

氏 名 丸 山 豊

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第347号

学位授与の日付 平成10年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Gaussian-Markovian quantum Fokker-Planck approach  
to nonlinear spectroscopy and wavepacket dynamics  
for a dissipative molecular system

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 中村 宏樹  
助 教 授 田原 太平  
助 教 授 谷村 吉隆  
助 教 授 青柳 睦  
教 授 藤村 勇一（東北大学）

溶液などの凝縮相中にある分子系がレーザー光と相互作用したときの非線形光学過程について調べた。周りの熱浴は分子系に散逸を引き起こすが、シュレーディンガー方程式では散逸のある系を取り扱うことができない。そこで、系が調和振動子熱浴と相互作用しているとし、多準位量子フォッカー・プランク方程式を用いることにより、一定温度の下での散逸の効果を取り入れて計算を行った。

量子フォッカー・プランク方程式は、周りの熱浴を調和振動子の集まりと考え、そのスペクトル密度の形をオーミック型やローレンツ型に仮定する事によって導かれる式で、それぞれガウスホワイト型とガウスマルコフ型に分類される。さらに多準位ポテンシャル面を考慮可能にしたものが多準位量子フォッカー・プランク方程式であり、温度効果による散逸の影響を正しく考慮できる唯一のものである。また、系のポテンシャルやそれらの間の透熱結合、作用させるレーザー場のパラメータなどを自由に変えることができるため、分子系を考えるとときの強力な道具となる。特に凝縮相中の分子系においてフェムト秒の時間分解能の光学過程を扱う場合、系と熱浴の相関時間よりも早い時間領域を取り扱うため、時間相関をゼロとするホワイトノイズと熱浴をみなす事ができない。しかしガウス・マルコフ熱浴の多準位フォッカー・プランク方程式では、熱浴の相関関数が  $\langle \Omega(t)\Omega(0) \rangle = \exp(-\gamma t)$  となり、ノイズの時間相関の効果を取り入れることが出来る。

分子系のモデルとしてモースポテンシャルで表わされる電子的多準位系を考えた。この系の初期状態は基底状態において振動準位が熱平衡にあるとした。このポテンシャルのパラメータとして、 $\text{Cs}_2$  の基底状態をモースポテンシャルの形に合わせたものを使用した。まず、レーザーパルスが系の基本周期よりも短く  $\delta$  関数とみなせる場合の吸収およびパンプ・プローブスペクトル、2光子フォトンエコーについて調べた。また、時間に関してガウス型の非常に強いパンプ光を用いた場合のパンプ・プローブスペクトルの計算も行った。

吸収スペクトルとはプローブ光が系と相互作用したときに吸収されるエネルギーを調べるものである。基底状態と励起状態の変位が小さい場合には分子系は調和振動子でよく近似され、吸収スペクトルも調和振動子ポテンシャルによるものと非常に近い形となる。変位が大きくなるとより高い振動準位に励起されるようになり、より多くのピークが見られる。さらに解離が生じる領域まで変位を大きくしていくとスペクトルが広がり個々のピークが判別できなくなる。

パンプ光を照射し遅延時間  $\tau$  秒後にプローブ光をあてたときの吸収を見るのがパンプ・プローブスペクトルである。系の双極子モーメントは座標に依存しないとし、またパルスを  $\delta$  関数としたために、パンプ光によって基底状態から励起状態に遷移する波束の形は維持される（コンドン近似）。励起された波束は励起ポテンシャル面上を振動し始める。この波束の運動の様子をプローブ光の吸収スペクトルによって調べることができる。この波束の運動の様子とスペクトルを計算することによって相互の対応をつけた。変位が小さい場合にはピークの振動の周期は波束の運動の周期と一致するが、変位を大きくしていくと特徴的なピークが現れてくる。これは、モースポテンシャルでは基底状態と励起状態のポテンシャルの差が座標に対して線形でないために生じる。変位が大きくパンプ光によって解離が生じる領域になると、パンプ光とプローブ光の遅延時間  $\tau$  が大きい位置に新たなビ

ークが現れる。このピークは解離していく波束の運動を表している。次に励起状態に反結合ポテンシャルが透熱結合して前期解離を生じる場合の計算も行った。これらのスペクトルの振る舞いは同時に計算された波束の運動を良く示している。

さらに分子系に強度の包絡線がガウス型のパンプ光を照射したときに分子がどのように振舞うかを調べた。これは強度の強いレーザー光を用いた実験が行われるようになってきたことに対応したものである。このような強いレーザー光と分子系が相互作用することで今まで見られなかった新しい現象が引き起こされると考えられている。具体的にはパンプ光が照射されている間に弱いプローブ光を入射して、その吸収スペクトルを調べた。まず基底状態と励起状態の2準位系の場合、パンプ光が弱い間はスペクトルは通常の吸収スペクトルと等しいが、パンプ光が強くなっていくとレーザーの周波数を中心としてコーヒレントなくぼみが広がっていき、動的シュタルク効果を引き起こす様子が観察された。しかし、励起状態と解離状態が透熱結合して前期解離を起こす場合には2準位系で観察されなかったピークが新たに観察されるようになる。これは励起状態から反結合ポテンシャルに波束が逃げて励起状態の波束が減少するために引き起こされることがわかった。

最後に2準位系での2光子フォトンエコーシグナルの計算を行った。2光子フォトンエコーは、最初のレーザー光と系が1回相互作用し、 $\tau$ 秒後に2つ目のレーザー光と2回相互作用して $2\tau$ 秒後に現れてくるシグナルを観測する手法である。調和振動子系で、基底状態と励起状態の振動数が同じ場合には調和振動子の周期の間隔ごとにピークが現れた。基底状態と励起状態の振動数が異なる場合には励起状態と基底状態の周期に一致した位置にピークが観察された。モースポテンシャル系ではピークが広がった形として現れた。これはポテンシャルの非調和性のために周期の異なるピークがいくつも重なりあったためである。

これらの計算によりモースポテンシャルの非調和性がスペクトルにどのように現れてくるかがわかった。今回の計算ではモデルポテンシャルを使用した。ポテンシャル面を選ぶことにより実験事実との対応を付けて行くことも可能である。

## 論文の審査結果の要旨

本研究はレーザーと相互作用する多準位系に対してガウス・マルコフ型の熱浴の効果を取り入れた量子フォッカー・プランク方程式を用いて、分子とレーザーとの相互作用に於ける非線形光学過程を大規模数値計算に基づき、理論的に研究している。

用いている基礎方程式は、上記の各相互作用を効率良く取り入れる事の出来る極めて一般的なものである。実際には、更に、波束の運動を見やすくして現象の理解を深められると同時に数値計算効率が高められる様に、位相空間 Wigner 分布関数に関する式に変換し、また系と熱浴の相互作用の効果を効率良く取り入れられる様にした階層構造を利用して、逐次近似で原方程式を解いている。分子系は一次元の配位 Morse ポテンシャル系でモデル化し、吸収スペクトル、パンプ・プローブスペクトル、2光子フォトンエコー等を研究している。

先ず、吸収スペクトルでは基底状態と励起状態の2準位系でポテンシャルの変位の効果と熱浴との相互作用の強さの効果を調べている。変位が増すとスペクトルが広がり連続スペクトルの様になる事、及び相対的に熱浴の効果が減る事を見出ししている。パンプ・プローブスペクトルでは、プローブ光波長依存性、パンプ光とプローブ光の間の遅延時間依存性、及びポテンシャルの変位依存性を調べている。波束の動きを追跡し動力学を解明している。例えば、解離が起こる場合には遅延時間の大きな所にピークが現われる。前期解離がある場合も調べている。パンプ光に幅の広い強いレーザーを用い、パンプ光とプローブ光が時間的に重なる場合をも研究しており、吸収スペクトルにコヒーレントな窪みの広がりが起こる等、動的シュタルク効果による吸収スペクトルの変化を見出ししている。この場合にも前期解離の影響を調べている。最後に、2光子フォトンエコーの計算を実行している。2光子フォトンエコーとは、最初のレーザー光と系が相互作用した後、ある時間  $T$  をおいて二番目のレーザーを照射し系が二回相互作用した後、 $2T$  時間後に現われるシグナルを観測するものである。励起状態と基底状態のそれぞれの上での波束の振動運動の周期に一致した所にピークを観測している。

以上、計算自身は一次元分子系のモデル計算ではあるが、凝縮相中に於ける分子系のレーザーに対するフェムト秒領域での様々な応答を一般的に取り扱う事を可能にする理論体系を構築し、具体的計算を行った意義は大きい。現状では、この様なモデル計算であっても大規模な数値計算を必要とするが、より現実的な系への将来の挑戦の礎を築いた研究であり、またその可能性を示した価値は評価される。学位論文としての水準に達しているものと判断された。また、本研究の内容は権威ある学術雑誌2報に既に報告されている(内一報は出願者が第一著者である)。

口述試験は、8月7日午前中3時間に亘って実施された。研究の全貌の発表を行うとともに、研究内容及び基礎学力に関する質疑応答が実施された。完璧な出来とは必ずしも言えないが、用いている理論及び大規模計算結果の説明を十分に行った。様々な非線形光学過程の研究を、今までにない一般的枠組みの中で実施する事が可能である事を示した意義が認められ、博士論文としての水準に達していると判断された。

また、語学力については、論文が英語で書かれており、その能力は水準に達していると判断された。公開発表会では、研究内容の発表を要領良く行うとともに、質問にも的確に

答えており、最終的に審査委員全員一致で合格と判定された。