

解 説

量子ビートエコーによる副準位分光

福 田 行 男

神戸大学理学部物理学教室 〒657 神戸市灘区鶴甲 1-2-1

(1993年1月 12日受理)

Sublevel Spectroscopy by Quantum-Beat Echoes

Yukio FUKUDA

Department of Physics, Kobe University,
1-2-1, Turukabuto, Nada-ku, Kobe 657

1. はじめに

電磁波と物質の相互作用を通して自然の法則や物質の性質を研究する分光学は、古くから物理学の基本的な手法の一つとなっており、現代物理学の発展過程においても極めて重要な部分を担ってきた。特に光の波長領域の分光学は長い歴史をもつが、レーザーを光源として導入することにより、その単色性・指向性（時間的・空間的コヒーレンス）を利用した種々の新しい分光法、いわゆるレーザー分光法、が生まれ、基礎科学、応用科学の両面で分光学の果たす役割はますます大きくなっている。

レーザーを用いた分光法は、連続光による飽和分光法等の周波数領域での定常分光法と、パルス光による時間領域の過渡分光法とに大別することができるが、“量子ビート¹⁾”あるいは表題の“量子ビートエコー²⁾”による分光法は、過渡分光法の一つである。この方法は、基底状態と光励起状態の副準位の準位構造や緩和過程等の分光学的な情報を、ラジオ波やマイクロ波の領域の分光法を用いて、純光学的に得るユニークな方法である。

量子ビートと量子ビートエコーとにそれぞれ類似の過渡現象に、パルス法の磁気共鳴³⁾（特に核磁気共鳴：NMR）の手法として物性研究の諸分野で広く活用されている自己誘導減衰（free induction decay: FID）とスピニ・エコー（spin echo）⁴⁾がある。これらは、磁気的な準位系（磁場中の原子核スピニ等）に、共鳴ラジオ波磁場をパルス的に加えることによって、複数の固有状態のコヒーレントな重ね合わせ状態（準位間のコヒーレンス）を誘起してこれを観測するものである。この場

合、コヒーレンスは振動磁化の形で現れ、通常、ピックアップコイルの誘導起電力として検出される。一方、量子ビート、量子ビートエコーは、光パルスを用いて光励起状態または基底状態の副準位間にコヒーレンスを誘起することにより生成され、信号の検出も光学的に行われる。

本稿では量子ビート分光法と、その新しい手法の一つである量子ビートエコーの方法について紹介する^{1,5~8)}。

2. 量子ビート

光励起状態に複数の副準位をもつ系をパルス的に励起することにより副準位間にコヒーレンスが誘起され、副準位間のエネルギー差の周波数で変調された発光が観測される現象、これが本来の量子ビート（quantum beats）と呼ばれる現象である¹⁾。ここでは、この現象の本質である“パルス的に誘起された副準位間のコヒーレンス”を、一般化した意味で、量子ビートと呼ぶことにする。光パルスによる量子ビートの生成・検出の原理は、単純な“三準位原子”的例を使って説明できる。

2.1 量子ビートと副準位間コヒーレンス

まず、図1(a)に示すようなエネルギー固有状態（エネルギー固有値 $\hbar\omega_1$, $\hbar\omega_2$, $\hbar\omega_3$ ）を持つ三準位原子の集合を、ある偏光の光パルスで共鳴的に励起することを考える。 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ は光励起状態の副準位、 $|3\rangle$ は基底状態の波動関数である。光学的遷移 $3 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$ に対応する電気双極子相互作用の行列要素を

$$\langle 1| -\mathbf{p}\mathbf{E} |3\rangle = ak, \quad \langle 2| -\mathbf{p}\mathbf{E} |3\rangle = bk \quad (1)$$

とする。簡単のため a, b がともに実数になるよう波動

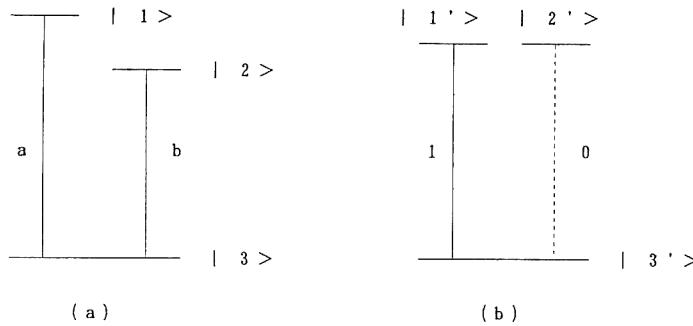


図 1 光励起状態に構造を持つ三準位系

関数の位相をとり、 $a^2+b^2=1$ とする。 a, b の比は偏光に依存する。 k は遷移確率の平方根に比例する定数である。

ここで、励起光パルスの偏光とパルス幅について、
条件 I : 二つの遷移を同時に励起する波長と偏光を持つ ($ab \neq 0$)。

条件 II : 時間幅 δt が $\omega_{12} = \omega_1 - \omega_2$ の逆数に比べて十分短い ($\delta t \cdot \omega_{12} \ll 1$)。

が満たされると仮定する。間もなくわかるように、この二つの条件は、光パルスが副準位間のコヒーレンスを誘起するための必要十分条件である。

光パルスによる副準位間のコヒーレンスの生成の過程は、固有状態 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ の代りに、これらの一次変換で作られる

$$|1'\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle \quad (2-1)$$

$$|2'\rangle = -b|1\rangle + a|2\rangle \quad (2-2)$$

$$|3'\rangle = |3\rangle \quad (2-3)$$

を考えるとわかりやすい^{5,6)}。 $|1'\rangle, |2'\rangle$ は、

$$<1'|-\mathbf{p}\mathbf{E}|3'\rangle = k \quad (3-1)$$

$$<2'|-\mathbf{p}\mathbf{E}|3'\rangle = 0 \quad (3-2)$$

が成立するように作った状態である(図 1(b))。また、上記の条件 II,

$$\delta t \cdot \omega_{12} \ll 1, \quad (4)$$

より、パルス幅程度の時間に対しては、励起状態は縮退している($\omega_{12}=0$)とみなせる。したがって、この場合は、二準位系 $\{|1'\rangle, |3'\rangle\}$ と光パルスの相互作用を考えればよいことになる。二準位系の場合に比べ、二準位系と電磁波の相互作用は直感的な理解がずっと容易である。

三準位系 $\{|1'\rangle, |2'\rangle, |3'\rangle\}$ を十分短いコヒーレントな光パルスで共鳴的に励起すると、その状態は、

$$\begin{aligned} &\alpha|1'\rangle + \beta|2'\rangle + \gamma|3'\rangle \rightarrow \\ &\{\alpha \cos(\theta/2) + i\gamma \sin(\theta/2)\}|1'\rangle + \beta|2'\rangle \end{aligned}$$

$$+ \{\gamma \cos(\theta/2) + i\alpha \sin(\theta/2)\}|3'\rangle \quad (5)$$

のように変わる。 θ は光パルスの $1'-3'$ 遷移に対する“パルス面積”と呼ばれ、 $\theta = \chi \delta t$ で定義される。 $\chi = <1'|-\mathbf{p}\mathbf{E}|3'\rangle/\hbar = (-k/\hbar)$ はラビ周波数である。

今、励起前には基底状態 $|3\rangle = \phi(t=0)$ にあるとすれば、光パルスによって原子の状態は

$$\phi(+0) = i \sin(\theta/2)|1'\rangle + \cos(\theta/2)|3'\rangle \quad (6)$$

で表される状態に移る。

この状態を $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ 系からみると、式(2-1)～(2-3)の逆変換を使って、

$$\begin{aligned} \phi(+0) = &i \sin(\theta/2)(a|1\rangle + b|2\rangle) \\ &+ \cos(\theta/2)|3\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

と書ける。したがって、時刻 t の状態は、緩和の効果を無視すると、

$$\begin{aligned} \phi(t) = &i \sin(\theta/2)\{a|1\rangle \exp(-i\omega_1 t) \\ &+ b|2\rangle \exp(-i\omega_2 t)\} \\ &+ \cos(\theta/2)|3\rangle \exp(-i\omega_3 t) \end{aligned} \quad (8)$$

で表される。これはエネルギー固有状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間に密度行列の非対角要素

$$\rho_{12}(t) = \langle ab \sin^2(\theta/2) \exp(-i\omega_{12}t) \rangle \quad (9)$$

を持つ状態である(アンサンブル平均を $\langle \dots \rangle$ で表した)。このように準位間のエネルギー差に対応する振動数の振動を示す密度行列の非対角要素を準位間の“コヒーレンス”と呼ぶことができる。パルス的に励起されたコヒーレンスそのもの、あるいは、それに伴って観測される振動現象が量子ビートである。このコヒーレンスは、遷移 $1-3$ と $2-3$ が同時に起きるとき、 ab ($a=b=2^{-1/2}$ の時最大) に比例する振幅で現れ、パルス面積 θ が π のパルス (π -パルスまたは 180° -パルス) で最大になる。 π -パルスは状態 $|3'\rangle$ の原子をすべて状態 $|1'\rangle$ に移す。

これまでコヒーレントな励起を考えたが、光パルスとの相互作用がインコヒーレントな場合(光遷移の位相

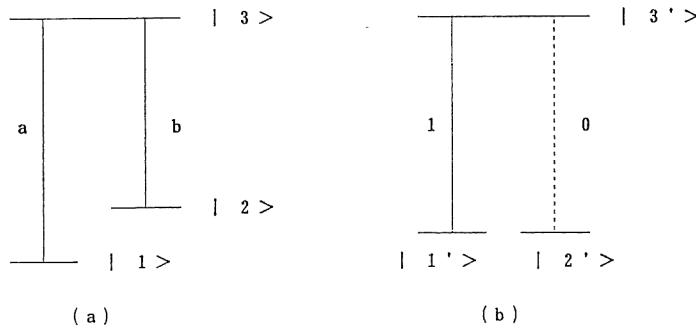


図2 基底状態に構造を持つ三準位系

緩和時間 Γ^{-1} または光のコヒーレンス時間 t_c がパルス幅 δt に比べて短い場合) にも、先の条件 I, II が満たされれば、(9)式と同様のコヒーレンス (量子ビート) が得られる²⁾。いま、光はコヒーレントで位相緩和時間が短い場合 ($\Gamma^{-1} \ll \delta t$) を計算してみると、ただ、(9)式の振幅の係数 $\sin^2(\theta/2)$ が $[1 - \exp(-\chi^2 \delta t / \Gamma)]/2$ に変わるものである。ここで、 χ は $|1'-3'$ 遷移に対する光パルスのラビ周波数、 δt はパルス幅である。

2.2 量子ビートの検出

誘起されたコヒーレンス (量子ビート) の検出を考えるために、(8)式の $\phi(t)$ を再び $\{|1'\rangle, |2'\rangle, |3'\rangle\}$ 系から見ることにすると

$$\begin{aligned}\phi(t) = & i \sin(\theta/2) \\ & \times [\{a^2 \exp(-i\omega_{1t}) + b^2 \exp(-i\omega_{2t})\} |1'\rangle \\ & + ab \{-\exp(-i\omega_{1t}) + \exp(-i\omega_{2t})\}] |2'\rangle \\ & + \cos(\theta/2) \exp(-i\omega_{3t}) |3'\rangle \quad (10)\end{aligned}$$

が得られる。これから $|1'\rangle$ と $|2'\rangle$ の存在確率 $n_{1'}$, $n_{2'}$ を計算すると

$$\begin{aligned}n_{1'} = & |\sin(\theta/2) \{a^2 \exp(-i\omega_{1t}) + b^2 \exp(-i\omega_{2t})\}|^2 \\ = & \sin^2(\theta/2)(a^4 + b^4 + 2a^2b^2 \cos \omega_{12t}) \quad (11-1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{2'} = & |\sin(\theta/2)ab \{-\exp(-i\omega_{1t}) + \exp(-i\omega_{2t})\}|^2 \\ = & \sin^2(\theta/2)2a^2b^2 \sin \omega_{12t} \quad (11-2)\end{aligned}$$

となり、励起状態の存在確率 $n = n_{1'} + n_{2'} = \sin^2(\theta/2)$ の一部が二つの副準位間を ω_{12} の角振動数で周期的に移動することがわかる。この振動は(9)式の副準位間コヒーレンスに対応している。

したがって、この状態からの発光 (自然放出光) の特定の偏光成分の強度を測定すると、角振動数 ω_{12} の振動が観測される。例えば、容易にわかるように、励起光と同じ偏光成分の強度は $n_{1'}$ に比例する。

同様の信号は、プローブ光を用いて、吸収係数あるいは屈折率の振動として観測することもできる⁹⁻²⁰⁾。例えば、励起光と同一波長の同じ偏光に対する吸収係数は

$n_{3'} - n_{1'}$ に比例して振動する。直交する偏光に対する二色性または複屈折性を利用して、光学的異方性の振動を観測する方法もある。また、準位 $|1\rangle, |2\rangle$ との間に同時に光遷移が可能な $|3\rangle$ 以外の準位を使って励起光と異なる波長でプローブすることもできる^{2,14,18-20)}。

励起光、プローブ光には、パルスレーザーの出力光、あるいは、連続発振レーザーの光を A/O 変調器または E/O 変調器等で適当な長さに切り出したパルス、等を用いる。モード同期レーザーのパルスを用いれば、変調器によるパルスでは困難なナノ秒以下の時間分解能を容易に達成することができる^{10-13,15)}。

これまで図1のように光励起状態に副準位の構造がある場合を扱ったが、基底状態に副準位構造を持つ場合 (図2) もほとんど同じように考えることができる。ただしこの場合は、量子ビートは発光には現れず、プローブ光を用いて観測することになる。振動磁化をピックアップコイルやマイクロ波空洞により直接観測した例もある²¹⁻²⁴⁾。

ある共通の準位と複数の副準位との間に短い光パルスによって同時遷移が誘起されれば、一般に、これらの副準位間にコヒーレンスが生まれ、量子ビートが現れることがある。量子ビートの振動数を測定することによって、副準位間のエネルギー差、副準位構造がわかり、また、量子ビートの減衰曲線から、関連する緩和過程 (位相緩和、エネルギー緩和) に関する知見が得られる。

3. 量子ビートエコー

前項では、量子ビートの観測により基底状態と光励起状態の副準位のエネルギー構造と緩和現象を調べることを述べた。この事情は、磁気共鳴の測定における自由誘導減衰 (FID) の観測と同様である。

しかし、測定の対象となる原子またはイオン等は、多くの場合、固体中の不均一な局所場や不均一な外場の中

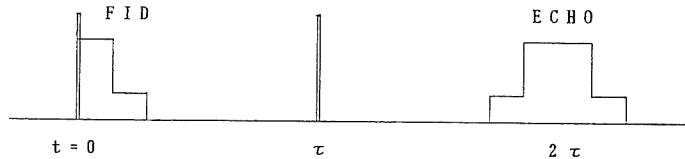


図 3 スピンエコーと量子ビートエコー

にあって、エネルギー準位の間隔が平均値のまわりに有限の幅（不均一幅）を持って分布する。不均一幅が大きい場合には、量子ビートの減衰時間は不均一幅の逆数程度に短くなり、その振動数の測定精度が悪くなったり、より本質的な緩和現象が隠れてしまうことになる。

このような副準位間隔の不均一分布の影響を除いて緩和現象を研究する測定法として量子ビートエコーの方法がある。この項では、量子ビートエコーと、これに関連する量子ビート誘導エコーについて紹介する。

3.1 量子ビートエコー

自己誘導減衰（FID）と並ぶ代表的なコヒーレント過渡現象として、パルス法磁気共鳴の分野でよく知られた、スピンエコー⁴⁾と呼ばれる現象がある。スピンエコーは、準位間隔に不均一な広がりを持つ磁気的な二準位系に、時間間隔 τ だけ離した二つの共鳴ラジオ波パルスを加えることにより、一定時間（第1パルスから 2τ ）後に“エコー信号”が現れる特異な現象である（図3）。フォトンエコーも、周波数がラジオ波から光の領域に変わるだけで、スピンエコーと基本的に同じ現象と言える。

スピンエコーの原理は次のように説明される。2準位系 $\{|A\rangle, |B\rangle\}$ に共鳴する第1、第2パルスのパルス面積を θ_1, θ_2 として、まずは、最も典型的な場合である $\theta_1=\pi/2, \theta_2=\pi$ の場合を考える。時刻 $t=0$ に第1パルスが加えられる直前の“スピン”的な状態を $\phi=|B\rangle$ とすると、(5)または(6)式を使って、 $0 < t < \tau$ での状態は

$$\begin{aligned} \phi(0 < t < \tau) = & 2^{-1/2} \{ i \exp(-i\omega_A t) |A\rangle \\ & + \exp(-i\omega_B t) |B\rangle \} \end{aligned} \quad (12)$$

となる。これは、 $|A\rangle, |B\rangle$ の1対1の重ね合わせ状態で、密度行列の非対角要素（コヒーレンス） ρ_{AB} が最大の状態である。さらに、第2パルス（ π -パルス）の効果とその後の時間発展を考えると、時刻 $t > \tau$ の状態は

$$\begin{aligned} \phi(t > \tau) = & 2^{-1/2} [i \exp(-i\omega_B \tau) \exp\{-i\omega_A(t-\tau)\} |A\rangle \\ & - \exp(-i\omega_A \tau) \exp\{-i\omega_B(t-\tau)\}] |B\rangle \end{aligned} \quad (13)$$

で表され、コヒーレンスは次式で与えられる。

$$\rho_{AB}^{SE}(t) = \langle \langle (-i/2) \exp\{-i\omega_{AB}(t-2\tau)\} \rangle \rangle \quad (14)$$

ここで、不均一に ω_{AB} が分布しているようなスピンの

集合を考える。第1パルスの直後には揃っている個々のスピンの位相は時間とともにばらばらになるため、アンサンブル平均としてのコヒーレンス ρ_{AB} は不均一幅 $\Delta\omega_{AB}$ の逆数程度の時定数で減衰してしまう。これが、FID である。しかし、 $t=\tau$ に第2パルスを加えると、(14)式の位相因子は時刻 $t=2\tau$ では ω_{AB} の値によらず 1 になるので、この時刻にピークをもつ巨視的なコヒーレンスが再生される。これが“スピンエコー”である。位相因子 $\exp\{-i\omega_{AB}(t-2\tau)\}$ を $\exp(+i\omega_{AB}\tau) \cdot \exp\{-i\omega_{AB}(t-\tau)\}$ と書き直してみると、時刻 0 から τ までの位相変化が（その符号を変えて） τ から 2τ までの位相変化と相殺すると考えることができる。このように、スピンエコーは第2パルスによる一種の時間反転の現象であると言える。

準位間隔の不均一分布による減衰以外に緩和がないとすると、 $\theta_1=\pi/2, \theta_2=\pi$ の場合には、スピンエコーと $\theta_1=\pi/2$ のときの FID の振幅の比は 1 である。一般のパルス面積の場合、この比は $\sin\theta_1 \sin^2(\theta_2/2)$ になる。

量子ビートエコーの現象は、スピンエコーの例に倣って、次のように説明できる^{2,6)}。三準位原子系にパルス面積 θ_1 の第1パルスを時刻 $t=0$ に、パルス面積 θ_2 の第2パルスを時刻 $t=\tau$ に加えた後、時刻 $t > \tau$ の副準位間コヒーレンスがどうなるかを考える。第2パルスの直前の状態は(8)式に $\theta=\theta_1$ と $t=\tau$ を代入して得られ、続いてこれに $\theta=\theta_2$ として(5)式に適用すると、第2パルス直後の状態が得られる。さらにこれを $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ 系に変換して $t-\tau$ の間の位相の時間発展を考慮することにより時刻 $t(>\tau)$ の状態を計算できる。このようにして、多少面倒ではあるが、時刻 $t(>\tau)$ のエネルギー固有状態 $|1\rangle, |2\rangle$ の間のコヒーレンスを計算すると、 ρ_{12} が次のような項を含むことがわかる。

$$\begin{aligned} \rho_{12}^{QBE} = & \langle -2\alpha^3 b^3 \sin^2(\theta_1/2) \sin^4(\theta_2/4) \\ & \times \exp\{-i\omega_{12}(t-2\tau)\} \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

この項はスピンエコーの場合に求めた ρ_{AB}^{SE} ((14)式)と同様に、時刻 $t=2\tau$ では ω_{12} に依存しない位相を持つことで特徴づけられ、これが量子ビートエコーを与える。角振動数 ω_{12} が不均一幅 $\Delta\omega_{12}$ を持つ分布してい

る場合には第1パルスで誘起された量子ビートは $\Delta\omega_{12}$ の逆数程度の時間で減衰する。しかし、第2パルスの効果で生成される ρ_{12}^{QBE} の項だけは、時刻 $t=2\tau$ に不均一幅による減衰を示さない信号を与える。スピニエコー、フォトンエコー等の現象も、この意味では、全く同じメカニズムによるものである。このようなエコー現象を利用すれば、準位間隔の不均一分布の効果を除いて、コヒーレンスの緩和（位相緩和）を調べることが可能になる。

量子ビートエコーの振幅は(15)式より $\sin^2(\theta_1/2) \times \sin^4(\theta_2/4)$ の形でパルス面積に依存する。スピニエコーの $\sin(\theta_1) \sin^2(\theta_2/2)$ と比較して、これは、量子ビートエコーがより高次の非線形現象であることを示している。量子ビートエコーは、 $\theta_1=\pi$, $\theta_2=2\pi$ ($180^\circ \sim 360^\circ$ パルス) のとき最大で、第一パルスによる量子ビートの $2a^2b^2$ ($a=b=2^{-1/2}$ の時最大値 $1/2$) 倍である。

パルス面積 $\theta=2\pi$ の光パルスを照射した場合、(5)式は

$$\begin{aligned} \alpha|1'\rangle + \beta|2'\rangle + \gamma|3'\rangle &\rightarrow \\ -\alpha|1'\rangle + \beta|2'\rangle - \gamma|3'\rangle & \end{aligned} \quad (5')$$

となり、 $|1'\rangle$ と $|3'\rangle$ の係数の符号が変わる（光遷移に関係がない $|2'\rangle$ の係数は変わらない）。この性質は“二準位系のスピノール性”と呼ばれる二準位系の一般的な属性であるが、観測量の期待値は波動関数全体の位相によらないので、2準位系内で閉じた現象について

は、この符号変化は原理的に観測できない。しかし、量子ビートエコーは第3の準位 $|2'\rangle$ をリファレンスにしてこのスピノール性が観測される現象であると言える。

コヒーレントな光パルスを用いた場合の量子ビートエコーの生成機構を述べたが、光パルスとの相互作用がインコヒーレントな場合にも量子ビートエコーが得られる。いま、光はコヒーレントで光遷移の位相緩和時間が短い場合 ($\Gamma^{-1} \ll \delta t$) を計算してみると、(15)式の代りに、

$$\begin{aligned} \rho_{12}^{\text{QBE}} = & \langle - (1/8) a^2 b^3 \{1 - \exp(-\chi_1^2 \delta t_1 / \Gamma)\} \\ & \times [4 \{1 - \exp(-\chi_2^2 \delta t_2 / 4\Gamma)\} \\ & - \{1 - \exp(-\chi_2^2 \delta t_2 / \Gamma)\}] \\ & \times \exp\{-i\omega_{12}(t-2\tau)\} \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

が得られる。ここで、 χ_1, χ_2 は第1、第2パルスのラビ周波数、 $\delta t_1, \delta t_2$ はパルス幅である。(16)の右辺の絶対値は、 $\chi_1^2 \delta t_1 / \Gamma \gg 1, \chi_2^2 \delta t_2 / \Gamma \gg 1$ という条件（励起パルスで吸収の飽和が起きる条件）で最大になる。このときの最大値 $(3/8)a^2b^3$ はコヒーレントな相互作用の場合の(13)式の対応する値 $2a^2b^3$ より多少小さい。このように、量子ビートエコーの方法はインコヒーレントな励起の場合にも広く適用できる。

量子ビートエコー信号の検出は、2.2で述べた量子ビートと同様の方法で行うことができる。プローブ光を用いる場合は、エコー信号の現れる位置にだけプローブ光を入れることによって、励起パルス直後の量子ビート(FID)の強い信号を避けてエコー信号を観測できる。

3.2 量子ビート誘導エコー

量子ビート誘導エコー (quantum beat stimulated echo) は、パルス NMR のスピニエコー現象の一つである誘導エコー (stimulated echo) に対応するコヒーレント過渡現象である。通常のスピニエコーは準位間隔に不均一な分布を持つ二準位系に共鳴する二つのパルスを加えて得られたが、誘導エコーはパルスを三つ加えて観測されるもので、直感的には、スピニエコーの第2パルスを二つに分けて第2、第3パルスとして別の時刻に加えたものと考えると理解しやすい。以下に、まず誘導エコーの説明をした後、量子ビート誘導エコーの現象を紹介する。

誘導エコーは、時刻 $t=0, \tau, \tau+T$ にそれぞれ第1、第2、第3パルス（パルス面積を $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ とする）を加えたとき、時刻 $t=T+2\tau$ にピークをもって現れるコヒーレンスである（図4）。緩和を無視すると、 $\theta_1=\pi/2$ のとき得られる最大の FID に対する誘導エコーの振幅の比は $(1/2) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3$ となり、 $\theta_1=\theta_2=\theta_3=\pi/2$ の場合最大値 $1/2$ をとる。 $\theta_1=\theta_2=\theta_3=\pi/2$ の場合、二準位系 $\{|A\rangle, |B\rangle\}$ の始状態を $\phi=|B\rangle$ とすると、第2パルス前の時刻 $0 < t < \tau$ での状態 $\phi(t < \tau)$ はスピニエコーの場合と同じ(12)式で与えられる。(5)式を使って、第2パルス ($\pi/2$ -パルス) の後の状態

$$\begin{aligned} \phi(t > \tau) = & (1/2)[i\{\exp(-i\omega_A t) + \exp(-i\omega_B t)\} \\ & \times \exp\{-i\omega_A(t-\tau)\}] |A\rangle \end{aligned}$$

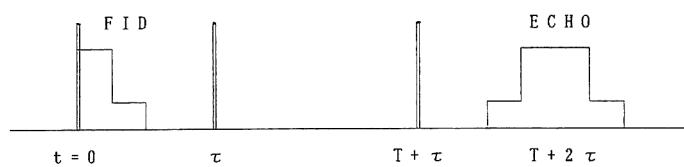


図4 誘導エコーと量子ビート誘導エコー

$$+ \{\exp(-i\omega_{A\tau}) - \exp(-i\omega_{B\tau})\} \\ \times \exp\{-i\omega_B(t-\tau)\} |B\rangle] \quad (17)$$

が得られ、さらに、第3パルス ($\pi/2$ -パルス) の後のコヒーレンス $\rho_{AB}(t>\tau+T)$ を計算してみると、時刻 $t=T+2\tau$ で位相因子が ω_{AB} に依存しない項

$$\rho_{AB}^{\text{STE}}(t) = \langle -i(1/4)\exp\{-i\omega_{AB}(t-T-2\tau)\} \rangle \quad (18)$$

があることがわかる。この項が誘導エコーを与える。

(18)式の位相因子 $\exp\{-i\omega_{AB}(t-T-2\tau)\}$ は、 $\exp(-i\omega_{AB\tau})$ と $\exp[-i\omega_{AB}\{t-(\tau+T)\}]$ の積になっていて、第1、第2パルスの間隔 τ と第3パルス以後の時間 $\{t-(\tau+T)\}$ のみを含み、第2、第3パルス間隔 T には依存しない。また、 $\tau+T>t>\tau$ における準位 A, B の存在確率（占拠数）の差 $n_A-n_B=\rho_{AA}-\rho_{BB}$ を見ると、(17)式より、

$$n_A-n_B=(1/2)\langle \exp(-i\omega_{AB\tau}) + \exp(i\omega_{AB\tau}) \rangle \quad (19)$$

が得られる。これは、個々のスピント $t=0$ から $t=\tau$ までの間に得た ω_{AB} に依存する位相因子が、第2パルスの効果によって、第3パルスまでの時間 T の間に占拠数差の形で凍結・保存されることを示している。誘導エコーはこの位相情報を第3パルスで読み出したものと言える。 $T \rightarrow 0$ とすれば普通のスピニエコーになる。コヒーレンス $\rho_{AB}(t+T>t>\tau)$ は誘導エコーには直接関係しない。

占拠数差に記録された情報は位相緩和（横緩和）の影響を受けないので、第2、第3パルスの間隔 T の関数として誘導エコーの減衰を測定して、エネルギー緩和（縦緩和）に関する知見を得ることができる。普通のスピニエコーと同様に、第1、第2パルスの間隔 τ に対する信号強度依存性から位相緩和を調べることができる。

図1の三準位系に時間間隔 τ, T で三つの共鳴光パルスを加えたとき、上で述べた誘導エコーと類似の量子ビート誘導エコーが現れることを示し、その特性を調べよう。量子ビートエコーについて(15)式を導いたのと同様の手順で、(2)～(5)式を使って、時刻 $t>T+\tau$ のコヒーレンスを計算する。時刻 $t=T+\tau$ にエコーを与える項を検索すると、各パルスのパルス面積を $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ として、

$$\rho_{12}^{\text{QBSE}}(t) \\ = \langle -2a^5b^5 \sin^2(\theta_1/2) \sin^2(\theta_2/2) \sin^2(\theta_3/2) \\ \times \exp\{-i\omega_{12}(t-T-2\tau)\} \rangle \quad (20)$$

が得られる。これが量子ビート誘導エコーであり、 $\theta_1=\theta_2=\theta_3=\pi$ のとき最大値 $\rho_{12}^{\text{QBSE}}(t-T-2\tau)=-2a^5b^5$ をとる。

また、 $\tau+T>t>\tau$ の各準位の占拠数については、

$$n_1+n_2-n_3(\rho_{11}+\rho_{22}-\rho_{33}) \\ = 2a^2b^2 \sin^2(\theta_1/2) \sin^2(\theta_2/2) \\ \times \langle \exp(-i\omega_{12\tau}) + \exp(i\omega_{12\tau}) \rangle \quad (21)$$

が成り立っており、第2パルスから第3パルスまでの時間 T の間は、この場合、基底状態と光励起状態の占拠数差の形で位相情報が保持されることがわかる。したがって、この量子ビート誘導エコーの減衰は、 $0 < t < \tau$ と $\tau+T < t < T+2\tau$ では準位1、2間の位相緩和に、 $\tau < t < T+\tau$ では光遷移のエネルギー緩和に支配されることになる。

4. おわりに

量子ビートエコーおよび量子ビート誘導エコーの紹介に重点をおいて、量子ビートを用いた分光法の原理をまとめて述べた。紙面の関係で実験装置や測定の例等、具体的な応用については文献を挙げるとどめた。

量子ビート法の特長として、ラジオ波を用いて高分解能の副準位分光ができる、基底状態だけでなく光励起状態にも適用できること、周波数帯域はパルス幅の逆数程度までの広帯域であること、励起光パルスのコヒーレンスは程々でよいこと、光学的検出法により通常の磁気共鳴法等に比べ高感度であること、等々が挙げられる。通常の磁気共鳴法やマイクロ波分光法と違い、熱平衡状態での副準位間の占拠数差を必要としないことが大きな特長である。また、一光子遷移を用いるこれらの方法と異なり量子ビート法は二光子遷移を用いるので、適当な偏光を選ぶことによって磁気量子数が2だけ異なる副準位間のコヒーレンスを調べることもできる¹⁷⁾。

ここでは触れなかったが、比較的弱い周期的光パルス列（周期 $\approx 2\pi/\omega_{12}$ ）を用いてコヒーレンスを励起し、周波数軸上の共鳴スペクトルを得る方法（同期量子ビート法^{5,6,9,10-13,17,21)}）も有用である。また、共鳴光励起に伴う実遷移の効果のみを考えたが、非共鳴光励起に伴うライトシフト（動的シタルクシフトによる副準位間隔の変化）の効果も副準位間コヒーレンスの誘起、制御に有効であり、ライトシフトの効果によるスピニエコー等の興味ある現象も観測されている⁸⁾。

文 献

- S. Haroche: *High-Resolution Laser Spectroscopy*, ed. K. Shimoda (Springer, Heidelberg, 1976) p. 523.
- Y. Fukuda, K. Yamada and T. Hashi: Opt. Commun., **44** (1983) 297.
- 例えば、C.P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance* (Springer, Heidelberg, 1980).
- E.L. Hahn: Phys. Rev., **80** (1950) 580.

- 5) 福田行男, 端 恒夫: レーザー研究, **13** (1985) 764.
- 6) 福田行男: 月刊フィジックス, **6** (1985) 680.
- 7) T. Hashi, Y. Fukuda and M. Tanigawa: *Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR, and Optics*, ed. D. M. S. Bagguley (Clarendon Press, Oxford, 1992) p. 492.
- 8) D. Suter and J. Mlynek: *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, Vol. 16 (Academic Press, 1991) p. 1.
- 9) W. Lange and J. Mlynek: Phys. Rev. Lett., **40** (1978) 1373.
- 10) J. Mlynek, W. Lange, H. Harde and H. Barggraf: Phys. Rev. A, **24** (1981) 1099.
- 11) Y. Fukuda, J. Hayashi, K. Kondo and T. Hashi: Opt. Commun., **38** (1981) 357.
- 12) Y. Fukuda, M. Tanigawa, K. Kondo and T. Hashi: Opt. Lett., **8** (1983) 301.
- 13) K. Kondo: J. Phys. Soc. Jpn., **52** (1983) 301.
- 14) T. Kohmoto, Y. Fukuda, M. Tanigawa, T. Mishina and T. Hashi: Phys. Rev. B, **28** (1983) 2689.
- 15) M. Tanigawa, Y. Fukuda, T. Kohmoto, K. Sakuno and T. Hashi: Opt. Lett., **8** (1983) 620.
- 16) T. Mishina, M. Tanigawa, Y. Fukuda and T. Hashi: Opt. Commun., **62** (1987) 166.
- 17) T. Mishina, Y. Fukuda and T. Hashi: Opt. Commun., **66** (1988) 25.
- 18) M. Tanigawa, T. Mishina, Y. Fukuda and T. Hashi: J. Opt. Soc. Am. B, **9** (1992) 313.
- 19) Y. Fukuda, K. Yamada and T. Hashi: J. Phys. Soc. Jpn., **48** (1980) 1403.
- 20) K. Yamada, Y. Fukuda and T. Hashi: J. Phys. Soc. Jpn., **50** (1981) 592.
- 21) Y. Fukuda, Y. Takagi and T. Hashi: Phys. Lett., **48 A** (1974) 183.
- 22) Y. Takagi, Y. Fukuda, M. Chiba, K. Yamada and T. Hashi: J. Phys. Soc. Jpn., **38** (1975) 1214.
- 23) Y. Fukuda, Y. Takagi, K. Yamada and T. Hashi: J. Phys. Soc. Jpn., **42** (1977) 1061.
- 24) Y. Takagi, K. Yamada, Y. Fukuda and T. Hashi: J. Phys. Soc. Jpn., **50** (1981) 2672.