

2021年度 卒業論文

論文タイトル
二色直線偏光レーザーパルス照射による水素分子
の解離性イオン化

2022年2月1日

指導教員 森下亨

電気通信大学
3類 物理工学プログラム所属

1810652 安田允匡
Yoshitada Yasuda

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	1
第2章 原理	2
2.1 水素分子のイオン化, 解離経路と電子の局在化	2
2.2 水素分子イオン H_2^+ のシュレーディンガー方程式	2
2.3 split-operator method	3
第3章 結果および考察	6
3.1 $R = 0.1$	6
3.2 $R = 0.3$	8
3.3 $R = 0.5$	11
第4章 まとめ	15
謝辞	16
参考文献	17

第1章 序論

1.1 研究の背景

水素分子イオンの時間に依存するシュレーディンガー方程式は解析的に解けないことが知られている。しかし、計算機を用いることで、数值的に計算することは可能である。

高強度レーザー場中の水素分子 H_2 は、トンネルイオン化が起こり電子が1つ失われ、水素分子イオン H_2^+ になる。その後、水素分子イオン H_2^+ は励起されて、水素原子 H と陽子 H^+ に解離する。解離する際、水素分子イオン H_2^+ 中に残った1つの電子は、どちらの原子核を選択して局在化するのかという問題がある。この問題は与えるレーザーの種類によって変化すると考えられている。これを解離の異方性と呼ぶ。解離の異方性は、イオン化時刻と解離エネルギーに依存することが先行研究で明らかになっている。この解離の異方性を、水素分子イオン H_2^+ についての時間に依存するシュレーディンガー方程式を立式し、split-operator method を用いて計算することで、究明しようと考えた。

1.2 研究の目的

水素分子イオンについての時間に依存するシュレーディンガー方程式を split-operator method を用いて数值的に解くことによって解離過程を調べる。そして、対称単色直線偏光レーザーと非対称2色直線偏光レーザーの場合について、解離の異方性の解離エネルギー依存性を確認することを目的とする。

第2章 原理

2.1 水素分子のイオン化, 解離経路と電子の局在化

超短レーザーパルスを用いて水素分子 H_2 を励起させ, 電子を放出させることができる. その後, 励起させた分子を高強度レーザーを用いて, 駆動して水素分子イオン H_2^+ を水素原子 H と陽子 H^+ に解離させることができる. その際に, イオンの解離には2つのポテンシャル曲線の影響が考えられる. それは, $1s\sigma_g$ 曲線と $2p\sigma_u$ 曲線である. 核の波束は, $1s\sigma_g$ 曲線上と $2p\sigma_u$ 曲線上を伝播し, $H_2^+ \rightarrow H + H^+$ に解離することが知られている. その際に, 2つの核をそれぞれ左, 右と名前をつけると, 電子は左右どちらの原子核を選択して局在化するかという問題がある. 照射するレーザーを変えることによって, その選択が異なることが知られており, 先行研究によってイオン化時刻 t_i と解離エネルギー E に依存することが明らかになった.

2.2 水素分子イオン H_2^+ のシュレーディンガー方程式

核間距離 R の水素分子イオンの核の波動関数は以下のように書ける.

$$\Psi(R, t) = \sum_{i=0}^N a_i e^{-i\omega_i t} \psi_i(R) \quad (2.1)$$

核の波束は $1s\sigma_g$ 曲線上と $2p\sigma_u$ 曲線上を伝播するため, 2つの状態の波動関数として,

$$|\Psi(R, t)\rangle = \begin{pmatrix} \psi_g(R, t) \\ \psi_u(R, t) \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

と表すと, 時間に依存するシュレーディンガー方程式は原子単位系で,

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \psi_g \\ \psi_u \end{pmatrix} = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{H}_c) \begin{pmatrix} \psi_g \\ \psi_u \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

と書ける. 原子核の質量をそれぞれ, M_1, M_2 とすると換算質量 μ は,

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.4)$$

である. したがって, 運動エネルギー T は,

$$\hat{T} = \frac{p^2}{2\mu} \quad (2.5)$$

となる. また, ポテンシャルエネルギー \hat{V} は,

$$\hat{V}(R) = \begin{pmatrix} V_g(R) & 0 \\ 0 & V_u(R) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

と表わせる. $1s\sigma_g$ 曲線と $2p\sigma_u$ 間の高強度レーザー場によって励起された双極子の相互作用は結合に関する演算子の非対角成分に現れるので,

$$\hat{H}_c = \begin{pmatrix} 0 & D(R)F(t) \\ D(R)F(t) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

と書ける. また,

$$D(R) = \langle \psi_u | z | \psi_g \rangle \quad (2.8)$$

である. また, $1s\sigma_g$ 状態と $2p\sigma_u$ 状態で, 時間に依存しないシュレーディンガー方程式がエネルギー固有値 E を持つ $\psi_g(R)$, $\psi_u(R)$ の写像を, $\phi_g(E)$, $\phi_u(E)$ と書くと, 時間 $t \rightarrow \infty$ にて, $1s\sigma_g$ 状態と $2p\sigma_u$ 状態で解離する場合の遷移振幅 $A_g(E)$ 及び, $A_u(E)$ は,

$$\begin{aligned} A_g(E) &= \langle \Psi(R, t \rightarrow \infty) | \phi_g(E) \rangle \\ A_u(E) &= \langle \Psi(R, t \rightarrow \infty) | \phi_u(E) \rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる. これを用いて, 電子が左に局在化している確率 P_l , 電子が右に局在化している確率 P_r は,

$$\begin{aligned} P_l &= \frac{1}{2} |A_g(E) + A_u(E)|^2 \\ P_r &= \frac{1}{2} |A_g(E) - A_u(E)|^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

と書ける. そして, 解離の異方性を表す非対称パラメータ β を次のように定義する.

$$\beta = \frac{P_l - P_r}{P_l + P_r} \quad (2.11)$$

β の値の正負は, 電子が左に局在化しているときに正, 右に局在化しているときに負に対応している.

解離の異方性のエネルギー依存性を計算するために, 確率を積分しイオン化時刻を含むパラメータを削除する. 与える高強度レーザーの角周波数 ω を用いて, 位相 $\phi = \omega t_i$ とすると,

$$P_{l/r}(E) = \int_0^{2\pi} P_{l/r}(\phi, E) \Gamma(F) d\phi \quad (2.12)$$

と書ける. ここでの $\Gamma(F)$ は, 電場の強さ F におけるイオン化レートであり,

$$\Gamma(F) = \frac{\kappa}{2} \left(\frac{4\kappa^2}{F} \right)^{2Z/\kappa-1} \exp\left(-\frac{2\kappa^3}{3F}\right) \quad (2.13)$$

となる. ただし, $\kappa = \sqrt{2E_t}$ であり, E_t は水素分子イオン全体のエネルギーである.

2.3 split-operator method

split-operator method とは, 計算機でシュレーディンガー方程式を解く方法の1つである. 特に非線形のシュレーディンガー方程式を扱う場合に広く使われている. 以下のシュレーディンガー方程式,

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) \quad (2.14)$$

について考える. このシュレーディンガー方程式を運動量空間へフーリエ変換を用いて, 書き直すと以下ようになる.

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(k, t) = \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(i \frac{\partial}{\partial k}) \right] \tilde{\Psi}(k, t) \quad (2.15)$$

ここで, 位置空間におけるシュレーディンガー方程式の単純な部分

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = V(x) \Psi(x, t) \quad (2.16)$$

について解く. このとき, 微小時間 Δt について以下の解が存在する.

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{iV(x)\Delta t}{\hbar}\right) \Psi(x, t) \quad (2.17)$$

次に, 運動量空間におけるシュレーディンガー方程式の単純な部分

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(k, t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tilde{\Psi}(k, t) \quad (2.18)$$

について解く. このとき, 微小時間 Δt について以下の解が存在する.

$$\tilde{\Psi}(k, t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{i\hbar k^2 \Delta t}{2m}\right) \tilde{\Psi}(k, t) \quad (2.19)$$

そして, 位置空間におけるシュレーディンガー方程式 (2.13) をもう一度考えると,

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (2.20)$$

微小時間 Δt について以下の解が存在し, (2.16) 式, (2.18) 式と同様に,

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) \Psi(x, t) \quad (2.21)$$

と書ける. ハミルトニアン \hat{H} 内の解離エネルギーの項を \hat{H}_k , ポテンシャルエネルギーの項を \hat{H}_r と置くと,

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{i(\hat{H}_k + \hat{H}_r)\Delta t}{\hbar}\right) \Psi(x, t) \quad (2.22)$$

と書き直せる. ここで, バイカー・キャンドル・ハウスドルフの公式を用いて以下のように変形できる.

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + \Delta t) &= \left[e^{-\frac{i\hat{H}_r \Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_k \Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{[i\hat{H}_r, i\hat{H}_k] \Delta t^2}{2\hbar}} \right] \Psi(x, t) \\ &= \left[e^{-\frac{i\hat{H}_r \Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_k \Delta t}{\hbar}} \right] \Psi(x, t) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (2.23)$$

ここで, strang splitting と呼ばれるプロセスを用いて, 以下のように変形する.

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \left[e^{-\frac{i\hat{H}_r \Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_k \Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_r \Delta t}{2\hbar}} \right] \Psi(x, t) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.24)$$

位置空間で計算する項を2つに分割することで, 分割しない方法よりも誤差を少なくなることが知られている. また, 計算機で運動量空間の関数と位置空間の関数の積を計算することができない

め、フーリエ変換を用いて計算する。計算機でフーリエ変換を行う最も知られたアルゴリズムは、高速フーリエ変換 (FFT) である。計算量を減らすため、Sine Transform を用いて計算を行うと都合がよい。高速フーリエ変換を用いて、関数を運動量空間に変換すると以下のようなになる。

$$\tilde{f}(k_m, t) = \frac{2}{\sqrt{2n+1}} \sum_{l=0}^{n-1} f(x_l, t) \sin \left[\frac{\pi(m+1)(l+1)}{n+1} \right] \quad (2.25)$$

このような, sine transform ではフーリエ逆変換についても同じ形で計算ができる。

$$f(x_l, t) = \frac{2}{\sqrt{2n+1}} \sum_{m=0}^{n-1} \tilde{f}(k_m, t) \sin \left[\frac{\pi(m+1)(l+1)}{n+1} \right] \quad (2.26)$$

関数 $f(x, t)$ をフーリエ変換することを $\mathcal{F}[f(x, t)]$, フーリエ逆変換することを, $\mathcal{F}^{-1}[f(k, t)]$ と表わすと, 実際に計算機で行う計算は以下の様になる。

$$\Psi(x, t + dt) = \left[U_r \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \mathcal{F}^{-1} \left[U_k(\Delta t) \mathcal{F} \left[U_r \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \Psi(x, t) \right] \right] \right] \quad (2.27)$$

ただし,

$$\begin{aligned} U_k(\Delta t) &= e^{-\frac{i\hat{H}_k \Delta t}{\hbar}} \\ U_r(\Delta t) &= e^{-\frac{i\hat{H}_r \Delta t}{\hbar}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。このような計算方法を split-operator method という。

第3章 結果および考察

パルス幅を $T = 50\text{fs}$ として, 電場 $F(t)$ で表される直線偏光レーザーを照射した場合を計算した.

$$F(t) = F_0 \exp\left[-\left(\frac{2t}{T}\right)^2\right] \{\cos(\omega t) + R \cos(n\omega t + \delta)\} \quad (3.1)$$

電場の強さを 0.05a.u. , 波長を 800nm として用いた. 対称単色直線偏光レーザー ($n = 1$) と非対称2色直線偏光レーザー ($n = 2$) について, 加えるレーザーの割合 $R = 0.1, 0.3, 0.5$ 及び位相差 $\delta = 0, \pi/4, \pi/2$ と変化させて計算を行い, 解離の異方性の解離エネルギー依存性 E を確かめた.

3.1 $R = 0.1$

$R = 0.5$ の場合の計算結果を記載する. 以下のようなレーザーを照射した場合を計算した.

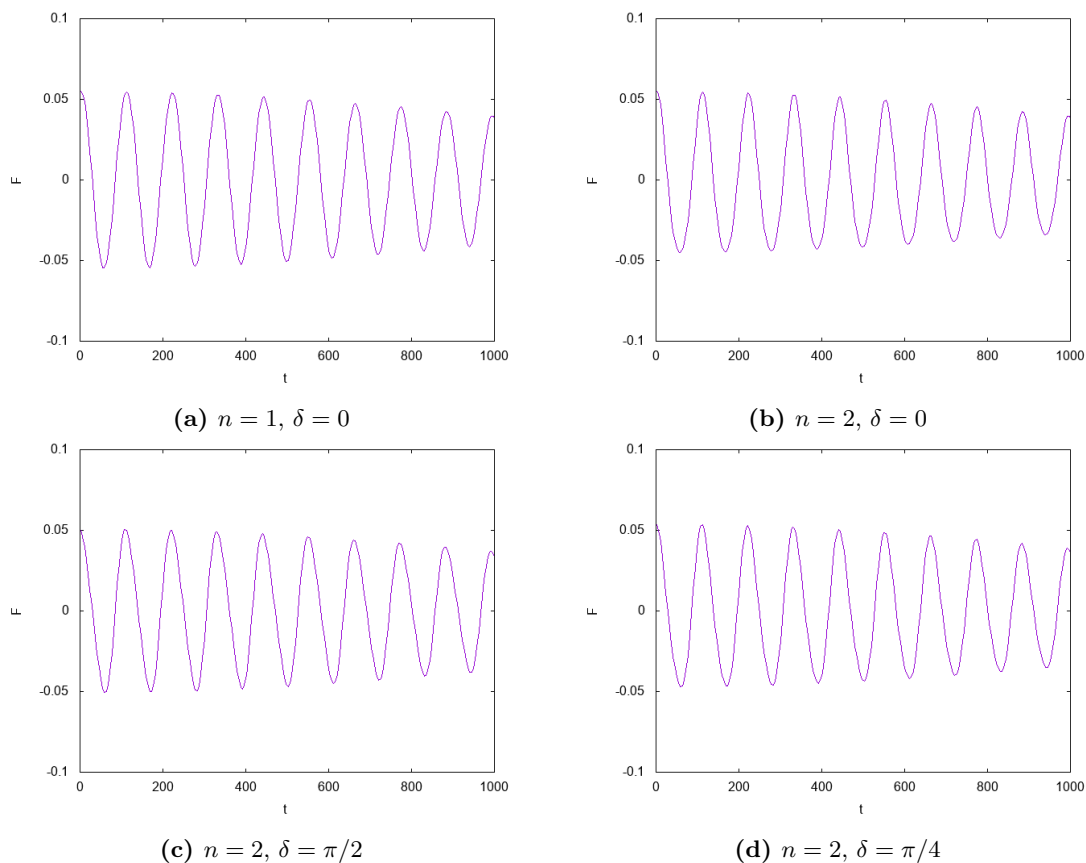


図 3.1: $R = 0.1$ の場合のレーザー場波形

$R = 0.1$ としたときの, 非対称パラメータ β を位相 ϕ と解離エネルギー E でマッピングしたものを以下に記す.

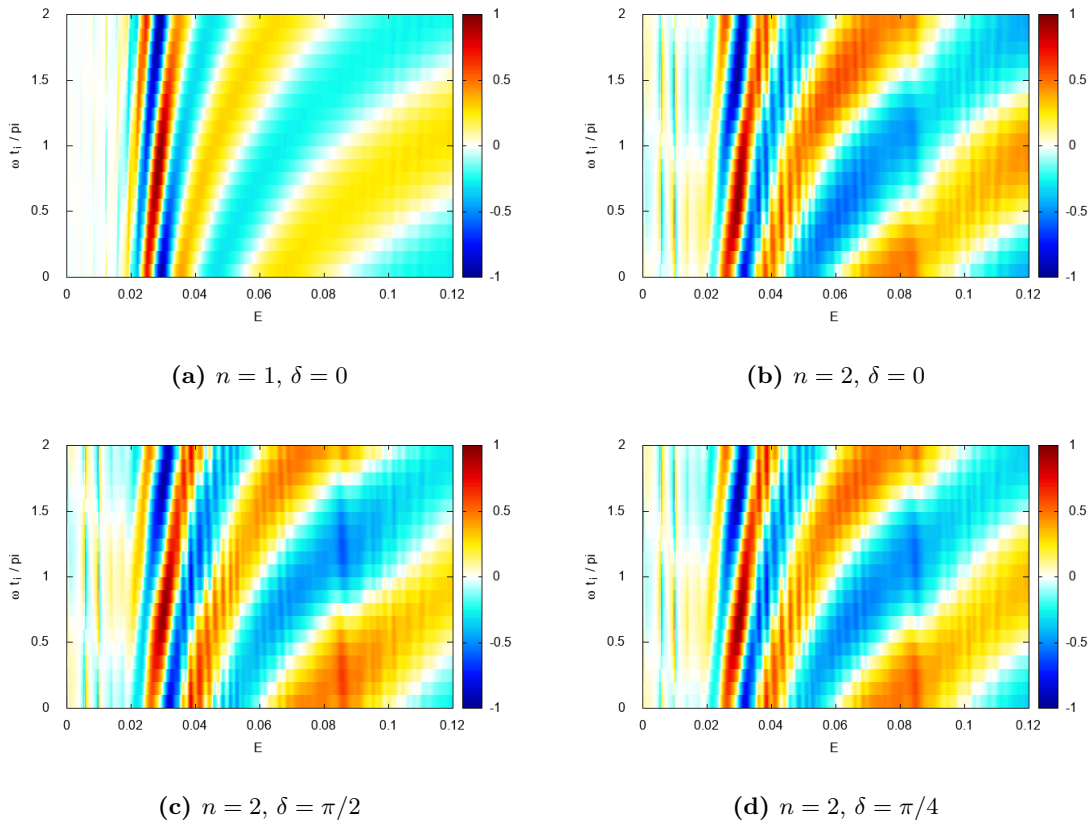


図 3.2: $R = 0.1$ の場合の非対称パラメータ β と位相 ϕ 及び解離エネルギー E 依存性

$R = 0.1$ の場合, 非対称 2 色直線偏光レーザーを照射した影響が少ないことがわかった. しかし, 対称単色直線偏光レーザーを照射した場合に比べ, 解離の異方性はイオン化時刻と解離エネルギーに強く依存することがわかった. また, 位相を変えたことによる変化はあるものの, 解離の異方性のイオン化時刻及び解離エネルギー依存性が大きく変化することはないことがわかった.

次に, $R = 0.1$ としたときの, 非対称パラメータの解離エネルギー依存性を以下に記す.

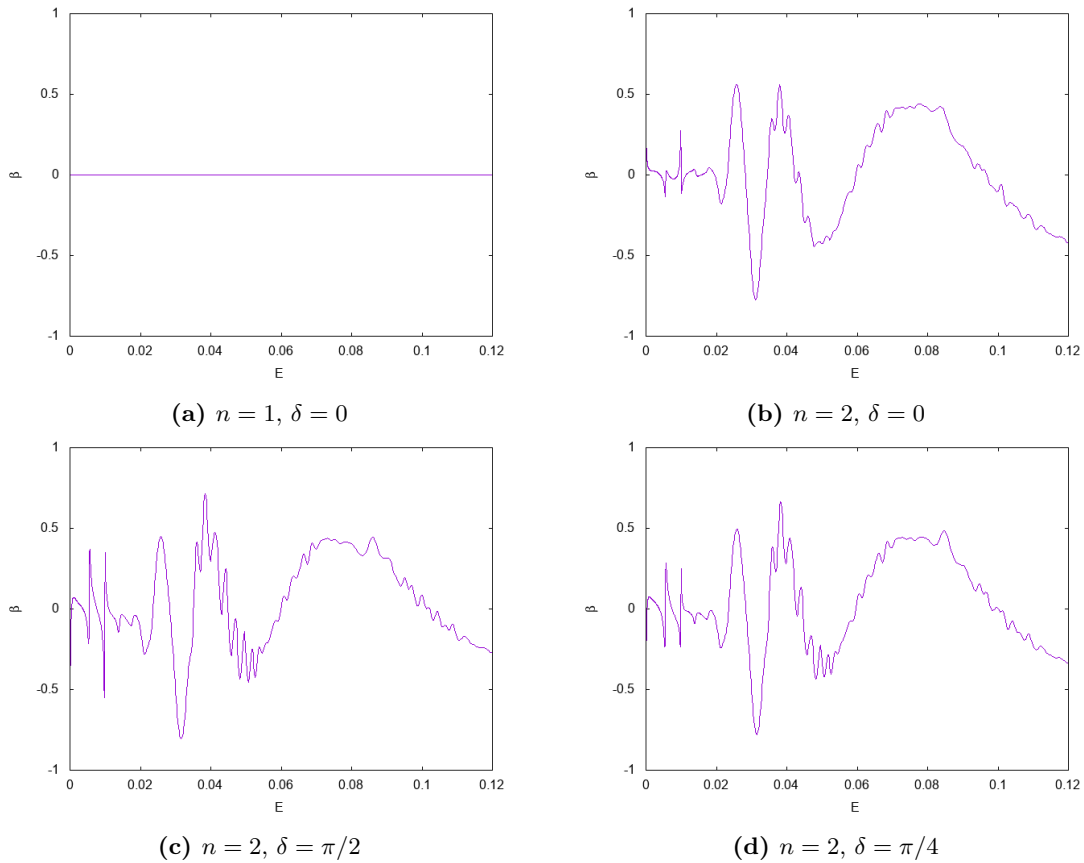


図 3.3: $R = 0.1$ の場合の非対称パラメータ β と解離エネルギー E 依存性

対称単色レーザーを照射した場合、非対称パラメータは常に一定値 0 を取り、解離エネルギー依存性は確認できなかった。一方、非対称 2 色レーザーを照射した場合、非対称パラメータは解離エネルギーによって値が変化するため、解離エネルギー依存性があることがわかった。また、図 3.2 同様に、位相を変えたことによる変化はあるものの、解離の異方性のイオン化時刻及び解離エネルギー依存性が大きく変化することはないことがわかった。

3.2 $R = 0.3$

$R = 0.3$ の場合の計算結果を以下に記す。以下のようなレーザーを照射した場合を計算をした。

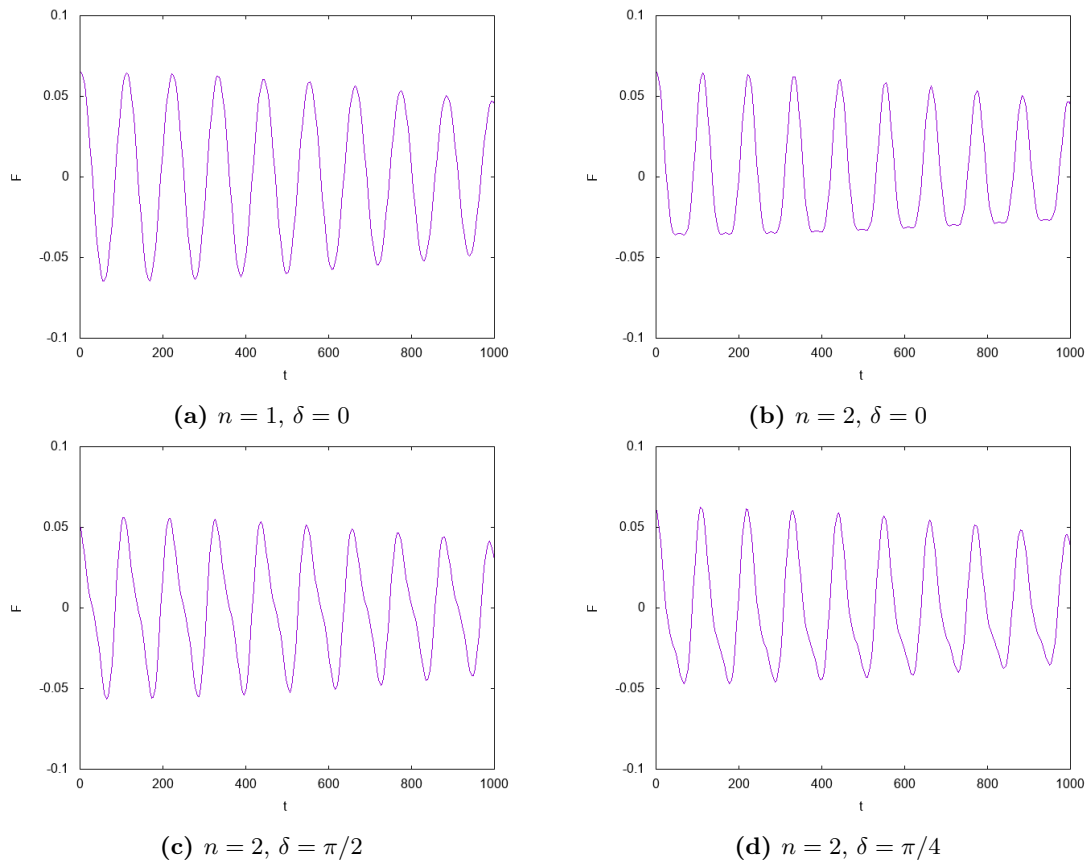


図 3.4: $R = 0.3$ の場合のレーザー場波形

$R = 0.3$ のときの、非対称パラメータ β を位相 ϕ と解離エネルギー E でマッピングしたものを以下に記す。

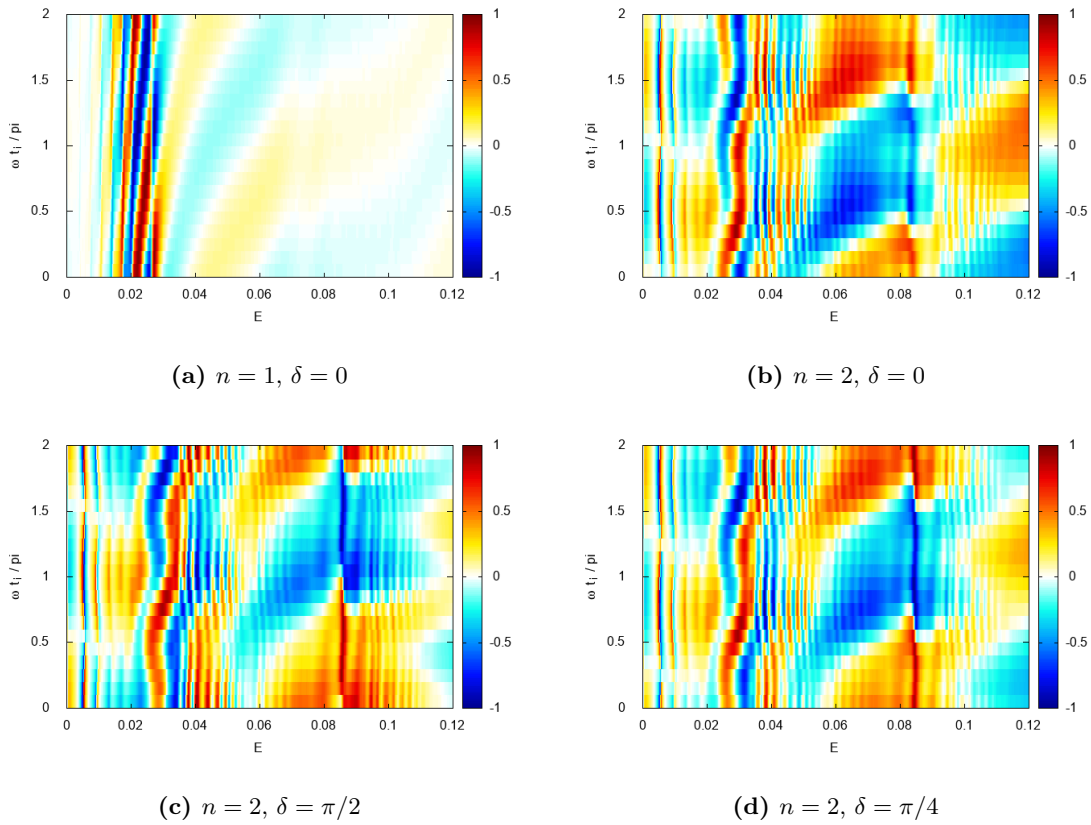


図 3.5: $R = 0.3$ の場合の非対称パラメータ β と位相 ϕ 及び解離エネルギー E 依存性

対称単色直線偏光レーザーを照射した場合と、非対称2色直線偏光レーザーを照射した場合、それぞれ $R = 0.1$ のと異なるマッピングになっている。電場の強さを変更することによって、解離の異方性が変化することがわかった。しかし、 $R = 0.1$ と同様に、非対称レーザーを照射した場合のほうが、対称レーザーを照射した場合よりも解離の異方性のイオン化時刻及び解離エネルギー依存性が強く現れることがわかった。そして、位相を変えたことによる変化はあるものの、解離の異方性のイオン化時刻及び解離エネルギー依存性が大きく変化することはないことがわかった。

以下に、 $R = 0.3$ のときの非対称パラメータの解離エネルギー依存性を以下に記す。

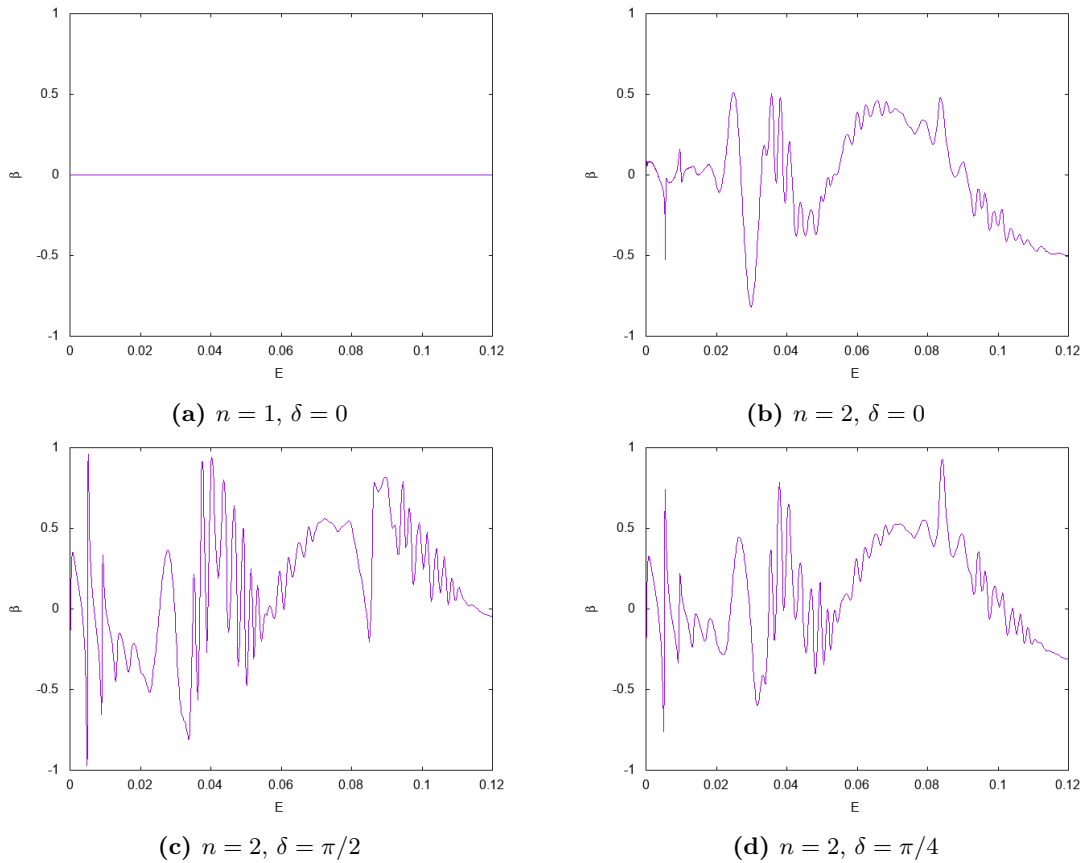


図 3.6: $R = 0.3$ の場合の非対称パラメータ β と解離エネルギー E 依存性

$R = 0.1$ の場合と同様に, 対称単色直線偏光レーザーを照射した場合, やはり一定値 0 を取り, 解離の異方性の解離エネルギー依存性が見られないことがわかった. また, 非対称 2 色レーザーを照射した場合, 一定値は取らず, 解離の異方性の解離エネルギー依存性が見られることがわかった. そして, 位相差を変えることによって, 解離の異方性の解離エネルギー依存性が異なるため, 解離の異方性には位相差依存性があると考えられる.

3.3 $R = 0.5$

$R = 0.5$ の場合の計算結果を以下に記す. 以下のようなレーザーを照射した場合を計算をした.

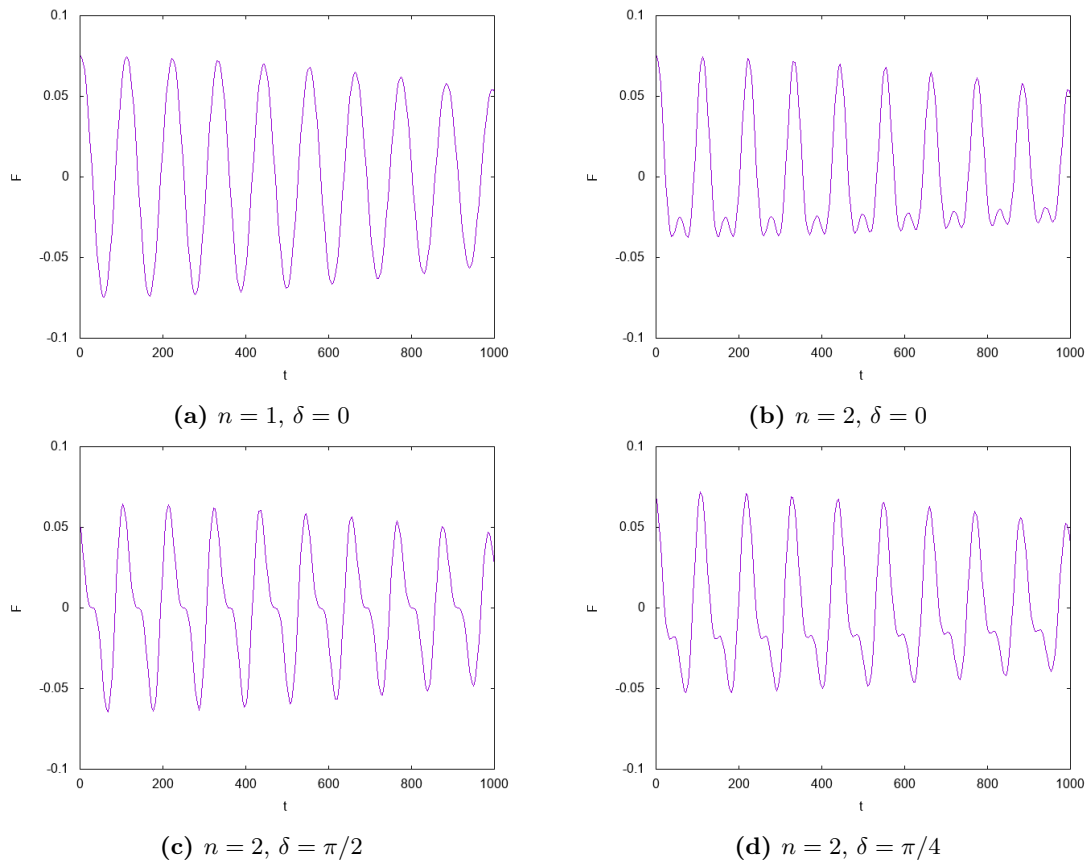


図 3.7: $R = 0.5$ の場合のレーザー場波形

$R = 0.5$ のときの、非対称パラメータ β を位相 ϕ と解離エネルギー E でマッピングしたものを以下に記す.

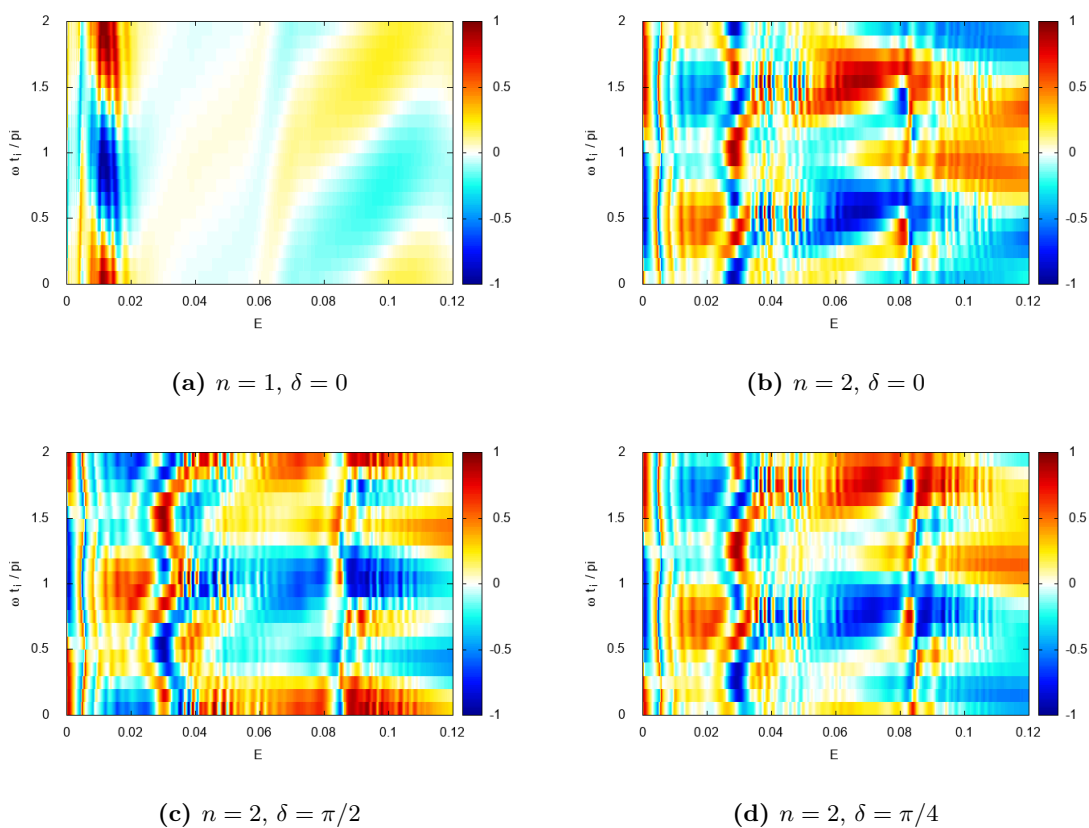


図 3.8: $R = 0.5$ の場合の非対称パラメータ β と位相 ϕ 及び解離エネルギー E 依存性

$R = 0.1$ 及び $R = 0.3$ と同様に, 非対称 2 色直線偏光レーザーを照射した場合, 対称単色直線偏光レーザーを照射した場合に比べ, 解離の異方性はイオン化時刻と解離エネルギーに強く依存することがわかった. また, 位相を変えたことによる変化はあるものの, 解離の異方性のイオン化時刻及び解離エネルギー依存性が大きく変化することはないことがわかった.

次に, $R = 0.5$ としたときの, 非対称パラメータの解離エネルギー依存性を以下に記す.

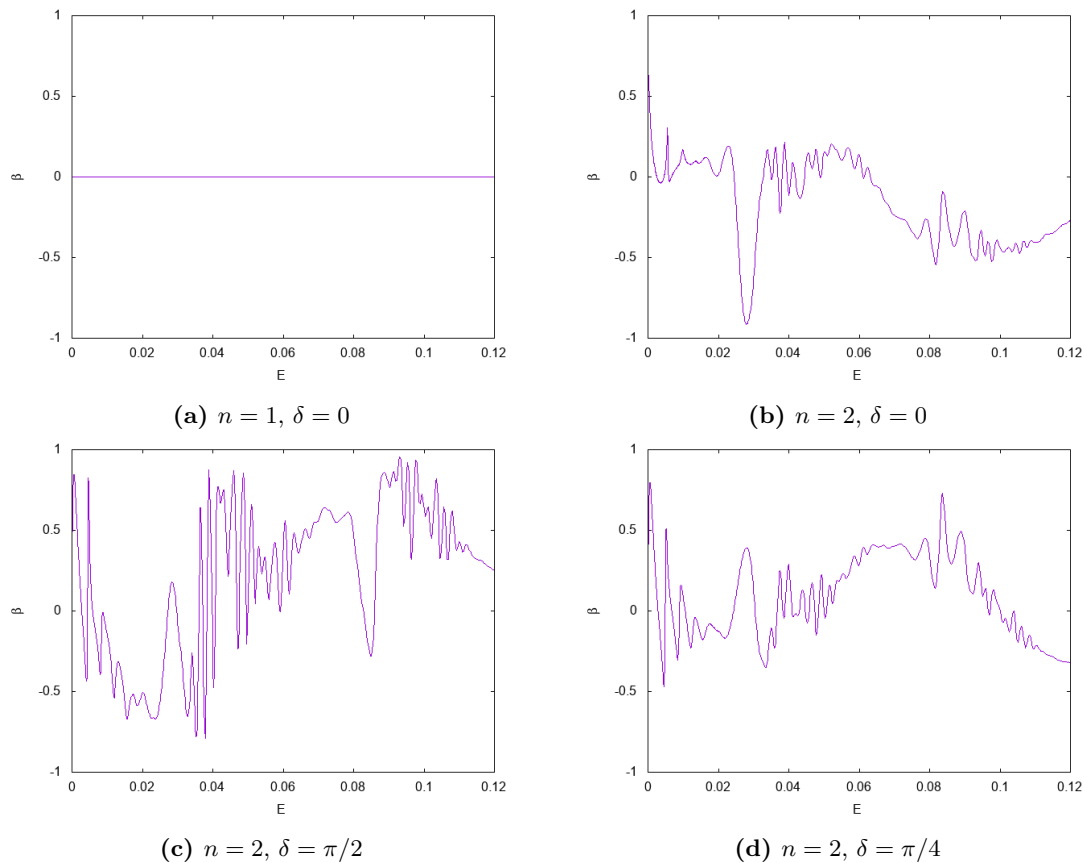


図 3.9: $R = 0.5$ の場合の非対称パラメータ β と解離エネルギー E 依存性

$R = 0.1$ 及び $R = 0.3$ の場合と同様に, 対称単色直線偏光レーザーを照射した場合, やはり一定値 0 を取り, 解離の異方性の解離エネルギー依存性が見られないことがわかった. また $R = 0.1$ 及び $R = 0.3$ の場合と同様に, 非対称 2 色レーザーを照射した場合, 一定値は取らず, 解離の異方性の解離エネルギー依存性が見られることがわかった. そして, 位相差を変えることによって, 解離の異方性の解離エネルギー依存性が異なるため, 解離の異方性には位相差依存性があると考えられる.

第4章 まとめ

本研究では, 対称単色直線偏光レーザーを照射した場合と非対称2色直線偏光レーザーを照射した場合について, 水素分子イオンの解離の異方性を確かめる理論的研究を行った.

対称単色レーザーを照射した場合, 解離の異方性がイオン化時刻と解離エネルギーに依存する. また, 対称単色レーザーを照射した場合の解離エネルギー依存の解離の異方性は, 存在しない.

非対称2色レーザーを照射した場合, 解離の異方性がイオン化時刻と解離エネルギーに, 対称単色レーザーの場合に比べ, 強く依存する. そして, 非対称2色レーザーを照射した場合の解離エネルギー依存の解離の異方性は, 存在する. また, 解離エネルギー依存の解離の異方性は, 位相差依存性が存在する. 非対称パラメータの解離エネルギー依存性から, 解離エネルギー依存の解離の異方性があることを明らかにした.

今後の展望は, 解離エネルギー依存の確率を解離エネルギーで積分を行い, 位相差依存の解離の異方性を確認することである.

謝辞

2020年度に引き続き2021年度もコロナ禍に振り回された一年であり、研究室の方々と積極的な交流ができず卒業論文作成に多くの苦勞がありました。また、決して多くはありませんが論文作成にあたり様々な方々の協力を賜りました。

指導教官の森下亨教授からは多大なご指導を賜り、研究を進めるためのプログラムの作成及び、過去の文献例などもご教授頂き感謝の念に堪えません。大変ありがとうございました。

森下研究室の皆様には、相談に乗って下さったり、輪講や論文の内容の理解になるような様々なヒントを頂きました。ご協力いただいたことを改めて感謝いたします。

最後に、本研究並びに学業全般にわたって、経済的及び身体的に支援して下さる家族に深く感謝し、お礼を申し上げます。

参考文献

- [1] J. Wu, M. Magrakvelidze, L.P.H. Schmidt, M. Kunitski, T. Pfeifer, M. Schoffler, M. Pitzer, M. Richter, S. Voss, H. Sann, H. Kim, J. Lower, T. Jahnke, A. Czasch, U. Thumm and R. Dorner, Understanding the role of phase in chemical bond breaking with coincidence angular streaking, Nature Communications, 4, Article number 2177, 2013 年発行.
- [2] U. Thumm, T. Niederhausen and B. Feuerstein, Time-series analysis of vibrational nuclear wave-packet dynamics in D_2^+ , Phys. Rev., A 77, Article number 063401, 2008 年発行.
- [3] James Schloss, Arcane Algorithm Archive, Split-Operator Method, 2022/01/14 閲覧, https://www.algorithm-archive.org/contents/split-operator_method/split-operator_method.html
- [4] 大森 賢治, 石井 順久, 石川 顕一, 板谷 治郎, 香月 浩之, 森下 亨, 渡部 俊太郎, アト秒科学, 化学同人, ISBN:9784759818055, 200 ページ, 2015 年出版
- [5] B.H. Bransden, and C.J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, Benjamin Cummings, Pearson Education, 1112 ページ, 2003 年出版
- [6] 小出昭一郎, 基礎物理学選書 5A 量子力学 (I), 裳華房, ISBN:4785321326, 265 ページ, 1990 年出版
- [7] 小出昭一郎, 基礎物理学選書 5B 量子力学 (II), 裳華房, ISBN:4785321334, 213 ページ, 1990 年出版