

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超短パルスレーザーを用いた大振幅振動波束制御
Title(English)	
著者(和文)	二階堂誠
Author(English)	Makoto Nikaido
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12645号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,山崎 優一,石内 俊一,腰原 伸也,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12645号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文

超短パルスレーザーを用いた大振幅振動波束制御

二階堂 誠

2024年2月13日

東京工業大学 理学院 化学系

指導教員 : 大島 康裕 教授

副指導教員 : 山崎 優一 准教授

目次

第 1 章 全体の導入	3
1.1 大振幅振動とねじれ振動	3
1.2 電子基底状態における振動波束生成・観測	3
1.2.1 共鳴遷移を利用した振動波束生成の研究例	4
1.2.2 非共鳴遷移を利用した振動波束生成の研究例	4
1.3 本論文の概要	6
1.4 本論文の位置づけ	7
1.4.1 等方分子における振動波束干渉、分子回転の影響の解明（第 2-4 章）	7
1.4.2 振動波束干渉の回復（第 3 章）	8
1.4.3 多自由度系における状態分布比制御、モード選択的励起（第 4 章）	8
1.4.4 大振幅振動の振動分光（第 2 章）	8
1.4.5 波束制御技術・分光技術の提案（第 2-4 章）	9
1.5 本論文の構成	9
第 2 章 超短パルス対を用いた 2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御	10
2.1 導入	10
2.2 実験・計算方法	11
2.2.1 実験概要	11
2.2.2 制御系	13
2.2.3 計算方法	13
2.3 理論	13
2.3.1 座標系	14
2.3.2 フィールドフリーのハミルトニアン	14
2.3.3 ねじれ運動のエネルギーと波動関数	16
2.3.4 レーザー電場との相互作用	18
2.3.5 古典的回転計算	19
2.3.6 波束伝搬計算のための 4 次元ハイブリッド計算	21
2.4 結果と考察	22
2.4.1 R2PI スペクトルとシングルポンプ NAVEX	22
2.4.2 ダブルポンプ NAVEX とねじれ振動のエネルギー構造	24
2.4.3 ダブルポンプ間隔が大きい領域における振動波束干渉	26

2.4.4	ダブルポンプ NAVEX によるねじれ振動の状態分布移動	26
2.4.5	ねじれ振動の状態分布移動における回転の影響	30
2.4.6	状態分布の決定	33
2.5	結論	34
2.6	補遺	35
2.6.1	ハミルトニアン行列の導出	35
2.6.2	回転温度の見積もり	37
2.6.3	ダブルポンプ間隔に対する R2PI スペクトルの波数依存性	38
2.6.4	量子化学計算により得られた分子パラメーター	39
2.6.5	古典回転計算プログラムと量子回転計算プログラムの比較	41
第 3 章	非断熱分子配列制御による振動波束干渉の回復	42
3.1	概要	42
第 4 章	ジフェニルメタンにおける大振幅振動の超高速モード選択的励起	43
4.1	概要	43
第 5 章	総括	44
5.1	結論	44
5.2	今後の展望	44
5.3	補遺	45
5.3.1	4 発パルスを用いた振動励起	45
5.3.2	チャープパルス対を用いた振動励起	47
第 6 章	補遺	50
6.1	ハイブリッド計算のソースコード	50
6.1.1	メインルーチン	50
6.1.2	サブルーチン	67
6.2	報文目録	68
	参考文献	69

第1章 全体の導入

1.1 大振幅振動とねじれ振動

低周波数（通常約 300 cm^{-1} 以下）で大きな振幅を持つ運動である大振幅振動・大振幅運動 [1–3] は、柔軟で大きな構造変化を伴う運動であるため、異性化や物理的、化学的特性の変化を引き起こすと期待される。特に電子基底状態における大振幅振動は、生体分子に代表される機能性分子が常温下で多彩な機能を発現する駆動力になると考えられており非常に興味深い対象である。具体例として、ヘモグロビンにおける協同性 [4]、タンパク質-リガンド結合 [5]、リゾチームにおける曲げ動作 [6] に大振幅振動が寄与していることが示されている。大振幅振動の例としてはメチル基の回転や芳香環のねじれに代表される内部回転、シクロヘキサンにおける椅子型・舟形の変換に代表されるリングカップリング、アンモニアの傘反転運動に代表される反転トンネリング、分子間振動などがある。

フェニル基、ナフチル基、アントリル基などの芳香族発色団が、単結合によってもう1つの芳香環もしくはアルキル基、アルケニル基、アミノ基と単結合と結合する場合、結合周りのねじれはねじれ運動と呼ばれ大振幅運動の代表例である。この運動は分子特性を大きく変化させる可能性がある。例えば、ねじれ角は軸不斉分子におけるキラリティーを決定するため [7]、ねじれ運動を制御することによって、キラル異性化を引き起こすことができると期待される [8–10]。また、単分子接合における分子伝導度がねじれ角に大きく依存することも知られている [11–14]。さらにねじれ運動は、ねじれ型分子内電荷移動（twisted intramolecular charge transfer: TICT）などの分子内運動ダイナミクスに深く関係している [15–18]。このようなねじれ運動の重要性から、ねじれ運動のエネルギー構造やポテンシャルを決定するための、多くの分光学的 [19–33] および理論的研究が行われてきた [34–39]。これらの理由から、ねじれ振動波束の制御は異性化過程の観測、超高速分子スイッチの開発、瞬間的な構造変化を利用した電荷移動反応の制御などに活用できると期待される。本研究では電子基底状態におけるねじれ振動波束を制御することを目的とした。

1.2 電子基底状態における振動波束生成・観測

近年のレーザー技術の発展に伴い、分子運動を表す量子波束を能動的に制御する研究が盛んに行われるようになった。このような研究は量子制御、もしくはコヒーレントコントロールと呼ばれる [40–50]。電子基底状態からの電子遷移によって直接的に電子励起状態の高い振動準位に励起することが可能であるため、電子励起状態における振動波束生成・観測に関する研究は盛んに行われ

第1章 全体の導入

ている。一方で、これまで説明した重要性に関わらず電子基底状態における振動波束生成・観測に関する研究例は少ない。本節では電子基底状態における振動波束を観測した例について紹介する。振動波束生成は主に共鳴遷移を用いた手法 [51–55] と、非共鳴遷移を用いた手法 [56–64] がある。

1.2.1 共鳴遷移を利用した振動波束生成の研究例

共鳴遷移を利用した気相孤立系中性電子基底状態における振動波束生成の研究例としては、共鳴インパルス誘導 Raman 散乱 [51, 53]、NENEPO (Negative-Neutral-POsitive) [52]、ポンプダンプ法 [54, 55] と呼ばれる手法が用いられてきた。歴史的には非共鳴遷移を利用した研究よりも先行していたが、2000 年代以降はほとんど行われおらず、研究例が少ない。

共鳴インパルス誘導 Raman 散乱を用いた手法 [51, 53] では、アルカリダイマーに電子遷移に共鳴する波長の超短パルス照射することで、共鳴インパルス誘導 Raman 散乱と呼ばれる過程により電子基底状態における振動波束を生成している。電子基底状態の振動波束を制御するという面では、電子励起状態やイオン状態にも同時に分布が移動してしまう課題もある。

NENEPO (Negative-Neutral-POsitive) と呼ばれる手法を用いた研究 [52] では、イオントラップに捕捉した銀三量体アニオンに超短パルス照射することで電子を剥ぎ取った。これにより、中性電子基底状態におけるいくつかの振動準位へのコヒーレントな遷移が引き起こされ、振動波束が生成する。

ポンプダンプ法と呼ばれる手法 [54, 55] では、カリウムダイマーに電子遷移に共鳴した超短パルスをポンプ光として照射することで電子励起状態に振動波束を生成した。振動波束の時間発展によって電子励起状態における確率分布が移動したタイミングで、ポンプ光よりも分子振動のエネルギー分だけ低エネルギーのダンプ光を照射することで、電子基底状態に分布を遷移させている。電子励起状態における振動波束の時間発展により、ダンプ光照射時は電子基底状態の高い振動準位への遷移確率が大きくなるため、電子基底状態の高い振動準位から構成される振動波束を生成することができる。いずれの場合も過渡イオン化強度の変化から振動波束の時間発展をプローブしている。

1.2.2 非共鳴遷移を利用した振動波束生成の研究例

非共鳴遷移を利用した気相孤立系電子基底状態における振動波束生成方法は、これまでに主に2つ提案・実証されている。1つは(非共鳴)インパルス誘導 Raman 散乱 (Impulsive stimulated Raman scattering: ISRS) [57, 59–62, 64, 65] であり、もう1つは結合長選択的枯渇 (R-selective depletion) [56, 58, 66] である。ISRS は結合軟化 (bond softening) や動的 Stark 制御 (Dynamic Stark control) とも呼ばれ、結合長選択的枯渇は、hole-eating もしくは Lochfrass とも呼ばれる。ISRS は超短パルス照射による非共鳴な誘導 Raman 過程である (図 1.1)。誘導 Raman 散乱においてポンプ光とストークス光として2色の光を分子に照射する必要があるが、超短パルスは広い周波数帯域を持つため、この周波数帯域が振動準位間のエネルギー差を上回る場合に誘導ラマン散乱を引き起こすことが可能となる。結合長選択的枯渇では、まず超短パルス照射による電子遷移により、

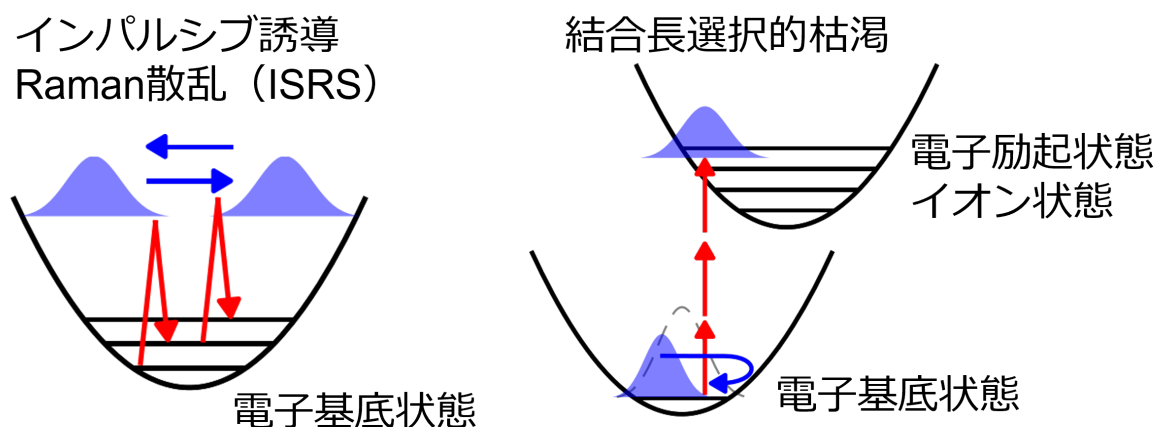


図 1.1: インパルス誘導 Raman 散乱 (左) と結合長選択的枯渇 (右) の模式図。

電子基底状態の分布を削る。電子基底状態と遷移先の電子状態における構造の違いにより、確率分布は振動座標に依存して削られる。振動座標に対して部分的に削られた電子基底状態の振動波動関数は、振動の固有状態ではなく固有関数の線形結合として表される振動波束となる (図 1.1)。

どちらも分子に超短パルス照射した場合に引き起こされる過程であり一般に2つの過程は競合するが、イオン化が起こらないほどレーザー電場が弱い場合はISRSが主要な過程になると予想される。ISRSではイオン化状態によらず電子基底状態のみで分布移動を完結させることができる。本研究では振動波束生成の手段としてISRSを用いた。ISRSを用いた例としては SF_6 のRaman活性な複数の振動モード、 N_2O_4 におけるN-N対称伸縮振動、ビフェニル誘導体におけるねじれ振動および H_2O における対称伸縮振動をコヒーレントに励起し振動波束の時間発展をプローブした研究がある [57, 59–64]。一方で、結合長選択的枯渇を用いた例では D_2 、 I_2 、 Br_2 における伸縮振動をコヒーレントに励起し振動波束の時間発展をプローブした研究がある [56, 58, 66]。

中性電子基底状態における振動波束の時間発展をプローブする手法としては、プローブ光として超短パルスを用いてポンププローブの遅延時間を掃引する時間領域プローブが報告されている。具体的には過渡イオン化強度の変化 [56, 64]、光電子のKinetic energy release (KER) の変化 [58]、高次高調波 (HHG) の強度変化 [57, 59, 66]、クーロン爆発イメージング (CEI) により核座標の変化を観測する手法 [60–63] が用いられてきた。過渡イオン化強度を用いた手法では実験のセットアップが簡単であり最も一般的に用いられている手法の1つである。光電子のKERを測定する場合はKERの変化と核座標の対応が明確な場合があるというメリットがある。HHGは核座標の変化に敏感であるため、わずかな核座標の変化も観測できる、電子基底状態を選択的にプローブできるなどのメリットがある。CEIは分子系や振動モードの汎用性は他の手法と比べて劣るが核座標の変化を直接的に観測することができる。ここまでは気相孤立系における振動波束生成・観測の例を示したが、ガスセルにおける例も含めると、 Br_2 の伸縮振動、 CH_3I のC-I伸縮振動をコヒーレントに励起し、過渡吸収スペクトルによって振動波束の時間発展をプローブした例も存在する [65, 66]。

1.3 本論文の概要

本研究ではねじれ振動波束の制御・観測を目的とした。ねじれ振動波束を生成・観測した例として Stapelfeldt らによる一連の研究がある [60–63]。彼らは、ビフェニル誘導体においてねじれ振動波束を生成し、クーロン爆発イメージング (coulomb explosion imaging: CEI) によって実時間で観測することに成功している。これらの研究では、適切に設計されたビフェニル誘導体 (3,5-ジフルオロ-3',5'-ジブロモビフェニルまたは 3,5-ジフルオロ-3',5'-ジブロモ-4'-シアノビフェニル) を合成して実験に使用している。そして、非共鳴のフェムト秒パルスで空間整列した分子に対して照射し、インパルス誘導 Raman 散乱 (impulsive stimulated Raman scattering: ISRS) によってねじれ振動を励起した後、ねじれ角の変化をクーロン爆発イメージングによって直接観測している。

本研究ではねじれ振動波束のダイナミクスを観測するために実験的に別の手法を用いた。実験ではまず、断熱的に冷却された分子に対しフェムト秒パルスを照射することで ISRS により電子基底状態 S_0 に振動波束を生成した。フェムト秒パルス照射前は、ほぼ全ての分子が S_0 の振動基底状態にある。この初期状態から生成された波束は、ねじれ振動量子数 v が 0 以上の固有状態のコヒーレントな重ね合わせとなる。つまり、振動波束の生成は $v = 0$ からいくつかの振動励起状態へのコヒーレントな分布移動を伴う。この非断熱振動励起 (nonadiabatic vibrational excitation: NAVEX) は、波長可変ナノ秒レーザーパルスを照射し、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に対応する共鳴 2 光子イオン化 (resonance-enhanced two-photon ionization: R2PI) スペクトルを測定することで評価することができる。本研究室で開発された、状態選択的イオン検出インパルス誘導 Raman 分光 (state-selective ionization-detected impulsive stimulated Raman spectroscopy: s^2 ID-ISRS) と呼ばれる本手法は、これまで非断熱回転励起 (nonadiabatic rotational excitation: NAREX) を観測するために広く適応されてきた [67]。NAREX に関する先行研究 [68–70] で示されたように、フェムト秒ポンプとナノ秒プローブを用いた手法である s^2 ID-ISRS では、プローブパルスの波数を選択した振電バンドの位置に固定し、対応する電子基底状態における固有状態の状態分布を観測しながら、2 つに分けたポンプパルスの間隔を変えながら分子に照射することで、実時間の波束ダイナミクスを追跡することができる。図 1.2 に示すように、1 発目のポンプパルスで生成された波束は、2 発目のポンプパルスによって生成された波束と干渉し、波束を構成する固有状態の状態分布が変調される。そして、最終的な状態分布は、ダブルポンプ間隔に対して振動固有状態のエネルギー差に対応する周期で振動する。

s^2 ID-ISRS は振動のエネルギー構造と波束ダイナミクスを調査するにあたり、以下に示すようなメリットがある。まず、R2PI によって適切な電子遷移が観測できる任意の分子に対して適応できる点である。興味深いねじれ運動をもつ多くの分子は芳香族発色団を持つため、[19–21, 23–33] これらの分子は s^2 ID-ISRS に適した系である。もう 1 つは、R2PI を用いたプローブでは分子の質量と励起エネルギーの両方によって分子を区別するため、特定の分子種および量子状態を決定することができる点である。そのため、 s^2 ID-ISRS で観測されたコヒーレントなダイナミクスは一意的に S_0 状態にあるものであると言える。逆に従来の時間領域測定では、一般的に超短パルスをポンプ・プローブパルスに使用しており、観測された過渡信号に電子励起状態やイオン状態におけるダイナミ

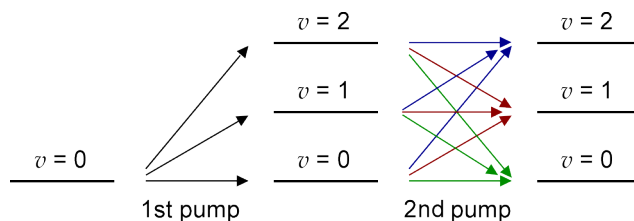


図 1.2: 超短パルス対を照射した場合における振動波束干渉の模式図。ここでは3準位系を考えている。1発目のポンプパルスは $v = 0$ から $v = 0, 1, 2$ へのコヒーレントな振動励起を引き起こす。2発目のポンプパルスによって、もう一度コヒーレントな状態分布移動が引き起こされる。異なる3つ分布移動の経路により、最終的な状態分布はダブルポンプ間隔に対して変調する。

クスが含まれる可能性がある [56, 58, 64–66]。そのため、 S_0 状態における波束ダイナミクスのみを明瞭に観測することが難しい場合がある。第4章では、量子状態を区別する特性を活かしてモード選択的励起を実現した。ポンプ・プローブの遅延時間を掃引する必要があるため、ポンプ光の条件を細かく調整しながら系の状態をプローブすることが可能であることも波束制御におけるメリットとなる。そして、系の状態分布を直接的に観測可能であることも本手法特有と言える。また、他の分光手法と比較した場合、 s^2 ID-ISRS では NAVEX による多段階振動励起によって $v = 2$ 以上の振動励起状態に励起できる点がメリットとなる。これは、エネルギー領域の分光であるイオン検出誘導 Raman 分光 (Ionization-Detected Stimulated Raman Spectroscopy: IDSRS) [71] とは対照的である。IDSRS は気相状態の S_0 状態における高感度な振動分光として広く利用されてきた。しかしながら、ほとんどの遷移は Raman 遷移の選択則 ($\Delta v = 1$) に制限されていた。

1.4 本論文の位置づけ

大振幅振動を自在に制御し最終的には異性化反応を制御するという大目標に向けて、従来の振動波束制御の限界を超えた制御と、そのダイナミクスの解明を目指した。また、振動波束制御において振動座標に対応するポテンシャルを決定することも重要である。本研究では振動波束干渉による大振幅振動の時間領域振動分光も行った。以下にはいくつかの側面から見た本研究の意義を説明する。

1.4.1 等方分子における振動波束干渉、分子回転の影響の解明 (第2–4章)

非共鳴遷移を利用した気相孤立系中性電子基底状態における振動波束生成に関する研究では、ほとんどがポンプパルスを1発照射した後にプローブパルス照射することで、振動波束の時間発展を観測しており、複数のポンプパルスを用いた波束干渉により能動的に振動波束を制御したという研究は Stapelfeldt らによる研究 [63] のみである。彼らの研究では、断熱的に3次元整列されたビフェニル誘導体に対して超短パルスを2発照射することでねじれ振動波束干渉を引き起こし、クーロン爆発イメージングによりねじれ角の時間発展を直接的に観測している。そしてパルス間隔が振動周

第1章 全体の導入

期の半分のときは破壊的干渉が、振動周期に等しいときは建設的干渉が引き起こされることを明らかにした。ここでは、分子をあらかじめ3次元整列し、超短パルス対の間隔を回転のタイムスケールよりも短くすることで分子配向の影響を無視している。そのためインパルス誘導ラマン散乱を用いた振動波束干渉における分子配向変化の影響は十分に明らかにされていない。また、この研究は3次元整列された分子を対象としているが、通常の分子は等方的であるためそのような分子に対して振動波束干渉を引き起こした場合のダイナミクスを理解することは重要である。そこで、本研究では初期状態で分子配向が等方的なジフェニル誘導体、ジフェニルメタンにおける大振幅振動波束制御を実現した。また、ポンプパルス間の間隔が回転のタイムスケールと比較して大きい領域における振る舞いを実験的・計算的に調査し、分子配向変化が振動波束干渉におよぼす影響も明らかにした。

1.4.2 振動波束干渉の回復（第3章）

第2章では分子配向変化によって振動波束干渉が減衰することを明らかにした。振動波束干渉の減衰は波束制御や振動分光の観点から望ましくない。先行研究 [60, 61, 63] では断熱整列された分子に対して超短パルスを照射する実験が行われているが、これらの実験では振動励起を引き起こす超短パルスの照射によって断熱整列が破壊されるため、断熱整列では分子配向変化による振動波束干渉の減衰を抑制することは難しいと考えられる。本研究では、非断熱整列を用いて分子配列を制御し、振動波束干渉の回復を実現した。

1.4.3 多自由度系における状態分布比制御、モード選択的励起（第4章）

多自由度系において複数のモードに対応する振動波束を生成した研究は存在するが [57]、この研究では1発の超短パルス照射後における振動波束の時間発展を観測することに留まっており、多自由度系の波束生成における状態分布比の制御やモード選択的励起を実現した例はない。コヒーレントに状態分布比を制御した振動波束を生成することができれば、これまで実現できなかったユニークな運動状態を作成可能であると期待される。また、多自由度系におけるモード選択的励起は反応制御の観点から重要であると考えられる。本研究では、状態分布を直接的に観測できる s^2 ID-ISRS の強みを活かして、2自由度系であるジフェニルメタンにおけるねじれ振動の状態分布制御およびモード選択的励起を実現した。

1.4.4 大振幅振動の振動分光（第2章）

大振幅振動の高い振動準位におけるエネルギー構造を求めることで、非調和性や異性化障壁を明らかにすることは重要である。しかしながら、共鳴 Raman 散乱を利用した IDSRS [71] ではラマン散乱における $\Delta v = 1$ の選択則から高い振動準位の分光が困難である。一方で ISRS を用いれば、超短パルスの高い強度と広い周波数帯域により多段階で高い振動準位にアクセスすることが可能で

ある。本研究では ISRS を用いた時間領域分光である s^2 ID-ISRS によってビフェニル誘導体におけるねじれ振動の $\nu = 3$ までのエネルギー構造を求めた。

1.4.5 波束制御技術・分光技術の提案（第 2–4 章）

これまでの気相孤立系における中性電子基底状態分子の振動波束生成・観測に関する研究では、ポンプ光とプローブ光として超短パルスを用いて、ポンプ・プローブの遅延時間を掃引することでポンプ光によって生成された振動波束の時間発展を観測する時間領域プローブが用いられてきた [51–64]。本研究では分子に超短パルスを照射することで振動波束を生成した後に、ナノ秒パルスを照射することで分子を振動状態選択的にイオン化し、イオン強度から振動波束を構成する振動状態の分布を観測するエネルギー領域プローブを用いる手法 (s^2 ID-ISRS) を提案した。第 1.3 節で述べた通り、 s^2 ID-ISRS では電子遷移が観測できる多くの分子に適応可能、分子種・量子状態を選別可能、ポンプ・プローブ間の時間掃引が必要ないためポンプ光の条件を細かく調整した制御が容易、状態分布を直接的に観測できる、高い振動準位の分光が可能などのメリットがあり、本研究ではこれらのメリットを活かした新たな振動波束制御・観測を実現した。さらに今後の展望として、例えば分子の汎用性を活かせば異性化障壁の低い分子に振動波束制御を適応し異性化障壁を越えることが現実的になる。また、分子種の選別は分子クラスターの信号を多量にあるモノマーの信号から分離するのに役立つと予想される。本研究はこのように有望な振動波束制御技術の提案・実証という側面もある。

1.5 本論文の構成

本論文では、電子基底状態における大振幅振動波束を実験的に制御することを目的とした。また、回転を古典的に、振動を量子力学的に取り扱うハイブリッド計算の開発も行い、計算結果と実験の比較も行った。第 2 章では、2-フルオロビフェニル分子に超短パルスレーザーのパルス対を照射することで、ねじれ振動の波束干渉による状態分布変化を観測し、さらにねじれ振動のポテンシャルを決定した研究について説明する。第 3 章では、振動波束制御を分子配向制御と組み合わせることで、2-フルオロビフェニル分子における分子回転による振動波束干渉の減衰を抑制した研究について説明する。第 4 章では、複数の Raman 活性な大振幅振動モードを持つジフェニルメタンについて、振動波束干渉を利用することでモード選択的励起を実現した研究について説明する。

第2章 超短パルス対を用いた2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御

2.1 導入

本章では、ねじれ振動を持つ最もシンプルな系の1つである2-フルオロビフェニル分子(2-FBP)を対象とし、状態選択的イオン検出インパルス誘導 Raman 分光 (state-selective ionization-detected impulsive stimulated Raman spectroscopy: s^2 ID-ISRS) を適応することで、2-FBP のねじれ振動波束の制御・観測を行った。ビフェニル分子 (BP) とその誘導体は、ねじれ振動を持つ典型的な分子であるという重要性から、実験的 [19,20,25,30,31,33] ・理論的 [33,35–39] に精力的に研究されてきた。しかしながら、 S_0 状態におけるねじれ運動の実験的情報は、まだ限られている。BP とその重水素置換体において、 $v = 1$ のエネルギーのみがそれぞれ共鳴 2 光子イオン化 (resonance-enhanced two-photon ionization: R2PI) スペクトルにおけるホットバンドと分散蛍光 (dispersed fluorescence: DF) スペクトルによって観測されている。 $v > 1$ への遷移が DF によって観測されない原因は、低い蛍光量子収率および Franck-Condon 因子に起因されと考えられる [30,31]。

BP よりも 2-FBP の方が、 $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移における R2PI スペクトル構造が混雑していないため [31]、2-FBP を s^2 ID-ISRS によって振動波束ダイナミクスを調査する最初の対象分子とした。本研究ではインパルス誘導 Raman 散乱 (impulsive stimulated Raman scattering: ISRS) による非断熱振動励起 (nonadiabatic vibrational excitation: NAVEX) を利用することで、最大 $v = 3$ までのねじれ振動のエネルギー構造を実験的に決定した。超短パルスを使用した NAVEX は必然的に非断熱回転励起 (nonAdiabatic rotational excitation: NAREX) を伴う。NAVEX を引き起こすレーザー電場と分子分極率の相互作用は空間的な分子配向に依存し、アンサンブル中の振動ダイナミクスは回転ダイナミクスと分けることができない。これまで、BP とその誘導体におけるねじれ運動と分子回転のカップリングを考慮した計算がいくつか行われてきた [9,10,72–74]。厳密に系の時間発展を計算するためには、1次元の振動と3次元の分子回転を考慮した4次元の時間依存 Schrödinger 方程式 (time-dependent Schrödinger equations: TDSE) を解く必要がある [72–74]。しかしながら、十分な量の基底関数を用いてそのような量子計算を行うことは、特に考慮する必要がある回転固有状態の数が多すぎるため、計算負荷の面から現実的ではない [74]。

これまでのいくつかの研究では回転を完全に無視、もしくはビフェニル誘導体における2つの芳香環を結ぶ軸周りの回転のみを考慮した簡潔化された計算が行われた [9,10,61–63,72–78]。この2次元 (1次元ねじれ運動 + 1次元回転) の取り扱い、これまで CEI を用いて波束を時間領域で観測した実験 [60–63] のように、ポンパルス照射前に分子を予め断熱整列させたような状況 [74] で

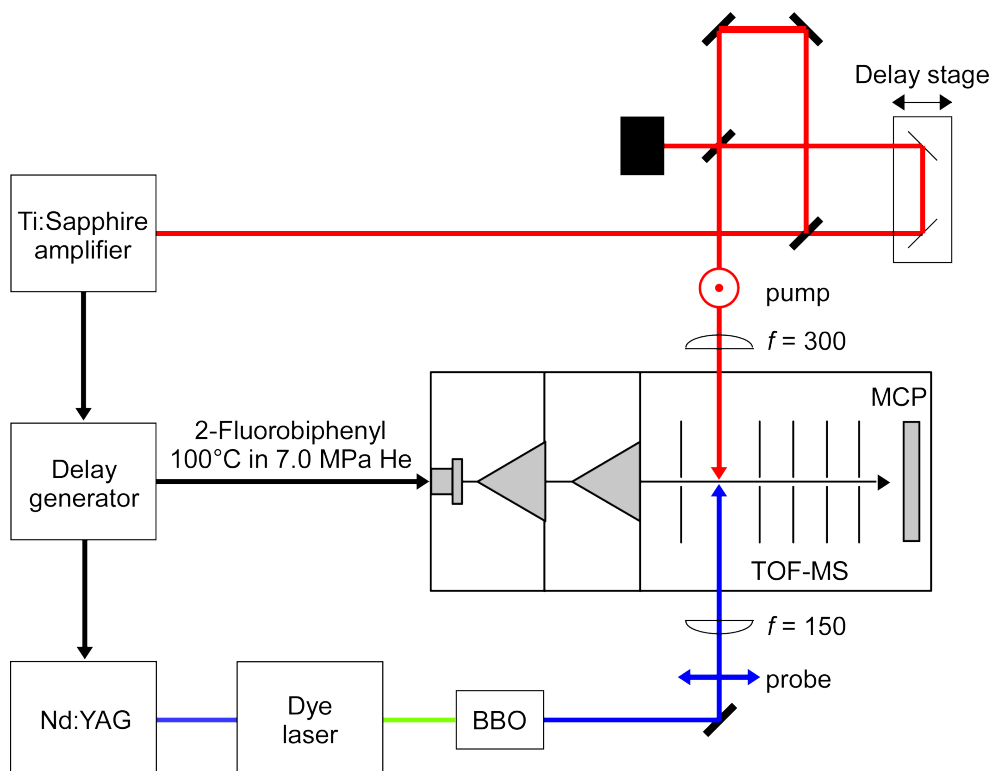


図 2.1: 実験セットアップの模式図。BBO: 2 倍波発生のための非線形結晶 (β -barium borate)

適切と言える。しかしながら、通常の実験条件では、本研究でもそうであるように、分子アンサンブルの初期配向は等方的である。計算と理論の詳細な比較は、根底にある物理を深く理解するために必要不可欠であるため、ねじれ振動と 3 次元分子回転を考慮した 4 次元計算を実行可能な計算負荷で行う方法が望まれる。そこで、本研究では 4 次元ハイブリッド計算を開発した。この計算では、1 次元のねじれ運動は TDSE を解くことで量子力学的 (Quantum-Mechanical: QM) に計算し、アンサンブル中における 3 次元の分子回転は古典トラジェクトリ (Classical Trajectory: CT) 計算によって追跡した。この QM/CT 4 次元ハイブリッド計算は s^2 ID-ISRS で得られた実験結果を計算によって再現するために使用された。実験と計算を組み合わせた本研究では、コヒーレントなねじれ運動のダイナミクスにおける興味深い回転の影響を明らかにした。

2.2 実験・計算方法

2.2.1 実験概要

本研究は NAREX を調査した先行研究に類似した実験セットアップで行った [67–70]。図 2.1 に本研究の実験セットアップを示す。真空チャンバーは差動排気されており、分子線源部、イオン化部、検出部の 3 部屋に分かれている。それぞれターボ分子ポンプ (TGkine4200M-B, Osaka Vacuum, 4200 Ls^{-1} および nEXT400, Edwards, $400 \text{ Ls}^{-1} \times 2$ 台) によって真空引きされている。さらに、バックアップポンプとして分子線部はロータリーポンプ (E2M80, Edwards, 1300 Lmin^{-1})、イオ

第2章 超短パルス対を用いた 2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御

ン化部および検出部は1台のスクロールポンプ (XDS10, Edwards, 150 Lmin^{-1}) で真空引きされている。非測定時の真空度はそれぞれ $3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 、 $4 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 、 $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 程度であった。ガス導入時の真空度は、それぞれ $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、 $9 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 程度であった。イオンの分離・検出には、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) を使用した。He の背圧 7 MPa, 100°C のサンプルホルダーに充填された 2-FBP (FUJIFILM Wako, 純度 96%) を、0.15 mm の出口径をもつパルスバルブ [79] から、250 Hz の繰り返し周波数で TOF 軸と平行に噴出し、超音速分子線を生成した。生成された分子線は、それぞれ 2.6 mm と 2.0 mm の穴径をもつ2つのスキマーによって切り出されている。実験的に観測された振電バンドと、計算された回転定数をもとにしてシミュレーションした振電バンドを比較することで、断熱冷却された分子の回転温度は、0.7 K と見積もられた (第 2.6.2 項)。

CW Nd:YVO₄ レーザー (Millennia Pro, Spectra-Physics) によってポンプされた、モードロック Ti:sapphire レーザー (Griffin, KMLabs) からのシード光を、マルチパス増幅器 (Odin-II-HE, Quantronix) によって増幅されたものを分子線に照射した。このレーザーシステムは最大 1 mJ/pulse の強度を持ち、半値全幅 (FWHM) 約 35 fs のパルス幅をもつ中心波長約 795 nm の近赤外超短パルスを 1 kHz の周波数で生成する。増幅されたレーザー出力を、Mach-Zehnder 干渉計に導入することで、等しい強度を持つパルス対を生成した。パルス対の間隔は、ガラスブロック内蔵のコンピュータ制御線形可動ステージ (KST(GS)-100, Sigma Koki) を用いて、10 μm 刻みで変化させた。生成したパルス対を、互いの偏光を平行に保ったまま合流させ、分子線に対して垂直に入射した。このように生成された超短パルスを、今後はポンプパルスと呼ぶ。マルチパス増幅器におけるコンプレッサーの回折格子の位置を変えることで、ポンプパルスを半値全幅にして約 140 fs まで伸長し、ポンプパルスによる望ましくないイオン化を抑制した。また、ポンプパルスは $f = 300 \text{ mm}$ の平凸レンズによって緩く集光した。

ポンプパルス照射後、2-FBP に $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の振電バンドに対応する、約 280 nm のナノ秒パルスを照射することで R2PI によってプローブした。プローブパルスは、250 Hz で駆動するダイオードポンプ Nd:YAG レーザー (SpitLight EVO S-250, InnoLas) によってポンプされた、Coumarin153 エタノール溶液をレーザー媒質とした色素レーザー (Allegro-Dye, Sirah) の倍波として生成した。プローブパルスの周波数分解能は 0.2 cm^{-1} だった。また、パルス強度は $0.4 \mu\text{J/pulse}$ だった。ポンプパルスとプローブパルスの遅延時間は 300 ns に固定した。ポンプパルスとプローブパルスの偏光方向は TOF 軸に対してそれぞれ、垂直および平行にした。ポンプパルスを照射された分子のみをプローブするために、プローブパルスは $f = 150 \text{ mm}$ の平凸レンズによってきつく集光した。集光点におけるビームサイズはポンプパルスとプローブパルスでそれぞれ $1,100 \mu\text{m}^2$ と $300 \mu\text{m}^2$ だった。

R2PI によって生成された分子を、直流電場によって加速し、2 段のマイクロチャンネルプレート (MCP) によって検出した。TOF-MS の質量分解能は $M \approx 170$ において $M/\Delta M \approx 10^3$ だった。MCP からの出力を増幅し、デジタルオシロスコープ (WavePro 735Zi, 40 GS/s with a 3.5 GHz bandwidth, LeCroy) によって記録した。そしてオシロスコープの信号を、パーソナルコンピュー

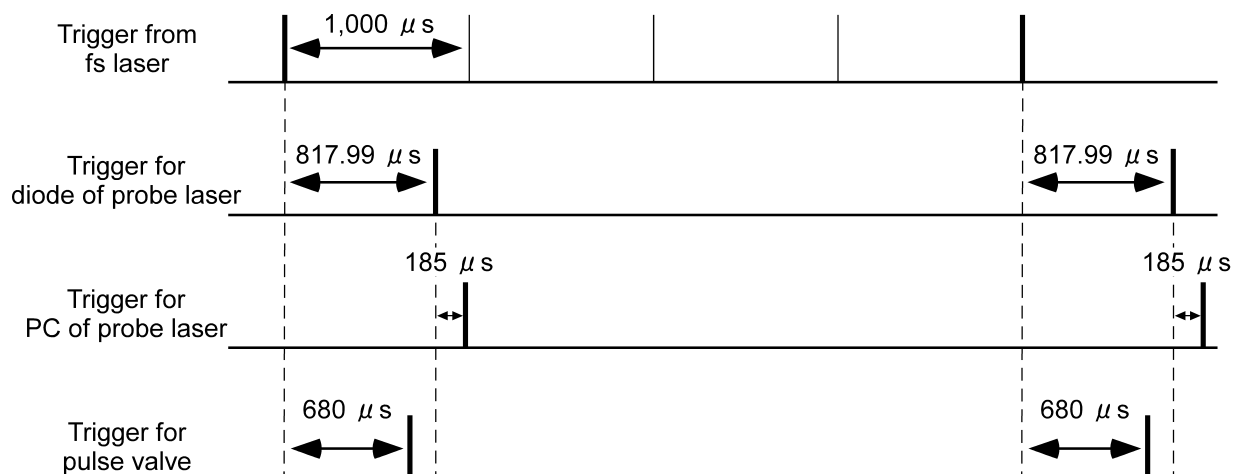


図 2.2: タイミングダイアグラム図。フェムト秒レーザーからのトリガーをデジタル遅延回路に送り、1/4 分周してプローブレザーのダイオード、ポッケルスセルおよびパルスバルブへのトリガーの時間基準とした。PC: ポッケルスセル。

ターに転送し、さらなる解析に利用した。

2.2.2 制御系

測定のタイミングダイアグラムを図 2.2に示す。測定系全体のタイミング制御は、市販のデジタル遅延回路 Digital delay generator (DG645, DG535 Stanford research systems) を用いて行った。ポンプ光の増幅器は 1,000 Hz でシード光を増幅しており、それに同期した 1,000 Hz の信号を出力する。増幅器から出力されるこの信号をデジタル遅延回路に送り、1/4 分周して Nd:YAG レーザーのダイオード、ポッケルスセル (PC) およびパルスバルブへのトリガーとした。

2.2.3 計算方法

シミュレーションに用いる、分子の最安定構造、慣性モーメント、エネルギーおよび分極率のねじれ角依存性を計算するために密度汎関数 (Density Functional Theory: DFT) 計算を行った。全ての DFT 計算は Gaussian 09 を用いて、B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP で行った [80–84]。

2.3 理論

本節では、2-FBP に 2 発の超短パルス照射したときの、ねじれ運動ダイナミクスを記述するための枠組みを説明する。

2.3.1 座標系

本研究では4つの座標系を導入した。1つ目は実験室系であり (X, Y, Z) と表記する。ここで Z はポンプパルスの偏光方向と平行になるように定義する。残りの3つの座標系を図2.3に示す。2つ目の座標系である慣性主軸系は (x, y, z) と表記する。3つ目の座標系 (x', y', z') は z' 軸が2つの芳香環をつなぐ C-C 結合と重なるように定義し、内部座標と呼ぶ。 x' と y' は Eckart 条件を満たすように (ねじれ運動によって生じる角運動量を最小化するように) 定義する。最後の座標系 (x'', y'', z'') では、 x'' は F を持つ芳香環と平行になり、 z'' は z' と一致するように定義し、参照座標と呼ぶ。今後 z' (z'') 軸をねじれ軸と呼ぶ。2つの芳香環が作る二面角 (ねじれ角 ϕ_d) はねじれ運動を表す座標である。 $\phi_d = 0$ のとき内部座標と参照座標は一致する。

これらの座標の間の相互変換は以下のように書ける。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \Phi(\phi, \theta, \chi) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \Phi(\delta, \epsilon, \zeta) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \mathbf{R}_{z'}(\eta\phi_d) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

ここで、 (ϕ, θ, χ) は空間固定系と慣性主軸系を結ぶ Euler 角であり、 Φ と $\mathbf{R}_{z'}$ は [85] で定義される方向余弦行列、および z' 軸周りの回転行列である。 δ, ϵ, ζ で表される角度の値はそれぞれ、 $\approx 0.91\pi, \approx 0.02\pi, \approx -0.91\pi$ だった。 η はねじれ角 ϕ_d に対する、 x' と x'' がなす角度の比である。慣性主軸系の原点は重心であるのに対し、内部座標の重心はねじれ軸上にある。これらの原点のシフトを表すベクトルを式2.2に示すように (x_0, y_0, z_0) とした。分極率テンソルは参照座標 (x'', y'', z'') で表現すると、シンプルな関数でフィットすることができる。参照座標における分極率テンソルを α^{ref} と表記する。2つの芳香環が剛体だと近似すると、 α^{ref} はねじれ角 ϕ_d のみに依存する。一方で、空間固定系 (X, Y, Z) における分極率 α^{lab} は、分子配向にも依存する。つまり、 α^{lab} は Euler 角 $(\phi, \theta, \chi) \equiv \Omega$ とねじれ角を用いて以下のように表現できる。

$$\alpha^{\text{lab}}(\phi_d, \Omega) = {}^t\Phi(\Omega) {}^t\Phi(\delta, \epsilon, \zeta) {}^t\mathbf{R}_{z'}(\eta\phi_d) \alpha^{\text{ref}}(\phi_d) \mathbf{R}_{z'}(\eta\phi_d) \Phi(\delta, \epsilon, \zeta) \Phi(\Omega) \quad (2.4)$$

2.3.2 フィールドフリーのハミルトニアン

ねじれ軸周りの運動を表すハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2I_F} \frac{\partial^2}{\partial \phi_F^2} - \frac{\hbar^2}{2I_H} \frac{\partial^2}{\partial \phi_H^2} + V_{\text{tor}}(\phi_F - \phi_H) \quad (2.5)$$

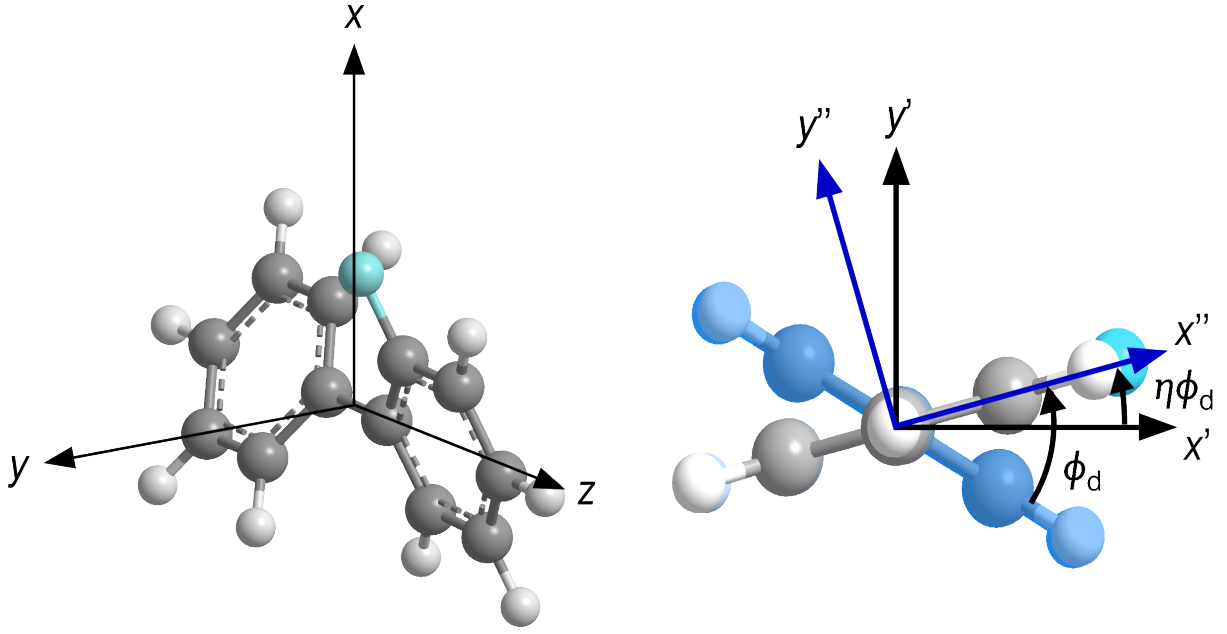


図 2.3: 2-FBP に対して定義された 3 つの分子固定軸

ここで、 ϕ_F と ϕ_H は F を持つ芳香環と持たない芳香環のねじれ角周りの角度であり、 I_F と I_H は対応する慣性モーメントである。 $V_{\text{tor}}(\phi_F - \phi_H)$ はねじれ運動軸上のポテンシャルエネルギー関数である。式 2.5 で表されるハミルトニアンは、以下のようにねじれ角 ϕ_d とねじれ角周りの分子全体 $\phi_{z'}$ の回転角を関数としたものに変換することができる。

$$H_{2D} = -\frac{\hbar^2}{2I_{z'z'}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_{z'}^2} - \frac{\hbar^2}{2I_{\text{rel}}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} + V_{\text{tor}}(\phi_d) \quad (2.6)$$

ここで、 $I_{z'z'} = I_H + I_F$ および $I_{\text{rel}} = I_H \cdot I_F / (I_H + I_F)$ である。回転角およびねじれ角は以下の関係を満たす。

$$\phi_F = \phi_{z'} + \eta\phi_d \quad (2.7)$$

$$\phi_H = \phi_{z'} - (1 - \eta)\phi_d \quad (2.8)$$

ここで

$$\eta = \frac{I_H}{I_H + I_F} \quad (2.9)$$

である。これまではねじれ軸周りの運動のみを考えてきた。3 次元の回転を考慮した場合、全ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H_{4D} = H_{\text{rot}} + H_{\text{tor}} \quad (2.10)$$

ここで

$$H_{\text{rot}} = -\frac{\hbar^2}{2I_{x'x'}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_{x'}^2} - \frac{\hbar^2}{2I_{y'y'}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_{y'}^2} - \frac{\hbar^2}{2I_{x'x'}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_{x'} \partial \phi_{y'}} - \frac{\hbar^2}{2I_{z'z'}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_{z'}^2} \quad (2.11)$$

$$H_{\text{tor}} = -\frac{\hbar^2}{2I_{\text{rel}}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} + V_{\text{tor}}(\phi_d) \quad (2.12)$$

である。ここで、 $(\phi_{x'}, \phi_{y'}, \phi_{z'}) \equiv \mathbf{\Omega}'$ は内部座標系のそれぞれの軸周りの回転角を表しており、 $I_{\alpha\beta} (\alpha, \beta = x', y', z')$ は慣性テンソルの成分を表している。ねじれ軸は慣性主軸系における z 軸とほぼ一致しており、 $I_{x'z'}$ と $I_{y'z'}$ は他の要素よりも十分に小さい。そのため、対応する成分を式 2.11 では無視した。ハミルトニアンが式 2.10 のように書けるため、分子運動はねじれ運動と、内部座標軸の軸周りの回転に分離して取り扱うことができる。ここで、重心のねじれ軸からのシフトを表すベクトル (x_0, y_0, z_0) の大きさは小さいので、並進運動を内部運動と分離するために、重心はねじれ軸上にあると近似した。内部座標の配向を表す角度 $\mathbf{\Omega}'$ は、慣性主軸系 $\mathbf{\Omega}$ の配向を表す角度に変換することができる。そのため、回転の波動関数は Euler 角 $\mathbf{\Omega}$ で表現することができる。分子運動全体のハミルトニアンは以下のように、 $H_{\text{tor}}(\phi_d)$ の固有関数であるねじれ波動関数 $\psi_v(\phi_d)$ と、 $H_{\text{rot}}(\mathbf{\Omega})$ の固有関数である回転波動関数 $\psi_{\text{rot}}(\mathbf{\Omega})$ の積として表すことができる。

$$\psi(\phi_d, \mathbf{\Omega}) = \psi_v(\phi_d) \cdot \psi_{\text{rot}}(\mathbf{\Omega}) \quad (2.13)$$

厳密には、慣性モーメントと $\mathbf{\Omega}$ の周期的境界条件はねじれ角に依存する [86]。これらの効果によって、原理的にねじれ運動と回転運動はカップルする。しかしながら、ねじれ振動と分子全体の回転のタイムスケールは桁異なるため、ねじれ運動と分子回転のカップリングは十分に小さいと予想される。量子化学計算により得られた慣性モーメントによると、分子回転の周期は > 0.5 ns である一方、ねじれ振動の周期は後に示すように約 0.6 ps である。過去のビフェニルおよびビフェニルと同じ対象性を持つ分子を対象とした理論研究では、慣性モーメントのねじれ角依存性は振動波束の振る舞いにほとんど影響しないことが示されている [74]。

2.3.3 ねじれ運動のエネルギーと波動関数

ねじれ振動の固有エネルギーと固有関数は、以下の時間に依存しない Schrödinger 方程式 (Time-Independent Schrödinger equation: TISE) を解くことで得ることができる。

$$H_{\text{tor}}\psi_v(\phi_d) = \left[-\frac{\hbar^2}{2I_{\text{rel}}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} + V_{\text{tor}}(\phi_d) \right] \psi_v(\phi_d) = E_v \psi_v(\phi_d) \quad (2.14)$$

ここで、 $I_{\text{rel}} (= 60.8 \text{ u}^2 = 1.01 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2)$ は DFT 計算により構造最適化することで得た。対称性を考慮すると、ねじれポテンシャルは以下の関係を満たす。

$$V_{\text{tor}}(\phi_d) = V_{\text{tor}}(\pi + \phi_d) = V_{\text{tor}}(2\pi - \phi_d) = V_{\text{tor}}(\pi - \phi_d) \quad (2.15)$$

そして、 $V_{\text{tor}}(\phi_d)$ は以下のように Fourier 級数で展開できる。

$$V_{\text{tor}}(\phi_d) = \sum_{n=0}^{\infty} V_{2n} \cos(2n\phi_d) \quad (2.16)$$

ねじれポテンシャル関数を得るために、ねじれ角を 10° の刻みで、 $0-90^\circ$ の範囲を掃引しながら、ねじれ角以外の座標を DFT 計算によって構造最適化して、それぞれのねじれ角におけるエネルギーを計算した。得られた $V_{\text{tor}}(\phi_d)$ を式 2.4 に示す。固有関数 $\psi_v(\phi_d)$ と固有エネルギー E_v を求めるた

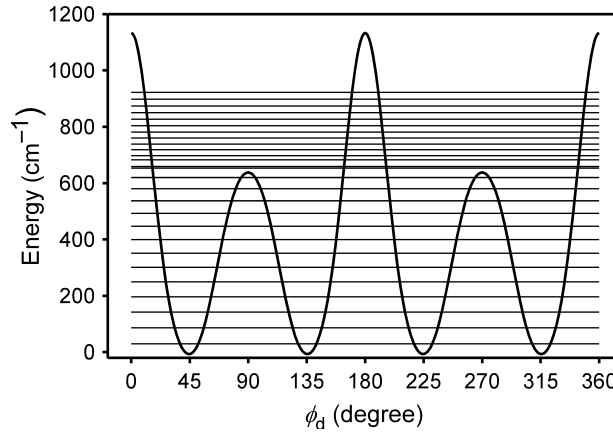


図 2.4: 2-FBP における、ねじれ運動に対するポテンシャル関数 $V_{\text{tor}}(\phi_d)$ と対応する固有エネルギー

めに、 $\psi_v(\phi_d)$ を、自由回転子の波動関数を基底関数として展開した。

$$\psi_m(\phi_d) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(m\phi_d) & m = 1, 2, 3, \dots \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(m\phi_d) & m = -1, -2, -3, \dots \end{cases} \quad (2.17)$$

自由回転子の波動関数を基底としたハミルトニアン行列 H_{tor} を対角化することで、 E_v と $\psi_v(\phi_d)$ を得た。ハミルトニアン行列はねじれ角の変換に対する対称性に依じて、以下のように4つの領域にブロック対角化される（詳細は第 2.6.1 項参照）。

$$m = 0, 2, 4, \quad \psi_m(\phi_d) = \psi_m(\pi + \phi_d) = \psi_m(2\pi - \phi_d) = \psi_m(\pi - \phi_d) \quad (2.18)$$

$$m = -2, -4, \quad \psi_m(\phi_d) = \psi_m(\pi + \phi_d) = -\psi_m(2\pi - \phi_d) = -\psi_m(\pi - \phi_d) \quad (2.19)$$

$$m = -1, -3, \quad \psi_m(\phi_d) = -\psi_m(\pi + \phi_d) = -\psi_m(2\pi - \phi_d) = \psi_m(\pi - \phi_d) \quad (2.20)$$

$$m = 1, 3, 5, \quad \psi_m(\phi_d) = -\psi_m(\pi + \phi_d) = \psi_m(2\pi - \phi_d) = -\psi_m(\pi - \phi_d) \quad (2.21)$$

これら4つのブロックを対角化することで得られる固有関数 $\psi_{\text{tor}}(\phi_d)$ は、置換反転群 $G_4(C_{2v}(M))$ における $A_1/A_2/B_1/B_2$ の対称性を持つ [87]。

ポテンシャル障壁よりも十分にエネルギーが小さい領域では、 $A_1/A_2/B_1/B_2$ の対称性をもつ固有関数はエネルギー的にほぼ縮退しており、トンネル分裂によってわずかに分裂している。例えば、最もエネルギーが小さい4つの状態のエネルギー差は、 10^{-13} cm^{-1} 以下であると計算された。これらの固有状態では、図 2.5a に示すように、確率密度が4つのポテンシャル井戸に集中しており、4つの固有関数の確率分布はほぼ同一である。厳密な固有関数を使用する代わりに、4つのほぼ縮退した固有関数の線形結合を取ることで、図 2.5b に示すように、1つの井戸に局在化した関数を生成することができる。今後のねじれ振動波束の解析では $0^\circ < \phi_d < 90^\circ$ の範囲に局在化した関数のみを固有関数として取り扱い、これらをエネルギーが低い順に $v = 0, 1, 2, \dots$ の振動準位と命名し

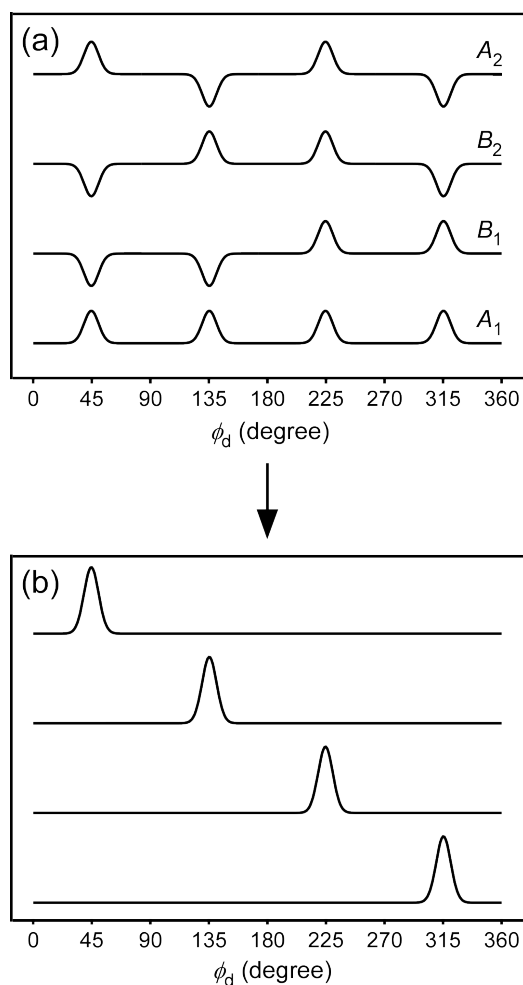


図 2.5: (a) エネルギーが最も低いほぼ縮退した4つの固有関数と、(b) (a) における関数の線形結合を取ることで得られた、局在化した関数。

た。実際のコーディングでは、4種類の固有関数を計算してその線形結合をとることはせず、単に $\psi_m (m = 0, 2, 4, \dots)$ を基底とした固有関数のみを計算し、その関数の $0^\circ < \phi_d < 90^\circ$ の範囲のみを取り出し振幅を倍にすることで1つの井戸に局在化した関数を計算した。ほとんど縮退した4つの固有関数の確率分布はほぼ同一であるため、このような手続きで計算された関数もほとんど縮退した固有関数の線形結合をとることで得られた関数も同一となる。

2.3.4 レーザー電場との相互作用

非共鳴の ISRS では、レーザー電場と分子の間の相互作用を表すハミルトニアンは以下のように書ける [61]。

$$H'(t, \phi_d, \mathbf{\Omega}) = -\frac{1}{4}E^2(t)\alpha_{ZZ}^{\text{lab}}(\phi_d, \mathbf{\Omega}) \quad (2.22)$$

α_{ZZ}^{lab} は空間固定系における分極率の ZZ 成分である。ここで、Z はレーザー電場と平行な軸である。また、 $E(t)$ はレーザー電場の包絡線である。空間固定系における分極率は式 2.4 で与えら

れる。式 2.22 の相互作用部分はねじれ角 ϕ_d と Euler 角 $\mathbf{\Omega}$ を含んでいるため、全ハミルトニアン $H_{\text{total}} = H_{\text{rot}} + H_{\text{tor}} + H'$ の解である時間依存の波動関数は、ねじれ運動と分子回転の波動関数の直積として記述することができない。代わりに、全波動関数はねじれ運動の波動関数と回転波動関数の直積の線形結合として書くことができる。

TDSE を解いて波束のダイナミクスをシミュレーションするためには、波束を十分な数の基底関数で展開する必要がある。しかしながら、2-FBP のような分子は小さい回転定数と、大きな分極率異方性をもつため、少なくとも数百の回転固有状態を基底として含めた計算が必要となり、そのような計算は現実的ではない [74]。

2.3.5 古典的回転計算

第 2.3.6 項では分子振動を量子力学的に取り扱いつつ、3 次元回転を古典的に取り扱う 4 次元ハイブリッド計算を取り扱う。本項ではそのハイブリッド計算で使用する、古典的な分子回転の計算について説明する。回転の計算は Averbukh らの先行研究を参考にした [88, 89]。本項ではその計算手順を記載する。解析力学の公式から以下が得られる。

$$P_\delta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\delta}} \quad (2.23)$$

$$\delta = \phi, \theta, \chi \quad (2.24)$$

ここで、 P は一般化運動量、 L はラグランジアン、 δ はオイラー角である。第 2.3.2 項において、オイラー角から構成されるベクトルを $\mathbf{\Omega} = (\phi, \theta, \chi)$ のように定義した。一方で、 δ は ϕ, θ, χ のいずれか 1 つを表す記号である点に注意すること。式 2.23 の左辺は以下のように書ける。

$$P_\delta = P_\delta(0) - \int \frac{\partial V}{\partial \delta} dt \quad (2.25)$$

ここで

$$V(t) = -\frac{1}{4}E^2(t)\alpha_{ZZ}^{\text{lab}}(\phi_d, \mathbf{\Omega}) \quad (2.26)$$

である。また、 $P_\delta(0)$ は 1 発目のポンプ照射直前の一般化運動量である。以上から式 2.23 の左辺はさらに以下のように変形される。

$$P_\delta = P_\delta(0) + \frac{1}{4} \frac{\partial \alpha_{ZZ}}{\partial \delta} \int E^2 dt \quad (2.27)$$

次に式 2.23 の右辺について考える。ラグランジアンは角速度 $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ を用いて以下のように書ける。

$$L = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 \quad (2.28)$$

$$\begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\dot{\phi} \sin(\theta) \cos(\chi) + \dot{\theta} \sin(\chi) \\ \dot{\phi} \sin(\chi) \sin(\theta) + \dot{\theta} \cos(\chi) \\ \dot{\chi} + \dot{\phi} \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

第2章 超短パルス対を用いた2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御

式 2.28 および 2.29 から、式 2.23 の右辺は δ と $\dot{\delta}$ の関数であることがわかり、以下のように書ける。

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\delta}} = f_{\delta}(\delta, \dot{\delta}) \quad (2.30)$$

式 2.23、2.27 および 2.30 から下式を得られる。

$$P_{\delta}(0) + \frac{1}{4} \frac{\partial \alpha_{ZZ}}{\partial \delta} \int E_Z^2 dt = f_{\delta}(\delta, \dot{\delta}) \quad (2.31)$$

式 2.31 に 1 発目のポンプ照射時 ($t = 0$) の一般化座標 $\delta(0)$ 、一般化運動量 $P_{\delta}(0)$ および超短パルスのパラメーターを入力して、1 発目のポンプ照射直後の $\dot{\delta}$ を得られる。本研究ではポンプレーザーのパルス幅が、分子全体の回転の周期と比較して十分に小さいため、分子配向はパルス照射の間変化しないと仮定した（撃力近似）。また、慣性主軸系における角運動量は以下のように書ける。

$$M_k = I_k \omega_k \quad (k = x, y, z) \quad (2.32)$$

ここで、 I_k は k 軸回りの慣性モーメントである。さらに、 M_k は回転行列を用いることで、空間固定系における角運動量 M_K ($K = X, Y, Z$) に変換できる。自由回転する分子において、 M_K は時間変化しない値である。本計算では、 $t = 0$ におけるオイラー角 $\delta(0)$ 、オイラー角の微分 $\dot{\delta}(t = 0)$ を用いて、式 2.29 から $t = 0$ における角速度 ω_k を計算した。その後、 $t = 0$ における ω_k を用いて式 2.32 から $t = 0$ における M_k を計算し、 $t = 0$ における M_k から回転行列 Φ と $\delta(0)$ を用いて M_K (定数) を計算した。その後、 M_K が時間変化しないことに着目して、逆向きの計算を行った。まず、回転行列を用いて M_K から任意のオイラー角における慣性主軸系の角運動量 $M_k(\phi, \theta, \chi)$ を計算した。その後、式 2.32 を用いて $M_k(\phi, \theta, \chi)$ から $\omega_k(\phi, \theta, \chi)$ を計算した。得られた $\omega_k(\phi, \theta, \chi)$ を用いて、以下の連立微分方程式を解くことで $\delta(t)$ を求めた。

$$\begin{pmatrix} \dot{\phi} \\ \dot{\theta} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\cos \chi \omega_x + \sin \chi \omega_y}{\sin \theta} \\ \sin \chi \omega_x + \cos \chi \omega_y \\ \omega_z - \cos \theta \cdot \frac{-\cos \chi \omega_x + \sin \chi \omega_y}{\sin \theta} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Boltzmann 分布を仮定すると、初期の回転分布は無次元のパラメーターを用いて以下のように表される。計算ではこの分布に従って確率的に 1 発目のポンプ照射時の一般化座標 $\delta(0)$ 、一般化運動量 $P_{\delta}(0)$ を決定した。

$$g(\phi, \theta, \chi, \bar{P}_{\phi}, \bar{P}_{\theta}, \bar{P}_{\chi}) = \sin \theta \frac{\exp \left[-\frac{1}{2} (\bar{P}_{\phi}^2 + \bar{P}_{\theta}^2 + \bar{P}_{\chi}^2) \right]}{\sqrt{\pi (8\pi^2)^3}} \quad (2.34)$$

ここで

$$\begin{aligned}
 \bar{P}_\theta &= \left(P_\theta + \frac{\bar{P}_\phi}{\sin \theta} \cdot \frac{\cos \chi \sin \chi \left(\frac{1}{I_b} - \frac{1}{I_a} \right)}{\frac{\sin^2 \chi}{I_a} + \frac{\cos^2 \chi}{I_b}} \right) \times \sqrt{\frac{\frac{\sin^2 \chi}{I_a} + \frac{\cos^2 \chi}{I_b}}{k_B T}} \\
 \bar{P}_\phi &= P_\phi - \cos \theta P_\chi \\
 \bar{P}_\phi &= \frac{\bar{P}_\phi}{\sin \theta} \sqrt{\frac{1}{k_B T I_a I_b \left(\frac{\sin^2 \chi}{I_a} + \frac{\cos^2 \chi}{I_b} \right)}} \\
 \bar{P}_\chi &= \frac{P_\chi}{\sqrt{I_c k_B T}}
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

また、4 発のポンプパルスを照射する研究（第 3 章）では、ポンプパルスを複数回照射した時の回転トラジェクトリを計算した。例えば、時刻 τ' に 2 発目の超短パルスを照射する場合の回転トラジェクトリを計算する場合は、1 発目のポンプ照射後の一般化座標 $\delta(\tau')$ 、一般化運動量 $P_\delta(\tau')$ を初期条件として同様の計算を行った。式 2.23 と 2.28 から、 M_K を用いると時刻 t における一般化運動量 P_δ は以下に $\delta(t)$ を代入することで求められることがわかる。

$$\begin{pmatrix} P_\phi \\ P_\theta \\ P_\chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_Z \\ -M_X \sin(\phi) + M_Y \cos(\phi) \\ M_X \sin(\theta) \cos(\phi) + M_Y \sin(\phi) \sin(\theta) + M_Z \cos(\theta) \end{pmatrix} \tag{2.36}$$

2.3.6 波束伝搬計算のための 4 次元ハイブリッド計算

4 次元の運動（1 次元ねじれ運動 + 3 次元回転）を完全に量子力学的（Quantum Mechanical: QM）に取り扱う方法は計算コストの面から現実的ではないため、1 次元のねじれ運動を時間発展を量子力学的に、3 次元の回転運動を古典的に取り扱う、ハイブリッド計算を導入した。以下の理由から、これらの運動の分離が適切であると考えられる。最初の理由は、既に述べたように、ねじれ運動と回転のタイムスケールは 3 桁以上異なることである。ねじれ振動の周期は約 0.6 ps である一方、回転定数から見積もられる回転の周期は 0.5 ns 以上である。2 つ目の理由は、本研究では 100 ps 以内のねじれ振動波束ダイナミクスを調査しているが、先行研究では古典トラジェクトリ計算で得られたポンプ光照射後初期の整列ダイナミクスが、完全量子計算で得られたものとほとんど一致することが示されていることである [88, 89]。回転を古典的に取り扱う本ハイブリッド計算では、分子配向は時間の関数 $\Omega(t)$ となり、それぞれの分子に対して定まった値を持つ。ここでは、同一の強度変化を持つ超短パルス対が分子に照射される。最初のパルスは $t = 0$ に到達し、次のパルスは $t = \tau$ に到達する。パルス幅が分子全体の回転の周期と比較して十分に小さいため、分子配向はパルス照射の間変化しないとみなせる。レーザー電場と分子の相互作用によるハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H'(t, \phi_d; \tau) = -\frac{1}{4} E^2(t) \alpha_{ZZ}^{\text{lab}}(\phi_d; \Omega(0)) - \frac{1}{4} E^2(t - \tau) \alpha_{ZZ}^{\text{lab}}(\phi_d; \Omega(\tau)) \tag{2.37}$$

第2章 超短パルス対を用いた2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御

右辺の第一項と第二項はそれぞれ、1発目、2発目のパルスと分子の相互作用を表している。パルス包絡線関数 $E(t)$ は、 $t = 0$ に中心を持ち、実験と同じパルス幅 140 fs (FWHM) をもつガウス関数であると仮定した。4次元ハイブリッド計算の詳細な手順は以下の通りである。

1. 回転温度 0.7 K の Boltzmann 分布のもと、ランダムに分子の初期配向 $\Omega(t = 0)$ と初期角運動量を決定。
2. 式 2.37 の第一項に対応する相互作用を計算することで、1発目の超短パルスによって加えられる古典的トルクを求めた。ここで、レーザーパルスが照射されている間は分子配向は変化しないと仮定した（撃力近似）。得られた初期条件のもと、 $t = 0\text{--}100$ ps の範囲で、慣性主軸系の回転古典トラジェクトリ $\Omega(t)$ を計算した。回転古典トラジェクトリ計算の詳細は第 2.3.5 項を参照。
3. 手順 2 で得られた分子配向 $\Omega(t)$ を用いて、ねじれ振動波束の時間発展を計算した。レーザー電場との相互作用を含む全ハミルトニアンは、 $H_{\text{tor}} + H'(t, \phi_d; \tau)$ と書ける。ここで、 t と ϕ_d は変数で、 τ はパラメーターである。そして、ねじれ運動の TDSE は以下のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \phi_d; \tau) = [H_{\text{tor}}(\phi_d) + H'(t, \phi_d; \tau)] \Psi(t, \phi_d; \tau) \quad (2.38)$$

TDSE の解である波束 $\Psi(t, \phi_d; \tau)$ は、以下のように、式 2.14 を解くことで得られる固有関数 $\psi_v(\phi_d)$ で展開することで得られる。

$$\Psi(t, \phi_d; \tau) = \sum_v c_v(t; \tau) \exp(-i\omega_v t) \psi_v(\phi_d) \quad (2.39)$$

ここで、 $\omega_v = E_v/\hbar$ である。展開係数 $c_v(t; \tau)$ は以下の連立微分方程式を解くことで得られる。

$$\frac{d}{dt} c_v(t; \tau) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{v'} c_{v'}(t; \tau) e^{-i(\omega_{v'} - \omega_v)t} \int \psi_{v'}^*(\phi_d) H'(t, \phi_d; \tau) \psi_v(\phi_d) d\phi_d \quad (2.40)$$

ここで、初期状態分布はねじれ振動の最低量子状態に集中していると仮定した。つまり、 $c_0(t \rightarrow -\infty) = 1$ かつ $c_v(t \rightarrow -\infty) = 0$ ($v \neq 0$) とした。2発目のポンプパルスが通過した後、展開係数の絶対値は一定となる。展開係数 $c_v(t \rightarrow \infty; \tau)$ の最終的な値は、67 fs 刻みで τ を 0 から 100 ps まで掃引しながら計算した。

4. Boltzmann 分布のもと、初期条件を変えながら 1–3 のステップを繰り返して、10,000 通りのトラジェクトリを計算した。全てのトラジェクトリにおける $|c_v(t \rightarrow \infty; \tau)|^2$ の平均を取ることと、それぞれの振動準位の状態分布 $P_v(\tau) \equiv \langle |c_v(t \rightarrow \infty; \tau)|^2 \rangle$ を求めた。

2.4 結果と考察

2.4.1 R2PI スペクトルとシングルポンプ NAVEX

図 2.6 にポンプ光を照射しない場合と、シングルポンプを照射した場合の、2-FBP の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移におけるオリジンバンド付近の R2PI スペクトルを示す。ポンプ光なしのスペクトル（図

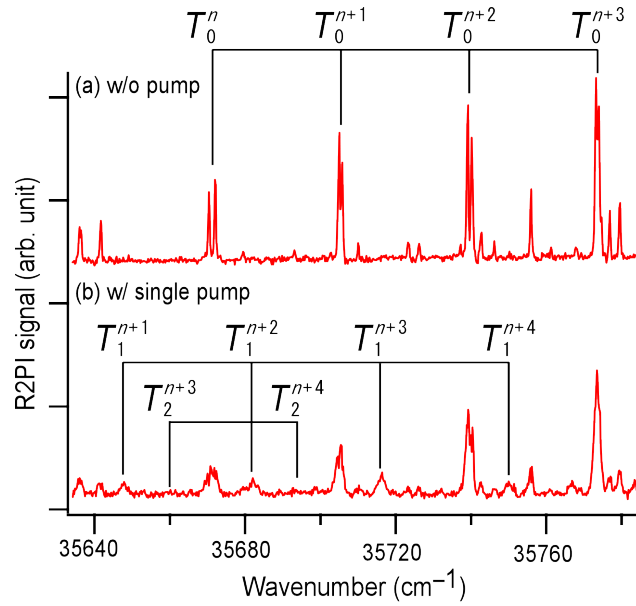


図 2.6: 2-FBP における $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移におけるオリジンバンド付近の R2PI スペクトル。(a) ポンプ光なし、および (b) シングルポンプ照射後。コールドバンドの遷移の帰属は (a) に、ホットバンドの遷移の帰属は (b) に示す。ポンプパルスのピーク強度は 12 TW/cm^2 と見積もられている。

2.6a) では、 $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$ 間隔の遷移バンドが観測された。先行研究から、これらはねじれ振動のプログレーション（以下 T と記す）と帰属できる [31]。十分に断熱冷却されているため、これらは全てコールドバンド、すなわち S_0 の振動基底状態 ($v = 0$) からの遷移である。一方で、電子励起状態における遷移先の v を厳密に帰属することは、小さな Franck-Condon 因子によってオリジンバンドがほとんど観測されないため困難である。そのため、 $\sim 35,670 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドを T_0^n と帰属した。ここで n は正の整数である。プログレーション中のそれぞれの振電バンドは、数波数の間隔でわずかに分裂している。これは、ねじれ振動のプログレーションと、ねじれ振動とねじれ振動以外の振動モードが同時に励起したプログレーションが偶然重なったからだと考えられる。本研究では S_0 における波束ダイナミクスに着目するため、 S_1 の振動構造をこれ以上考察する必要はない。そのため、これらの分裂したバンドをまとめて、ねじれ振動のプログレーションと帰属した。

図 2.6b に示されるように、シングルポンプを照射したスペクトルでは、それぞれのバンドの広がり観測された。また、ポンプパルスのピーク強度は 12 TW/cm^2 と見積もられている。バンドの広がり、NAREX が引き起こされたからだと考えられる [67, 70]。さらに、コールドバンドから $\sim 57 \text{ cm}^{-1}$ 低波数側に、新たなプログレーションが観測された。ねじれ振動は最もエネルギーが低く、Raman 活性が大きい基準モードであるため、新たに観測されたバンドはねじれ振動量子数 $v = 1$ からの遷移であると帰属できる [61]。ホットバンドがコールドバンドから $\sim 57 \text{ cm}^{-1}$ 低波数に現れるという帰属は、後に示すダブルポンプ実験において、 $v = 1$ と 0 エネルギー差が $\sim 57 \text{ cm}^{-1}$ であるという結果とも整合する。図 2.6b を詳細に見ると、 $v = 1$ からの遷移から $\sim 56 \text{ cm}^{-1}$ 低波数側に非常に弱いもう 1 つのプログレーションが観測された。これらを、 $v = 2$ からの遷移に対応

するホットバンドであると帰属した。 $v = 1$ と 2 からの遷移に対応するホットバンドが観測されたことは、ポンプパルスによって ISRS を通じたねじれ振動の NAVEX が引き起こされたことを意味する。

2.4.2 ダブルポンプ NAVEX とねじれ振動のエネルギー構造

NAVEX によって生成された量子状態のコヒーレントな性質を調べるために、ダブルポンプ実験を行った。まず初めに、ねじれ振動のエネルギー構造を構築するために、 s^2 ID-ISRS の時間領域信号を観測することの有益性について紹介する。ここでは、プローブ光の波数を T_2^{n+4} バンドの中央に固定し、パルスペアの間隔を掃引しながら R2PI 信号を観測した。得られた結果を図 2.7a に示す。高い振動準位への励起を引き起こすために、この実験ではそれぞれのポンプパルスのピーク強度を 24 TW/cm^2 に引き上げた。実験結果には、 100 ps 以上の時間に渡って、信号強度の周期的変化が観測された。図 2.7a をフーリエ変換することで、図 2.7b に示すようなフーリエ変換スペクトルが得られる。 $\sim 56 \text{ cm}^{-1}$ および 112 cm^{-1} 周辺に 2 つのピーク集団が観測された。拡大図 (図 2.7c) に示されるように、3 つのピーク (54.8 cm^{-1} , 56.0 cm^{-1} および 57.3 cm^{-1}) は $\Delta v = 1$ のエネルギー差、2 つのピーク (110.8 cm^{-1} および 113.3 cm^{-1}) は $\Delta v = 2$ のエネルギー差に対応するものであると帰属した。フーリエ変換スペクトルにおけるピークの典型的な幅は 0.6 cm^{-1} だった。これは 100 ps の Hanning 窓を用いた時のピーク幅 (0.5 cm^{-1}) と矛盾しない。得られたビート周波数から、 $v = 0-3$ のねじれ振動のエネルギーダイアグラムを求めたものを図 2.7d に示す。これは、ダブルポンプ NAVEX によって $v = 0-3$ の固有状態から構成される振動波束が生成された結果である。ねじれモードは小さな非調和性を示し、これらの準位ではエネルギー間隔が $1.2-1.3 \text{ cm}^{-1}$ ずつ小さくなっている。

DFT 計算によって求められた、ねじれポテンシャル図 2.8 に示す。このポテンシャルに基づいて TISE 計算を行い、ねじれ振動のエネルギー準位を求め、実験結果と比較した結果を表 2.1 に示す。

表 2.1: 実験と計算によって得られたエネルギー準位 (cm^{-1})

v	observed	calculated	scaled
0	0	0	0
1	57.3	54.1	57.4
2	113.3	106.6	113.1
3	168.1	157.6	167.3
4		207.2	220.1
5		255.4	271.6

DFT 計算で得られたポテンシャルから求めたエネルギー間隔は、実験値とほぼ一致し、フーリエ変換スペクトルに現れるピークの帰属の裏付けとなる。計算結果がわずかに過小評価されたため、DFT 計算で得られたポテンシャルを 1.12 倍でスケールリングし、計算されたポテンシャル

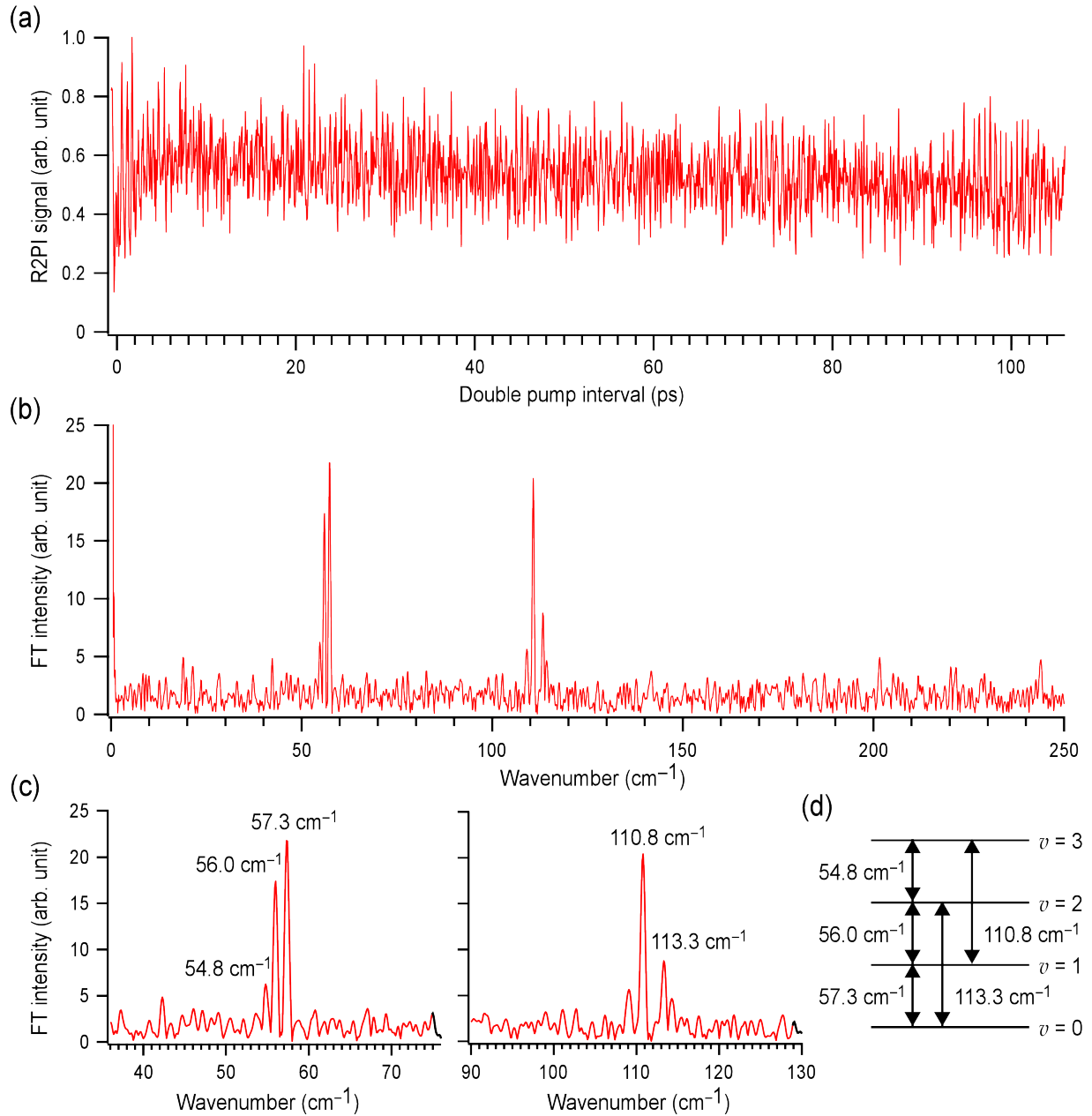


図 2.7: (a) プローブ光の波数を T_2^{n+4} バンドの中央に固定し、パルスペアの間隔を掃引しながら測定した R2PI 信号強度の変化。それぞれのポンプパルスのピーク強度は 24 TW/cm² と見積もられた。(b) (a) から得られたフーリエ変換スペクトル。(c) (b) の拡大図。(d) 実験で観測されたビート周波数から構築されたねじれ振動のエネルギー準位構造。

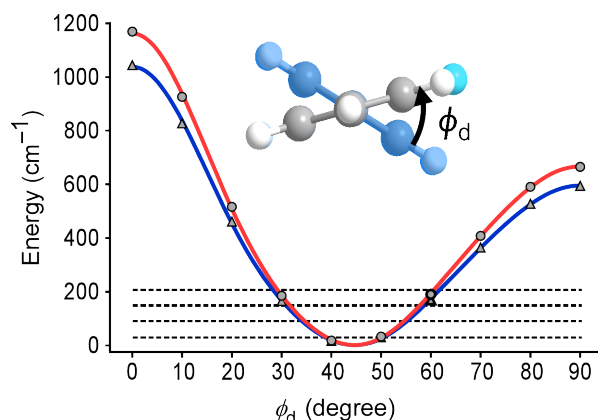


図 2.8: ねじれ運動のポテンシャル関数とエネルギー準位。三角: DFT 計算によって得られたエネルギー。円: スケーリングされたエネルギー。青線: 三角の点をフーリエ級数によってフィッティングした結果。赤線: 同じく円の点をフィッティングした結果。スケージング後の対応するエネルギー準位も示す。エネルギーの原点はポテンシャルの最小値に設定されている。

上の $v = 0$ と 1 の間の間隔が実験値と一致するようにした。スケージングしたポテンシャルの展開係数は以下の通りである。 $V_0 = 403, V_2 = 144, V_4 = 446, V_6 = 85.0, V_8 = 37.0, V_{10} = 18.4$ および $V_{12} = 10.8 \text{ cm}^{-1}$ 。この、スケージングされたポテンシャルを以降の計算に用いた。

2.4.3 ダブルポンプ間隔が大きい領域における振動波束干渉

第 2.4.2 項と同様の実験を、ダブルポンプ間隔が大きい領域まで行った。ここでは、プローブ周波数を T_1^{n+2} バンドの中心に固定し、ポンプパルスのピーク強度を 12 TW/cm^2 に設定した。ダブルポンプ間隔は $0\text{--}100 \text{ ps}$ の領域と 467 ps 付近の領域でスキャンした。ダブルポンプ間隔に対する R2PI シグナルを図 2.9 に示す。この図から、振動コヒーレンスが 467 ps 以上持続していることがわかる。この結果は、ダブルポンプ間隔を長くすることで周波数分解能がさらに向上する可能性を示唆している。

2.4.4 ダブルポンプ NAVEX によるねじれ振動の状態分布移動

本研究の $s^2\text{ID-ISRS}$ 測定では、ナノ秒プローブパルスの周波数帯域幅 ($\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$) は、数 cm^{-1} におよぶ回転によって広がった振電バンド幅よりも非常に小さい。従って、プローブされた信号は分布を持つ回転準位全体のうち、限定されたいくつかの回転位からの遷移に対応する。ダブルポンプ間隔に対する信号強度の変調は、NAREX を介した回転ダイナミクスが寄与している可能性がある。実際に R2PI 信号の時間変化は、プローブ光の周波数依存性を示した (第 2.6.3 項参照)。ねじれ運動に関連した状態分布移動のみを抽出するために、以下の手順を用いた。 T_1^{n+2} の測定では $35,645\text{--}35,650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲、 T_2^{n+4} の測定では $35,657\text{--}35,662 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で、プローブ光の波数を 0.25 cm^{-1} 間隔で掃引しながらダブルポンプ間隔に対する R2PI 信号の時間変化を測定した。

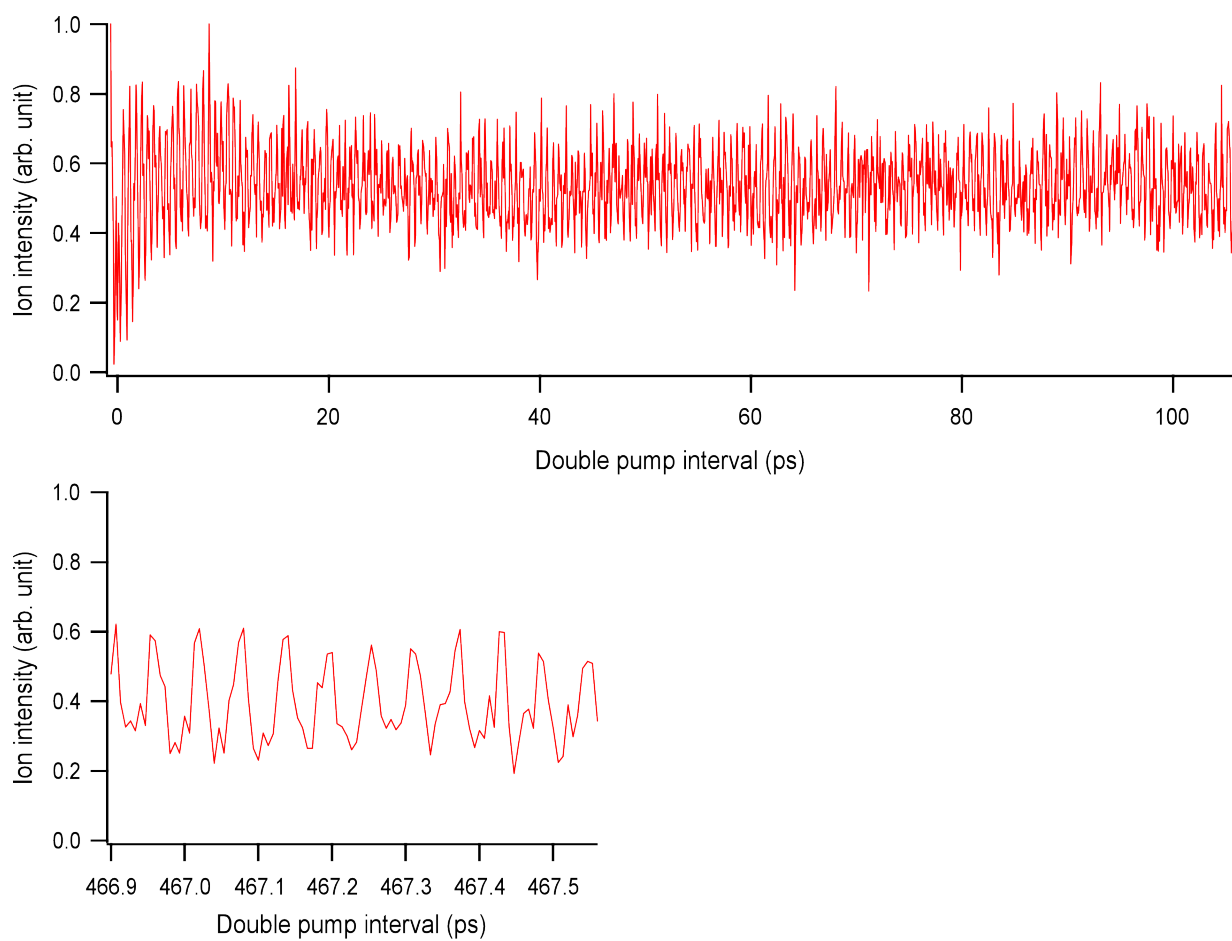


図 2.9: プローブパルス周波数を T_1^{n+2} バンドの中心に設定してモニターした、ダブルポンプパルス間隔に対する R2PI 信号。

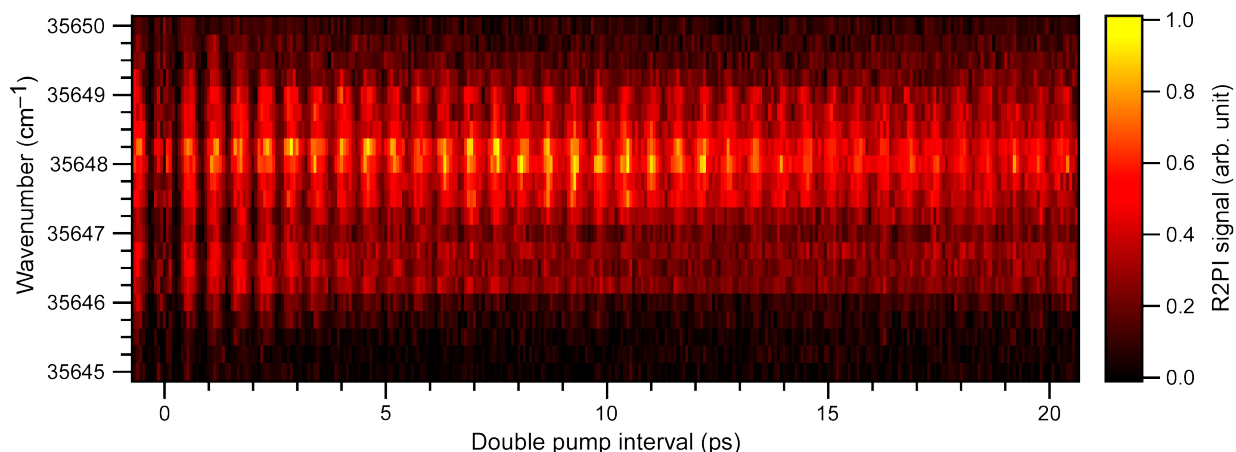


図 2.10: 2D プロットは、 T_1^{n+2} のバンド付近のダブルポンプ間隔に対する R2PI スペクトルを表している。プローブ周波数を $35,645\text{--}35,650\text{ cm}^{-1}$ の範囲で 0.25 cm^{-1} 刻みで掃引することで、R2PI シグナルの時間変化を 21 波数分記録した。

T_1^{n+2} の 2 次元プロットを図 2.10 に示す。次に、 T_1^{n+2} と T_2^{n+4} におけるバンド面積のダブルポンプ間隔依存性を得るために 21 個のトレースを加算した。本実験では、各ポンプパルスのピーク強度は 12 TW/cm^2 と見積もられた。

図 2.11 に示されている、ダブルポンプ間隔に対する T_1^{n+2} と T_2^{n+4} のバンド面積変化は、それぞれ $v=1$ および 2 の状態分布に比例するものとなっている。状態分布は約 580 fs の周期で、明確な振動構造を示した。これは、 $\Delta v=1$ の振動波束干渉に帰属できる。時間領域信号のフーリエ変換で得られるフーリエ変換スペクトルでは、 57.3 cm^{-1} と 113.3 cm^{-1} に 2 つの明確なピークが現れる。前者は $\Delta v=1$ のビート、後者は $\Delta v=2$ のビートである。ここでの周波数分解能は、ダブルポンプ間隔が短いため図 2.7 よりも劣っており、 Δv は同じだが異なる準位間のエネルギー差に対応するピークは別々に観測されていない。

図 2.11a に示される状態分布変化は、以下のようないくつかの特徴を示している。

1. ダブルポンプ間隔が小さい領域で $v=1$ と 2 の状態分布変化は急速に増加し、約 2 ps で最大に達する。
2. ダブルポンプ間隔が非常に小さい領域 (1 ps 以内) で、状態分布変化は大きな振動を示し、極小点ではほぼ 0 になる。これは、波束の完全な破壊的干渉によるものである。
3. 状態分布変化の振幅は 15 ps の間に徐々に減少し、完全な破壊的干渉を示さなくなる。
4. 状態分布変化における振動の包絡線形状は、 $v=1$ と 2 では互いに異なる。 $v=1$ では、包絡線の変化が約 20 ps でほぼ収束する。 $v=2$ の場合、包絡線の振幅は約 12 ps まで減少し、その後ある程度回復する。

実験結果と比較するために、第 2.3.6 項で概説した波束伝播に関する 4 次元ハイブリッド計算を行った。ここでは、第 2.4.2 項で示した補正されたねじれポテンシャルと、DFT 計算によって導出され

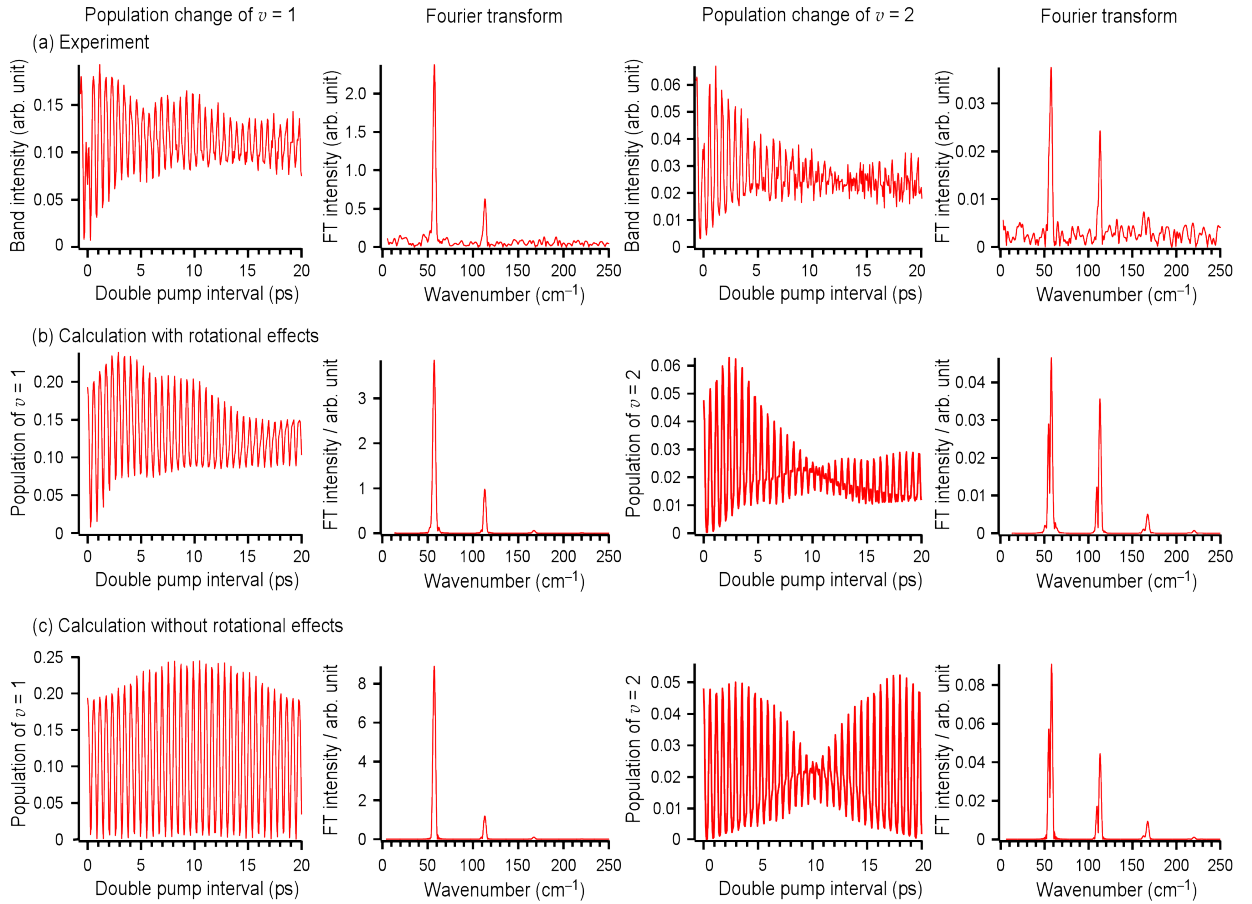


図 2.11: ダブルポンプ間隔に対する $v=1$ (左側) と $v=2$ (右側) の状態分布変化と対応するフーリエ変換スペクトル。(a) T_1^{n+2} と T_2^{n+4} のバンド面積を求めた実験結果。(b) 分子の回転を考慮した 4 次元ハイブリッド計算の結果。(c) 空間的な分子配向は時間とともに変化しないと仮定した場合の計算結果。

たねじれ角依存の分子分極率を採用した（分極率の具体的な値は第 2.6.4項参照）。結果を図 2.11b に示す。計算結果は、実験結果をよく再現している。計算では、各ポンプパルスのピーク強度を 6 TW/cm^2 に設定し、実験と最もよく一致するようにした。実験条件から推定される値はこれよりも 2 倍大きい。実験で見積もられたポンプ強度と、実験を再現する計算におけるポンプ強度が 2 倍異なった原因は、プローブされた領域での不均一なポンプパルス強度分布に起因する可能性がある。また、実験ではポンプパルスの強度はショットごとに 10-20%変動したが、変動が小さいため、この影響は計算では考慮しなかった。物理現象を詳細に理解するため、空間的な分子配向が時間とともに変化しないと仮定した計算も行った。結果を図 2.11c に示す。回転を無視した計算結果では、実験に現れた上記の特徴を再現しなかった。このことは、状態分布変化における包絡線の特徴的な変化が、分子回転の影響であることを強く示唆している。

2.4.5 ねじれ振動の状態分布移動における回転の影響

分子回転の影響を定量的に議論するために、時間依存のアライメントパラメーター $\langle \cos^2 \theta_{Zq} \rangle(t)$ 、つまり 1 発目のポンプパルス照射から時間 t 後における、 $\cos^2 \theta_{Zq}$ のアンサンブル平均を評価した。ここで、 θ_{Zq} は内部座標系におけるレーザー偏光方向（ Z 軸に平行）と $q = x', y'$ または z' 軸がなす角度である [90]。回転温度 0.7 K の初期アンサンブルを仮定し、 $t = 100 \text{ ps}$ までの古典トラジェクトリ計算を 10,000 回実行した。こうして計算されたアライメントパラメーターと、広い範囲のダブルポンプ間隔に対するダブルポンプ照射後の $v = 1$ の状態分布変化をそれぞれ図 2.12a と b に示す。分子配向が等方的であるため、アライメントパラメーターの初期値は $1/3$ である。最初のポンプパルスとの相互作用（ $t = 0$ ）の後、最初の約 20 ps の間に分子配向は大きな変化を示した。このような過渡的な変化は、動的分子アライメントおよびアンチアライメントとしてよく知られている。 $q = x'$ と y' の最終的なアライメントパラメーターは約 0.3 に収束し、等方的な値よりわずかに小さくなるが、 $q = z'$ の最終的なアライメントパラメーターは等方的な値よりわずかに大きくなる（約 0.4）。 $\langle \cos^2 \theta_{Zq'} \rangle$ が $1/3$ 以上の場合、分子の q 軸は Z 軸方向に整列する成分が多く、 $1/3$ 以下の場合、 q 軸は Z 軸に垂直な成分が多いことを意味する [91]。

ねじれ振動の状態分布移動ダイナミクスの特徴は、先に述べた非断熱的分子配列と、ねじれ運動における ISRS の分子配向依存性によって説明できる。ISRS は古典的にはレーザー電場と分極率の相互作用によって分子に撃力が加わる過程と解釈できる。そして、ねじれ運動を引き起こす撃力の向きと大きさは、レーザー電場に対する分子の配向に依存する。これは、 x', y' または z' のいずれかが、ポンプパルスの偏光方向（ Z 軸）と平行である場合の 3 つのケースを考えると理解できる。 x' 軸が Z 軸と平行な場合、撃力はねじれ角を減少させる方向に加わる。これは、芳香環が大きな異方性分極率を持ち、それぞれの芳香環にそれらの面を偏光方向に平行に揃えようとする力がはたらくためである（図 2.12）。逆に、 y' 軸が Z 軸に平行な場合、撃力はねじれ角を増加させる方向に加わる。 z' 軸が Z 軸に平行な場合、撃力はねじれ角を減少させる方向に加わり、2 つの芳香環間の π 共役を増加させる。これらの結果として、空間的に異なる配向を持つ分子は、ねじれ振動波束生成において異なる挙動を示す。

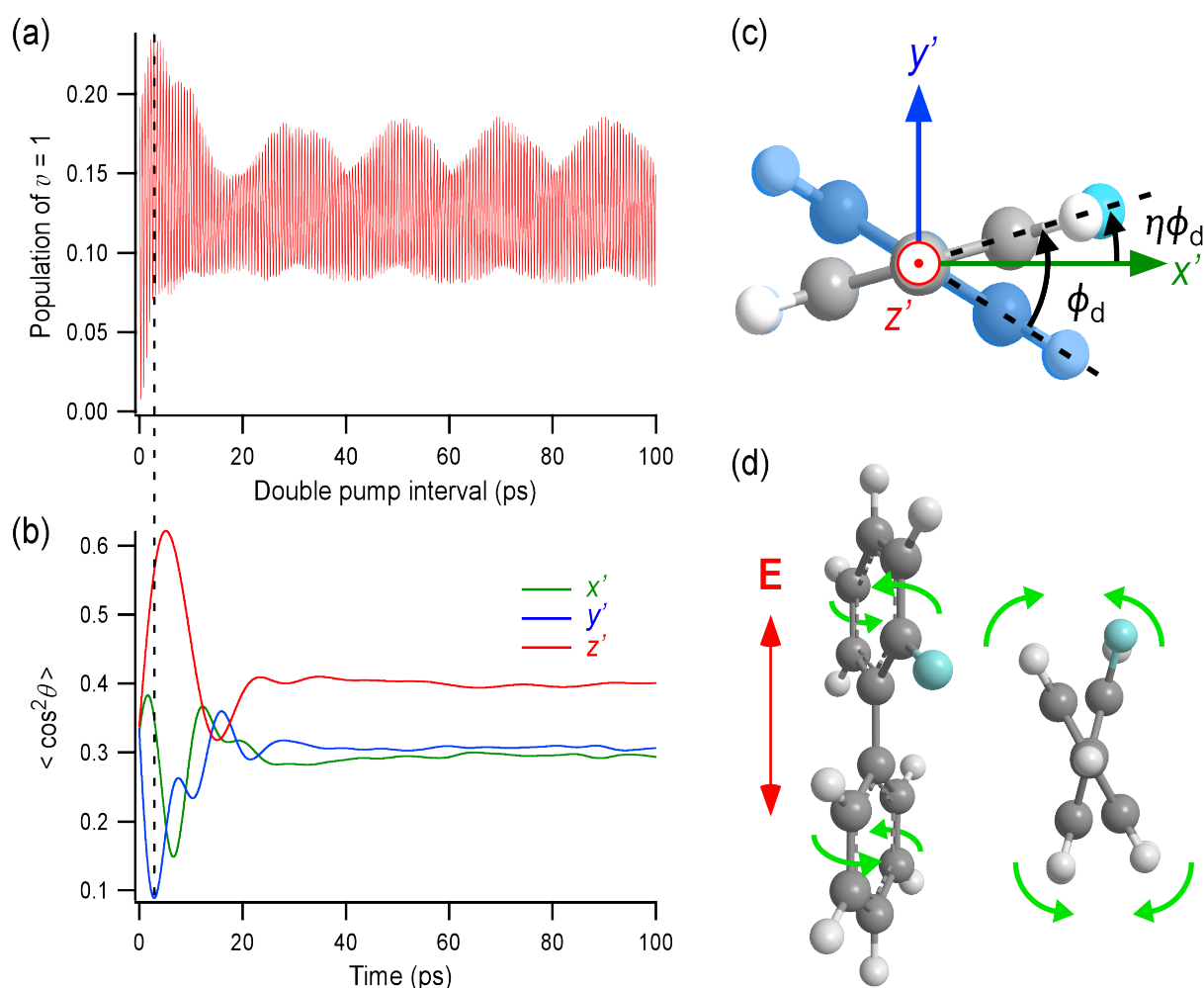


図 2.12: (a) 計算されたダブルポンプ間隔に対する $v = 1$ の状態分布変化。(b) シングルポンプ照射後のアライメントパラメーター $\langle \cos^2 \theta_{Zq} \rangle$ ($q = x', y'$ もしくは z') の時間発展。 $\langle \cos^2 \theta_{Zy'} \rangle$ が最小値 (約 2 ps) のタイミングを縦の破線で示す。(c) 内部座標系の取り方。(d) z' または x' 軸がレーザー偏光方向と平行な場合に加わる撃力の模式図。

第2章 超短パルス対を用いた2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御

前述の議論に基づき、ダブルポンプ間隔が小さい領域における $v = 1$ と 2 の状態分布の増加について議論する。3つの内部座標軸の分子アライメントを見ると、 $\langle \cos^2 \theta_{Zy'} \rangle$ の時間発展が最も速く、ポンプパルス照射から約 2 ps で最小値 約 0.1 達する。このとき、 $\langle \cos^2 \theta_{Zz'} \rangle$ は、最大値 (約 0.6) に近い約 0.5 であり、 $\langle \cos^2 \theta_{Zx'} \rangle$ は約 0.4 である。言い換えれば、 y' 軸は Z 軸に対して垂直に、 z' 軸または x' 軸は Z 軸に対して平行な方向を向く。このタイミングで、2 発目のポンプパルスを照射すると、ほとんどの分子に対してねじれ角を減少させる方向に撃力が加わる。このときにアンサンブル中の分子に加わる平均的な撃力は、等方的な分子に加わるものよりも大きい。等方的な分子では分極率の z' 軸または x' 軸成分の寄与により、ねじれ角が小さくなる寄与と、分極率の y' 軸成分の寄与により、ねじれ角が大きくなる寄与が部分的に打ち消し合うため、分子に加わる撃力が整列した分子と比較して小さくなる。

結果として、ダブルポンプ照射後のねじれ振動励起状態の分布は、この時間 (約 2 ps) まで増加する。その後、 $\langle \cos^2 \theta_{Zz'} \rangle$ は約 3 ps まで増加するが、 $\langle \cos^2 \theta_{Zx'} \rangle$ は 1/3 以下に減少し、 $\langle \cos^2 \theta_{Zy'} \rangle$ は急激に増加する。これにより、分極率の y' 軸成分の影響でねじれ角を増加させる撃力の寄与が大きくなる一方、分極率の z' 軸または x' 軸成分の寄与により、ねじれ角を減少させる寄与が小さくなる。結果として、正味の撃力は小さくなり、ダブルポンプ照射後の振動励起状態の分布は減少する。

次に、状態分布変化の振幅が徐々に減衰する原因について考察する。この減衰は、ダブルポンプ間隔の増加に伴う子配向の相関の消失に起因している。例えば、ダブルポンプ間隔が分子回転のタイムスケールよりはるかに小さい場合、2 回目のポンプパルス照射時の分子配向は、1 発目照射時とほとんど変化していない。したがって、2 つのポンプパルスによって加わる撃力の向きと大きさは同一であり、1 発目と 2 発目のポンプパルスによって同じ振動波束が生成される。こうして生成された 2 つの振動波束は、アンサンブル中の全ての分子においてほぼ完全な干渉を引き起こす。逆に、ダブルポンプ間隔が長くなると、2 つのポンプパルスによる撃力の向きと大きさは変化し、アンサンブル中のそれぞれの分子において生成された振動波束は完全には干渉しなくなる。さらに、2 発目のポンプパルスによって同一の方向に撃力が加わる分子と、異なる方向に撃力が加わる分子が共存するため、ダブルポンプ間隔を固定しても、アンサンブル中で建設的干渉を引き起こす成分と、破壊的干渉を引き起こす成分が共存する。これらの結果、アンサンブル全体としては、分子配向の相関が失われるにつれて、ねじれ振動波束の干渉が減少する。図 2.12b に示すアライメントパラメータは、ダブルポンプ間隔が約 20 ps 以上の領域で収束した。この値はねじれ振動における、状態分布変化の減衰のタイムスケールと一致する。ねじれ振動における、状態分布変化の振幅はダブルポンプ間隔が大きい領域でも完全には減衰せず、ある程度は残っている。これは、分極率におけるねじれ角の依存性を表す部分が、等方性の項 (スカラー) と異方性の項 (2 次のテンソル) から構成されているためと考えられる [74]。等方性の項は回転ダイナミクスとは無関係であり、持続的な振動波束干渉を提供すると考えられる。

最後に、図 2.12b に見られるような、約 20 ps の周期をもつ、 $v = 1$ の状態分布の変調について言及する。この変調は、図 2.11c の回転を考慮しない計算結果にも現れている。これは、振動波束のリバイバルに起因するもので、波束が最初に生成された時の形に戻る周期は、振動の非調和性に支

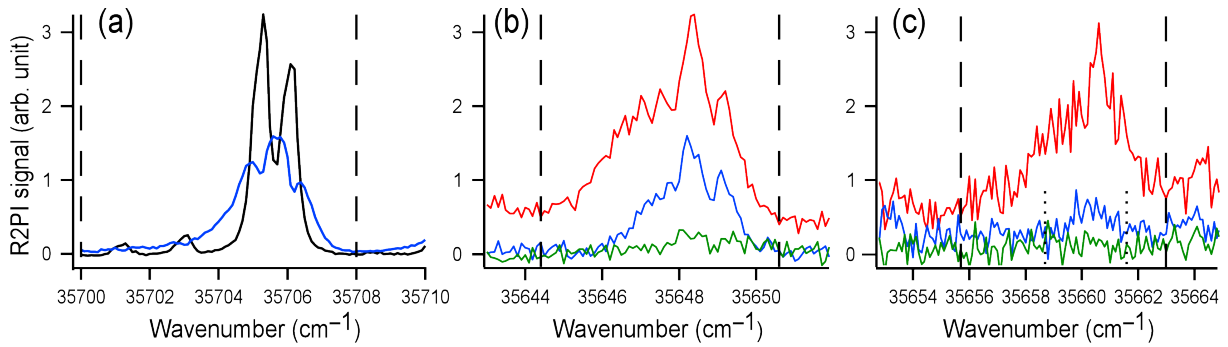


図 2.13: (a) T_0^{n+1} , (b) T_1^{n+2} および (c) T_2^{n+4} バンド周辺の R2PI スペクトル。黒線、青線、赤線、緑線はそれぞれ、ポンプパルスなし、シングルポンプパルス照射後、建設的ダブルポンプパルス照射後、破壊的ダブルポンプパルス照射後の R2PI スペクトルを示す。破線（シングルポンプパルス照射後の T_2^{n+4} 場合は点線）内の信号強度を積分してバンド面積を求めた。

配される [92]。表 2.1 に示した、2-FBP のねじれ運動のスケールされたエネルギー準位から、非調和性は約 1.7 cm^{-1} と計算され、対応する周期は 20 ps である。ねじれ振動波束の復活は、図 2.11 に示すように、 $v = 2$ の状態分布変化の振動が、ダブルポンプ間隔が約 10 ps の点で小さくなった後、 20 ps の点で回復する様子にも現れる。

2.4.6 状態分布の決定

ねじれ振動の状態分布変化を定量的に議論するために、いくつかのポンプパルス条件下で、 $v = 0, 1$ および 2 からの遷移に対応するバンド周辺の R2PI スペクトルを測定した。ポンプパルス強度は、第 2.4.4 項で示した実験と同じ値に設定した。図 2.13a に、シングルポンプパルス照射の有無を変えた T_0^{n+1} バンドの R2PI スペクトルを示す。同じ波数領域のスペクトル測定を 4 回行い、全ての結果を足し合わせてからバンド面積を測定した。ポンプパルスの有無によるバンド強度の比は 0.945 であった。この結果は、シングルポンプパルス照射により、 $v = 0$ の状態分布が 5.5% 減少することを示している。

シングルポンプパルス照射後とダブルポンプパルス照射後の、 T_1^{n+2} バンドと T_2^{n+4} バンド周辺の R2PI スペクトルも測定した（それぞれ、図 2.13b および c）。図 2.11a に示すように、ダブルポンプパルス照射後のバンド強度は、 $v = 1, 2$ ともにダブルポンプ間隔 580 fs 、 870 fs でそれぞれ極大値、極小値を示す。ダブルポンプ間隔を 580 fs と 870 fs に固定し、建設的波束干渉と破壊的波束干渉する点におけるスペクトルを測定した。パルス間隔を建設的干渉のタイミングに設定すると、 T_1^{n+2} バンドと T_2^{n+4} バンドの強度が大幅に増加した。特に、 T_2^{n+4} バンドはシングルポンプ照射後はほとんど観測されないが、建設的ダブルポンプ照射後では明確に観測された。シングルポンプ照射後と建設的ダブルポンプ照射後のバンド強度の比は、 T_1^{n+2} バンドで 3 、 T_2^{n+4} バンドで 8 である。逆に、破壊的ダブルポンプを照射した場合は、 T_1^{n+2} バンドと T_2^{n+4} バンドの強度は大幅に抑制され、ほとんど観測できない。これらの結果を表 2.2 にまとめる。実験結果と比較するため

表 2.2: シングルポンプ・ダブルポンプ NAVEX 後のねじれ振動の状態分布

		experiments			calculation		
v		0	1	2	0	1	2
population (%)	single pump	94.5	~ 5	(< 0.5)	92.3	7.2	0.5
	constructive double pump				73.0	20.3	5.2
	destructive double pump				98.5	1.4	0.1
ratio of populations	constructive/single		3	8		2.8	10.4
	destructive/single		~ 0	~ 0		0.2	0.2

に、第 2.4.4 項ですでに述べた、ダブルポンプ照射後の $v = 0, 1$ および 2 における状態分布について、ダブルポンプ間隔を 580 fs と 870 fs とした場合の計算結果を表 2.2 にまとめた。シングルポンプ照射後のこれらの状態分布も表 2.2 に示す。シングルポンプ励起では、計算された $v = 0$ の状態分布は 7.7% 減少した。この値は、実験で評価された値 (5.5%) とほぼ一致する。さらに、建設的ダブルポンプを照射した場合と、シングルポンプを照射した場合の振動励起状態の状態分布の比は計算と実験で良い一致を示した。シングルポンプ励起の計算では、 $v = 0$ からの状態分布移動はほとんど $v = 1$ への遷移に限られる。計算結果によると、実験における $v = 2$ への励起は $v = 0$ からの全分布移動 (5.5%) の 1/10 以下であると予想される。そのため、 $v = 1$ への状態分布移動は 5% 程度と考えられる。この値は、実験で得られた各ダブルポンプ間隔でのバンド強度 (図 2.11 左側) を $v = 1$ の状態分布に校正するために使用できる。

最後に表 2.2 に示すように、破壊的干渉を引き起こしても、励起準位にわずかな状態分布 (約 1% 以下) が残っていることに着目する。これは、振動励起状態の分布が完全に打ち消される理想的な波束干渉とは対照的である [93]。前述したように、回転の効果は振動波束干渉の減衰に寄与しており、分子配向を固定した場合の計算結果と比較すると明らかである (図 2.11c 参照)。NAVEX でより効率的な振動状態分布制御を行うには、分子回転を制御することも重要である。回転制御と振動波束干渉を組み合わせた実験については第 3 章で解説する。

2.5 結論

本研究では、2-FBP のねじれ振動波束におけるダイナミクスを s^2 ID-ISRS を用いて詳細に調べた。断熱的に冷却した分子試料に、140 fs の高強度近赤外パルスを照射し、電子基底状態にねじれ振動波束を生成させた。ダブルポンプでは、プローブされたバンドの R2PI 信号強度が、ダブルポンプ間隔に対して振動する様子から振動波束の伝搬を追跡した。2 つの異なる実験により、以下の重要な結果が得られた。第一に、R2PI 信号の長時間のトレースを測定し (0–100 ps の範囲)、そのフーリエ変換により周波数精度約 $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ で、 $v = 0-3$ のねじれ振動準位間のエネルギー間隔が得られた。この実験的エネルギー準位は、DFT で計算されたねじれポテンシャルエネルギー関数を校正するために利用された。第二に、ねじれ振動励起状態における分布の時間変化を、ダブルポン

プ間隔を掃引しながら対応する遷移のバンド強度を測定することで、実験的に定量的に評価した。ここで観測された特徴は、本研究で開発した4次元ハイブリッド計算によってよく再現された。実験と理論の組み合わせから、ねじれ振動波束ダイナミクスにおける回転の影響が明らかになった。

s^2 ID-ISRS を応用した、低周波大振幅運動 (LAM) における波束ダイナミクスに関する今後の研究では、2つの方向性が考えられる。1つ目は、対象分子および振動の汎用性を活用することである。例えば、BP の様々な誘導体や、ねじれ軸を含む類似分子を s^2 ID-ISRS で系統的に調べることができる。特に、異性化の研究に最も適した系として、異性体間のポテンシャル障壁が低い分子を選択できる可能性が十分にある。また、状態選択的検出を活かして今回のアプローチを複数の LAM を持つ分子系にも適用することもできる。このような系で、選択されたモードのみを非断熱的に励起しつつ、他のモードの励起を抑制できれば非常に興味深い。さらに、任意に選択された相対振幅と相対位相の複数の LAM モードによって構成される波束を作ることができれば、これまで実現できなかった興味深い運動を実現できると期待される。多自由度系における振動波束干渉については第4章で説明する。

2つ目の展望は、より効率的な振動励起を実現する実験スキームを開発することで、異性化のポテンシャル障壁の近傍か、それ以上に位置する励起振動状態への励起を実現し、そのような高励起された固有状態で構成される振動波束を作り出すことである。本研究で示したように、ダブルポンプ励起は NAVEX の効率を向上させ、高励起状態 (本研究では $v = 2$ や 3) への励起を促進する。複数のポンプパルスを用いた振動励起はさらに高い振動準位への励起に応用されると期待される。さらに本研究では、空間的な分子配向が、振動波束ダイナミクスに大きな影響を与えることが示された。整列した分子アンサンブルは等方的なアンサンブルよりも NAVEX の効率が高いため、NAVEX の前に NAREX で分子アンサンブルを予めアラインメントすることで、より高い振動準位から構成された振動波束が得られる。また、分子回転により分子配向の相関が失われるため、アンサンブルの振動波束干渉は減衰する。そこで、分子整列パルスを事前に照射して、分子アンサンブルのアラインメントを回復させれば、振動波束干渉の減衰を抑制することができ、NAVEX の効率を高めることができる。分子配向制御による振動波束干渉の回復については第3章で説明する。波束生成と制御のための、このような精巧な励起スキームを実装することで、電子基底状態における柔軟な分子の異性化を実現するという究極の目標に近づくことができる。

2.6 補遺

2.6.1 ハミルトニアン行列の導出

第2.3.3項で示したように、ねじれ運動のハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H_{\text{tor}} = -\frac{\hbar^2}{2I_{\text{rel}}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} + \sum_{n=0}^{\infty} V_{2n} \cos(2n\phi_d) (\phi_d) \quad (2.41)$$

第2章 超短パルス対を用いた2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束の制御

そのため、自由回転子の波動関数（式 2.17）を基底としたハミルトニアンの行列要素は以下のよう
に書ける。

$$\begin{aligned}\langle \psi_{m'} | H | \psi_m \rangle &= \left\langle \psi_{m'} \left| -\frac{\hbar^2}{2I_{\text{rel}}} \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} + \sum_{n=0}^{\infty} V_{2n} \cos(2n\phi_d) (\phi_d) \right| \psi_m \right\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2I_{\text{rel}}} \left\langle \psi_{m'} \left| \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} \right| \psi_m \right\rangle + \sum_{n=0}^{\infty} V_{2n} \langle \psi_{m'} | \cos(2n\phi_d) | \psi_m \rangle\end{aligned}\quad (2.42)$$

まず、 $\left\langle \psi_{m'} \left| \frac{\partial^2}{\partial \phi_d^2} \right| \psi_m \right\rangle$ の値を求める。

$$\begin{aligned}\left\langle \psi_{m'} \left| \frac{d^2}{d\phi_d^2} \right| \psi_m \right\rangle &= -m^2 \quad (m' = m) \\ &= 0 \quad (m' \neq m)\end{aligned}\quad (2.43)$$

次に $\langle \psi_{m'} | \cos(2n\phi_d) | \psi_m \rangle$ の値を求める。

$m' > 0, m > 0$ のとき

$$\begin{aligned}\langle \psi_{m'} | \cos(2n\phi_d) | \psi_m \rangle &= \frac{1}{2} (|m' \pm m| = 2n) \\ &= 0 \quad (|m' \pm m| \neq 2n)\end{aligned}\quad (2.44)$$

$m' > 0, m < 0$ のとき

$$\langle \psi_{m'} | \cos(2n\phi_d) | \psi_m \rangle = 0 \quad (2.45)$$

$m' < 0, m < 0$ のとき

$$\begin{aligned}\langle \psi_{m'} | \cos(2n\phi_d) | \psi_m \rangle &= \frac{1}{2} (||m'| - |m|| = 2n) \\ &= -\frac{1}{2} (||m'| + |m|| = 2n) \\ &= 0 \quad (||m'| \pm |m|| \neq 2n)\end{aligned}\quad (2.46)$$

$m = 0$ のとき

$$\begin{aligned}\langle \psi_{m'} | \cos(2n\phi_d) | \psi_0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (m' = 2n \text{ and } m' > 0) \\ &= 0 \quad (m' \neq 2n \text{ or } m' \leq 0)\end{aligned}\quad (2.47)$$

以上よりハミルトニアンの行列要素は

$$\psi_m(m = 0, 2, 4, \dots), \psi_m(m = -2, -4, -6, \dots), \psi_m(m = 1, 3, 5, \dots), \psi_m(m = -1, -3, -5, \dots) \quad (2.48)$$

を基底とした4つのブロックにブロック対角化できる。例えば、 $\psi_m(m = 0, 2, 4, \dots)$ が基底のブロック (対称行列) は以下ようになる。

$$H = \begin{pmatrix} V_0 & \frac{V_1}{\sqrt{2}} & \frac{V_2}{\sqrt{2}} & \frac{V_3}{\sqrt{2}} & \dots \\ \frac{V_1}{\sqrt{2}} & 2^2B + V_0 + \frac{V_2}{2} & \frac{V_1}{2} + \frac{V_3}{2} & \frac{V_2}{2} + \frac{V_4}{2} & \dots \\ \frac{V_2}{\sqrt{2}} & \frac{V_1}{2} + \frac{V_3}{2} & 4^2B + V_0 + \frac{V_4}{2} & \frac{V_1}{2} + \frac{V_5}{2} & \dots \\ \frac{V_3}{\sqrt{2}} & \frac{V_2}{2} + \frac{V_4}{2} & \frac{V_1}{2} + \frac{V_5}{2} & 6^2B + V_0 + \frac{V_6}{2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

また、 $\psi_m(m = -2, -4, \dots)$ が基底のブロック (対称行列) は以下ようになる。

$$H = \begin{pmatrix} 2^2B + V_0 - \frac{V_2}{2} & \frac{V_1}{2} - \frac{V_3}{2} & \frac{V_2}{2} - \frac{V_4}{2} & \dots \\ \frac{V_1}{2} - \frac{V_3}{2} & 4^2B + V_0 - \frac{V_4}{2} & \frac{V_1}{2} - \frac{V_5}{2} & \dots \\ \frac{V_2}{2} - \frac{V_4}{2} & \frac{V_1}{2} - \frac{V_5}{2} & 6^2B + V_0 - \frac{V_6}{2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

2.6.2 回転温度の見積もり

R2PI スペクトルのバンド形状からポンプ光照射前における 2-FBP の回転温度を見積もるために、35,756.4 cm^{-1} バンド周辺の R2PI スペクトルを 0.02 cm^{-1} 刻みで測定した (図 2.14)。R2PI における遷移双極子モーメントは以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \mu_{fi}^{(p)} &= \sum_q \langle e'v' | \mu_q | ev \rangle \langle r' | D_{qp} | r \rangle \\ &\sim \sum_q \langle e' | \mu_q | e \rangle \langle v' | v \rangle \langle r' | D_{qp} | r \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

ここで遷移双極子モーメントの向きが遷移前後の振動準位に依存しないと仮定した。また q, p はそれぞれ分子固定系、空間固定系における3つの軸である。 $|\mu_{fi}^{(p)}|^2$ がわかれば R2PI スペクトルにおけるバンド形状を計算することができる。式 2.51における $\langle v' | v \rangle$ はバンド形状に影響せず、 $\langle r' | D_{qp} | r \rangle$ は遷移前後の回転定数から計算することができる。また、 $\langle e' | \mu_q | e \rangle$ は電気遷移双極子モーメントであり、この向きがバンド形状に影響する。以上のことから、遷移前後の回転定数と電気双極子モーメントの向きから、R2PI スペクトルにおけるバンド形状を計算できることがわかる。遷移前後の回転定数はそれぞれ gaussian 09 B3LYP D3BJ/def2-TZVPP および TD-CAM-B3LYP D3BJ/def2-TZVPP で計算した。結果を表 2.3に示す。次に無置換ビフェニル分子からの類推から、2-FBP における電気双極子モーメントの向きを考察する。点群を用いるとビフェニルは D_2 対称性

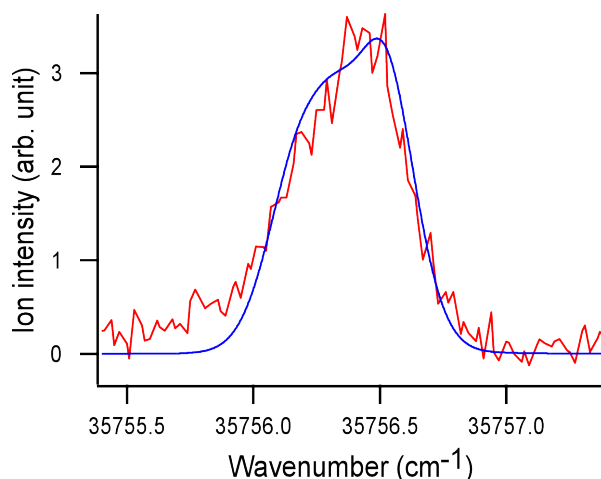


図 2.14: 赤: 実測した R2PI スペクトル、青: 回転温度 0.7 K における pgopher によるシミュレーション結果。

に属する。また、先行研究によると今回観測している電子遷移は $1^1A \rightarrow 1^1B_1$ と帰属できる。そのため、電気双極子モーメントは a 軸 (D_2 群における C_2 回転軸) 方向を向く。2-FBP の場合は対称性が低下するため同様の議論はできないが、ほぼビフェニル分子と同じ a 軸方向を向くと予想される。TD-CAM-B3LYP D3BJ/def2-TZVPP で行った量子化学計算によると、遷移双極子モーメントにおける a, b, c 軸方向の大きさはそれぞれ 2.31, 0.7, 0.2 atomic unit となり、計算からも遷移双極子モーメントがほぼ a 軸方向を向くことが確認される。以上をふまえて、pgopher [94] に遷移前後の回転定数と遷移双極子モーメントの向き (a 軸方向と近似) を入力し、温度を変えながらバンド形状をシミュレーションして実験と比較した。また、本実験と同様のセットアップでベンゼン $S_1 \leftarrow S_0$ バンドの R2PI スペクトルを測定し、そのバンドを再現するように pgopher を用いて回転温度、レーザーの波数分解能を設定すると、色素レーザーの波数分解能は 0.2 cm^{-1} と予想された。そのため、本シミュレーションでも色素レーザーの波数分解能は 0.2 cm^{-1} とした。シミュレーションの結果、回転温度を 0.7 K としたときに実験をよく再現するバンドが得られた (図 2.14)。

表 2.3: 回転定数の計算結果 (cm^{-1})

軸	電子基底状態	電子励起状態
a	0.063368	0.061507
b	0.017791	0.018307
c	0.014652	0.014209

2.6.3 ダブルポンプ間隔に対する R2PI スペクトルの波数依存性

プローブ光の周波数依存性に注目するため、図 2.11 の各周波数の 21 個のトレースを 3 個ごとに平均して 7 個のトレースに変換した (図 2.15)。バンドの外側では、振動波束干渉がバンドの内側

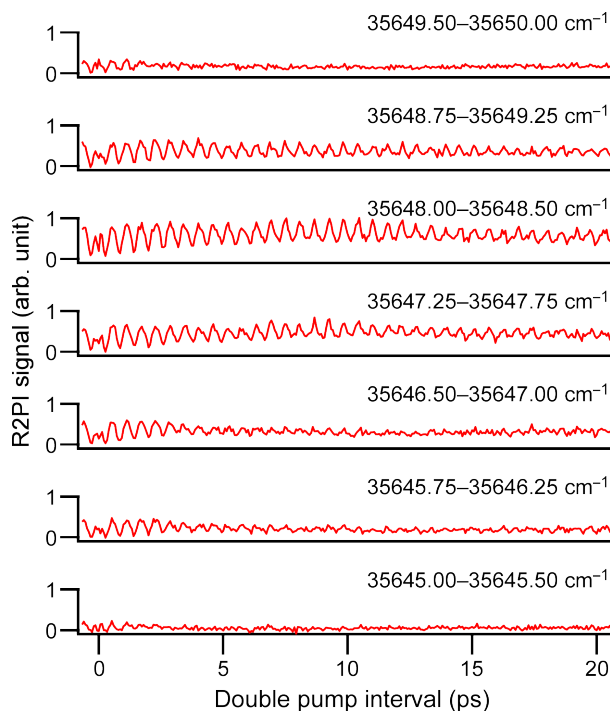


図 2.15: プローブされた各領域のダブルポンプ間隔に対する R2PI 信号の時間トレース。図 2.11 の各プローブ周波数に対する 21 のトレースは、3 つのトレースごとに平均化することで 7 つのトレースに変換されている。

よりも急速に減衰していることがよくわかる。

2.6.4 量子化学計算により得られた分子パラメーター

エネルギー計算と同じレベルで DFT 計算を行い、波長 800 nm における参照座標の分子分極率 α^{ref} のねじれ角依存性を求めた (図 2.16)。ここで、ねじれ角は $0-90^\circ$ の範囲で 10° 刻みで掃引されている。 α_{xz}^{ref} と α_{yz}^{ref} 成分は非常に小さい値 (1 atomic unit 以下) であったため、本研究における解析では 0 とした。一点計算で得られた分極率は $A + B \cos(2\phi_d)$ または $A + B \sin(2\phi_d)$ (atomic unit) の関数形でフィットした。フィットされた関数は以下の通りになった。

$$\alpha_{xx}^{\text{ref}} = 15.3 \cos(2\phi_d) + 127, \alpha_{xy}^{\text{ref}} = -17.6 \sin(2\phi_d) - 9.001$$

$$\alpha_{yy}^{\text{ref}} = -18.2 \cos(2\phi_d) + 90.5, \alpha_{zz}^{\text{ref}} = 169 \cos(2\phi_d) + 210$$

フィット曲線も図 2.16 に示す。また、DFT 計算によって得られた最安定構造における、慣性主軸系の慣性モーメントおよび分極率は以下の通りである。

$$I_x = 1.57 \times 10^{-44} \text{ kg} \cdot \text{m}^2, I_y = 1.91 \times 10^{-44} \text{ kg} \cdot \text{m}^2, I_z = 4.42 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\alpha_{xx} = 135 \text{ atomic unit}, \alpha_{yx} = 6.53 \text{ atomic unit}, \alpha_{yy} = 83.1 \text{ atomic unit},$$

$$\alpha_{xz} = 3.16 \text{ atomic unit}, \alpha_{yz} = -0.873 \text{ atomic unit}, \alpha_{zz} = 211 \text{ atomic unit}$$

これらのパラメーターは第 2.3.5 項の回転計算に使用した。

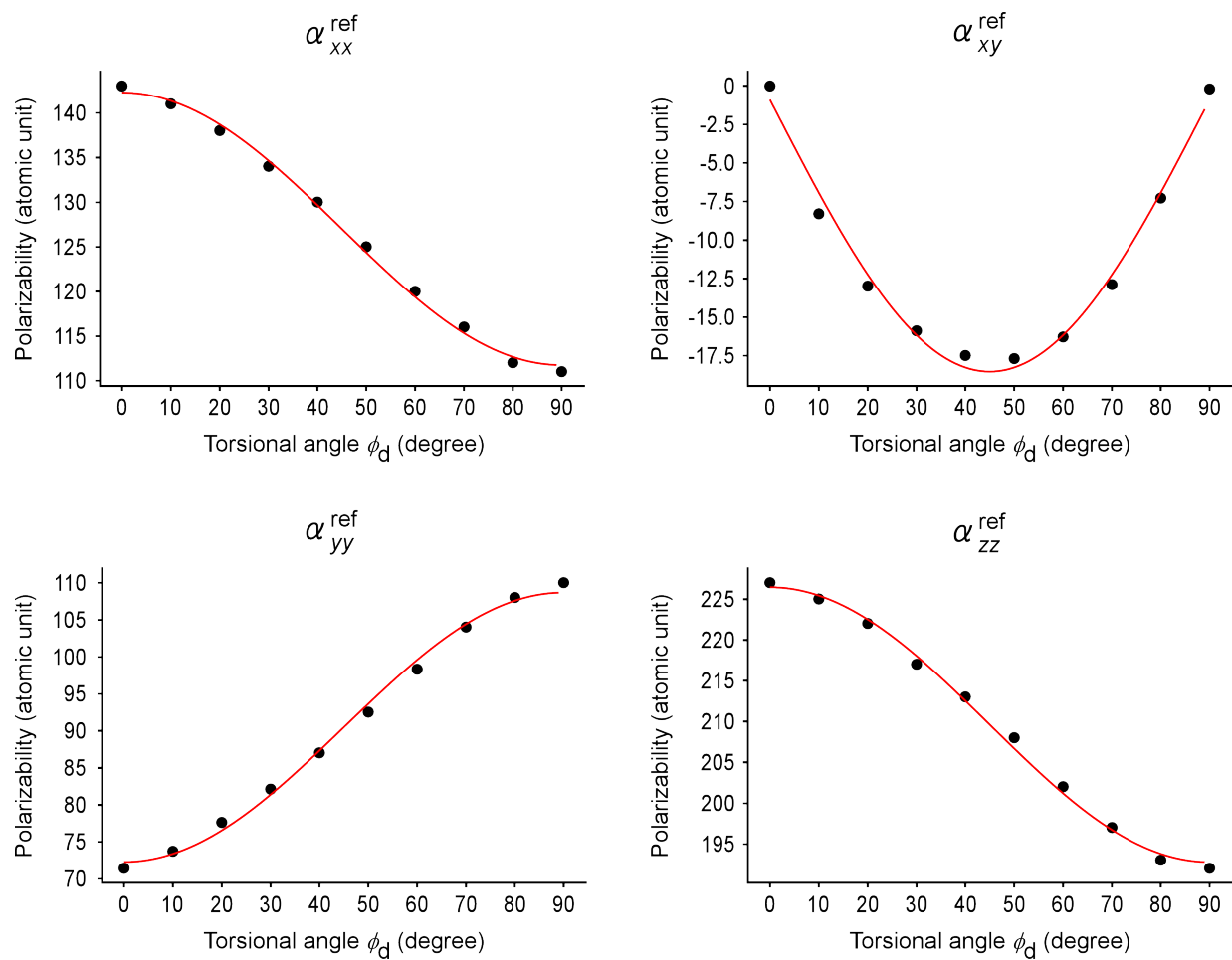


図 2.16: 参照座標における分極率テンソルのねじれ角 ϕ_d 依存性。点：DFT 計算の結果。線：フィット曲線。

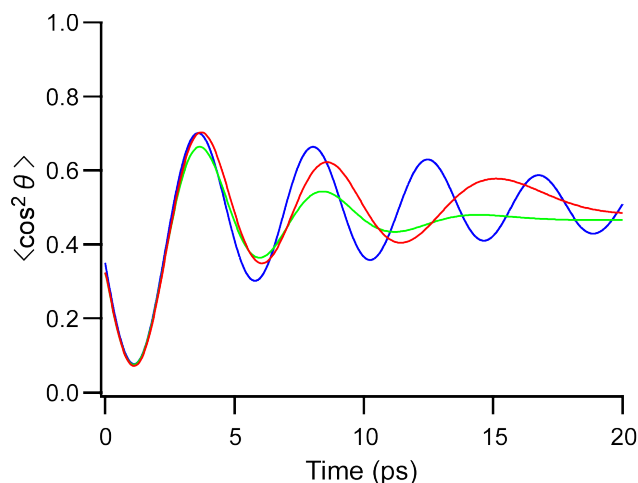


図 2.17: 本研究で用いた回転計算プログラム（青: 0 K）と LIMAO（赤: 0 K、緑: 0.9 K）によって計算された分子配向の時間変化。

2.6.5 古典回転計算プログラムと量子回転計算プログラムの比較

本研究で使用したプログラムの回転計算部分のデバッグをするために、対称コマ分子のベンゼンについて、レーザー照射時の分子配向の時間変化を古典的に計算し、Laser-Induced Molecular Alignment and Orientation simulator (LIMAO) [95] で求めた量子力学計算の結果と比較した。パラメーターは先行研究で [88] で使用されている値を用いた。レーザーパラメーターは FWHM = 140 fs、ピーク強度 12 TW/cm^2 とした。回転温度は 0.9 K とした。分子パラメーターは $B = 0.190 \text{ cm}^{-1}$, $C = B/2$, $\alpha_{\parallel} = 6.67 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\perp} = 12.4 \text{ \AA}^3$ とした。結果を図 2.17 に示す。最初の 5 ps 程度において、古典計算は LIMAO の結果をよく再現している。その後の変化にはずれが生じているが、これは古典と量子の回転計算の比較を行った先行研究 [88] でもみられているため、プログラムのバグではなく、古典と量子の差であると考えられる。

第3章 非断熱分子配列制御による振動波束干渉の回復

3.1 概要

本章は学術誌に未投稿の内容であるため、概要のみを記す。第2章では、振動波束干渉がダブルポンプ間隔の増加とともに減衰する様子が観測された。これは、波束制御や振動分光の観点から望ましくない。本章では2-FBPを対象として、非断熱分子配列制御を用いることで、回転によって減衰された振動波束干渉を回復させた研究について議論した。ダブルポンプ間隔が大きい場合に振動波束干渉が減衰する原因は、分子回転によって1発目のポンプ光と2発目のポンプ光照射時の分子配向の相関が失われるためだと考えられる。そこで、2発の振動励起を引き起こす振動励起パルスの前に、非断熱分子整列を引き起こす整列パルスを導入した。こうすることで、振動励起パルス照射時の分子配向の相関が取り戻され、回転によって減衰された振動波束干渉が回復することが期待される。実験・計算両方において、整列パルス導入により振動波束干渉が回復する様子を観測することに成功した。

第4章 ジフェニルメタンにおける大振幅振動の超高速モード選択的励起

4.1 概要

本章は学術誌に未投稿の内容であるため、概要のみを記す。第2, 3章では、ラマン活性な大振幅モードが1つしかないシンプルな系であるビフェニル誘導体に超短パルス照射することでねじれ振動波束を制御した。一方で、超短パルスはフーリエ変換の不確定性により、エネルギー領域では広い周波数帯域を持っている。そのため、より一般的な系に超短パルス照射すると、帯域がカバーする複数のラマン活性な振動モードが同時に励起されることが予想される。ジフェニルメタンの場合は、約 20 cm^{-1} 程度に大振幅振動である対称ねじれ振動モードと反対称ねじれ振動モードが存在する。これらはエネルギー的に近接するため、超短パルス照射すると通常は選択性なく同時に両方の振動モードが励起される。これは、反応制御の観点から望ましくない。本章では、超短パルスを2発照射することで振動波束干渉を引き起こし、一方の振動モードを効率的に励起しつつ、もう一方の振動モード励起を抑制するモード選択的励起を引き起こした研究について議論した。実験では第2章と同様にダブルポンプを、パルス間隔を掃引しながらジフェニルメタンに照射した後に、ねじれ振動の状態分布をプローブした。ダブルポンプ間隔を 3.1 ps することで対称ねじれ振動を、 4.1 ps にすることで反対称ねじれ振動を選択的に励起することに成功した。

第5章 総括

5.1 結論

本研究では状態選択的イオン検出インパルス誘導 Raman 分光 (state-selective ionization-detected impulsive stimulated Raman spectroscopy: s²ID-ISRS) を用いて大振幅振動波束の制御を行った。第2章では、1自由度系である2-フルオロビフェニル (2-FBP) のねじれ振動を制御した。ねじれ振動の振電バンド中央の強度をモニターしながらダブルポンプ間隔を掃引し、得られた信号をフーリエ変換することで、約 0.1 cm⁻¹ の精度で振動のエネルギー構造を求めた。そして、ダブルポンプ間隔を変えながら、振電バンドの面積を測定することで状態分布変化を定量的に評価した。さらに、分子回転を古典力学的に、分子振動を量子力学的に取り扱うハイブリッド計算を開発して、実験を再現する結果を得た。第3章では、分子配向制御と振動波束制御を同時に行うことで、分子回転によって減衰された振動波束干渉を回復させた。この技術は、ポンプ光の長い時間掃引を行って高分解能な信号を得ること、およびフーリエ変換スペクトルにおける信号強度を上げることに役立つと期待される。また、振動波束干渉の回復は量子制御の観点からも、分子とレーザー電場の相互作用時間の制限を除くことに役立つ。さらに、分子整列によって振動励起効率が上昇した。これは、より高い準位に振動を励起して異性化を実現したり、高い振動準位のエネルギー構造を求めることに役立つ。第4章では、2つの大振幅振動モードをもつジフェニルメタン (DPM) に対して s²ID-ISRS を適応し、振動波束干渉によって大振幅振動のモード選択的励起を実現した。本研究は大振幅振動をより高い準位に励起して、選択的異性化を実現する際に役立つと期待される。また、状態分布比を調整することでユニークな運動状態を作り出す研究にも応用できると期待される。さらに、第2章と同様に時間領域の振動分光を行い、モード T および $\bar{T}$ のエネルギー構造を約 0.1 cm⁻¹ の精度で求めた。効率的な状態分布という観点では、断熱通過法とよばれる手法も存在するが、それらの手法と比較して本研究で用いた手法は、分光に利用できる、ピコ秒のタイムスケールで相互作用が完結するため分子内振動緩和 (IVR) などの影響を受けにくい、パルス間隔の制御のみで分布移動を制御できる、初期回転分布がある系に対しても適応できるなどといったメリットがある。

5.2 今後の展望

展望の1つとして、本研究を通して明らかにした s²ID-ISRS の性質を活かして振動分光を行うことが考えられる。例えば、ダブルポンプ間隔を掃引しながら $v = 1$ の状態分布をプローブする場合、

アンサンブル中の逆位相で振動する分子の打ち消し合いによって、 $v = 0$ と $v = 1$ のエネルギー差に対応する振動成分は減衰されるが、 $v = 0$ と $v = 2$ のエネルギー差に対応する振動成分は減衰されないことがわかった。また、分子配向制御による振動波束干渉の回復は、ベンゼンクラスターにおける分子間振動など回転による振動波束干渉の減衰が大きい系 [96] における、高感度・高分解能分光に応用できると期待される。また、 s^2 ID-ISRS は TOF による質量選別を行うため、クラスターの分子間振動などを調査する場合に超音速ジェット中に多量に存在するモノマーの寄与を除外することができるメリットがある。

もう1つの展望として、異性化障壁が低い分子、もしくは高度なポンプ光を用いて異性化障壁付近のエネルギー構造を明らかにしたり、コヒーレントな異性化を引き起こすことが考えられる。本研究で用いたプローブは、芳香環などの発色団をもつ多くの分子に適用でき、観測できる振動モードにも制限がない。この汎用性を用いて、異性化障壁が低い分子を対象とした実験を行える。候補としては、2-フェニルピリジンやジフェニルメタンが挙げられる。2-フェニルピリジンのねじれ振動およびジフェニルメタンの対称ねじれ振動の座標は、異性化座標に対応する。これらの異性化障壁は、量子化学計算により 2-フェニルピリジンで 70 cm^{-1} [39]、図??によりジフェニルメタンで 140 cm^{-1} 、と見積もられている。1 自由度系における異性化が達成されたら、複数の異性化経路を持つ分子に対して、モード選択的励起を適用することで、選択的異性化を実現することができれば非常に興味深い。ポンプ光の工夫によって、より高い振動準位にアクセスするためには、いくつかの方法が考えられる。最も単純な方法としては、ポンプパルス数を 4, 8, 16... と増やしていくことが考えられる (第 5.3.1 項参照)。これにより、イオン化を抑制しつつ高い振動準位に励起することができる。しかしながら、この手法では実験規模が大きくなる。現実的な代替案として、チャープパルス対を使用する方法を提案する。チャープパルス対を用いれば、振動周期に対応した間隔を持つパルス列を簡単に生成することができる [97]。さらに、チャープレートに差をつければ、パルス間隔が次第に大きくなるようなパルス列を生成することも可能である。これにより、非調和性によるエネルギー間隔の減少を考慮しつつ、効率的に振動励起できることが期待される (詳細は第 5.3.2 項参照)。

5.3 補遺

5.3.1 4 発パルスを用いた振動励起

第 3 章では整列パルス (1 発目と 3 発目) の幅をガラスブロックにより伸長することでそれらのパルスによる振動励起を防いでいた。一方で、ガラスブロックを除くとパルス幅が短くなり、4 ポンプ全てを振動励起に用いることができる。4 発のパルス幅を全て 140 fs に設定した場合の 2-FBP におけるねじれ振動の $v = 3$ 状態分布変化を計算した結果を図 5.1 に示す。ここで、ポンプパルスの時間関係は図 5.2 のようになる。 τ は掃引し、 τ' は第 3 章と同様に y 軸のアンチアライメントが起こる点 4.7 ps に固定した。 τ' をこのように設定すると、アライメントにより振動励起の効率が上がり、さらに 2 発目と 4 発目のポンプパルスによって加わる撃力の向きが揃うことで振動波束干渉が

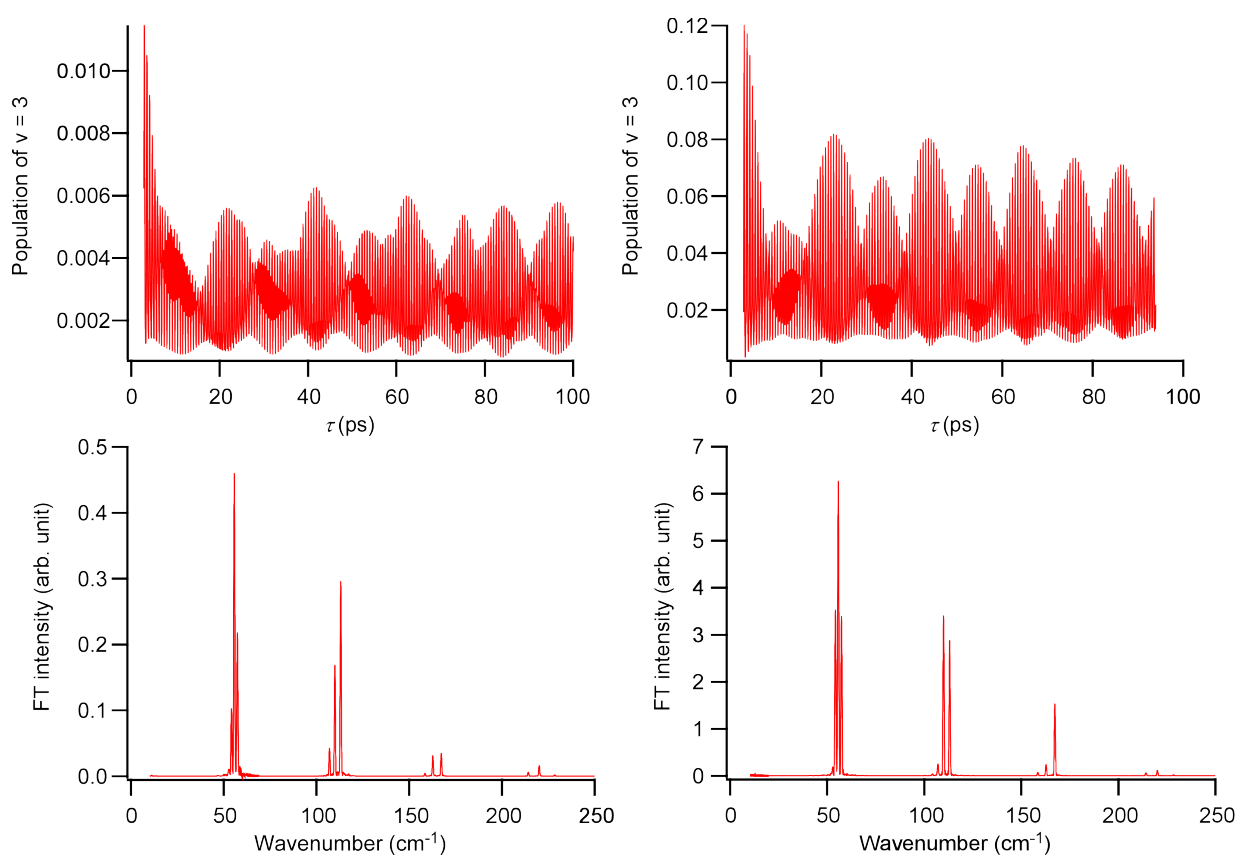


図 5.1: 左: 2 ポンプ照射時の $v = 3$ 状態分布変化とそのフーリエ変換スペクトル。右: 同じく 4 ポンプ照射時の $v = 3$ 状態分布変化とそのフーリエ変換スペクトル。

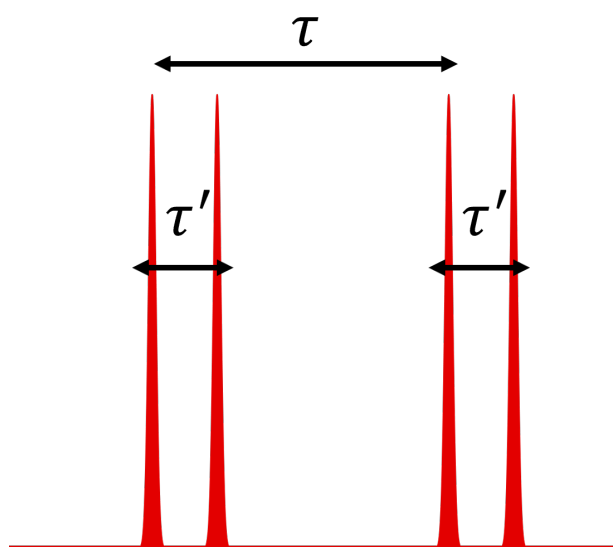


図 5.2: 4 発ポンプの時間関係

大きくなることが予想される。結果から、4 ポンプ照射した場合の $v = 3$ の状態分布は、2 ポンプを照射した場合の約 10 倍となることがわかる。また、 $v = 3$ の状態分布は τ に対して周期的に変化する様子が現れ、そのフーリエ変換（図 5.2）からねじれ振動のエネルギー構造が得られた。これらのことから 4 発ポンプパルスの幅を全て短くして振動励起に用いることは、高い振動準位に効率的に励起することや、高い振動準位の振動分光を行う上で有力な方法であることがわかる。

5.3.2 チャープパルス対を用いた振動励起

イオン化を防ぎつつ、より高い振動準位に励起する方法として、ポンプパルスの数を 4, 8, 16, 32... と増やしていく方法が考えられる。しかしながら、その手法では実験規模が大きくなりすぎる。簡単に多くのパルス列を生成する代替案としてチャープパルス対を用いる手法が考えられる [97]。チャープレート c_R 、パルス間隔 τ のチャープパルス対を分子に照射する場合を考える。このとき 1 発のパルスの瞬時中心周波数 ω_i は以下のように書ける [98]。

$$\omega_i = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_L + 2bt \quad (5.1)$$

ここで

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \omega_L t + bt^2 \\ c_R &= \frac{b}{\pi} \end{aligned} \quad (5.2)$$

である。1 発のパルスの瞬時周波数が線形に変化するため、遅延時間を設けたチャープパルス対を照射した場合は、瞬時周波数の差 $\Delta\nu = c_R\tau$ が一定となる。チャープパルス対の電場強度は以下のように書け、時間 t に対して周波数 $\Delta\nu$ のうなりが現れる。

$$\begin{aligned} I_t(t) &= I_{in}(t) + I_{in}(t - \tau) + 2\sqrt{I_{in}(t)I_{in}(t - \tau)} \cos(\omega_L\tau + b\tau^2 - 2b\tau t) \\ &= I_{in}(t) + I_{in}(t - \tau) + 2\sqrt{I_{in}(t)I_{in}(t - \tau)} \cos(\omega_L\tau + b\tau^2 - 2\pi\Delta\nu t) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$I_{in}(t), I_{in}(t - \tau)$ は 2 つのチャープパルスそれぞれが単体で存在する場合の電場強度である。図 5.3 にそれぞれのパルスエネルギー 30 mJ, 中心波長 800 nm, 周波数帯域 (FWHM) 36 nm, $\tau = 0.437$ ps, $c_R = 3.98$ THz/ps, $\Delta\nu = c_R\tau = 1.74$ THz = 58.0 cm^{-1} のチャープパルス対を 2-FBP に照射した場合の電場波形とねじれ振動の状態分布変化を示す。ここで $\Delta\nu$ はねじれ振動の振動数 57.3 cm^{-1} にほとんど一致する。また、パルスエネルギー 20 mJ のシングルパルスを照射した場合の結果も図 5.3 に示す。本計算では分子配向は固定して考えた。チャープパルス対の電場は、ねじれ振動の周期と同じ約 580 fs の周期のうなりを示した。この周期はねじれ振動の周期に対応するため、ねじれ振動励起状態の状態分布が建設的干渉によって 580 fs の周期で段階的に増加する様子が観測された。また、シングルポンプ照射時と比較して、チャープパルス対を照射した場合はピーク強を約 1/10 倍に抑えつつ、ほぼ同等の状態分布変化を実現できていることがわかる。このことから、チャープパルス対はイオン化を抑えつつ効率的に振動励起するために有効であると期待される。

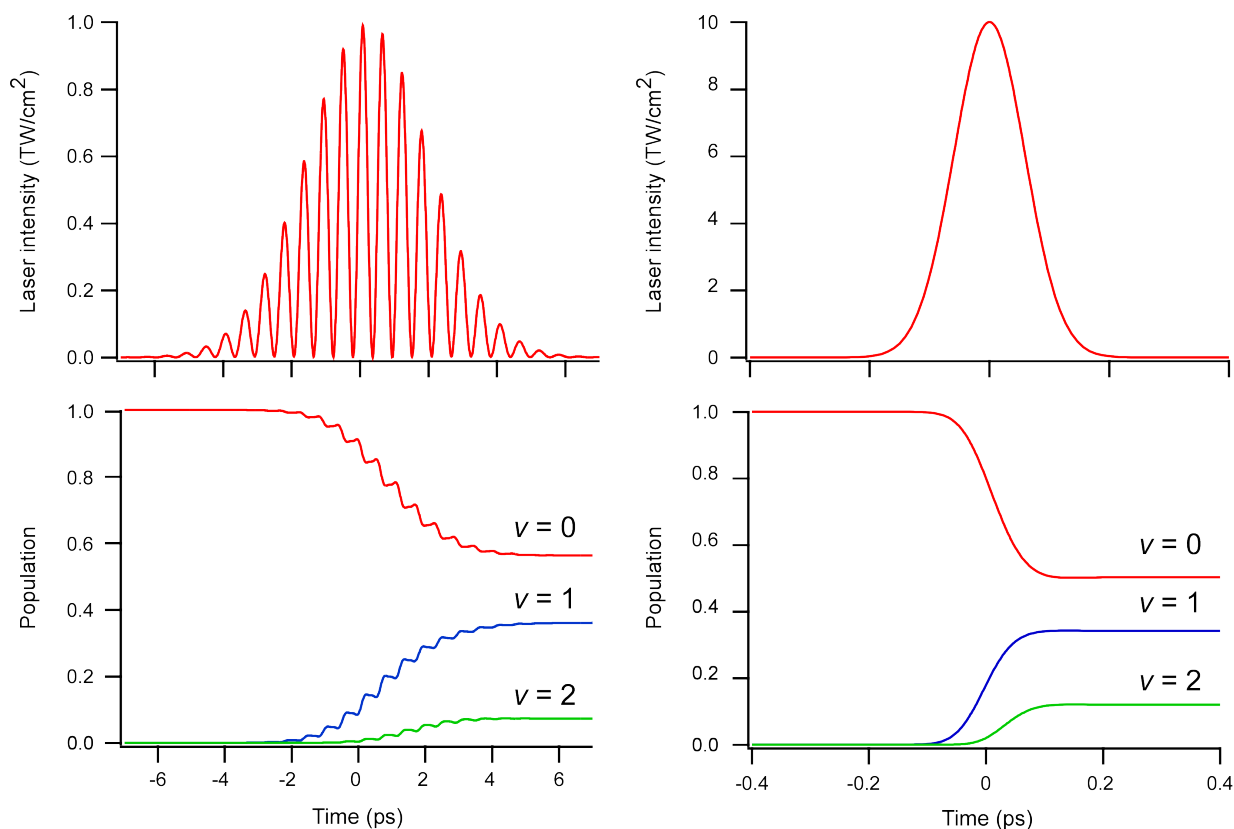
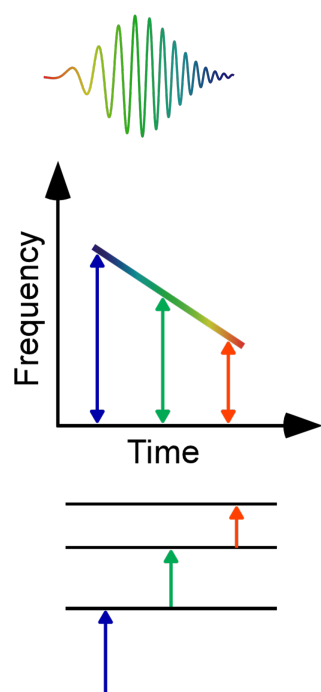


図 5.3: 左: チャープパルス対を照射したときの電場形状と状態分布変化。右: 同じくをシングルポンプ照射したときの電場形状と状態分布変化

非調和性を考慮しつつ赤外活性な振動モードを効率的に励起する方法として vibrational ladder climbing (VLC) と呼ばれる手法が存在する [99–105]。この手法ではチャープをかけた赤外光を用いることで瞬時周波数が時間とともに小さくなる状況を作る (図 5.4)。振動準位が低い領域では共鳴周波数は大きく、振動準位が高い領域では共鳴周波数が小さくなるため、このように瞬時周波数が時間とともに小さくなるパルス照射すると、非調和性がある振動モードを段階的に励起することができる。ここでは VLC を Raman 散乱に応用した手法を提案する。その模式図を図 5.4 に示す。ここではチャープレート異なるチャープパルス対を分子に照射する。2つのパルスのチャープレートを変えることで瞬時周波数の差 $\Delta\nu$ が時間とともに小さくなる状況を作ることができる。これにより Raman 散乱を用いた場合も VLC のように非調和性がある振動モードを段階的に励起できると期待される。

Vibrational ladder climbing (VLC)



Raman version

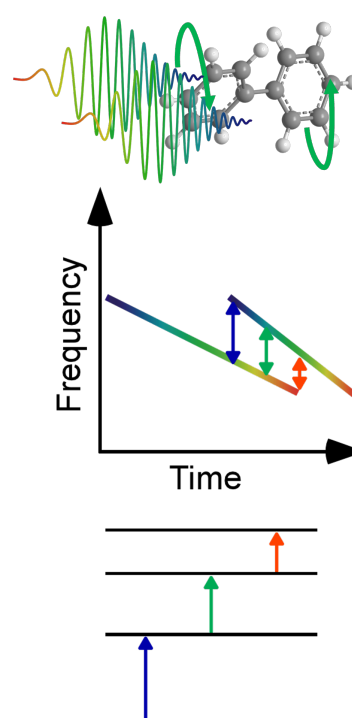


図 5.4: 左: vibrational ladder climbing (VLC) の模式図。右: VLC を Raman 散乱に応用した手法の模式図

第6章 補遺

6.1 ハイブリッド計算のソースコード

6.1.1 メインルーチン

```
1  import sympy as sy
2  import numpy as np
3  import math
4  import matplotlib.pyplot as plt
5  import time
6  import csv
7  from scipy.integrate import odeint
8  from scipy.spatial.transform import Rotation as R #オイラー角をランダムに計算
9  from scipy.integrate import solve_ivp
10 from scipy import integrate
11 import sys
12
13 #ここから関数の定義
14 def Ry(x): #y軸回を中心とした角度xの回転
15     return( sy.Matrix([
16         [sy.cos(x),0,-sy.sin(x)],
17         [0,1,0],
18         [sy.sin(x),0,sy.cos(x)]
19     ]))
20
21 def Rz(x): #z軸回を中心とした角度xの回転
22     return( sy.Matrix([
23         [sy.cos(x),sy.sin(x),0],
24         [-sy.sin(x),sy.cos(x),0],
25         [0,0,1]
26     ]))
27
28 def canonical_delta_P(T_cd): #温度を与えると熱統計的なオイラー角(delta)と一般化運動量
    (Pdelta) を出力
29     def rand_dist(): #確率的にphi, theta, chi, P_bar_bar_phi, P_bar_theta, P_bar_chiを出力
30         while 1:
31             phi_rand = 2*np.pi * np.random.rand() #範囲0-2pi
32             theta_rand = np.pi * np.random.rand() #範囲0-pi
33             chi_rand = 2*np.pi * np.random.rand() #範囲0-2pi
34
35             P_bar_bar_phi_rand = 10 * np.random.rand() -5 # -5から5の範囲。これらの値が5を超
                える確率はほぼ0。4を超える確率も数万分の1
36             P_bar_theta_rand = 10 * np.random.rand() -5
37             P_bar_chi_rand = 10 * np.random.rand() -5
38
39             f_rand = 0.00081 * np.random.rand() #fの最大値は0.000804だから0 - 0.00081の範囲
                を調べれば良い。
```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

40         f = np.sin(theta_rand)*np.exp(-0.5*(P_bar_bar_phi_rand**2+P_bar_theta_rand**2+
41         P_bar_chi_rand**2))/np.sqrt(np.pi*(8*np.pi**2)**3)
42         if f_rand < f:#ランダムに打った点がfより下にいたら採用
43             delta_rd = np.array((phi_rand, theta_rand, chi_rand))
44             break
45         return(delta_rd, P_bar_bar_phi_rand, P_bar_theta_rand, P_bar_chi_rand)
46     delta_zero, P_bar_bar_phi, P_bar_theta, P_bar_chi = rand_dist()
47     P_chi = P_bar_chi*np.sqrt(Inertia[2]*k_B*T_cd)
48     P_bar_phi = P_bar_bar_phi * np.sin(delta_zero[1])*np.sqrt(k_B*T_cd*Inertia[0]*Inertia
49     [1]*(np.sin(delta_zero[2]))**2/Inertia[0]+(np.cos(delta_zero[2]))**2/Inertia[1]))
50     P_phi = P_bar_phi + np.cos(delta_zero[1])*P_chi
51     P_theta = P_bar_theta * np.sqrt(k_B*T_cd/((np.sin(delta_zero[2]))**2/Inertia[0]+(np.
52     cos(delta_zero[2]))**2/Inertia[1]))\
53     -P_bar_phi/np.sin(delta_zero[1])*np.cos(delta_zero[2])*np.sin(delta_zero[2])*(1/
54     Inertia[1]-1/Inertia[0])/((np.sin(delta_zero[2]))**2/Inertia[0]+(np.cos(delta_zero
55     [2]))**2/Inertia[1]))
56     P_delta_zero = np.array((P_phi,P_theta,P_chi))
57     return(delta_zero,P_delta_zero)
58
59 def classical_rotation(t_list_cr, delta_zero_cr, P_delta_zero_cr,FWHM_cr,power_cr):
60     #計算時間、初期オイラー角、初期Pdelta、FWHM、パワーを与えるとオイラー角のリストと最終的
61     なPdeltaの値を出力
62     denominator = 4*sy.log(2)/(FWHM_cr**2)
63     E2_integ=2*power_cr/(perm*c)*sy.sqrt(sy.pi/denominator)#ガウス積分
64     def P_delta_func(delta_P,a_lab_zz_P,E2_integ_P):#E2の時間積分とオイラー角を軸としたと
65     きの一般運動量を計算。
66         return ((1/4)*E2_integ_P*sy.diff(a_lab_zz_P,delta_P))
67     P_delta = sy.Matrix([
68     [P_delta_func(phi,A_lab[2,2],E2_integ)],
69     [P_delta_func(theta,A_lab[2,2],E2_integ)],
70     [P_delta_func(chi,A_lab[2,2],E2_integ)],
71     ])
72     #Pdelta(左辺の計算)
73     #Pdeltaに分極率の数値を代入
74     P_delta_value = P_delta.subs([
75     (a_xx,a_xx_value),
76     (a_yx,a_yx_value),(a_yy,a_yy_value),
77     (a_zx,a_zx_value),(a_zy,a_zy_value),(a_zz,a_zz_value),
78     (phi,delta_zero_cr[0]),(theta,delta_zero_cr[1]),(chi,delta_zero_cr[2]),
79     ])
80     for k in range(3):
81         P_delta_value[k] += float(P_delta_zero_cr[k])
82     #P_deltaの各々の成分にP_delta(0)を追加すればよい。
83
84     #display('P_delta=',P_delta)
85     #display('P_delta_value=',P_delta_value)
86
87     #ここまで左辺、ここから右辺
88     #L/deltaにオイラー角と慣性モーメントを代入
89     L_diff_delta_value = L_diff_deltadot.subs([
90     (phi,delta_zero_cr[0]),(theta,delta_zero_cr[1]),(chi,delta_zero_cr[2]),
91     (I_a,Inertia[0]),(I_b,Inertia[1]),(I_c,Inertia[2])
92     ])
93     #display('L_diff_delta_value=',L_diff_delta_value)
94
95     #連立方程式を説いてdeltadotを計算する。
96     eq0=sy.Eq(P_delta_value[0], L_diff_delta_value[0]) #Pdelta=L/delta
97     eq1=sy.Eq(P_delta_value[1], L_diff_delta_value[1])
98     eq2=sy.Eq(P_delta_value[2], L_diff_delta_value[2])

```

第6章 補遺

```

122     deltadot_results = sy.solve ([eq0, eq1, eq2], [phidot, thetadot, chidot])
123     deltadot_list=list((deltadot_results[phidot],deltadot_results[thetadot],
124         deltadot_results[chidot]))
125
126     #deltadotを行列形式にする。
127     deltadot_value_t0 = sy.Matrix([
128         [deltadot_list[0]],
129         [deltadot_list[1]],
130         [deltadot_list[2]],
131     ])
132     #display('deltadot_value_t0=',deltadot_value_t0)
133
134     #計算されたdeltadotを用いて、M_SFを計算する。
135     M_SF_value=M_SF_deltadot.subs([
136         (phi,delta_zero_cr[0]),(theta,delta_zero_cr[1]),(chi,delta_zero_cr[2]),
137         (phidot,deltadot_value_t0[0]),(thetadot,deltadot_value_t0[1]),(chidot,
138             deltadot_value_t0[2]),
139         (I_a,Inertia[0]),(I_b,Inertia[1]),(I_c,Inertia[2])
140     ])
141     #display('M_SF_value=',M_SF_value)
142
143     #deltadot (M_SF) にM_MF(delta)を代入してdeltadot(delta)とする
144     deltadot_value = deltadot_Omega_SF.subs([
145         (M_X,M_SF_value[0]),(M_Y,M_SF_value[1]),(M_Z,M_SF_value[2]),
146         (I_a,Inertia[0]),(I_b,Inertia[1]),(I_c,Inertia[2])
147     ])
148
149     #deltadot(delta)をsympy形式からnumpy形式に変換する。
150     args = (phi,theta,chi)
151     func_a = sy.lambdify(args, deltadot_value[0], 'numpy')
152     func_b = sy.lambdify(args, deltadot_value[1], 'numpy')
153     func_c = sy.lambdify(args, deltadot_value[2], 'numpy')
154     #print('func_a=',func_a(delta_zero_cr[0],delta_zero_cr[1],delta_zero_cr[2]))
155     #Omega_MF(delta)の3つの連立微分方程式を1つにまとめる。odeintを使うために戻り値が3つの
156     関数を定義する必要がある。
157     def func(var, t, func_a_func,func_b_func,func_c_func):
158         return [func_a_func(var[0],var[1],var[2]),func_b_func(var[0],var[1],var[2]),
159             func_c_func(var[0],var[1],var[2])]
160     var_init = [delta_zero_cr[0],delta_zero_cr[1],delta_zero_cr[2]]#オイラー角deltaの初期
161     条件
162     #print(var_init)
163     var_list = odeint(func, var_init, t_list_cr, args=(func_a,func_b,func_c))#時刻tにおけ
164     るオイラー角の配列、odeintで計算
165
166     #L_diff_deltadot = P_deltaの最終的な値を計算
167
168     size = var_list[:,0].size
169     size_vib = int((size-1)/div_rot+1)
170     var_list_div_rot = np.zeros((size_vib,3))
171     L_diff_deltadot_numpy = np.zeros((size_vib,3))
172     for i in range(size):
173         if i % div_rot == 0:
174             var_list_div_rot[int(i/div_rot)] = var_list[i]
175
176     #display(L_diff_deltadot_all[:,1])
177     #display(L_diff_deltadot_M_SF_value)
178     L_diff_deltadot_numpy[:,0] = M_SF_value[2]
179     L_diff_deltadot_numpy[:,1] = -M_SF_value[0]*np.sin(var_list_div_rot[:,0])+M_SF_value
180         [1]*np.cos(var_list_div_rot[:,0])

```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

144 L_diff_deltadot_numpy[:,2] = M_SF_value[0]*np.sin(var_list_div_rot[:,1])*np.cos(
    var_list_div_rot[:,0])+M_SF_value[1]*np.sin(var_list_div_rot[:,0])*np.sin(
    var_list_div_rot[:,1])+M_SF_value[2]*np.cos(var_list_div_rot[:,1])
145
146 '''
147 L_diff_deltadot_all = np.zeros((size,3,1))
148 L_diff_deltadot_M_SF_value = L_diff_deltadot_M_SF.subs([(M_X,M_SF_value[0]),(M_Y,
    M_SF_value[1]),(M_Z,M_SF_value[2])])
149 for i in range(size):
150     L_diff_deltadot_all[i] = L_diff_deltadot_M_SF_value.subs([(phi,var_list[i,0]),(
    theta,var_list[i,1]),(chi,var_list[i,2])])
151 for i in range(size):
152     L_diff_deltadot_numpy[i] = np.array([L_diff_deltadot_all[i,0,0],
    L_diff_deltadot_all[i,1,0],L_diff_deltadot_all[i,2,0]])
153
154
155 #print('var_list_degree=',var_list*180/math.pi)
156 return (var_list_div_rot,L_diff_deltadot_numpy)
157
158 def NAVEX(delta_NAVEX,delay_NAVEX,coef0_NAVEX,vnum_NAVEX,power_NAVEX,FWHM_NAVEX,
margin_NAVEX,Pol_mol_NAVEX,M_mol_NAVEX,M_lab_NAVEX,A_array_NAVEX,values_NAVEX,
vectors_NAVEX):
159     #オイラー角、計算回数、スキヤンの刻み、ポンプ強度
160     start_NAVEX = time.time()
161     #ここから関数の定義
162     #連立微分方程式、cの微分は(時間、c)の関数
163     #<v'/A/v>の行列要素の定義
164     def vAv(vn_func,vm_func,A_func,vectors_func):#振動量子数、振動量子数、分極率の行列要
        素、固有ベクトル
165         Av = np.dot(A_func,vectors_func[:,vm_func])
166         tempvAv = np.dot(vectors_func[:,vn_func],Av)
167         return tempvAv
168
169     #電場の2乗の定義
170     def E2(power_E2,FWHM_E2,t_E2,tau_E2): #ピーク強度TW/cm2、FWHM、時間、ピーク位置
171         perm = 8.8541878128e-12 #真空の誘電率
172         c = 2.99792458e8 #speed of light
173         return 2*power_E2/(perm*c)*np.exp(-(4*(t_E2-tau_E2)**2*np.log(2))/((FWHM_E2)**2))
174
175     def cdot_single(t_cdot, coef_cdot,tau_cdot, A_ZZ_cdot):
176         temp = np.zeros(vnum_NAVEX, dtype=np.complex128)
177         for vp in range(vnum_NAVEX):
178             for v in range(vnum_NAVEX):
179                 temp[vp] += 1j/(4*planck/(2*np.pi))\
180                     *(E2(power_NAVEX,FWHM_NAVEX,t_cdot,tau_cdot)*vAv(v,vp,A_ZZ_cdot,
181                         vectors_NAVEX))\
182                     *coef_cdot[v]*np.exp(-1j*2*np.pi*(values_NAVEX[vp]-values_NAVEX[v])*c*100*
183                         t_cdot)
184             return [temp]
185
186     def M_lab_zz(delta_value_Mlz,M_lab_Mlz):#オイラー角と空間固定系におけるテンソルを入力
        するとオイラー角を代入してZZ成分を返す。
187         return M_lab_Mlz[2,2].subs([(phi,delta_value_Mlz[0]),(theta,delta_value_Mlz[1]),(
188             chi,delta_value_Mlz[2])])
189
190     def RungeKutta(coef0_RK, FWHM_RK, delay_RK, vnum_RK, delta_RK,margin_RK,P_mol_RK,
        M_mol_RK,M_lab_RK):
191         A_coef = np.zeros(pol_num)

```

第6章 補遺

```
190     for i in range(pol_num):
191         temp = M_lab_zz(delta_RK,M_lab_RK)
192         for m in range(3):
193             for n in range(m+1):
194                 temp = temp.subs(M_mol_RK[m,n],P_mol_RK[i,m,n])
195         A_coef[i] = temp
196     A_ZZ = np.zeros((dim,dim))
197     for i in range(pol_num):
198         A_ZZ += A_coef[i]*A_array_NAVEX[i]
199
200     sol = solve_ivp(cdot_single, [-margin_RK+delay_RK, margin_RK+delay_RK], coef0_RK,
201                     args=(delay_RK, A_ZZ),first_step=1e-15)
202     time = sol.t
203     coef = sol.y
204     '''
205     if repeat < 20:#最初の20回だけ結果を図示して確認できるようにする。
206         #図示用コマンド開始
207         plot_E2=E2(power_NAVEX,FWHM,time,delay_RK)
208         plt.plot(time,plot_E2)
209         plt.show()
210         for i in range(vnum_NAVEX):
211             plt.plot(time, np.abs(coef[i])**2)
212             plt.show()
213         #図示用コマンド終了
214     '''
215     return (time,coef)
216
217 #ここまで関数の定義
218
219 coef = RungeKutta(coef0_NAVEX, FWHM_NAVEX, delay_NAVEX, vnum, delta_NAVEX,margin_NAVEX
220                  ,Pol_mol_NAVEX,M_mol_NAVEX,M_lab_NAVEX)
221
222 '''
223 if repeat < 20:#最初の20回だけ結果を図示して確認できるようにする。
224     sum = 0
225     for i in range(vnum_NAVEX):
226         sum += abs(coef_second[i])**2
227         print(i,abs(coef_second[i])**2)
228     print('Sum=',str(sum))
229     plt.plot(delay[:repeat+1],coef_final[:repeat+1])
230     plt.show()
231 '''
232
233 return(coef)
234
235 #ハミルトニアンのcos2nxブロックの計算
236 def Hmat_cos_e(vcoef_Hce,B_Hce,dim_Hce):
237     H_ce = np.zeros((dim_Hce,dim_Hce))#定常状態のハミルトニアン行列
238     for row in range(dim_Hce):
239         for column in range(row+1):
240             if row == column == 0:
241                 H_ce[row][column] = vcoef_Hce[0]
242             elif column == 0:
243                 H_ce[row][column] = vcoef_Hce[row]/np.sqrt(2)
244             elif row == column:
245                 H_ce[row][column] = (row*2)**2*B_Hce+vcoef_Hce[0]+vcoef_Hce[2*row]/2
246             else:
247                 H_ce[row][column] = vcoef_Hce[row-column]/2+vcoef_Hce[row+column]/2
```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

247     for row in range(dim_Hce):
248         for column in range(row+1):
249             H_ce[column][row] = H_ce[row][column]
250     return H_ce
251
252 #ハミルトニアンの  $\sin 2n\pi$  ブロックの計算
253 def Hmat_sin_e(vcoef_Hse, B_Hse, dim_Hse):
254     H_se = np.zeros((dim_Hse, dim_Hse)) #定常状態のハミルトニアン行列
255     for row in range(dim_Hse):
256         for column in range(row+1):
257             if row == column:
258                 H_se[row][column] = ((row+1)*2)**2*B_Hse[vcoef_Hse[0]-vcoef_Hse[2*(row+1)
259 ]/2
260             else:
261                 H_se[row][column] = vcoef_Hse[row-column]/2-vcoef_Hse[row+column+2]/2
262
263     for row in range(dim_Hse):
264         for column in range(row+1):
265             H_se[column][row] = H_se[row][column]
266     return H_se
267
268 def pol_vib(A_sur_pv, R_pv):
269     A_vib = R_pv.transpose()*A_sur_pv*R_pv
270     A_vib = sy.expand(A_vib)
271     A_vib_sub = A_vib.subs([
272         (sy.cos(2*phi_d)*sy.cos(eta*phi_d)**2,A),
273         (sy.cos(2*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d)**2,B),
274         (sy.cos(2*phi_d)*sy.cos(eta*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d),C),
275         (sy.sin(2*phi_d)*sy.cos(eta*phi_d)**2,D),
276         (sy.sin(2*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d)**2,E),
277         (sy.sin(2*phi_d)*sy.cos(eta*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d),F),
278         (sy.cos(2*phi_d)*sy.cos(eta*phi_d),G),
279         (sy.sin(2*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d),H),
280         (sy.cos(2*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d),I),
281         (sy.sin(2*phi_d)*sy.cos(eta*phi_d),J),
282         (sy.cos(2*phi_d),K),
283         (sy.cos(eta*phi_d)**2,L),
284         (sy.sin(eta*phi_d)**2,M),
285         (sy.cos(eta*phi_d)*sy.sin(eta*phi_d),N),
286         (sy.cos(eta*phi_d),O),
287         (sy.sin(eta*phi_d),P)
288     ])
289     Algebra = [A,B,C,D,E,F,G,H,I,J,K,L,M,N,O,P]
290     list=[sy.zeros(3,3) for i in range(pol_num)]
291     list[pol_num-1] = A_vib_sub
292     for k in range (pol_num-1):
293         for i in range (3):
294             for j in range (3):
295                 list[k][i,j] = A_vib_sub[i,j].coeff(Algebra[k])
296                 list[pol_num-1] -= Algebra[k]*list[k]
297     list[pol_num-1] = sy.simplify(list[pol_num-1])
298     return(list)
299
300 def integral_T(func_int_T,m_int_T,n_int_T,eta_int_T):
301     #行と列を指定すると  $\cos 2n\pi$  を基底とした場合の  $A - Q$  を表す行列要素  $A_{ij} = \text{integral}(\text{base}_i * f(\cos, \sin) * \text{base}_j) d\phi_d$  を与返す。
302     def integrand_T(x):
303         if m_int_T == 0:
304             left_int_T = 1/np.sqrt(2*np.pi)

```

```

304     else:
305         left_int_T = np.cos(2*m_int_T*x)/np.sqrt(np.pi)
306     if n_int_T == 0:
307         right_int_T = 1/np.sqrt(2*np.pi)
308     else:
309         right_int_T = np.cos(2*n_int_T*x)/np.sqrt(np.pi)
310     center_int_T = np.array([
311         np.cos(2*x)*np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min))**2, #A
312         np.cos(2*x)*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min))**2, #B
313         np.cos(2*x)*np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min))*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #C
314         np.sin(2*x)*np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min))**2, #D
315         np.sin(2*x)*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min))**2, #E
316         np.sin(2*x)*np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min))*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #F
317         np.cos(2*x)*np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #G
318         np.sin(2*x)*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #H
319         np.cos(2*x)*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #I
320         np.sin(2*x)*np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #J
321         np.cos(2*x), #K
322         np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min))**2, #L
323         np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min))**2, #M
324         np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min))*np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #N
325         np.cos(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #O
326         np.sin(eta_int_T*(x-phi_T_min)), #P
327         1 #定数
328     ])
329     return left_int_T * center_int_T[func_int_T] * right_int_T
330 return integrate.quad(integrand_T, 0, np.pi/2, limit = 1000)[0]*4#積分領域を4倍する。
331
332 def integral_Tbar(func_int_Tbar,m_int_Tbar,n_int_Tbar,eta_int_Tbar,dim_int_Tbar):
333     #行と列を指定するとcos2npiを基底とした場合のA - Qを表す行列要素Aij = integral (basei *
334         f(cos,sin) * basej) dphi_dを与返す。
335     def integrand_Tbar(x):
336         if m_int_Tbar == 0:
337             left_int_Tbar = 1/np.sqrt(2*np.pi)
338         elif m_int_Tbar < int(dim_int_Tbar/2):
339             left_int_Tbar = np.cos(2*m_int_Tbar*x)/np.sqrt(np.pi)
340         elif int(dim_int_Tbar/2) <= m_int_Tbar < dim_int_Tbar:
341             left_int_Tbar = np.sin(2*(m_int_Tbar-int(dim_int_Tbar/2)+1)*x)/np.sqrt(np.pi)
342         else:
343             print('Error_at_integral_Tbar')
344         if n_int_Tbar == 0:
345             right_int_Tbar = 1/np.sqrt(2*np.pi)
346         elif n_int_Tbar < int(dim_int_Tbar/2):
347             right_int_Tbar = np.cos(2*n_int_Tbar*x)/np.sqrt(np.pi)
348         elif int(dim_int_Tbar/2) <= n_int_Tbar < dim_int_Tbar:
349             right_int_Tbar = np.sin(2*(n_int_Tbar-int(dim_int_Tbar/2)+1)*x)/np.sqrt(np.pi)
350         else:
351             print('Error_at_integral_Tbar')
352         center_int_Tbar = np.array([
353             np.cos(2*x)*np.cos(eta_int_Tbar*x)**2, #A
354             np.cos(2*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x)**2, #B
355             np.cos(2*x)*np.cos(eta_int_Tbar*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x), #C
356             np.sin(2*x)*np.cos(eta_int_Tbar*x)**2, #D
357             np.sin(2*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x)**2, #E
358             np.sin(2*x)*np.cos(eta_int_Tbar*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x), #F
359             np.cos(2*x)*np.cos(eta_int_Tbar*x), #G
360             np.sin(2*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x), #H
361             np.cos(2*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x), #I
362             np.sin(2*x)*np.cos(eta_int_Tbar*x), #J

```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

362     np.cos(2*x), #K
363     np.cos(eta_int_Tbar*x)**2, #L
364     np.sin(eta_int_Tbar*x)**2, #M
365     np.cos(eta_int_Tbar*x)*np.sin(eta_int_Tbar*x), #N
366     np.cos(eta_int_Tbar*x), #O
367     np.sin(eta_int_Tbar*x), #P
368     1 #定数
369 ]
370     return left_int_Tbar * center_int_Tbar[func_int_Tbar] * right_int_Tbar
371 return integrate.quad(integrand_Tbar, -np.pi/2, np.pi/2, limit = 1000)[0]*2#積分領域を
    2倍する。
372
373 def T_bar_picture(dim_Tbp,fig_num):
374     sy.var('theta')
375     base_Tbar = sy.zeros(dim_Tbp,1)
376     v_Tbar = sy.zeros(dim_Tbp,1)
377     values_Tbar = np.zeros(dim_Tbp)
378     vectors_Tbar = np.zeros((dim_Tbp,dim_Tbp))
379     for i in range(int(dim_Tbp/2)):
380         values_Tbar[2*i] = values_Tbar_ce[i]
381         values_Tbar[2*i+1] = values_Tbar_se[i]
382         vectors_Tbar[:,int(dim_Tbp/2),2*i] = vectors_Tbar_ce[:,i]
383         vectors_Tbar[:,int(dim_Tbp/2),2*i+1] = vectors_Tbar_se[:,i]
384     base_Tbar[0] = 1/(2*i*sy.pi)
385     for i in range(dim_Tbp):
386         if i == 0:
387             base_Tbar[i] = 1/sy.sqrt(2*sy.pi)
388         elif i < int(dim_Tbp/2):
389             base_Tbar[i] = sy.cos(2*i*theta)/sy.sqrt(sy.pi)
390         elif int(dim_Tbp/2) <= i < dim_Tbp:
391             base_Tbar[i] = sy.sin(2*(i-int(dim_Tbp/2)+1)*theta)/sy.sqrt(sy.pi)
392         else:
393             print('Error at integral_Tbar')
394     for i in range(dim_Tbp):
395         for j in range(dim_Tbp):
396             v_Tbar[i] += vectors_Tbar[j,i]*base_Tbar[j]
397     deg_inc = 181
398     deg = np.linspace(-90, 90, deg_inc)/180*float(sy.pi)
399     wf = np.zeros((dim_Tbp,deg_inc))
400     for i in range(fig_num):
401         for j in range(deg_inc):
402             wf[i,j] = float(v_Tbar[i].subs(theta,deg[j]))*-1
403         plt.plot(deg,wf[i])
404         plt.show()
405 #ここまで関数の定義
406
407
408
409 #=====
410
411
412
413 start = time.time()
414
415 #基本定数
416 k_B = 1.380649e-23
417 planck = 6.62607E-34#planc constant
418 perm = 8.8541878128e-12 #真空の誘電率
419 c = 2.99792458E+8 #speed of light

```

第6章 補遺

```
420
421 #計算条件
422 #wapu
423 vnum = 5 #振動計算で用いる準位の数
424 T = 0.7
425 cycle_all = 10000#モンテカルロ計算の回数
426 inc_vib = 6.67128e-14#ステージのステップ
427 div_rot = 10#回転のルンゲクッタ計算をinc/div_rotの刻みで行う。
428 inc_rot = inc_vib/div_rot
429 pol_num = 17#分極率をねじれ角に対する三角関数の和で表した場合の項の数
430 dim= 100 #基底関数の数
431 pump_number = 4
432 power = np.array((0,2.5E+16,0,2.5E+16))
433 power = power
434 power_T = power
435 power_Tbar = power
436 power_rot = power
437 FWHM = np.array((1100e-15,200e-15,1100e-15,200e-15))
438 margin = FWHM*2#NAVEXルンゲクッタ計算におけるポンプ光照射前後の時間
439 tau1_step = 70#tau1の振動計算におけるステップ
440 tau2_step_min = tau1_step
441 tau2_step_Max = 1000
442 t_end_step = tau1_step+tau2_step_Max
443 tau1 = inc_vib * tau1_step
444 t_end = inc_vib * t_end_step
445
446
447 '''
448 #population計算
449 cycle_all = 50
450 tau1_step = 0#tau1の振動計算におけるステップ
451 tau2_step_min = 5
452 tau2_step_Max = tau2_step_min
453 '''
454
455 directory = r'C:\Users\Nikaido\calc_temp'
456 filename = directory+r'\test_2FBP_double_%.2f_%.2f_%.2f_%.2f-Twcm2_FWHM_%d_%d_%d_%d_fs_inc
    %sfs_%.1fK_tau1_%d_tau2_%d_vnum%d'%(power[0]/1e16,power[1]/1e16,power[2]/1e16,power[3]/1
    e16,FWHM[0]*1e15,FWHM[1]*1e15,FWHM[2]*1e15,FWHM[3]*1e15,int(inc_vib*1e15),T,tau1_step,
    tau2_step_Max,vnum)
457 #ここから分子パラメータ
458 B = np.array([0.5333481,0.4392432,1.8997274])*1E+9 #[x,y,z], GHz→Hz、慣性主軸系における回
    転定数
459 Inertia = np.zeros(3)
460 Inertia = planck/(8*np.pi**2*B)
461 print(Inertia)
462 phi_T_min = 0
463
464 #慣性主軸系における分極率
465 a_xx_value = 0.134516E+03*1.648777e-41
466 a_yx_value = 0.653337E+01*1.648777e-41
467 a_yy_value = 0.831299E+02*1.648777e-41
468 a_zx_value = 0.315817E+01*1.648777e-41
469 a_zy_value = -0.873213E+00*1.648777e-41
470 a_zz_value = 0.210586E+03*1.648777e-41
471
472 #面上系における分極率。原子単位系。
473 #対称ねじれ
474
```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

475 a_Txx_value = 15.40103209
476 a_Tyx_value = -17.64893979
477 a_Tyy_value = -18.10160158
478 a_Tzx_value = 0
479 a_Tzy_value = 0
480 a_Tzz_value = 16.86858657
481
482 b_Txx_value = 127.1703
483 b_Tyx_value = 0
484 b_Tyy_value = 90.39384
485 b_Tzx_value = 0
486 b_Tzy_value = 0
487 b_Tzz_value = 209.5295
488
489 a_Tbarxx_value = 14.56402841
490 a_Tbaryx_value = -17.9271425
491 a_Tbaryy_value = -4.9441525
492 a_Tbarzx_value = 1.18864164e+01
493 a_Tbarzy_value = -13.91905309
494 a_Tbarzz_value = -10.16057593
495
496 b_Tbarxx_value = 115.7958
497 b_Tbaryx_value = 0
498 b_Tbaryy_value = 189.4585
499 b_Tbarzx_value = 0
500 b_Tbarzy_value = 0
501 b_Tbarzz_value = 131.0011
502
503 a_T_value = np.array([
504     [a_Txx_value, a_Tyx_value, a_Tzx_value],
505     [a_Tyx_value, a_Tyy_value, a_Tzy_value],
506     [a_Tzx_value, a_Tzy_value, a_Tzz_value]
507 ])
508 b_T_value = np.array([
509     [b_Txx_value, b_Tyx_value, b_Tzx_value],
510     [b_Tyx_value, b_Tyy_value, b_Tzy_value],
511     [b_Tzx_value, b_Tzy_value, b_Tzz_value]
512 ])
513
514 a_Tbar_value = np.array([
515     [a_Tbarxx_value, a_Tbaryx_value, a_Tbarzx_value],
516     [a_Tbaryx_value, a_Tbaryy_value, a_Tbarzy_value],
517     [a_Tbarzx_value, a_Tbarzy_value, a_Tbarzz_value]
518 ])
519 b_Tbar_value = np.array([
520     [b_Tbarxx_value, b_Tbaryx_value, b_Tbarzx_value],
521     [b_Tbaryx_value, b_Tbaryy_value, b_Tbarzy_value],
522     [b_Tbarzx_value, b_Tbarzy_value, b_Tbarzz_value]
523 ])
524
525 T_mol = np.zeros([pol_num,3,3])
526 Tbar_mol = np.zeros([pol_num,3,3])
527
528 sy.var('phi_d,eta')
529 sy.var('a_T00, a_T10, a_T11, a_T20, a_T21, a_T22, b_T00, b_T10, b_T11, b_T20, b_T21, b_T22',
530 )
531 sy.var('a_Tbar00, a_Tbar10, a_Tbar11, a_Tbar20, a_Tbar21, a_Tbar22, b_Tbar00, b_Tbar10, b_Tbar11, b_Tbar20, b_Tbar21, b_Tbar22')
531 sy.var('A,B,C,D,E,F,G,H,I,J,K,L,M,N,O,P')

```

第6章 補遺

```
532 a_T = [  
533     [a_T00, a_T10, a_T20],  
534     [a_T10, a_T11, a_T21],  
535     [a_T20, a_T21, a_T22]  
536 ]  
537 b_T = [  
538     [b_T00, b_T10, b_T20],  
539     [b_T10, b_T11, b_T21],  
540     [b_T20, b_T21, b_T22]  
541 ]  
542 a_Tbar = [  
543     [a_Tbar00, a_Tbar10, a_Tbar20],  
544     [a_Tbar10, a_Tbar11, a_Tbar21],  
545     [a_Tbar20, a_Tbar21, a_Tbar22]  
546 ]  
547 b_Tbar = [  
548     [b_Tbar00, b_Tbar10, b_Tbar20],  
549     [b_Tbar10, b_Tbar11, b_Tbar21],  
550     [b_Tbar20, b_Tbar21, b_Tbar22]  
551 ]  
552  
553 A_sur_T = sy.Matrix([  
554     [a_T[0][0]*sy.cos(2*phi_d)+b_T[0][0], a_T[1][0]*sy.sin(2*phi_d)+b_T[1][0], 0  
555         ],  
556     [a_T[1][0]*sy.sin(2*phi_d)+b_T[1][0], a_T[1][1]*sy.cos(2*phi_d)+b_T[1][1], 0  
557         ],  
558     [0, 0, a_T[2][2]*sy.  
559         cos(2*phi_d)+b_T[2][2]]  
560 ]) )  
561  
562 A_sur_Tbar = sy.Matrix([  
563     [a_Tbar[0][0]*sy.cos(2*phi_d)+b_Tbar[0][0], a_Tbar[1][0]*sy.cos(2*phi_d)+b_Tbar[1][0],  
564         a_Tbar[2][0]*sy.sin(2*phi_d)+b_Tbar[2][0]],  
565     [a_Tbar[1][0]*sy.cos(2*phi_d)+b_Tbar[1][0], a_Tbar[1][1]*sy.cos(2*phi_d)+b_Tbar[1][1],  
566         a_Tbar[2][1]*sy.sin(2*phi_d)+b_Tbar[2][1]],  
567     [a_Tbar[2][0]*sy.sin(2*phi_d)+b_Tbar[2][0], a_Tbar[2][1]*sy.sin(2*phi_d)+b_Tbar[2][1],  
568         a_Tbar[2][2]*sy.cos(2*phi_d)+b_Tbar[2][2]]  
569 ]) )  
570  
571 R_T = sy.Matrix([  
572     [sy.cos(eta*phi_d), sy.sin(eta*phi_d), 0],  
573     [-sy.sin(eta*phi_d), sy.cos(eta*phi_d), 0],  
574     [0, 0, 1]  
575 ]) )  
576  
577 R_Tbar = sy.Matrix([  
578     [sy.cos(eta*phi_d), 0, -sy.sin(eta*phi_d)],  
579     [0, 1, 0],  
580     [sy.sin(eta*phi_d), 0, sy.cos(eta*phi_d)]  
581 ]) )  
582  
583 list_T = pol_vib(A_sur_T, R_T)  
584 list_Tbar = pol_vib(A_sur_Tbar, R_Tbar)  
585  
586 #display(list_T)  
587 #display(list_Tbar)  
588  
589 for k in range(pol_num):  
590     for i in range(3):  
591         for j in range(i+1):
```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

585         list_T[k] = list_T[k].subs([(a_T[i][j], a_T_value[i, j]), (b_T[i][j], b_T_value[i,
586             j])])
587     for i in range(3):
588         for j in range(3):
589             T_mol[k, i, j] = list_T[k][i, j]
590
591 for k in range(pol_num):
592     for i in range(3):
593         for j in range(i+1):
594             list_Tbar[k] = list_Tbar[k].subs([(a_Tbar[i][j], a_Tbar_value[i, j]), (b_Tbar[i][
595                 j], b_Tbar_value[i, j])])
596
597     for i in range(3):
598         for j in range(3):
599             Tbar_mol[k, i, j] = list_Tbar[k][i, j]
600
601 T_mol = T_mol*1.648777e-41 #原子単位系→MKSA単位系
602 Tbar_mol = Tbar_mol*1.648777e-41
603
604 B_T = 0.277 #対称ねじれ振動の回転定数
605 B_Tbar = 0.06458562251613649
606 T_eta = 0.317
607 Tbar_eta = 0.5875068706467382
608 #ここまで分子パラメータ
609
610 #定常状態のハミルトニアン行列の計算
611 #対称ねじれ
612 vcoef_T = np.zeros(2*dim) #v=vcoef[0]+vcoef[1]cos2pi*x+vcoef[2]cos4pi*x+...、ポテンシャルを
613     cos2n*pi*xで展開
614 vcoef_T[:7] = [359.44591315, 128.82949862, 398.16740784, 75.90339431, 33.03816958,
615     16.39483901, 9.69087112] #Regid
616 vcoef_T = vcoef_T*1.12
617 H_T = Hmat_cos_e(vcoef_T, B_T, dim) #ポテンシャルをcos2n*pi*xで展開したときのハミルトニアン行列
618 #print(H_T)
619 #対角化、固有値・固有ベクトル計算
620 #vectors[:,v] = 量子数vの固有ベクトル
621 #value[v] = 量子数vの固有エネルギー(cm-1)
622 values_T, vectors_T = np.linalg.eigh(H_T) #対角化、eig(H_T)でも計算できるがでてくる固有関
623     数・固有ベクトルがソートされない
624 vzero_T = values_T[0]
625 values_T[:, :] = values_T[:, :] - vzero_T
626 #np.savetxt('%s_vectors_T.csv'%filename, vectors_T, delimiter=',')
627 #print(values_T)
628
629 #反対称ねじれ
630 vcoef_Tbar = np.zeros(dim+2) #v=vcoef[0]+vcoef[1]cos2pi*x+vcoef[2]cos4pi*x+...、ポテンシャル
631     をcos2n*pi*xで展開
632 vcoef_Tbar[:7] = [ 520.97436196, -518.96884663, -37.15474859, 38.58585717,
633     -3.67009157, 0, 0] #Regid
634 vcoef_Tbar = vcoef_Tbar*1.31
635 H_Tbar_ce = Hmat_cos_e(vcoef_Tbar, B_Tbar, int(dim/2)) #ポテンシャルをcos2n*pi*xで展開したとき
636     のハミルトニアン行列
637 H_Tbar_se = Hmat_sin_e(vcoef_Tbar, B_Tbar, int(dim/2))
638
639 #print(H_Tbar)
640 #対角化、固有値・固有ベクトル計算
641 #vectors[:,v] = 量子数vの固有ベクトル

```

第6章 補遺

```
636 #value[v] = 量子数vの固有エネルギー (cm-1)
637 values_Tbar_ce, vectors_Tbar_ce = np.linalg.eigh(H_Tbar_ce) #対角化、eig(H_Tbar)でも計算で
        けるが出てくる固有関数・固有ベクトルがソートされない
638 values_Tbar_se, vectors_Tbar_se = np.linalg.eigh(H_Tbar_se)
639 values_Tbar = np.zeros(dim)
640 vectors_Tbar = np.zeros((dim,dim))
641 for i in range(int(dim/2)):
642     values_Tbar[2*i] = values_Tbar_ce[i]
643     values_Tbar[2*i+1] = values_Tbar_se[i]
644     vectors_Tbar[:,int(dim/2),2*i] = vectors_Tbar_ce[:,i]
645     vectors_Tbar[int(dim/2):,2*i+1] = vectors_Tbar_se[:,i]
646 vzero_Tbar = values_Tbar[0]
647 values_Tbar[:]=values_Tbar[:]-vzero_Tbar
648 #print(values_Tbar)
649 #print(vectors_Tbar)
650 #np.savetxt('%s_vectors_Tbar.csv'%filename, vectors_Tbar, delimiter=',')
651
652
653 #振動準位間のカップリングを計算、1度計算したデータをcsvに入れて、2回目以降はただ読み込む
    だけ。
654
655 A_T_array = np.zeros((pol_num,dim,dim))#<ψm | cos2(φd) | ψn>などを入れる
656 A_Tbar_array = np.zeros((pol_num,dim,dim))#<ψm | cos2(φd) | ψn>などを入れる
657
658 #対称ねじれ
659 for l in range(pol_num):
660     A_T_array[l] = np.loadtxt('BP_A_T_array_dim%d_%d_0914.csv'%(dim,l), delimiter=',')
661     '''
662     for m in range(dim):
663         for n in range(m+1):
664             A_T_array[l,m,n] = integral_T(l,m,n,T_eta)
665             A_T_array[l,n,m] = A_T_array[l,m,n]
666     np.savetxt('BP_A_T_array_dim%d_%d_0914.csv'%(dim,l),A_T_array[l], delimiter=',')
667     '''
668 #反対称ねじれ
669 for l in range(pol_num):
670     A_Tbar_array[l] = np.loadtxt('BP_A_Tbar_array_dim%d_%d_0914.csv'%(dim,l), delimiter=',')
671     '''
672     for m in range(dim):
673         for n in range(m+1):
674             A_Tbar_array[l,m,n] = integral_Tbar(l,m,n,Tbar_eta,dim)
675             A_Tbar_array[l,n,m] = A_Tbar_array[l,m,n]
676     np.savetxt('BP_A_Tbar_array_dim%d_%d_0914.csv'%(dim,l),A_Tbar_array[l], delimiter=',')
677     '''
678 '''
679 for m in range(20):
680     for n in range(m+1):
681         print(m,n,integral_Tbar(pol_num,m,n,Tbar_eta,dim))
682 T_bar_picture(dim,20)
683 '''
684 #ここから回転計算
685 sy.var('phi,theta,chi,phi_d,m_11,m_22,m_33,m_21,m_31,m_32')#オイラー角、ねじれ角、分子
    固定系における分極率
686 sy.var('phidot,thetadot,chidot,I_a,I_b,I_c,M_X,M_Y,M_Z')
687 sy.var('Omega_a,Omega_b,Omega_c') #Omegaabc
688 Phi = Rz(chi)*Ry(theta)*Rz(phi)
689 PhiTrans = Phi.transpose()
690 #分子固定系における任意の行列Mを定義
```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

691 M_mol = sy.Matrix([
692     [m_11,m_21,m_31],
693     [m_21,m_22,m_32],
694     [m_31,m_32,m_33]
695 ])
696 M_lab = PhiTrans*M_mol*Phi
697
698 #1M_SFをdeltadotを用いて計算
699 #Omega_MF=(オイラー角を含む行列)*(phidot, thetadot, chidot)
700 #1-1Omega_MFをdeltadotで表示
701 Omega_MF_matrix = sy.Matrix([
702     [-sy.sin(theta)*sy.cos(chi),sy.sin(chi),0],
703     [sy.sin(theta)*sy.sin(chi),sy.cos(chi),0],
704     [sy.cos(theta),0,1]
705 ])
706 Omega_MF_deltadot = Omega_MF_matrix*sy.Matrix([[phidot],[thetadot],[chidot]])
707
708 #1-2M_MFをdeltadotで表示
709 M_MF_deltadot = sy.Matrix([
710     [I_a*Omega_MF_deltadot[0]],
711     [I_b*Omega_MF_deltadot[1]],
712     [I_c*Omega_MF_deltadot[2]]
713 ])
714 #display('M_MF_deltadot=',M_MF_deltadot)
715
716 #1-3M_SFをdeltadotで表示
717 M_SF_deltadot=PhiTrans*M_MF_deltadot
718 #display('M_SF_deltadot=',M_SF_deltadot)
719
720 #2ここからは逆にM_SFとdeltaを用いてdeltadotを表示する計算を行う。
721 #2-1M_MFをM_SFで表示
722 M_MF_M_SF = Phi*sy.Matrix([[M_X],[M_Y],[M_Z]])
723
724 #2-2Omega_MFをM_SFとdeltaで表示
725 Omega_MF_M_SF=sy.Matrix([
726     [M_MF_M_SF[0]/I_a],
727     [M_MF_M_SF[1]/I_b],
728     [M_MF_M_SF[2]/I_c]
729 ])
730 #display('M_MF=tPhi*M_SF=',M_MF_M_SF)
731 #display('Omega_MF(M_SF)=',Omega_MF_M_SF)
732
733
734 #2-3deltadotをM_SFとdeltaで表示
735 #deltadotをOmega_MFとdeltaで表示
736 deltaxdot_Omega_MF = Omega_MF_matrix*(-1)*sy.Matrix([[Omega_a],[Omega_b],[Omega_c]])
737 #display('deltadot_Omega_MF=',sy.simplify(deltadot_Omega_MF))#論文と一致
738
739 #deltadot (Omega_MF) をOmega_SFとdeltaで表示
740 deltaxdot_Omega_SF = deltaxdot_Omega_MF.subs([
741     (Omega_a, Omega_MF_M_SF[0]), (Omega_b, Omega_MF_M_SF[1]), (Omega_c, Omega_MF_M_SF[2])
742 ])
743 #display('deltadot_Omega_SF=',deltadot_Omega_SF)
744
745 #3ラグランシアンをOmega(delta, deltaxdot)を用いて表示
746 L=1/2*I_a*Omega_MF_deltadot[0]**2+1/2*I_b*Omega_MF_deltadot[1]**2+1/2*I_c*
    Omega_MF_deltadot[2]**2
747 L_diff_deltadot = sy.Matrix([
748     (sy.diff(L,phidot)),

```

第6章 補遺

```
749 (sy.diff(L, thetadot)),
750 (sy.diff(L, chidot)),
751 ])
752 #display('L=', L, 'L_diff_deltadot=', L_diff_deltadot)
753
754 #ラグランジアンをM_SFで表示
755 #シンプルな形状になるから、代数計算をする必要はない。
756 '''
757 L_diff_deltadot_Omega_MF = L_diff_deltadot.subs([(phidot, deltax[0]), (thetadot, deltax[1]), (chidot, deltax[2])])
758 L_diff_deltadot_M_SF = L_diff_deltadot_Omega_MF.subs([(Omega_a, Omega_MF_M_SF[0]), (Omega_b, Omega_MF_M_SF[1]), (Omega_c, Omega_MF_M_SF[2]), (I_a, Inertia[0]), (I_b, Inertia[1]), (I_c, Inertia[2])])
759 L_diff_deltadot_M_SF = sy.simplify(L_diff_deltadot_M_SF)
760 display('L_diff_deltadot_M_SF=', L_diff_deltadot_M_SF)
761 '''
762 L_diff_deltadot_M_SF = sy.Matrix([
763 (M_Z),
764 (-M_X*sy.sin(phi)+M_Y*sy.cos(phi)),
765 (M_X*sy.sin(theta)*sy.cos(phi)+M_Y*sy.sin(phi)*sy.sin(theta)+M_Z*sy.cos(theta)),
766 ])
767 #display(L_diff_deltadot_M_SF)
768
769 #分極率計算
770 sy.var('a_xx, a_yx, a_yy, a_zx, a_zy, a_zz, phi, theta, chi')
771 Amol = sy.Matrix([
772 [a_xx, a_yx, a_zx],
773 [a_yx, a_yy, a_zy],
774 [a_zx, a_zy, a_zz]
775 ])
776 #display(Amol)
777 A_lab = PhiTrans*Amol*Phi
778 A_lab = sy.expand(A_lab)
779 #display('a_lab_zz=', A_lab[2,2])
780 #print('A_labzz=', A_lab[2,2])
781
782 #ここまで代数計算、ここから数値計算
783 #display('P_delta=', P_delta) #Z軸周りに対称だからPΦ成分は0
784
785 #慣性主軸系上の分子の座標3つと振動系の分子の座標3つを指定することでこれらの軸を結ぶ回転を求める。
786 #慣性主軸系
787 x_rot = np.array([
788 [-0.142798, -0.03540900, -0.831245],
789 [-1.176778, 0.55185900, -1.566372],
790 [-1.151262, 0.55516500, -2.954168]
791 ])
792
793 #振動系、中心は重心
794 x_vib = np.array([
795 [-0.210945, -0.051367, -0.838846],
796 [-1.273716, 0.529475, -1.537095],
797 [-1.303507, 0.521125, -2.924785]
798 ])
799 result = R.align_vectors(x_rot, x_vib)
800 rot2 = result[0]
801 t_list_1st = np.arange(0, tau1+inc_rot/2, inc_rot)#回転計算の刻み最初、最後-刻み/2、刻み、ギリギリ範囲を超えなかったりすることを防止
802 t_list_2nd = np.arange(tau1, t_end+inc_rot/2, inc_rot)
```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```

803
804 angle_xZ_cos2theta_list = np.zeros((cycle_all, int((t_list_1st.size+t_list_2nd.size-2)/
      div_rot)+1))
805 angle_yZ_cos2theta_list = np.zeros((cycle_all, int((t_list_1st.size+t_list_2nd.size-2)/
      div_rot)+1))
806 angle_zZ_cos2theta_list = np.zeros((cycle_all, int((t_list_1st.size+t_list_2nd.size-2)/
      div_rot)+1))
807
808 for i in range(cycle_all):
809     coef_final_T = np.zeros([tau2_step_Max-tau2_step_min+1, pump_number, vnum], dtype=np.
      complex128)
810     coef_abs_T = np.zeros([tau2_step_Max-tau2_step_min+1, vnum])
811     print('cycle_all=', i, 'time=', time.time()-start)
812     delta_zero, P_delta_zero = canonical_delta_P(T)
813     delta_list_1st, P_delta_1st = classical_rotation(t_list_1st, delta_zero,
      P_delta_zero, FWHM[0], power_rot[0])
814     delta_list_2nd, P_delta_2nd = classical_rotation(t_list_2nd, delta_list_1st[-1],
      P_delta_1st[-1], FWHM[1], power_rot[1])
815     delta_vib_1st = np.zeros((tau1_step+1, 3)) #delta_rot_1stを間引きして振動計算に使う分子
      配向
816     delta_vib_2nd = np.zeros((t_end_step+1, 3))
817
818     P_vib_2nd = np.zeros((t_end_step+1, 3))
819     #print(delta_list_1st)
820     #慣性主軸系で回転計算するときはここを抜く
821     for j in range(delta_list_1st[:, 0].size):
822         rot1 = R.from_euler('ZYZ', delta_list_1st[j])
823         rot3 = rot1*rot2
824         delta_vib_1st[j] = rot3.as_euler('ZYZ')
825     for j in range(delta_list_2nd[:, 0].size):
826         rot1 = R.from_euler('ZYZ', delta_list_2nd[j])
827         rot3 = rot1*rot2
828         delta_vib_2nd[j] = rot3.as_euler('ZYZ')
829     coef0_T = np.zeros(vnum, dtype=np.complex128)
830     coef0_T[0] = 1
831
832     time_1st, coef_1st = NAVEX(delta_zero, 0, coef0_T, vnum, power_T[0], FWHM
      [0], margin[0], T_mol, M_mol, M_lab, A_T_array, values_T, vectors_T)
833     coef_final_T[:, 0] = coef_1st[:, -1]
834     time_2nd, coef_2nd = NAVEX(delta_vib_1st[-1], tau1, coef_final_T[0, 0], vnum, power_T[1],
      FWHM[1], margin[1], T_mol, M_mol, M_lab, A_T_array, values_T, vectors_T)
835     coef_final_T[:, 1] = coef_2nd[:, -1]
836
837     '''
838     plt.plot(time_1st, abs(coef_1st[1])**2)
839     plt.show()
840     plt.plot(time_2nd, abs(coef_2nd[1])**2)
841     plt.show()
842     '''
843     delay_coef_T = np.zeros([tau2_step_Max-tau2_step_min+1, vnum+1]) #行tau1のスキャン、tau1
      とv
844     for k in range(tau2_step_Max-tau2_step_min+1):
845         tau2_step = k+tau2_step_min
846         tau2 = tau2_step*inc_vib #ダブルポンプdelay
847         index_2nd = tau2_step-tau1_step
848         t_list_3rd = np.arange(tau2, tau2+tau1+inc_rot/2, inc_rot)
849         delta_list_3rd, P_delta_3rd = classical_rotation(t_list_3rd, delta_list_2nd[
      index_2nd], P_delta_2nd[index_2nd], FWHM[2], power_rot[2])
850         delta_vib_3rd = np.zeros((tau1_step+1, 3))

```

第6章 補遺

```

851     for j in range(delta_list_3rd[:,0].size):
852         rot1 = R.from_euler('ZYZ', delta_list_3rd[j])
853         rot3 = rot1*rot2
854         delta_vib_3rd[j] = rot3.as_euler('ZYZ')
855
856     time_3rd,coef_3rd = NAVEX(delta_vib_2nd[index_2nd], tau2,      coef_final_T[k,1],
857                               vnum,power_T[2],FWHM[2], margin[2],T_mol,M_mol,M_lab,A_T_array,values_T,
858                               vectors_T)
859     coef_final_T[k,2] = coef_3rd[:,-1]
860     time_4th,coef_4th = NAVEX(delta_vib_3rd[-1],tau2+tau1,coef_final_T[k,2],vnum,
861                               power_T[3],FWHM[3], margin[3],T_mol,M_mol,M_lab,A_T_array,values_T,vectors_T)
862     coef_final_T[k,3] = coef_4th[:,-1]
863     coef_abs_T[k] = (abs(coef_final_T[k,3]))**2
864     delay_coef_T[k,0] = tau2
865     delay_coef_T[k,1:] = coef_abs_T[k]
866
867     '''
868     plt.plot(time_3rd,abs(coef_3rd[1])**2)
869     plt.show()
870     plt.plot(time_4th,abs(coef_4th[1])**2)
871     plt.show()
872     '''
873
874     #population
875     print(time_2nd)
876     for i in range(vnum):
877         plt.plot(time_2nd,abs(coef_2nd[i,:])**2)
878         plt.show()
879     for i in range(vnum):
880         plt.plot(time_4th,abs(coef_4th[i,:])**2)
881         plt.show()
882     '''
883
884     plt.plot(delay_coef_T[:,0] ,delay_coef_T[:,1:])
885     plt.show()
886     np.savetxt(r'%s_T_%d_%d.csv'%(filename,start,i), delay_coef_T, delimiter=',')
887     '''
888
889     delay_coef_final_Tbar[i]= NAVEX(delta_vib,cycle_vib,inc_vib,vnum,power_Tbar,FWHM,
890                                     Tbar_mol,M_mol,M_lab,A_Tbar_array,values_Tbar,vectors_Tbar)
891     #plt.plot(delay_coef_final_Tbar[i,:],0),delay_coef_final_Tbar[i,:],1:]
892     #plt.show()
893     np.savetxt(r'%s_Tbar_%d_%d.csv'%(filename,start,i), delay_coef_final_Tbar[i],
894               delimiter=',')
895     '''
896
897     #回転計算
898     delta_list = np.append(delta_list_1st[: -1],delta_list_2nd[:tau2_step-tau1_step],axis
899                           =0)
900     delta_list = np.append(delta_list,delta_list_3rd,axis=0)
901     t_list = np.append(t_list_1st[: -1],t_list_2nd[: (tau2_step-tau1_step)*div_rot])
902     t_list = np.append(t_list,t_list_3rd,axis=0)
903     t_list_div_rot = np.zeros((int((t_list.size-1)/div_rot)+1))
904     for j in range(t_list.size):
905         if j % div_rot == 0:
906             t_list_div_rot[int(j/div_rot)] = t_list[j]
907
908     #print(t_list)
909     angle_xZ=np.arccos(-np.sin(delta_list[:,1])*np.cos(delta_list[:,2]))#時刻ごとのx(a)軸
910     とX軸がなす角xX、方向余弦定理を使用
911     angle_yZ=np.arccos(np.sin(delta_list[:,1])*np.sin(delta_list[:,2]))

```

6.1. ハイブリッド計算のソースコード

```
903 angle_zZ=np.arccos(np.cos(delta_list[:,1]))
904 angle_xZ_cos2theta_list[i]=np.cos(angle_xZ)**2#cos(xX)**2、iはサンプル番号。それぞれの
    サンプルごとにオイラー角の時間変化を収納
905 angle_yZ_cos2theta_list[i]=np.cos(angle_yZ)**2
906 angle_zZ_cos2theta_list[i]=np.cos(angle_zZ)**2
907 if i % 10 == 0:
908     print('i=',i)
909     print('time=',time.time()-start)
910     angle_xZ_cos2theta_ave = np.mean(angle_xZ_cos2theta_list[:i+1], axis=0)
911     angle_yZ_cos2theta_ave = np.mean(angle_yZ_cos2theta_list[:i+1], axis=0)
912     angle_zZ_cos2theta_ave = np.mean(angle_zZ_cos2theta_list[:i+1], axis=0)
913     plt.plot(t_list_div_rot,angle_xZ_cos2theta_ave,label="cos2(xZ)")
914     plt.plot(t_list_div_rot,angle_yZ_cos2theta_ave,label="cos2(yZ)")
915     plt.plot(t_list_div_rot,angle_zZ_cos2theta_ave,label="cos2(zZ)")
916     plt.legend()
917     plt.show()
918     time_angle = np.array([t_list_div_rot,angle_xZ_cos2theta_ave,
        angle_yZ_cos2theta_ave,angle_zZ_cos2theta_ave])
919     time_angle = time_angle.transpose()
920     np.savetxt('%s_rotation.csv'%filename, time_angle, delimiter=',')
921     ,,,
```

6.1.2 サブルーチン

```
1 import csv
2 import numpy as np
3 from scipy.integrate import complex_ode
4 from scipy.optimize import curve_fit
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import math
7
8 #ハミルトニアン の cos2n $\pi$  ブロック の計算
9 def Hmat_cos_e(vcoef,B,dim):
10     H = np.zeros((dim,dim))#定常状態のハミルトニアン行列
11     for row in range(dim):
12         for column in range(row+1):
13             if row == column == 0:
14                 H[row][column] = vcoef[0]
15             elif column == 0:
16                 H[row][column] = vcoef[row]/np.sqrt(2)
17             elif row == column:
18                 H[row][column] = (row*2)**2*B+vcoef[0]+vcoef[2*row]/2
19             else:
20                 H[row][column] = vcoef[row-column]/2+vcoef[row+column]/2
21     for row in range(dim):
22         for column in range(row+1):
23             H[column][row] = H[row][column]
24     return H
25
26 #ハミルトニアン の sin2n $\pi$  ブロック の計算
27 def Hmat_sin_e(vcoef,B,dim):
28     H = np.zeros((dim,dim))#定常状態のハミルトニアン行列
29     for row in range(dim):
30         for column in range(row+1):
31             if row == column:
32                 H[row][column] = ((row+1)*2)**2*B+vcoef[0]-vcoef[2*(row+1)]/2
```

第6章 補遺

```
33         else:
34             H[row][column] = vcoef[row-column]/2-vcoef[row+column+2]/2
35
36     for row in range(dim):
37         for column in range(row+1):
38             H[column][row] = H[row][column]
39     return H
40
41 #分極率の行列要素の計算
42 def a_mat(a,dim):
43     A = np.zeros((dim,dim))#分極率の行列要素
44     for row in range(dim):
45         for column in range(row+1):
46             if row == column == 0:
47                 A[row][column] = a[0]
48             elif column == 0:
49                 A[row][column] = a[row]/np.sqrt(2)
50             elif row == column:
51                 A[row][column] = a[0] + a[2*row]/2
52             else:
53                 A[row][column] = a[row-column]/2+a[row+column]/2
54     for row in range(dim):
55         for column in range(row+1):
56             A[column][row] = A[row][column]
57     return A
58
59 #<v'|A/v>の行列要素の定義
60 def vAv(vn,vm,A,vectors):#振動量子数、振動量子数、分極率の行列要素、固有ベクトル
61     Av = np.dot(A,vectors[:,vm])
62     tempvAv = np.dot(vectors[:,vn],Av)
63     return tempvAv
64
65
66 #電場の2乗の定義
67 def E2(power_E2,FWHM_E2,t_E2,tau_E2): #ピーク強度TW/cm2、FWHM、時間、ピーク位置
68     perm = 8.8541878128e-12 #真空の誘電率
69     c = 2.99792458e8 #speed of light
70     return 2*power_E2/(perm*c)*np.exp(-(4*(t_E2-tau_E2)**2*np.log(2)))/((FWHM_E2)**2))
```

6.2 報文目録

M. Nikaido, K. Mizuse, Y. Ohshima, Torsional Wave-Packet Dynamics in 2-Fluorobiphenyl Investigated by State-Selective Ionization-Detected Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 4964–4978.

謝辞

本研究は東京工業大学理学院化学系大島・山崎研究室において行われたものです。指導教官の大島康裕教授には、研究計画や実験結果の解釈を丁寧に聞いていただき、必要な助言や指導をいただきました。そのおかげで、安心して自由な発想で、研究に打ち込むことができました。論文・学会発表の構成や内容に関しても、多くのご助言とご指摘をいただきました。また、本研究テーマのためにレーザーシステムを一新していただき、博士後期課程での研究は非常に快適に進めることができました。副指導教官の山崎優一准教授には、ミーティングやセミナーを通して研究に関しても多くの助言をいただきました。また、私の研究領域とは少し離れた分野の研究を教えていただき、研究の視野を広げることができました。北里大学の水瀬賢太講師には、主に学部や修士課程時代に、本研究室の助教として、研究の基礎を非常に丁寧に指導いただきました。水瀬講師が転出した後に、不自由なく研究を進めることができたのも、学部や修士課程時代のご指導のおかげです。また、北里大学に転出された後も、研究の相談や論文の添削などをしていただきました。さらに、真空チャンバーやパルスバルブなど、本研究で使用した実験装置の一部も、水瀬講師から貸していただきました。中村雅明助教には、実験中に迷ったことなどを相談させていただき、研究に関する助言も多くいただきました。さらに、実験が夜遅くまで長引いてしまったときも監督していただき、実験を不自由なく進めることができました。本研究室 OB である理化学研究所特別研究員の池田大博士には、実験や後輩指導で困ったことを気楽に相談させていただきました。先輩、同期、後輩の学生達には、研究に関する充実した議論から息抜きまで、多様な場面でお世話になりました。

博士後期課程における生活費は、東京工業大学つばめ博士学生奨学金、令和3年度 JEES・三菱商事科学技術学生奨学金、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2106、日本学術振興会 (DC2)、JASSO 奨学金に援助いただきました。また、本研究は JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2106 および JSPS 科研費 JP23KJ0901 の助成を受けたものです。最後に、生活に困窮していた際に授業料を肩代わりしてくれたり、経済的支援をしていただいた両親に感謝いたします。

参考文献

- [1] D. M. Leitner, M. Havenith, M. Gruebele, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 553 (2006).
- [2] D. F. Plusquellic, K. Siegrist, E. J. Heilweil, O. Esenturk, *ChemPhysChem* **8**, 2412 (2007).
- [3] H. V. L. Nguyen, W. Caminati, J.-U. Grabow, *Molecules* **27**, 3948 (2022).
- [4] K.-C. Chou, *Biophys. Chem.* **30**, 3 (1988).
- [5] D. A. Turton, H. M. Senn, T. Harwood, A. J. Lapthorn, E. M. Ellis, K. Wynne, *Nat. Commun.* **5**, 3999 (2014).
- [6] B. Brooks, M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **82**, 4995 (1985).
- [7] G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 5384 (2005).
- [8] S. M. Parker, M. A. Ratner, T. Seideman, *Mol. Phys.* **110**, 1941 (2012).
- [9] E. F. Thomas, N. E. Henriksen, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2212 (2017).
- [10] E. F. Thomas, N. E. Henriksen, *J. Chem. Phys.* **150**, 024301 (2019).
- [11] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **442**, 904 (2006).
- [12] D. Vonlanthen, A. Mishchenko, M. Elbing, M. Neuburger, T. Wandlowski, M. Mayor, *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 8886 (2009).
- [13] A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I. V. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, T. Wandlowski, *Nano Lett.* **10**, 156 (2010).
- [14] A. Mishchenko, L. A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Bürkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 184 (2011).
- [15] W. Rettig, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **25**, 971 (1986).
- [16] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **103**, 3899 (2003).
- [17] S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G.-i. Konishi, *J. Mater. Chem. C* **4**, 2731 (2016).

- [18] D. Liese, G. Haberhauer, *Isr. J. Chem.* **58**, 813 (2018).
- [19] T. G. McLaughlin, L. B. Clark, *Chem. Phys.* **31**, 11 (1978).
- [20] J. Murakami, M. Ito, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **74**, 6505 (1981).
- [21] T. Fujiwara, K. Egashira, Y. Ohshima, O. Kajimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1365 (2000).
- [22] N. R. Pillsbury, J. A. Stearns, C. W. Müller, D. F. Plusquellic, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **129**, 114301 (2008).
- [23] J. J. Newby, C. P. Liu, C. W. Müller, T. S. Zwier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8316 (2009).
- [24] J. J. Newby, C. W. Müller, C. P. Liu, T. S. Zwier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8330 (2009).
- [25] M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, C. Falvo, P. Parneix, A. Gamboa, F. Calvo, P. Bréchignac, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 22062 (2014).
- [26] H. T. Jonkman, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **81**, 1573 (1984).
- [27] D. W. Werst, W. F. Londo, J. L. Smith, P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 367 (1985).
- [28] D. W. Werst, W. R. Gentry, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **89**, 729 (1985).
- [29] D. W. Werst, A. M. Brearley, W. R. Gentry, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 32 (1987).
- [30] Y. Takei, T. Yamaguchi, Y. Osamura, K. Fuke, K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **92**, 577 (1988).
- [31] H. Im, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **88**, 7337 (1988).
- [32] C. Monte, A. Roggan, A. Subaric - Leitis, W. Rettig, P. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **98**, 2580 (1993).
- [33] R. Zimmermann, C. Weickhardt, U. Boesl, E. Schlag, *J. Mol. Struct.* **327**, 81 (1994).
- [34] I. Baraldi, G. Ponterini, F. Momicchioli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 2139 (1987).
- [35] F. Grein, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3823 (2002).
- [36] J. C. Sancho-García, J. Cornil, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 581 (2005).
- [37] M. P. Johansson, J. Olsen, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1460 (2008).

参考文献

- [38] E. Masson, *Org. Biomol. Chem.* **11**, 2859 (2013).
- [39] S. M. Gutiérrez Sanfeliciano, J. M. Schaus, *PLoS One* **13**, e0192974 (2018).
- [40] D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
- [41] M. Shapiro, J. W. Hepburn, P. Brumer, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 451 (1988).
- [42] C. Chen, Y.-Y. Yin, D. S. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 507 (1990).
- [43] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3753 (1991).
- [44] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).
- [45] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, A. H. Zewail, *Nature* **355**, 66 (1992).
- [46] B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che, J. L. Krause, M. Messina, K. R. Wilson, N. Schwentner, R. M. Whitnell, Y. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995).
- [47] D. Meshulach, Y. Silberberg, *Nature* **396**, 239 (1998).
- [48] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [49] R. J. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* **292**, 709 (2001).
- [50] H. Katsuki, H. Chiba, B. Girard, C. Meier, K. Ohmori, *Science* **311**, 1589 (2006).
- [51] T. Baumert, V. Engel, C. Meier, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 488 (1992).
- [52] S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste, R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4177 (1995).
- [53] R. de Vivie-Riedle, K. Kobe, J. Manz, W. Meyer, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 7789 (1996).
- [54] H. Schwöerer, R. Pausch, M. Heid, W. Kiefer, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 240 (1998).
- [55] R. Pausch, M. Heid, T. Chen, W. Kiefer, H. Schwöerer, *J. Chem. Phys.* **110**, 9560 (1999).
- [56] T. Ergler, B. Feuerstein, A. Rudenko, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshhammer, J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103004 (2006).
- [57] N. L. Wagner, A. Wüest, I. P. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 13279 (2006).

- [58] L. Fang, G. N. Gibson, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 103003 (2008).
- [59] W. Li, X. Zhou, R. Lock, S. Patchkovskii, A. Stolow, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, *Science* **322**, 1207 (2008).
- [60] C. B. Madsen, L. B. Madsen, S. S. Viftrup, M. P. Johansson, T. B. Poulsen, L. Holmegaard, V. Kumarappan, K. A. Jørgensen, H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073007 (2009).
- [61] C. B. Madsen, L. B. Madsen, S. S. Viftrup, M. P. Johansson, T. B. Poulsen, L. Holmegaard, V. Kumarappan, K. A. Jørgensen, H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **130**, 234310 (2009).
- [62] J. L. Hansen, J. H. Nielsen, C. B. Madsen, A. T. Lindhardt, M. P. Johansson, T. Skrydstrup, L. B. Madsen, H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.* **136**, 204310 (2012).
- [63] L. Christensen, J. H. Nielsen, C. B. Brandt, C. B. Madsen, L. B. Madsen, C. S. Slater, A. Lauer, M. Brouard, M. P. Johansson, B. Shepperson, H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 073005 (2014).
- [64] H. Kageyama, T. Szidarovszky, T. Ando, A. Iwasaki, A. G. Császár, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **805**, 139941 (2022).
- [65] Z. Wei, J. Li, L. Wang, S. T. See, M. H. Jhon, Y. Zhang, F. Shi, M. Yang, Z.-H. Loh, *Nat. Commun.* **8**, 735 (2017).
- [66] E. R. Hosler, S. R. Leone, *Phys. Rev. A* **88**, 1 (2013).
- [67] Y. Ohshima, H. Hasegawa, *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 619 (2010).
- [68] H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (2008).
- [69] K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 223002 (2009).
- [70] D. Baek, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *J. Chem. Phys.* **134**, 224302 (2011).
- [71] P. M. Felker, P. M. Maxton, M. W. Schaeffer, *Chem. Rev.* **94**, 1787 (1994).
- [72] L. H. Coudert, *Phys. Rev. A* **91**, 013402 (2015).
- [73] T. Grohmann, M. Leibscher, T. Seideman, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 203201 (2017).
- [74] T. Grohmann, T. Seideman, M. Leibscher, *J. Chem. Phys.* **148**, 094304 (2018).
- [75] B. A. Ashwell, S. Ramakrishna, T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **138**, 044310 (2013).
- [76] E. F. Thomas, N. E. Henriksen, *Phys. Rev. A* **99**, 023422 (2019).
- [77] S. M. Parker, M. A. Ratner, T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **135**, 224301 (2011).

参考文献

- [78] B. A. Ashwell, S. Ramakrishna, T. Seideman, *J. Phys. Chem. C* **117**, 22391 (2013).
- [79] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **112**, 8068 (2000).
- [80] M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09, Revision D.01* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013).
- [81] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [82] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [83] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [84] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
- [85] R. N. Zare, *Angular Momentum* (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1988).
- [86] K. Hoki, D. Kröner, J. Manz, *Chem. Phys.* **267**, 59 (2001).
- [87] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (National Research Council of Canada, Ottawa, 1998), second edn.
- [88] Y. Khodorkovsky, K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, I. S. Averbukh, *Phys. Rev. A* **83**, 023423 (2011).
- [89] E. Gershnabel, I. S. Averbukh, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 083204 (2018).
- [90] J. G. Underwood, B. J. Sussman, A. Stolow, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 143002 (2005).
- [91] H. Stapelfeldt, T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
- [92] C. Leichtle, W. P. Schleich, I. S. Averbukh, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **108**, 6057 (1998).
- [93] K. Ohmori, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 487 (2009).
- [94] C. M. Western, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186**, 221 (2017).
- [95] T. Szidarovszky, M. Jono, K. Yamanouchi, *Comput. Phys. Commun.* **228**, 219 (2018).
- [96] T. Murai, K. Mizuse, Y. Ohshima, 第 13 回分子科学討論会 (2019).
- [97] D. Ikeda, 博士論文 (2023).
- [98] R. Bartels, T. Weinacht, S. Leone, H. Kapteyn, M. Murnane, *Physical Review Letters* **88**, 033001 (2002).
- [99] D. J. Maas, D. I. Duncan, R. B. Vrijen, W. J. Van Der Zande, L. D. Noordam, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 75 (1998).

- [100] L. Windhorn, T. Witte, J. S. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K. L. Kompa, W. Fuß, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 85 (2002).
- [101] T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. De Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. L. Kompa, *J. Chem. Phys.* **118**, 2021 (2003).
- [102] C. Ventalon, J. M. Fraser, M. H. Vos, A. Alexandrou, J. L. Martin, M. Joffre, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 13216 (2004).
- [103] D. B. Strasfeld, S. H. Shim, M. T. Zanni, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1 (2007).
- [104] V. S. Prabhudesai, U. Lev, A. Natan, B. D. Bruner, A. Diner, O. Heber, D. Strasser, D. Schwalm, I. Ben-Itzhak, J. J. Hua, B. D. Esry, Y. Silberberg, D. Zajfman, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **81**, 2 (2010).
- [105] P. Wustelt, F. Oppermann, S. Mhatre, M. Kübel, A. M. Sayler, M. Lein, S. Gräfe, G. G. Paulus, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 43202 (2021).