超 高 分 解 能 赤 外 分 光 学

広 田 栄 治

分子科学研究所 岡崎市明大寺町 (〒444)

(1979年5月28日受理)

Ultra-high Resolution Infrared Spectroscopy

Eizi HIROTA

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, 444

(Received May 28, 1979)

1. は じ め に

編集部から“超”高分解能赤外分光の現況を紹介するようにとの依頼があった。超と名のつく分光法といえは、例えば可視域で kHz あるいはそれ以上の分解能の分光が実現され、水素のリードベリ定数の精密決定等が行われている。しかし筆者らの専門とする分子科学や構造化学の領域では、回転構造、微細および超微細構造が分離された場合の分光を高分解能分光といひ、分子の構造に関する限りこの程度（より厳密に言えば 1~100 MHz の分解能）の分光によって充分詳しい情報がえられる。いささか羊頭を掲げて狗肉を売の類になるが、本稿は上のように意味での「高分解能」赤外分光に限定したい。

高分解能赤外分光の歴史は古く、アセチレン等の簡単な分子の回転構造はすでに1920年代後半において分離観測されている。分散型高分解能分光器の心臓部ともいふべき回折格子が作られたのは第二次世界大戦前である。その後も半導体検出器の開発等によって着実な進歩が積重ねられてきた。高分解能赤外分光法の最大の問題点の一つは、よく知られているように明るい光源の得にくいことである。分解能の向上は必然的に感度を犠牲にすることとなった。しかし電子計算機の進歩によりフーリエ分光法が見直され、分解能と感度が同時にかなり向上さ

れた¹⁾。

分光器の分解能が上ってくると、観測されるスペクトルの幅は用いる機器の性能ではなく、被測定体の物理的状态を反映するようになり、分解能はこれらの要因で決められる。この要因のうちもっとも重要なのは圧力幅（衝突幅）とドップラー幅である。圧力幅の原因は分子間衝突によって分子が一つのエネルギー準位に有限時間しか存在しないことから生ずる。試料中の各分子は衝突に関しては同じように振舞うので、衝突幅は均一幅の一種で、その代表例に挙げられている。衝突断面積は分子の性質によって決められるので一概にはいえないが、1 Torr (133.3 Pa) の圧力で 10 MHz くらいであり、ほぼ試料圧に比例する。圧力幅の温度依存性は充分明らかにされたとはいえないが、 T^{-n} ($n=1/2\sim 1$) のように振舞うとされている。衝突幅が双極子モーメントをもつ有極性分子で大きく、希ガスや対称性の高い無極性分子で小さいことは容易に想像できよう。衝突幅が支配的である時、スペクトル線の形状はローレンツ形になることが示されている²⁾。一方ドップラー幅は、よく知られているように、試料気体が観測者に対してランダムに運動することから生ずるもので、マックスウエル・ボルツマンの気体運動論から予測されるようにスペクトルの形状はガウス形となる。試料中の原子、分子がその速度によってスペクトルに不等価な寄与をするので、ドップラー幅は

不均一幅の代表にあげられる。分子量 40, 温度 300 K としてドップラー幅を計算してみると, 100 cm^{-1} で 5.9 MHz, 1000 cm^{-1} で 58.7 MHz となる。したがって試料圧が 1 Torr 程度のとき, いわゆる遠赤外領域で二つの幅がほぼ同程度となり, それより短波長にある大部分の赤外領域ではドップラー幅がより重要となる。したがって通常の高分解能赤外分光では, 分光器の分解能をドップラー幅までひき上げることが一つの目標となる。ドップラー幅で分解能が決まる分光を Doppler-limited の分光という。上に述べた 2 種類の幅の何れもが他に対して無視できないときは, スペクトル線はローレンツとガウス曲線を重ねたもの (convolute されたもの) となる。

レーザーを光源としないいわゆる高分解能赤外分光法は第二次世界大戦後主に米国を中心として発達してきた。しかし最近はその中心をヨーロッパ, とくにフランスに移しているように思われる。Connes によって開発されたフーリエ分光器の分解能はほとんどドップラー幅の極限に近づいている。実際, 例えば Amiot ら³⁾ は $^{14}\text{N}^{16}\text{O } v=1 \leftarrow 0$ 振動回転線を観測し, 線幅として 0.005 cm^{-1} をえた。これは NO のドップラー幅 0.0044 cm^{-1} とよく一致している。 $^2\Pi_{1/2}$ 状態の A 型二重項も分離観測された。彼等の分光器の分解能は 0.0025 cm^{-1} で, 通常の高分解能赤外分光法の一つの大きな目標「ドップラー幅の分解能」を達成したわけである。なお多くの改良すべき点は残されているにしても, この後ドップラー幅の壁を破るにはかなり異った研究手段に訴えなければならぬであろう。以下レーザーを主要な光源とし, 方法論としては比較的確立されつつあるものの現況を二三紹介する。赤外領域の分光では如何に分光器の分解能を上げても, また如何に単色性の良い光源を用いても通常の高分解能分光法ではドップラー幅をもったスペクトルしかえられないので, 先ず次節ではドップラー幅以上に分解能を上げる方法を論じよう。レーザーはこのような分光 (sub-Doppler spectroscopy) にもっとも適した光源である。

2. サブドップラー分光

2.1 分子線

近年真空技術の著しい進歩により超音速ノズルから試料を高真空中に噴出させ, 適当なスリット (スキマーという) をおいて分子線を作ることが比較的簡単にできるようになってきた。このような分子線中では有効回転温度が低いため, 低い回転状態にのみ分子が分布しており, スペクトルが著しく単純になる。この利点は可視, 紫外領域に現われる電子スペクトルにおいてより重要で, 複

雑なスペクトルの帰属が容易になる⁴⁾。さてこのような分子線に直角方向から赤外光を照射し, 吸収を観測すればドップラー幅を抑えることができる。また分子線は低濃度であるから, その中で分子間衝突は少く, 衝突幅もとりに除くことができる。分子線分光での吸収線の幅は, 分子線中の分子の速度分布が進行方向に完全に揃っていないこと (残留ドップラー効果), 光と分子の相互作用の時間が有限であること等によって有限ではあるが, その値をドップラー幅の数十分の一以下に下げることが容易である。後に具体例を示そう。分子線を用いる上での最大の難点は感度の低下である。また必要とする試料の量が多いのも欠点である。

2.2 飽和分光⁵⁾

レーザーは単色性が優れているばかりでなく, その全出力がきわめて狭い波長範囲に集中しているので, パワー密度が大きい。従来の分光では吸収は大抵赤外線のパワーに比例していた (線型分光という) が, レーザーの出現により非線型分光, すなわち吸収が赤外光のパワーの 2 乗以上に比例する高次項で与えられる現象が観測できるようになった。ランダムに運動している気体分子にレーザー光を照射すると, 遷移周波数 ω_0 とレーザー周波数 ω_L の差が丁度ドップラーシフト $\delta\omega_D$ になるような速度成分をもつ分子のみがレーザーと相互作用して遷移をおこす。したがって遷移の下準位の分子分布に Fig. 1 のような穴があく, これをホールバーニングという。この分布を他の適当なプローブ光でしらべればドップラー幅より狭い幅のスペクトル (ホール) がえられる。

Fig. 1. 遷移の下準位の分子分布。

横軸は試料分子の速度, あるいはその速度に対応するドップラーシフトを表す。

(a) ラムディップ ラムディップはこのホールを検出するのにもっとも広く利用されている現象である。ラムディップの観測にはお互いに逆方向に進む 2 本のレーザー光を吸収セルに入れてやればよい。レーザー光の周波数

Fig. 2 (a) ラムディップ, (b) 反転ラムディップ

が分子の遷移周波数とずれている時は特異な現象はおこらないが、遷移と共鳴した場合、レーザーと直角の方向に進む分子は左右両方から来る光を吸収する。レーザー光の強度が遷移を飽和するのに充分大きければ（分子間衝突等による緩和速度と比較して）*、この分子の吸収は見かけ上減少する。したがってレーザーを掃引すると Fig. 2(a) のように吸収の中心にくぼみができる。このくぼみの幅はほぼ衝突幅に対応する。すなわちドップラー幅をもったガウス形のスペクトルの中央にローレンツ形のくぼみができる。これをラムディップという。吸収セルをレーザー共振器内に入れて出力を観測すると、試料の遷移の周波数に対応したところで吸収の飽和がおこるため出力が増加し、Fig. 2(b) のようなスパイク状の突起ができる。これを反転ラムディップという。

(b) レベルクロッシング（単位交叉） 遷移の上の準位 b, c が外部場に対して Fig. 3 のように振舞うとし、下の準位 a から b, c への遷移がともに許されている場合を考えよう。このような場合は超微細構造をもつ分子の

Fig. 3. レベルクロッシング

* 遷移モーメントを μ 、レーザー光の電場を E 、緩和時間を τ とすると、 $\mu E / \hbar \gg 1/\tau$.

スペクトルにしばしば見られる（例えば a 準位の磁気量子数が M 、 b, c のそれが $M+1, M-1$ で選択律が $\Delta M = \pm 1$ の場合）。 $b \leftarrow a, c \leftarrow a$ が何れもレーザー周波数とドップラー幅内で合っているとき、 O 点に対応する外部場で二つの遷移が一致するため吸収の飽和がおこり、その減少が鋭い線となって現われる。単位の交叉はもちろん遷移の下準位であってもよい。一例として Sakai, Katayama⁶⁾ は CD_3I のレーザー・シユタルクススペクトルにこのようなレベルクロッシングの信号を観測した。レベルクロッシングが現われる外部場は分子固有のものであり、レーザー光の（ドップラー幅内での）周波数変動によらないので、ラムディップより外部場の較正にはより適している。しかしレーザー光とのコインシデンス（ドップラー幅内での）は希で、測定例は少い。分子の（ゼロ外部場での）遷移とレーザー光がドップラー幅内で偶然一致しているときには、ゼロ外部場でのレベルクロッシングが観測される。Luntz ら⁷⁾ はこの方法を CH_4 ν_3 バンドに応用し、ローレンツ形の信号波形の幅から g 因子を $|g| = 0.36 \pm 0.07$ と決定した。

(c) 二光子遷移 Fig. 4 のような 3 準位で、 $a \rightarrow b, a \rightarrow c$ が何れも許容遷移とする。二つの遷移の周波数がほとんど等しく、レーザー光の周波数とドップラー幅内で一致している場合を考えよう。Fig. 4(a) の場合に充分強

Fig. 4. 二光子遷移

いレーザー光を二分してセル中を逆向きに走らせると、 $b \rightarrow c$ の二光子遷移がおこる。このとき一方のレーザー光に対して有限の速度成分 v をもつ分子は、他のレーザー光に対して $-v$ の速度成分をもつことになるので、ドップラーシフトは二光子遷移に対しては相殺され、鋭い吸収を与える。この現象は原子のスペクトルで最初に見出されたが⁸⁾、赤外領域では Bischel らの実験がほとんど唯一の成功例である。彼等は 2 本の $9 \mu\text{m}$ CO_2 レーザー線 $P(14)$, $P(30)$ を用いて、 CH_3F の $(v_3, J, K) = (2, 3, 1) \leftarrow (1, 2, 1) \leftarrow (0, 1, 1)$ の二光子遷移を観測し、えられた線幅が分子間衝突による圧力幅にほぼ対応することを確かめた⁹⁾。また同様に $10 \mu\text{m}$ CO_2 レーザー $P(34)$, $P(18)$ を用い、 NH_3 の $(v_2, J, K) = (2^-, 5, 4) \leftarrow (1^+, 5, 4) \leftarrow (0^-, 5, 4)$ を観測した¹⁰⁾。一方 Fig. 4(b) のような場合には二つのレーザー光を同方向から入射する。 $\omega_{01} - \omega_{02}$ に等しい周波数差をもった 2 台のレーザーを用いるか、レーザーを変調してサイドバンドを発生させる。この方法は分子の双極子モーメントを求めるのに応用されている。すなわち b, c としてシュタルク電場で分裂した準位を用いるのである。Brewer らは CH_3F にこの方法を適用し¹¹⁾、また縮重振動(ν_3)によって誘起された CH_4 の双極子モーメントを精密に決定した¹²⁾。その他の分子への応用も報告されている。

2.3 赤外レーザーとマイクロ波またはラジオ波との二重共鳴

マイクロ波の吸収に対する赤外レーザーの影響を観測する方法と、逆に赤外レーザーの吸収をモニターしながらマイクロ波照射によるその変化を検出する方法があるが、後者の方が赤外フォtons のエネルギーが大きい一般に高感度である。赤外レーザーのパワーが振動遷移を飽和するのに充分であれば、振動励起状態の回転遷移を検出することができる。Takami ら¹³⁾ は一歩進めて二つ以上のマイクロ波を同時に照射することにより、三重共鳴、四重共鳴も観測している。また分子間衝突によるエネルギー移動を利用して、赤外遷移と直接結びついていない回転準位をふくむ遷移の観測にも成功した。ラジオ波との二重共鳴では超微細構造、K 型二重項間の遷移などが観測されている。

以上のようなサブドップラー分光の方法を背景として、次節では赤外レーザー高分解能分光をその方法論に従って追ってみよう。

3. 固定周波数赤外レーザーを用いた分光

分光光源として見た時のレーザーの最大の欠点は多くのものが周波数固定であることである。そこで試料気体

に電場や磁場をかけて、その遷移をレーザー線と共鳴させスペクトルをえる方法が行われている。電場を用いる場合をレーザー・シュタルク分光、磁場による場合をレーザー磁気共鳴 (laser magnetic resonance を簡略化して LMR という) と呼ぶ。

3.1 レーザー・シュタルク分光

この方法は日本人によって開発されたものである。すなわち T. Shimizu ら¹⁴⁾ は D_2O レーザー $84 \mu\text{m}$, $172 \mu\text{m}$ を用いて NH_3 の $J=6 \leftarrow 5$, $3 \leftarrow 2$ 遷移をそれぞれ観測した。レーザー・シュタルク分光の最初の例である。これに次いで遠赤外部では Duxbury らの ND_3 $J=5 \leftarrow 4$, $K=4 \leftarrow 4$ および $2 \leftarrow 2$ (DCN レーザー)¹⁵⁾, D_2O $6_{24} \leftarrow 6_{15}$ (HCN レーザー)¹⁶⁾, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (HCN レーザー)¹⁷⁾ の観測が行われた。しかし遠赤外レーザー・シュタルク分光にはいくつか困難な点がある。①えられるレーザー線の数が多い。(後述するように最近では CO_2 レーザーパンプの遠赤外レーザーが開発され、分光に使用できるレーザー線の数が増加したが、1970 年頃は H_2O , D_2O , HCN , DCN レーザーのそれぞれ数本の発振線しか使用できなかった。) ②高いシュタルク電場を与えるには平行平板型セルの電極間隔をできるだけ小さくする必要があるが、遠赤外線は波長が長いので狭い電極間隔を通すことが困難である。③主として軽い分子の回転スペクトルが対象となる。分子のシュタルク効果は対称コマの場合 1 次(電場に比例)でもっとも大きい。その係数は高々 $1 \text{ MHz}/(\text{V}/\text{cm})$ 程度である。遠赤外レーザーで測定できるような高い回転量子数 J の遷移では、シュタルク効果は J に逆比例するのでずっと小さくなる。その他の分子ではシュタルク効果は 2 次となりさらに小さい。

一方 F. Shimizu¹⁸⁾ は CO_2 , N_2O レーザーを用いて NH_3 ν_2 バンドのシュタルクスペクトルを観測した。この実験は、観測されたスペクトルの見事さもあることながら、赤外領域におけるレーザー・シュタルク分光を創始した点においてその意義はきわめて大きい。最近では CO レーザーを光源とした分光も行われている。 CO_2 , N_2O , CO レーザーは、多くの化合物が振動スペクトルをもつ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ に多数の発振線を与える。この波長域の赤外光を平行平板型シュタルクセルを通すのは遠赤外光よりはるかに容易で、セルをレーザー共振器外においた場合には電極間隔を 1 mm 程度に狭めることができる。共振器内に吸収セルを入れた場合 (intracavity cell) でも、電極間隔が 2 mm 以上あればレーザー発振にほとんど支障はない。平行平板電極には金属(ステンレス等)あるいは金などを蒸着した光学ガラスが用いられる。前

Fig. 5. シュタルクセル (断面図)

者の場合には石英、後者ではゲージブロックをスペーサーとして用いる (Fig. 5). 共振器内のセルではラムディップが大抵の場合容易に観測されるが、共振器外の場合には White 型の多重反射セルを用いればラムディップをえることができる。電極間隔の較正には、分子線電気的共鳴の方法によって精密な双極子モーメントのえられている CH_3F が標準として用いられる。分光器の一例を Fig. 6 に示す。

赤外レーザー・シュタルク分光の特長をまとめてみると ① ^{13}C , ^{18}O をふくむ CO_2 , CO を併用することにより非常に多くの発振線がえられる。②これらのレーザー

線の波長あるいは周波数は精密に測られているので¹⁹⁾、波長較正の必要がなく、しかも高精度がえられる。③数十 kV/cm の高電場でのシュタルクスペクトルが観測されるので、シュタルク効果、すなわち分子の双極子モーメントが精密に決定できる。等である。しかし一方光源のレーザー線は $5\sim 7\ \mu\text{m}$ (CO), $9\ \mu\text{m}$ (CO_2), $10\ \mu\text{m}$ (CO_2 , N_2O) に限定されていること、シュタルク効果で掃引できる範囲は高々 $1\ \text{cm}^{-1}$ 程度に過ぎないこと、高い電場では放電をおこしやすく、とくに不安定分子ではその適用範囲が限られること等の欠点がある。最高電場は分子によって異なるが、数 m Torr の圧力で数十 kV/cm である。

これまで赤外レーザー・シュタルク分光によって研究された分子を Table I に掲げる。このうちホルムアルデヒドについては、重水素置換体 (HDCO , D_2CO) をふくめていくつかのバンドの分子定数が精密にえられている。双極子モーメントの値を Table II にまとめた。分子線の結果と比べるとやや精度は劣るが、振動状態間の共鳴的相互作用 (例えば D_2CO ν_4 , ν_6 ²²⁾) がない場合には 10^{-3}D 程度の精度がえられている。なお Johns ら²¹⁾ は、通常行われている変調周波数での位相検波 ($1f$ 検出) の代りに変調周波数の 2 倍での検波 ($2f$ 検出) を行い、より高い感度をえている (Fig. 7)。彼等は $2f$ 検出からえられる信号は transient nutation によるものと

Fig. 6. レーザー・シュタルク分光器

Table I. 赤外レーザー・シュタルク分光による研究例

分 子	バ ン ド	文 献	分 子	バ ン ド	文 献
H ₂ CO, D ₂ CO	ν_2	20)	OCS (³⁴ S, ¹⁸ O)	$2\nu_2^0, 3\nu_2^1-\nu_2^1$	44)
H ₂ CO	$2\nu_2-\nu_2$	21)	OCS	$4\nu_2^0-2\nu_2^0, 3\nu_2^1-\nu_2^1$	45)
D ₂ CO	ν_4, ν_6	22)	OCS	$3\nu_2^1-\nu_2^1$	46)
HD ₂ CO	ν_8	23)	HCCF	$\nu_8, \nu_8+\nu_4-\nu_4, \nu_8+\nu_5-\nu_5$	47)
H ₂ CO	ν_8	24)	DCCF	$\nu_8, \nu_8+\nu_5-\nu_5, \nu_8+\nu_4-\nu_4, \nu_8+2\nu_5-2\nu_5, \nu_8+\nu_4+\nu_5-\nu_4-\nu_5$	47a)
H ₂ CO	ν_4, ν_6, ν_8	25)	NO	$v=1-0$	48)
CH ₃ F, ¹³ CH ₃ F	$\nu_3, 2\nu_3-\nu_3$	26, 27, 28)	H ₂ ¹⁷ O, H ₂ ¹⁸ O	ν_2	49)
CD ₃ F	ν_8	29)	CH ₂ F ₂	ν_9	50)
CD ₃ F	ν_6	30)	CH ₂ CF ₂	ν_4, ν_9	51, 52, 53)
CH ₃ Cl	ν_6	31)	CH ₂ CF ₂	$\nu_4, \nu_8, \nu_5+\nu_{10}$	54)
CD ₃ Cl	ν_2, ν_5	32)	FNO	ν_1	55)
CH ₃ Br	ν_6	33)	HNO	ν_2, ν_8	56)
CD ₃ I	ν_2	34, 35)	DNO	ν_1, ν_2	56)
NH ₃	ν_2	18)	HCO	ν_8^*	57)
NH ₂ D	(ν_2)	36, 37)	CH ₃ OH	$\nu(\text{C-O})$	52, 58)
NH ₃	$\nu_4, 2\nu_2$	38)	CH ₂ S	ν_8, ν_4	58)
NH ₂ D	(ν_2)	39)	CF ₃ I	$\nu_1+\nu_6-\nu_6$	58)
¹⁵ NH ₃	ν_2	40)	CH ₂ NH	ν_9	58)
NH ₃	ν_2	41)	CH ₂ NH	ν_4	59)
PH ₃	ν_2, ν_4	27, 42)	SiH ₄	ν_4	60)
POF ₃	ν_4	43)			

* 原論文では ν_2 と呼ばれている。本稿では $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3$ となるよう番号付けした。

Table II. ホルムアルデヒドの双極子モーメント (D)*

振動状態 ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$)	H ₂ CO	HD ₂ CO	D ₂ CO
(0, 0, 0, 0, 0, 0)	2.3315(5) ^a	2.3383(23)	2.3471(5) ^a
(0, 0, 0, 1, 0, 0)	2.3086(5) ^a		2.319(10)
(0, 0, 0, 0, 0, 1)	2.3285(5) ^a		2.347(4)
(0, 0, 1, 0, 0, 0)	2.3250(25)	2.3563(31)	
(0, 1, 0, 0, 0, 0)	2.3469(15)		2.3672(15)
(0, 0, 0, 0, 1, 0)	2.2844(47)		
(0, 2, 0, 0, 0, 0)	2.3605(20)		

^a B. Fabricant, D. Krieger, J. S. Muentert: J. Chem. Phys. **67**, 1576 (1977). 分子線電氣的共鳴による値。

* () 内の値は最後の桁での誤差を表わす。

解釈している。Freund ら²⁶⁾ の CH₃F についてのデータは、前述したように双極子モーメント決定の際の較正に用いられている。ラムゼイは単に共鳴電場の値を精密に決定するのに有用であるばかりでなく、CD₃I, NH₃ の例に見られるように超微細構造定数(核四極子結合定数)の決定にも用いられた。

ラジオ波あるいはマイクロ波との二重共鳴分光も盛ん

に行われている。一本の振動回転遷移がレーザー線とドップラー幅内で一致する頻度は決して高くないが、一度このような場合が見出されれば二重共鳴の方法で様々な情報がえられる⁶¹⁾。Tanaka ら⁴⁷⁾ は、シュタルク電場下での二重共鳴の実験を行い、双極子モーメントが分子線実験に匹敵する精度で決定できることを示した。

3.2 レーザー磁気共鳴 (LMR)

Fig. 7. $\text{H}_2\text{CO } 2\nu_2-\nu_2 \text{ } ^1\text{Q}_1(1)$ 遷移のシュタルクスペクトル²¹⁾. (レーザーは $\text{CO } 14-13 \text{ P}(16)$, 1746.304 cm^{-1}). (a) $2f$ 検出, (b) $1f$ 検出. ドップラー幅をもった吸収線の中心に鋭いラムディップが観測されている. 2本の強い線の中央の小さな線は分子間衝突によって誘起されたもの.

シュタルク分光は電気的雙極子モーメントをもつ有極性分子で、その遷移周波数をレーザー周波数までシフトさせるのに充分大きなシュタルク効果をもつものに広く適用できるが、LMRの応用範囲は常磁性分子に限定される。しかし吸収セルは適当なガラス管でよいので、レーザー共振器内に入れるのは容易であり、高い感度がえられる。大部分が反磁性分子である試料中に微量生成する常磁性のフリーラジカルを選択的に検出することができるので、気相における化学反応機構の解明には有力な武器である。

最初の実験は Evenson ら⁶²⁾によって行われた。彼等

は $\text{HCN } 337 \mu\text{m}$ レーザーを光源とし、 16.4 kG の磁場下で $\text{O}_2 \text{ } N=5, J=5, M=-4 \leftarrow N=3, J=4, M=-4$ 遷移を観測した。このとき用いたセルはレーザー共振器外におかれた Fabry-Perot 型の共振器セルであったが、その後セルをレーザー共振器内に持込むことによって感度を飛躍的に改善した⁶³⁾。さらに $\text{H}_2\text{O } 119 \mu\text{m}, 78 \mu\text{m}$ 線を用いて $N=15, J=14 \leftarrow N=13, J=14, N=23, J=22 \leftarrow N=21, J=22$ 遷移が観測され、回転定数、遠心力歪定数、 g 因子が精密に決定された⁶⁴⁾。

LMR もレーザー・シュタルク分光と同様に、光源として遠赤外レーザーと赤外レーザーを用いた場合に分けられる。遠赤外分光についていえば、LMR では吸収セル内にシュタルク電極をおく必要がないので、レーザー光の伝播が容易になる。LMR が始められた1968年頃は遠赤外レーザーとして $\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O}, \text{HCN}, \text{DCN}$ のレーザー各々数本の発振線しかえられず、分光できる領域が非常に制限されていた。しかしその後 Bridges その他の人達⁶⁵⁾が研究を積重ねてきた大出力 CO_2 レーザー照射による遠赤外レーザー発振が分光光源として実用段階に達し、現在では使用可能なレーザー線は数百本に上ると思われる⁶⁶⁾。レーザー発振に用いられる気体としては $\text{CH}_3\text{OH}, \text{HCOOH}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{CH}_2=\text{CHCl}$ 等があげられる。Boulder の NBS のグループは遠赤外レーザー磁気共鳴 (FIR-LMR) の光源としてこれらレーザーの開発を徹底的に推進し、その発振周波数を電波との混合により測定している⁶⁷⁾。

初期の FIR-LMR 分光器では励起 (パンプ) 用の CO_2 レーザービームは遠赤外レーザー共振器と共通の軸に沿って入射されていた。しかし遠赤外での発振出力を上げるためパンプレーザーの出力を増加すると、ポリエチレン等で作られた入射窓が焼損してしまう。そこで現在では Fig. 8 に示すように遠赤外レーザー共振器の側壁か

Fig. 8. CO_2 レーザー励起遠赤外レーザー⁶⁸⁾

ら入射し, White 型の多重反射によってパンプ効率を上げるよう工夫されている⁶⁸⁾.

一方赤外域の LMR (IR-LMR) では上述したようにほとんどすべての分光器が共振器内にセルを置いている. 問題点の一つは変調である. 直流磁場には通常電磁石が用いられ, 変調磁場もこれと平行にかけるのが好ましい. このような配置ではレーザーの偏光方向を磁場と平行, 垂直何れにもえらふことができる. 変調周波数は 1~100 kHz であるが, 変調磁場は高々数十ガウスしかえられない. コイルが変調周波数で機械的に共振をおこすこともあるので, 電磁石ポールピースの表面か吸収セルにしっかり固定することが好ましい. 電磁石はポールピースの面ができるだけ広く, かつ磁場の均一度の高いものをえらぶ必要がある. しかし均一度 10^{-4} ~ 10^{-5} で径十数 cm が限界であろう. 最高磁場 15~20 kG, ゼロ磁場でのレベルクローッシングを観測するため, ゼロ磁場をはさんで逆の極性領域まで掃引できるものが好ましい. その他の点は本質的にはレーザー・シュタルク分光器と同じである. 実際 1 台の分光器を両方の目的に用いている場合は多い.

LMR の対象はいうまでもなく常磁性をもつ分子であるが, 安定でかつ常磁性の分子は決して多くない. そのような例としては O_2 以外に NO と NO_2 がある. とくに NO は LMR で詳しく研究されており, 分光器の較正, 性能の検討に用いられている^{69,70)}. NO の基底電子状態は $^2\Pi$ で, 低い回転状態は Hund の case (a) に従う. しかしスピン軌道相互作用定数 A (123 cm^{-1}) と比べて回転のエネルギーが決して小さくない (回転定数 $B=1.696\text{ cm}^{-1}$) ので, 弱い $^2\Pi_{1/2}$ - $^2\Pi_{3/2}$ 遷移も観測され, A が高い精度で決定されている. また Dale ら⁷⁰⁾ は天然に存在する $^{15}N^{16}O$, $^{14}N^{17}O$, $^{14}N^{18}O$ のスペクトルやホットバンド $v=2\leftarrow 1$ の検出にも成功した. これらの結果から IR-LMR では 1 cm^3 あたり 10^{10} 個の分子があればその吸収を容易に検出できるものと思われる. 一般に遠赤外領域では回転遷移が, 赤外領域では振動回転遷移が観測される. 回転遷移をひきおこす永久電気的雙極子モーメント ($\sim 1\text{ D}$) は振動回転遷移をひきおこす遷移モーメントより一桁程度大きいので, FIR-LMR は IR-LMR より約二桁高感度と考えられる. 実際以下の例に見られるように FIR-LMR によって非常に寿命の短いフリーラジカルが検出されている. しかし適用範囲は IR-LMR の方が広い. 安定な分子ではこの他に NO_2 がとりあげられている⁷¹⁾.

直線型フリーラジカルのゼーマン効果はすでによく研究されている. 一方 1 個の対電子をもつ非直線型二重

項分子の LMR スペクトルが Hougén⁷²⁾ によって論じられ解析方法が詳細に検討された. 彼の取扱ったのは軌道の縮退のない場合で, スピン回転相互作用 $\gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S}$ ($\mathbf{N}$ は回転角運動量, $\mathbf{S}$ はスピン角運動量, γ は相互作用定数) とゼーマンエネルギー $g\mu_B H S_z$ (g は電子の gyro-magnetic ratio 2.00232, μ_B は Bohr 磁子, H は外部磁場, Z は磁場方向の空間固定軸) とを考慮している. ゼロ磁場では一つの振動回転準位が $J=N+1/2$ と $J=N-1/2$ に分れ, それぞれのスピン回転エネルギーは $\frac{1}{2}\gamma N$, $-\frac{1}{2}\gamma(N+1)$ となる. 磁場がかゝると両者の間に混合がおこり, エネルギー準位は

$$E_a = E_{vr} - \frac{1}{4}\gamma + \frac{1}{2}\left[\gamma^2\left(N + \frac{1}{2}\right)^2 + 2\gamma M_J g\mu_B H + g^2\mu_B^2 H^2\right]^{1/2} \quad (1)$$

$$E_b = E_{vr} - \frac{1}{4}\gamma - \frac{1}{2}\left[\gamma^2\left(N + \frac{1}{2}\right)^2 + 2\gamma M_J g\mu_B H + g^2\mu_B^2 H^2\right]^{1/2} \quad (2)$$

で与えられる. E_{vr} はゼロ磁場での振動回転エネルギーを表わす. M_J は全角運動量 $\mathbf{J}=\mathbf{N}+\mathbf{S}$ の Z 成分である. ただし $M_J=\pm\left(N+\frac{1}{2}\right)$ のときは例外で

$$E = E_{vr} + \frac{1}{2}\gamma N \pm \frac{1}{2}g\mu_B H \quad (3)$$

となる. $N=2$ の場合を模式的に Fig. 9 に示した. LMR スペクトルは, 遷移の上の状態に対する Fig. 9 のようなグラフをレーザー周波数だけ下げて下の状態のグラフに重ね, 両グラフの交点のうち選択律を満足するものを拾い出せば予測できる. Fig. 10 は $N=1\leftarrow 2$ 遷移で $\Delta M_J=\pm 1$, すなわちレーザー光の偏光方向が外部磁場と直交する場合を示した.

磁場が大きくなり $g\mu_B H \gg \gamma$ となると, スピンと分子の回転の結合がとり除かれる. (1), (2) 式が示すように

$$E = E_{vr} \pm \frac{1}{2}\gamma M_J - \frac{1}{4}\gamma \pm \frac{1}{2}g\mu_B H$$

となり, $S_z = +\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ のグループの間の交点しかえられない. このような交点は磁気モーメントによる遷移に対応し, その遷移確率は電気的雙極子モーメントによるものに比し 10^6 程度小さく, 観測は困難になる. したがって非直線二重項分子ではスピン回転定数がある程度以上大きい場合にのみ LMR スペクトルが観測される.

 Fig. 9. $N=2$ 準位のゼーマン効果 ($\gamma=+0.1\text{ cm}^{-1}$)

しかし最近 Hakuta と Uehara⁷³⁾ は, ClO_2 のような重い分子では回転準位が密に分布しているために異なる準位のゼーマン成分がしばしば接近し, その結果生ずる avoided crossing によって LMR スペクトルが現われることを示した. この機構は LMR の適用範囲が上に述べた理論から予測されるものよりも広い可能性を示唆している. また Kawaguchi ら⁷⁴⁾は $X^3\Sigma^-$ 状態の SO について 4 種類のスペクトルが観測されることを示した.

これまで発表された研究の具体例を紹介しよう. 先ず最初に 2 原子分子を取りあげる.

OH この基本的なラジカルは H_2O の放電や H と NO_2 の反応によってえられる. 電子基底状態は $^2\Pi$ であるが, 分子が軽いために回転量子数が大きくなるにつれて Hund の case (a) から case (b) へ移行する. 実際 Evenson ら⁷⁵⁾は $79\text{ }\mu\text{m}$ H_2O レーザー線を光源とした FIR-LMR により $^2\Pi_{3/2}$, $J=3/2 \leftarrow ^2\Pi_{1/2}$, $J=1/2$ 遷移を観測した. また Kasuya と Shimoda⁷⁶⁾は同じく H_2O レーザーを光源とし, 最高 60 kG の超電導磁石を用いて $^2\Pi_{3/2}$ 状態の $J=5/2 \leftarrow 3/2$ を観測している.

CH これも重要なラジカルの一つである. Evenson ら⁷⁷⁾は最初 H_2O レーザー $118.6\text{ }\mu\text{m}$ 線を用いて (J, N)

 Fig. 10. $N=1 \leftarrow 2$ 遷移の LMR スペクトル ($\Delta M_J = \pm 1$) 上の状態はレーザー周波数だけ下げて示した. (スペクトルの相対強度は概略の値である)

$= (7/2, 3) \leftarrow (5/2, 2)$ を観測した. CH ラジカルはアセチレンの酸素による燃焼の焰中に生成するものを用いた. 最近 Hougén ら⁶⁸⁾は CO_2 パンプの新しいレーザー線によって測定を拡張しより系統的な観測を行った. CH は CH_4 と F の焰の中で生成している. 用いたレーザー線は $118.8\text{ }\mu\text{m}$ (CH_3OH), $180.7\text{ }\mu\text{m}$ (CD_3OH), $554.4\text{ }\mu\text{m}$ (CH_2CF_2), $561.3\text{ }\mu\text{m}$ (DCOOD), $567.9\text{ }\mu\text{m}$ (CH_2CHCl), $115.8, 149.3, 203.6\text{ }\mu\text{m}$ ($^{13}\text{CH}_3\text{OH}$) である. () 内は遠赤外レーザー発振をおこした分子である. 前回⁷⁷⁾測定された遷移の他 $(5/2, 2) \leftarrow (3/2, 1)$, $(3/2, 1) \leftarrow (1/2, 1)$ が詳細に解析された. ラムディップの方法により超微細構造も決定されている. CH で面白いのはスピン軌道相互作用定数 A が回転定数 B の 2 倍にほぼ等しく, $J > 1/2$ では $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ の状態がほぼ同程度混合していることである.

NH F と NH_3 の反応で生成した. CO_2 パンプの HCOOH レーザー $302\text{ }\mu\text{m}$, CH_3NH_2 レーザー $315\text{ }\mu\text{m}$ を用いて ^{14}NH $N=1, J=0, 1, 2 \leftarrow N=0, J=1$ 遷移が観測された⁷⁸⁾. (NH の電子基底状態は $^3\Sigma^-$ である.) また同様に ^{14}NH の $v=1$, ^{15}NH の $v=0$ の回転遷移も検出されている. N と H の両方の核に関する超微細構造定数も決定された. さらに後の論文⁷⁹⁾では CO_2 パンプ

N_2H_4 レーザー 192.9, 301.3, 311.1 μm , 同 CH_3OH レーザー 163.0 μm を追加してより詳細な研究結果が報告された。ND ($v=0$ および 1) についても分光が行われ、 $N=2, J=1, 2, 3 \leftarrow N=1, J=1$; $N=3, J=2, 4 \leftarrow N=2, J=1, 2, 3$ が観測された。以上の結果から回転定数、スピン・スピンおよびスピン・回転結合定数、超微細構造定数が精密にもとめられた。

PH 生成に用いた反応は H と赤リンの反応である。 H_2O レーザー 118.6 μm 線を光源として、電子基底状態 $X^3\Sigma^-$ の $N=5 \leftarrow 4$, 準安定励起状態 a^1J の $J=5 \leftarrow 4$ が観測された⁸⁰⁾。 1J のスペクトルは $^3\Sigma^-$ のそれよりやや弱い、十分な強度をもって観測されたのは興味深い*。 1J では P と H の Fermi 接触項が 775 MHz, 28 MHz と決定されている。

SH ラジカルは H または D と S の反応によって生成された。 CO_2 パンプ CH_3OD レーザー 216, 295 μm 線を用いて、それぞれ ^{32}SH および ^{34}SH $X^2\Pi_{3/2}$ $J=5/2 \leftarrow 3/2$ と ^{32}SD $X^2\Pi_{3/2}$ $7/2 \leftarrow 5/2$ が観測され、回転定数、 A 型二重項定数が決定された⁸¹⁾。

SeH やはり H と粉末状 Se メタルの反応で生成された。用いたレーザー線は CO_2 パンプ CD_3OD 184 μm 線である。 $X^2\Pi_{3/2}$ $J=7/2 \leftarrow 5/2$ が検出された。自然存在比の多い ^{80}SeH や ^{78}SeH だけではなく、 ^{82}SeH , ^{77}SeH , ^{76}SeH のスペクトルも測定された⁸²⁾。Brown ら⁸³⁾ はさらに CO レーザー LMR によって $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ 間の磁気遷移を測定し、常磁性共鳴吸収 (EPR) のデータを併用してスピン軌道相互作用定数、回転定数、 A 型二重項定数を精密に決定した。

SO このラジカルについても準安定電子励起状態 a^1J の LMR スペクトルが C^{18}O_2 レーザーによって観測されている⁸⁴⁾。基底状態 $X^3\Sigma^-$ の $v=1 \leftarrow 0$ バンドのオリジンは CO_2 レーザー領域よりかなり高い (1138.0 cm^{-1}) ので高い回転量子数の P branch しか観測されない。このような遷移では、遷移の上と下の状態のゼーマン効果が相殺し、ほとんど LMR スペクトルは観測できないと想像されるが、実際は $\Delta J \neq \Delta N$ の遷移や磁場によって誘起された遷移、 $\Delta N = -3$ の遷移等が観測された⁷⁴⁾。この二つの研究で面白いのは、SO は O と OCS の反応で生成されたが、マイクロ波放電による O 原子生成

の際 CF_4 を混ぜると $^3\Sigma^-$ の SO が著しく増加するのに対し、 1J は減少することである。 a^1J $^{34}\text{Si}^{16}\text{O}$, $X^3\Sigma^-$ $^{34}\text{Si}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$ の $v=1 \leftarrow 0$, $X^3\Sigma^-$ $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ の $v=2 \leftarrow 1$ 遷移も検出されている。

3 原子以上のラジカルもすでにいくつか研究されている。

NH_2 F と NH_3 , H と N_2H_4 あるいは $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ との反応によって生成した。Davies ら⁸⁵⁾ は最初 H_2O , D_2O レーザー 78, 118.6, 108 μm 線を用いて振電基底状態 $\tilde{X}^2B_1$ における 3 本の回転遷移を観測した。さらに CO_2 パンプの遠赤外レーザーを導入し、全部で 17 本の回転遷移を測定した⁸⁶⁾。回転定数、スピン・回転定数の他 H と N の超微細構造定数も決定された⁸⁷⁾。

一方 IR-LMR では Brown ら⁸⁸⁾ が CO レーザーによって ν_2 振動回転バンドを測定した。しかし彼等の CO レーザー線の同定には問題があり、正しい帰属はえられなかった。Kawaguchi ら⁸⁹⁾ は測定をはるかに広い範囲にわたって行い、FIR-LMR や MODR (micro-wave-optical double resonance) の結果、それに最近測定された 9 μm 帯 CO_2 レーザー LMR のデータ⁹⁰⁾ を併せて解析を完全なものとした。

PH_2 H と赤リンの反応による PH ラジカルの生成の際にも副生成物としてえられるが、Davies ら⁹¹⁾ は F と PH_3 の反応を用いた。118.6 μm H_2O レーザーにより $6_{43} \leftarrow 5_{32}$ 回転遷移が検出された。電子基底状態は NH_2 と同じく 2B_1 である。 ^{31}P による超微細構造が観測されている。(H の超微細構造は 5_{32} , 6_{43} の単位では存在しない。) 最近 Hills, McKellar⁹²⁾ は CO レーザー LMR で ν_2 バンドの解析を行った。

HO_2 このラジカルは、酸素と水素の関与する反応の間体として古くからその存在が仮定されていたものである。しかし分光学的な確証はなかなかえられなかった。Radford ら⁹³⁾ は 79 μm H_2O レーザー線を用いた FIR-LMR を以下のような反応系に適用して、 HO_2 の存在をはじめて分光学的に立証した。(i) 21 種の炭化水素と O の反応, (ii) H_2O のマイクロ波放電, (iii) $\text{H} + \text{O}_2$ の反応, (iv) $\text{F} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{HF}$, $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ (HCO は $\text{O} + \text{H}_2\text{CO}$, $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$ でも生成する), (v) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{F}$ の反応。これらの反応はすべて同一のスペクトルを与えた。これらのうちアリルアルコールと O の反応が HO_2 の生成にもっとも効率がよいといわれている。 H_2O レーザー 28, 78, 119 μm , D_2O レーザー 72, 84, 108 μm でも測定が行われた。これらのスペクトルは、上に紹介した Hougen の方法⁷²⁾ により解析され、分子定数がもとめられている⁹⁴⁾。

* 本稿で紹介したフリーラジカル生成法の大部分はいわゆる吹流し法 (flow method) である。すなわち吸収セルの入口で reactant を混ぜ、ポンプで連続的にセルを通して引く方法である。このような方法では、試料の全圧が数 m Torr 以上の時、振動、回転は大抵の場合熱平衡になる。

IR-LMR では Johns ら⁹⁵⁾ が CO_2 レーザー ($9\mu\text{m}$) を用いて ν_8 バンドの測定を行った。また McKellar⁹⁶⁾ は $10\mu\text{m}$ CO_2 レーザーにより DO_2 ν_2 バンドを観測した。

HCO F と H_2CO の反応で生成する。Cook ら⁹⁷⁾ は D_2O $108\mu\text{m}$ レーザー線を用いて $8_{26}\leftarrow 7_{17}$ 回転遷移を測定した。次いで Johns ら⁹⁸⁾ は、Landsberg ら⁵⁷⁾ がレーザー・シュタルク分光で観測した ν_8 バンドを CO_2 レーザー IR-LMR で測定した。一方 Brown ら⁹⁸⁾ は CO レーザー IR-LMR で ν_2 バンドの観測を報告したが、最近に至って正しい解析結果がえられた⁹⁹⁾。

CH_3F Mucha ら¹⁰⁰⁾ は CO_2 パンプ遠赤外レーザー $301.3\mu\text{m}$ (N_2H_4), $393.6\mu\text{m}$ (HCOOH), $513.0\mu\text{m}$ (HCOOH), $567.9\mu\text{m}$ (CH_2CHCl) により、 $\text{F}+\text{CH}_3\text{F}$ の反応系中に共鳴吸収を観測した。同一のスペクトルは $\text{F}+\text{CH}_2\text{N}_2$ の系でも検出され、 CH_3F に帰属された。未だ詳しい解析結果は報告されていないが、2個の回転定数の和 $B+C$ として $1.953\pm 0.015\text{cm}^{-1}$ がえられている。 CH_3O 対称コマのフリーラジカルであるが、その電子基底状態の分子構造は恐らく Jahn-Teller 効果により歪んでいることと想像される。Radford, Russell¹⁰¹⁾ は F と CH_3OH の反応によりこのラジカルを生成し、392, 394, 406, 419, $513\mu\text{m}$ のレーザー線で LMR スペクトルをえた。彼等は、 CH_3OH の代りに CH_3OD を用いると同一のスペクトルがえられるが、 CD_3OH , CD_3OD では全く異なったスペクトル図形が観測されること、 F のソースとして CF_4 と SF_6 では同一結果がえられること、観測されたスペクトルは二重線と四重線の2種類から成立っており、合成核スピンの $1/2$ と $3/2$ のものに対応していること、 CH_3O を生成するといわれている CH_3OOCH_3 の熱分解反応でも $\text{F}+\text{CH}_3\text{OH}$ の反応と同じスペクトルがえられること等の理由により、観測スペクトルは CH_3O によるものと結論した。しかし詳細な解析結果は未だ報告されていない。

この他に NF_2 についてもスペクトルの観測が報告されている¹⁰²⁾。

以上分子のスペクトルについて述べてきたが、原子の微細構造間の遷移も報告されている。Dagenais ら¹⁰³⁾ は $^{13}\text{CO}_2$ レーザー IR-LMR により基底状態の ^{35}Cl , ^{37}Cl の $^2\text{P}_{1/2}-^2\text{P}_{3/2}$ 遷移を、Johns ら¹⁰⁴⁾ は CO レーザー IR-LMR により励起状態の $\text{Hg } ^3\text{P}_1\leftarrow ^3\text{P}_0$ 遷移 (同位体の共鳴は三つのグループに分れて観測された: 199; 198, 200, 200, 202, 204; 201) を検出した。後者の実験では、チッ素ガスで希釈された Hg の蒸気をマイクロ波放電を通すことにより準安定状態 $^3\text{P}_0$ の Hg をえ

ている、また Davies ら¹⁰⁵⁾ は CO_2 レーザーパンプ $147.8\mu\text{m}$ (CH_3NH_2), $145.7\mu\text{m}$ (CH_3OD) を用いて基底状態の O 原子 $^3\text{P}_0\leftarrow ^3\text{P}_1$ 遷移を観測した。 O 原子は酸素の放電により生成している。

LMR の一つの欠点として分子イオンの検出が困難であることがあげられてきた。強磁場下では放電セルを用いることがむづかしいからである。しかし最近 Evenson, Saykally¹⁰⁶⁾ は特殊な放電セルを工夫して HBr^+ の検出に成功した。

以上見てきたように、LMR の方法は非常に感度が高く (FIR-LMR では 10^8 個/ cm^3 の分子があれば検出可能)、常磁性分子種のみを選択的に検出することができる。えられるレーザー線の数、発振領域に制限があること、反磁性分子が検出できないこと等の欠点はあるが、ラジカル反応追跡用の分析手段としてはきわめて有用であることが想像される。実際 Howard, Evenson¹⁰⁷⁾ は FIR-LMR を OH と CO , NO , NO_2 の反応に応用して速度定数を決定し、この方法の有用性を示した。彼等はさらに OH と CH_4 およびそのハロゲン置換体¹⁰⁸⁾, OH とエタンおよびそのハロゲン置換体¹⁰⁹⁾, OH とエチレンおよびそのハロゲン置換体¹¹⁰⁾, HO_2 と NO_2 ¹¹¹⁾, HO_2 と NO ¹¹²⁾ の反応を解析した。

4. 可変周波数赤外レーザーを用いた分光

固定波長のレーザーは、光源としては優れているが、分光の目的には重大な欠陥をもっている。一方波長可変で、しかもレーザーとしての特長を備えたレーザーが開発され実用に供されるようになってきた。色素レーザーはその代表的なものである。詳細は最近の総説¹¹³⁾にゆずるが、赤外領域では以下のものが実際に分光に用いられている。

(i) スピンフリップラマンレーザー¹¹⁴⁾ CO や CO_2 レーザーで適当な半導体を照射し、ラマン効果によって波長を変換する。印加する磁場を変えれば出力光の波長を掃引できる。しかし掃引範囲はパンプレーザーより長波長に限られ、一般にあまり広くない。分光の実例は限られている¹¹⁵⁾。

(ii) 差周波レーザー 波長固定のレーザー (例えばアルゴンイオンレーザー) と波長可変のレーザー (例えば色素レーザー) の出力を非直線素子 (LiNbO_3 など) によって混合し、その差周波光を取り出すもので、Pine¹¹⁶⁾ によって開発が進められている。彼は $50\sim 100\text{mW}$ のアルゴンイオンレーザーと $25\sim 50\text{mW}$ の色素レーザーから $1\mu\text{W}$ 程度の赤外光をえている。出力光のスペクトル幅は $5\times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 以下。一度に 1cm^{-1} 程度の掃引

が可能である。2.2~4.2 μm の波長範囲に用いられている。短波長側は入力レーザーの組合せで拡張することはある程度可能であるが、長波長側は混合素子の吸収で制限されている。応用の事例は後に示す。

(iii) カラーセンター (色中心) レーザー アルカリハロゲン化物等に作られた色中心からのケイ光を用いるもので、原理は色素レーザーと似ている。パンプレーザーとしてはクリプトンイオンレーザーがもっともよく用いられている。すでに市販品があり、出力 3~30 mW、発振波長範囲 2.2~3.1 μm で、出力光のスペクトル純度は 1 MHz である。未だ応用例はほとんど無い。

(iv) 半導体レーザー¹¹⁷⁾ Pb をふくむ 3 成分からなる p 型と n 型半導体を接合し、その界面に電流を流してバンドギャップ間の遷移を赤外レーザー光として放出させるものである。1960年代の後半に開発され、数年前から市販品がえられるようになった。安定度、スペクトル純度ともに 10^{-4} cm^{-1} 程度、1 個のレーザー素子は 50~250 cm^{-1} の範囲で発振するが、多くのモードギャップがある。赤外領域の大部分 (3.3~16 μm) にわたって素子が製作されている。レーザー発振は低温 (10~100 K) でえられ、上記の安定度をえるには温度の変動を 1 mK 以下に抑える必要がある。温度または電流を変化させて発振波長をえらぶことができるが、掃引には後者が便利であり、変調 ($\leq 10 \text{ kHz}$) も容易に行うことができる。2 個以上のモードが同時に発振することがあり、分光器を併用することが必要である。出力は 0.1 mW 程度であるが、集光すれば吸収を飽和することも不可能ではな

い¹¹⁸⁾。

以上の他、高圧の CO_2 ガスを用いる導波管レーザー等があるが、高分解能分光に用いられた例は多くない。また Shimoda ら¹¹⁹⁾ は He—Xe あるいは He—Ne レーザーを磁場によって掃引し、いくつかの分子のスペクトルを記録した。掃引幅の記録は Kasuya の実験¹²⁰⁾ で、超電導磁石 ($\leq 71.9 \text{ kG}$) により 214 GHz (7.1 cm^{-1}) をカバーし、 CH_3F のスペクトルを観測している。

4.1 半導体赤外レーザーを用いた分光

未だ分光例は決して多くないが、昨年頃より報文数が急速に増加しているようである。研究結果をすべて収録することは不可能に近いので筆者の気付いたものだけを Table III にまとめた。

先ず SF_6 , OsO_4 のような球対称コマに関するものが目につく。これらの分子の ν_3 バンドは CO_2 レーザー領域にあり、高出力 CO_2 レーザー照射による多光子光分解過程の機構の研究等に対する基礎データとして有用である。同位元素分離という応用研究との関連は無視できない。CO, CO_2 , NO, NH_3 , C_2H_2 , CH_3F , CF_4 といった基本的な分子の分光も着実に進められている。最近では CS, SO, NS, BO_2 , CF, CCl 等不安定分子への応用が開始された。

以上の結果から半導体レーザー自体、またそれを光源とした分子分光法の性能を検討してみよう。単純な吸収法では、検出器に HgCdTe や InSb を使った場合 10^{-3} ~ 10^{-4} の吸収を検出できるが、光源変調、とくに変調周波数の 2 倍の周波数で位相検波 ($2f$ 検出) するともう

Table III. 半導体赤外レーザーを用いた分光

分 子	バ ン ド	文 献	分 子	バ ン ド	文 献
SF_6	ν_3	121, 122, 123)	H_2O	回転, ν_2	143)
SF_6	ν_4	124)	C_2H_2 , $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$	$\nu_4 + \nu_5 - \nu_4$	144)
OsO_4	ν_3	125)	^{35}ClO , ^{37}ClO	$v=1 \leftarrow 0$	145, 146)
NH_3 , C_2H_4 , SF_6		126)	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$v=1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$, $4 \leftarrow 3$	147, 148)
NH_3	ν_2	127, 128)	$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{18}\text{C}^{32}\text{S}$	$v=1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$	
CO	$v=1 \leftarrow 0$	129, 130)	$^{12}\text{C}^{33}\text{S}$		
CO_2	$02^0 0 - 11^1 0$	131)	CH_3F	ν_6	149)
$^{18}\text{CO}_2$	ν_2	132)	CF_4	ν_3	150)
CO_2	$10^0 0 - 01^1 0$	133)	SO ($^3\Sigma^-$)	$v=1 \leftarrow 0$	151)
NO	$v=1 \leftarrow 0$	134, 135, 136) 137, 138	ClO_2	ν_1	152)
H_2CO		139)	NS ($^2\Pi$)	$v=1 \leftarrow 0$	153)
C_3O_2	ν_4	140)	BO_2 ($^2\Pi$)	ν_3	154)
C_3O_2	$\nu_2 + \nu_7$	141)	CF, CCl ($^2\Pi$)	$v=1 \leftarrow 0$	155)
H_2	回 転	142)	C_2D_4	ν_9	156)

Table IV. 差周波レーザーを用いた分光

分 子	バ ン ド	文 献	分 子	バ ン ド	文 献
$^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$	ν_3	159)	D_2	$v=1\leftarrow 0$	163)
SO_2	$\nu_1+\nu_3$	160, 161)	NO	$v=2\leftarrow 0$	164)
H_2CO	$\nu_1, \nu_5, \nu_2+\nu_4, \nu_3+\nu_6$	162)	C_2H_5	?	165)
			PH_3	$3\nu_2, 4\nu_2$	166)

一桁程度感度を上げることができる。筆者の経験では、 N_2O ν_1 バンドのような強い吸収帯の場合数 Torr の試料を入れた長さ約 15 cm のセルを用いて N_2^{18}O (存在比 $\sim 0.2\%$) の吸収を観測するのは容易であった。多重反射セルで光路を数 10 m に伸すことも困難ではない。厄介なのは光学素子による反射で、Fabry-Perot 型のフリンジが妨害となることが多い。光学系の調整によってある程度とり除くことはできるが、完全な除去はむづかしく、光源変調法の感度は目下のところ光源、検出器、増幅系からくるノイズではなく、このフリンジで抑えられている。当然このフリンジから逃れるために分子変調を用いることが考えられる。シュタルク変調は容易で、間隔 1 mm 程度の平行平板電極セル中をレーザー光を通すことはむづかしくない。対称コマ等シュタルク効果の大きい吸収線をもつ分子には適している。常磁性分子にはゼーマン効果が有効である。筆者らはガラス管 (径 70 mm, 長さ 50 cm) セルにコイルを巻き、直流と交流を重畳して加え変調を行った。直流磁場は最大約 800 ガウス、交流も p-p で同程度である。上記 SO 等のフリーラジカルの検出にはこのゼーマン変調が有効であった。とくに他の安定な分子のスペクトルが妨害するときは有用であった。

レーザー周波数のジッターがかなりの幅をもっていることが明らかになってきている。とくに冷凍機のピストン等による機械的振動が問題にされている。Reid, McKellar¹⁴²⁾ は O_3 のスペクトルについて詳細な検討を行い、レーザー光の有効幅として 43 MHz (FWHM) をえたが、筆者の経験ではこの値は上限に近いと思われる。一方 Gough ら¹⁸⁷⁾ は NO の分子線 (超音速ジェットノズルを用いた) に直角からレーザー光を照射することにより 14 MHz (FWHM) の線幅をえた。この幅は、分子線中の分子の運動の不均一さによる残留ドップラー幅や分子とレーザー光の相互作用の時間が有限であることなどによるものとは考えられず、レーザーの不安定さが主原因と思われる。Pine, Nill¹⁸⁸⁾ は似たような分子線源を作り線幅をドップラー幅の約 1/20 (~ 7.6 MHz) にま

で下げることに成功した。なお Pine, Nill はレーザー光の吸収を InSb 検出器で検出する通常の方法をとったのに対し、Gough らは分子線を Si ボロメーターで検出した。しかし感度については文献からの直接比較は困難である。

可変波長レーザーを用いた分光での他の大きな困難は波長較正である。Table III の結果ではすべて標準ガスが用いられている。しかし簡便な標準ガスのえられない領域は多く、何らかの方法で絶対波長を知る必要がしばしば生ずる。最近永井ら¹⁵⁷⁾ は、Hall, Lee¹⁵⁸⁾ が色素レーザーの波長測定に用いたのと同じの方法、すなわちコーナーキューブを用いたマイケルソン型の干渉計により 10^{-3} cm^{-1} あるいはそれ以上の精度をもつ波長計を製作した。標準は He-Ne レーザー 6329.91399 Å 線である。レーザー光に対するアラインメントの不完全さが誤差のもっとも大きな原因である。さらに桁数を上げたり、補間するには固定長のエタロンを用いればよい。市販されている Ge エタロンは位相が温度変化に対して鋭敏なのであまり高い精度は期待できない。

4.2 差周波レーザーを用いた分光

応用例を Table IV にまとめた。何れも Doppler-limited の分光である。半導体レーザーと波長域が相補的であって、3 μm 近辺の分光には有用であらう。

5. お わ り に

赤外領域の高分解能分光は、紫外、可視や電波の領域と比べて著しく立遅れていた。筆者らの専門とする不安定分子の分光についていえば、レーザーの出現以前は赤外分光による気相高分解能の研究は皆無に等しかった。しかし本稿で紹介したように現在レーザーを用いた多種多様な分光が急速に開発、応用されつつある。上に引用した文献の大部分が1970年代のものであり、とくに1975年以降その数が著しく増加していることから首肯できるであろう。

文 献

- 1) 玉懸敬悦: 分光研究 **27**, 405 (1978).
- 2) J. H. Van Vleck, V. F. Weisskopf: *Revs. Modern Phys.* **17**, 227 (1945).
- 3) C. Amiot, R. Bacis, G. Guelachvili: *Canad. J. Phys.* **56**, 251 (1978).
- 4) 例えば NO₂ に対する R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levy, L. Wharton: *J. Chem. Phys.* **61**, 4363 (1974).
- 5) 清水忠雄: 分光研究 **28**, 41 (1979); K. Shimoda ed.: *High-Resolution Laser Spectroscopy*, Springer, 1976 [とくに4章 (V. S. Letkov), 5章 (J. L. Hall, J. A. Maygar), 8章 (N. Bloembergen, M. D. Levenson) 参照].
- 6) J. Sakai, M. Katayama: *Chem. Phys. Lett.* **35**, 395 (1975).
- 7) A. C. Luntz, R. G. Brewer: *J. Chem. Phys.* **53**, 3380 (1970).
- 8) D. Pritchard, J. Apt, T. W. Ducas: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 641 (1974); F. Biraben, B. Cagnac, G. Grynberg: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 643 (1974); M. D. Levenson, N. Bloembergen: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 645 (1974); N. Bloembergen, M. D. Levenson, M. M. Salour: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 867 (1974).
- 9) W. K. Bischel, P. J. Kelly, C. K. Rhodes: *Phys. Rev. A* **13**, 1817 (1976).
- 10) W. K. Bischel, P. J. Kelly, C. K. Rhodes: *Phys. Rev. A* **13**, 1829 (1976).
- 11) R. G. Brewer: *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1639 (1970); A. C. Luntz, J. D. Swalen, R. G. Brewer: *Chem. Phys. Lett.* **14**, 512 (1972).
- 12) A. C. Luntz, R. G. Brewer, K. L. Foster, J. D. Swalen: *Phys. Rev. Lett.* **23**, 951 (1969); A. C. Luntz, R. G. Brewer: *J. Chem. Phys.* **54**, 3641 (1971); A. C. Luntz: *Chem. Phys. Lett.* **11**, 186 (1971).
- 13) M. Takami, K. Shimoda: *Jap. J. Appl. Phys.* **13**, 1699 (1974) 他.
- 14) T. Shimizu, K. Shimoda, A. Minoh: *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 1185 (1968).
- 15) G. Duxbury, R. G. Jones: *Chem. Phys. Lett.* **8**, 439 (1971).
- 16) G. Duxbury, R. G. Jones: *Mol. Phys.* **20**, 721 (1971); A. H. Brittain, A. P. Cox, G. Duxbury, T. G. Hersey, R. G. Jones: *Mol. Phys.* **24**, 843 (1972).
- 17) G. Duxbury, R. G. Jones: *Phys. Lett.* **30A**, 498 (1969).
- 18) F. Shimizu: *J. Chem. Phys.* **51**, 2754 (1969); **52**, 3572 (1970); **53**, 1149 (1970).
- 19) CO₂ レーザー: F. R. Petersen, D. G. McDonald, J. D. Cupp, B. L. Danielson: *Phys. Rev. Lett.* **31**, 573 (1973); C. Freed, A. H. M. Ross, R. G. O'Donnell: *J. Mol. Spectrosc.* **49**, 439 (1974).
- N₂O レーザー: G. Whitford, K. J. Siemsen, H. D. Riccius, G. R. Hanes: *Opt. Commun.* **14**, 70 (1975). CO レーザー: R. M. Dale, M. Herman, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, S. Nagler, I. K. M. Strathy: *Canad. J. Phys.* **57**, 677 (1979).
- 20) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 354 (1973).
- 21) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: *J. Chem. Phys.* **63**, 1682 (1975).
- 22) D. Coffey, Jr., C. Yamada, E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 98 (1977).
- 23) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 327 (1977).
- 24) M. Allegrini, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 69 (1977).
- 25) M. Allegrini, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 476 (1977).
- 26) S. M. Freund, G. Duxbury, M. Römhild, J. T. Tiedje, T. Oka: *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 38 (1974).
- 27) B. J. Orr, T. Oka: *J. Chem. Phys.* **30**, 468 (1977).
- 28) えられた分子定数は E. Arimondo, M. Inguscio: *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 81 (1979) にまとめられている.
- 29) G. Duxbury, S. M. Freund, J. W. C. Johns: *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 99 (1976).
- 30) G. Duxbury, S. M. Freund: *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 219 (1977).
- 31) F. Shimizu: *J. Phys. Soc. Japan* **38**, 1106 (1975).
- 32) C. Yamada, E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 31 (1977).
- 33) M. Ieki, E. Kumamoto, K. Kawaguchi, C. Yamada, T. Tanaka, E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 229 (1978).
- 34) K. Kawaguchi, C. Yamada, T. Tanaka, E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 125 (1977).
- 35) G. L. Caldow, G. Duxbury, L. A. Evans: *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 239 (1978).
- 36) R. G. Brewer, J. D. Swalen: *J. Chem. Phys.* **52**, 2774 (1970).
- 37) M. J. Kelly, R. E. Francke, M. S. Feld: *J. Chem. Phys.* **53**, 2979 (1970).
- 38) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, A. Trombetti: *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 131 (1975).
- 39) E. W. Van Stryland, R. L. Shoemaker: *J. Chem. Phys.* **64**, 4968 (1976).
- 40) B. J. Orr, T. Oka: *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 302 (1977).
- 41) Y. Ueda, K. Shimoda: *Proceedings of the Second Laser Spectroscopy Conference* (S. Haroche, J. C. Pebay-Peyroula, T. W. Hänsch, S. E. Harris 編) 186 頁, Springer, 1975.
- 42) F. Shimizu: *J. Phys. Soc. Japan* **38**, 293 (1975).
- 43) T. Amano, R. H. Schwendeman: *J. Chem. Phys.* **68**, 530 (1978).
- 44) A. G. Maki, S. M. Freund: *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 90 (1976).

- 45) K. Nakagawa, T. Nakagawa, Y. Ueda, K. Kuchitsu: J. Mol. Spectrosc. **63**, 547 (1976).
- 46) K. Tanaka, T. Tanaka: J. Mol. Spectrosc. **69**, 335 (1978).
- 47) T. Tanaka, C. Yamada, E. Hirota: J. Mol. Spectrosc. **63**, 142 (1976).
- 47a) K. Matsumura, K. Tanaka, C. Yamada, T. Tanaka: J. Mol. Spectrosc. 投稿中.
- 48) A. R. Hoy, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: Canad. J. Phys. **53**, 2029 (1975).
- 49) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: Canad. J. Phys. **56**, 737 (1978).
- 50) K. Kawaguchi, T. Tanaka: J. Mol. Spectrosc. **68**, 125 (1977).
- 51) G. Duxbury, T. J. Gamble, H. Herman: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **22**, 1108 (1974).
- 52) D. J. Bedwell, G. Duxbury, H. Herman, C. A. Orengo: Infrared Phys. **18**, 453 (1978).
- 53) G. Duxbury, H. Herman: J. Mol. Spectrosc. **73**, 444 (1978).
- 54) G. Duxbury, H. Herman: Infrared Phys. **18**, 461 (1978).
- 55) M. Allegrini, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: J. Mol. Spectrosc. **73**, 168 (1978).
- 56) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: J. Chem. Phys. **66**, 1217 (1977).
- 57) B. M. Landsberg, A. J. Merer, T. Oka: J. Mol. Spectrosc. **67**, 459 (1977).
- 58) D. J. Bedwell, G. Duxbury: Chem. Phys. 印刷中.
- 59) M. Allegrini, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: J. Chem. Phys. **70**, 2829 (1979).
- 60) W. A. Kreiner, T. Oka, A. G. Robiette: J. Chem. Phys. **68**, 3236 (1978).
- 61) 例えば T. Oka: *Frontiers in Laser Spectroscopy* (R. Balian, S. H. Haroche, S. Liberman 編) Course 7, 529 頁, North-Holland, Amsterdam, 1977 参照.
- 62) K. M. Evenson, H. P. Broida, J. S. Wells, R. J. Mahler, M. Mizushima: Phys. Rev. Lett. **21**, 1038 (1968).
- 63) J. S. Wells, K. M. Evenson: Rev. Sci. Instr. **41**, 226 (1970).
- 64) K. M. Evenson, M. Mizushima: Phys. Rev. **A6**, 2197 (1972); M. Mizushima, J. S. Wells, K. M. Evenson, W. M. Welch: Phys. Rev. Lett. **29**, 831 (1972); L. Tomuta, M. Mizushima, C. J. Howard, K. M. Evenson: Phys. Rev. **A12**, 974 (1975).
- 65) 例えば T. Y. Chang, T. J. Bridges: Opt. Commun. **1**, 423 (1970); T. Y. Chang, T. J. Bridges, E. G. Burkhardt: Appl. Phys. Lett. **17**, 249 (1970); **17**, 357 (1970); T. Y. Chang, J. D. McGee: Appl. Phys. Lett. **19**, 103 (1971); H. R. Fetterman, H. R. Schlossberg, C. D. Parker: Appl. Phys. Lett. **23**, 684 (1973) 等.
- 66) 例えば山中正宣: レーザー研究 **3**, 253 (1976) 参照.
- 67) H. E. Radford: IEEE J. Quant. Elect. **QE-11**, 213 (1975); F. R. Petersen, K. M. Evenson, D. A. Jennings, J. S. Wells, K. Goto, J. J. Jiménez: IEEE J. Quant. Elect. **QE-11**, 838 (1975); **QE-12**, 86 (1976); H. E. Radford, F. R. Petersen, D. A. Jennings, J. A. Mucha: IEEE J. Quant. Elect. **QE-13**, 92 (1977); K. M. Evenson, D. A. Jennings, F. R. Petersen, J. A. Mucha, J. J. Jiménez, R. M. Charlton, C. J. Howard: IEEE J. Quant. Elect. **QE-13**, 442 (1977) 等.
- 68) J. T. Hougen, J. A. Mucha, D. A. Jennings, K. M. Evenson: J. Mol. Spectrosc. **72**, 463 (1978).
- 69) [FIR—LMR] M. Mizushima, K. M. Evenson, J. S. Wells: Phys. Rev. **A5**, 2276 (1972) [IR—LMR] A. Kaldor, W. B. Olson, A. G. Maki: Science **176**, 508 (1972); P. A. Bonczyk: Chem. Phys. Lett. **18**, 147 (1973); P. A. Bonczyk, C. J. Ultee: Opt. Commun. **6**, 196 (1972); H. J. Zeiger, F. A. Blum, K. W. Nill: J. Chem. Phys. **59**, 3968 (1973); K. Hakuta, H. Uehara: J. Mol. Spectrosc. **58**, 316 (1975).
- 70) R. M. Dale, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, M. Rigglin: J. Mol. Spectrosc. **67**, 440 (1977).
- 71) [FIR—LMR] R. F. Curl, Jr., K. M. Evenson, J. S. Wells: J. Chem. Phys. **56**, 5143 (1972), [IR—LMR] S. M. Freund, J. T. Hougen, W. J. Lafferty: Canad. J. Phys. **53**, 1929 (1975) (ν_3 バンド).
- 72) J. T. Hougen: J. Mol. Spectrosc. **54**, 447 (1975).
- 73) K. Hakuta, H. Uehara: Chem. Phys. Lett. **58**, 287 (1978); **63**, 496, 500 (1979).
- 74) K. Kawaguchi, C. Yamada, E. Hirota: J. Chem. Phys. 印刷中.
- 75) K. M. Evenson, J. S. Wells, H. E. Radford: Phys. Rev. Lett. **25**, 199 (1970).
- 76) T. Kasuya, K. Shimoda: Jap. J. Appl. Phys. **11**, 1571 (1972).
- 77) K. M. Evenson, H. E. Radford, M. M. Moran, Jr.: Appl. Phys. Lett. **18**, 426 (1971).
- 78) H. E. Radford, M. M. Litvak: Chem. Phys. Lett. **34**, 561 (1975).
- 79) F. D. Wayne, H. E. Radford: Mol. Phys. **32**, 1407 (1976).
- 80) P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush: Chem. Phys. Lett. **36**, 280 (1975).
- 81) P. B. Davies, B. J. Handy, E. K. Murray Lloyd, D. K. Russell: Mol. Phys. **36**, 1005 (1978).
- 82) P. B. Davies, B. J. Handy, E. K. Murray Lloyd, D. K. Russell: J. Chem. Phys. **68**, 3377 (1978).
- 83) J. M. Brown, A. Carrington, T. J. Sears: Mol. Phys. 印刷中.
- 84) C. Yamada, K. Kawaguchi, E. Hirota: J. Chem. Phys. **69**, 1942 (1978).
- 85) P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush, F. D. Wayne: J. Chem. Phys. **62**, 3739 (1975).

- 86) P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush, H. E. Radford: *Chem. Phys. Lett.* **42**, 35 (1976).
- 87) P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush, H. E. Radford: *Proc. Roy. Soc. A353*, 299 (1977).
- 88) J. M. Brown, J. Buttenshaw, A. Carrington, C. R. Parent: *Mol. Phys.* **33**, 589 (1977).
- 89) K. Kawaguchi, C. Yamada, E. Hirota, J. M. Brown, J. Buttenshaw, C. R. Parent, T. J. Sears: *J. Mol. Spectrosc.* 印刷中.
- 90) G. W. Hills, A. R. W. McKellar: *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 224 (1979).
- 91) P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush: *Chem. Phys. Lett.* **37**, 43 (1976).
- 92) G. W. Hills, A. R. W. McKellar: *J. Chem. Phys.* 印刷中.
- 93) H. E. Radford, K. M. Evenson, C. J. Howard: *J. Chem. Phys.* **60**, 3178 (1974).
- 94) J. T. Hougen, H. E. Radford, K. M. Evenson, C. J. Howard: *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 210 (1975).
- 95) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, M. Rigglin: *J. Chem. Phys.* **68**, 3957 (1978).
- 96) A. R. W. McKellar: *J. Chem. Phys.* 印刷中.
- 97) J. M. Cook, K. M. Evenson, C. J. Howard, R. F. Curl, Jr.: *J. Chem. Phys.* **64**, 1381 (1976).
- 98) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, M. Rigglin: *J. Chem. Phys.* **67**, 2427 (1977).
- 99) J. M. Brown, J. Buttenshaw, A. Carrington, K. Dummer, C. R. Parent: *J. Mol. Spectrosc.* 印刷中.
- 100) J. A. Mucha, D. A. Jennings, K. M. Evenson, J. T. Hougen: *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 122 (1977).
- 101) H. E. Radford, D. K. Russell: *J. Chem. Phys.* **66**, 2222 (1977).
- 102) S. V. Broude, Y. M. Gershenzon, S. D. Il'in, S. A. Kolesnikov: *Dokl. Phys. Chem.* **23**, 706 (1975).
- 103) M. Dagenais, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar: *Canad. J. Phys.* **54**, 1438 (1976).
- 104) J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, M. Rigglin: *J. Chem. Phys.* **66**, 3962 (1977).
- 105) P. B. Davies, B. J. Handy, E. K. Murray Lloyd, D. R. Smith: *J. Chem. Phys.* **68**, 1135 (1978).
- 106) K. M. Evenson: 私信; R. J. Saykally, K. M. Evenson: 34th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, 1979.
- 107) C. J. Howard, K. M. Evenson: *J. Chem. Phys.* **61**, 1943 (1974).
- 108) C. J. Howard, K. M. Evenson: *J. Chem. Phys.* **64**, 197 (1976).
- 109) C. J. Howard, K. M. Evenson: *J. Chem. Phys.* **64**, 4303 (1976).
- 110) C. J. Howard: *J. Chem. Phys.* **65**, 4771 (1976).
- 111) C. J. Howard: *J. Chem. Phys.* **67**, 5258 (1977).
- 112) C. J. Howard, K. M. Evenson: *Geophys. Res. Lett.* **4**, 437 (1977).
- 113) 稲場文男: *分光研究* **27**, 151 (1978).
- 114) C. K. N. Patel: *Appl. Phys. Lett.* **18**, 400 (1971).
- 115) 最近の例は C. K. N. Patel, R. J. Kerl, E. G. Burkhardt: *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1204 (1977); M. A. Guerra, A. Sanchez, A. Javan: *Phys. Rev. Lett.* **38**, 482 (1977).
- 116) A. S. Pine: *J. Opt. Soc. Amer.* **64**, 1683 (1974).
- 117) 概略については, 広田栄治: *現代化学* **38** (1978) 参照.
- 118) D. E. Jennings: *Appl. Phys. Lett.* **33**, 493 (1978); M. Takami: *Appl. Phys. Lett.* 投稿中.
- 119) K. Sakurai, K. Uehara, M. Takami, K. Shimoda: *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 103 (1967). 以後多くの応用例がある.
- 120) T. Kasuya: *Jap. J. Appl. Phys.* **11**, 1575 (1972); *Appl. Phys.* **3**, 223 (1974).
- 121) E. D. Hinkley: *Appl. Phys. Lett.* **16**, 351 (1970).
- 122) J. P. Aldridge, H. Filip, H. Flicker, R. F. Holland, R. S. McDowell, N. G. Nereson, K. Fox: *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 165 (1975).
- 123) R. S. McDowell, H. W. Galbraith, C. D. Cantrell, N. G. Nereson, E. D. Hinkley: *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 288 (1977).
- 124) W. B. Person, K. C. Kim: *J. Chem. Phys.* **69**, 2117 (1978).
- 125) R. S. McDowell, L. J. Rodziemski, H. Flicker, H. W. Galbraith, R. C. Kennedy, N. G. Nereson, B. J. Krohn, J. P. Aldridge, J. D. King, K. Fox: *J. Chem. Phys.* **69**, 1513 (1978).
- 126) E. D. Hinkley, P. L. Kelly: *Science* **171**, 635 (1971).
- 127) N. Nereson: *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 489 (1978).
- 128) J. P. Sattler, K. J. Ritter: *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 486 (1978).
- 129) K. W. Nill, F. A. Blum, A. R. Calawa, T. C. Harman: *Appl. Phys. Lett.* **19**, 79 (1971).
- 130) T. E. Gough, R. E. Miller, G. Scoles: *Appl. Phys. Lett.* **30**, 338 (1977).
- 131) J. P. Aldridge, R. F. Holland, H. Flicker, K. W. Nill, T. C. Harman: *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 328 (1975).
- 132) M. J. Reisfeld, H. Flicker: *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 330 (1978).
- 133) R. S. Eng, A. W. Mantz: *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 331 (1979).
- 134) F. A. Blum, K. W. Nill, A. R. Calawa, T. C. Harman: *Chem. Phys. Lett.* **15**, 144 (1972).
- 135) K. W. Nill, F. A. Blum, A. R. Calawa, T. C. Harman: *Chem. Phys. Lett.* **14**, 234 (1972).
- 136) G. A. Antcliffe, S. G. Parker, R. T. Bate: *Appl. Phys. Lett.* **21**, 505 (1972).
- 137) T. E. Gough, R. E. Miller, G. Scoles: *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 124 (1978).
- 138) A. S. Pine, K. W. Nill: *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 43 (1979).
- 139) K. W. Nill, A. J. Strauss, F. A. Blum: *Appl. Phys. Lett.* **22**, 677 (1973).

- 140) W. H. Weber, P. D. Maker, C. W. Peters: J. Chem. Phys. **64**, 2149 (1976).
- 141) W. H. Weber, J. P. Aldridge, H. Flicker, N. G. Nereson, H. Filip, M. J. Reissfeld: J. Mol. Spectrosc. **65**, 474 (1977).
- 142) J. Reid, A. R. W. McKellar: Phys. Rev. **A18**, 224 (1978).
- 143) R. S. Eng, A. W. Mantz: J. Mol. Spectrosc. **74**, 388 (1979).
- 144) S. P. Reddy, V. M. Devi, A. Baldacci, W. Ivancic, K. N. Rao: J. Mol. Spectrosc. **74**, 217 (1979).
- 145) R. T. Menzies, J. S. Margolis, E. D. Hinkley, R. A. Toth: Appl. Opt. **16**, 523 (1977).
- 146) R. S. Rogowski, C. H. Bair, W. R. Wade, J. M. Hoell, G. E. Copeland: Appl. Opt. **17**, 1301 (1978).
- 147) T. Todd, W. B. Olson: J. Mol. Spectrosc. **74**, 190 (1979).
- 148) C. Yamada, E. Hirota: J. Mol. Spectrosc. **74**, 203 (1979).
- 149) E. Hirota: J. Mol. Spectrosc. **74**, 209 (1979).
- 150) 藤山常毅他未発表.
- 151) 川口建太郎他未発表.
- 152) 浜田嘉昭, 坪井正道: 分子構造総合討論会, 広島, 1978.
- 153) 松村敬治, 永井啓一, 川口建太郎, 山田千樫, 広田栄治: 日本物理学会第34年会, 大阪, 1979.
- 154) 川口建太郎他未発表.
- 155) 山田千樫他未発表.
- 156) 大橋信喜美他未発表.
- 157) 永井啓一他未発表.
- 158) J. L. Hall, S. A. Lee: Appl. Phys. Lett. **29**, 367 (1976).
- 159) A. S. Pine: J. Mol. Spectrosc. **54**, 132 (1975); J. Opt. Soc. Amer. **66**, 97 (1976).
- 160) A. S. Pine, P. F. Moulton: J. Mol. Spectrosc. **64**, 15 (1977).
- 161) A. S. Pine, G. Dresselhaus, B. Palm, R. W. Davies, S. A. Clough: J. Mol. Spectrosc. **67**, 386 (1977).
- 162) A. S. Pine: J. Mol. Spectrosc. **75**, 167 (1978).
- 163) A. R. W. McKellar, T. Oka: Canad. J. Phys. **56**, 1315 (1978).
- 164) A. S. Pine, J. W. C. Johns, A. G. Robiette: J. Mol. Spectrosc. **74**, 52 (1979).
- 165) A. S. Pine, W. J. Lafferty: 未発表.
- 166) P. Bernard, T. Oka: J. Mol. Spectrosc. **75**, 181 (1979).