レーザー解説

光励起メチルアルコールレーザーの発振機構

近　　璋　　三　　*

(1985年11月25日受理)

Oscillation Mechanism of Optically Pumped Methyl Alcohol Laser

Shozo KON*

(Received November 25, 1985)

1. はじめに

遠赤外レーザーはNe, HCN等の放電励起にはじまり, しばらくは新しい物質の探究に努力がはらわれた。1970年に光励起分子レーザーが成功して以来, その研究に大きなはずみ加わった。以後新物質, 新発振ラインが次々とみつかる中で, メタノール (CH_3OH) は発振ラインの多いこと, 発振波長域の広いことで, 特異な物質であった。Chang によって発振が報告された当時は, 接近した波長のペアがいくつか存在していて, その様子は奇異にさえ思えた。しかしそのエネルギー遷移の構造が明らかになると, 彼等の測定した波長はきわめて正確で, 驚くべきものがある。このようなメタノールの発振ラインの多様さは分子全体の回転エネルギーに加えて, O—H基の CH_3 基に対する束縛回転 (hindered rotation) があって, 複雑なエネルギー構造を有するからである¹⁾。更にO—H結合のねじれ振動 (torsional vibration) がレーザーの場合あらわれて, 複雑さを増している。CO₂レーザーの発振周波数はメタノールの

C—O伸縮振動による吸収バンドと重なって, 多くのラインが強い吸収をうける。そのためにメタノールの振動励起状態での回転エネルギー準位間に反転分布がおこる。光励起メタノールの成功以来, 毎年のように新しい発振線が発見されて, 1982年にそれをまとめたものが出版された²⁻⁷⁾。その発振線の数²⁾は CH_3OH において400本以上に達し²⁾, その同位体も含めると950本にもなる^{4,5)}。これらの励起光源は通常の¹²C¹⁶O₂のCW発振であるが, TEA, 導波管レーザー, sequence band 等も一部に含まれる。CO₂のアイソトープとして, ¹²C¹⁸O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹³C¹⁸O₂ 等も励起光源に使われる。

メタノール中の水素が重水素に置換された重水素メタノールも, その吸収バンドがCO₂レーザーに重なるので発振線数はさらにふえる^{4,5,7)}。CH₃OD: 63本, CH₂DOH: 68本, CHD₂OH: 11本, CD₃OH: 122本,^{*} CD₃OD: 139本に達する。これらの発振ラインの一部は周波数精密測定によって8桁までの精度でその値が求まるようになり, 解析はいちぢるしく進んだ。従来の回折格子やフーリエ分光による測定では,

*名古屋大学工学部応用物理学教室 (464 名古屋市千種区不老町)

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Nagoya University (Furocho Chikusa-ku, Nagoya 464)

** この中には不純物CD₂Oによるものもあるといわれる。

その分解はせいぜい1 GHz 程度であって、 CH_3OH のドップラー幅の数MHz までの分解は到底不可能であった。しかしレーザーの周波数測定は0.1MHz までの値が求まるようになり、ドップラー幅の限界をこえた解析が可能となった。メタノールレーザーの最初の発振におくれること7年にして、Henningsen 等により最初のアサインメントが試みられ、以後の解析により CH_3OH で136本のラインのアサインメントが行われた。ここではメタノールの振動・回転エネルギーの構造をのべて、その励起過程、発振の遷移則、アサインメントの方法、ライン間の相互作用等について説明する。

2. 光励起と発振の機構

2.1 ポンピング用 CO_2 レーザー

CO_2 レーザーはメタノールとその同位体の吸収バンドが一部の波長で一致するので良いポンピング光源として使われる。その吸収バンドの範囲と CO_2 レーザーの発振範囲をFig. 1 に示す。メタノールのCO伸縮振動は CH_3OH で1034, CH_3OD で1041, CD_3OH で985, CD_3OD で981 cm^{-1} であって¹⁸⁾、これをQブランチの帯頭として約 $\pm 50\text{cm}^{-1}$ 以上の範囲で吸収を示す。一方 CO_2 レーザーはFig. 1 に示す4種類の同位体が励起光源として使われる^{8, 10, 11)}。これらの同位体を使うと発振の空間域を良くカバーしていることがわかる。また sequence バンドによる励起^{2, 14)} も CO_2 レーザーの規則的な回転レベル間を補間するので、いずれも励起光源としてすぐれている。そのほかに $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{14}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 等の発振もあり⁷⁾, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 発振や^{12, 13)}, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ 発振⁹⁾ もあるので、これら励起光と発振物質の組み合わせによって大きな発展が期待できる。そのほかに、TEA CO_2 レーザーで励起したものがあり、Feld 等は^{15, 16)} 15気圧までの放電で2 GHz の帯域幅で多くのラインを発振させた。しかしポンピング光や発振光の周波数が不確かとなってアサインメントには必ずしも適さなかった。

2.2 赤外・遠赤外吸収スペクトル

メタノール(CH_3OH)の吸収スペクトルについては、古くから多くの人達によって調べられた。波数 50cm^{-1} 以下の遠赤外領域では対称コマ分子に似た回転スペクトルが(Jの変化による)規則正しくあらわれる¹⁷⁾。それ以上の波数となるとO-H結合の内部回転(internal rotation)によるスペクトルがあらわれだし、それが通常の回転スペクトルと結合して非常に複雑となる^{18, 19, 28)}。これらの吸収は 900cm^{-1} 近くまで続き、このことがメタノールが短波長まで発振することのできる原因となっている。約 $970 \sim 1080\text{cm}^{-1}$ にわたってCO伸縮振動と全体の回転との結合による吸収バンドがあらわれる。これをFig. 2 に示す。このバンドは CO_2 レーザーの周波数と重なり、メタノールをよく励起することができる。半導体レーザーの出現によってこれらの吸収は100MHz 程度の微細構造まで分析することが可能となり^{38, 115, 116)}、光音響分光法を用いればMHz オーダーの分解も可能となる。これらの結果はメタノールレーザーの解析に非常に有効な手段を与えた。

2.3 メタノールのエネルギー準位

メタノールは対称コマ分子から僅かにずれた非対称コマ分子であって、その分子構造をFig. 3 に示す。Oに結合されたH原子は CH_3 基の回転対称軸のまわりに回転できて、 CH_3 基による

Fig.1 Spectral coincidence with CO_2 lasers and methanol absorption¹⁾.

Fig. 2 Superimposed C-O stretch of CH_3OH and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ laser spectra.

Fig. 3 CH_3OH structure¹¹³.

3 回対称ポテンシャルの中で束縛内部回転とねじれ振動のエネルギーを指す。従って通常の全角運動量の回転量子数 J とその分子軸成分 K のほかに、ねじれ振動量子数 n と内部回転状態をあらわす τ ($=1, 2, 3$) が導入される。これらによって全回転エネルギー準位は $(n, \tau, K) J$ であらわされる。この回転エネルギーは多くの研究者によって調べられ、40 年以上にわたって改良につぐ改良が加えられた¹⁸⁻³⁹⁾。

CO_2 レーザーで励起されたメタノールのエネルギー状態は次の各エネルギーの和となる。 CO 伸縮振動励起エネルギー E_{CO} 、対称コマ分子に近似な回転エネルギー $E_{J,K}$ 、内部回転エネルギー E_{τ} 、非対称性から生じるエネルギー E_{asym} である。

$$E_{n\tau K}^v = E_{\text{CO}} + E_{J,K} + E_{\tau} + E_{\text{asym}} \quad (1)$$

$E_{J,K}$ は $J(J+1)$ と K^2 とそれらの遠心力歪による項を含んだものであって対称コマ分子として扱ったものと同じである⁴⁰⁾。 E_{τ} は内部回転によるエネルギーで、 n, τ, K によって記述され、Mathieu 方程式を解くことによってえられる。その結果は内部回転のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを含み、さらにそれらの遠心力歪やポテンシャルの歪による補正項をもつ。さらに J に依存しない経験的 Kirtman の補正係数が 7 個まで導入されている^{29, 41)}。これらの値をすべてあらわすと 21 個の項からなり複雑な計算となる^{33, 39)}。これらの係数は多くの人によって求められてきたが、 $J(J+1)$ の冪級数の和としてまとめることができる^{1, 6)}。

$$\begin{aligned} E_{n\tau KJ}^v = & E_{\text{CO}} + E_{\tau}(n\tau K) + B^v(n\tau K)J(J+1) \\ & - D^v(n\tau K)J^2(J+1)^2 \dots \dots \dots \\ & + (\text{asymmetry splitting}) (\text{cm}^{-1}) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで添字 v は CO 振動の励起状態での係数をあらわしているが、この状態での値について求めたものは一部にすぎない^{18,30,32,39}。しかし振動励起レベルでの係数は基底レベルでの係数のうちの一部を補正することによって求められる^{1,6}。また CH₃OH については(2)式の4乗の項までの係数を8桁以上まで求められた^{42,43}。いずれにしてもこれらの値は励起光と発振光の周波数精密測定によってはじめて求めることができた。内部回転のエネルギーだけをとると、 $\tau=1, 2, 3$ 、に対応した K の関数として描け、同種の周期関数となる^{18,23}。点群 C_3 の同一対称種の間でのみ遷移可能なことをあらわすのに便利のように、 A, E_1, E_2 で内部回転状態をあらわすことが普通である²⁹。これらの状態の K と τ に対応する表示を次のように決める。

$$\begin{aligned} A &\rightarrow K + \tau = 3N + 1 \\ E_1 &\rightarrow K + \tau = 3N \\ E_2 &\rightarrow K + \tau = 3N - 1 \end{aligned} \quad (3)$$

非対称項 E_{asym} は $\pm K$ に対応して分裂するが、3回対称の場合 $E_1(-K)$ と $E_2(+K)$ および $E_1(+K)$ と $E_2(-K)$ は同一値となり、縮退している。 A 状態だけ分離して、その値は A^+, A^- と表示される。この分離は K に依存して変化して K が大きい所では殆ど無視できる²⁵。

3. 遷移の法則

メタノールレーザー光の吸収と発振に関する種々の法則が理論的に求められている。この法則に従ってレーザー光が放射されるから、解析に必要な重要な事項を以下に説明する。

3.1 選択則

メタノール分子の励起は分子軸方向の CO 伸縮振動によって行われるので、分子軸に垂直方向の量子数変化はない。従って励起に対する選択則は

$$\begin{aligned} \Delta V &= 1, \Delta J = 0, \pm 1, \\ \Delta K &= \Delta n = \Delta \tau = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$\Delta J = -1, 0, 1$ に対応して吸収は P, Q, R ブランチとなる。発振のさいの回転遷移則は永久双極子モーメントの変化が軸方向に平行か垂直かによって、a-type と b-type とになる。a-type に対しては K の変化がないから選択則は

$$\Delta K = 0, \Delta J = \pm 1, \Delta \tau = 0, \Delta n = 0 \quad (5)$$

b-type の選択則は

$$\begin{aligned} \Delta K &= +1, \Delta J = 0, \pm 1, \\ \tau: 1 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1, \Delta n: \text{arbit.} \\ \Delta K &= -1, \Delta J = 0, \pm 1, \\ \tau: 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1, \Delta n: \text{arbit.} \end{aligned} \quad (6)$$

A 状態に対しては、 $\pm$ の二重項の遷移に対して、次の選択則が加わる。

$$\begin{aligned} \pm \leftrightarrow \pm &\begin{cases} \Delta n: \text{even}, \Delta J = \pm 1 \\ \Delta n: \text{odd}, \Delta J = 0 \end{cases} \\ \pm \leftrightarrow \mp &\begin{cases} \Delta n: \text{even}, \Delta J = 0 \\ \Delta n: \text{odd}, \Delta J = \pm 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (7)$$

励起によって発振するレーザーの利得は回転の遷移双極子モーメントと内部回転の双極子モーメントの積となり²³、発振のおこりやすい遷移が予測できる。Fig. 4 にそのレベルを示す。図でねじれ振動レベルの変化のないとき(a)と変化するとき(b)を示し、c, b, a の順で発振が強い。点線の遷移は非常におこりにくい。

Fig. 4 Dominant emission lines within (a) the same torsional state (b) different torsional states¹¹.

3.2 偏光

励起CO₂レーザーが直線偏光だと、遠赤外発振光は励起光の偏光方向に平行か垂直の直線偏光となる^{44,45)}。その間の法則は次のように説明できる。Q励起のとき、即ち $\Delta J=0$ のときは励起光の偏光方向が双極子の回転面に垂直な分子と作用する。即ち角運動量ベクトルと励起光の電場の方向は一致する。これに対してP, R励起の場合、 $\Delta J=\pm 1$ だから励起光の偏光方向が双極子の回転面と同方向にある分子が励起される。発振光の J の変化に対しても全く同様な関係となるから、このことをまとめてFig. 5に示す。その結果を式であらわすと

$$\begin{aligned} \Delta J_p + \Delta J_e = \text{even} &\rightarrow \text{parallel} \quad (\parallel) \\ \text{odd} &\rightarrow \text{orthogonal} \quad (\perp) \end{aligned} \quad (8)$$

このことは一般には、遷移双極子モーメントの行列要素を考慮することによって説明できる⁴⁶⁾。

3.3 発振線の結合則

第4図(a)に示したような3本の発振線の間

には結合則 (combination relation) が存在する。図でa, b, cの遷移に対する周波数 (又は波数) を ν_a, ν_b, ν_c とするとその間に

$$\nu_c \simeq \nu_a + \nu_b \quad (9)$$

の関係がある。この関係は発振線のアサインメントに非常に有用である。実例をFig. 6に示す。図は9 R(14), 9 R(19), 9 P(36)励起光の場合で、エネルギーレベルの上に($n\tau k$)の値を、横に J 値を記す。前2者はR ブランチ吸収で、最後はQ ブランチ吸収による励起である。a'bcの間に結合則が成り立ち、a'-aの値が小さいことからエネルギーを推量できる。あわせて $\Delta J=-1$ の場合のaとcの偏光が同じことも確認しておく。

3.4 発振線間の相互作用

第4図のように上のエネルギー準位が同一であるときにはライン間に競合 (competition) がおこり、あるラインの発振がおさえられる。この競合は遠赤外レーザーの同調曲線上で変調

pump field	ground state	pump line	excited state	emission line	gain polarization	relative polarization
$\vec{E}_{\text{pump}}$ 		Q $\Delta J_p = 0$		Q $\Delta J_e = 0$	$\uparrow$ strong $\rightarrow$ weak	$\parallel$
				P, R $\Delta J_e = \pm 1$	$\uparrow$ weak $\rightarrow$ strong	$\perp$
		P, R $\Delta J_p = \pm 1$		Q $\Delta J_e = 0$	$\uparrow$ weak $\rightarrow$ strong	$\perp$
				P, R $\Delta J_e = \pm 1$	$\uparrow$ strong $\rightarrow$ weak	$\parallel$

Fig. 5 Polarization directions in ground state and excited state⁴⁷⁾.

	$R_9(14)$	$R_9(10)$	$P_9(36)$
c	99.199981	103.602901	84.150935
b	51.529607	60.685781	58.624765
a'	47.670374	42.917119	25.526170
a	47.634874	42.929683	25.505733
a'-a	0.035500	-0.012564	0.020437

Fig.6 Combination relations between emission lines in $n=0$ state (units of cm^{-1})¹⁾.

された形となってあらわれるが⁴⁷⁾、共振器の縦・横モード間が等間隔となるように設計すると明瞭となる⁴⁸⁾。Fig.7(a)に9P(34)励起による $699.4\mu\text{m}$ の同調曲線を示す。図で弱くなったピークは $70.5\mu\text{m}$ の同時発振により抑えられている。また下のレベルから次のレベルへとカスケード発振するときは同時発振のときだけ強いピークを生じる。Fig.7(b)は $185.5\mu\text{m}$ が $70.5\mu\text{m}$ のカスケード発振であることを示し、ほかに $253.5\mu\text{m}$ と $264.5\mu\text{m}$ もカスケード発振であることがわかった。このことはこの励起光によ

Fig.7 Tuning curves of FIR emissions (a) competitive line (b) cascade transition line.

る発振のアサインメントの確証になった。

4. メタノールレーザーの発振と解析

4.1 メタノールの発振

1970年 Chang によって最初の光励起メタノールが発振して以来毎年のように新しい発振線が見出だされ、1984年現在406本の発振線が報告された^{8,10,11,44-73)}。励起光源は殆どCW CO_2 レーザーであるが、この中にはwaveguide, TEA, sequence バンド^{2,14)}、同位体 CO_2 レーザーによるものが^{10,11)}180本近く含まれる。この発振線の数Table Iに示す。

メタノールの同位体についても $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, CH_3OD , CD_3OH , CD_3OD 等が発振する^{4,74-95)}。この発振の特徴をあげれば、1) メタノールは発振線数が多いだけでなく、その波長域も $27.7\mu\text{m}$ (CD_3OH)⁹⁴⁾ から最大 $2923.0\mu\text{m}$ (CD_3OD)⁹⁵⁾ までと、もっとも広い。特に $80\mu\text{m}$ 以下で多くの発振ラインをもつ物質は NH_3 と D_2O を除けば、メタノールは唯一の物質である。2) 強度も大であり、特に $118.8\mu\text{m}$ のラインはプラズマ診断等に多くの応用がある。その上、 CD_3OD の $184.8\mu\text{m}$ ⁷⁸⁾や $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$ の $127.0\mu\text{m}$ の強度は

Table I Number of FIR laser lines from methyl alcohol.

methanol	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{12,13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	assigned line
CH_3OH ($^{13}\text{CH}_3\text{OH}$)	328 (67)	23	55	136 (20)
CH_3OD	68			15
CH_2DOH , CHD_2OH	79			0
CD_3OH ($^{13}\text{CD}_3\text{OH}$)	152 (35)	5		7
CD_3OD ($^{13}\text{CD}_3\text{OD}$)	134 (13)	5		3

CH_3OH	waveguide	58
	TEA	56
	sequence	21
$^{13}\text{CH}_3\text{OH}$	waveguide	27

118.8 μm を発振するといわれる。3) シュタルク効果によって吸収と発振波長を同調できる。従ってレーザー光の変調も容易に行える。

メタノールレーザーの解析に大きな役割をはたしたものはビート周波数による周波数の精密測定であろう。NBSのEvenson等は CH_3OH で83本のラインの精密測定を行い^{96,97)}、それらの結果は光速の標準値測定に飛躍的な発展をもたらした⁹⁸⁾。そのほかの精密測定は CH_3OD ⁹⁹⁾、 CD_3OH ⁷⁾、 CD_3OD ⁹⁹⁾、 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ¹³⁾等について行われている。

4.2 メタノールレーザー線のアサインメント

メタノールのアサインメントにあたってはまず(2)式の回転エネルギー準位の計算を行わねばならない。その計算は厄介であったが、計算方法と係数はメタノールとその同位体について、振動の基底レベルに対して与えられた³³⁾。内部回転のエネルギーの値は $n=0\sim5$ 、 $K=0\sim10$ までについてSternによって表示化された^{36,37)}、この値に全回転エネルギーを加えればエネルギーは容易に求まる。CO伸縮振動の励起状態($v=1$)に対しては、いくつかの係数に若干の

補正を加えたものがHenningsenによって与えられている¹⁾。彼は励起光の吸収に相当する遷移をP, Q, R各ブランチで $K=0\sim10$ 、 $J=0\sim35$ までの表を与えている¹⁾。 $n=0\sim2$ までも含めた吸収ラインの波数を波数順にこまかく与えた表も作成されている⁶⁾。この表から振動励起状態のエネルギーもチェックできる。メタノールの同位体についてはWoodsの赤外吸収スペクトルから一部推察できるが¹⁸⁾、 CD_3OD については十分なデータはえられていない。

4.2.1 結合則によるアサインメント

同一励起光で3本以上のラインが発振するときにはFig. 6のように(9)式の結合則が成り立つかどうかをみる。bラインはa, cと別な偏光面をもち、 $a < c$ から a' は容易に決定できる。

次に(2)式の係数 B^v の2倍の値で a' を割った値が整数値に近ければ、その値が J である。bのラインは J に依存しないので内部回転のエネルギー値から K と τ が求まる^{36,37)}。この結果は競合によっても確認できる⁴⁸⁾。このようにして求めた発振ラインの代表例を9P(36), 10R(38)励起光についてFig. 8に示す。a, b, c 3本のラ

Fig. 8 Transition levels pumped by (a) 9P(36) line and (b) 10R(38) line. Energy differences are indicated in units of cm^{-1} .

インのうち a は利得も低く発振しないことが多い。そのときは逆に $(c-b)$ より a' を求めて、 a を実験で探索することもある。これらの計算値は $v=1$ の励起状態では若干異なるので十分チェックしなければならない。さらにマイクロ波との二重共鳴吸収を測定したり^{104, 109-112)}、シュタルク効果によりラインの分裂の観測より J, K を確定することも行われる^{113, 114)}、半導体レーザーによる微細構造の解析も行われる^{115, 116)}。励起光のチェックには内部回転のポテンシャル障壁の値 V_3 が重要となる。 CH_3OH での CO 振動吸収スペクトルが 1 cm^{-1} にわたって広がる原因は V_3 が励起状態で変化することによる¹⁸⁾。このための E_{co} の補正は 4 cm^{-1} に達する¹⁾。このようにしてアサインされたラインの数は136本である⁶⁾。

4.2.2 9 P(34)問題

1970年の Chang の報告で 9 P(34) の単一励起光で異常なほどの多数の発振線がみられた。その中で $1.4, 1.6\text{ cm}^{-1}$ 分離したペアのラインが6本あった。このようなラインは結合則に従う三角形遷移では説明できない。はじめは $n=1 \rightarrow 0$ の遷移からの3段カスケード発振とみられた¹⁰⁰⁾。しかし分布の低い $n=1$ からのカスケードは考えにくく2段カスケードであるとの考えもあった^{16, 117)}。後に周波数の精密測定と 9 P(38) 励起光によるペアラインを組み合わせると⁹⁷⁾、励起光を含めた大きなエネルギーレベル間に結合則がみたされることがわかった。これらの状態を Fig. 9 に示す。図で (025) の励起レベルは大きく分裂しており、このレベルを混成(hybridized)レベルと名付けた。この分裂は A レベルの分裂では考えられない大きな分裂であって、 CH_3 のロッキングモードとの相互作用によっておこる分裂であると考えられる。この新しいモードを X 振動とあらわし、この振動と (016) レベルとの結合による仮想レベル (016)^x を導入した。即ち (016) レベルは (016)^{co} と (016)^x の2つのレベルがあることになる。

このアサインメントはマイクロ波による二重共鳴¹⁰⁴⁾ や $70.6\mu\text{m}$ からのカスケード発振⁴⁸⁾ な

Fig.9 Energy levels showing interrelations of hybridized and X states pumped by 9P(34) and 9P(38) lines¹⁾.

どの実験からも確認されている。また (125) — (016) のループと (125) — (034) ループのエネルギー差は 0.0008 cm^{-1} であって、このアサインメントは間違いないものとされている。

メタノールレーザーの一つの特徴である $90\mu\text{m}$ 以下の波長の発振は n の遷移による発振である予想できる。このような発振は、絞りをいれて長波長発振をおさえたり^{118, 119)}、 NaCl , BaF_2 などの格子振動反射による出力結合を行ったりして⁹⁴⁾、観測された。その結果みられたことは、 $n=1$ でのエネルギーレベルに対する E_{co} は $v=1$ の励起レベルに比べて更に 7.4 cm^{-1} も低くなることである。このようなことは $n=2$ のレベルに対しても更に顕著にあらわれるものとして注意を要する。

4.2.3 同位体メタノールのアサインメント

CH₃OD : この分子の赤外吸収スペクトルは広がり非常に小さいことがわかって¹⁸⁾。従って $V=1$ の状態での V_3 の変化は小さいと考えられる。 $V=0$ の分子定数に僅かの補正を加えただけで15本のラインのアサインメント行われた¹²⁰⁾。ごく最近CH₃ODの新ラインが見出され、マイクロ波共鳴により一部のアサインメントが確認されている¹²³⁾。

CD₃OH : 最近半導体レーザーを用いてP, R ブランチ吸収スペクトルを測定して分子定数が求められた³⁹⁾。(011)^{co}と(411)のレベルの間にFermi 共鳴が生じて、(011)のレベルは $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ もシフトすることが求められ、一部のラインのアサインメントが可能となった。6本のラインがアサインされている¹²¹⁾。

CD₃OD : 赤外吸収のP, R ブランチが非常に広がっており、 V_3 が大きく変化していることが予想される。最近の報告で⁹⁵⁾、多くの三角型のレベルが存在することがわかったが、分子定数の不確かさのために十分な解析は行われていない。3本のラインについてのみ解析が試みられている¹²²⁾。

5. まとめ

光励起メタノールレーザーの励起光源、発振物質、発振の起源の解析等の現状をのべた。これらの結果をもとにして、新しいラインの発見、高いエネルギーレベルの振動回転の解析、分子定数の決定が行われてきた。効率の良い強力なラインも見つかっており、遠赤外分光学に応用されている。レーザーが高安定化するに伴い、シュタルク効果による解析、赤外又はマイクロ波との二重共鳴等も解析に有効な手段を与えた。アサインメントも行われているが、そのラインは全体の一部にすぎない。吸収とポンプ光との周波数が偶然に一致する場合に限られているので、系統的に調べれば本当に有効な発振が推測できるであろう。そのためにはtunableな光源が必要であるが、TEA CO₂レーザーは強い電界の騒乱によって思った程効果はあがらない。

半導体レーザーも高分解スペクトルがえられるが、我が国では手軽に手に入らない。これらのものが使えれば偶然の一致からはずれた領域の解明も可能となるだろう。現在えられている多すぎるほどの発振ラインも、真に使えるものを系統的に総括することが望まれる。

参考文献

- 1) J. O. Henningsen : *Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 5 ed. by K. J. Button (Academic Press, 1982) p. 29.
- 2) M. Inguscio, F. Strumia and J. O. Henningsen : *Rev. Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 2 ed. by K. J. Button, M. Inguscio and F. Strumia (Plenum Press, New York and London, 1983) p. 105.
- 3) J. C. Petersen and J. O. Henningsen : *Rev. Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 2 ed. by K. J. Button (Plenum Press, 1983) p. 151.
- 4) S. Kon, T. Kachi, Y. Tsunawaki and M. Yamanaka : *Rev. Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 2 ed. by K. J. Button (1983) p. 159.
- 5) 網脇, 山中, 近 : レーザー研究, **10** (1982) 78.
- 6) J. O. Henningsen : *Molecular Spectroscopy by Far Infrared Laser Emission*, ed. H. E. Jorgensen (Kobenhavn, 1984).
- 7) D. J. E. Knight : *Handbook Laser Science and Technology*, Vol. 2 Gas Lasers, ed. by M. J. Weber (CRC Press, 1982) p. 459.
- 8) B. W. Davis, A. Vass, Cr. Pidgeon and G. R. Allan : *Opt. Commun.* **37** (1981) 303.
- 9) M. Inguscio, F. Strumia, K. M. Evenson and F. R. Petersen : *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **5** (1984) 1289.
- 10) J. C. Petersen and G. Duxbury : *Appl. Phys.* **B27** (1982) 19.
- 11) J. C. Petersen and G. Duxbury : *Appl. Phys.* **B34** (1984) 17.
- 12) J. O. Henningsen and J. C. Petersen : *Infrared Phys.* **18** (1978) 475.
- 13) J. O. Henningsen and J. C. Petersen : *J. Mol. Spectrosc.* **77** (1979) 298.
- 14) C. O. Weiss, M. Grinda and K. Siemsen : *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-13** (1977) 892.
- 15) M. S. Feld : *4th Int. Conf. Infrared & Millimeter Waves*, (1979) p. 36.
- 16) R. B. Gibson : *Thesis M.I.T.* (1979).
- 17) H. A. Gebbie, G. Topping, R. Illisley and D. M. Dennison : *J. Mol. Spectrosc.* **77** (1963) 229.
- 18) D. R. Woods : *Thesis. Univ. Michigan*, (1970).
- 19) A. Borden and E. F. Barker : *J. Chem. Phys.* **6** (1938) 553.

- 20) E. F. Barker and Bosschietter: J. Chem. Phys. **6** (1938) 563.
- 21) J. S. Koehler and D. M. Dennison: Phys. Rev. **57** (1940) 1006.
- 22) H. D. Noether: J. Chem. Phys. **10** (1942) 693.
- 23) D. G. Burkhard and D. M. Dennison: Phys. Rev. **84** (1951) 408.
- 24) R. H. Hughes, W. E. Good and D. K. Coles: Phys. Rev. **84** (1951) 418.
- 25) E. V. Ivash and D. M. Dennison: J. Chem. Phys. **21** (1953) 1804.
- 26) W. J. Thomas, J. T. Cox and W. Gordy: J. Chem. Phys. **21** (1953) 1718.
- 27) K. T. Hecht and D. M. Dennison: J. Chem. Phys. **26** (1957) 48.
- 28) D. G. Burkhard and D. M. Dennison: J. Mol. Spectrosc. **3** (1959) 299.
- 29) R. M. Lees and J. G. Baker: J. Chem. Phys. **48** (1968) 5299.
- 30) R. M. Lees: J. Chem. Phys. **57** (1972) 2249.
- 31) R. M. Lees: J. Chem. Phys. **56** (1972) 5887.
- 32) R. M. Lees: J. Chem. Phys. **57** (1972) 824.
- 33) Y. Y. Kwan and D. M. Dennison: J. Mol. Spectrosc. **43** (1972) 20.
- 34) A. Serrallach and H. Gunthard: J. Mol. Spectrosc. **52** (1974) 94.
- 35) R. G. Lee, R. H. Hunt and E. K. Plyler: J. Mol. Spectrosc. **57** (1975) 138.
- 36) V. Stern, C. Belorgeot, J. Kachmarsky and K. D. Moller: J. Mol. Spectrosc. **67** (1977) 244.
- 37) V. Stern, N. Goff, J. Kachmarsky and K. D. Moller: J. Mol. Spectrosc. **79** (1980) 345.
- 38) W. H. Weber, D. H. Lesile and C. W. Peters: J. Mol. Spectrosc. **89** (1981) 214.
- 39) W. H. Weber and P. D. Maker: J. Mol. Spectrosc. **93** (1982) 131.
- 40) G. Herzberg: *Infrared and Raman Spectra*, (Nostrand Co. Inc. 1945).
- 41) B. Kirtman: J. Chem. Phys. **37** (1962) 2516.
- 42) G. Moruzzi and F. Strumia: Infrared Phys. **24** (1984) 257.
- 43) G. Moruzzi, F. Strumia and F. Colao: Infrared Phys. **25** (1985) 251.
- 44) T. Y. Chang and T. J. Bridges: Opt. Commun. **1** (1970) 423.
- 45) T. Y. Chang: IEEE Trans. Microwave TheoryTech. **MTT-22** (1974) 983.
- 46) C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy*, (McGraw-Hill, 1955) p. 96.
- 47) M. Yamanaka, A. Homma, M. Tanaka, Takeda, A. Tanimoto and H. Yoshinaga: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 843.
- 48) T. Kachi and S. Kon: Infrared Phys. **22** (1982) 337.
- 49) T. Y. Chang, T. J. Bridges and E. G. Burk: Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 249.
- 50) H. R. Fetterman, H. R. Schlossberg and J. Waldman: Opt. Commun. **6** (1972) 156.
- 51) S. F. Dyubko, V. A. Svich and L. D. Fesenko: Sov. J. Tech. Phys. **18** (1974) 1121.
- 52) D. T. Hodges, R. D. Reel and D. H. Barker: IEEE J. Quantum Electron. **QE-9** (1973) 1159.
- 53) R. J. Wagner, A. J. Zelano and L. H. Ngai: Opt. Commun. **8** (1973) 46.
- 54) Y. S. Domnin, V. M. Tatarenkov and P. S. Shumyatskii: Sov. J. Quant. Electron. **4** (1974) 401.
- 55) H. E. Radford: IEEE J. Quantum Electron. **QE-11** (1975) 213.
- 56) A. Tanaka, M. Yamanaka and H. Yoshinaga: IEEE J. Quantum Electron. **QE-11** (1975) 853.
- 57) J. Heppner, C. O. Weiss and P. Plainchamp: Opt. Commun. **23** (1977) 381.
- 58) J. O. Henningsen: IEEE J. Quantum Electron. **QE-14** (1978) 958.
- 59) G. Bionducci, M. Inguscio, A. Moretti and F. Strumia: Infrared Phys. **19** (1979) 297.
- 60) M. Inguscio, P. Minguzzi, A. Moretti, F. Strumia and M. Tonelli: Appl. Phys. **18** (1979) 261.
- 61) H. J. A. Bluysen, Van Etteger, J. C. Maan and P. Wyder: IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 1347.
- 62) C. Gastaud, A. Sentz, M. Redon and M. Fourier: IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 1285.
- 63) M. Inguscio, A. Moretti and F. Strumia: Opt. Commun. **32** (1980) 87.
- 64) S. Kon and M. Fukutani: *5th Int. Conf. IR and MM Waves*, (1980) 231.
- 65) B. M. Landsberg: IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 704.
- 66) F. R. Petersen, K. M. Evenson, D. A. Jennings and A. Scalabrin: IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 319.
- 67) M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi and F. Strumia: Opt. Commun. **37** (1981) 211.
- 68) M. Inguscio, A. Moretti, G. Moruzzi and F. Strumia: Int. J. Infrared and Millimeter Waves **2** (1981) 953.
- 69) S. F. Dyubko, L. D. Fesenko, A. S. Shevryyov and V. I. Yartsev: Sov. J. Quant. Electron. **11** (1981) 1248.
- 70) N. Sokabe, T. Sasabe, T. Kimura, Y. Yasuda and A. Murai: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 2127.
- 71) B. Hartman and L. Lindgreen: Int. J. Infrared and Millimeter Waves **3** (1982) 503.
- 72) H. Hirose and S. Kon: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 1131.
- 73) J. O. Henningsen: Int. J. Infrared and Millimeter Waves **4** (1983) 707.
- 74) J. O. Henningsen: J. Mol. Spectro. **102** (1983) 399.
- 75) G. Merkle and J. Heppner: Opt. Commun. **51** (1984) 265.

- 76) P. Bernard and J. R. Izatt: *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **4** (1983) 21.
- 77) N. Ioli, A. Moretti, G. Moruzzi, F. Strumia and F. D. Amato: *9th Int. Conf. Infrared and Millimeter Waves*, (1984) p. 459.
- 78) S. Kon, E. Hagiwara, T. Yano and H. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 731.
- 79) S. Kon, E. Hagiwara, T. Yano and H. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 1861.
- 80) S. F. Dyukko, V. A. Svich and L. D. Fesenko: *Radiophys. Quant. Electron.* **18** (1975) 1058.
- 81) B. L. Bean and S. Perkowitz: *Optics Letts.* **1** (1977) 202.
- 82) G. Duxbury and H. Herman: *J. Phys. B. Atom. Mol. Phys.* **11** (1978) 935.
- 83) M. Grinda and C. D. Weiss: *Opt. Commun.* **26** (1978) 91.
- 84) H. Herman and B. E. Preuer: *Appl. Phys.* **19** (1978) 241.
- 85) G. Ziegler and U. Durr: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14** (1978) 708.
- 86) M. W. Lund and J. A. Davis: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-15** (1979) 537.
- 87) Y. G. Ni and J. Heppner: *Opt. Commun.* **32** (1980) 459.
- 88) A. Scalabrin, F. R. Petersen, K. M. Evenson and D. A. Jennings: *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **1** (1980) 117.
- 89) E. C. C. Vasconcellos, A. Scalabrin, F. R. Petersen and K. M. Evenson: *Int. Infrared and MM Waves* **2** (1981) 533.
- 90) T. Yoshida, M. Kobayashi, T. Yoshihara, K. Sakai and S. Fujita: *Opt. Commun.* **40** (1981) 45.
- 91) A. Vass, R. A. Wood, B. W. Davis and C. R. Pidgeon: *Appl. Phys.* **B27** (1982) 187.
- 92) T. Yoshida, T. Yoshihara, K. Sakai and S. Fujita: *Infrared Phys.* **22** (1982) 293.
- 93) H. Ahmed and J. P. Nicholson: *Opt. Commun.* **44** (1983) 397.
- 94) H. Sigg, H. J. A. Bluysen and P. Wyder: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-20** (1984) 616.
- 95) D. Pereira, E. D. C. Vasconcellos, A. Scalabrin, K. M. Evenson, F. R. Petersen and D. A. Jennings: *Int. J. Infrared and MM Waves* **6** (1985) (to be published).
- 96) F. R. Petersen, K. M. Evenson, D. A. Jennings, J. S. Wells, K. Goto and J. J. Jimenez: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11** (1975) 838.
- 97) F. R. Petersen, K. M. Evenson, D. A. Jennings and A. Scalabrin: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-16** (1980) 319.
- 98) 田中: *光学*, **11** (1982) 537.
- 99) T. G. Blaney and D. J. E. Knight: *Opt. Commun.* **25** (1978) 176.
- 100) J. O. Henningsen: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-13** (1977) 435.
- 101) E. J. Danielewicz and P. D. Coleman: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-13** (1977) 485.
- 102) J. O. Henningsen: *J. Mol. Spectr.* **83** (1980) 70.
- 103) J. O. Henningsen: *J. Mol. Spectr.* **85** (1981) 282.
- 104) R. M. Lees, M. A. Walton and J. O. Henningsen: *J. Mol. Spectr.* **88** (1981) 90.
- 105) J. O. Henningsen: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18** (1982) 313.
- 106) J. O. Henningsen: *J. Mol. Spectr.* **91** (1982) 430.
- 107) J. O. Henningsen, M. Inguscio, A. Morreti and F. Strumia: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18** (1982) 1004.
- 108) J. O. Henningsen, M. Inguscio, A. Morreti and F. Strumia: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18** (1982) 1004.
- 109) D. J. Bedwell, G. Duxbury, H. Herman and C. A. Drevgo: *Infrared Phys.* **18** (1978) 453.
- 110) R. M. Lees, C. Young, J. Linde and B. A. Oliver: *J. Mol. Spectr.* **75** (1979) 161.
- 111) J. C. Petersen, D. Ignier and G. Duxbury: *J. Mol. Spectr.* **100** (1983) 396.
- 112) P. Bernard and J. R. Izatt: *Appl. Opt.* **22** (1983) 940.
- 113) F. Strumia and M. Inguscio: *Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 5 ed. by K. J. Button (Academic Press, 1982) p. 129.
- 114) M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia and F. D. Amato: *Int. J. Infrared and MM Waves* **5** (1984) 1615.
- 115) J. P. Sattler, T. L. Worchesky and W. A. Riessler: *Infrared Phys.* **18** (1978) 521.
- 116) J. P. Sattler, W. A. Riessler and T. L. Worchesky: *Infrared Phys.* **19** (1979) 217.
- 117) R. Forber and M. Feld: *4th Int. Conf. IR and MM Waves*, (1979) p. 34.
- 118) J. O. Henningsen: *Int. J. Infrared and MM Waves* **4** (1983) 707.
- 119) J. O. Henningsen: *J. Mol. Spectr.* **102** (1983) 399.
- 120) T. Kachi, M. Fukutani and S. Kon: *Int. J. Infrared and MM Waves* **3** (1982) 401.
- 121) T. Kachi and S. Kon: *Int. J. Infrared and MM Waves* **4** (1983) 767.
- 122) 加地: 名古屋大学学位論文 (1984).
- 123) J. C. Petersen and G. Duxbury: *Appl. Phys.* **37B** (1985) 209.