

固体水素を用いた新しい光学過程

桂川 眞幸^{*,***}・百瀬 孝昌^{**,***}・鈴木 勝^{*,***}
是枝 聡肇^{*,***}・白田 耕藏^{*,***}

固体水素は最も単純な分子性結晶で、量子固体として知られている。その際だった特徴は、固体水素を構成する水素分子があたかも孤立分子であるかのように自由に振動、回転し、それらがよい量子数を形成することにある。主に量子固体としての物性的興味から、熱力学や分光学の分野においてさまざまな視点から研究がおこなわれてきた。固体水素の研究の歴史は古く、1929年の McLennan と McLeod¹⁾にはじまってすでに70年以上の歴史をもつ。1980年ごろまでの研究の成果は、Kranendonkによってその著書『Solid Hydrogen』²⁾に系統的にまとめられている。固体水素中の水素分子が孤立分子のような量子性を示すことや量子固体としての物性などもその中で詳細に述べられているが、シカゴ大学の岡らのグループによる「低温(4.2 K)で良質の固体パラ水素光学結晶を作製する方法の発見(1989年)」³⁾は、固体水素におけるまったく新しい可能性を切り開いた。彼らは一連の研究で、基底状態の振動、回転遷移の多くがそれまでに知られていたよりも格段に狭い線幅を示すことを見いだした^{4,5)}。その後、研究はさらに広がり、固体内におけるきわめて狭い線幅の光学遷移の存在は、これまで隠されていた固体内のさまざまな相互作用を詳細に明らかにしつつあり、一方でマトリックス分光の母体や非線形光学素子として応用され、従来の光学過程の枠組みを超えた新しい可能性を開きつつある。本稿では、「固体中に存在する孤立分子の量子性」をキーワードとして、固体水素がどんな新しい可能性を切り開きうるか、これまで筆者らによって得られた成果を中心に紹介

する。本文は3つの章からなり、第1章で固体水素の物性、第2章で固体水素をマトリックスとする分光、第3章で固体水素の非線形光学素子としての応用について述べる。

1. 固体水素の物性

1.1 基礎物性

水素分子は同核2原子分子であり、分子の回転状態は2個の陽子の核スピンの方向と関係している。2個の陽子の核スピンの同方向の分子は回転の量子数は奇数(オルト水素)、核スピンの反対方向のものは回転の量子数が偶数(パラ水素)である。これは陽子の交換に対して水素分子の波動関数は符号を変えなくてはならないという要請からきている。室温ではオルト水素とパラ水素は核スピン状態の重率に比例して3:1である。これを標準水素とよぶ。最低の回転状態 $J=0$ はパラ水素に属し、パラ水素のオルト水素との比($p\text{-H}_2/o\text{-H}_2$)は温度により変化する。熱平衡状態にある水素を平衡水素とよび、20 Kでは99.82/0.18である。触媒が存在しない環境下ではオルト水素とパラ水素の変換はきわめて遅い。このため、パラ水素中のオルト水素は異なる不純物分子として振る舞う。水素分子の形は、 $J=0$ のパラ水素は完全な球形であり、 $J=1$ であるオルト水素は球形から少しだけ歪んだ形をしている。

パラ水素を冷却すると 1×10^5 Paのもとでは沸点20.4 Kで液体を生じる。この液体を飽和蒸気圧のもとでさらに冷却すると三重点13.8 Kで固体となる。図1に描かれているように、パラ水素の固体の結晶形は剛体球の最密充填のひとつである六方最密構造(hcp)をとる。0 K、 0×10^5 Paのもとでのモル体積は $23.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であり、最近接分子間距離である a 軸の長さは 3.78 \AA 、 c 軸の長さは 6.18 \AA である。このモル体積に水素固体の量子性が強く

*電気通信大学電気通信学部量子・物質工学科(〒182-8585 調布市調布ヶ丘 1-5-1)

E-mail: katsura@pc.uec.ac.jp

**京都大学大学院理学系研究科化学専攻(〒606-8502 京都市左京区北白川追分町)

***科学技術振興事業団(〒332-0012 川口市本町 4-1-8)

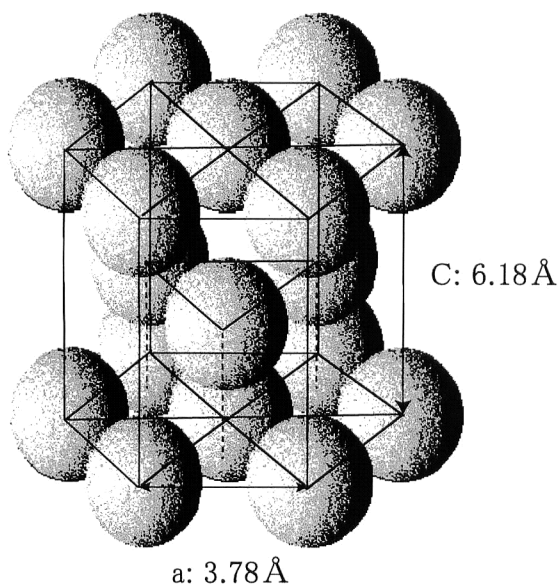


図1 固体パラ水素の六方最密結晶構造.

現れている。固体水素分子の核間距離は 0.74 \AA であり、またコアポテンシャルで近似したときの水素分子間の Lennard-Jones ポテンシャルの極小値は 2.96 \AA である。これらの値から固体パラ水素の最近接分子間距離 3.78 \AA は、ゼロ点振動によりかなり広がっていることが理解できる。このため固体パラ水素は非常に柔らかい結晶であり、その弾性定数の大きさはプラスチックよりも1桁程度も小さい。さらに分子間距離が長く分子間の相互作用が小さいために、固体パラ水素内のおのおの水素分子は孤立分子と同じように回転や分子内振動がよい量子数になっている。このことは、2, 3章で述べるように固体パラ水素の光学的性質に、他の結晶と異なる著しい特徴を与えている。

1.2 結晶成長

固体パラ水素を用いた光学実験ではどのようにして良質な試料を得るかが重要な課題である。飽和蒸気圧の液体を冷却して三重点において成長させた結晶は、 0 K までにおよそ1%の熱収縮を起こす。このため、この結晶は低温で容易にクラックが入り光学実験に適さない。筆者らのグループでは、はじめにおよそ 14 K の触媒に液体水素を触れさせパラ水素をつくり、必要に応じて次の2つの方法を用いてパラ水素結晶を作製している。 14 K でのオルト水素の平衡濃度はおよそ 50 ppm で、ほぼ純粋なパラ水素結晶が作製できる。

- (1) 気体の吹き付けによる結晶成長³⁾: 三重点から 0 K までにおよそ1%の熱収縮を起こす固体パラ水素も、 7 K 以下ではほとんど熱収縮を起こさない。およそ $7\sim 8 \text{ K}$ に冷やした光学セルにパラ水素のガスを吹き

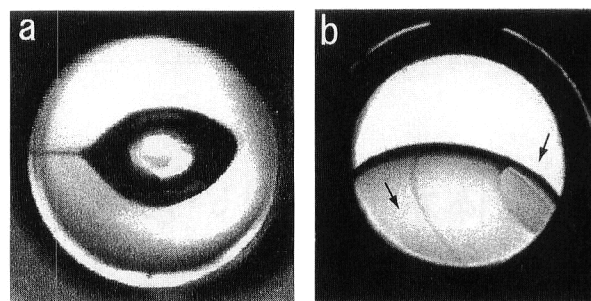


図2 固体パラ水素結晶, a: 気相成長で作製した結晶, セルの壁から中心に向かってドーナツ状に結晶成長する. b: 液相成長, 矢印は結晶成長の途中で現れた六方最密構造の六角面に対応するファセットを示している.

付けることにより、光学的に良質な c 軸配向の結晶が得られる (図2 a). この方法は、1989年に岡らの発見した方法³⁾に準拠する。また、2章で述べるように吹き付けガス内に不純物を混ぜることにより、固体パラ水素内にさまざまな分子をドーピングすることが可能である。

- (2) 加圧した液体からの結晶成長⁶⁾: 低温での固体と同じ密度の固体を加圧した液体からゆっくりと成長させることにより、低温でクラックが入らず光学的に良質な結晶が得られる。結晶成長は、通常、温度 $\sim 15 \text{ K}$ 、圧力 $\sim 3 \times 10^6 \text{ Pa}$ のもとでおこなう (図2 b). この方法は、筆者らのグループで開発された良質な固体パラ水素光学結晶の新しい作製方法である。

1.3 高分解能レーザー分光

作製した結晶の品質 (単結晶性) は、固体パラ水素の光学的性質に敏感に現れる^{7,8)}。筆者らのグループは、誘導ラマン、およびブリュアン利得 (損失) 分光法や光ヘテロダイン検出ブリュアン誘起カー効果分光法といった高分解能レーザー分光の手法を固体パラ水素に適用し、ラマン^{9,10)}、およびブリュアンスペクトルがわずか数 MHz のきわめて狭い線幅を示すことを観測している。これらは、結晶の品質を評価する目安となり、また、物性として、今後、固体パラ水素の量子性に関する詳細な情報を与えるだろうと期待している。

2. 固体水素をマトリックスとする分光

2.1 マトリックス分光の母体としての固体水素

分子を低温固体 (マトリックス) 中にドーピングして分光観測する手法はマトリックス分光法とよばれ、特に化学反応中間体など反応性の高い活性化学種の研究のために今世紀半ばごろから盛んに用いられてきた。通常は Ne, Ar などの希ガス固体中に分子を捕捉して分光研究がおこなわれ

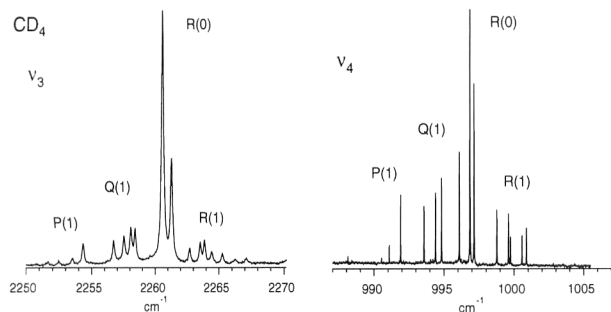


図3 重水素化メタン (CD₄) の赤外吸収スペクトル。(左) ν₃ 伸縮振動, (右) ν₄ 変角振動。

るが、分散力などの分子間相互作用のために線幅が1~数 cm⁻¹以上に広がってしまい、基本振動数や電子励起エネルギー以外の詳細な分光情報を得ることはむずかしい。最近、パラ水素だけの固体中に分子を捕捉すると、捕捉分子の回転状態が気相と同程度に量子化され、その振動回転遷移について飛躍的に分解能の高い分光ができることが明らかとなった¹¹⁻¹³。

固体水素は以下の2つの理由から、捕捉した分子の高分解能分光が可能となる¹⁴。(1) 回転量子数 $J=0$ のパラ水素は平均の永久多極子がまったくないために、分子間の相互作用が極端に弱く、また溶媒である水素分子のエネルギー密度が小さいために、固体水素中ではゲスト分子の励起の緩和がほとんど起こらない。(2) 固体水素は励起状態が純粋な Bloch 波で記述できる微視的乱れのない結晶である¹⁰とともに、固体水素がゼロ点振動の大きい量子固体であるために他の凝縮相で問題になる不均一幅が消失する。

2.2 重水素化メタンへの応用

一例として、図3に固体パラ水素中に重水素化メタン (CD₄) を0.001%入れたときのメタンの伸縮振動 (ν₃) および変角振動 (ν₄) 遷移の赤外吸収スペクトルを示す¹⁵。測定温度は4.5 Kである。ν₄について0.04 cm⁻¹と凝縮系ではこれまで考えられなかった鋭い線幅が観測されている。スペクトルにみられる5 cm⁻¹程度の大きな分裂は、メタン分子の回転によるものであり、固体パラ水素中でもメタン分子の回転運動が量子化されていることがわかる。それぞれの回転状態はさらに数本に分裂しているが、この分裂は、メタンの回転状態のうち、空間方向の射影量子数 M が固体パラ水素の結晶場によって分裂したものである。この分裂はシュタルク効果による分裂と同じで、結晶場の電場によって分裂が起きていると考えてよい。このような空間の場によって準位が分裂した状態を考えると、拡張群の考え方を導入すると光の選択則を容易に考察することができる¹⁶。図3のスペクトルの解析から

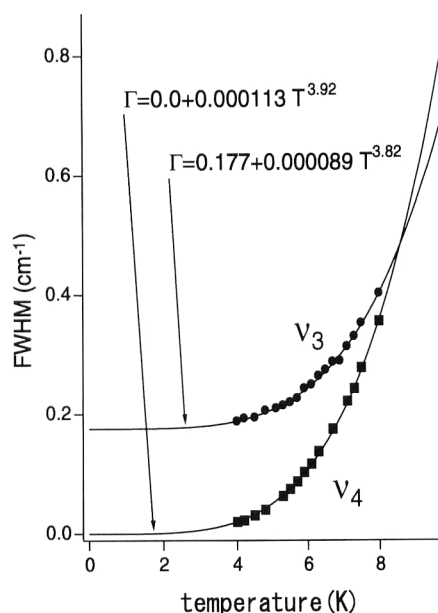


図4 固体水素中の重水素化メタン (CD₄) の赤外吸収線幅 (FWHM) の温度依存性。

メタン分子の回転定数が気相のほぼ9割の値をもつことが示されている。また、水素分子と捕捉分子の間の異方的分子間相互作用や固体水素の量子性に関する情報も詳細に得られている¹⁷。

図3の吸収スペクトル線型はほぼ完全なローレンツ型であることが示されており、固体パラ水素中に捕捉した分子の吸収スペクトルには均一幅のみが現れていると考えられる。したがって、線幅の測定から直接に振動回転励起状態の緩和機構を議論することができる¹⁸。不均一幅が現れないことは、量子固体固有の特徴である。詳細な実験の結果、メタン分子の振動回転線の線幅が温度に対して非常に敏感に変化することが明らかとなった。例えば、CD₄のν₄(変角振動)遷移では温度が上がるにつれて線幅が広がり、8 Kではほとんど構造がみえなくなるまでに太くなる。4 Kから8 Kに昇温したときの線幅の広がりにはほぼ20倍にも達する。その温度依存性は図4に示すようにほぼ T^4 という急激なものであった。ν₃(伸縮振動)遷移についても同様の变化を示すことが明らかとなった。この T^4 という急激な温度依存性は定性的には純位相緩和 (pure dephasing) が線幅の主要因であると考えて説明できる。古典的な固体中の分子の振動緩和は T^7 の変化を示すことが理論的に提唱されている^{18,19}。実測 (T^4) と理論 (T^7) の温度依存性の違いにはフォノンの非調和性が大きいという固体水素の量子性が影響していると考えられているが、詳細な理論的検討はまだおこなわれていない。一方、変角振動 (ν₄) は温度0 Kで線幅がほぼ

ほぼゼロになるのに対して、伸縮振動 (ν_3) は温度 0 K でも有限の幅 (0.175 cm^{-1}) をもつ。0 K における線幅は占有数緩和 (population relaxation) によるものであるから、占有数緩和速度が分子の振動状態の違いを大きく反映していることを示している。 ν_3 の速い占有数緩和速度は、振動とフォノンの結合が強く、効果的に ν_4 の倍音にエネルギー緩和するためと考えられる。さらに、異なる回転状態では緩和速度が異なることも示されており、分子の回転運動とフォノンの結合も緩和機構に重要であることが示唆されている。このように、固体水素中の分子の分光によって、凝縮系内の緩和過程に関するこれまでにない詳細な実験情報が得られつつある。

3. 固体水素の非線形光学素子としての応用

一般に光学感受率は、関連する準位の線幅に反比例し、媒質の密度に比例する形で表現される。つまり、固体水素の「固体中に存在する孤立分子の量子性 (シャープな光学遷移線幅)」という特徴は、巨大な光学感受率⁹⁾ が実現できることを意味する。この章では、固体水素を非線形光学素子として応用したとき、それが単に大きな非線形光学感受率を与えるということを超えてどんな新しさをもたらさるか一例を紹介する。

3.1 ラマンコヒーレンスの断熱的生成

図 5(a) はラマン遷移許容の二準位に近共鳴するパルスレーザー光の対を励起光として与え、状態 $|a\rangle$ - $|b\rangle$ 間にコヒーレンスを準備する過程を表している。スキームだけみると通常の誘導ラマン散乱過程に似ている。違いは、あらかじめ ω_0 と ω_{-1} に対応する励起レーザー光の対を与え、かつ、そのレーザー光の対の周波数差をラマン共鳴から十分大きく離調することによって、系を状態 $|a\rangle$ から $|a\rangle$ と $|b\rangle$ の線形結合状態へ断熱的に時間発展させている点にある²⁰⁾。つまり、レーザー場と媒質の結合系全体は、励起レ

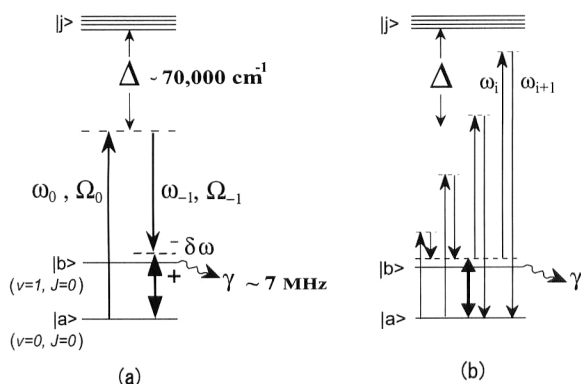


図5 (a) 大きなラマンコヒーレンスの形成と、(b) 高次誘導ラマン散乱光系列の発生に関するスキーム。

ーザーパルスの包絡線の変化に準定常的に追従してつねにより固有状態を保ちながら時間発展する。断熱過程を満たす条件は、二光子離調 $\delta\omega$ 、パルスレーザー光の線幅 $\delta\omega_L$ に対して、 $\delta\omega > \delta\omega_L > \gamma$ と与えられ、この条件下で生成されるコヒーレンスは、

$$\rho_{ab} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{ab}}{\sqrt{|\Omega_{ab}|^2 + (\delta\omega)^2}} \text{sgn}(\delta\omega)$$

ただし、 $\delta\omega = \omega_{ab} - (\omega_0 - \omega_{-1})$

と表される^{20,21)}。レーザー場を励起光の対のみに限れば、 Ω_{ab} は励起光のラビ周波数 Ω_0 , Ω_{-1} を用いておおよそ $\frac{\Omega_0 \Omega_{-1}}{2\Delta}$ と表され^{20,21)}、二光子ラビ周波数として定義される。

3.2 大きなコヒーレンスの生成と高次誘導ラマン散乱光系列の発生

このスキームを固体水素の $Q_1(0)$ ラマン遷移 ($v=1, J=0 \leftarrow v=0, J=0$) に当てはめてみる。このときの特徴は、状態 $|b\rangle$ のラマン遷移線幅 γ がきわめて小さいので断熱条件を満たすための二光子離調 $\delta\omega$ を小さく設定でき、現実的な励起光強度で容易に大きなコヒーレンスを生成できることにある。大きいという目安は、図 5(b) の高次ラマン散乱光の発生を記述する電磁場の伝搬方程式において、コヒーレンス ρ_{ab} が線形の分散項よりも大きな非線形項を形成するという基準 ($|\rho_{ab}| > 0.01^{22)}$ で与えられる。これを満たす条件を見積もってみる。 $\gamma \sim 7 \text{ MHz}^{9,10)$ に対して、断熱条件を満たすよう二光子離調 $\delta\omega$ を 50 MHz に設定すると、たとえば大きなコヒーレンス $|\rho_{ab}| = 0.03$ (> 0.01) を準備するのに必要な励起レーザー強度は、可視付近の励起波長 (離調 $\Delta \sim 70000 \text{ cm}^{-1}$) に対して $\sim 90 \text{ MW/cm}^2$ になる。つまり、通常のパルスレーザーで容易に実現可能な照射強度であることがわかる。ここで、中間準位 $|j\rangle$ への大きな離調 Δ はコヒーレンスを準備する上では不利に作用しているが、一方でそれは媒質の透明性を意味し、コヒーレンスが準備された後は、以下に述べるさまざまな応用において大きな利点として働く。

励起光による大きなラマンコヒーレンスの生成過程は、逆に準備されたコヒーレンスによるラマンサイドバンド光の高次光系列の発生を引き起こす (図 5(b))^{20,21,23)}。通常の高次誘導ラマン散乱光系列の発生と異なるのは、「大きなコヒーレンス」という条件が満たされるとき、高次誘導ラマン散乱光系列のパラメトリックな発生が 1 コヒーレント長程度で起き、それゆえ、高次光の発生が位相整合条件に制約されることなくすべて励起光に同軸に起こせることにある²⁰⁻²⁵⁾。

図 6 は、励起光として YAG レーザーの三倍波 355 nm

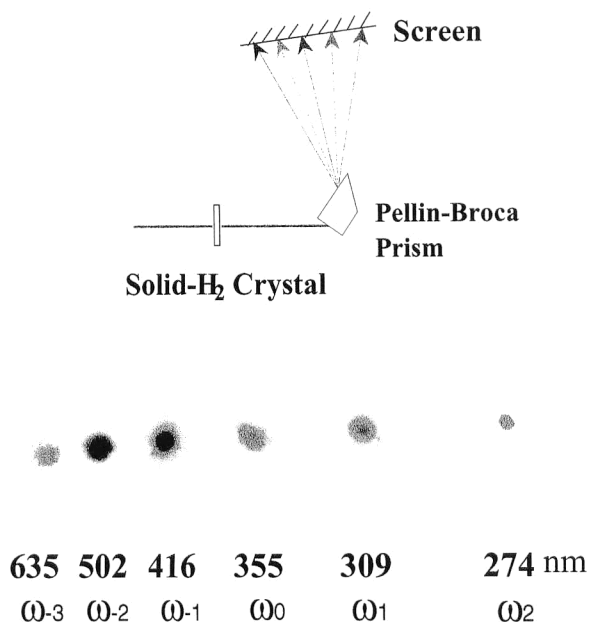


図6 誘導ラマン散乱光多次系列. Pellin-Broca プリズムで分散させた後, スクリーン上で観測された2次のアンチストークス光 (274 nm) から3次のストークス光 (635 nm) までのビームパターン. 励起光 (ω_0 : 355 nm, ω_{-1} : 436 nm) は注入同期され, ほぼフーリエ変換限界の線幅 $\delta\omega_L$ (ω_0 : 7 ns, 50 ± 7 MHz, ω_{-1} : 16 ns, 28 ± 6 MHz) が実現されている²⁶⁾. 励起光強度は 250 MW/cm^2 , 二光子離調 $\delta\omega$ は 100 MHz, 結晶の厚みは $200 \mu\text{m}$ (コヒーレント長: $\sim 600 \mu\text{m}$) に設定した.

(ω_0) と Ti:S レーザー²⁶⁾ の二倍波 416 nm (ω_{-1}) を用いて, 固体水素中に大きなラマンコヒーレンスを断熱的に準備するとともに, 発生する多次の誘導ラマン散乱光系列を観測した結果である. パラメトリックに発生した多次誘導ラマン散乱光系列が3次のアンチストークス光 (ω_{+3} : 246 nm) から4次のストークス光 (ω_{-4} : 862 nm) まで励起光と同軸に発生しているのが観測された (写真には, 感度の問題で ω_{+2} から ω_{-3} までがみえている). また, このとき固体水素中に準備されたコヒーレンス $|\rho_{ab}|$ は 0.04 と見積もられた. コヒーレンスの最大値は, 現状では媒質の損傷によって制限されているが, 結晶の品質, 冷却能力の向上によって, まだ十分改善可能である.

仮にコヒーレンス $|\rho_{ab}| \sim 0.4$ が準備できたとする. 固体水素を例にとると, 真空紫外から赤外にわたる超広帯域誘導ラマン散乱光系列を発生することが可能である^{20,21)}. この超広帯域にわたるスペクトルは, 時間領域でみると極短パルス光の発生の可能性を示唆する. 実際, 数値計算により二光子離調 $\delta\omega$ を負に設定すると, 超広帯域誘導ラマン散乱光系列は媒質中を伝搬する過程で自然に圧縮されサブフェムト秒のパルストレイン (時間幅: 0.3 fs, パルス間隔: 7.9 fs) を形成することが示されている^{21,27)}.

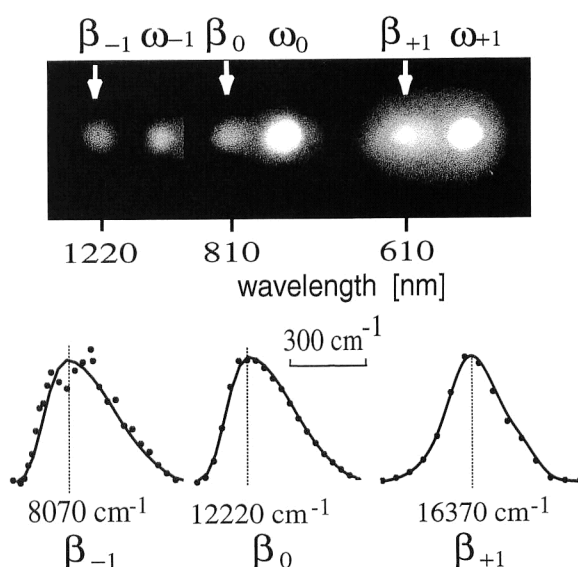


図7 ブロードバンドマルチモードレーザー光 (β_0) を用いたラマンサイドバンド光 (β_{+1} , β_{-1}) の発生. 励起光: ω_0 : 738 nm, ω_{-1} : $1.064 \mu\text{m}$. ω_{+1} は励起光自身が準備されたコヒーレンスとビートして発生した1次のアンチストークス.

3.3 超高周波ローカルオシレーターとしての応用

固体水素中に生成された大きなコヒーレンスは, それを超高周波 ($4150 \text{ cm}^{-1} = 125 \text{ THz}$) のローカルオシレーターと捉え, 別に準備するさまざまな光とビートさせることにも応用できる. 超高周波ローカルオシレーターとよべるゆえんは, 前節同様「サイドバンド光の発生を1コヒーレント長以内で効率よく起こせること」^{28,29)}, また, 「大きなコヒーレンスが固体中に生成されているため, わずか数百 μm が1コヒーレント長に相当すること」の2点にある. つまり, このサイドバンド光の発生過程は, 入射光とサイドバンド光の位相関係に拘束されることなく, 容易にコヒーレンスとの空間的オーバーラップをとって, 任意といっているほどさまざまな特徴をもった入射光に対してその特徴をもったサイドバンド光を効率よく発生できる点にある.

図7は図6と同様の手法 (ただし, 励起光波長は, ω_0 : 738 nm, ω_{-1} : 1064 nm) で固体水素中に大きなコヒーレンス $|\rho_{ab}| = 0.04$ を準備し, その状態に, さらに帯域幅 300 cm^{-1} (縦モード数: 21000) のブロードバンドマルチモードレーザー光 (中心波長 800 nm) を励起光と同軸に入射させた結果を示している²³⁾. 入射光 (β_0) の 300 cm^{-1} というブロードなスペクトルがそのまま 4150 cm^{-1} 高周波 (β_{+1}) または低周波 (β_{-1}) のサイドバンド光にコピーされ, かつ, それらが入射光にまったく同軸に発生した. 量子変換効率は, 高周波, および低周波側に対して, それぞれ $24 \pm 5\%$, および $30 \pm 10\%$ で, 合わせておよそ

50%に達した。コヒーレンス $|\rho_{ab}|=0.04$ は、このように1次のサイドバンド光を発生させるローカルオシレーターとしての応用という視点では、十分大きい値であることがわかる。位相整合条件の制約をうける状況下では、ここで示したような波長変換を実現することは困難である。

この結果をもとに、ビートさせる光をさらに極端な光に拡張してみた。用いたのは色素の蛍光で、時間、空間的にきわめてインコヒーレント（時間幅とコヒーレンス時間の比： 4.5×10^5 ，ビーム断面積とコヒーレントな空間領域の面積比： 1.9×10^4 ）であった。この場合にも 1770 cm^{-1} にわたる蛍光のブロードな連続スペクトルを、ほぼそのままの形で高効率に 4150 cm^{-1} 高周波（22%）および低周波数（24%）のサイドバンド光にコピーすることができた³⁰⁾。このサイドバンド光発生過程は、原理的にビートさせる光の強度に依存しない。入射蛍光強度を弱め、コヒーレントな波束1つに含まれる平均光子数が1をきるレベルまで減衰させてみた。その場合でも、22%の変換効率が維持されることが確認できた。

1770 cm^{-1} の帯域幅は12 fsの自己相関時間に対応する。つまりここでの結果は、フェムト秒のレーザーパルスを用いても同様の結果が実現でき、（予想される各周波数成分間のスムーズな位相関係によって）1 fsの「シングルパルス」の形成が可能なることを示唆している。この他にもビートさせる光に特徴をもたせることによって、これまでなら不可能と思われた非線形光学過程（単一周波数波長可変THz光源、遠赤外2次元検出器、量子的に1光子状態の光の波長変換）の実現が多々期待できる。また、高フィネス（ ~ 2000 ）の共振器中に固体水素を置くことによって、大きなコヒーレンスを準定常状態に拡張できれば可能性はさらに広がるだろう。

本稿では、主として、科学技術振興事業団、戦略的基礎研究「量子効果等の物理現象」の中のプロジェクト「量子固体と非線形光学：新しい光学過程の開拓」で得られた成果を紹介した。プロジェクト全体は、よりよい結晶をつくること、それを評価すること、基礎物性を明らかにすること、新しい非線形光学過程を切り開くこと、のそれぞれが互いに密に絡み合いながら進展している。「固体中に存在する孤立分子の量子性」をキーワードに、今後さらに新しい可能性が切り開かれていくことが期待される。

文 献

1) J. C. McLennan and J. A. McLeod: *Nature*, **123** (1929) 160.

- 2) J. Van Kranendonk: *Solid Hydrogen* (Plenum Press, New York, 1983).
- 3) M. Okumura, M. C. Chan and T. Oka: *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 32-35.
- 4) T. Oka: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **44** (1993) 299-333.
- 5) D. P. Welky, T. J. Byers, K. E. Kerr, T. Momose, R. M. Dickson and T. Oka: *Appl. Phys. B*, **59** (1994) 265-281.
- 6) M. Suzuki, M. Katsuragawa, R. S. D. Sihombing, J. Z. Li and K. Hakuta: *J. Low Temp. Phys.*, **111** (1998) 463-468.
- 7) J. Z. Li, M. Katsuragawa, M. Suzuki and K. Hakuta: *Phys. Rev. A*, **58** (1998) R58-R60.
- 8) 黒田圭司, 是枝聡肇, Li Jian-Zhao, 桂川眞幸, 鈴木 勝, 齊宮清四郎, 白田耕藏: 1999年度科学技術振興事業団戦略的基礎研究「量子効果等の物理現象」シンポジウム予稿集.
- 9) M. Katsuragawa and K. Hakuta: *Opt. Lett.*, **25** (2000) 177-179.
- 10) T. Momose, D. P. Weliky and T. Oka: *J. Mol. Spectrosc.*, **153** (1992) 760-761.
- 11) T. Momose and T. Shida: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71** (1998) 1-15.
- 12) 百瀬孝昌: *分光研究*, **45** (1996) 417.
- 13) 百瀬孝昌, 岡 武史: *応用物理*, **65** (1996) 902-911.
- 14) J. van Kranendonk: *Solid Parahydrogen* (Plenum Press, New York, 1983).
- 15) H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose and T. Shida: *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 5728-5733.
- 16) T. Momose: *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 7695-7706.
- 17) H. Katsuki and T. Momose: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 3286-3289.
- 18) J. L. Skinner and D. Hsu: *Adv. Chem. Phys.*, **65** (1986) 1-44.
- 19) I. S. Osad'ko: *Phys. Rep.*, **206** (1991) 43-97.
- 20) S. E. Harris and A. V. Sokolov: *Phys. Rev. A*, **55** (1997) R4019-R4022.
- 21) Fam Le Kien, J. Q. Liang, M. Katsuragawa, K. Ohtsuki, K. Hakuta and A. V. Sokolov: *Phys. Rev. A*, **60** (1999) 1562-1571.
- 22) J. Q. Liang, M. Katsuragawa, F. L. Kien and K. Hakuta: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 2474-2477.
- 23) D. D. Yavuz, A. V. Sokolov and S. E. Harris: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 75-78.
- 24) K. Hakuta, M. Suzuki, M. Katsuragawa and J. Z. Li: *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 209-212.
- 25) A. V. Sokolov, D. R. Walker, D. D. Yavuz, G. Y. Yin and S. E. Harris: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 562-565.
- 26) A. Ogino, M. Katsuragawa and K. Hakuta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 5112-5115.
- 27) S. E. Harris and A. V. Sokolov: *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 2894-2897.
- 28) M. Jain, H. Xia, G. Y. Yin, A. J. Merriam and S. E. Harris: *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 4326-4329.
- 29) A. J. Merriam, S. Sharpe, H. Xia, D. Manuszak, G. Y. Yin and S. E. Harris: *Opt. Lett.*, **24** (1999) 625-627.
- 30) M. Katsuragawa, J. Q. Liang and K. Hakuta: *CLEO/IQEC 2000, Conference Digest, QTH11* (2000) p. 207.

(2000年11月1日受理)