

多光子吸収による二原子分子の解離過程の理論的研究

(金沢大院自然) ○杉森 公一, 伊藤 智哉, 高田 裕輔, 一谷 和弘, 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、多光子過程(多光子吸収・多光子イオン化・多光子解離)を伴う強光子場領域($10^8 < I < 10^{12} \text{ W/cm}^2$)では、外場の高次の効果から生じる非線形光学過程が、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。これまで、系の状態ベクトルで展開した連立時間依存 Schrödinger 方程式から、二原子分子の振動準位における多光子吸収の非線形性を考察し、高振動励起状態の高効率な生成に最適なパリス列を、Stokes・pump パルスに 2 光子吸収を利用した誘導ラマン断熱通過(STIRAP)法により求めた[1].

本研究では、波束ダイナミクスにより OH ラジカル分子の基底状態の振動準位における多光子吸収・多光子解離シミュレーションを行う。高振動励起状態に赤外の非共鳴パルス列を照射することで、同時に複数の光子吸収を多光子解離および超閾解離(Above-threshold dissociation, ATD)を実現し、その解離機構および連続状態のコヒーレント制御の可能性を考察する。

【理論】

時間依存 Schrödinger 方程式(TDSE)の時間発展には、Split-Operator Method (SOM) [2]を用いた。系のノルムは時間刻みの 2 次の誤差で保存され、時間発展された波束には離散的な振動状態と解離的連続状態すべての情報が含まれる。したがって振動-振動状態間、振動-連続状態間、連続-連続状態間遷移を取り扱うことができる。各振動状態の占有数 P_n は状態ベクトル $|n\rangle$ から得られる。一方、時間発展波束の自己相関関数をフーリエ変換する spectrum 法 [3]によりエネルギースペクトルが得られる。

半古典論による TDSE は

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

$$H_0 = T + V_M(r) \quad (2)$$

であり、 H_0 は無摂動の分子系ハミルトニアン、 $V_M(r)$ は Morse ポテンシャル、 $V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$ 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。

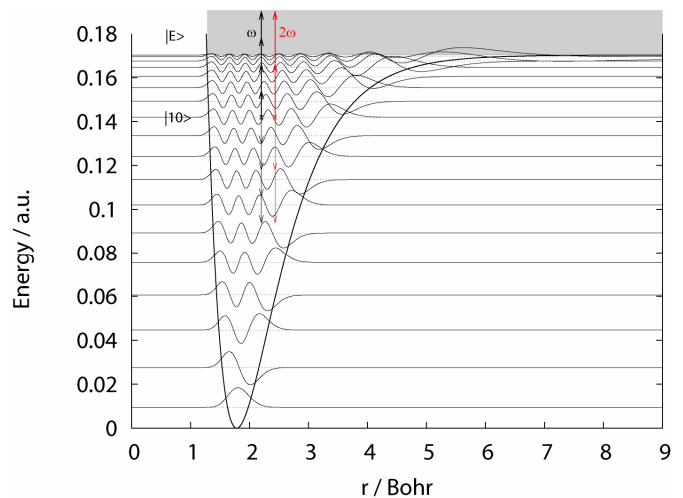


Fig.1 OH 分子の Morse ポテンシャル及び振動準位波動関数. 矢印は光子エネルギーで始状態 $|10\rangle$ からの吸収・放出に対応する。

また電場には単色および二色のガウス型レーザーパルスを用いた。

$$E(t) = \{E_1 \sin \omega t + E_2 \sin(2\omega t + \phi)\} \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}\right] \quad (3)$$

ここで E_i は電場振幅, ϕ は位相因子, t_0 は中心時間, σ はパルス幅である. 最終的にパルス幅一定の条件下, 電場強度を変化させ, 各振動状態の占有数 $P_n(t) = |C_n(t)|^2$, 解離確率 $P_D(t) = 1 - P_n(t)$ および各時間でのエネルギースペクトルを計算する.

【計算結果】

高振動励起状態 $|10\rangle$ を始状態とし, 隣接準位間と非共鳴なパルス周波数 $\omega = 2633 \text{ cm}^{-1}$ を持つガウス型レーザーパルス列を用いた. Fig.2 は電場振幅 $E_1 = 2.0 \times 10^{-3}$ (a.u.) の単色パルスのパルス波形と振動準位の占有数および解離確率の時間変化を示す. $|10\rangle$ の占有数 P_{10} は 5 ~ 10 ps の時間内で 1 光子および 2 光子吸収を伴い速やかに減少し, 対比的に解離確率は 18 ps までに増加した. レーザー照射後, 最終的に振動準位 P_6 および P_{10} がそれぞれ 37%, 13% 残った. 25 ps 経過後の波束から得られたエネルギースペクトルを Fig. 2 に示す. スペクトルの振動準位の領域には $|6\rangle$ および $|10\rangle$ のエネルギー準位に対応するピークが, $E > 37376 \text{ cm}^{-1}$ の連続状態には 4 つの鋭いピークが現れ, その間隔はパルスの 1 光子エネルギーと一致した. また, それぞれは始状態 $|10\rangle$ からの 3, 4, 5, 6 光子吸収に対応している.

また, パルス周波数が 2ω である倍音パルスを組み合わせ, 任意のエネルギーを持つ ATD スペクトルを抽出するコヒーレント制御を試みる. 電場振幅比 $E_1 : E_2 = 1 : 2$ の条件下では, 位相因子 $\phi = \pi/4$ のとき 3ω , $\phi = \pi$ のとき 4ω のピークが支配的である結果を得た. 詳細については当日報告する.

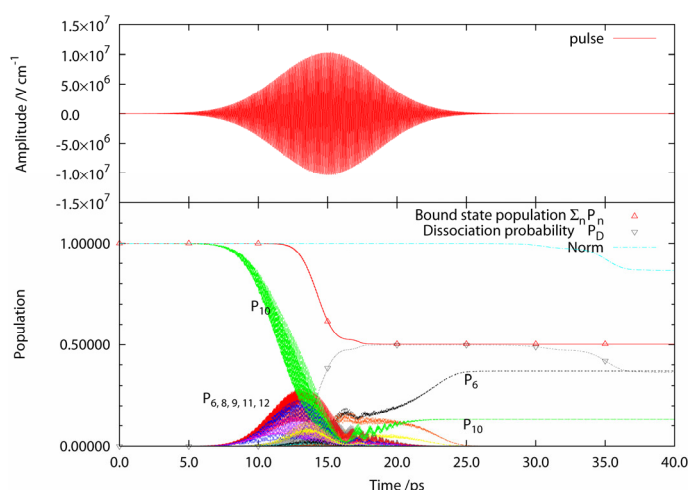


Fig. 2 非共鳴の単色レーザーパルスによる占有数の時間変化. (a)電場振幅 $E_1 = 2.0 \times 10^{-3}$ a.u. ($\sim 7.0 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$) でのパルス波形, (b) 対応する各振動状態の占有数および解離確率の時間変化.

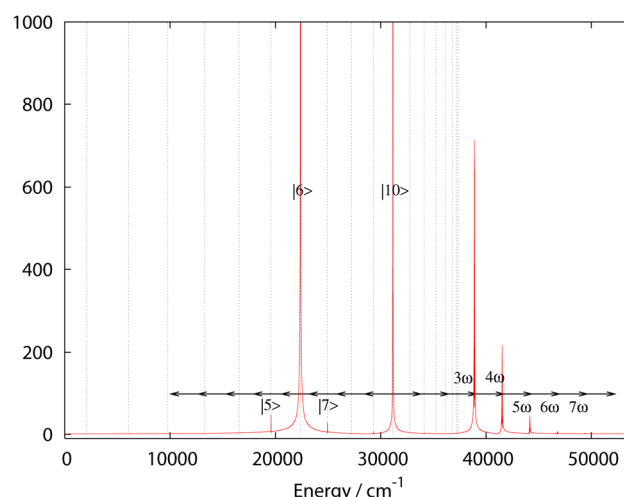


Fig. 3 パルス照射後 ($t = 25 \text{ ps}$) におけるエネルギースペクトル. 矢印は始状態 $|10\rangle$ からのパルス周波数に対応するエネルギー差 ($1 \hbar \omega$) を表わす.

【参考文献】

- [1] K. Sugimori, T. Ito, H. Nagao and K. Nishikawa, *Int. J. Quantum Chem.* **105**, 596-604 (2005).
- [2] M. D. Feit, J. A. Freck, Jr. and A. Steiger, *J. Comp. Phys.* **47**, 412-433 (1982).
- [3] J. Dai and Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **103**, 1491-1497 (1995).