

4P108

外場により誘起された非断熱過程からの発光の非線形ダイナミクス

(東京大院・総合文化) ○水野 雄太, 新崎 康樹, 高塚 和夫

Nonlinear dynamics of photoemission from the non-adiabatic process

induced by the external field

(Tokyo University) ○Y.Mizuno, Y.Arasaki and K.Takatsuka

【序】 LiF 分子はイオン結合性、共有結合性の 2 状態が相互作用する電子状態を持つ典型的な非断熱系である。この分子をレーザー電場中におくと、二つの透熱ポテンシャルの擬交差点は、その位置が時間的に振動することで、その上を運動している核波束に何度も遭遇することになる。核波束は擬交差点を通過するたびに分岐するので、複雑に分岐した波束同士が混ざることによって、この系の挙動は大変複雑になると予想される。また、擬交差点周辺で電子状態がイオン結合性と共有結合性の間を瞬時に遷移するため、電気双極子モーメントが急激に変化し、これにより LiF 分子が発光するものと予想される。本研究では、量子核波束動力学計算の結果をもとに、外場中の LiF 分子の挙動、特に各透熱電子状態のポピュレーションや電気双極子モーメントの時間変化とそれによる発光現象を量子系における非線形応答という観点から調べる。

【計算方法】 LiF 分子の核の波動関数は、以下の Schrödinger 方程式に従う:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1(R, t) \\ \Psi_2(R, t) \end{pmatrix} = \hat{H} \begin{pmatrix} \Psi_1(R, t) \\ \Psi_2(R, t) \end{pmatrix}$$

ここで、Hamiltonian \hat{H} は、透熱表示のもとでは以下のように与えられる:

$$\hat{H} = \hat{T}_N 1 + V(R) + V_F(R, t)$$

\hat{T}_N は核の運動エネルギー演算子であり、 $V(R)$ は透熱ポテンシャル

$$V(R) = \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix}$$

である。本研究では、LiF 分子の透熱ポテンシャル曲線は Giese ら[1] によって与えられたもの (図 1) を使った。

$V_F(R, t)$ は、外場の影響を表す項であり、双極子近似を適用し、直線偏光外場に対して

$$V_F(R, t) = \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} E(t)$$

と表されるものとした。本研究では、以上の Schrödinger 方程式を、Fourier 変換によって運動エネルギー演算子を対角化する split-operator 法によって数値的に解いた。

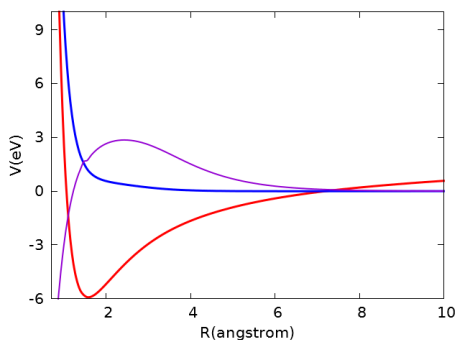


図 1 : LiF の透熱ポテンシャル曲線。赤: V_{11} (イオン結合性), 青: V_{22} (共有結合性), 紫: $5 \times V_{12}$ 。

【計算結果】 振動基底状態にある核波束を周波数 $\hbar\omega_p = 6.94$ eV、FWHM 20fs の Gauss 型の包絡線を持つパルスレーザーでポンプしたあと、制御連続外場をかけた。ポンプ光の強度や、制御光の周波数・強度をいろいろに変えて計算したところ、図に示すような興味深い現象が見られた。

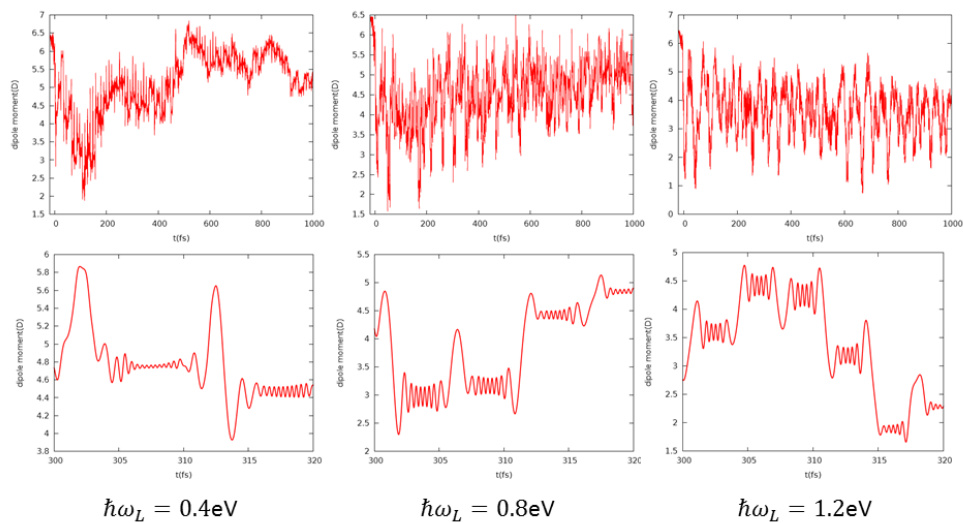


図 2：比較的制御外場の周波数が低い場合の双極子モーメントの時間変化。下のパネルのように拡大すると、約 12eV 相当の細かい振動が見られ、この振動の振動数は制御外場周波数に依存していないように見える。

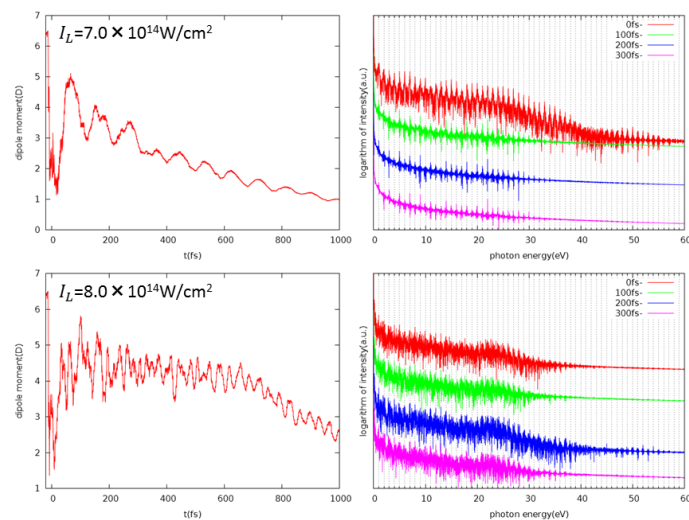


図 3：ポンプ強度を $1.0 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ 、制御外場周波数を 1.0eV に固定し、制御外場強度を変えた時の双極子モーメントの時間変化（左）とその Fourier 変換（右）。Fourier 変換は 2^{19} as の幅のデータを用いて行い、使用データ左端を 0, 100, 200, 300fs にしたものを上下にずらして図示した。双極子モーメントの時間変化の制御外場強度に対する強い依存性が見られ、またその Fourier 変換には変換に用いるデータの位置に対する依存性が見られる。

【結語】 外場に駆動された LiF 分子は興味深い挙動を示すことが分かった。上記の現象の解析については、発表当日に言及したい。

【参考文献】

- [1] T.J.Giese and D.M.York, J.Chem.Phys. **120**, 7939-7948(2004)
- [2] S.Scheit, Y.Arasaki, and K.Takatsuka, J. Phys. Chem. A **116**, 2644-2653(2012)
- [3] Y.Arasaki, S.Scheit, and K.Takatsuka, J.Chem.Phys. **138**, 161103(2013)