路に入力し, 制御信号を共振器の PZT にフィードバックする.

図 B.2 は PDH 法のブロック図を示す. PDH 法 [154] では, 電気光学変調器 (EOM) を用いて CW レーザー光を位相変調し, サイドバンド (式 B.20) をたてる. このサイドバンドとキャリアとのビート信号をエラー信号として利用する. CW レーザー周波数が共鳴周波数からずれると, サイドバンドもずれる. しかし, 共振器中を伝搬し, ミラー 1 から出力される光にはずれの影響はフリンジ幅の逆数程度遅れて現れる. そのため反射光のビート信号から CW レーザー周波数の時間変動がわかる. 共振器の透過光を用いる制御よりも反射光を用いる制御の方が速いのは, このためである.

式 B.1 を変調角周波数 Ω 、変調の深さ β で位相変調すると

$$E_i^{\text{PM}}(t) = E_0 e^{i(\omega t + \beta \sin \Omega t)} \quad (\text{B.18})$$

となる. これをベッセル関数で展開すると

$$E_i^{\text{PM}}(t) = E_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\beta) e^{i(\omega + n\Omega)t} \quad (\text{B.19})$$

変調が浅くて $|\beta| \ll 1$ とすると、式 B.19 は

$$E_i^{\text{PM}}(t) = E_0 \left[e^{i\omega t} + \frac{\beta}{2} e^{i(\omega+\Omega)t} - \frac{\beta}{2} e^{i(\omega-\Omega)t} \right] \quad (\text{B.20})$$

となる。ここで $J_0 \simeq 1$ 、 $J_1 \simeq \frac{\beta}{2}$ 、 $J_{-1} \simeq -\frac{\beta}{2}$ とした。式 B.20 より、キャリア周波数 ω と $\omega \pm \Omega$ で振動するサイドバンドが生じる。角周波数 $\omega + \Omega$ と $\omega - \Omega$ のサイドバンドの位相は π ずれている。

式 B.2、式 B.6 より反射係数 $F(\omega)$ は

$$F(\omega) = \frac{r(e^{-i\nu_{\text{FSR}}\omega}) - 1}{1 - r^2 e^{-i\nu_{\text{FSR}}\omega}} \quad (\text{B.21})$$

となるので、式 B.20 の光電場が共振器に入射した際の反射光は

$$E_r^{\text{PM}}(t) = E_0 [F(\omega)J_0(\beta)e^{i\omega t} + F(\omega+\Omega)J_1(\beta)e^{i(\omega+\Omega)t} - F(\omega-\Omega)J_1(\beta)e^{i(\omega-\Omega)t}] \quad (\text{B.22})$$

で与えられる。反射光強度は

$$\begin{aligned} I_r^{\text{PM}}(z, t) = |E_0|^2 & \left[\{|F(\omega)|^2 |J_0(\beta)|^2 + |F(\omega + \Omega)|^2 |J_1(\beta)|^2 - |F(\omega - \Omega)|^2 |J_1(\beta)|^2\} \right. \\ & + \text{Re}[F(\omega)F(\omega + \Omega)^* - F(\omega)^*F(\omega - \Omega)]J_0(\beta)J_1(\beta)\cos(\Omega t) \\ & + \text{Im}[F(\omega)F(\omega + \Omega)^* - F(\omega)^*F(\omega - \Omega)]J_0(\beta)J_1(\beta)\sin(\Omega t) \\ & \left. + (2\Omega \text{ terms}) \right] \quad (\text{B.23}) \end{aligned}$$

となる。 2Ω で振動する項はサイドバンド同士のビート信号であり、制御では Ω で振動する項を利用する。変調角周波数がフリンジ幅 $\Delta\nu_{\text{fringe}}$ より大きい場合、図 B.3 は Ω で振動する項の \cos 成分と \sin 成分を示す。 $\omega \approx$ 共振角周波数のとき、 $\Omega \gg \Delta\nu_{\text{fringe}}$ にとると $F(\omega \pm \Omega) \approx -1$ となるので、式 B.23 の $F(\omega)F(\omega + \Omega)^* - F(\omega)^*F(\omega - \Omega)$ は純虚数となり、 \sin 成分だけが残る。図 B.3 のように \sin 成分は $\omega \approx \omega_0$ で周波数弁別信号となり、これを制御信号に用いるため、 \sin で復調する。キャプチャーレンジが $\omega + \Omega$ から $\omega - \Omega$ と広いことが PDH 法の特長である。

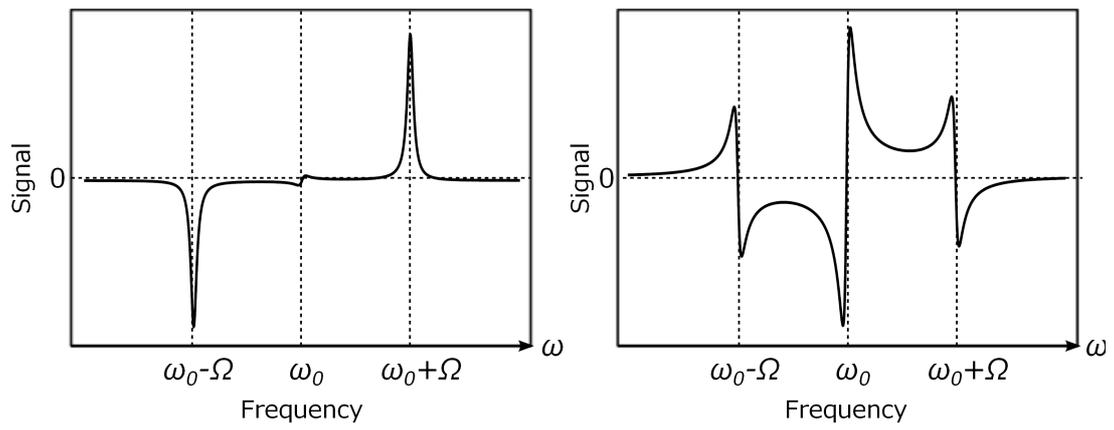


図 B.3 PDH 制御のエラー信号. (右) cos 成分, (左) sin 成分.

付録 C

レーザーの位相同期

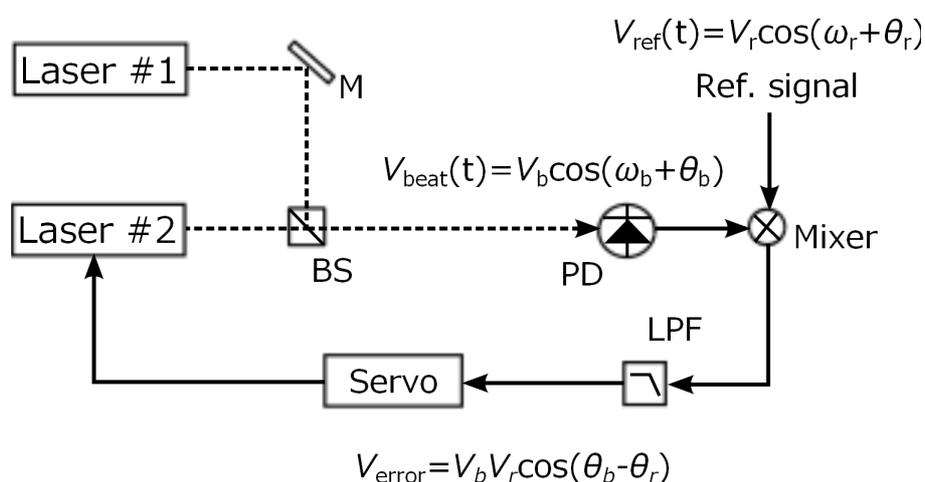


図 C.1 レーザー 1 にレーザー 2 を位相同期する制御系。M: ミラー, BS: ビームスプリッター, PD: 受光器, LPF: ローパスフィルター, servo: PID 制御回路。受光器でビート信号を検出し、基準信号とミキシングしてエラー信号を得る。LPF を介して制御回路に入力し、制御信号をレーザー 2 の PZT などにフィードバックする。

制御したいレーザーの周波数と位相を基準レーザーに同期することを位相同期という。図 C.1 に位相同期のブロック図を示す。2 つの CW レーザー (あるいは CW レーザーと光コム of 1 つのモード) とを重ねて、受光器に入射し、検出したビート信号を

$$V_{\text{beat}}(t) = V_b \cos(\omega_b t + \theta_b) \quad (\text{C.1})$$

とする。ここで $\omega_1, \omega_2, \theta_1, \theta_2$ は 2 つの CW レーザーの角周波数と位相で、 $\omega_b = |\omega_1 - \omega_2|$ 、

$\theta_b = \theta_1 - \theta_2$ である。ファンクション・ジェネレーターからの基準信号を

$$V_{\text{ref}}(t) = V_r \cos(\omega_r t + \theta_r) \quad (\text{C.2})$$

として、 V_{beat} と V_{ref} をミキサーで乗算すると、

$$\begin{aligned} V'_{\text{error}} &= V_{\text{beat}}(t)V_{\text{ref}}(t) \\ &= \frac{V_b V_r}{2} [\cos\{(\omega_b + \omega_r)t + (\theta_b + \theta_r)\} + \cos\{(\omega_b - \omega_r)t + (\theta_b - \theta_r)\}] \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

となる。この信号をローパスフィルターに通して、第 2 項を取り出し、

$$V_{\text{error}} = \frac{V_b V_r}{2} \cos\{(\omega_b - \omega_r)t + (\theta_b - \theta_r)\} \quad (\text{C.4})$$

をエラー信号として用いる。一方のレーザーの周波数を調整して ω_b を ω_r に近づけ、 $\omega_b = \omega_r^{*1}$ となればエラー信号は

$$V_{\text{error}} = \frac{V_b V_r}{2} \cos(\theta_b - \theta_r) \quad (\text{C.5})$$

となる。式 C.5 が 0 になるように制御すると、

$$\theta_b = \theta_r + \frac{\pi}{2} \quad (\text{C.6})$$

の位相関係が保たれるように位相同期される。エラー信号は PID 制御回路 (P: 比例, I: 積分, D: 微分) に送られる。図 C.2(a) は簡単な PID 制御回路を示す。伝達関数 $G(s)$ はラプラス変換の s を用いて、

$$G(s) = \frac{R_2}{R_1} \left[\left(1 + \frac{R_1 C_1}{R_2 C_2} \right) + \frac{1}{R_2 C_2} \frac{1}{s} + R_1 C_1 s \right] \quad (\text{C.7})$$

となる。したがって、ゲインと位相は

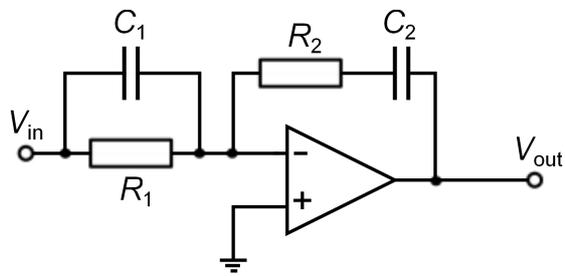
$$|G(s)| = \frac{R_2}{R_1} \sqrt{1 + \left(\frac{R_1 C_1}{R_2 C_2} \right)^2 + (R_1 C_1 \omega)^2 + \frac{1}{(R_2 C_2 \omega)^2}} \quad (\text{C.8})$$

$$\theta = -\tan^{-1} \left(\frac{R_1 C_1 R_2 C_2}{R_1 C_1 + R_2 C_2} \omega - \frac{1}{R_1 C_1 + R_2 C_2} \frac{1}{\omega} \right) \quad (\text{C.9})$$

となる。図 C.2(b) に横軸を周波数、縦軸をゲインにとったボード線図を示す。支配的な制御が I 制御から P 制御に入れ替わる周波数 (図 C.2(a) の場合 $\frac{1}{2\pi R_2 C_2}$) を PI コーナー、P 制御から D 制御に入れ替わる周波数 (図 C.2(a) の場合 $\frac{1}{2\pi R_1 C_1}$) を PD コーナーと呼ぶ。PZT などアクチュエーターの応答速度に合わせて PI コーナー、PD コーナーを最適化する。

*1 ビート角周波数が ω_r になる、つまり 2 つのレーザーの角周波数差 (オフセット) ω_r が一定になるように制御することから、オフセットロックとも呼ばれる。

(a)



(b)

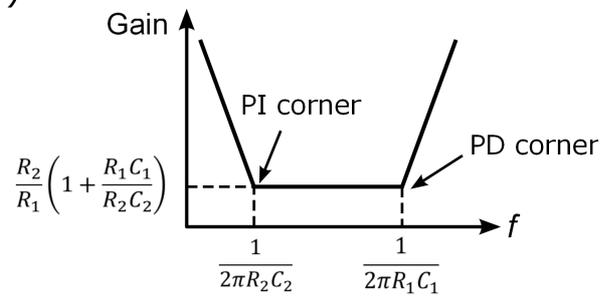


図 C.2 (a)PID 制御回路例, (b) ボード線図の概念図 (両対数グラフ).

付録 D

光周波数コムを用いた周波数計測

D.1 周波数計測方法

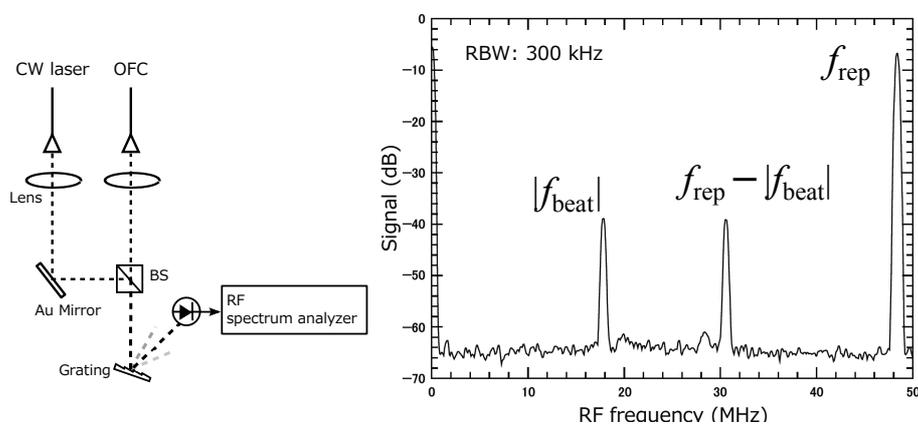


図 D.1 (左図)CW レーザーと光コムの干渉計, OFC: 光周波数コム, BS: ビームスプリッター, (右図)RF スペクトラムアナライザーで観測したビート信号.

CW レーザーの周波数を測定する場合は、光コムの最も周波数が近いモードとのビート信号を検出する。光学系を図 D.1 に示す。被測定 CW レーザーと光コムの出力光はビームスプリッターで重ね合わされる。受光器の飽和を防ぐために回折格子（あるいは帯域 10 nm (FWHM) 程度の BPF）を透過した後、受光器で干渉し、そのビート信号は RF ス

ペクトラムアナライザーで観察される。RF スペクトラムアナライザー上では、 f_{rep} 以下の周波数領域に $|f_{\text{beat}}|$ 以外に $f_{\text{rep}} - |f_{\text{beat}}|$ のビートが同時に検出される。これは最近接モードだけでなく、それに隣接する光コムのモードと CW レーザーのビート信号が観測帯域に入るためである。同様に f_{ceo} 周波数測定でも、図 3.10 に示すように $f_{\text{rep}} - f_{\text{ceo}}$ が観測される。周波数計測する際、被測定レーザー周波数 ν_{laser} は

$$\nu_{\text{laser}} = n f_{\text{rep}} + f_{\text{ceo}} + f_{\text{beat}} \quad (\text{D.1})$$

と表され、 f_{ceo} と f_{beat} の符号の取り方で 4 通りある。これらのどの RF 信号を利用しているかは自明ではない。以下に符号決定法を示す。

表 D.1 符号決定法

		f_{ceo} を固定して $ f_{\text{ceo}} \uparrow$	
		$ f_{\text{beat}} \uparrow$	$ f_{\text{beat}} \downarrow$
f_{ceo} を固定して $f_{\text{rep}} \uparrow$	$ f_{\text{beat}} \uparrow$	(1)	(2)
	$ f_{\text{beat}} \downarrow$	(3)	(4)

$$(1) \quad \nu_{\text{laser}} = n f_{\text{rep}} + |f_{\text{ceo}}| - |f_{\text{beat}}|$$

$$(2) \quad \nu_{\text{laser}} = n f_{\text{rep}} - |f_{\text{ceo}}| - |f_{\text{beat}}|$$

$$(3) \quad \nu_{\text{laser}} = n f_{\text{rep}} - |f_{\text{ceo}}| + |f_{\text{beat}}|$$

$$(4) \quad \nu_{\text{laser}} = n f_{\text{rep}} + |f_{\text{ceo}}| + |f_{\text{beat}}|$$

f_{rep} あるいは f_{ceo} の周波数をわずかに変化させたときの f_{beat} の増減で符号を決定する。 f_{rep} の場合は数 Hz、 f_{ceo} の場合は 0.1 MHz 程度変えれば、位相同期を維持したまま符号決定ができる。

D.2 モード番号が未知の場合の周波数測定

被測定レーザーのおおよその周波数が波長計などで $f_{\text{rep}}/2$ 以下の精度で測定できる場合はモード番号が決定し、前節で述べた方法で被測定レーザーの周波数の絶対値を求める

ことができる。しかし、繰り返し周波数が低い場合や高精度波長計がない場合は光コムを用いてモード番号を決定しなければならず、その方法が提案されている [22]。ここでは、2 台の光コムを用いた方法を述べる。この方法でモード番号 n を決定する前に前述した方法で f_{beat} と f_{ceo} の符号を決めておく。ここではともに + とする。繰り返し周波数が f_{rep} の光コムと f'_{rep} の光コムを用いてレーザー周波数 ν_{laser} を測定すると、レーザー周波数は

$$\nu_{\text{laser}}^1 = n f_{\text{rep}} + |f_{\text{ceo}}| + |f_{\text{beat1}}| \quad (\text{D.2})$$

$$\nu_{\text{laser}}^1 = m f'_{\text{rep}} + |f'_{\text{ceo}}| + |f'_{\text{beat1}}| \quad (\text{D.3})$$

と表せる。ここで f_{rep} 、 f_{ceo} 、 f'_{rep} 、 f'_{ceo} は RF 基準信号に安定化している。1 台の光コムの繰り返し周波数を f_{rep} から $f_{\text{rep}} + \Delta f_{\text{rep}}$ に設定し、同様に第 2 回目の測定を行うと、レーザー周波数は

$$\nu_{\text{laser}}^2 = n(f_{\text{rep}} + \Delta f_{\text{rep}}) + |f_{\text{ceo}}| + |f_{\text{beat2}}| \quad (\text{D.4})$$

$$\nu_{\text{laser}}^2 = m f'_{\text{rep}} + |f'_{\text{ceo}}| + |f'_{\text{beat2}}| \quad (\text{D.5})$$

と表せる。第 1 回目と 2 回目では測定時刻が異なるのでレーザー周波数の揺らぎを考慮して、それぞれレーザー周波数を ν_{laser}^1 、 ν_{laser}^2 とし、それに合わせてビート周波数も変えている。式 D.2 と式 D.3 から ν_{laser}^1 を消去し、式 D.4 と D.5 から ν_{laser}^2 を消去すると、モード番号 n は

$$n = \frac{(|f'_{\text{beat1}}| - |f'_{\text{beat2}}|) - (|f_{\text{beat1}}| - |f_{\text{beat2}}|)}{\Delta f_{\text{rep}}} \quad (\text{D.6})$$

となり、モード番号が決定する。

もし、光コム 1 台で測定すると、式 D.2 と式 D.4 から

$$n = \frac{(\nu_{\text{laser}}^1 - \nu_{\text{laser}}^2) - (|f_{\text{beat1}}| - |f_{\text{beat2}}|)}{\Delta f_{\text{rep}}} \quad (\text{D.7})$$

となる。これは、

$$\nu_{\text{laser}}^1 - \nu_{\text{laser}}^2 \ll \Delta f_{\text{rep}} \quad (\text{D.8})$$

が成り立てば n が決定できるが、位相同期を保つには、 Δf_{rep} は数 10 Hz でなければならぬので、通常は条件式 D.8 を満たすことは難しい。2 台の光コムを用いることで、被測定 CW レーザーの周波数が揺らいでも、2 台目の光コムがその揺らぎを測定しており、式 D.6 のように揺らぎ分がキャンセルするので、モード番号を決定できる。ただし、式 D.6 の導出では、 f_{rep} を Δf_{rep} だけ変化させても、被測定 CW レーザーと干渉している光コムのモードは変わらない(式 D.2 と式 D.4 で n は同じ)としている。実際の測定では f_{rep}

を数 10 Hz 以上変えると、 n が変わる場合がある。その場合は、 Δf_{rep} だけ変えている間に n の変化量をカウントする必要があるので、注意しなければならない。

付録 E

点群 C_{3v} の指標と振動モードの分類

CH_3I 分子は点群 C_{3v} に属す。表 E の上側は C_{3v} の指標表である。並進、振動、回転運動の指標をそれぞれ χ_{trans} 、 χ_{vib} 、 χ_{rot} として各元に対して $\chi(R)$ を求めると表 E の下側のようになる。最右列は各々を既約表現に簡約した結果を示す。

表 E.1 C_{3v} の指標と振動モードの分類.

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
χ_{trans}	3	0	1	$A_1 + E$
χ_{vib}	9	0	3	$3A_1 + 3E$
χ_{rot}	3	0	-1	$A_2 + E$

参考文献

- [1] 田隅三生, *FT-IR の基礎と実際* (東京化学同人, 1994), 2nd ed.
- [2] 霜田光一, *レーザー物理入門* (岩波書店, 1983), 23rd ed.
- [3] A. Szoke and A. Javan, “Isotope shift and saturation behavior of the 1.15 μm transition of Ne,” *Phys. Rev. Lett.* **10**, 521–525 (1963).
- [4] 神成文彦, *分光測定のためのレーザー入門* (講談社サイエンティフィク, 2009), 1st ed.
- [5] A. I. Ferguson, J. N. Eckstein, and T. W. Hänsch, “A subpicosecond dye laser directly pumped by a mode-locked argon laser,” *J. Appl. Phys.* **49**, 5389–5391 (1978).
- [6] M. Kourogi, K. Nakagawa, and M. Ohtsu, “Wide-span optical frequency comb generation for accurate optical frequency difference measurement,” *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 2693–2701 (1993).
- [7] K. M. Evenson, J. S. Wells, F. R. Petersen, B. L. Danielson, G. W. Day, R. L. Barger, and J. L. Hall, “Speed of light from direct frequency and wavelength measurements of the methane-stabilized laser,” *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1346–1349 (1972).
- [8] M. Bellini and T. W. Hänsch, “Phase-locked white-light continuum pulses: toward a universal optical frequency-comb synthesizer,” *Opt. Lett.* **25**, 1049–1051 (2000).
- [9] T. W. Hänsch, “Passion for precision,” *Novel Lecture* (2005).
- [10] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, “60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser,” *Opt. Lett.* **16**, 42–44 (1991).
- [11] M. Niering, R. Holzwarth, J. Reichert, P. Pokasov, T. Udem, M. Weitz, and T. W. Hänsch, “Measurement of the hydrogen 1s-2s transition frequency by phase coherent comparison with a microwave cesium fountain clock,” *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5496–5499 (2000).
- [12] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Windeler, J. L. Hall, and

- S. T. Cundiff, "Nonlinear envelope equation for broadband optical pulses in quadratic media," *Science* **288**, 635–639 (2000).
- [13] S. A. Diddams, D. J. Jones, J. Ye, S. T. Cundiff, J. L. Hall, J. K. Ranka, R. S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, and T. W. Hänsch, "Direct link between microwave and optical frequencies with a 300 THz femtosecond laser comb," *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5102–5105 (2000).
- [14] J. Ye, T. H. Yoon, J. L. Hall, A. A. Madej, J. E. Bernard, K. J. Siemsen, L. Marmet, J.-M. Chartier, and A. Chartier, "Accuracy comparison absolute optical frequency measurement between harmonic-generation synthesis and a frequency-division femtosecond comb," *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3797–3800 (2000).
- [15] M. Takamoto, F.-L. Hong, R. Higashi, and H. Katori, "An optical lattice clock," *Nature* **435**, 321–324 (2005).
- [16] A. Onae, T. Ikegami, K. Sugiyama, F.-L. Hong, K. Minoshima, H. Matsumoto, K. Nakagawa, M. Yoshida, and S. Harada, "Optical frequency link between an acetylene stabilized laser at 1542 nm and an Rb stabilized laser at 778 nm using a two-color mode-locked fiber laser," *Opt. Commun.* **183**, 181–187 (2000).
- [17] F.-L. Hong, K. Minoshima, A. Onae, H. Inaba, H. Takada, A. Hirai, and H. Matsumoto, "Broad-spectrum frequency comb generation and carrier-envelope offset frequency measurement by second-harmonic generation of a mode-locked fiber laser," *Opt. Lett.* **28**, 1516–1518 (2003).
- [18] T. Okuno, M. Onishi, T. Kashiwada, S. Ishikawa, and M. Nishimura, "Silica-based functional fiber with enhanced nonlinearity and their applications," *IEEE Selected Topics in Quantum Electronics* **5**, 1385–1391 (1999).
- [19] H. Inaba, Y. Daimon, F.-L. Hong, A. Onae, K. Minoshima, T. R. Shibli, and H. Matsumoto, "Long-term measurement of optical frequencies using a simple, robust and low-noise fiber based frequency comb," *Opt. Express* **14**, 5223–5231 (2006).
- [20] Y. Nakajima, H. Inaba, K. Hosaka, K. Minoshima, A. Onae, M. Yasuda, T. Kohno, S. Kawato, T. Kobayashi, T. Katusyama, and F.-L. Hong, "A multi-branch, fiber-based frequency comb with millihertz-level relative linewidths using an intra-cavity electro-optic modulator," *Opt. Express* **18**, 1667–1676 (2010).
- [21] T. R. Schibli, K. Minoshima, F.-L. Hond, H. Inaba, A. Onae, H. Matsumoto, I. Hartl, and M. E. Fermann, "Frequency metrology with a turnkey all-fiber system," *Opt. Lett.* **29**, 2467–2469 (2004).

- [22] H. Inaba, Y. Nakajima, F.-L. Hong, K. Minoshima, J. Ishikawa, A. Onae, H. Matsumoto, M. Wouters, B. Warrington, and N. Brown, "Frequency measurement capability of a fiber-based frequency comb at 633 nm," *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **58**, 1234–1240 (2009).
- [23] E. Baumann, F. R. Giorgetta, J. W. Nicholson, W. C. Swann, I. Coddington, and N. R. Newbury, "High-performance, vibration-immune, fiber-laser frequency comb," *Opt. Lett.* **34**, 638–640 (2009).
- [24] S. A. Diddams, M. Kirchner, T. Fortier, D. Braje, and A. M. Weiner, "Improved signal-to-noise ratio of 10 GHz microwave signals generated with a mode-filtered femtosecond laser frequency comb," *Opt. Express* **17**, 3331–3340 (2009).
- [25] C. Benko, T. K. Allison, A. Cingöz, L. Hua, F. Labaye, D. Yost, and J. Ye, "Extreme ultraviolet radiation with coherence times greater than 1s," *Nature Photonics* **8**, 530–536 (2014).
- [26] F. Adler, K. C. Cossel, M. J. Thorpe, I. Hartl, M. E. Fermann, and J. Ye, "Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8–4.8 μm ," *Opt. Lett.* **34**, 1330–1332 (2009).
- [27] S. A. Meek, A. Poisson, G. Guelachvili, T. W. Hänsch, and N. Picqué, "Fourier transform spectroscopy around 3 μm with a broad difference frequency comb," *Appl. Phys. B* **114**, 573–578 (2014).
- [28] 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.* **5**, 2241–2246 (2014).
- [29] J. L. Hall, C. J. Bordé, and K. Uehara, "Direct optical resolution of the recoil effect using saturated absorption spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1339 (1976).
- [30] C. Gohle, B. Steina, 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).
- [31] S. A. Diddams, L. Hollberg, and V. Mbele, "Molecular fingerprinting with the resolved modes of a femtosecond laser frequency comb," *Nature* **445**, 627–630 (2007).
- [32] I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, "Coherent dual-comb spectroscopy at high signal-to-noise ratio," *Phys. Rev. A* **82**, 043817 (2010).
- [33] I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, "Coherent multiheterodyne spectroscopy using stabilized optical frequency combs," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 013902 (2008).

- [34] P. Giaccari, J.-D. Deschenes, P. Saucier, J. Genest, and P. Tremblay, “Active fourier-transform spectroscopy combining the direct rf beating of two fiber-based mode-locked lasers with a novel referencing method,” *Opt. Express* **16**, 4347–4365 (2008).
- [35] B. Bernhardt, E. Sorokin, P. Jacquet, R. Thon, T. Becker, I. Sorokina, N. Picqué, and T. Hänsch, “Mid-infrared dual-comb spectroscopy with 2.4 μm $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ femtosecond lasers,” *Appl. Phys. B* **100**, 3–8 (2010).
- [36] H. Harde, S. Keiding, and D. Grischkowsky, “THz commensurate echoes: periodic rephasing of molecular transitions in free-induction decay,” *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1834–1837 (1991).
- [37] J. Roy, J.-D. Deschenes, S. Potvin, and J. Genest, “Continuous real-time correction and averaging for frequency comb interferometry,” *Opt. Express* **20**, 21932–21939 (2012).
- [38] 佐々田博之, 分光研究第 62 卷第 2 号 (日本分光学会, 2013).
- [39] I. J. McNaught, “Structural parameters of methyl iodide by infrared spectroscopy,” *J. Chem. Educ.* **59**, 879 (1982).
- [40] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publication, 1975).
- [41] 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**, 1843–1845 (2004).
- [42] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics* (Academic Press, 1995), 2nd ed.
- [43] M. Nakazawa, E. Yoshida, T. Sugawa, and Y. Kimura, “Continuum suppressed, uniformly repetitive 136 fs pulse generation from an erbium-doped fiber laser with nonlinear polarization rotation,” *Electron. Lett.* **29**, 1327–1329 (1993).
- [44] A. Yariv and P. Yeh, *Photonics* (Oxford University press, 2007), 2nd ed.
- [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**, 1214–1217 (2007).
- [46] 岩國加奈, “ファイバーコムを用いたマイクロ波と光の周波数の直接比較,” 修士論文, 慶應義塾大学理工学研究科 (2010).
- [47] S. A. Diddams, “The evolving optical frequency comb,” *J. Opt. Soc. Am. B* **27**, B51–B62 (2010).
- [48] N. Kuse, A. Ozawa, I. Ito, and Y. Kobayashi, “Injection locking of Yb-fiber based optical frequency comb,” *Opt. Express* **20**, 10509–10518 (2012).

- [49] K. Tamura, E. P. Ippen, H. A. Haus, and L. E. Nelson, “77-fs pulse generation from a stretched-pulse mode-locked all-fiber ring laser,” *Opt. Lett.* **18**, 1080–1082 (1993).
- [50] I. Nugent-Glandorf, T. A. Johnson, Y. Kobayashi, and S. A. Diddams, “Impact of dispersion on amplitude and frequency noise in a Yb-fiber comb,” *Opt. Lett.* **36**, 1578–1580 (2011).
- [51] Y. Nakajima, H. Inaba, F.-L. Hong, A. Onae, K. Minoshima, T. Kobayashi, M. Nakagawa, and H. Matsumoto, “Optimized amplification of femtosecond optical pulses by dispersion management for octave-spanning optical frequency comb generation,” *Opt. Commun.* **281**, 4484–4487 (2008).
- [52] N. Nishizawa, “Ultrashort pulse fiber lasers and their applications,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 090101 (2014).
- [53] 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).
- [54] T. M. Ramond, S. A. Diddams, L. Hollberg, and A. Bartels, “Phase-coherent link from optical to microwave frequencies by means of the broadband continuum from a 1-GHz Ti:sapphire femtosecond oscillator,” *Opt. Lett.* **27**, 1842–1844 (2002).
- [55] H. R. Telle, B. Lipphardt, and J. Stenger, “Kerr-lens, mode-locked lasers as transfer oscillators for optical frequency measurements,” *Appl. Phys. B* **74**, 1–6 (2002).
- [56] J. J. McFerran, W. C. Swann, B. R. Washburn, and N. R. Newbury, “Elimination of pump-induced frequency jitter on fiber-laser frequency combs,” *Opt. Lett.* **31**, 1997–1999 (2006).
- [57] N. R. Newbury and W. C. Swann, “Low-noise fiber-laser frequency combs,” *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1756–1770 (2007).
- [58] N. R. Newbury and B. R. Washburn, “Theory of the frequency comb output from a femtosecond fiber laser,” *IEEE J. Quantum Electron.* **41**, 1388–1402 (2005).
- [59] B. R. Washburn, W. C. Swann, and N. R. Newbury, “Response dynamics of the frequency comb output from a femtosecond fiber laser,” *Opt. Express* **13**, 10622–10632 (2005).
- [60] 大久保章, “広帯域中赤外光源によるサブドップラー分解能分子分光と光周波数コムを用いた高精度周波数測定,” 学位論文, 慶應義塾大学 (2011).
- [61] P. A. Williams, W. C. Swann, and N. R. Newbury, “High-stability transfer of an optical frequency over long fiber-optic links,” *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1284–9038 (2008).

- [62] W. C. Swann, J. J. McFerran, I. Coddington, N. R. Newbury, I. Hartl, M. E. Fermann, P. S. Westbrook, J. W. Nicholson, K. S. Feder, C. Langrock, and M. M. Fejer, "Fiber-laser frequency combs with subhertz relative linewidths," *Opt. Lett.* **31**, 3046–3048 (2006).
- [63] T. C. Briles, D. C. Yost, A. Cingöz, J. Ye, and T. R. Schibli, "Simple piezoelectric-actuated mirror with 180 kHz servo bandwidth," *Opt. Express* **18**, 9739–9746 (2008).
- [64] 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**, 95–99 (2008).
- [65] I. Ricciardi, E. D. Tommasi, P. Maddaloni, S. Mosca, A. Rocco, J.-J. Zondy, M. D. Rosa, and P. D. Natale, "Frequency-comb-referenced singly-resonant OPO for sub-Doppler spectroscopy," *Opt. Express* **20**, 9178–9186 (2012).
- [66] K. Anzai, X. Gao, H. Sasada, and N. Yoshida, "Narrow lamb dip of $3.4\ \mu\text{m}$ band transition of methane with difference frequency generation and enhancement cavity," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 27771 (2006).
- [67] M. Abe, K. Takahata, and H. Sasada, "Sub-Doppler resolution $3.4\text{-}\mu\text{m}$ spectrometer with an efficient difference-frequency-generation source," *Opt. Lett.* **34**, 1744 (2009).
- [68] S. Okubo, H. Nakayama, I. Iwakuni, H. Inaba, and H. Sasada, "Absolute frequency list of the ν_3 -band transitions of methane at a relative uncertainty level of 10^{-11} ," *Opt. Express* **19**, 23878 (2011).
- [69] J. L. Hall and A. Magyar, "High resolution saturated absorption studies of methane and some methyle-halides," in "High-Resolution Laser Spectroscopy," (Springer, 1976).
- [70] S. Okubo, H. Nakayama, and H. Sasada, "Hyperfine-resolved $3.4\text{-}\mu\text{m}$ spectroscopy of CH_3I with a widely tunable difference frequency generation source and a cavity-enhanced cell: A case study of a local Coriolis interaction between the $v_1=1$ and $(v_2, v_6^l)=(1,2^2)$ states," *Phys. Rev. A* **83**, 012505 (2011).
- [71] S. Okubo, H. Nakayama, and H. Sasada, "Erratum: Hyperfine-resolved $3.4\text{-}\mu\text{m}$ spectroscopy of CH_3I with a widely tunable difference frequency generation source and a cavity-enhanced cell: A case study of a local Coriolis interaction between the $v_1=1$ and $(v_2, v_6^l)=(1,2^2)$ states," *Phys. Rev. A* **87**, 039911(E) (2013).
- [72] S. Carocci, A. D. Lieto, A. D. Fanis, P. Minguzzi, S. Alanko, and J. Pietilä, "The molecular constants of $^{12}\text{CH}_3\text{I}$ in the ground and $v_6=1$ excited vibrational state," *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 368–373 (1998).

- [73] R. Paso, "Analysis of ν_1 band of CH_3I ," *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 193–198 (1983).
- [74] P. Del'Haye, "Frequency comb assisted diode laser spectroscopy for measurement of microcavity dispersion," *Nat. Photonics* **3**, 529–533 (2009).
- [75] I. Ricciardi, E. D. Tommasi, P. Maddaloni, S. Mosca, A. Rocco, J.-J. Zondy, M. D. Rosa, and P. D. Natale, "Frequency -comb-referenced singly-resonant OPO for sub-Doppler spectroscopy," *Opt. Express* **20**, 9179–9186 (2012).
- [76] G. L. Villanueva, M. J. Mumm, R. E. Novak, Y. L. Radeva, H. U. Käüfl, A. Smette, A. Tokunaga, A. Khayat, and P. H. T. Encrenaz, "A sensitive search for organics(CH_4 , CH_3OH , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4), hydroperoxyl(HO_2), nitrogen compounds (NO_2 , NH_3 , HCN) and chlorine species (HCl , CH_3Cl) on Mars using ground-based high resolution infrared spectroscopy," *Icarus* **223**, 11–17 (2013).
- [77] V. A. Krasnopolsky, D. A. Belyaev, I. E. Gordon, G. Li, and L. S. Rothman, "Observation of D/H ratios in H_2O , HCl , and HF on Venus and new DCl and DF line strengths," *Icarus* **224**, 57–65 (2013).
- [78] A. Jones, K. A. Walker, J. J. Jin, J. R. Taylor, C. D. Boone, P. F. Bernath, S. Brohede, G. L. Manney, S. McLeod, R. Hughes, and W. H. Daffer, "Technical note: A trace gas climatology derived from the atmospheric chemistry experiment fourier transform spectrometer (ACE-FTS) data set," *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 5207–5220 (2012).
- [79] D. Kreyling, H. Sagawa, I. Wohltmann, R. Lehmann, Y. Kasai, and J. Geophys, "SMILES Zonal and diurnal variation climatology of stratospheric and mesospheric trace gasses: O_3 , HCl , HNO_3 , ClO , BrO , HOCl , HO_2 and temperature," *J. Geophys. Res.-Aoms.* **118**, 11888–11903 (2013).
- [80] D. Hurtmans, A. Henry, A. Valentin, and C. Boulet, "Narrowing broadening and shifting parameters for $R(2)$ and $P(14)$ lines in the HCl fundamental band perturbed by N_2 and rare gases from tunable diode laser spectroscopy," *J. Mol. Spectrosc.* **254**, 126–136 (2009).
- [81] C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, A. Goldman, V. M. Devi, and D. C. Benner, "The fundamental bands of H^{35}Cl and H^{37}Cl ; Line positions from high-resolution laboratory data," *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 274–278 (1993).
- [82] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou, "The radial Hamiltonians for the $X^1\Sigma^+$ and $B^1\Sigma^+$ states of HCl ," *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 49–64 (2000).
- [83] E. W. Kaiser, "Dipole moment and hyperfine parameters of H^{35}Cl and D^{35}Cl ," *J. Chem. Phys.* **53**, 1686–1703 (1970).

- [84] F. H. de Leluw and A. Dymanus, "Magnetic properties and molecular quadrupole moment of HF and HCl by molecular-beam electric-resonance spectroscopy," *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 427–445 (1973).
- [85] G. Jones and W. Gordy, "Submillimeter-wave spectra of HCl and HBr," *J. Mol. Spectrosc.* **136**, A 1229–A 1232 (1964).
- [86] F. C. D. Lucia, P. Helminger, and W. Gordy, "Submillimeter-wave spectra and equilibrium structures of the hydrogen halides," *Phys. Rev. A* **3**, 1849–1857 (1971).
- [87] I. G. Nolt, J. V. Radostitz, G. DiLonardo, K. M. Evenson, D. A. Jennings, K. R. Leopold, M. D. Vanek, L. R. Zink, A. Hinz, and K. V. Chance, "Accurate rotational constants of CO, HCl, and HF: Spectral standards for the 0.3- to 6-THz (10- to 200- cm^{-1}) region," *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 274–287 (1987).
- [88] H. Odashima, L. R. Zink, and K. M. Evenson, "Tunable far-infrared spectroscopy of HF, H^{35}Cl , and H^{37}Cl in the 6 to 9 THz region," *J. Mol. Spectrosc.* **194**, 283–284 (1999).
- [89] T. Klaus, S. P. Belov, and G. Winnewisser, "Precise measurement of the pure rotational submillimeter-wave spectrum of HCl and DCl in their $v=0, 1$ states," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 109–117 (1998).
- [90] G. Cazzoli and C. Puzzarini, "Hyperfine structure of the $J=1 \leftarrow 0$ transition of H^{35}Cl and H^{37}Cl : improved ground state parameters," *J. Mol. Spectrosc.* **226**, 161–168 (2004).
- [91] P. D. Natale, L. Lorini, M. Inguscio, G. D. Lonardo, and L. Fusina, "High-sensitivity detection of the rotation spectrum of HCl in the $v=1$ state by tunable FTIR spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **273**, 253–258 (1997).
- [92] R. F. Code, A. Khosla, I. Ozier, N. F. Ramsey, and P. N. Yi, "Nuclear magnetic hyperfine spectra of H^{35}Cl and H^{37}Cl ," *J. Chem. Phys.* **49**, 1895–1901 (1968).
- [93] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. LeRoy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, and G. Wagner, "The

- HITRAN2012 molecular spectroscopic database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 4–50 (2013).
- [94] A. Foltynowicz, P. Maslowski, T. Ban, F. Adler, K. C. Cossel, T. C. Briles, and J. Ye, “Optical frequency comb spectroscopy,” *Faraday Discuss.* **150**, 23–31 (2011).
- [95] 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**, 1595–1599 (2006).
- [96] M. Thorpe and J. Ye, “Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy,” *Appl. Phys. B* **91**, 397–414 (2008).
- [97] J. Mandon, G. Guelachvili, and N. Picqué, “Fourier transform spectroscopy with a laser frequency comb,” *Nature Photon.* **3**, 99–102 (2009).
- [98] F. Keilmann, C. Gohle, and R. Holzwarth, “Time-domain mid-infrared frequency comb spectrometer,” *Opt. Lett.* **29**, 1542–1544 (2004).
- [99] A. Schliesser, M. Brehm, F. Keilmann, and D. W. van der Weide, “Frequency-comb infrared spectrometer for rapid remote chemical sensing,” *Opt. Express* **13**, 9029–9038 (2005).
- [100] I. Coddington, W. C. Swann, and N. R. Newbury, “Time-domain spectroscopy of molecular free-induction decay in the infrared,” *Opt. Lett.* **35**, 1395–1397 (2010).
- [101] E. Baumann, F. R. Giorgetta, W. C. Swann, A. M. Zolot, I. Coddington, and N. R. Newbury, “Spectroscopy of the methane ν_3 band with an accurate midinfrared coherent dual-comb spectrometer,” *Phys. Rev. A* **84**, 062513 (2013).
- [102] A. M. Zolot, F. R. Giorgetta, E. Baumann, J. W. Nicholson, W. C. Swann, I. Coddington, and N. R. Newbury, “Direct-comb molecular spectroscopy with accurate, resolved comb teeth over 43 THz,” *Opt. Lett.* **37**, 638–640 (2012).
- [103] A. Zolot, F. R. Giorgetta, E. Baumann, W. Swann, I. Coddington, and N. Newbury, “Broad-band frequency references in the near-infrared: Accurate dual comb spectroscopy of methane and acetylene,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **118**, 26–39 (2013).
- [104] J.-D. Deschenes, P. Giaccari, and J. Genest, “Optical referencing technique with cw lasers as intermediate oscillators for continuous full delay range frequency comb interferometry,” *Opt. Express* **18**, 23358–23370 (2010).
- [105] S. Boudreau and J. Genest, “Referenced passive spectroscopy using dual frequency combs,” *Opt. Express* **20**, 7375–7387 (2012).

- [106] S. Potvin and J. Genest, “Dual-comb spectroscopy using frequency-doubled combs around 775 nm,” *Opt. Express* **21**, 30707–30715 (2013).
- [107] 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**, 55–57 (2010).
- [108] T. Ideguchi, A. Poisson, G. Guelachvili, T. W. Hänsch, and N. Picqué, “Adaptive dual-comb spectroscopy in the green region,” *Opt. Lett.* **37**, 4847–4849 (2012).
- [109] T. Ideguchi, A. Poisson, G. Guelachvili, N. Picqué, and T. W. Hänsch, “Adaptive real-time dual-comb spectroscopy,” *Nature Commun.* **5**, 1–8 (2014).
- [110] F. Zhu, T. Mohamed, J. Strohaber, A. A. Kolomenskii, T. Udem, and H. A. Schuessler, “Real-time dual frequency comb spectroscopy in the near infrared,” *Appl. Phys. Lett.* **102**, 121116 (2013).
- [111] Z. Zhang, T. Gardiner, and D. T. Reid, “Mid-infrared dual-comb spectroscopy with an optical parametric oscillator,” *Opt. Lett.* **38**, 3148–3150 (2013).
- [112] A. A. Madej, A. J. Alcock, A. Czajkowski, J. E. Bernard, and S. Chepurov, “Accurate absolute reference frequencies from 1511 to 1545 nm of the $\nu_1 + \nu_3$ band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ determined with laser frequency comb interval measurements,” *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 2200–2208 (2006).
- [113] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier transform Infrared Spectroscopy* (A Wiley-Interscience Publication, 1986), 1st ed.
- [114] N. R. Newbury, I. Coddington, and W. C. Swann, “Sensitivity of coherent dual-comb spectroscopy,” *Opt. Express* **18**, 7929–7945 (2010).
- [115] J. K. Morse, “The structure of acetylene,” *Proceedings of the National Academy of Science of the United State of America* **14**, 645–649 (1928).
- [116] W. H. Shaffer and A. H. Nielsen, “The near infrared spectra of linear Y_2X_2 molecules part1. theory,” *J. Chem. Phys.* **9**, 847–852 (1941).
- [117] A. Levin and C. F. Meyer, “The infrared absorption spectra of acetylene, ethylene and ethane,” *J. Opt. Soc. Am. and Rev. Scientific Instruments* **16**, 137–164 (1928).
- [118] F. Meyer and A. A. Levin, “The infra-red absorption spectra of acetylene (C_2H_2), ethylene (C_2H_4) and ethane (C_2H_6),” *Proceedings of the National Academy of Science of the United State of America* **13**, 298–302 (1927).
- [119] T. A. Wiggins, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell, “Infrared spectrum of acetylene,” *J. Opt. Soc. Am* **51**, 1219–1225 (1961).

- [120] E. K. Plyler, E. D. Tidwell, and T. A. Wiggins, "Rotation-vibration constants of acetylene," *J. Opt. Soc. Am* **53**, 589–593 (1963).
- [121] W. J. Lafferty and R. J. Thibault, "High resolution infrared spectra of $C_2^{12}H_2$, $C^{12}C^{13}H_2$, and $C_2^{13}H_2$," *J. Mol. Spectrosc.* **14**, 79–96 (1964).
- [122] B. C. Smith and J. S. Winn, "The C-H overtone spectra of acetylene: Bend/stretch interactions below 10000 cm^{-1} ," *J. Chem. Phys.* **89**, 4638–4645 (1988).
- [123] Q. Kou, G. Guelachvili, M. A. Tamsamani, and M. Herman, "The absorption spectrum of C_2H_2 around $\nu_1 + \nu_3$: energy standards in the $1.5\text{ }\mu\text{m}$ region and vibrational clustering," *Can. J. Phys.* **72**, 1241–1250 (1994).
- [124] S. Kinugawa and H. Sasada, "Wavenumber measurement of the $1.5\text{-}\mu\text{m}$ band of acetylene by semiconductor laser spectrometer," *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 611–612 (1990).
- [125] K. Nakagawa, M. de Labacherie, Y. Awaji, and M. Kourogi, "Accurate optical frequency atlas of the $1.5\text{ }\mu\text{m}$ bands of acetylene," *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2708–2714 (1996).
- [126] A. A. Madej, J. E. B. A. J. Alcock, A. Czajkowski, and S. Chepurov, "Accurate absolute frequencies of the $\nu_1 + \nu_3$ band of $^{13}C_2H_2$ determined using an infrared mode-locked Cr:YAG laser frequency comb interval measurements," *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 741–749 (2006).
- [127] MEP2005, "CIPM recommended values for absorbing molecule $^{13}C_2H_2$," .
- [128] K. A. Keppler, G. C. Mellau, S. Klee, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, J. Plíva, and K. N. Rao, "Precision measurements of acetylene spectra at $1.4 - 1.7\text{ }\mu\text{m}$ recorded with 352.5-m pathlength," *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 411–420 (1996).
- [129] M. Herman, A. Campargue, M. I. E. Idrissi, and J. V. Auwera, "Vibrational spectroscopic database on acetylene, $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$," *J. Chem. Ref. Data* **32**, 921–1361 (2003).
- [130] W. C. Swann and S. L. Gilbert, "Pressure-induced shift and broadening of $1510\text{-}1540\text{-nm}$ acetylene wavelength calibration lines," *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1263–1270 (2000).
- [131] A. メシア, 量子力学 第3巻 (東京図書, 1972), 1st ed.
- [132] C. Erny, K. Moutzouris, and J. Biegert, "Mid-infrared difference-frequency generation of ultrashort pulses tunable between 3.2 and $4.8\text{ }\mu\text{m}$ from a compact fiber source," *Opt. Lett.* **32**, 1138–1140 (2007).
- [133] A. Sell, R. Scheu, A. Leitenstorfer, and R. Huber, "Field-resolved detection of phase-locked infrared transients from a compact Er: fiber system tunable between 55 and 107 THz ," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 251107 (2008).

- [134] A. Gambetta, R. Ramponi, and M. Marangoni, “Mid-infrared optical combs from a compact amplified Er-doped fiber oscillator,” *Opt. Lett.* **33**, 2671–2673 (2008).
- [135] A. Ruehl, A. Gambetta, I. Hartl, M. E. Fermann, K. E. Eikema, and M. Marangoni, “Widely-tunable mid-infrared frequency comb source based on difference frequency generation,” *Opt. Lett.* **37**, 2232–2234 (2012).
- [136] L. Nugent-Glandorf, T. Neely, F. Adler, A. J. Fleisher, K. C. Cossel, B. Bjork, T. Dineen, J. Ye, and S. A. Diddams, “Mid-infrared virtually imaged phase array spectrometer for rapid and broadband trace gas detection,” *Opt. Lett.* **37**, 3285–3287 (2012).
- [137] C. Langrock, M. M. Fejer, I. Hartl, and M. E. Fermann, “Generation of octave-spanning spectra inside reverse-proton-exchanged periodically poled lithium niobate waveguides,” *Opt. Lett.* **32**, 2478–2480 (2007).
- [138] M. Conforti, F. Baronio, and C. D. Angelis, “Nonlinear envelope equation for broadband optical pulses in quadratic media,” *Phys. Rev. A* **81**, 053841 (2010).
- [139] K. M. T. Yamada and G. Winnerwisser, *Interstellar Molecules* (Springer, 2011), 1st ed.
- [140] A. Shelkovernikov, R. J. Butcher, C. Chardonnet, and A. Amy-Klein, “Stability of the proton-to-electron mass ratio,” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 150801 (2008).
- [141] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy* (Springer, 2008), 4th ed.
- [142] H. Tsuji, Y. Okuda, T. Sekiguchi, and H. Kanamori, “Velocity distribution of the pulsed ND₃ molecular beam selected by a quadrupole stark velocity filter,” *Chem. Phys. Lett.* **436**, 331–334 (2007).
- [143] K. Watabe, S. Yanagimachi, A. Takamizawa, T. Ikegami, S. Oshima, G. Santarelli, C. R. Locke, and J. G. Hartnett, “Cryogenic-sapphire-oscillator-based reference signal at 1 GHz with 10⁻¹⁵ level instability,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7390–7392 (2008).
- [144] M. Quack, J. Stohner, and M. Willeke, *High-resolution spectroscopic studies and theory of parity violation in chiral molecules* (Annual Review of Physical Chemistry, 2008), 1st ed.
- [145] Y. Tanaka, M. Tachikawa, F. Matsushima, Y. Uematus, and T. Shimizu, “Nonequilibrium rotational energy distribution in NH₃ supersonic molecular beam,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1199 (1992).
- [146] J. Wojtas, Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Mikołajczyk, and M. Nowakowski, “Ultrasensitive laser spectroscopy for breath analysis,” *Opto-Electron. Rev.* **20**, 26–39 (2012).
- [147] T. Momose, ed., *Origin of chiral molecule and the standard model* (Spectroscopic

- studies on molecular chirality, 2013).
- [148] D. Patterson, M. Schnell, and J. M. Doyle, “Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy,” *Nature* **497**, 475–478 (2013).
- [149] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra* (Van Nostrand Reinhold Company, 1945), 1st ed.
- [150] T. Kato, K. Nakazawa, R. Komiya, N. Nishizawa, S. Tsunashima, and S. Iwata, “Composition dependence of g-factor and damping constant of GdFeCo amorphous alloy films,” *IEEE Trans. Magn.* **44**, 3380–3383 (2008).
- [151] T. Wilken, G. L. Curto, R. A. Probst, T. Steinmetz, A. Manescau, L. Pasquini, J. I. G. Hernández, R. Rebolo, T. W. Hänsch, T. Udem, and R. Holzwarth, “A spectrograph for exoplanet observations calibrated at the centimetre-per-second level,” *Nature* **485**, 611–614 (2012).
- [152] A. Beyer, C. G. Parthey, N. Kolachevsky, J. Alnis, K. Khabarova, R. Pohl, E. Peters, D. C. Yost, A. Matveev, K. Predehl, S. Droste, T. Wilken, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, M. Abgrall, D. Rovera, C. Salomon, P. Laurent, and T. Udem, “Precision spectroscopy of atomic hydrogen,” *J. Phys. Conference Series ICOLS 2013* **467**, 012003 (2013).
- [153] R. L. Mauldin, T. Berndt, M. Sipilä, P. Paasonen, T. Petäjä, S. Kim, T. Kurtén, F. Stratmann, V.-M. Kerminen, and M. Kulmala, “A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide,” *Nature* **488**, 193–197 (2012).
- [154] E. D. Black, “An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization,” *Am. J. Phys.* **69**, 79–87 (2000).