

極超短時間分解非線形コヒーレント分光プロフィール に現れる分子凝縮系ダイナミクスの理論的研究,

著者	林 倫年
号	1270
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/25241

氏名・(本籍)	はやし 林	みち 倫	とし 年
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	理博第1270号		
学位授与年月日	平成4年3月27日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻		
学位論文題目	極超短時間分解非線形コヒーレント分光プロフィールに現れる 分子凝縮系ダイナミクスの理論的研究		
論文審査委員	(主査)		
	教 授 安 積 徹	教 授 伊 藤 光 男	
		教 授 佐 藤 幸 紀	
		助 教 授 藤 村 勇 一	

論 文 目 次

- 第一章 序論
- 第二章 予備概念
- 第三章 分子集団における光散乱過程の理論
- 第四章 時間分解反ストークスラマン散乱過程の理論
- 第五章 応用

論文内容要旨

第一章 序論

最近の極超短パルスレーザー光の発生技術の向上と非線形光学過程に対する理解の前進に伴い、分子液体におけるフェムト秒時間領域での極超高速現象をより直接的に捉えることのできるフェムト秒時間分解非線形コヒーレント分光法が開発され、いくつかの実験結果が報告されている。特に、液体の分子振動ダイナミクスに関する情報を得るために、フェムト秒時間分解コヒーレント反ストークスラマン散乱(CARS)分光や、フェムト秒時間分解衝撃誘導ラマン散乱(ISRS)分光が精力的に用いられるようになった。また、これらの分光法において、時間分解プロフィールの偏光条件依存性を調べることで、極超短時間領域における液体の分子回転に関する情報も得られている。

液体の分子振動及び回転ダイナミクスを調べるために行われた一連のフェムト秒時間分解コヒーレント散乱分光実験で得られた時間分解プロフィールには、従来の時間分解コヒーレント散乱分光理論により、説明されない振舞いをもつものがある。例えば、Leonhardt (Kaiser のグループ) 等によって報告された多原子分子からなる液体に対するフェムト秒時間分解 CARS プロフィールに現れる量子ビートの変調原因は、従来の理論に基づく時間分解 CARS 理論の枠内では説明されない。コヒーレント光散乱過程は、レーザー場を介して相関を持つ分子からなる分子対による光散乱過程と捉えることができる。そのため、分子対を構成する分子間に熱浴モード誘起の相互作用による相関が生じる場合、熱浴変数に関する平均を、分子対に対して行う必要があるが、従来の理論では、各々の分子に対して平均を行っていた。

本研究では、共通熱浴モードによる分子間相互作用効果を考慮した時間分解 CARS 理論を構築し、どのような共通熱浴モード誘起ダイナミクス過程が時間分解 CARS 過程に寄与するのかを明らかにする。そして Leonhardt 等の実験結果に対するモデル計算を行い、量子ビートの変調がどのような機構によるものであるのかを明らかにする。

第二章 予備概念

§2-1 序

時間分解コヒーレント光散乱分光において、分子に関してどのような情報が得られるのかを理解するのに必要とされる概念についての説明の導入を行った。

§2-2 分子集団のコヒーレンス

パルスレーザー光の性質を特徴づける可干渉性(コヒーレンス)とパルスレーザー光によって分子集団に生成される励起状態との関係について述べた。そして、コヒーレント散乱過程における分子の時間発展を理解するために重要な概念となる分子間コヒーレンスを定義した。

第三章 分子集団における光散乱過程の理論

§ 3-1 序

分子集団からの散乱光を、非可干渉性の散乱光と可干渉性の散乱光に大別し、それぞれの特徴を述べた。そして、可干渉性の光散乱過程における熱浴変数の取り扱いに関する問題点を述べ、§ 3-2～§ 3-5 への導入を行った。

§ 3-2 散乱光の密度演算子

散乱光の密度演算子を、摂動論的密度演算子法を用いて導入した。その際、可干渉性及び非可干渉性の両方の光散乱過程が考慮された。

§ 3-3 熱浴効果の取り扱い

非可干渉性及び可干渉性の散乱過程に分子-熱浴モード相互作用効果を導入するため、impact (Markoff) 近似及び factorization 近似を採用し、一分子及び分子対の時間発展を表す行列要素を用いてそれぞれの散乱過程による散乱光強度を示した。4 時間点 Liouville space Feynman ダイアグラムを用いて、分子の時間発展を記述した。

§ 3-4 二分子対の密度演算子の導出

分子間位相緩和定数を、微視的立場より定式化した。その際、projection operator 法を用いて、分子対の密度行列が従う運動方程式を導出した。

§ 3-5 分子間位相緩和定数

§ 3-4 で展開された理論を基に、分子間位相緩和過程の機構を論じた。分子対を構成する分子間に、共通熱浴モードを介しての相互作用が存在する場合、分子間位相緩和定数は、各々の分子の分子内位相緩和定数の和とはならないことを示した。

第四章 時間分解反ストークスラマン散乱過程の理論

§ 4-1 序

時間分解 CARS 強度に対する従来の理論的取り扱いの問題点、即ち、共通熱浴モードによる分子間相互作用の効果を考慮していないことを指摘し、§ 4-2～§ 4-6 への導入を行った。

§ 4-2 時間分解反ストークスラマン散乱強度

摂動論的密度演算子法を用いて、多準位をもつ分子からなる集団における電子状態的に非共鳴な時間分解反ストークスラマン散乱 (ARS) 過程による散乱光強度の表式を導出した。各々の分子は、いくつかのラマン活性振動モードをもつものとした。散乱光の密度演算子は、求められた全系の密度演算子に対し、熱浴モード及び入射場の変数に関してトレースすることで得られる。この導出過程において、非可干渉性及び可干渉性の光散乱の両者が考慮された。ここで、非可干渉性の成分をインコヒーレント反ストークスラマン散乱 (INARS) と定義した。CARS 過程は、Markoff 近似下で分子対の時間発展を示す密度行列により表される。一方 INARS 過程は、一分子の時間発展を示す密度行列により表される。これらの時間発展は、8 時間点、Liouville space Feynman ダイアグラムにより示される。

§ 4-3 分子間，振動コヒーレンスに対する熱浴効果 (1)

第三章で展開した理論を用いて，二つのラマン活性振動モードを持つ分子からなる同種分子集団の分子対の密度行列の従う運動方程式を導出した。共通熱浴モード誘起分子間ダイナミクスを論じ，この系においては，分子間，振動位相緩和過程が主に寄与することを示した。

§ 4-4 分子間，振動コヒーレンスに対する熱浴効果 (2)

一つのラマン活性振動モードを持つ分子と二つのラマン活性振動モードを持つ分子の二種類の分子からなる分子集団を想定し，異なる種類の分子間からなる分子対の密度行列の従う運動方程式を導出し，分子間，振動コヒーレンス移動過程の効果を論じた。

§ 4-5 液体の時間分解コヒーレント反ストークスラマン散乱強度

§ 4-4 で想定した分子からなる混合溶液からの時間分解 CARS 強度の表式を，溶液の構造モデルとして二成分球殻モデルを用いることで導出した。

§ 4-6 分子間，位相緩和過程による不均一性

分子間，振動位相緩和過程によるラマン遷移周波数の不均一拡がりの時間分解 CARS プロファイルに対する効果を論じた。液体の構造秩序度を定義し，それが，時間分解 CARS プロファイルから求められることを示した。

第五章 応用

§ 5-1 序

Leonhardt 等により報告された多原子分子からなる液体のフェムト秒時間分解 CARS 実験結果を説明した。ピリジン純液体のフェムト秒時間分解 CARS プロファイルに現れる量子ビートは，ポンプ光とプローブ光の入射時刻差の増加とともに，そのビートの振幅が減少するように見える。一方，ピリジン-シクロヘキサン混合溶液では，量子ビートの振幅が増加するように見える。これらの量子ビートの振舞いが，どのような共通熱浴誘起ダイナミクスによるものであるのかを § 5-2 と § 5-3 で示すための導入を行った。

§ 5-2 ピリジン純液体の時間分解コヒーレント反ストークスラマン散乱プロフィール

第四章で導出された時間分解 CARS 強度の表式を用いて，ピリジン純液体の時間分解 CARS 強度のモデル計算を行った。観測された時間分解 CARS プロファイルには，分子間，振動純位相緩和効果が重要な寄与をしていることを示した。

§ 5-3 ピリジン-シクロヘキサン混合溶液の時間分解コヒーレント反ストークスラマン散乱プロフィール

ピリジン-シクロヘキサン混合溶液の時間分解 CARS 強度のモデル計算を行った。報告された量子ビートの変調に対する機構として，分子間，振動コヒーレンス移動過程が重要な寄与をしていることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、時間分解非線形コヒーレント分光法によって観測される分子凝縮系のフェムト秒ダイナミクスの機構を微視的観点から理論的に解明することを目的としたものである。最近、極超短時間分解コヒーレント分光技術の進歩により、凝縮系の分子の振動・回転状態の時間発展を直接観測することが出来るようになった。しかしながらコヒーレントに励起された集合体分子のダイナミクスを解析する理論が十分でなかったために、例えば、溶液中の分子のコヒーレント反ストークスラマン散乱(CARS)の時間分解プロファイルの解析は、これまでインコヒーレント分光法で用いられていた分子内位相緩和(純位相緩和, 分布緩和)の項で行われており、コヒーレント分光本来が持っている特徴を含む項で分子間相互作用の解明が出来なかった。

まず、非定常レーザー光によって生成された分子間コヒーレンスの概念を導入し、分子凝縮系からの光散乱過程の時間発展を、摂動論により記述し、3次の非線形分極率の絶対値の二乗をとった後、熱浴平均を行なうことにより、分子間の位相緩和定数がCARS時間分解プロファイルの解析パラメーターである事をはじめて明らかにした。お互いに相互作用している分子間で共通に働く熱浴モードが存在すれば、このモードの揺動によって分子間純位相緩和が誘起されること、又、二つ以上の振動ラマン遷移がコヒーレントに励起されたとき、共通熱浴モードによって凝縮系のあるサイトから他のサイトへ振動コヒーレンスが移動しうることを予見した。次に、実際に、分子間純位相緩和及びコヒーレンス移動が起こっていることを、ピリジン純液体、シクロヘキサン-ピリジン混合溶液のCARSプロファイルに現れる量子ビートの特異な減衰パターンを解析して明らかにした。以上の様に、分子間コヒーレンスの概念を導入し、コヒーレント分光スペクトルを解析する基礎理論を提出したことは、将来、理論化学者として自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって林倫年提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。