

二原子分子における光会合の理論的研究

(金沢大院・自然, 金城大¹) ○佐野 雅敏, 峠田 篤人, 一谷 和弘, 高田 裕輔, 杉森 公一¹,
長尾秀実, 西川 清

【序】

分子と光の相互作用において、照射する光の強度が大きくなるにつれ、分子系で多光子の吸収・放出を伴う新しい非線形過程が起こる。特にレーザー光は、分子の状態を大きく変える程の高電場領域を持ち、これにより新しい化学反応の可能性が期待され始めた。

近年のレーザー技術の進歩により原子や分子内のクーロン電場に匹敵するほどの電場強度を持つ強光子場を発生させることが容易となり、人工的に光会合を起こすことが可能になった。光会合とは光による解離の逆過程を意味し、原子から光を介して安定な分子を生成させることをいう。

本研究では二原子分子である OH 分子を対象として連続状態に存在する波束に高強度のレーザーを照射し、光会合による連続状態—束縛状態間の遷移の解析を行う。具体的には、以下の化学反応を対象としてシミュレーションを行う。



レーザー

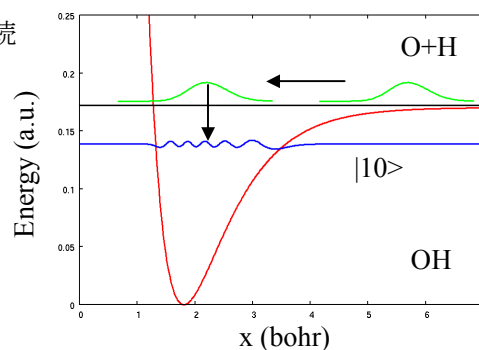


図1.シミュレーション概要

【理論・計算方法】

・ Morse ポテンシャル

OH の分子間ポテンシャルは MORSE ポテンシャルを仮定して求めている。モースポテンシャル V_M は 2 原子分子の断熱ポテンシャルをよく表現でき、シュレディンガー方程式の厳密解を求めることができる。

$$V_M(x) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(x-x_0)} \right)^2$$

D_e, α, x_0 はそれぞれ解離エネルギー、モースパラメータ、平衡核間距離を表す。解離エネルギー以下の状態を束縛状態といい、それ以上の状態を連続状態という。束縛状態には 18 個の波動関数 ($|0\rangle \sim |17\rangle$) が存在する。束縛状態の波動関数、エネルギー準位はシュレディンガー方程式の固有関数、固有値であり、それぞれ解析解を用いる。

・ 外場(チャープパルスレーザー)

$$W(x,t) = -xEe^{-(t-t_0)^2/\sigma^2} \sin(\omega(t)t) \quad , \quad \omega(t) = \omega_1 + (\omega_2/2T)t$$

ここで、 E, ω, σ はそれぞれ電場強度、レーザーの各振動数、パルス幅である。パルス波の振動数 $\omega(t)$ の変化は $\omega_1 \leq \omega(t) \leq \omega_1 + \omega_2$ である。

・ 時間発展

外場の加わった OH ラジカル分子系のハミルトニアン H は次式で与えられる。

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

$T, V_M(x), W(x,t)$ はそれぞれ運動エネルギー、モースポテンシャル、外場との相互作用である。

時間依存シュレディンガー方程式の解は形式的に次式で与えられる。

$$|\Psi(x, \Delta t)\rangle = U(\Delta t)|\Psi(x, 0)\rangle$$

ここで $U(\Delta t)$, $\Psi(x, 0)$, $\Psi(x, \Delta t)$ はそれぞれ時間発展演算子, 時刻0での波動関数, Δt 後の波動関数を表す。 $U(\Delta t)$ は以下のように近似した。

$$U(\Delta t) \cong e^{-iH\Delta t/\hbar} \cong e^{-i(V+W)\Delta t/2\hbar} e^{-iT\Delta t/\hbar} e^{-i(V+W)\Delta t/2\hbar} + o((\Delta t)^3)$$

この方法はSOM (Split Operator Method)と呼ばれ, 特徴はノルムを保存する微小時間発展である。このため複雑な時間に依存するハミルトニアン演算子を精度よく取り扱うことができる。以上の方法により時間発展後の波動関数を得ることができ, それをもとに各エネルギー準位のポピュレーションを求めることができる。

・ポピュレーション

束縛状態の各振動状態の波動関数と時間発展後の波束との相関を2乗したものである。

$$P_n(t) = |\langle n | \Psi(t) \rangle|^2, \quad |n\rangle \text{は束縛状態の振動固有状態である。}$$

ガウス波束のパラメータ

【シミュレーション】

- ① 連続状態に負の運動量 $p_0 (< 0)$ を持った波束を置き時間発展させる。

$$\Psi(x, 0) = e^{-(x-x_0)^2/\sigma_0^2} e^{ip_0 x}$$

- ② 波束がポテンシャルの谷の上にさしかかったあたりでレーザーを照射し光会合を行う。

x_0 (bohr)	10.0
σ_0 (au)	1.0
p_0 (au)	-4.0

【結果】

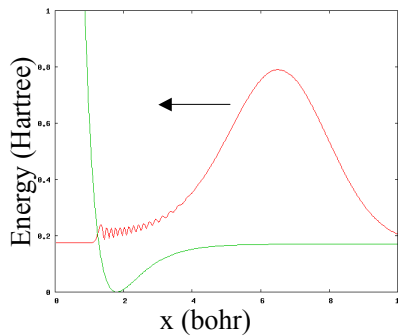


図2.時刻1500a.u.の波束

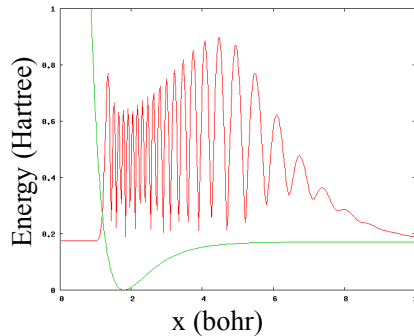


図3.時刻2500a.u.(t_0)の波束

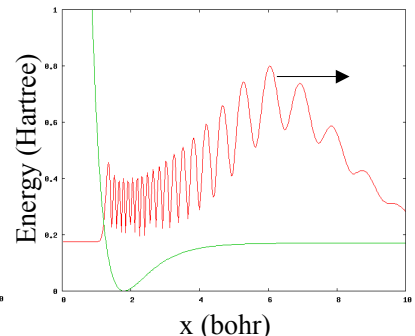


図4.時刻3500a.u.の波束

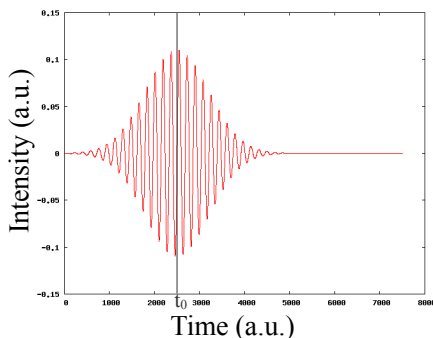


図5.チャープパルスレーザー

E (Hartree)	0.110
ω_1 (au)	0.035
ω_2 (au)	0.001
$\alpha(t)$ (au)	0.036
t_0 (au)	2500
σ (au)	1000

レーザーパラメータ

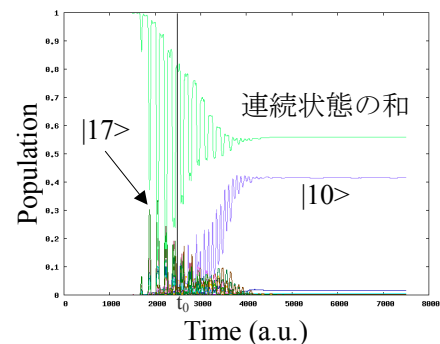


図6.Populationの時間変化

連続状態に置いた波束にチャープパルスレーザーを照射することにより, 束縛状態のポピュレーションは図6のようになった。図6より, 連続状態から第10振動固有状態へ約42%遷移したことが確認された。

【参考文献】 C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, *J Chem. Phys.*, 91, 3571-3575(1989).