

原子衝突学会誌「しょうとつ」  
2022年7月15日発行  
第19巻第4号

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.19 Issue4

2022

## 解説

テラヘルツ領域周波数標準

梶田雅稔

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<https://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



**Electronics Optics Research Ltd.**

<https://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ



<https://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<https://www.enago.jp/>

<https://ulatus.jp/>

<https://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



<https://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社



<https://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<https://www.spectra-physics.com/>



<https://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<https://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<https://www.g5-hakuto.jp/>

フォトテクニカ株式会社



<https://www.phototechnica.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

第 19 卷 第 4 号



THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN

## 目 次

---

解説	
テラヘルツ領域周波数標準	梶田雅稔 ... 54
原子衝突若手の会 第 41 回秋の学校開催報告	齊藤聖悟 ... 62
第 49 回定期総会(オンライン)のお知らせ	庶務委員会 ... 63
原子衝突学会第 47 回年会のお知らせ	行事委員会 ... 63
2022 年度第 2 回運営委員会(文書持回)開催報告	庶務委員会 ... 64
2022 年度第 3 回運営委員会(新旧合同)開催報告	庶務委員会 ... 64
第 23 回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ	顕彰委員会 ... 64
投稿規程改定のお知らせ	編集委員会 ... 65
SI 接頭語の範囲拡張について	長嶋泰之 ... 65
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ... 65
ユーザー名とパスワード	... 65

---

## テラヘルツ領域周波数標準

梶田雅稔

情報通信研究機構 〒184-8795 東京都小金井市貫井北町 4-2-1

kajita@nict.go.jp

令和4年4月18日原稿受付

分子の振動回転遷移周波数の多くはテラヘルツ領域に分布し、その精密計測は未知の物体の化学的分析や標準理論を超える新しい物理学の発展に有用である。本解説記事はテラヘルツ領域における周波数標準となる遷移周波数の候補を紹介する。光格子内の  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}$  分子の Q(0), Q(1)振動遷移周波数 (17 THz) は二光子遷移で観測すべきであるが 17 桁の確度で測定できる可能性がある。一光子遷移で P(1) 遷移を観測することも可能でこの場合の到達確度は 16 桁程度と思われる。QH<sup>+</sup>分子イオン(Q:II 族原子の偶数同位体)や RH<sup>+</sup>分子イオン(R: 希ガス)の回転遷移周波数も 15 桁程度の確度を得られると考えられる。

### 1. 序論

多くの物理量の中で基礎となるのは質量、長さ、時間・周波数である。そのうち最も高い確度で測定されるのが以下に述べるように時間・周波数である。現在では素粒子の質量を原子の遷移周波数で決定する一方で、周波数確度が高い光の波長を長さの物差しとするなど、時間・周波数の確度向上が他の物理量の確度向上にも結び付いている。そのため、時間・周波数の精密計測が物理学、工学の今後の発展に果たす役割は非常に大きいと言える[1]。

現在、時間・周波数の標準は Cs 原子のマイクロ波領域の超微細構造遷移周波数 (9 192 631 770 Hz) で決められている。この周波数の確度は原子泉型標準器の開発により 16 桁に到達している[2]。本来、1 秒の時間を 5 桁細かい目盛りで刻む光周波数の方が高い確度が得られるが光周波数はマイクロ波のようにカウンターで直接測定できないためにマイクロ波領域の周波数を標準周波数としてきた。21 世紀に入って周波数コム[3]の開発によって光の周波数を直接測定できるようになって、光領域の遷移周波数の精密計測が行われるようになった。現在では 10 nm 以下の領域にトラップされた原子イオンや中性原子の種類の遷移周波数が 18 桁の確度で

測定されており[4-6]、近い将来時間・周波数標準の再定義が行われることが期待される。

その一方で、その中間の周波数領域にあるテラヘルツ波の周波数測定は未開発な分野である。現在のところ、室温セル内の分子が吸収を起こすテラヘルツ波の周波数が 9 桁の確度で測定された例[7,8]が最高の周波数確度である。

テラヘルツ領域は多くの分子の振動回転遷移周波数に該当しており、未知の物体の化学組成を解析するのにテラヘルツ領域の周波数標準が有用である。例えば歴史的な美術品等の成分解析に有用である[9]。また、他天体に存在する有機物の成分解析などで生物が存在する可能性を議論することが可能になる[10]。周波数測定確度が現在よりも 1~2 桁向上すると成分分析の精度は大幅に向上する。一方、キラル分子の光学異性体の存在比が必ずしも均一でないことが現代物理学の未解決な問題であるが、異性体間で振動遷移周波数のわずかなずれ ( $10^{-14}$  程度) が観測されれば説明できるとされている[11]。テラヘルツ領域の周波数測定の確度は、極低温分子を用いた測定により大幅に向上することが期待できる。本解説記事ではテラヘルツ領域の周波数計測の現状と今後の展望を紹介する。

## 2. テラヘルツ光源

テラヘルツ領域の研究が遅れた主な原因は周波数安定で簡便な光源の開発が困難であったことが主な要因である[12]. しかし現在では以下に示すようにパルス波としても連続波としてもテラヘルツ光源の開発が行われている.

パルス波では超短パルスレーザー光をダイポールアンテナに照射する方法が Auston によって開発された. 発生するテラヘルツ波には周波数選択性はないが, 照射されるパルスレーザー光の周期が一定であれば誘起されるテラヘルツ波の周期も一定になる. 繰り返し周波数 $f_r$ が一定の超短パルスレーザー光は周波数コムと呼ばれるものであり,  $f_{N_c} = N_c f_r + f_{ceo}$  ( $N_c$ : 整数,  $f_{ceo}$ : オフセット周波数) で与えられる周波数成分の重ね合わせである. 周波数コムの開発は光領域の周波数精密測定に大きく貢献した[3]. ここでオフセット周波数はレーザー共振器内にある媒質等が周波数に依存する屈折率を持つことによって実効的な共振器長が周波数依存性を持つことから生じる. 光領域周波数コムをダイポールアンテナに照射することによって誘起されるテラヘルツ波は,  $f_n = n_c f_r$  の周波数成分 ( $n_c$ :  $N_c$  よりも 2 桁程度小さい整数) を持ち, テラヘルツ波の周波数測定に有用な周波数コムとして活用できる[13]. テラヘルツ領域周波数コムは共振器で発振するものでないためオフセット周波数が存在せず, 光領域周波数コムよりも扱いが単純になる.

一方, 連続的なテラヘルツ波の開発も以下に示すように進められてきた. 2 本のレーザー光を結晶に照射するとそのレーザー光の和, 差の周波数成分が発生する. 差の周波数成分を持つ差周波レーザーが連続発振のテラヘルツ波となる場合もある. その周波数は元となる 2 本のレーザー光を 1 台の光周波数コムでビート観測 (ビート周波数  $\delta_{1,2}$ ) を行えば  $f_{THz} = (N_{c1} - N_{c2})f_r \pm \delta_1 \pm \delta_2$  で得ることができる. その結果はオフセット周波数の揺らぎの影響を受けない. 富山大学では 2 本の異なる  $\text{CO}_2$  レーザーの周波数成分 (各成分は周波数固定) で得られる差周波レーザーにさらに周波数可変なマイクロ波との間で和周波数を発生させて多くの分子のス

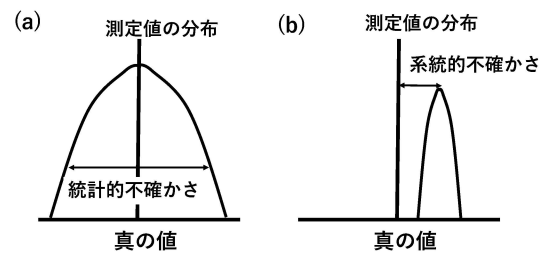


図 1: (a) 有限内分布による統計的不確かさと, (b) 測定値の環境依存性による系統的不確かさの概念図.

ペクトル線を観測している[7]. 最近では量子カスケードレーザーがテラヘルツ領域でも開発されてきている[8].

## 3. テラヘルツ領域で測定された遷移周波数確度

実際に測定された値の不確かさは, 図 1 で示すように統計的不確かさと系統的不確かさがある. 統計的不確かさとは, 実際に測定を繰り返すとその結果は厳密に再現されるわけではなくて一定の範囲内で分布することによる不確かさである. 原子分子の遷移周波数の測定値 $\nu$ は真の遷移周波数 $\nu_0$ を中心として一定の線幅 $\Delta\nu$ の中で分布する. 中心極限定理によれば $N_s$ 個の実験結果の平均 $\nu_{ave}$ の確率分布は $\exp[-N_s(\nu_{ave} - \nu_0)^2/(\Delta\nu)^2]$ に比例する[14]. そのため, 統計的不確かさは $\Delta\nu/\sqrt{N_s}$ となる.  $N_s$ は単位時間に測定される原子分子の数と測定時間の積になる. スペクトル線幅としては電磁波と原子分子の位相ジャンプを伴わない相互作用時間の有限性で生じるエネルギーの量子的不確かさによるスペクトル線の広がり(均一幅)がある. また, 原子分子の運動によるドップラー効果によって各原子分子の遷移周波数が異なる. 平均ゼロの速度分布を持つ原子分子を用いて得られるスペクトル観測では速度分布に応じてドップラー幅(不均一幅)と呼ばれる線幅の広がりを持つ.

一方, 系統的不確かさは測定結果の環境への依存性による. あらゆる測定値は環境による依存性を持つために決められた環境で定義され, 異なる環境での測定値は定義値とずれたものになる. 環境への依存性を解析すれば補正を加えて定義値を見積もることが可能であるが,

その補正值にも不確かさがあるために一定の不確かさは残る。これが系統的誤差である。原子分子の遷移周波数は運動による二次ドップラー効果(特殊相対論的效果)、電場によるシュタルクシフト、磁場によるゼーマンシフト、電場勾配による電氣的四重極シフト、重力赤方シフトによってシフトが起きるので、「電場、磁場がゼロの状態、速度ゼロで、ジオイド面上で測定された」結果を真の遷移周波数と定義づけている。しかし実際に定義通りの環境で測定することは不可能であるので測定環境をモニターして補正を加える必要がある。

室温セル内の原子分子は数百 m/s で運動するのでドップラー幅が遷移周波数の 6 桁落ち程度である。文献[8]では、Cs 原子時計を参照信号とした量子カスケードレーザー(周波数精度 11 桁)を用いてメタノールの回転遷移周波数を 9 桁の精度(精度の文献値  $4 \times 10^{-9}$ )で測定した結果が示されている。この実験では分子間衝突によるシフトを除去するために様々な圧力で測定し(ドップラー幅が 2 MHz 程度あるのでそれぞれの統計的不確かさは文献値  $1.3 \times 10^{-8}$ )、圧力ゼロでの測定値を見積もっている。二次ドップラー効果、シュタルクシフト、ゼーマンシフトの影響は統計的不確かさに比べてずっと小さい。

より高い周波数精度を得るには原子分子を検出波の波長よりも十分小さな領域に閉じ込めて一次ドップラー効果を抑制すること、レーザー冷却によって運動エネルギーを下げた二次ドップラー効果を 17 桁以下に抑制することが必要になる。RF 電場で電場ゼロの点でトラップされレーザー冷却された単一  $^{40}\text{Ca}^+$  イオンの  $3d\ ^2D_{5/2} - ^2D_{3/2}$  遷移周波数(1.8 THz)が 12 桁の精度(精度の文献値  $2.2 \times 10^{-12}$ )で測定された[15]。この実験では、 $3d\ ^2D_{5/2} - ^2D_{3/2}$  遷移は光領域周波数コムを用いたラマン遷移で観測された。光領域周波数コムでは  $f_{N_c} = N_c f_r + f_{ceo}$  で表わされる多くの周波数成分が同時に発振しているので、遷移周波数が繰り返し周波数  $f_r$  の整数倍 ( $\nu_0 = N_{Raman} f_r$ ) の時には、 $f_{N_{c1}} - f_{N_{c2}} = \nu_0 (N_{c1} - N_{c2} = N_{Raman})$  になるのでラマン遷移が誘起される。光領域周波数コムの周波数成分は 1 オクターブ以上に分布するが、ほぼ全領域の周波

数成分が同時にラマン遷移を誘起することに貢献するので光領域周波数コムはラマン遷移を観測するのに有用である。本実験では、周波数不確定さの主要因が参照周波数による周波数コムの周波数ロックに関する技術的な問題であるとされており、Sr 光格子時計などを参照周波数に用いればより高精度な測定が可能であると思われる。この遷移を用いて周波数精度が高いテラヘルツ波を得るにはラマン遷移を起こす 2 本のレーザー光の差周波を得るなど工夫が必要である。

#### 4. 分子遷移周波数計測の問題点

テラヘルツ領域では多くの分子遷移(中性、イオン)が分布する。分子遷移周波数の 15 桁以上の精度での計測は原子遷移周波数に比べて遅れているのが現状である。それは分子のエネルギー構造が振動・回転状態のために原子よりもずっと複雑であることが主な原因である。室温では多数のエネルギー状態に分布しており、吸収セル内に多数個の分子があっても遷移を起こす準位にある分子数はそのうちの 1/100 以下であるので S/N 比が原子遷移を観測する場合に比べて低い。

また、原子ではレーザー光吸収遷移と自然放出脱励起を繰り返すサイクル(サイクル遷移)で出す蛍光観測によって準位をモニターすることが少数個の原子でも可能であるが[4]、分子では自然放出脱励起で遷移可能な準位が元の基底準位以外にも多く存在するのでサイクル遷移で蛍光を観測することができない。また、サイクル遷移を用いて行われるレーザー冷却も分子では一般的に困難である。

この難点を克服するために、以下の方法が既に開発されている。

(1) 極低温原子を結合させて極低温分子を生成した上で誘導ラマン遷移によって振動回転基底状態に局在化させることが既に行われている[16]。

(2) 励起状態の回転量子数  $N$  が 0 の状態からは  $N = 1$  状態にしか自然放出遷移を起さないことに着目して、特定の分子ではレーザー冷却が最近可能になった[17]。

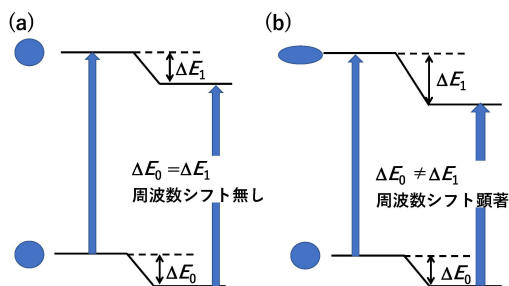


図 2: (a) 角運動量子数が不変な振動遷移では上下準位が受けるシュタルク、ゼーマン、電気的三重極シフトがほぼ等しいので遷移周波数に受けるシフトが非常に小さい. (b) 角運動量子数の変化を伴う遷移では上下準位のエネルギーシフトの大きさが大きく異なるので遷移周波数に受けるシフトが顕著である.

(3) 分子イオンの場合は同時にトラップされたレーザー冷却可能なイオンと共同冷却した上で光周波数コムを用いて振動回転基底状態にポンピングする[18].

## 5. 分子光格子時計の可能性

15 桁以上の確度で周波数計測するには極低温で狭い領域にトラップされた原子分子を用いる以外にシュタルクシフト、ゼーマンシフト、電気的三重極シフトなどを詳細に検討する必要がある. 図 2 に示すように分子の振動・回転遷移の中ではあらゆる角運動量子数(回転, 電子スピン等)が不変な振動遷移が最も有利である. それはこれらのエネルギーシフトがいずれも角運動量子数(波動関数の角度分布)に強く依存する反面, 振動準位への依存性は非常に小さいためである. 例えば回転量子数  $N$  がゼロの準位では波動関数の分布は球形であり, 振動状態の変化ではその半径が数%変化するに過ぎない. 角運動量子数が同じである上準位と下準位で受けるエネルギーシフトがほとんど同じであって遷移周波数に与えるシフトの影響は各準位のエネルギーシフトの 1/100 程度になる.

極低温の分子を得るのに最初に考え出された方法はレーザー冷却された原子を光結合, またはフェッシュバハ共鳴で結合させることである. 文献[19]では光結合で生成された光格子内の  $\text{Sr}_2$  分子の振動遷移周波数を測定するための実験的進捗状況が示されている. その一方で  $^{174}\text{Yb}^6\text{Li}$ ,  $^{88}\text{Sr}^6\text{Li}$ ,  $^{40}\text{Ca}^6\text{Li}$  分子を生成, レーザ

ー光の定在波で格子状にトラップした上で  $X^2\Sigma(v, N, J, F, M) = (0, 0, 1/2, 3/2, \pm 3/2) \rightarrow (1, 0, 1/2, 3/2, \pm 3/2)$  遷移を観測することが提唱された[20,21]. ここで  $v$  は振動量子数,  $N$  は回転量子数,  $J = N + S$  ( $S$  は電子スピンでこの場合は  $1/2$ ),  $F$  は超微細構造を特徴づける量子数,  $M$  は  $F$  の磁場に平行な成分である.

遷移周波数は  $^{174}\text{Yb}^6\text{Li}$ ,  $^{88}\text{Sr}^6\text{Li}$ ,  $^{40}\text{Ca}^6\text{Li}$  分子でそれぞれ 4.17 THz, 5.06 THz, 5.77 THz である. 分子は光電場から受けるシュタルクシフトによってトラップされるのであるが, 図 3 に示すように上下準位のシュタルクエネルギーシフトが等しくなり遷移周波数に与えるシフトはゼロになるようなトラップレーザー光周波数が存在する(魔法周波数と呼ばれる). 実際に有用な魔法周波数は遷移周波数に与えるシフトのトラップ周波数に対する勾配が小さくて 1 MHz 程度の魔法周波数からのずれが遷移周波数に与えるシフトが 15 桁目以下であること(文献[19]で示された魔法周波数はこの条件を満たさない), 散乱レートが  $1/s$  以下であることが必要である.

$^{174}\text{Yb}^6\text{Li}$ ,  $^{88}\text{Sr}^6\text{Li}$ ,  $^{40}\text{Ca}^6\text{Li}$  分子で適正な魔法周波数は 361.4 THz, 313.5 THz, 268.9 THz と求められる. それぞれ 10 mK のポテンシャルの深さを得るのに  $17 \text{ kW/cm}^2$ ,  $11 \text{ kW/cm}^2$ ,  $11 \text{ kW/cm}^2$  のパワー密度が必要である. この分子は極性分子であるので衝突シフトが大きいと考えられるが 3 次元トラップを用いれば衝突効果をなくすることができる. 一般的には魔法周波数は光の偏光の方向に依存するのでそれがランダムになる 3 次元光格子は  $^{87}\text{Sr}$  原子光格子時計などには用いられないが, 分子の  $N = 0 \rightarrow 0$  遷移

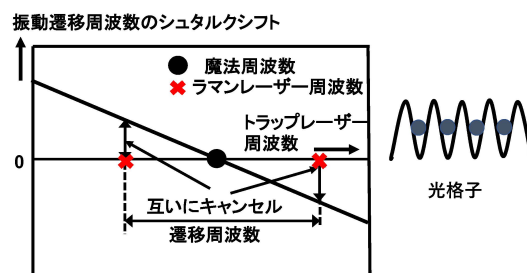


図 3: 光格子時計の概念図. トラップ光から受ける遷移周波数のシュタルクシフトは魔法周波数と呼ばれる周波数でゼロになる. また, 1 本が正の, もう 1 本が負のシフトを起す 2 本のラマンレーザーではシュタルクシフトを抑制できる.



では光の偏光方向への依存性がないので 3 次元光格子を用いて問題がない. この遷移周波数で受けるゼーマンシフトは  $M = \pm 3/2 \rightarrow \pm 3/2$  遷移で  $\mp 5 \times 10^{-17}/G$  程度の係数による厳密な線形であり両  $M$  遷移周波数を平均すれば除去できる. 黒体輻射から受けるシュタルクシフトは 300 K で 16 桁目であり温度をモニターして補正すれば 17 桁以上の確度が得られると思われる. この遷移は一光子禁制であるので二光子遷移で観測する必要がある. 例えば周波数差が遷移周波数である 2 本のレーザー光を用いるラマン遷移が考えられる. 一般的に二光子遷移は高強度な光が必要で検出光によるシュタルク効果が顕著になる場合が多いが, 図 3 に示すように 1 本が正のシフト, もう 1 本が負のシフトを起こすようなレーザー光の組み合わせを用いれば全体のシュタルクシフトを抑制できる. また, 分子は強度が高い魔法周波数の光と相互作用しているので, 同時に魔法周波数  $\pm$  遷移周波数の光を低い強度で照射すれば小さなシュタルク効果で十分なラマン遷移レート (2 本のレーザー光強度の積に比例) を得ることができる[22]. これらの分子の極低温での生成には現時点ではまだ成功していないが, 将来的にはテラヘルツ領域の標準となる可能性を秘めている.

一方, 分子のレーザー冷却も特定の分子には成功している. 電子基底状態  $X$  と励起状態  $A$  の結合距離, 振動周波数がほぼ同じ分子に関しては電子励起状態から基底状態への自然放出遷移はほぼ同じ振動準位間でのみ起こる (diagonal な結合) ので  $X(v=0, N=1)$  と  $A(v=0, N=0)$  の間ではサイクル遷移が成り立つのでレーザー冷却が可能である. 特に  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}$  分子では 3 次元磁気光学トラップ, 光トラップにも成功している[17]. しかも  $^{19}\text{F}$  核スピンの  $1/2$  であるため, シュタルクエネルギーシフトが光の偏光方向に依存しない  $(N, J, F) = (1, 1/2, 0)$  準位に関する遷移も 3 次元光格子を用いて測定する可能性がある. 文献[23]では図 4 で示すような以下の遷移が提唱されている.

Q(0): 17.472 THz  
 $\cdot X^2\Sigma(v, N, J, F, M) = (0, 0, 1/2, 1, \pm 1) \rightarrow (1, 0, 1/2, 1, \pm 1)$

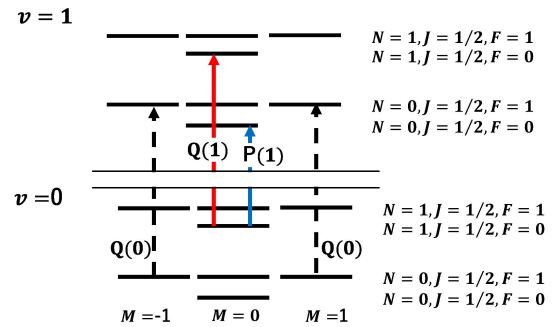


図 4:  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}$  光格子時計で考えられる 3 通りの遷移.

- ゼーマンシフトが線形であり  $M = \pm 1 \rightarrow \pm 1$  遷移周波数を平均すれば除去される.
- レーザー冷却の後で  $(N, J, F) = (1, 1/2, 0)$  準位にポンプ後マイクロ波で  $N=0$  に遷移.
- 二光子遷移が必要.

Q(1): 17.472 THz

$\cdot X^2\Sigma(v, N, J, F, M) = (0, 1, 1/2, 0, 0) \rightarrow (1, 1, 1/2, 0, 0)$

- Q(0)より 144 MHz 低い.
- $-1.4 \times 10^{-12}/G^2$  の二次ゼーマンシフト.
- レーザー冷却の後で  $(N, J, F) = (1, 1/2, 0)$  準位にポンプ後測定可能.
- 二光子遷移が必要.

P(1): 17.452 THz

$\cdot X^2\Sigma(v, N, J, F, M) = (0, 1, 1/2, 0, 0) \rightarrow (1, 0, 1/2, 0, 0)$

- $3.1 \times 10^{-11}/G^2$  の二次ゼーマンシフト.
- レーザー冷却の後で  $(N, J, F) = (1, 1/2, 0)$  準位にポンプ後測定可能.
- 一光子遷移許容.

P(1)遷移はテラヘルツ波の一光子許容遷移であるので直接テラヘルツ波の標準となりえるが, 二次ゼーマンシフト等が Q 遷移に比べて大きいので到達可能確度は低くなる.  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}$  光格子時計の開発は現在, イギリスのインペリアルカレッジで, QSNET と呼ばれる 6 種類の時計の比較を行うことで物理定数の変化の有無を観測するプロジェクトの一環として進められている[24].

文献[23]ではトラップレーザー光から受けるシュタルクシフトがゼロになる魔法周波数は 470.5 THz (文献[24]では 430.9 THz), 498.3 THz (文

献[24]では 499.5 THz)と概算されている. 470.5 THz の魔法波長ではパワー密度  $7.2 \text{ kW/cm}^2$  (文献[24]では  $9.5 \text{ kW/cm}^2$ )で 10 mK のポテンシャル深さになり, 魔法周波数から 1 MHz のシフトで  $10^{-16}$  程度のシュタルクシフトである. 498.3 THz の魔法波長ではパワー密度  $1.1 \text{ kW/cm}^2$  (文献[24]では  $0.7 \text{ kW/cm}^2$ )で 10 mK のポテンシャル深さになり, 魔法周波数から 1 MHz のシフトでのシュタルクシフトは  $10^{-17}$  よりも小さいと思われる. 魔法周波数の見積もり値は用いられる準位間遷移双極子モーメントの値などに敏感であるために, 文献[23]と[24]の間でずれが見られる. 磁場を 1 mG 以下に制御し, トラップ光周波数を 100 kHz 以内に制御すれば Q(0,1)遷移周波数は 17 桁, P(1)遷移周波数は 16 桁程度の周波数確度を得られると思われる.  $^{88}\text{Sr}^{19}\text{F}$ ,  $^{174}\text{Yb}^{19}\text{F}$  分子でも同じような遷移の精密計測は可能であると思われる.

## 6. 分子イオンの遷移周波数の精密計測

分子イオンは図 5 で示すように同時にトラップされた原子イオンをレーザー冷却すると, 軸に垂直な RF 電場成分がゼロであるトラップ軸状に弦状の結晶を形成する[25–29]. 各イオンの位置では軸に平行な DC トラップ電場成分と隣接するイオンから受けるクーロン力が釣り合っているので電場ゼロである. 実際にはイオンは振動運動をするのでトラップ電場から受けるシュタルクシフトが完全にゼロになるわけではないが, 極低温にして振動の振幅を抑えると非常に小さなものになる. その一方で軸に平行な方向の電場勾配が大きいので遷移によっては電気的九重

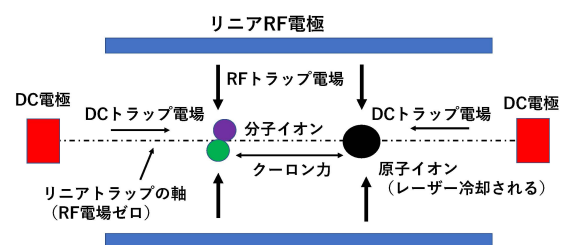


図 5: リニア型トラップ装置内(軸に平行な方向に DC 電場で, 垂直な方向に RF 電場でトラップ)に分子イオンを原子イオンと同時にトラップする. 原子イオンをレーザー冷却すると RF 電場がゼロの軸上に弦状結晶ができる.

極シフトが顕著になる.

あらゆる角運動量量子数が不変な振動遷移周波数で高い周波数確度を得られることは中性原子と同じで  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  分子イオンを用いた場合にはこれまで最高の確度を得ている原子時計と同等以上の確度(18 桁)が得られることが示されており[25,26],  $\text{N}_2^+$  分子イオンを用いる時計の開発は QSNET の一環として行われている[24]. ただし, これらの遷移周波数は赤外光領域でありテラヘルツ領域の周波数標準には回転遷移周波数を用いることになる.

上記で示したようにトラップされたイオンは大きな電場勾配を受けるので遷移周波数で得られる確度を議論するには電気的九重極シフトを受けない準位を考慮することが有用である. 電気的九重極シフトを受けないのは  $N = 0$  準位の他は  $N \neq 0, F = 0, 1/2$  準位である. 電子スピンゼロの分子イオンでは  $N = J$  であり,  $J$  を回転量子数として表すことが多い. この条件を満たす  $\text{QH}^+$ , 及び  $\text{RH}^+$  (Q: II 族原子の偶数同位体, R: 希ガス原子) 分子イオンの  $X^1\Sigma v = 0(J, F, M) = (0, 1/2, \pm 1/2) \rightarrow (1, 1/2, \pm 1/2)$  遷移を図 6 に示す. 表 1 に遷移周波数, DC シュタルクシフトの係数, 300 K の黒体放射で受けるシュタルクシフトを示す[27].

このうち,  $\text{QH}^+$  は Q 原子を光イオン化し, トラップされた  $\text{Q}^+$  をレーザー光 ( $^{199}\text{Hg}$  は水銀ランプでも良い) で P または D 状態に励起して  $\text{H}_2$  分子と化学反応を起せば生成される.  $\text{RH}^+$  は電子銃で R 原子をイオン化, トラップさせて  $\text{H}_2$  分子と化学反応を起せば生成される.  $\text{R}^+$  イオンの場合は励

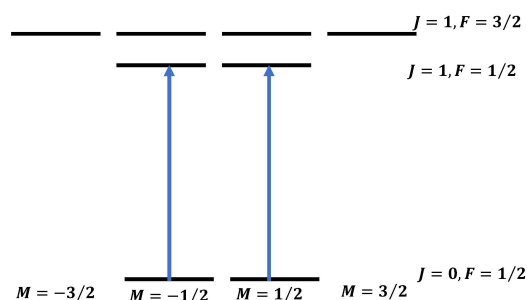


図 6:  $\text{QH}^+$ ,  $\text{RH}^+$  分子イオンの  $X^1\Sigma v = 0(J, F, M) = (0, 1/2, \pm 1/2) \rightarrow (1, 1/2, \pm 1/2)$  遷移. Q は II 族原子の偶数同位体, R は希ガス原子である.

表 1: 各分子イオンの  $X^1\Sigma v = 0(J, F, M) = (0, 1/2, \pm 1/2) \rightarrow (1, 1/2, \pm 1/2)$  遷移周波数  $\nu_c$ . 更に DC 二次シュタルクシフトの係数  $\alpha_p$  と 300 K の環境下のシュタルクシフト  $\delta_{BBR}$  を遷移周波数に対する比率で示す.

	$\nu_c$ (THz)	$\alpha_p/((V/cm)^2)$	$\delta_{BBR}$
$^{40}\text{CaH}^+$	0.282	$5.8 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-16}$
$^{24}\text{MgH}^+$	0.382	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-16}$
$^{199}\text{HgH}^+$	0.390	$8.8 \times 10^{-12}$	$1.4 \times 10^{-16}$
$^4\text{HeH}^+$	2.01	$5.7 \times 10^{-14}$	$7.6 \times 10^{-14}$
$^{20}\text{NeH}^+$	1.04	$7.1 \times 10^{-13}$	$2.7 \times 10^{-13}$
$^{40}\text{ArH}^+$	0.616	$5.6 \times 10^{-13}$	$6.5 \times 10^{-14}$

起されなくても化学反応を起こす.  $\text{RH}^+$  は背景ガスと反応しやすいので 10 K 程度に冷却されたチャンバー内で実験を行うことが必要である.

上記で示したように弦状結晶内のイオンが受ける電場は 0.01 V/cm 以下であるのでトラップ電場から受けるシュタルクシフトは  $\text{QH}^+$  の遷移について  $10^{-15}$  程度であり,  $\text{RH}^+$  の遷移について  $10^{-17}$  程度である. 黒体輻射から受けるシュタルクシフトは  $\text{QH}^+$  で 16 桁程度であり温度をモニターして補正すればより高い精度が得られる.  $\text{RH}^+$  の遷移周波数が黒体輻射から受けるシュタルクシフトは 300 K の温度では  $10^{-14}$  程度である. しかし  $\text{RH}^+$  を用いた測定は上記のように背景ガスとの衝突を抑えるために冷却チャンバー内で行われることが求められている. 10 K の温度で測定された時に黒体輻射から受けるシフトは  $10^{-17}$  程度である.

磁場によって  $\pm(2-5)$  kHz/G 程度の一次ゼーマンシフトがあるが, このシフトは  $M = \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  遷移周波数を平均すれば除去できる. その一方で 500 Hz/G<sup>2</sup> 程度の二次ゼーマンシフトがある. そのため磁場を 1 mG 以下に制御するか,  $M = \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  遷移周波数差から磁場の大きさを見積もって二次ゼーマンシフトを補正する必要がある.

分子イオンの回転遷移周波数の測定精度は角運動量子数の変化を伴わない振動遷移周波数に比べると 2-3 桁低いとはいえ, 15 桁の精度は得られると考えられる. ここで示された回転遷移は一光子許容遷移であるので量子カスケードレーザー等で得られたテラヘルツ波の直接の周波数標準となる. 分子イオンの遷移は直接

の蛍光観測によっては困難であるので, 分子イオンの準位の情報を同時にトラップされた原子イオンの状態に転写する量子情報的手法が重要になる[28].

## 6. 結論

テラヘルツ領域で観測される周波数領域は主に分子の振動回転遷移であり, その精密計測技術はこれから発展するものと思われる. これまでに光格子内  $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}$  分子 ( $^{88}\text{Sr}^{19}\text{F}$ ,  $^{174}\text{Yb}^{19}\text{F}$  でも可能と思われる) の振動遷移周波数が 17 桁程度の精度で測定できること,  $\text{QH}^+$  (Q: II 族原子の偶数同位体),  $\text{RH}^+$  (R: 希ガス原子) の一光子による回転遷移を 15 桁程度の精度で測定できることが示されてきた. テラヘルツ領域の分子の遷移周波数精密計測は未知の物体の化学的分析に役立つ一方で, 光学異性体の間の対称性の破れを検出するなど新たな物理学の発展に寄与することが期待される.

## 7. 謝辞

著者は科研費基盤研究(B) (課題番号 JP20H01920) の支援を受けている. 一連の研究に関して長野重夫氏, 関根徳彦氏 (情報通信研究機構), 木村直樹氏 (理研), 阿部穰里氏 (広島大) との有益な議論に感謝する.

## 参考文献

- [1] M. Kajita, *Measuring Time: Frequency measurements and related developments in physics* (IOP Publishing, 2018).
- [2] T. P. Heavner *et al.*, *Metrologia* **42**, 411 (2005).
- [3] F. Adler *et al.*, *Optics Express* **12**, 5872 (2004).
- [4] N. Huntemann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 063001 (2016).
- [5] I. Ushijima *et al.*, *Nat. Photon.* **9**, 185 (2015).
- [6] T. L. Nicholson *et al.*, *Nat. Comm.* **6**, 6896 (2015).
- [7] F. Matsushima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109**, 2242 (1998).

- [8] S. Bartalini *et al.*, Phys. Rev. X **4**, 021006 (2014).
- [9] K. Fukunaga *et al.*, IEICE Electron Exp. **4**, 258 (2007).
- [10] S. Seager and D. Deming, Annu. Rev. Astron. Astrophys. **48**, 631 (2010).
- [11] M. Quack, Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 741 (2008).
- [12] 川瀬晃道, 伊藤弘昌, 光学, **27**, 412 (1998).
- [13] T. Yasui, International Photonics and Optoelectronics Meeting SF2A.2 (2012).
- [14] M. Kajita, Measurement, Uncertainty and Lasers (IOP Publishing, 2019).
- [15] C. Solaro *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 253601 (2018).
- [16] K. Aikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 203001 (2010).
- [17] L. Anderegg *et al.*, Nat. Phys. **14**, 890 (2018).
- [18] S. Ding and D. N. Matsukevich, New J. Phys. **14**, 023028 (2012).
- [19] S. S. Kondov *et al.*, Nat. Phys. **15**, 1118 (2019).
- [20] M. Kajita *et al.*, Phys. Rev. A **84**, 022507 (2011).
- [21] M. Kajita *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **46**, 025001 (2013).
- [22] M. Kajita, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 128001 (2014).
- [23] M. Kajita, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 104301 (2018).
- [24] G. Barontini *et al.*, EPJ Quant. Tech. **9**, 12 (2022).
- [25] M. Kajita *et al.*, Phys. Rev. A **89**, 032509 (2014).
- [26] M. Kajita, Phys. Rev. A **95**, 023418 (2017).
- [27] M. Kajita and N. Kimura, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **53**, 085401 (2020).
- [28] C. W. Chou *et al.*, Science **367**, 6485 (2020).

---

## 2022 年度 役員・委員会

### 会長

田沼肇（東京都立大学）

### 幹事

木野康志（東北大学）〔副会長〕

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

酒井康弘（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

### 運営委員

東俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）

小田切丈（上智大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

酒井康弘（東邦大学）

高峰愛子（理化学研究所）

土田秀次（京都大学）

中村信行（電気通信大学）

古川武（東邦大学）

間嶋拓也（京都大学）

的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

山崎優一（東京工業大学）

山下琢磨（東北大学）

### 常置委員会

編集委員会

委員長：間嶋拓也（京都大学）

行事委員会

委員長：金安達夫（九州シンクロトロン光研）

広報渉外委員会

委員長：酒井康弘（東邦大学）

顕彰委員会

委員長：木野康志（東北大学）

庶務委員会

委員長：的場史朗（高エネルギー加速器研究機構）

---

編集委員 加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾,  
中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



原子衝突学会誌しょうとつ

第 19 卷 第 4 号（通巻 107 号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2022

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2022 年 7 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <[acr-post@bunken.co.jp](mailto:acr-post@bunken.co.jp)>