

3P124

レーザー光による二原子分子超閾解離の選択的制御に関する研究

(金沢大院・自然) ○峠田 篤人, 佐野 雅敏, 谷口 峻一, 長尾 秀実, 西川 清

【緒言】

近年のフェムト秒さらには 100 アト秒オーダーまで視野に入った超短パルス高強度レーザーの進展は、我々に超高速物理現象の解明を可能にさせつつある。レーザー光を照射することで引き起こる原子のクーロンポテンシャルの歪み、トンネル効果による束縛状態から自由電子への脱出、多数の光子を吸収し連続状態への遷移・イオン化はすべてこの強い光電場に拠る。またそれに伴い化学反応を制御する目的で特定状態への選択的遷移の実現を目指し、 π パルス法、チャープパルス法、最適化制御法(OCT)、誘導ラマン断熱通過(STIRAP)法[1][2]などの手法が提案されてきた。我々は生化学的観点から考えれば意義深いことから、未だ解明されていない生体内でその構造や機能発現に重要な役割を担っている水素結合を対象の系として選択した。これまで OH ラジカル分子に対し、上記の制御法や自身のパラメータを変化させることで束縛-束縛状態間遷移、波束そのものの運動制御、そして特定の束縛-連続状態間遷移による超閾解離 (ATD) 制御に関しシミュレーションし興味ある成果を得てきた。しかし分子状態制御には特定の励起状態だけへの超閾解離 (ATD) 制御からもう一步踏み込み、その連続状態に選択性を持たせることが最大の要請である。本研究では 2 原子分子 OH ラジカル分子を対象とし、ある任意の振動励起状態に高強度パルスレーザーを照射し、その後の連続状態をシミュレーションし理論的に解析・議論した。さらに ATD スペクトルの選択的制御を通し、より一般的な光制御を実現することを目的とする。

【理論・計算方法】

(i) OH 分子のポテンシャルと波動関数

OH 分子の電子基底状態における振動状態及び解離状態は Morse ポテンシャルで記述できる。

$$V_M(x) = D_e(1 - e^{-\alpha(x-x_e)})^2$$

ここで、 D_e, α, x_e は解離エネルギー、モースパラメータ、平行核間距離である。

(ii) 時間依存のシュレディンガー方程式

Morse 振動子はハミルトニアン H で記述できる。

なお、MORSE 振動子の固有状態は FGH 法[3]で求めた。

$$H = T + V_M(x) + W(x, t)$$

ただし、 $T, V_M(x), W(x, t)$ はそれぞれ運動エネルギー、ポテンシャル、外場と分子系の相互作用である。また

$$W(x, t) = -\mu(x) \cdot E(t)$$

であり、 $\mu(x)$ は双極子モーメント関数で x と近似でき、 $E(t)$ は外場である。

ここで時間依存シュレディンガー方程式における波動関数 $|\psi(t)\rangle$ は、微小時間発展演算子 $U(\Delta t)$ を用いて解くと以下のようになる。

$$|\psi(\Delta t)\rangle = U(\Delta t)|\psi(0)\rangle \cong e^{-i\frac{V+W}{2\hbar}\Delta t} \cdot e^{-i\frac{T}{\hbar}\Delta t} \cdot e^{-i\frac{V+W}{2\hbar}\Delta t} + O((\Delta t)^3)$$

なお時間発展演算子にはノルムを保存する SOM(Split Operator Method)[4]を用いた。

ここで、 $|\psi(0)\rangle, |\psi(\Delta t)\rangle$ はそれぞれ初期波束、微小時間後の波束である。

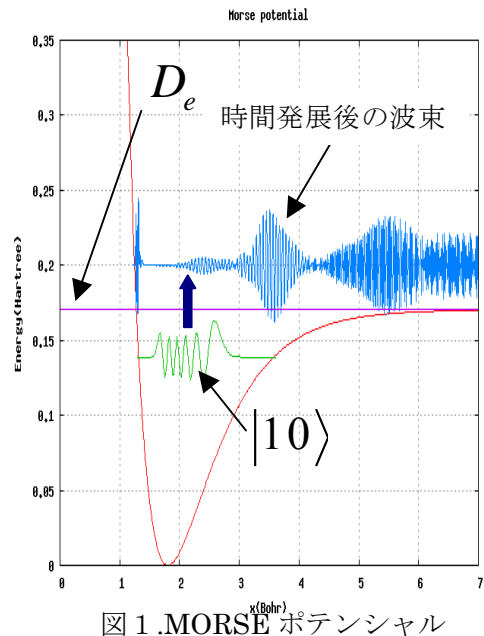


図 1 .MORSE ポテンシャル

[結果]

本研究では、右のレーザーパラメータ 5 つを変えつつパルスレーザーを与える。

$$(i) \quad W(x, t) = x \cdot E_1 \sin(\omega t) \exp \left[-\left(\frac{t - t_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

ATD 制御には以下 2 点を最大限考慮せねばならない。

第一に初期束縛状態から完全に連続状態を生成すること。第二にその中で選択的に絞ることである。前者はすなわち他の束縛状態の占有が起らないようにすることを示しており ATD の性質から考え、これを解決するのに最も有効なパラメータは振動数 ω である。そこで 3 光子吸収で初めて ATD を起こすような範囲で振動数を変化させ、波束の初期エネルギー値から振動数の整数倍をとった各点と各束縛準位との差の理論上の最近接距離を計算したもの(図 2)と ATD(図 3)を右に示す。これより、各準位と最近接距離が極めて接近していない時($\omega \approx 0.0119$)、いくつかの準位と接近しているがうまく振動しながら徐々に連続状態に遷移していくとき($\omega \approx 0.0137$)に 80%以上 ATD を起こしていることが確認できた。(i)のような 1Color では、最大 10^{-5} [a.u.] オーダーで約 1% 近くの遷移差を生み出す ω のコントロールが最優先であり、その最適化後に他のパラメータをコントロールし、再度 ω を最適化し直した。後者に関しては、1Color である限界を超えるとそれ以上連続状態間で選択的に絞っていくことが容易でなくなる。よって、2Color など複数の線形和とした外場についてもシミュレーションを行った。

$$(ii) \quad W(x, t) = x(E_1 \sin(\omega t) + E_2 \sin(2\omega t + \delta)) \exp \left[-\left(\frac{t - t_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

$$(iii) \quad W(x, t) = x(E_1 \sin(\omega t) + E_2 \sin(2\omega t + \delta) + E_3 \sin(3\omega t + \delta)) \exp \left[-\left(\frac{t - t_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

E	: 電 場 強 度
ω	: 振 動 数
σ	: パ ル ス 幅
t_0	: パ ル ス の 中 心
δ	: 相 対 位 相

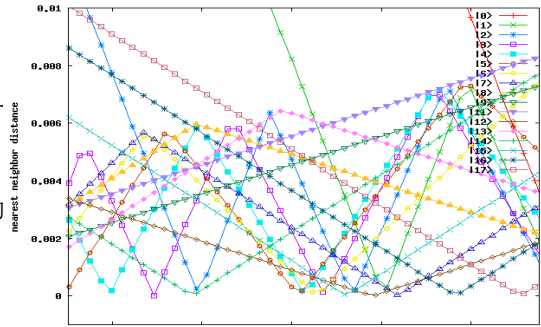


図 2. 各準位と理論上多光子吸収した点との距離

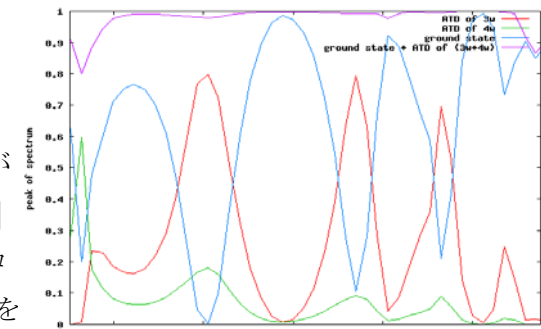


図 3. ATD スペクトルの強度変化

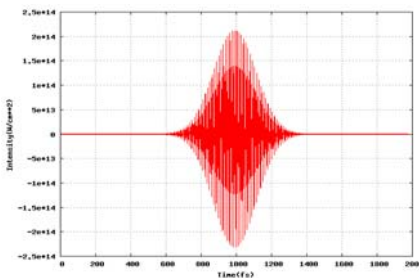


図 4. 外場

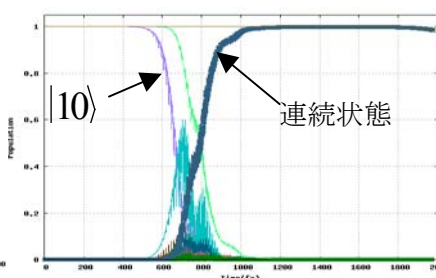


図 5. ポピュレーションの時間発展

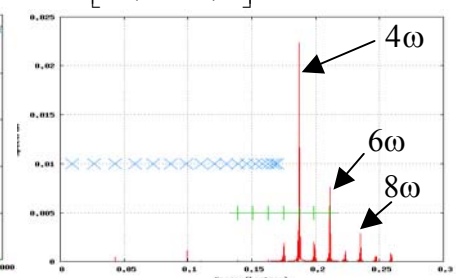


図 6. 1600[fs]での ATD スペクトル

図 4,5,6 より、外場の重ねあわせによる多光子吸収が効率よくおき約 96%と、より高い遷移確率で ATD 制御が行えた。より詳細な研究結果は当日ポスター、アニメーションを交え発表する。

[参考文献]

- [1] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, K. Bergmann, *J. Chem. Phys.* **92**, 5363(1990).
- [2] K. Bergmann, H. Theuer, B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1003(1998).
- [3] C. Clay Marston and Gabriel G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3571-3576, (1989).
- [4] M.D. Feit and J.J.A. Felck, *J. Chem. Phys.*, **78**, 301-308(1983).