

氏名	杉森 公一
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第859号
学位授与の日付	平成19年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Theoretical studies of laser-induced multiphoton absorption processes on diatomic molecules (二原子分子におけるレーザー誘起多光子吸収過程に関する理論的研究)
論文審査委員(主査)	西森 清(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副主査)	長尾 秀実(自然科学研究科・助教授), 斎藤 峯雄(自然科学研究科・教授), 小田 竜樹(自然科学研究科・助教授), 遠藤 一央(自然科学研究科)

Summary

I investigate the multiphoton processes including absorption, emission and dissociation processes in OH molecule by solving time-dependent Schrödinger equation. I adopt Morse oscillator model for the vibrational state of molecule and simulate the population transfer between vibrational levels caused by molecule-laser interaction, where eigenvector expansion method and wavepacket dynamics are applied.

First, I investigate the 1-, 2-, 3-, and 4-photon absorption processes in OH molecule in relation to the laser intensity in the picosecond regime. I then apply the stimulated Raman adiabatic passage (STIRAP) method to the efficient generation of the highly vibrational excited state, using a couple of the simultaneous 2-photon absorption processes as the Stokes and pump processes.

Next, I simulate multiphoton dissociation process from higher excited vibrational level to continuum state by wavepacket dynamics, where the time-development of the system is effectively calculated by the split-operator method. The resultant wavepacket involves the information of all discrete vibrational states and dissociative continuum state substantially, so I could treat all the bound-bound, the bound-continuum and the continuum-continuum transitions at the same time. The energy spectra of the system under the strong laser pulse could be also obtained by spectrum method, where the autocorrelation function of the wavepacket under consideration is Fourier-transformed. I discuss the competition between dissociation and absorption processes in multiphoton processes of above-threshold dissociation. Then, I analyze the above-threshold dissociation (ATD) due to the continuum-continuum transition in detail.

要旨

[緒言]

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展開されている。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てきている。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(多光子吸収と放出・多光子イオン化・多光子解離)を伴う強光子場領域($10^8 < I < 10^{12}$ W/cm²)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。本論文では、OH ラジカル分子の電子基底状態上の振動準位および連続状態を対象に、レーザー・分子間相互作用による多光子過程について詳細な解析を行った。

[理論]

対象とする二原子分子の振動量子状態を求め、分子系と外場の相互作用を考慮に入れた時間依存 Schrödinger 方程式(TDSE)を定式化した。

一般に二原子分子の電子基底状態に対応する断熱ポテンシャルは Morse 振動子でかなり正確に記述できる。電子相関を十分に取り込むことのできる QCISD 法により、電子基底状態の *ab initio* 計算を行った。計算で得られたポテンシャルエネルギー曲線を Morse 振動子関数 $U_M(R)$ でパラメータ・フィットを行い OH 分子の Morse 振動状態を得た。これを用いて、外場との相互作用で中心的な役割を果たす遷移双極子モーメントを計算した。次に系の TDSE の解き方について述べる。

本論文では固有状態展開法、および離散変数表現による波束伝搬法による数値的解法を用いた。前者は各振動準位の確率振幅についての連立微分方程式が解くべき方程式となるが、連続状態を扱うには困難である。後者は座標空間グリッド上に数値的な核波束を定義する方法であり、フーリエ変換を利用した split-operator 法を用いて時間発展を行った。空間グリッドにはフーリエ変換に由来する周期境界条件が課されるため、連続状態に伝搬した波束が端点に達した際には人工反射による干渉が生じる。端点付近に虚数吸収ポテンシャルを配置することで問題を回避した。また各状態のポピュレーションは固有状態との内積による表現の他に、ある時間の時間発展波束の自己相関関数をフーリエ変換することで得られる時間依存スペクトル法を利用した。これにより連続状態に含まれるエネルギー成分を解析することが可能となった。

[固有状態展開法による多光子吸収の理論的研究]

時間依存 Schrödinger 方程式の数値的解法に固有状態展開法を用い、振動準位における 1-, 2-, 3-, 4-光子吸収の非線形性を理論的に解析した。 n 光子吸収過程のパルス周波数は $\omega_n = (\varepsilon_n - \varepsilon_0) / n$ (ω_n は各振動準位のエネルギー) とした。 2 光子以上の過程では、幾つかの中間状態を仮想的に経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、 $|0\rangle \rightarrow \dots \rightarrow |4\rangle$ 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。

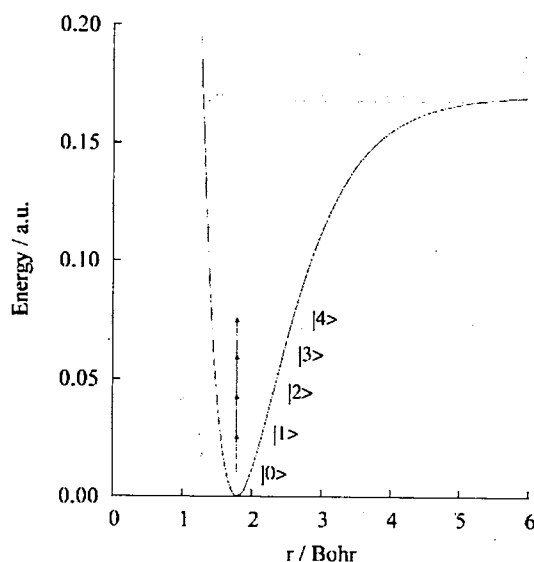


Fig.1 QCISD/cc-pVTZ から得た OH の Morse ポテンシャル及び振動準位。 矢印は同時 4 光子吸収に用いたパルス周波数を示す。

強いレーザー場の下では、多光子過程の振舞いは摂動論の枠組みでは説明できず、非線形効果が重要な役割を演ずることが見出された。 電場強度-最大ポピュレーションをプロットした場合、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たが、電場の大きな領域では 4 次の曲線から外れ完全遷移には至らなかった。 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見えるが、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ろう。 更に高振動励起状態の高効率な生成に最適なパルス列を、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。

[波束伝搬法による多光子解離の理論的研究]

離散変数表現による波束伝搬法 (波束ダイナミクス) により振動準位および連続状態における多光子吸収・多光子解離シミュレーションを行った。 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。 $|10\rangle$ 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 3ω および 4ω 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。高振動励起状態に赤外非共鳴レーザーパルス列を照射することで、連続(解離)状態に同時吸収された光子のエネルギーに応じた離散的なスペクトル・ピークが現れる超閾解離 (above-threshold dissociation, ATD)を実現した。

[結論・研究展望]

二原子分子の振動準位における多光子吸収過程を詳細に解析し、その非線形光学過程を利用し高効率な選択的励起が可能であり、更に強電場下では振動状態を越えて連続状態に至った核波束には、離散的な特徴を持つ ATD スペクトルを見出した。本論文で提案された強電場・非共鳴パルス列による振動準位の選択的励起および超閾解離の解析法は、強電場下では不安定で複雑な系におけるレーザー制御、特定のエネルギーを持つ連続状態の生成などに新たな可能性につながるものと期待される。

学位論文審査結果の要旨

近年のレーザー技術の発展に伴い、レーザー場のコヒーレント性を利用した化学反応の光制御を目指し、多くの理論的・実験的方法が提案されている。また、強光子場領域 ($10^8 < I < 10^{12}$ W/cm²)では多光子吸収・放出、多光子イオン化や多光子解離などの非線形光学過程の他に、解離(連続)状態間の光遷移を伴う超閾解離、超閾イオン化や高次高調波発生という現象が強く興味を持たれるようになっている。

本論文では、OHラジカル分子を対象とし、その電子基底状態上の束縛状態及び連続状態におけるレーザーパルスによる多光子過程についてのシミュレーションの詳細な解析が行われ、次のような興味ある結果を得た。(1) 振動準位における1-, 2-, 3-, 4-光子吸収の非線形光学過程を理論的に解析し、更に2光子吸収を利用した誘導ラマン断熱通過法により高振動励起状態の高効率な生成法を明らかにした。(2) 高振動励起状態に赤外非共鳴レーザーパルス照射し超閾解離を実現した。また、連続(解離)状態に生成した波束の運動を解析し、超閾解離に対応する離散スペクトルを求め、連続状態の制御に関する可能性を示した。このように、本研究では強電場下における分子系の束縛及び連続状態に対する光量子制御の新たな理論的手段を明らかにした。

以上の内容から、本論文は博士(理学)に値するものと判定した。