

光誘起ポテンシャル断熱通過法による一重項 三重項遷移の光制御

(金沢大院自然¹・金沢大理²) 伊藤智哉¹, 杉森公一¹, 一谷和弘², 高田裕輔²,
長尾秀実¹, 西川清¹

【序】

ピコ秒やフェムト秒のレーザーパルスが開発され、化学反応を制御する目的で、特定の状態への選択的な遷移の実現をめざし、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]などの方法が提案されてきた。パルス法は、磁気共鳴法(NMR など)で既に広範に使われている。パルス面積が となる光の照射により、状態を完全に反転させる。チャープパルス法は、入射波の振動数を時間的に変調させることで、pump パルスと dump パルスを 1 つのパルスの中で実現し、目的状態へ高効率で遷移させる。OCT は、ある時間に目標の状態が最大になるように最適化法に基づきパルス波形を求める方法である。この方法は一般にパルスの形が大変複雑になることが多いが、高効率な遷移の観点からは理論的には興味ある方法である。

STIRAP 法は 2 つのパルスを用いるが、パルス法と異なりパルス順序が反対で、パルス間の時間的な重なりが大きく、パルス面積も パルスよりもかなり大きいことが特徴である。この方法はレーザーパルスの波形、重なり、強度などのパラメータの依存性が小さく、照射するパルスが多少変わっても高効率かつ選択的な遷移が可能あり、実際の実験では有効であると思われる。離散的な 3 準位からなる分子系において完全なポピュレーション遷移の実現には非常に有効であり、中間状態をほとんど介在させないという利点をもった方法です。これらの方法により、特定の高振動励起状態への励起、水素結合系におけるプロトンの運動制御、光学異性体やシス トランス幾何異性体の転換、分子モータへの適用などにより興味ある結果が得られている[2]。

多くの分子の基底状態はスピンの対になった一重項状態である。この分子が光を吸収して出来る励起状態も一般に一重項状態であり、光吸収により、基底一重項状態から直接的に励起三重項状態へ移ることは禁制遷移である。しかし、分子の励起状態においては、電子スピンと軌道角運動量がカップルする(スピン・軌道相互作用)ことにより、一重項状態から三重項状態へ項間交差する、無幅射遷移が良く知られている。以前の研究でスピン・軌道相互作用を考慮にいれた Cl_2 分子のスピン混合状態の計算を行い、STIRAP 法と パルス法を適用し、スピン状態の制御に関する理論的考察を行った。これにより Cl_2 分子では弱いレーザーパルスでスピン状態の制御が可能で、分子系におけるスピン一重項-三重項レーザー制御の可能性が示された[3]。本研究では、STIRAP 法と同様に反直観的パルス列を必要とし、核の運動を露わに取り込んだ光誘起ポテンシャル断熱通過(APLIP)法を Cl_2 や O_2 などの二原子分子に適用し、一重項 - 三重項遷移の光制御に関する理論的研究を行う。この際、必要なポテンシャル曲面はスピン・軌道相互作用を考慮した *ab initio* 計算で求める。

【理論】

系のハミルトニアン H は、非摂動ハミルトニアン $H_0(=T+U)$ と外場との相互作用部分 $V(t)$ より $H = H_0 + V(t)$ と表される。 $V(t)$ は電気双極子近似のもとで $V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$ と表さ

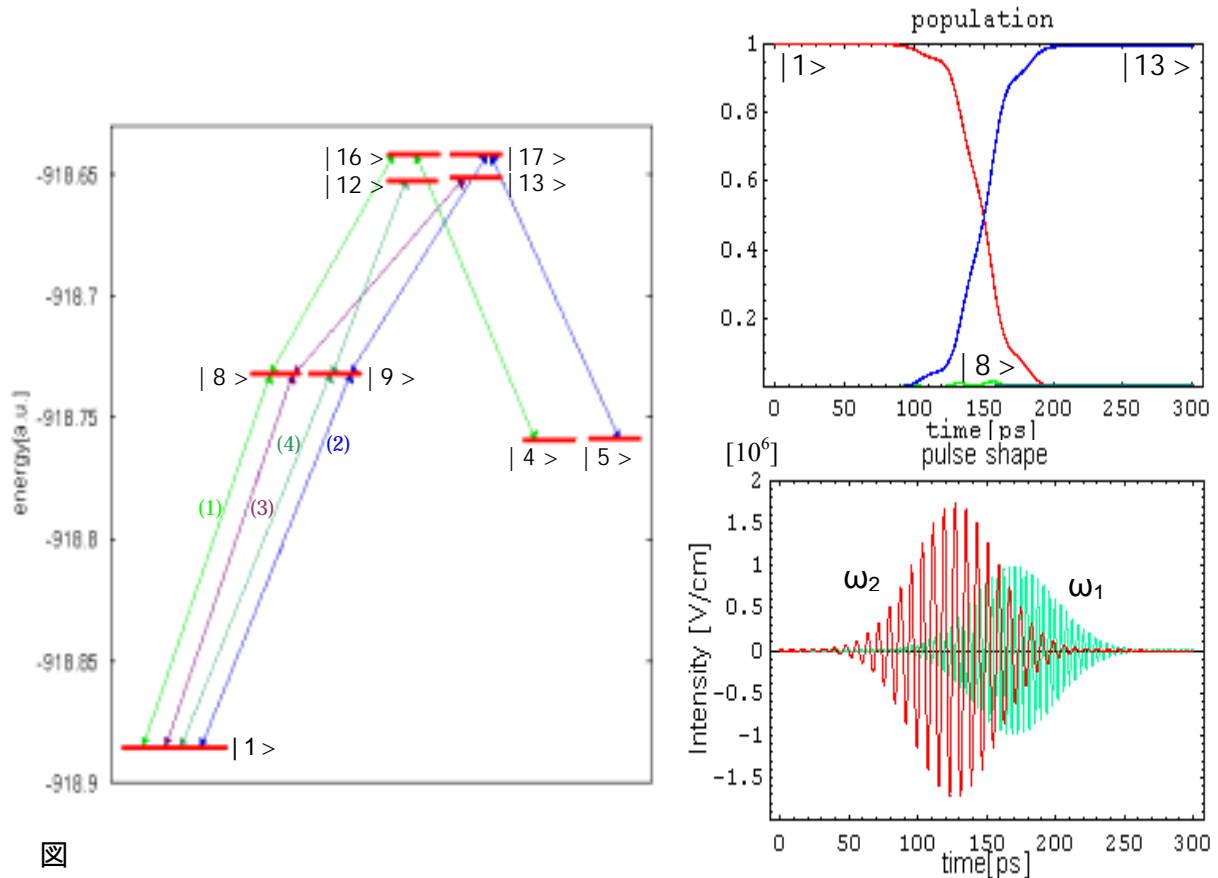
れる。ここで、 μ は電気双極子モーメント、 $\mathbf{E}(t)$ は外部電場を表す。レーザー光と分子系の相互作用は時間に依存したシュレディンガー方程式によって記述できる。ここで APLIP シミュレーションをするために split-operator 法を用いる。

$$\exp(\alpha\hat{H}) \approx \exp\left(\frac{\alpha}{2}\hat{V}\right)\exp\left(\frac{\alpha}{2}\hat{U}\right)\exp(\alpha\hat{T})\exp\left(\frac{\alpha}{2}\hat{U}\right)\exp\left(\frac{\alpha}{2}\hat{V}\right)$$

ここで $\alpha = -i\Delta t/\hbar$ 、 \hat{T} は対角型運動行列、 \hat{U} は対角型ポテンシャルエネルギー行列、 \hat{V} は非対角型相互作用行列である。

【シミュレーション】

本研究では2状態系モデルから始め、波束がどのような運動をするか考察する。それをもとに3状態系モデルに拡張する。3状態系では、中間状態として束縛状態や解離状態をとるモデルシミュレーションを行う。そして、 Cl_2 や O_2 などの二原子分子に適用し、一重項 - 三重項遷移の APLIP シミュレーションを行い、STIRAP シミュレーションと比較する。シミュレーションの詳細は当日報告する。



図

Cl_2 分子における一重項 - 三重項遷移の STIRAP シミュレーション

(1) $\{S_0 \rightarrow T_1\}$, (2) $\{S_0 \rightarrow T_2\}$, (3) $\{S_0 \rightarrow T_3\}$, (4) $\{S_0 \rightarrow T_4\}$

【参考文献】

- [1]U. Gaubatz, P. Rudecke, S. Schimann, K. Bergmann, J. Chem. Phys. 92, 5363(1990).
K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore, Rev. Modern Phys. 70, 1003(1998).
N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, K. Bergmann, Annu. Rev. Phys. Chem. 52, 763(2001).
- [2]Y. Ohta, T. Yoshimoto, K. Nishikawa, Nonlinear Opt. 26, 137(2000).
K. Nishikawa, Y. Ohta, T. Yoshimoto, T. Saito, K. Nishi, H. Nagao, J. Mol. Structure 615, 13(2002).
- [3]T.Ito, K.Sugimori, H. Nagao, K. Nishikawa, Polyhedron, in press.