

## 4P012

高強度レーザーパルスにより変調された振動量子ビートシグナルのシミュレーション

(東北大院・理<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、総研大<sup>3</sup>、CREST<sup>4</sup>)

○安食 徹<sup>1</sup>、大槻 幸義<sup>1</sup>、河野 裕彦<sup>1</sup>、後藤 悠<sup>2</sup>、香月 浩之<sup>2,3</sup>、大森 賢治<sup>2,3,4</sup>

Simulation study on vibrational quantum beat signals modulated by strong laser pulses

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, SOKENDAI<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>)

○Toru Ajiki<sup>1</sup>, Yuki Yoshi Ohtsuki<sup>1</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>,

Haruka Goto<sup>2</sup>, Hiroyuki Katsuki<sup>2,3</sup>, Kenji Ohmori<sup>2,3,4</sup>

【序】通常の振動量子ビートは、ポンプパルスで励起電子状態に振動波束を生成し、その後にプローブパルスを照射することで、遅延時間に対するシグナル強度の変化として測定される。時間幅の短いプローブパルスを照射することで波束の運動を反映した位置選択的な測定が行われる。通常の量子ビートには、励起された複数の振動固有状態間のすべての組み合わせのエネルギー差に対応する周波数成分が含まれ、周波数差による崩壊とリバイバルの構造が見られる。単一の固有状態を選択的に測定した場合には量子ビートは現れない。

近年、ヨウ素分子の励起電子 B 状態に生成した振動波束に対し、測定の前に高強度の近赤外レーザーパルス(以下、高強度 NIR パルスとよぶ)を照射する実験[1]が行われた(図 1)。測定にはナノ秒レーザーパルスを用い、単一の振動固有状態の分布を高強度 NIR パルスの遅延時間に対してプロットした。この実験では通常の量子ビートとは異なり、測定した振動固有状態とその近隣の状態のエネルギー差に対応する周波数成分を含むシグナルが得られた。固有状態選択的な測定で量子ビートが現れたのは、高強度 NIR パルスにより誘起されたラマン遷移により単一の固有状態に到達する経路が複数現れ、それらが量子干渉を起こしたためであると考えられる。これを強レーザー誘起干渉(strong-laser-induced interference, SLI)とよぶ[1]。我々は数値解析により SLI シグナルを半定量的に再現し、ラマン遷移間の量子干渉の理論解析により SLI の機構を定性的に説明した[2]。

これを応用して、高強度 NIR パルスを用いた位置選択的なポンプ・プローブ実験が行われている。本研究では、実験シグナルをシミュレーションで解析し、高強度 NIR パルスにより変調したシグナルから得られる振動コヒーレントダイナミクスの知見を明らかにする。

【理論】ヨウ素分子の電子状態を記述するために以下のような 3 電子状態モデルを考える。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} |\psi_E(t)\rangle \\ |\psi_B(t)\rangle \\ |\psi_X(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_E^0 & -\mu_{EB}(r)E(t) & 0 \\ -\mu_{EB}(r)E(t) & H_B^0 + V_B^{(\alpha)}(t) & -\mu_{BX}(r)E(t) \\ 0 & -\mu_{BX}(r)E(t) & H_X^0 + V_X^{(\alpha)}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_E(t)\rangle \\ |\psi_B(t)\rangle \\ |\psi_X(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

N が各電子状態(X,B,E)を表すことにすると、 $|\psi_N(t)\rangle$ は各電子状態の振動波束である。全電場は

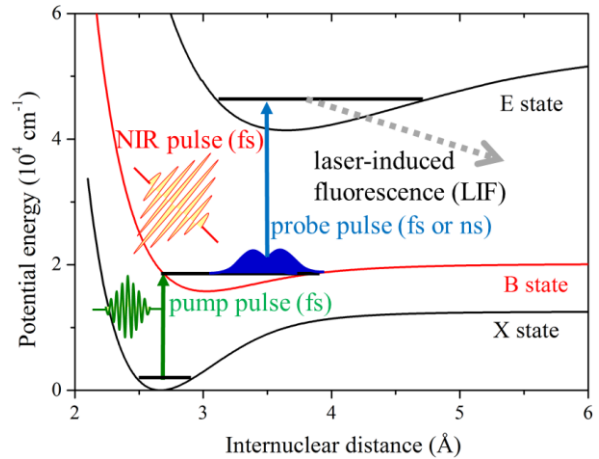


図 1. ヨウ素分子のポテンシャル曲線と実験スキーム

$$E(t) = E_{\text{pump}}(t) + E_{\text{NIR}}(t - \tau_{\text{NIR}}) + E_{\text{probe}}(t - \tau_{\text{probe}}) \quad (2)$$

で与えられる。 $\mu_{\text{BX}}(r), \mu_{\text{EB}}(r)$ はそれぞれ B-X, E-B 状態間の遷移双極子モーメントであり、 $r$ はヨウ素分子の核間距離を表す。対角要素の $H_{\text{N}}^0$ はレーザー電場を含まないハミルトニアンであり、X,B 状態に対しては分極率を $\alpha_{\text{N}}(r)$ として、高強度レーザーパルスによる分極相互作用

$$V_{\text{N}}^{(\alpha)}(t) = -\frac{1}{2}\alpha_{\text{N}}(r)[E_{\text{NIR}}(t - \tau_{\text{NIR}})]^2 \quad (3)$$

を導入した(ポンプ、プローブパルスの強度は十分低く、分極相互作用への寄与が無視できると仮定した)。

計算ではポンプ、プローブ、高強度 NIR パルスをそれぞれ半値全幅が 115 fs, 94 fs, 116 fs のガウスパルスで近似し、分極相互作用が $10^{-3}$  a.u.のオーダーとなる強度の NIR パルスを仮定した。2次のスプリットオペレータ法と高速フーリエ変換(FFT)を組み合わせる時間依存シュレーディンガー方程式(1)を数値的に解いた。理論解析に関しては本発表で報告する。

【結果・考察】初めに、高強度 NIR パルスを照射しない場合のシグナルをシミュレーションで再現した(図 2 (a))。横軸はプローブパルスの遅延時間、縦軸は蛍光強度であり、崩壊とリバイバルの構造が見られる通常の量子ビートが得られた。シグナルの減衰の度合や変調が現れるタイミングを調整するために、シミュレーションではポンプパルスとプローブパルスに線形チャープがかかっていると仮定した。 $\tau_{\text{probe}} = 6$  psまでのシグナルの減衰の度合及び $\tau_{\text{probe}} = 7$  ps以降の振動数が2倍になる区間の様子をよく再現することができた。

続いて高強度 NIR パルスを照射した場合のシグナル再現の現状を図 2 (b)に示す。遅延時間は実験が 5.36 ps, シミュレーションが 5.26 ps であり、崩壊のタイミングが遅くなる様子を半定量的に再現することができた。遅延時間のズレの原因は現在検討中である。本発表では、高強度 NIR パルスの遅延時間を変えて得られるシグナルを示し、定性的・定量的な解析結果を報告する予定である。

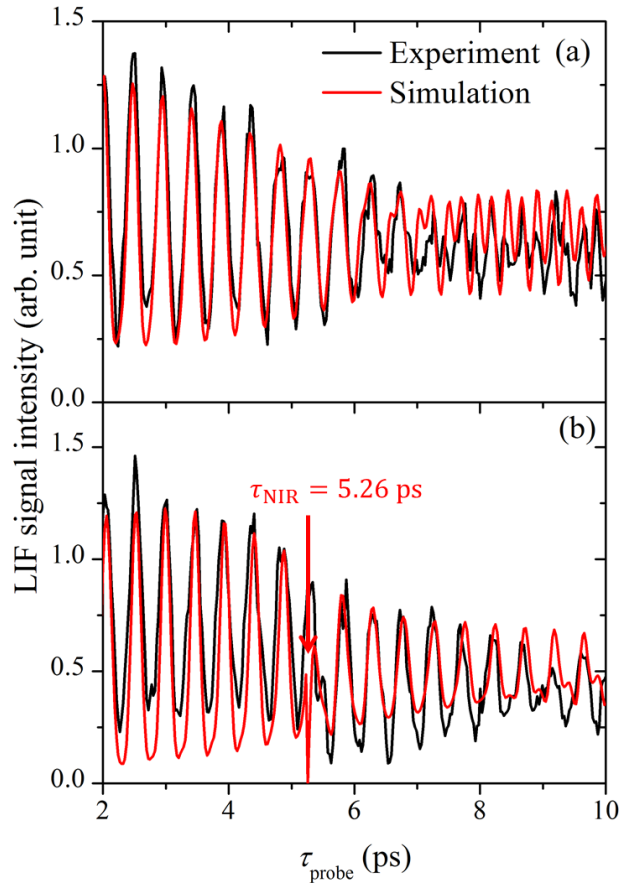


図 2. 振動量子ビートシグナル

- (a) 高強度 NIR パルスを照射しない場合
- (b) 高強度 NIR パルスを照射した場合

#### 【参考文献】

- [1] H. Goto, H. Katsuki, H. Ibrahim, H. Chiba and K. Ohmori, *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011)
- [2] Y. Ohtsuki, H. Goto, H. Katsuki and K. Ohmori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5689 (2014)