

## 二原子分子における多光子過程の理論的研究

(金沢大院自然) ○杉森公一, 伊藤智哉, 長尾秀実, 西川 清

【序】近年のレーザー技術の発展に伴い、分子系におけるレーザーを用いた動的な光誘起過程に対して様々な理論的方法が発展してきている。その単色性、超短パルス、高強度、高分解能、超高速分光を利用した非線形分光が新しい実験領域として発展しつつある。また、レーザー場のコヒーレント性を用いた多くの方法が、化学反応制御の実現を目指し理論的・実験的に提案されている。そのような状況の下で、多光子吸収・多光子イオン化・多光子解離といった強光子場による多光子過程は、分子の励起・解離過程と関連して強く興味を持たれるようになってきている。

本研究では、レーザーパルスによる多光子吸収・放出を OH 分子の基底状態の振動準位においてシミュレートし、二原子分子の多光子過程を考察する。

## 【理論】

まず、QCISD レベルの *ab initio* 計算により得られた基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を Morse 振動子モデルに適用し、すべての振動状態間の遷移双極子モーメントの行列要素を求める。次に半古典論の枠組みで時間依存 Schrödinger 方程式(TDSE)を数値的に解き、レーザー波形、強度、周波数、パルス幅の変化と結びつけて、多光子吸収・放出の競合を解析する。

半古典論による TDSE は

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = (H_0 + V(t)) \Psi(t) \quad (1)$$

$$\Psi(t) = \sum C_n(t) |n\rangle \quad (2)$$

であり、 $H_0$  は無摂動の分子系ハミルトニアン、 $V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$  は古典的電場と分子の双極子の相互作用、 $\boldsymbol{\mu}$  は遷移双極子モーメント演算子である。なお、状態ベクトルは  $H_0$  の固有状態で展開する。

最終的にパルス幅一定の条件の下、電場強度を変化させ、各固有状態のポピュレーション  $|C_n(t)|^2$  を計算する。基底振動状態間での bound-bound 遷移のみを考える際、非常に強いレーザー場の下では多光子イオン化・解離過程が誘起されるため、 $10^{12} \text{ W/cm}^2$  以下の強度を持つレーザーパルスを用いる。

## 【計算結果】

$n$  光子吸収過程( $n \leq 4$ )のパルス周波数は  $\omega = (\epsilon_0 - \epsilon_n) / n$  ( $\epsilon_n$  は各振動準位のエネルギー)とし、Table 1 に目的状態  $|n\rangle$  の遷移確率が最大になる際の電場強度を示した。レーザーパルスにはガウス波(パルス幅 30ps)を用いている。2 光子以上の過程では、幾つかの中間状態を仮想的に経

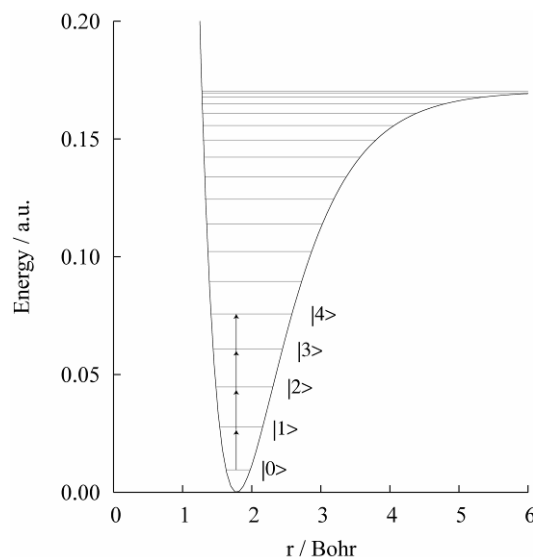


Fig.1 QCISD/cc-pVTZ から得た OH の Morse ポテンシャル及び振動準位。矢印は同時 4 光子吸収に用いたパルス周波数を示す。

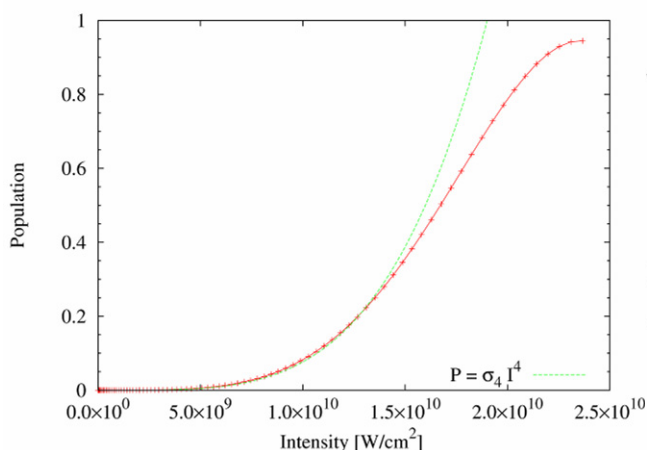
由して目的状態に遷移する．ただし経由する中間状態が増加すると完全遷移から遠ざかる傾向にあり, OH 分子の基底振動状態  $v=0 \rightarrow v=4$  間の同時 4 光子吸収の例(Fig.1)のように, 状態  $|4\rangle$  への遷移確率は 94.5% となり 1~3 光子吸収に比べて減少した．また光子数に応じて, 必要とされる電場強度も徐々に大きくなることが確認された．

多光子過程の振舞いは摂動論の枠組みでは説明できず, 非線形性が見られる．Fig.2 のように, 同時 4 光子吸収において電場強度の比較的小さい領域では 4 次の摂動論に従ってポピュレーションが増加しているが, 電場の大きな領域では 4 次の曲線からは外れ完全遷移には至らない．同時的な多光子吸収を利用して高振動状態を選択的・高効率に生成することは困難にみえるが, パルス列を段階的に与えることで制御することが可能である．Fig.3 では誘導ラマン断熱通過(STIRAP)法[1,2]を用いて, 十分な遷移確率を持つ二光子吸収を利用した結果を示した．パルス周波数  $\omega_1$  は  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ ,  $\omega_2$  は  $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$  間に対応している．断熱的なレーザー制御を行うことにより, 効率良く高振動状態を得られることが示唆され, 多光子吸収の重ね合わせにより電場強度を過度に必要としない利点を持つ．

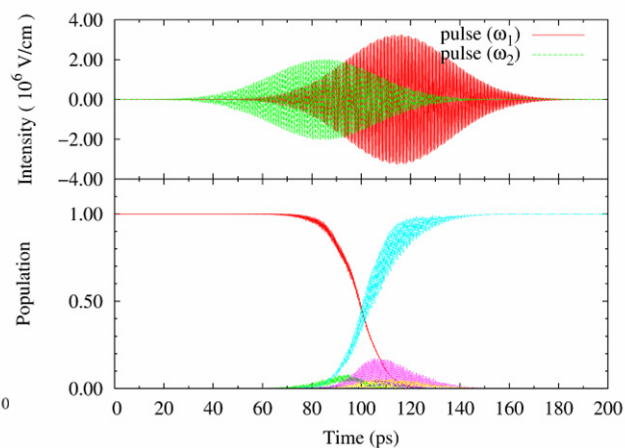
$I > 10^{12} \text{ W/cm}^2$  の領域における, 超閾イオン化(ATI)などを由来とする多光子イオン化過程, 励起状態のポテンシャルを経由した多光子解離過程との競合については現在検討中であり, 当日詳細を報告する．

**Table 1** 同時  $n$  光子吸収において目的状態への遷移を最大になる電場強度  $I_{\max} [\text{W/cm}^2]$  とその確率

	OH	
	$I_{\max}$	Ratio (%)
1-photon	$4.74 \times 10^6$	100.00
2-photon	$5.68 \times 10^8$	99.98
3-photon	$5.58 \times 10^9$	99.88
4-photon	$2.36 \times 10^{10}$	94.51



**Fig.2 4** 光子吸収条件における電場強度-目的状態  $|4\rangle$  の占有数．緑は  $P=\sigma_4 I^4$  に従う曲線．



**Fig.3**  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ 間( $\omega_1$ )及び  $|2\rangle \rightarrow |4\rangle$ 間( $\omega_2$ )の 2 光子吸収を利用した STIRAP シミュレーション．

### 【参考文献】

- [1] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schieman, K. Bergmann, *J. Chem. Phys.* **92**, 5363(1990); K. Bergmann, H. Theuer, B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1003(1998).
- [2] Y. Ohta, T. Yoshimoto, K. Nishikawa, *Nonlinear Opt.* **26**, 137(2000); Y. Ohta, T. Bando, T. Yoshimoto, K. Nishi, H. Nagao, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem A* **105**, 8031(2001).
- [3] K. Sugimori, T. Ito, H. Nagao, K. Nishikawa, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.