新しい分光法とその応用

第7講 飽和分光法

清水 忠 雄

東京大学理学部物理教室 東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113)

(1978 年 12 月 20 日 受理)

New Spectroscopy and its Applications

(7) Saturation Spectroscopy

Tadao SHIMIZU

Department of Physics, University of Tokyo 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received December, 20, 1978)

1. はじめに

物質が電磁波に対して示すレスポンスの一つであるスペクトル線からは少なくとも三つの情報が得られる。スペクトル線の位置 ν_0 、強度 I 、幅 $\Delta\nu$ である。 ν_0 からはエネルギー準位構造したがって物質の構造、 I からは物質と電磁波との相互作用の強さしたがって物質の双極子や誘電率、そして $\Delta\nu$ からは物質或いはそのエネルギー準位のダイナミカルな性質がわかる。ふつう電磁波は十分に弱く、相互作用によって物質の状態を大きく乱すことはないとして上記の諸性質は、物質がフリーな状態にあるときの固有のもので、測定の方法には依らないものであると考える。

電磁波がつよくなってくると、 ν_0 はシフトし、 I は電磁波の強度に比例しなくなり、 $\Delta\nu$ は大きくなっていく。これらの効果は“飽和”とよばれているが、本来の ν_0 、 I 、 $\Delta\nu$ を求めようとする立場からは、これはむしろむしろわしい現象である。原理的にはどんなに弱いプローブ電磁波を用いても、飽和効果はさげられないからである。しかし積極的に飽和を起し、その効果を正確に解析すれば、ふつうの分光法（線型分光法）では得られない、

或いは得にくい情報が求められる。物質のもつ非線形的な性質、ダイナミックな性質の詳細などが明らかにされる。高周波領域（赤外や可視域）でスペクトル線が大きな不均一幅（ドブラー幅など）をもっている場合には、飽和効果によりこれからにげることができ、高分解能分光が可能になる。これらの例につき解説することが本項の目的である。

分子の吸収スペクトルにおいて、飽和ということを直観的に表現すると、次のようになる。光が強くなると、ほとんど分子は励起されてしまい、それ以上光を吸収できなくなる。もちろん分子は励起状態にずっととどまっているわけではなく、ある緩和時間 τ [s] の逆数で表わされるレートで、もとの状態にもどってくる。いま分子の吸収係数を α [cm⁻¹] とし、これが光子の流れの強さ F [cm⁻²s⁻¹] の中にあるものとする、飽和の効果が顕著になりだすのは、吸収のレートが緩和のレートより速くなったとき、すなわち

$$\alpha F \geq (N_1 - N_2)/\tau \quad (1)$$

の条件がみたされたときであろう。ここで N_2 、 N_1 は吸収遷移の上の状態及び下の状態にある分子の密度

[cm^{-1}] である. 平均の双極子能率の大きさを $\bar{\mu}$ ($= [\mu^2/3]^{1/2}$), プランクの定数を h とすると分子の吸収係数はスペクトル線の中心で,

$$\alpha = 8\pi^2 \bar{\mu}^2 \nu \tau (N_1 - N_2) / c h \quad (2)$$

とかける. 一方光子の流束は

$$F = \frac{P}{h\nu} = \frac{E^2 c}{4\pi h \nu} \quad (3)$$

とかける*. ここで P は単位面積, 単位時間当りのエネルギーの流れ, E はその中での電場の強さである. (2),

(3) 式を (1) 式に代入すると飽和の起る条件として

$$\frac{\bar{\mu} E}{h} \geq \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

の関係が得られる. この式は第2章で, さらにくわしい計算から導かれるが, 式の左辺はふつう Rabi 周波数とよばれている量で, コヒーレントな摂動で物質の状態が変化する速さを表わしている. 次章で示すように $(\bar{\mu} E / h) \tau$ が π になったとき分子は 100% 励起される. (4) 式は緩和時間より短い時間内に “かなり” の分子が, 電磁波を吸収して励起されるということを表わしている.

(4) 式の関係が成立する程度に強い電磁波を用いる分光法には他にコヒーレント過渡分光法や二重共鳴分光法などがあり, 本項でべる飽和分光法と合わせて, 非線型分光法と総称される研究分野をつくっていることを付記しておく.

(4) 式を満足するにはどのくらいの電場が必要かあたってみる. ふつう分光で測定の対象となる数十 mTorr の圧力の気体中での緩和時間は 10^{-6} s の程度であろう. 双極子モーメントを 0.1 Debye (10^{-19} esu) とすると $E \geq 0.01$ esu ($= 3$ V/cm) の電場が必要となる. これはパワー密度にして 12 mW/cm^2 以上ということになる. マイクロ波領域にはクライストロンというよい発振器があって, この程度の出力は容易に得られた. マイクロ波分光における飽和効果の実験はすでに1946にはじめられ^{1)**} それ以降も多くの研究が報告されている²⁻⁵⁾. 赤外や可視光の領域で, 単色で, これほど大きいパワーがだせるようになったのは, もちろんレーザー以後のことである. なお (4) 式の関係は, 電磁波の周波数には依存していないことに注意しておこう.

* 電場 E があるときの単位体積当りのエネルギー密度は $E^2/8\pi$ であるが, 電磁波には電氣的エネルギーと磁氣的エネルギーとがあるので2倍してある. なお単位系は c.g.s. を使っている.

** ラジオ波を用いた核磁気共鳴における飽和効果の研究もほぼ同時期にはじめられた⁶⁾.

本解説では, ドブラー効果が無視できる場合の, 2準位系, 及び3準位系での飽和を第2章, 第3章でのべる. 次にドブラー効果が顕著な場合の2準位系での飽和を, 分子準位のコヒーレンスを考えた場合と考えない場合について, 第4章, 第5章で記述し, 最後に, ドブラー効果があつて, かつ3準位系が二つの電磁波と強く結合している場合を第6章でかんたんにふれることにする. いままでもなく2準位系と3準位系について論じれば, 飽和についての本質的な事項はほとんどつくされる.

内容を表示すると次のようになる.

	分子数の変化のみを考える	コヒーレンスの効果もとり入れる
ドブラー効果が無視できる場合	2準位系 (2章) 3準位系 (3章)	2準位系 (2章) 3準位系 (3章)
ドブラー効果が顕著な場合	2準位系 (4章) 3準位系 (hole burning)	2準位系 (5章) (Lamb dip) 3準位系 (6章) (narrow & broad dips)

2. 二準位系における飽和効果

まずはじめに分子の状態が波動関係で表わされるとして, 2準位近似で, 強い電磁波に対する分子のレスポンスを調べてみる⁷⁾. 摂動がないとき, 分子は

$$H_0 \psi_1 = W_1 \psi_1 \quad \text{または} \quad H_0 \psi_2 = W_2 \psi_2$$

の式を満足する

$$\psi_i = u_i(\mathbf{r}) \exp[-iW_i t/\hbar] \quad (5)$$

の状態にあるものとする. 分子と電磁波は, 分子のもつ電氣的双極子モーメント μ を通して相互作用するとし, また電磁波は十分強く, コヒーレントで単色であるとするれば, その電気ベクトルの時間変化は古典的式で

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos \omega t \quad (6)$$

とかくことができる. 摂動 $H' = -\mu \mathbf{E}(t)$ をうけた分子状態を

$$\phi(t) = a_1(t) \psi_1(\mathbf{r}, t) + a_2(t) \psi_2(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

ただし

$$|a_1(t)|^2 + |a_2(t)|^2 = 1 \quad (8)$$

とかくことにすれば, Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 - \mu E \cos \omega t) \psi \quad (9)$$

は、 $a_1(t), a_2(t)$ に関する微分方程式に帰着される。すなわち (9) 式に (7) 式を代入し、空間積分をし、固有関数の直交性を利用すれば、(9) 式は次の連立 1 階微分方程式となる。

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{12} E}{\hbar} [e^{i(\omega - \omega_0)t} + e^{-i(\omega + \omega_0)t}] \quad (10)$$

$$\frac{da_2}{dt} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{12}^* E}{\hbar} [e^{-i(\omega - \omega_0)t} + e^{i(\omega + \omega_0)t}] \quad (11)$$

ここで $\omega_0 = (W_2 - W_1)/\hbar$ であり、また μ_{12} は

$$\mu_{12} = \int u_1^*(\mathbf{r}) \mu(\mathbf{r}) u_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

で与えられる μ の非対角マトリックス要素であるが、波動関数の位相を適当にとれば、実数とすることができる。なおエネルギー準位に縮退がなく、空間反転に対する波動関数のパリティがきまっている場合には、 $\mu(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r}$ の奇関数なので、各状態における $\mu(\mathbf{r})$ の平均値すなわち対角要素 μ_{11}, μ_{22} は全空間積分で常にゼロとなる。

前にのべたように、(4) 式に見合う $\mu E/\hbar$ の値は数 MHz から、大きくても数十 MHz あれば十分である。したがってマイクロ波・赤外・可視光などを分子に印加する場合には、

$$\mu E/\hbar \ll \omega$$

が成立する。したがって (10), (11) 式を積分する際 $\exp[\pm i(\omega + \omega_0)t]$ からくる項は無視することができる。こうして得られる解は速い変化は無視し、時間的にゆっくり変動する部分にのみ着目したものに相当する。この近似は回転波近似とよばれる。(10), (11) 式は次の簡単な 2 階斉次線型微分方程式に帰着する。

$$\frac{d^2 a_2(t)}{dt^2} + i(\omega - \omega_0) \frac{da_2(t)}{dt} + \frac{\mu_{12}^2 E^2}{4\hbar^2} a_2(t) = 0 \quad (12)$$

初期条件として分子は、はじめ 1 の状態にあったとしよう。例えば衝突などの強い摂動をうけた直後の分子は、いずれかの固有状態にあるものと考えられるからである。初期条件は

$$|a_1(t_0)|^2 = 1, \quad |a_2(t_0)|^2 = 0$$

あるいは任意の位相角を θ として

$$a_1(t_0) = e^{i\theta}, \quad a_2(t_0) = 0$$

とかける。この場合 $a_2(t)$ は解析的に解けて次のように

表わされる。

$$a_2(t) = i \frac{x}{\Omega} e^{i\theta - i(\omega - \omega_0)(t+t_0)/2} \sin \frac{\Omega}{2}(t-t_0) \quad (13)$$

ここで $x = \mu_{12} E/\hbar$ (ラビ周波数), $\Omega = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + x^2}$ である。 $t=t_0$ に衝突し状態 1 にあった分子が $(t-t_0)$ の間電磁波と相互作用をした結果状態 2 に遷移している確率は

$$|a_2(t)|^2 = \frac{x^2}{\Omega^2} \sin^2 \frac{\Omega}{2}(t-t_0) \quad (14)$$

で表わされる。もちろん存在確率の保存から

$$\begin{aligned} |a_1(t)|^2 &= 1 - |a_2(t)|^2 \\ &= \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Omega^2} + \frac{x^2}{\Omega^2} \cos^2 \frac{\Omega}{2}(t-t_0) \end{aligned} \quad (15)$$

である。このように相互作用がコヒーレントに続くかぎり分子は状態 1 と 2 の間を正弦関数的に往復することになる。単位時間当たり吸収される電磁波のエネルギーは

$$\frac{d}{dt} |a_2(t)|^2 = \frac{x^2}{2\Omega} \sin \Omega(t-t_0) \quad (16)$$

に比例するので $2\pi/\Omega$ の周期で吸収と放出とをくりかえすことになる。しかし実際は、分子は次の衝突を起すためにこの相互作用は途中でたちきられてしまう。平均の衝突時間間隔を τ とすると、 t_0 と $t_0 + dt_0$ との間に衝突した分子が $(t-t_0)$ の間電磁波と相互作用を続ける確率は

$$\frac{1}{\tau} e^{-(t-t_0)/\tau} dt. \quad (17)$$

で与えられる。この確率をかけて (14) 式を $t_0 = -\infty$ から $t_0 = t$ まで積分すると

$$\langle |a_2|^2 \rangle_{av} = \frac{1}{2} \frac{x^2}{(\omega - \omega_0)^2 + x^2 + 1/\tau^2} \quad (18)$$

が得られる。すなわち定常状態での分子の吸収は (18) 式に比例する。これは半値半巾

$$\Delta\nu = \sqrt{x^2 + 1/\tau^2} \quad (19)$$

をもつ Lorentz 型のスペクトル線である。スペクトル線の幅が電磁波の強さ E の関数で広がっていく様子がわる。(18) 式を $\omega = \omega_0$ の場合に図示すると Fig. 1 のようになる。吸収は E が小さい間は E^2 の線形関数になっているが、 $E^2 \rightarrow \infty$ では $\langle |a_2|^2 \rangle_{av}$ は、一定値 $\frac{1}{2}$ に近く飽和型の関数であることがわかる。

なお (14), (15) 式にみられるような $a_1 \neq 0, a_2 \neq 0$ の

Fig. 1. 平均遷移確率の電磁波の強さに対する飽和

状態は、単に分子が他の状態に遷移している確率を表わしているだけでなく、二つの状態がコヒーレントに重畳されている様子を表わしている。これを古典的に表現すると、分子に電磁場の周波数で振動する双極子モーメントが誘起されたことになる。実際誘起された双極子の量子力学的表現は

$$\begin{aligned} p(t) &= a_2^* a_1 \mu_{12} e^{i\omega_0 t} + \text{c.c.} \\ &= -\frac{x}{\Omega} \left[\frac{\omega - \omega_0}{\Omega} \sin^2 \frac{\Omega(t-t_0)}{2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{i}{2} \sin \Omega(t-t_0) \right] e^{i\omega(t-t_0)} + \text{c.c.} \quad (20) \end{aligned}$$

である⁷⁾。

分子が電磁波とコヒーレントに相互作用をする様子は、二つの複素変数 a_1, a_2 、したがって四つの実数で完全に記述できることがわかった。しかしこの間には確率の保存を表わす $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$ の関係があるので実際には三つの実数で十分である。いま

$$\begin{aligned} r_1 &= a_1 a_2^* + a_2 a_1^* \\ r_2 &= i(a_1 a_2^* - a_2 a_1^*) \\ r_3 &= a_1 a_1^* - a_2 a_2^* \end{aligned} \quad (21)$$

の3実数を考えると、 r_1 は誘起双極子モーメントの実数部分(分散)、 r_2 は同じ量の虚数部分(吸収)、そして r_3 は2準位の間の分子数差を表わして、物理的意味が明確になる。さらに都合のよいことには、 r_1, r_2, r_3 がつくる3次元空間で、 $(-2\vec{\mu}E/\hbar, 0, \omega_0)$ を3成分とするベクトル

ル ω を定義すると、(10)、(11)式の微分方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \omega \times \mathbf{r} \quad (22)$$

の形にまとめられ、磁気共鳴等でよく使われる Bloch の式と同じになり、分子の挙動の直観的把握が容易になる⁸⁾。

正しくは分子状態は波動関数ではなく、密度行列を使って記述しなければならないが、ここで採るような近似の範囲内では、両者の扱いは結論において本質的は差違を与えない。この場合 (21) 式の Bloch ベクトルは

$$\begin{aligned} r_1 &= \rho_{12} + \rho_{21} \\ r_2 &= i(\rho_{21} - \rho_{12}) \\ r_3 &= \rho_{22} - \rho_{11} \end{aligned} \quad (23)$$

で定義される。密度行列の運動方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (24)$$

は、同じ ω ベクトルに対して (22) 式の Bloch 方程式に帰着される。衝突等の分子に加わるランダムな摂動は、(21) または (23) 式の各成分の緩和という形でとり入れられるが、磁気共鳴の場合にならって、第1,2成分の、緩和時間を T_2 、第3成分の緩和時間を T_1 と書くことが多い。横成分(第1,2成分)の緩和は分子のエネルギーを保存する型であるのに対し縦成分(第3成分)の緩和は状態間の遷移を伴うので、この両者を区別するこ

とは、もっともらしい。 T_1, T_2 の内容を量子力学的に導く (Redfield の式) には、ややはんざつな計算が必要である⁹⁻¹²⁾。ここではただ複雑な緩和の機構が、二つのパラメーター T_1, T_2 だけで記述できるのは、いくつかの仮定や近似をおいたかなり特殊な場合であることを記しておくにとどめたい。その内容については第4章で若干ふれる。

緩和をも含めた相互作用の運動方程式

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \omega \times \mathbf{r} - \frac{r_1}{T_2} \mathbf{i} - \frac{r_2}{T_2} \mathbf{j} - \frac{r_3 - r_3^0}{T_1} \mathbf{k} \quad (25)$$

の回転波近似における定常的な解は次のようになる。ここで $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ は $\mathbf{r}$ 空間での単位ベクトルである*。すなわち

$$r_1 = -r_3^0 \frac{(\omega_0 - \omega) \bar{\mu} E / \hbar}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{T_2^2} + \left(\frac{\bar{\mu} E}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{T_2} \right)} \quad (26)$$

$$r_2 = r_3^0 \frac{\bar{\mu} E / \hbar T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{T_2^2} + \left(\frac{\bar{\mu} E}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{T_2} \right)} \quad (27)$$

$$r_3 = r_3^0 \frac{(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{T_2^2} + \left(\frac{\bar{\mu} E}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{T_2} \right)} \quad (28)$$

が得られる。飽和によるスペクトル線の幅は (19) 式よりやや複雑になり

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_2} \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{\mu} E}{\hbar} \right)^2 T_1 T_2} \quad (29)$$

となる。通常スペクトル線の幅が与えるものは $1/2\pi T_2$ であるが、電磁波が強くなると飽和の影響で、分子数の緩和 $1/2\pi T_1$ も、幅に効いてくることがわかる。飽和幅を、電磁波の強さの関数として正確に測定すれば、 T_1 及び T_2 を独立に求めることができる^{13,14)}。

3. 三準位系における飽和

Fig. 2 に示すような三準位の系に、電場が

$$E_p \cos \omega_p t + E_s \cos \omega_s t$$

で表わされる二つの周波数の電磁波が印加された場合を考える。 ω_p は $\omega_{31} = (W_3 - W_1)/\hbar$ に、 ω_s は $\omega_{32} = (W_3 - W_2)/\hbar$ にほぼ共鳴しているものとする。パリティに対する選択則のために ω_{31}, ω_{32} が許容遷移ならば ω_{21} は禁止

* r_3^0 は熱平衡状態での分布数差である。一般にコヒーレントな電磁場が存在しない熱平衡状態で r_3 は有限な値をもつが、 r_1, r_2 の値はゼロである。

Fig. 2. 二つの電磁波と相互作用する三準位系

遷移になるのがふつうである。 E_p は飽和が起るほど十分に強く (pumping), E_s はその影響をモニターするための弱い電磁波とする (signal)。

まず最も粗い近似は、 E_p と E_s とによる過程をきりはなして考えることである。即ち pumping により準位 1 と 3 の分子数 n_1, n_3 が、 n_1^*, n_3^* に変化し、その影響を E_s が検出するとする。これは密度行列の表現では、その対角成分の変化のみを求め、非対角成分すなわち準位間のコヒーレンスを無視することに相当する。前章で用いたものと類似の記号を用いれば、例えば準位 3 の分子数は、

$$\begin{aligned} n_3^* &= \langle |a_{1-3}|^2 \rangle_{av} n_1 + \langle 1 - |a_{3-1}|^2 \rangle_{av} n_3 \\ &= n_3 + \langle |a_{1-3}|^2 \rangle_{av} (n_1 - n_3) \end{aligned}$$

と表わされる。ここで $\langle |a_{1-3}|^2 \rangle_{av}$ は、はじめ準位 1 にあった分子が E_p によるパンプンクにより準位 3 に移っている確率を表わしている。したがって周波数 ω_s での吸収信号 I_s は

$$\begin{aligned} I_s &= \langle |a_{2-3}|^2 \rangle_{av} (n_2 - n_3^*) \\ &= \frac{x_s^2/2}{(\omega_s - \omega_{32})^2 + 1/\tau^2 + x_s^2} \\ &\quad \times \left[(n_2 - n_3) - (n_1 - n_3) \frac{x_p^2/2}{(\omega_p - \omega_{31})^2 + 1/\tau^2 + x_p^2} \right] \quad (30) \end{aligned}$$

のように、(18) 式を二つ組合わせたような形になる。ただし

$$x_s = \mu_{32} E_s / \hbar \quad \text{および} \quad x_p = \mu_{31} E_p / \hbar$$

である。 $n_1 > n_2 > n_3$ であるので、(30) 式の括弧内の第一項は吸収、第二項は放出を表わす。また E_p が十分に強く $1 \rightarrow 3$ 遷移がほぼ飽和しているとき、もし

$$n_2 < \frac{1}{2} (n_1 + n_3) \quad (31)$$

ならば, ω_s の信号は正味で放出となる. $\hbar\omega_s, \hbar\omega_p$ がともに kT にくらべて小さいときには, (31) 式の関係は

$$E_2 > \frac{1}{2}(E_1 + E_3) \quad (32)$$

とかかれる. すなわち (31) 式または (32) 式は 3 準位メーザーの成立する条件になっている¹⁷⁻¹⁹⁾. (30) 式はもちろん正しい式ではないけれど, 飽和を起こす電波磁 E_p が十分に強く, また $1 \leftrightarrow 3$ 遷移における緩和もある程度速いときには, 分子系の様子をかなりよく表わしている.

この方法は二重共鳴分光法として有効に利用されている. 例えば 2, 3 準位が, 振動励起状態における回転準位であるとする, 強い赤外レーザーで遷移 $1 \leftrightarrow 3$ (または選択律によっては $1 \leftrightarrow 2$) を飽和しておけば, ホットバンドの回転遷移 $2 \leftrightarrow 3$ が, 強い信号として観測できる. 一般に, 弱い遷移を強い遷移を通してよい S/N 比で観測することに活用できる. また複雑なスペクトルの同定にも利用できる. 例えば複雑な赤外スペクトルの中からすでに同定されているマイクロ波遷移の飽和によって影響を受ける遷移を選びだし, その遷移を同定するということも可能である.

(30) 式には準位間のコヒーレンスがとり入れられていなかったが, これを考えるとどんな新しい効果が起こるであろうか, 前章の二準位系の場合に対応する記号を用いれば, 摂動をうけた三準位系の状態は

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1(t) + a_2(t)\Psi_2(t) + a_3(t)\Psi_3(t) \quad (31)$$

で表わされ, Schrödinger 方程式は, 時間に依存した係数の間の連立微分方程式として,

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= \frac{i}{2} x_p a_3 \exp[i(\omega_p - \omega_{31})t] \\ \frac{da_2}{dt} &= \frac{i}{2} x_s a_3 \exp[i(\omega_s - \omega_{32})t] \\ \frac{da_3}{dt} &= \frac{i}{2} \{x_p^* a_1 \exp[-(\omega_p - \omega_{31})t] \\ &\quad + x_s^* a_2 \exp[-i(\omega_s - \omega_{32})t]\} \end{aligned} \quad (32)$$

と表わされる. 但しここでは, 時間的にゆっくりと変動する項のみを拾いあげている. この方程式の解を一般的な形にかくことはできないので, 以下いくつかの特別な場合について論じる.

周波数 ω_s の電磁波が吸収されるパワーは

$$\begin{aligned} \Delta P(\omega_s) &= \frac{\hbar\omega_s}{\tau} \{-(n_1 - n_2) \langle |a_{1-2}|^2 \rangle_{av} \\ &\quad + (n_2 - n_3) \langle |a_{2-3}|^2 \rangle_{av}\} \end{aligned} \quad (33)$$

で表わされるとしてよいであろう. 第 2 項は (30) 式に対応している. $|a_{1-2}|^2$ は, はじめ準位 1 にあった分子が, 準位 2 にある確率である. $1 \rightarrow 2$ 遷移はここでは禁制遷移と仮定したが, この値がゼロにならないのは, $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ のラマン型遷移があるからである*. $x_s \ll x_p$ の場合にはこの確率は, $|a_1| = 1, a_2 = 0, a_3 = 0$ の初期条件により (32) 式を解いて,

$$\begin{aligned} |a_{1-2}|^2 &= \frac{x_s^2 x_p^2}{\Omega_p^2} \left\{ \frac{\sin^2(\Omega_p + \delta) \frac{t-t_0}{4}}{(\Omega_p + \delta)^2} + \frac{\sin^2(\Omega_p - \delta) \frac{t-t_0}{4}}{(\Omega_p - \delta)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos^2 \Omega_p \frac{t-t_0}{2} \cos \Omega_p \frac{t-t_0}{2} \cos \delta \frac{t-t_0}{2}}{\Omega_p^2 - \delta^2} \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

とかくことができる¹⁾. この確率は 2 つの電磁波の強度 x_s^2, x_p^2 に比例しており, 二光子遷移であることを表わしている. ただしここでは

$$\delta = 2(\omega_s - \omega_{32}) - (\omega_p - \omega_{31}) \quad (35)$$

$$\Omega_p = [(\omega_p - \omega_{31})^2 + x_p^2]^{1/2} \quad (36)$$

と定義してある. 同様にして $|a_3| = 1, a_2 = 0, a_1 = 0$ の初期条件を使い, $|a_{3-2}|^2$ を求め, さらに (17) 式を使って $|a_{1-2}|^2, |a_{3-2}|^2$ の平均を求めると

$$\begin{aligned} \langle |a_{1-2}|^2 \rangle_{av} &= \frac{x_s^2 x_p^2}{2\Omega_p} \left[\frac{1}{(\Omega_p + \delta)^2 \tau^2 + 4} + \frac{1}{(\Omega_p - \delta)^2 \tau^2 + 4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\Omega_p^2 \tau^2 + 2)(\Omega_p^2 - \delta^2) \tau^2 - 8}{(\Omega_p^2 \tau^2 + 1)[(\Omega_p + \delta)^2 \tau^2 + 4][(\Omega_p - \delta)^2 \tau^2 + 4]} \right] \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \langle |a_{3-2}|^2 \rangle_{av} &= \frac{x_s^2 \tau^2}{2\Omega_p^2} \left[\frac{(\Omega_p + \omega_p - \omega_{31})^2}{(\Omega_p + \delta)^2 \tau^2 + 4} + \frac{(\Omega_p - \omega_p + \omega_{31})^2}{(\Omega_p - \delta)^2 \tau^2 + 4} \right. \\ &\quad \left. - \frac{x_p^2[(\Omega_p^2 \tau^2 + 2)(\Omega_p^2 - \delta^2) \tau^2 - 8]}{(\Omega_p^2 \tau^2 + 1)[(\Omega_p + \delta)^2 \tau^2 + 4][(\Omega_p - \delta)^2 \tau^2 + 4]} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

が得られる. (37), (38) 式を (33) 式に代入すれば信号のスペクトル線の形などがわかる.

まずパンプの周波数がほぼ共鳴に近い場合, $\omega_p \approx \omega_{31}$, を考えよう. (37), (38) 式から信号のスペクトル線 $\Delta P(\omega_s)$ は

$$\Omega_p + \delta = 0$$

および

$$\Omega_p - \delta = 0$$

に二つのピークをもつことがわかる (Fig. 3). その位置

* $1 \leftrightarrow 2, 2 \leftrightarrow 3$ が許容遷移 $1 \leftrightarrow 3$ が禁制遷移のときは, この項は $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ のカスケード型遷移となる.

ω_s^m は

$$\omega_s^m = \omega_{32} + \frac{1}{2}(\omega_p - \omega_{31}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_p - \omega_{31})^2 + x_p^2} \quad (39)$$

であたえられる。ことにパンピングの電磁波が完全に共鳴している場合は

$$\omega_s^m = \omega_{32} \pm \frac{1}{2} x_p \quad (40)$$

となり、スペクトル線は ω_{32} を中心として対称な形に分裂する。分裂の大きさはパンピング電磁波の振幅に比例する。この効果は resonant modulation splitting とよばれるが、これが(30)式には現われてないことから分子状態のコヒーレンスに関係したものであることがわかる。この効果はまた、交流電場が分子レスポンスの非線型性によって整流されて、その電場に対して Stark 効果を示したとも考えられる。いわゆる dynamic Stark effect とよばれるものの顕著な例である。最初にこれを観測した人にちなんで Autler-Townes effect とよばれることもある¹⁶⁾。

$\Delta P(\omega_s)$ が正味で放出になるか吸収になるかは (30) 式の場合のように、単にパンピングパワーや分布数だけの条件ではきまらない。場合によっては、信号スペクトル線の一部が放出、一部が吸収を表わすということが起る。この様子が Fig. 3 に示されている^{5,7,19,20)}。 $\omega_p = \omega_{31}$

Fig. 3. 三準位系におけるスペクトル線の飽和効果。飽和光の強さ $E_p^2 = 3\hbar^2/p^2\tau^2$ の場合。飽和光が共鳴からはずれていくに従い信号スペクトル線の形が変化する。(文献5)

の場合対称であったスペクトル線が $\omega_p - \omega_{31}$ の値が大きくなるにつれ次第に非対称になり、一つのピークは ω_{32} から次第にはなれ、他のピークは ω_{32} に近づいてくる。すなわち $\omega_p - \omega_{31} \gg 1/\tau, x_p$ のときにはピークの位置は

$$\omega_s^m = \omega_{32} + \frac{1}{2}(\omega_p - \omega_{31}) \pm \frac{1}{2} \left\{ (\omega_p - \omega_{31}) + \frac{x_p^2}{2(\omega_p - \omega_{31})} \right\}$$

となるが、このうちスペクトル線の中心 ω_{32} から遠くの根は、

$$\omega_s - \omega_{32} \simeq \omega_p - \omega_{31} + \frac{1}{4} \frac{x_p^2}{\omega_p - \omega_{31}} \simeq \omega_p - \omega_{31}$$

すなわち

$$\omega_s - \omega_{32} = \omega_p - \omega_{31}$$

Fig. 4. 三準位系におけるラマン型遷移

で Fig. 4 に示すようなラマン型の遷移による放出を表わす。近かくの根は

$$\omega_s - \omega_{32} = -\frac{1}{4} \frac{x_p^2}{\omega_p - \omega_{31}} \approx 0$$

で、スペクトル線の中心近くでの吸収を表わす。共鳴から大きくはずれた所では、パンピングの影響を受けないふつうの吸収線と、二光子過程で現われるラマン線とに分離するという当然の結果が得られる。つねに

$$\omega_p - \omega_{31} = \omega_s - \omega_{32}$$

の場合には、任意の大きさの x_s, x_p について (32) 式は解析的にとける。ことに電磁波がともに共鳴している場合には、解は

$$\langle |a_{3 \rightarrow 2}|^2 \rangle_{av} = \frac{1}{2} \frac{x_s^2}{x_s^2 + x_p^2 + 1/\tau^2} \quad (41)$$

$$\langle |a_{1 \rightarrow 2}|^2 \rangle_{av} = \frac{3}{2} \frac{x_s^2 x_p^2}{(x_s^2 + x_p^2 + 1/\tau^2)(x_s^2 + x_p^2 + 4/\tau^2)} \quad (42)$$

となる。スペクトル線の中央ではパンピングにより吸収または放出が弱くなる。これらの式を用いると緩和が十分に速い場合には (33) 式は

$$\Delta P(\omega_{32}) = \frac{\hbar \omega_{32}}{\tau} \left\{ (n_2 - n_3) \frac{x_s^2 \tau^2}{2} - (n_1 - n_2) \frac{3}{8} x_s^2 \tau^2 \cdot x_p^2 \tau^2 \right\} \quad (43)$$

となり (30) 式に対応する式が得られる. $x_p \tau$ の値により信号 $\Delta P(\omega_{32})$ の符号が反転する. $1/\tau$ は圧力 p に比例するから, x_p を一定としておいても気体の圧力を変えていくと二重共鳴信号の符号の反転を観測することができる. その反転点は粗くいって

$$\frac{\bar{\mu} E \tau}{\hbar} \sim \left(\frac{n_2 - n_3}{n_1 - n_2} \right)^{1/2}$$

で与えられる. $(n_1 - n_2)$ と $(n_2 - n_3)$ が同じ程度の大きさの場合 (例えば二つのマイクロ波遷移より, $(n_1 - n_2) \gg (n_2 - n_3)$ とできる場合 (例えば赤外でパンプングしてマイクロ波で観測する) の方が, 反転点を容易に見出すことができる. Fig. 5 は Oka と Shimizu によりマイクロ波二光子パンプングで観測された信号である²¹⁾. 圧力が減るにしたがって吸収が放出に変化することがわかる. Fig. 6 は Takami 及び Shimoda により赤外及びマイクロ波の組合わせで観測された信号の圧力変化であ

Fig. 5. 飽和光が共鳴しているときの信号光の圧力変化. この場合二光子遷移で CD_3CN 分子の $J=2 \leftarrow 0$ がパンプングされ, $J=1 \leftarrow 0$ 遷移が観測されている. (文献21)

る²²⁾. 赤外のパワーが大きくなるにつれて, 反転点が高圧側にずれていくのがみられる*.

Fig. 6. 赤外マイクロ波二重共鳴信号の圧力変化. (文献22より)

* 圧力が非常に低い所では (43) 式を使うのは正しくない.

4. Hole Burning 分光

電磁波の周波数が高くなり、赤外可視光の領域になると、スペクトル線の幅は、ほとんどドブラー幅で占められることになる。分子の運動を無視することができなくなり、電磁波の進行方向の速度成分が異なる分子は、異なる共鳴周波数 $\omega_0 + kv$ (k は波数) をもつことになる。したがって例えば (21) 式 (23) 式の諸量はすべて v の関数となる。

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z}$$

のかきかえをすると、摂動

$$H' = -\mu E \cos(\omega t - kz) \quad (44)$$

に対する二準位系のレスポンスは

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{T_1} \right) (\rho_{11} - \rho_{11}^0) = -\frac{2i}{\hbar} H' \rho_{12} - \text{c.c.} \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{T_2} - i\omega_0 \right) \rho_{12} = -\frac{i}{\hbar} H' \rho_{11} \quad (46)$$

の方程式に従うことになる。衝突により状態 i から j に移る確率を w_{ij} とすれば、緩和により ρ_{11} が変化する割合は

$$\left(\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} \right)_{\text{relax}} = -w_{12}\rho_{11} + w_{21}\rho_{22} \quad (47)$$

である。ここで $w_{12}\rho_{11}^0 = w_{21}\rho_{22}^0$ の詳細均衡の式、及び緩和についても $\rho_{11}^0 + \rho_{22}^0 = \rho_{11} + \rho_{22}$ の二準位での確率の保存の近似を用いれば、(47) 式は $\gamma_1 \equiv w_{12}(1 + \rho_{11}^0/\rho_{22}^0)$ として

$$\left(\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} \right)_{\text{relax}} = -\gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^0)$$

と書くことができる。したがってこの場合 (45) 式における T_1 は

$$T_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)$$

を意味している。(45), (46) 式の解は次のようになる。

$$\rho_{11} = \rho_{11}^0 - \frac{(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0)}{2\gamma_1} \frac{(\bar{\mu}E/\hbar)^2 (T_1/T_2)}{(\omega - \omega_0 + kv)^2 + \frac{1}{T_2^2} + \left(\frac{\bar{\mu}E}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{T_2}} \quad (48)$$

$$\rho_{22} = \rho_{22}^0 + \frac{(\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0)}{2\gamma_2} \frac{(\bar{\mu}E/\hbar)^2 (T_1/T_2)}{(\omega - \omega_0 + kv)^2 + \frac{1}{T_2^2} + \left(\frac{\bar{\mu}E}{\hbar} \right)^2 \frac{T_1}{T_2}} \quad (49)$$

$$\rho_{12} = \rho_{21}^* = -\frac{\bar{\mu}E}{2\hbar} \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{(\omega - \omega_0 + kv) - i/T_2} e^{i(\omega t - kz)} \quad (50)$$

これらの式は (26) (27) (28) 式に対応するものであるが、 v がパラメーターとして入っていることに注意したい。分子の速度分布を

$$W(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}u} e^{-v^2/u^2}$$

ただし

$$u^2 = 2kT/M$$

とすると、二準位の下及び上の準位の分子数は

$$N_1(v) = N_0 \rho_{11}(v) W(v) \quad (51)$$

$$N_2(v) = N_0 \rho_{22}(v) W(v) \quad (52)$$

で表わされる。ここで N_0 は全分子数である。一般に

$$ku \gg \sqrt{1/T_2^2 + (\bar{\mu}E/\hbar)^2 (T_1/T_2)}$$

であるので、(51) 式は、Fig. 7a に示すように、 $W(v)$ で示される大きなドブラー幅の中で、外から加えられる電磁波の周波数が

$$\omega = \omega_0 - kv$$

を満足する v の位置に、幅が

$$\Delta\omega_H = \sqrt{1/T_2^2 + (\bar{\mu}E/\hbar)^2 T_1/T_2} \quad (53)$$

で、深さがほぼ $(\bar{\mu}E/\hbar)^2$ に比例する鋭い穴がけられていることを表わしている。(52) 式は勿論 Fig. 7(b) に示すように、対応する励起準位の速度分布に鋭い突起が

Fig. 7. 分子の速度分布に飽和によりつくられた穴と突起

できることを表わしている。この計算では、衝突により速度の変わるような過程は無視されている。そのかぎりでは強い単色の電磁波がその進行方向の速度成分に対する分布の中にあけた穴が安定に存在していることになる。

このような状態にある気体分子にプローブ用のもう一つの電磁波をあててその周波数を掃引しながら分子のレスポンスを調べる。飽和光とプローブ光とが、同じ方向であると、両者を区別することが実験技術上難かしいので、Fig. 8 に示すように両者を逆方向に入れることが多い。分子速度はプローブ光の周波数 ω_s に

$$\omega_s = \omega_0 + kv$$

の式により線形に変換されるので、プローブ光は十分に弱く飽和などを起さないとすると、速度分布の穴が ω_s

Fig. 8. Hole burning の検出

Fig. 9. 飽和により速度分布にあげられた穴が、検出光のスペクトル線に現われる。(a) 同一遷移の場合。(b) 一準位を共有する別の遷移の場合

* 二つの Lorentz 型スペクトルのコンボリューションの幅は、それぞれの幅の和となる。

に対するスペクトル線にそのままの形で現われる。しかしプローブ光に対する分子のレスポンスもまた $1/T_2$ の幅はもつので、全体の幅は、これと (53) 式の幅との和* となることに注意しなければならない。

Fig. 10 に示すように飽和されている遷移と一つの準位を共有するような他の遷移がある場合には、後者をプローブした場合にも、そのスペクトル線に hole が現われる。その関係は Fig. 9(b) から容易に理解される。

ドブラー幅の中で重なっている二つの独立な遷移がある場合、飽和光が十分強ければ、これは二つの準位の速度分布の中にそれぞれ hole をつくる。そのときに現われる hole の位置 ω_1^s, ω_2^s とスペクトル線の中心周波数 ω_1^0, ω_2^0 との間には

$$\omega_1^s - \omega_2^s = 2(\omega_1^0 - \omega_2^0)$$

Fig. 10. 一準位の共有により結合した遷移

Fig. 11. ドブラー幅の中で重なった二つの独立な遷移の hole burning

の関係があることは、Fig. 11 より容易に理解される。ドブラー幅があつては分解できない2本のスペクトル線がこうして明瞭に分解されて測定される。

飽和光の周波数 ω_p がスペクトル線の中心周波数 ω_0 と一致している場合には、 ω_s も ω_0 の位置で hole を検出することになる。したがって互いに逆向きの飽和光とプローブ光において $\omega_p = \omega_s$ の関係を保ったまま、周波数を掃引すれば、それが ω_0 に合った所でいつも hole が現われる。そのためには Fig. 12 に示すような実験装置を使えばよい。この方法は H_{ans}sch らによって考案されたが²³⁾、周波数が安定化された光源が一つで足りる大変巧妙な方法である。

Fig. 12. 一つの光源を用いた hole burning 分光

以上の取扱いは、飽和光が分子に与える影響と、それをプローブする過程とが、きりはなされて考えられている。これはいわば分布数の変化だけに着目するもので、前章において(30)式を導出した考え方に対応している。分子のコヒーレンスまでとり入れた扱いは次の章で検討される。

従来はどんなに分解能の高い分光器を用いても、スペクトル線自身のもつ幅すなわち赤外可視域ではドブラー幅で制限される値以上に分解能をあげることができなかった。Hole burning 法により、この分解能はいききに均一幅できまるところにまで向上されたことになる。しかしそのためには光源したがってレーザーの発振周波数幅あるいは安定度は、均一幅に見合う以上に十分によいものでなければならない。レーザー分光学の場合分光器は補助的にしか用いられないので、その装置による幅は問題としないですむ。可視域で広い範囲で波長が可変な色素レーザーについても、発振周波数幅をせばめること、安定度をよくすること、そして周波数を精密に測定することなどの問題が次々に解決されてきた。

Hole burning 分光の例を一つだけあげるなら、水素原子の Lamb shift を光スペクトルで観測した実験であろう²⁵⁾。 $n=2$ 状態の $^2S_{1/2}$ 準位は $^2P_{1/2}$ 準位より Lamb shift により 1058 MHz 上にあることはよく知られてい

る。このため波長が約 6563 Å の H α Balmer 線のうち、 $3^3D_{3/2} \leftarrow 2^2P_{1/2}$ と $3^3P_{3/2} \leftarrow 2^2S_{1/2}$ の吸収線は約 1000 MHz 分裂する。ふつうのスペクトルではドブラー幅が常温でも約 6000 MHz もあるので、この構造をマスクしてしまう。飽和分光法では観測された半値半幅が約 120 MHz で、この構造はもちろんきれいに分離されている。この場合分解能は 5×10^6 の程度である。

5. Lamb Dip 分光

気体レーザーの共振器の中で、分子は単一の電磁波と相互作用をしていると思えるが、実は分子の運動まで考えに入れると、たとえシングルモードの発振でも $2kv$ だけ周波数の異なった二つの強い電磁波と相互作用をしていることになる。共振器の中の定在波は互いに逆方向に進む進行波の重ね合わせであるからである。分子系の運動方程式は、やはり(45)(46)式で表わされるが、相互作用ハミルトニアンとしては(44)式のかわりに、 v で運動する分子に対して

$$H' = -\vec{p}E\{\cos(\omega t + kvz + kz) + \cos(\omega t + kvz - kz)\} \quad (54)$$

を考えなければならない。電磁波は分子に対して振動する双極子モーメント

$$\vec{p} = \text{Tr}(\rho \vec{\mu})$$

を誘起するが、これが重ね合わされて分子系に巨視的分極 $\vec{P}(t) = \chi \vec{E}$ がつくりだされる。この $\vec{P}$ が源となって、Maxwell の方程式

$$\text{rot rot } \vec{E} + \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (55)$$

にしたがって振動電場 $\vec{E}$ がつくりだされる。その電場 $\vec{E}$ が始めに考えた摂動場 $\vec{E}$ に等しくなっていなければならない。すなわち電磁場と分子が強く結合している場合には、分子系から電磁場への反作用をも考慮に入れて、(45)(46)式の Schrödinger 方程式と(55)式の Maxwell 方程式とを結合させて、問題を self-consistent に解かなければならない。この問題は気体レーザー理論として Lamb によって最初に解かれたことはよく知られている²³⁾。しかしレーザー発振の場合にかぎらず、前章の hole burning 分光の場合でも飽和光と検出光の強度がともに大きい場合には、この方式で考える必要がある。

しかしこれらの式を厳密にとくことは難しい。分子系のレスポンスを

$$\vec{P}(t) = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \chi^{(5)} \vec{E}^5 + \dots \quad (56)$$

とかいたとき*, Lamb は $\chi^{(3)}$ までを解いた. Uehara と Shimoda は連分数法による逐次近似で $\chi^{(5)}, \chi^{(7)}, \chi^{(9)}$ まで計算している²⁷⁾. $\chi^{(3)}$ まででだいたいのレスポンスの様子が説明できるが, レーザー発振の場合には電磁場が強いのでさらに高次の効果も測定可能である.

共振器の n 番目のモードの Q 値を Q_n とかけば

$$\frac{\omega}{Q_n} = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

である. さてこのモードの電場をゆっくり変化する部分 $E_n(t)$ と光の周波数で変化する部分との積として

$$E_n(t) \cos[\omega_n t + \varphi_n(t)] \quad (57)$$

とかくと, $\dot{E}_n, \dot{E}_n \dot{\varphi}_n$ 等の時間微分は ω_n にくらべて 2 次の微小量である, また Q_n も十分大きく $\omega_n \dot{E}_n / Q_n, \omega_n \dot{\varphi}_n / Q_n$ も小さいとする. (56) (57) 式を Maxwell 方程式 (55) に代入して, 1 次の微小量までとると

$$\dot{E}_n + \frac{\omega}{2Q} E_n = -\frac{\omega}{2} (\chi^{(1)''} + \chi^{(3)''} E_n^2 + \dots) E_n \quad (58)$$

が得られる, ただし $\chi^{(j)} = \chi^{(j)'} + i\chi^{(j)''}$ である. (58) 式の定常解は $\dot{E}_n = 0$ として求められる. 即ち定常的に発振している場合の電場は

$$E_n^2 = \frac{-\chi^{(1)''} - \frac{1}{Q_n}}{\chi^{(3)''}} \quad (59)$$

と表わされる. 吸収を表わす一次の感受率の虚数部分 $\chi^{(1)''}$ が負 (したがって放出) でかつ $-\chi^{(1)''} \geq 1/Q$ のときに E_n は実数になる. すなわち等号はレーザー発振の threshold をあたえる. なお (58) 式において $\chi^{(3)''}$ 以上の高次の項がないと $\dot{E}_n = 0$ の解は得られないことに注意しよう. すなわち定常発振には, レスポンスの非線型項が必須の条件であることがわかる.

Lamb によれば (45) (46) 式の解は次のように表わされる.

$$\chi^{(1)''} = -(n_2 - n_1) \frac{\sqrt{\pi} \mu_{12}^2}{\varepsilon \hbar k u} e^{-(\omega - \omega_0 / k u)^2} \quad (60)$$

$$\chi^{(3)''} = (n_2 - n_1) \frac{\sqrt{\pi} \mu_{12}^4 T_1 T_1}{\varepsilon \hbar^3 k u} \left\{ 1 + \frac{1/T_2^2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2} \right\} \quad (61)$$

ただし u は分子の最確速度である. したがって発振の強度は (59) 式より

$$E_n^2 = \frac{\hbar^2}{\mu_{12}^2 T_1 T_1} \frac{e^{-(\omega - \omega_0 / k u)^2} - \frac{\varepsilon \hbar k u}{\sqrt{\pi} \mu_{12}^2 Q_n (n_2 - n_1)}}{1 + \frac{1/T_2^2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2}} \quad (62)$$

となる. $\chi^{(1)''}$ はガウス型の周波数依存性をもつが, $\chi^{(3)''}$ はそれよりはるかに幅のせまいローレンツ型の周波数依存性をもつ. したがって発振強度は Fig. 13 に示すよう

Fig. 13. Lamb dip

に (62) 式の分母にある鋭い共鳴のため $\omega = \omega_0$ に幅のせまいくぼみをもつことになる. これを Lamb dip とよぶ. 共振器の長さを変えるなどして, 発振周波数をガウス幅の範囲内で掃引していくと, スペクトル線の中央で, 発振強度にこのくぼみが現われる. その幅は均一幅 $1/T_2$ であるので, hole burning 分光で測定される幅にくらべるとほぼ半分になる. 高次の項までの計算によれば Lamb dip の幅 $\Delta\omega_L$ もやはり光の強さに依存し, (53) 式と同じような形で, 光の強さとともに増加する²⁷⁾.

定在波の周波数を ω とするとき, 速度 v で運動する分子は周波数 $\omega \pm kv$ の二つの進行波を別々のものとして感ずるわけであるが, kv が均一幅程度に小さい場合には分子は二つの周波数を区別できず, そこで飽和がより強く起る. これが Lamb dip の直観的解釈である. さて Fig. 14 に示すように共振器の中に, レーザー媒質 A と吸収物質 B を入れてみる. B の吸収線がドブラー幅

Fig. 14. レーザー共振器内での反転 Lamb dip の観測

* 気体では空間反転に対する対称性が常に成立するので, $\chi^{(2)}, \chi^{(4)}, \dots$ 等に相当する係数はゼロになる.

の範囲内でレーザー線に一致していると吸収のための損失が大きくなりレーザー出力が低下する。ところがレーザーの周波数が、吸収物質Bのスペクトル線のドブラー幅の中心に一致すると、B物質の $v=0$ の分子については両方向に進む進行波に同時に共鳴することから強い飽和が起る。つまりここではBによる吸収が減り、共振器の損失が減るので、レーザー出力は Fig. 14 に示すように増加する。これを反転 Lamp dip とよぶ。吸収セルはレーザー共振器の外においてもよい。しかしその場合は Fig. 15 に示すように定在波をつくるためのもう一つ

Fig. 15. レーザー共振器外での Lamb dip の観測

の反射鏡 M_3 が必要である。ここでレーザー周波数の関数として吸収をモニターしていれば normal Lamb dip がみられる。

CH_4 分子の ν_3 バンド (C-H 振動) の一つの振動回転遷移の周波数は、 $3.39 \mu\text{m}$ の波長で発振する He-Ne レーザー線とドブラー幅の範囲内でたまたま一致している。Barger と Hall は Fig. 14 に示した配置で、この反転 Lamb dip を観測した²⁸⁾。その幅はドブラー幅にくらべて百分の1以下というきわめて鋭い信号であったが、圧力をいくら下げても最終的には 150 kHz 程度の幅が残ることがわかった。これはレーザー線を分子が横切る時間が有限なため、そこで相互作用が打ちきられるために生じる不確定幅である。実際レーザービームの幅が 2 mm とすると 400 m/s の分子速度でこれを横切る時間は $5 \times 10^{-6} \text{ s}$ であるので、上にのべた残留幅をちょうど説明できる。これでも分解能は 10^9 というきわめて大きな値であるが、これ以上の分解能を得るためには温度を上げて分子速度をおそくするか、レーザービームの大きさを大きくするより方法がない。実際に後になってレーザービームを 10 cm の大きさにして、1 kHz の幅、分解能にして 10^{11} という驚異的な値を得ている²⁹⁾。ここまでくると放出された光子のもつ運動量の反跳のため、分子のスペクトル線がずれる効果が赤外の領域でも観測できる。

6. ドブラー効果が大きい場合の 三準位系における飽和

Fig. 9b では、二つの遷移が結合している三準位系で

飽和の影響がどのように現われるかについてのべた。しかしその場合二つの遷移は全く独立にそれぞれの電磁波と相互作用をし、ただ分布数の変化の影響だけが他の遷移に現われとした。しかし前章の場合と同様二つの電磁波が分子と、ともに強く相互作用している場合には別の効果が現われる。この問題は Feld と Javan によりくわしく論じられた^{30,31)}。ここでは二光子遷移が効く場合の例について直観的な解説を試みる。

Fig. 16 に示すような三準位系において、光が十分強いとそれぞれの光がそれぞれの遷移にほぼ共鳴している場合でも、 b 状態をただ中間状態とした二光子遷移の効果が強く現われる。ことに b 状態の寿命が短いような場合には、 b 状態を中継として二つの独立な遷移が連続して起る効果は小さい。その二光子遷移は共鳴的なカスケードまたはラマン遷移である。この場合二つの光が分子に対して同方向から入射してくる場合と、逆方向から入射してくる場合とで、スペクトル線の飽和幅が異なるという興味ある現象がみられる。

Fig. 16. 三準位系におけるカスケード型 (a) 及びラマン型共鳴二光子遷移

まず Fig. 16(a) のカスケード型遷移の場合について考えよう。二光子遷移の共鳴条件は、速度 v で運動する分子に対して、電磁波 ω_1, ω_2 が同方向のときは

$$\omega_1^0 + \omega_2^0 = \omega_1 + k_1 v + \omega_2 + k_2 v$$

逆方向の場合には

$$\omega_1^0 + \omega_2^0 = \omega_1 + k_1 v + \omega_2 - k_2 v$$

すなわち

$$\omega_2 = \omega_1^0 + \omega_2^0 - \omega_1 - (k_1 + k_2)v \quad (63)$$

$$\omega_2 = \omega_1^0 + \omega_2^0 - \omega_1 - (k_1 - k_2)v \quad (64)$$

となるので、 ω_2 を掃引してレスポンスを観測する場合、 ω_1, ω_2 が逆方向の (64) 式の場合の方が、より分子速度に鈍感であることがわかる。二光子遷移自身の幅を γ_f とすれば (63) (64) 式より

$$\Delta\omega_2^B = \gamma_f + (k_1 + k_2)\Delta v \quad (65)$$

$$\Delta\omega_2^N = \gamma_f + |k_1 - k_2|\Delta v \quad (66)$$

となる。ここで Δv は ω_1 で速度分布にあげられた hole の幅と考えられるから (53) 式を用いて

$$k_1 \Delta v = \Delta\omega_H$$

とおいてよい。したがって (65) (66) 式は

$$\Delta\omega_2^B = \gamma_f + \frac{(k_1 + k_2)}{k_1} \Delta\omega_H$$

$$\Delta\omega_2^N = \gamma_f + \frac{|k_1 - k_2|}{k_1} \Delta\omega_H$$

となり、幅のせまい dip と広い dip が Fig. 17 に示すように現われることになる。

Fig. 17. 二光子遷移による狭い dip と広い dip

Fig. 16(b) のラムン型の場合の遷移では共鳴条件が

$$\begin{aligned} \omega_1^0 - \omega_2^0 &= (\omega_1 + k_1 v) - (\omega_2 \pm k_2 v) \\ &= \omega_1 - \omega_2 + (k_1 \mp k_2) v \end{aligned}$$

となるので、二つの電磁波が同方向に入射した場合に、せまい幅が現われる。

ことに ω_1 と ω_2 の値が近いときには、せまい幅はひろい幅にくらべて著しく小さくなる。ラムン型遷移の場合に一つのレーザーを二つのモードで発振させ、レーザーの共振器の長さ L を変えて、モード間隔

$$\omega_1 - \omega_2 = nc/2L$$

を変化させていくと

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_1^0 - \omega_2^0$$

の共振条件が成立したところで、(二つの光は同方向か

ら分子にあたっている)ので、せまい幅の dip が現われる。このような高分解能分光技術を mode crossing 法とすることがある。原子や分子スペクトルの超微細構造の測定などに応用されている³²⁾。

この効果にはおもしろい応用がある。光がつよくなると dip が深くなり、やがてその先端は吸収から放出の領域につきでくる。光の強さを適当にすると、せまい幅のレスポンスだけが放出の領域にあり、ひろい幅はまだ吸収の領域に残っているようにできる。ということはある方向から入ってきた ω_2 は増幅されるが、逆の方向からきた ω_2 は減衰することを意味する。つまり光の領域での単行管ができることになる。

あ と が き

基礎的事項をていねいに説明するようにとの編集委員会からの御依頼であったので、具体的応用例や実験成果については、あまりふれないうちに紙数がつきてしまった。これらについては随所あげたオリジナルや、また文献 7, 33, 34 等の解説を参照していただければ幸いである。なおことに第 2, 3 章は説明に多少の工夫はつけ加えたものの、内容の性質上英文の前著 (文献 7) と大筋では重複していることをおことわりしておきたい。

文 献

- 1) C. H. Townes: Phys. Rev. **70**, 665 (1946).
- 2) K. Shimoda and T. C. Wang: Rev. Sci. Instr. **26**, 1148 (1955).
- 3) K. Shimoda: J. Phys. Soc. Japan **14**, 954 (1959).
- 4) A. Battaglia, A. Gozzini and E. Polacco: Nuovo Cimento **14**, 1076 (1959).
- 5) T. Yajima: J. Phys. Soc. Japan **16**, 1594 (1961).
- 6) F. Bloch: Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
- 7) K. Shimoda and T. Shimizu: *Nonlinear Spectroscopy of Molecules* (Pergamon, 1972).
- 8) R. P. Feynman, F. L. Vernon and R. W. Hellwarth: J. appl. Phys. **28**, 49 (1957).
- 9) 霜田光一他: 量子エレクトロニクス (上) (裳華房, 東京, 1972).
- 10) A. G. Redfield: IBM J. Research Develop. **1**, 19 (1957).
- 11) N. Bloembergen: *Nonlinear Optics* (Benjamin Inc. 1965).
- 12) 清水忠雄: 分光研究 **23**, 63 (1974).
- 13) R. A. Creswell, S. R. Brown and R. H. Schwendeman: J. Chem. Phys. **64**, 1820 (1976).
- 14) T. Amano and R. H. Schwendeman: J. Chem. Phys. **65**, 5133 (1976).
- 15) 霜田光一: 応用物理 **41**, 438 (1972).

- 16) S.H. Autler and C.H. Townes: Phys. Rev. **100**, 703 (1955).
- 17) A. Javan: Phys. Rev. **107**, 1579 (1957).
- 18) N.G. Basov and A.M. Prokhorov: Soviet Phys. JETP **1**, 184 (1955).
- 19) N. Bloembergen: Phys. Rev. **104**, 324 (1956).
- 20) T. Yajima, J. Phys. Soc. Japan: **16**, 1709 (1961).
- 21) T. Oka and T. Shimizu: Phys. Rev. A **2**, 587 (1970).
- 22) M. Takami and K. Shimoda: Japan. J. Appl. Phys. **11**, 1648 (1972).
- 23) Th. W. Hänsch, M.D. Levenson and A.L. Schawlow: Phys. Rev. Letters **26**, 946 (1971).
- 24) T.W. Hänsch, Appl. Opt. **11**, 895 (1972).
- 25) T.W. Hänsch, I.S. Shahin and A.L. Schawlow, Nature, Phys. Sci. **235**, 63 (1972).
- 26) W.E. Lamb, Jr.: Phys. Rev. **134**, A1429 (1964).
- 27) K. Shimoda and K. Uehara: Japan. J. Appl. Phys. **10** 460 (1971).
- 28) R.L. Barger and J.L. Hall, Phys. Rev. Letters **22**, 4 (1969).
- 29) J.L. Hall, C.J. Bordé and K. Uehara: Phys. Rev. Letters, **37**, 1339 (1976).
- 30) M.S. Feld and A. Javan: Phys. Rev. Letters **20**, 578 (1968).
- 31) M.S. Feld and A. Javan: Phys. Rev. **177**, 540 (1969).
- 32) H.R. Schlossberg and A. Javan: Phys. Rev. Letters **17**, 1242 (1966).
- 33) V.S. Letokhov: *Saturation Spectroscopy in High Resolution Laser Spectroscopy* ed. by K. Shimoda (Springer-Verlag, 1976).
- 34) V.S. Letokhov: *Nonlinear Laser Spectroscopy* (Springer-Verlag, 1977).