

3A06

連続外場で駆動された擬交差系からの発光と 波束の空間束縛の振動量子波束動力学計算による研究

(東大院総合¹, Univ. Heidelberg²)
新崎 康樹¹, 水野 雄太¹, Simona Scheit², 高塚 和夫¹

A vibrational quantum wavepacket dynamics study of
photoemission and wavepacket spatial confinement
in a continuous field driven avoided crossing system

(Univ. of Tokyo¹, Univ. Heidelberg²)
Yasuki Arasaki¹, Yuta Mizuno¹, Simona Scheit², Kazuo Takatsuka¹

【序】ハロゲン化アリカリ等に典型的に見られる双極子モーメントの性質が大きく異なる2つの透熱状態の相互作用による擬交差系において、連続外場での駆動により透熱状態間遷移が促進されて分子の双極子モーメントが時間的に振動し、その結果発光があることがわかった[1]。本研究では発光のピーク構造の波束動力学的な由来を検討するとともに、駆動外場による解離性分子の空間的束縛と、それによる発光に見られる振動スペクトルを考察する。

【理論】透熱状態1と2とが相互作用しつつ、線形偏光外場 $F(t)$ 下で時間発展する系のハミルトニアン \hat{H} を双極子近似で

$$\hat{H} = \hat{T}_N \mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} F(t), \quad F(t) = -E_d \sin(\omega_d t) - E_p f(t) \sin(\omega_p t) \quad (1)$$

と書く。ここで \hat{T}_N が核の運動エネルギー演算子、 $V_{ij}(R)$ が核座標 R に依存した透熱ポテンシャル、 $\mu_{ij}(R)$ が偏光方向の双極子モーメント、 E_d が駆動外場振幅 (I_d が対応する駆動外場強度)、 $\hbar\omega_d$ が駆動外場エネルギー、 t が時刻である。駆動外場中での励起波束の動力学を調べるために、 $F(t)$ には振幅 E_p 、エネルギー $\hbar\omega_p$ 、包絡関数 $f(t)$ のポンプパルスも含まれる。 $V_{12}(R)$ を介して状態1,2のポンプ励起振動波束 $\chi_1(R, t)$ 、 $\chi_2(R, t)$ 間の遷移が生じ、 $\mu_{11}(R)$ と $\mu_{22}(R)$ とが大きく異なることによって、それが分子の双極子モーメント $\mu(t)$ に時間変化を与える。双極子モーメントの時間変化のフーリエ変換から発光が見積られる。

$$\mu(t) = \int \begin{pmatrix} \chi_1^*(R, t) & \chi_2^*(R, t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix} dR, \quad S(\omega) = \left| \int \mu(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (2)$$

【結果と考察】図1(a)に、駆動外場強度 $I_d = 1.07 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、駆動外場エネルギー $\hbar\omega_d = 2.053 \text{ eV}$ の連続外場下で、 $I_p = 4.80 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ 、 $\hbar\omega_p = 6.94 \text{ eV}$ 、半値全幅 20 fs のポンプ光で電子基底状態の振動基底状態から励起した後の時間発展からの発光スペクトルを示す。発光スペクトルは駆動外場周期の倍音(図で点線で示す)を含む構造をとる。 $n\hbar\omega_d$ に現れる主ピーク群の列の他に、その前後にずれて2つのピーク群の列(図で緑矢印、ピンク矢印で示す)が現れる。拡大すると、それぞれのピーク群は振動構造を持つ。

発光スペクトルのピーク群は図1(b)に示す描像で解釈される。ここでは共有結合性の $V_2(R)$ は青破線で示したが、イオン結合性の透熱状態については駆動外場を光子数 n でかさ上げした dressed 状態、 $V_1(R) + n\hbar\omega_d$ (赤実線)で示してある。初期波動関数はポンプ光によりすべてが励起されるのではなく、一部が残り、励起波束の空間位置が初期波動関数の位置に戻ってくるタイミングでは駆動外場により両者に相互作用が起きる。励起波束と、ポンプ光で到達する励起エネルギー 6.998 eV よりも低い dressed 状態との間の遷移[図

1(b)、緑]により図 1(a)で緑矢印で示したピーク群の列が生じる。励起エネルギーよりも高い dressed 状態からの励起波束への遷移 [図 1(b)、ピンク]によりピンク矢印で示したピーク群の列が生じる。また、励起波束の空間位置が初期波動関数から離れているタイミングでは dressed 状態間での遷移による主ピーク群の列が生じる。dressed 状態の光子数 n の最大値は駆動外場強度によって決り、 n が小さいほどポピュレーションは大きく、対応するピーク強度も大きくなる。

発光スペクトルの各ピーク群は振動構造を持つ。これは駆動外場がない場合の振動周期ではなく、駆動外場により生成された新たな振動運動を反映したものとなっている。図 1(c)に駆動外場による振動波束の空間束縛が生じる仕組みを示す。図 1(b)と同様の dressed 状態のポテンシャル曲線に重ねて、各透熱状態の振動波動関数の確率分布 $|\chi_j(R, t)|^2$ を $t = 44$ と 90 fs で描画した (赤: 状態 1、青: 状態 2)。ポンプ励起されなかった初期波動関数の成分は図から省いてある。ポンプ励起された波束のエネルギーを点線で示す。点線と各 dressed 状態が交わる点が各 dressed 状態上の振動運動の転回点で、短かい赤の縦棒で示してある。また、各 dressed 状態と $V_2(R)$ との交差点をピンクの縦棒で示してある。ポンプ励起された波束は $V_2(R)$ 上を分子の解離方向に進んでいくが、dressed 状態との交差点で波束の一部が状態 1 に遷移する。 $t = 44$ fs では、 $n = 2$ 状態の交差点で遷移した成分が $n = 2$ の転回点に到達しているのが見える。それと同時に、 $n = 1$ の交差点では状態 1 への遷移が起きつつある。 $t = 90$ fs では、 $n = 1$ の交差点で遷移した成分が $n = 1$ の転回点に到達しているが、解離性の状態 2 にはほとんど成分が残っておらず、波束の全体が空間的に束縛されたことがわかる。このように、元々の系にあった擬交差を、より透熱状態間相互作用の強い空間位置に、それも複数回相互作用させるように配置する駆動外場によって新たな束縛状態を作り、それを発光スペクトルに反映させることができる。

【結語】本研究では LiF 分子系を対象とした振動量子波束計算によって、連続外場中の擬交差系における発光の各ピーク成分の振動力学における由来を明かにした。また、解離性の強い元の系が駆動外場によって空間的に束縛される条件、そのことによる発光スペクトルの振動ピークの強調を見るとともに、強外場による新たな分子状態の創出に一つの示唆を得た。

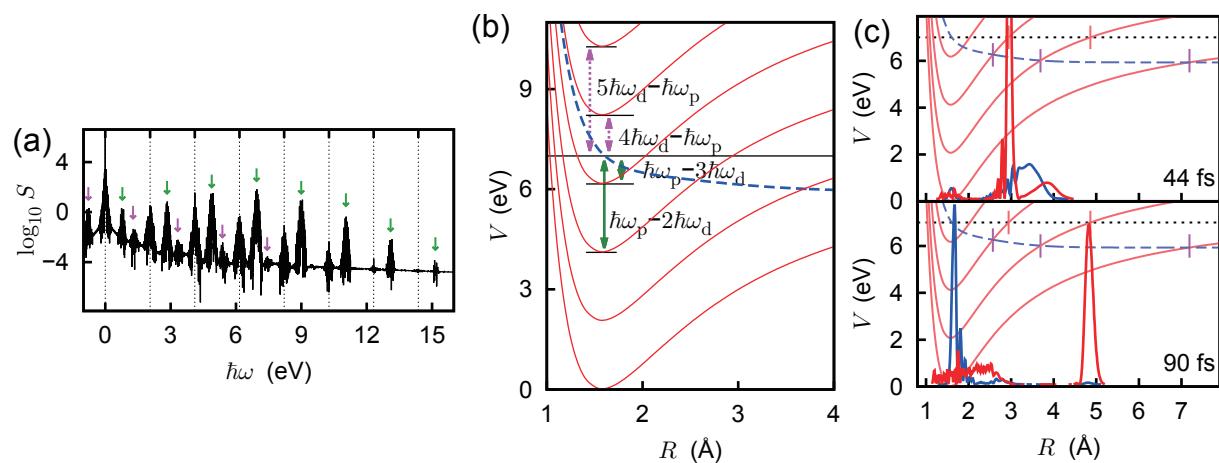


図 1: (a) $I_d = 1.07 \times 10^{13}$ W cm $^{-2}$ 、 $\hbar\omega_d = 2.053$ eV の駆動外場下でのポンプ励起波束からの発光スペクトル。(b) dressed 状態描像による主ピークの右に出るピーク (緑) と左に出るピーク (ピンク) の由来。(c) dressed イオン性状態が共有結合性状態と複数回交差することによる波束の閉じ込め。