

高強度レーザーパルスにより誘起される

振動量子ビートシグナルの理論解析

安食 徹¹, 田代智大¹, ○大槻幸義¹,後藤 悠², 香月浩之³, 大森賢治²¹東北大院理, ²分子研, ³奈良先端大

ohtsuki@m.tohoku.ac.jp

【序】近年、高強度の近赤外（NIR）レーザーパルスを使った光化学反応の制御や測定に興味もたれている。この特徴は高強度パルスにより誘起される分極相互作用を積極的に利用する点にある。例えば、高温の Mg 原子気体に正チャープ NIR パルスを照射する実験では、アンチストークス遷移を通して振動を冷却し、化学結合（二量体）の生成確率を高めることに成功した[1]。ヨウ素分子の電子励起状態に生成した振動波束の例では、高強度の NIR パルスによりレーリー散乱とラマン散乱の干渉が誘起され、新規の振動量子ビートシグナルとして実験・理論で報告された[2, 3]。この量子ビートシグナルは振動固有状態の分布変化として現れるため、最終的に ns プロブ光を用いて観測された。本研究ではこれを拡張し、新たに超短 (<100 fs) プロブ光を用いることで、どのようなダイナミクス情報が求められるのかを理論およびシミュレーションで解析する。なお、これに対応した実験が現在進められている。

【理論】実験に対応する 3 電子状態モデルを図 1 に示す。ポンプ・プロブ光の強度は十分弱く摂動論で扱える。一方、高強度の NIR パルスは分極相互作用を通し、電子励起 B 状態でラマン遷移を誘起する（時間発展演算子 $U_B(\tau_{\text{NIR}})$ で記述される）。量子ビートシグナルは電子励起 E 状態の分布に比例し、電場フーリエ変換演算子[4]を用いれば、簡単な表式にまとめられる。

$$S_f(\tau_{\text{probe}}, \tau_{\text{NIR}}) = \left| \langle \eta_f | e^{-iH_B^0 \tau_{\text{probe}} / \hbar} U_B(\tau_{\text{NIR}}) | \chi_0 \rangle \right|^2 \quad (1)$$

ここで、初期励起波束 ($|v_X = 0\rangle$ は初期状態) は

$$|\chi_0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt E_{\text{pump}}(t) e^{-iH_B^0 t / \hbar} \mu_{BX}(r) |v_X = 0\rangle \quad (2)$$

である。 $\mu_{BX}(r)$ は X と B 状態間の遷移双極子モーメント関数、 $e^{-iH_B^0 t / \hbar}$ は電子励起 B 状態での自由時間発展を表す（終状態波束 $|\eta_f\rangle$ も同様に定義される）。

【結果】(1)式より、電子励起 B 状態に生成する初期振動波束とラマン遷移した波束成分の間で量子干渉がおこり、量子ビートシグナルの変調が予想される。実際、図 2 に示すように、NIR パルス照射タイミングに依存して大きく異なったシグナルが得られる。シグナルの主な振動は B 状態のポテンシャル上の振動波束の周期運動に対応する。ポテンシャルの非調和性によりシグナルは崩壊と回復を繰り返すが、NIR パルス照射タイミングのわずかな違いにより、それが抑制・促進されているように見える。現在、解析・解釈を進めている。

【参考文献】

- [1] L. Levin et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 233003 (2015).
 [2] H. Goto et al., *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011).
 [3] Y. Ohtsuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5689 (2014).
 [4] Y. Ohtsuki and W. Domcke, *Conical Intersections*, Chap. 14 (2011).

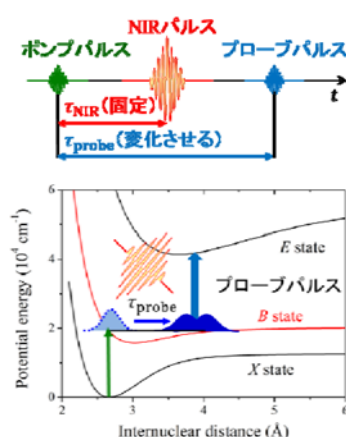


図 1 : 3 電子状態モデルとパルス照射時間

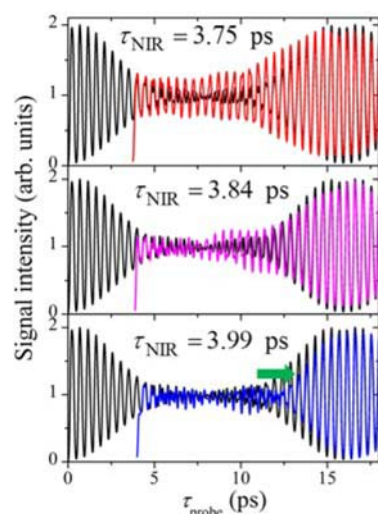


図 2 : 3 つの異なる NIR パルス照射時刻での量子ビートシグナル