

マスター方程式による赤外多光子解離のシミュレーション

1993年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-11, Japan)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1993

マスター方程式による赤外多光子解離のシミュレーション

中澤 修、須藤 收、島崎 善広

要 旨

励起レーザー光、分子物性等の条件が及ぼす赤外多光子解離 (IRMPD) への影響を評価するため、Exact Stochastic Method (ESM) によるEnergy-grained master equation (EGME) の解をシミュレートした。その結果、フルエンス依存のEGMEでは現象を旨く説明できず、吸収断面積のパラメータを実験結果より推測しなければならないこと、スペクトル的なパラメータを含まないので波長についての知見が得られないこと、励起光による高振動起状態への分布が解離光のディレイ依存性に影響すること、HF蛍光のフルエンス依存性を調べることにより、吸収断面積を推定することができること等が分かった。

目 次

1. 序 論	1
2. 原 理	3
3. 方 法	6
4. 計算結果	8
5. 考 察	10
6. 結 論	13
7. 参考文献	14

1. 序論

励起レーザー光、分子物性等の条件が及ぼす赤外多光子解離 (IRMPD) への影響を評価するため、Exact Stochastic Method [BSM] による Energy-grained master equation [EGME] の解法をシミュレートする。これまで、U F. IRMPD についての EGME による評価はなされておらず、現象論的に文献に頼っていたのが現状である。そこで BSM による EGME のシミュレーションを実行し、照射試験における諸条件の予測、及び試験結果の評価に応用することが必要となる。まず、EGME の経緯と BSM の概要を以下で説明しよう。

1974年、Anbartsumianらが赤外多光子解離による同位体分離を実証して以来、そのメカニズムを説明する理論が幾つか提唱されている。Lyman⁽¹⁾ は RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理論による EGME の基礎を築き、S F₆ 分子に適用した。Fuss⁽²⁾ は、スペクトルを考慮した同様の手法で赤外多光子解離を説明している。(Continuum model) 一方、Blackら⁽³⁾ は "Thermal Model" を提唱し、EGME を解析的に解く方法で S F₆ の解離を説明しているが、レーザー光のエネルギーを熱エネルギーと同等に扱う点で現実的ではない。Troe⁽⁴⁾ は EGME を定常状態で解析的に解いているが、煩雑な仮定が伴う点で、次に述べる Barker⁽⁵⁾ の方法に譲る。

Barkerは、Gillespie⁽⁶⁾ の考案したモンテカルロによる化学反応の評価法を応用し、コンピュータ上で簡単かつ正確に EGME を評価する方法を考案した。(Exact Stochastic Method [BSM]) 詳細は2章で述べることにして、ここでは簡単にその解法に触れる。

ある準位 n にある分子は、3つの運命を持つ。(1) 光を吸収して $n+1$ の準位に上がる。(2) 誘導放出により $n-1$ の準位に下がる。(3) 単分子反応を起こす。それぞれの速度定数を $k_1(n)$ 、 $k_2(n)$ 、 $k_3(n)$ とし、その総和を $a_0(n) = k_1(n) + k_2(n) + k_3(n)$ とする。まず、乱数 r_1 ($0 < r_1 < 1$) により n 準位の分子の寿命 τ を次式より求める。 $\tau = (1/a_0(n)) \ln(1/r_1)$ 次に、乱数 r_2 ($0 < r_2 < 1$) により、 $r_2 a_0(n)$ が次のどの範囲にあるかで運命を決める。(1) $0 < r_2 a_0(n) \leq k_1(n)$: 吸収、(2) $k_1(n) < r_2 a_0(n) \leq k_1(n) + k_2(n)$: 緩和、(3) $k_1(n) + k_2(n) < r_2 a_0(n) \leq a_0(n)$: 反応。この操作を1つの分子について、 τ の総和がレーザーパルスの幅を越えるまで続ける。多数の分子についてこの計算を行えば、統計的に EGME を評価できることになる。この方法はパソコン上で簡単にプログラミングができ、計算時間が短いわりには EGME を正しく評価できる方法として紹介されている。我々はこの手法を U F. の IRMPD に適用し、励起レーザー光と分子物性等の条件が解離に及ぼす影響を予測することにした。

予測の範囲としては、レーザー光のフルエンス、パルス形状、パルス幅、波長、ディレイ、分子の吸収断面積、縮重度、初期分布であるが、現実的なパラメータとしては、この内のフルエンス、波長、ディレイだけであろう。他のパラメータは将来的な励起光源設計の参考になるかもしれない。現実的パラメータの内、ディレイは任意に変えられるとしても、フルエンス、波長は必ずしも独立変数として扱えるわけではない。本報告ではこれらの点を考慮せず、純粋に解離過程だけに注目した。すなわち、解離光による選択性的変化

は無く、励起光によって生じた選択性が、解離過程に保存される。分子のパラメータもレーザー光のパラメータに対して独立とは限らない。吸収、緩和の断面積はレーザー光強度の関数となるし、縮重度は励起の時間によって変化してゆくだろう。初期分布は選択励起光の条件によって変化するため、常にパラメータとして存在する。これらの条件を踏まえた上で、計算を行う。また、応用としてHF赤外蛍光の強度依存性についても簡単に述べる。

2. 原理

ここでは、EGMBと ESMの原理について説明する。まず、EGMBは以下の式で表される。

$$\frac{dN_i}{dt} = C_{i-1}^{\circ} N_{i-1} + C_{i+1}^{\circ} N_{i+1} - (C_{i+1}^{\circ} + C_{i-1}^{\circ}) N_i - k_i N_i \quad \text{①}$$

ここで、 N_i : i 単位の分子数、ただし i はレーザー光 ω で測った準位に相当する。

$$C_{i+1}^{\circ} = \sigma_i I / h \omega \quad (i \rightarrow i+1 \text{ の光吸収遷移速度})$$

$$C_{i-1}^{\circ} = C_{i+1}^{\circ} g_i / g_{i+1} \quad (i+1 \rightarrow i \text{ の光放出遷移速度})$$

σ_i : $i \rightarrow i+1$ の光吸収断面積

I : レーザー強度

ω : レーザー光の角周波数

k_i : 単分子反応速度

g_i : i 状態における振動状態密度

序論で述べたが、EGMBは状態 i にある1つの分子の運命を記述している。右辺第1項は $i-1$ 単位からの吸収、第2項は $i+1$ 状態からの発光、第3項は i 状態からの吸収、第4項は i 状態からの発光、第5項は i 状態からの反応を、それぞれ表している。この式は一般的には解析的に解けず、数値解析か厳しい仮定のもとでの解析解を求めることになる。Blackらは $\sigma_i = \sigma$ と仮定して①を解析的に解いているが、吸収断面積に準位依存性があることは明らかである。BarkerはCF₃Iについての計算を、 $\sigma_i = \sigma_0 (i+1)^{-3/2}$ としているが、Schulzら⁽¹⁾は $\sigma_i = \sigma_0 \exp(-\alpha i)$ としてSF₆の計算を行っている。

次に、BarkerのESMについて述べる。彼はレーザーパルスを方形波とし、照射時間内でのレーザー強度を一定とした。次に、単分子反応速度定数を、RRK(Rice-Ramsperger-Kassel)理論による以下の式で表した。ただし、 $i < m$ の場合は $k_i = 0$ である。

$$k_i = A \frac{i! (i-m+s-1)!}{(i-m)! (i+s-1)!} \quad (\text{ただし, } i \geq m) \quad \text{②}$$

ここで、 i : i 番目の準位

m : 解離限界の準位

s : 振動の縮重度 (最大 $3n-6$)

A : 高圧下での単分子反応速度定数

g_i は s 重縮重した調和振動子近似により、古典的に以下の式で表される。

$$g_i = \frac{\Gamma(i+s)}{\Gamma(i+1)\Gamma(s)} \quad (3)$$

吸収断面積 σ_i は以下の式で表される。

$$\sigma_i = \sigma_0 (i+1)^{-3/2} \quad (4)$$

ここまでで、 C_{i^0} 、 C_{i^e} 、 k_i が求まったことになる。次に、乱数 r_1 により、単位 i にある分子の寿命 τ を以下の式で表す。

$$\tau = \frac{1}{a_i} \ln \left(\frac{1}{r_1} \right), \quad r_1 (0 < r_1 < 1), \quad a_i = C_{i^0} + C_{i^e} + k_i \quad (5)$$

次に、単位 i にある分子の運命を決めるため、乱数 r_2 ($0 < r_2 < 1$) により、 $r_2 a_i$ が次のどの範囲にあるかを定める。

$$\begin{aligned} (1) \quad & 0 < r_2 a_i \leq C_{i^0} && \text{: 吸収} \\ (2) \quad & C_{i^0} < r_2 a_i \leq C_{i^0} + C_{i^e} && \text{: 発光} \\ (3) \quad & C_{i^0} + C_{i^e} < r_2 a_i \leq a_i && \text{: 反応} \end{aligned} \quad (6)$$

τ 秒後に再度、乱数 r_2 による運命決定を行う。 τ の総和がレーザーパルス幅を越えたとき、または(3)の反応が起こった場合には計算を打ち切る。これだけで①式を評価することができる。図1に、10個の分子について行った計算例を示す。レーザーパルスは半値幅50nsのガウス型とし、 $i=5$ の状態から計算を始めた。この計算では1個の分子が解離し、残りは未解離となっている。さらに多くの分子について同様の計算を行えば、真の解に近づいていく。

BarkerのBSMはCF₃Iの場合であった。我々はこれをUF₆に適用するため、吸収断面積をSchulzらの $\sigma_i = \sigma_0 \exp(-\alpha i)$ で表し、(図2)より実験に適應させるため、レーザー強度 I をガウス型の時間波形 $I(t)$ で近似した。いま、 $I(t) = \exp(-at^2)$ とすると、その $[-\infty, \infty]$ の積分値は $\sqrt{\pi/a}$ となり、 a を半値幅 fwhm で表すと、 $a = 4 \log 2 / \text{fwhm}^2$ となる。Laser durationを最大値の $1/e^2$ をとる t で切り出せば、Duration = $\text{fwhm} \sqrt{2 / \log 2}$ となり、計算の時間限界が決まる。fluence を与えて $I(t)$ を規格化すると、最終的に以下の式により時間波形が求まる。

$$I(t) = C \text{fluence} \left(\frac{a}{\pi} \right)^{1/2} \exp[-a(t - \text{duration}/2)^2] \quad (7)$$

⑦は、 $\text{fluence} = I \cdot \text{Duration}$ で表される方形波と同じフルエンスを持つガウス型波形を表す。Cは $1/e^2$ で切り出したことによる補正係数であり、 $C = 1.047669$ である。比較のため、図3に示す。

以上の関係を考慮して得られた、1個の分子に対する軌跡、波形、単分子反応速度定数の関係を、図4に示す。レーザー照射が開始されると、分子は吸収と発光を繰り返しつつ解離限界に達し、さらに解離との競合過程により運命を決めてゆく。②で示される単分子反応速度定数は i の増加とともに急激に増加する関数であるため、⑤において $a_i \sim k_i$ が成り立つ準位以上ではほとんど解離反応が支配的となる。また、②において m 、 A は定数であるが、 s はパラメータとして扱える。RRK理論では、単純化のため角周波数 ω の振動子が s 重縮重している場合を考える。 s が小さい場合(モード間の相互作用が小さい場合)、②は $k_i \sim A$ であるが、 s が大きい場合には $k_i \ll A$ となり、解離限界を越えてもすぐには解離しなくなる。

3. 方法

2章で述べた原理を基に、以下の手順で計算を進める。

- ① レーザー光のパラメータを決める。(文献13より)
 - ・ ν_1 : 627.8 cm^{-1} 、Gaussian(fwhm=50ns)
 - ・ ν_2 : 598.5 cm^{-1} 、Gaussian(fwhm=50ns)
- ② 分子の初期分布、分配モード数を仮定する。
 - ・ 初期分布 : $i = 10$
 - ・ モード数 : $s = 15$
- ③ 1パルス当たりの解離率を5%と仮定し、吸収断面積の係数を決める。
 - ・ 吸収断面積 $\sigma_i = \sigma_0 \exp(\alpha i) = \exp(\beta + \alpha i)$
 - ・ $\sigma_0 = 10^{-17.5}$ (13) より、 $\beta = -40.295 \text{ cm}^2$
 - ・ α は以下の方法で決める。
 - ②の条件のうち、 $s = 15$ はSF₆で確認されているので正しいとする。
 - 初期分布は解離率に影響するので、幾つかの条件で計算する。(図5)
 - ν_1 で励起される準位は高々20程度なので、 $i = 20$ でも解離率が1桁の範囲で α を求める。
 - 以上より、 $\alpha = -0.034$ 程度が妥当と考える。
- ④ 軌跡 (Trajectory) 数依存性を調べ、解離率が収束する最小の軌跡数 (分子数) を決める。(図6)
 - ・ Trajectory (= n) を 2^m で変化させ、解離率を計算する。
 - 図より、 $m = 9$ ($n = 512$)程度で十分であることが分かる。
- ⑤ 初期分布をより現実的にするため、正規分布型を仮定する。
 - ・ 励起波長を ν_1 とし、 $s = 2$ 、 $i = 1$ の条件で計算する。
 - ・ レーザー照射終了後の分布を ν_2 励起の初期分布とする。
 - $i = 10 \sim 15$ 、fwhm = 10の結果を得た。
 - ・ 図7は初期分布を変えて解離率を計算したものである。 $i = 10$ 以上で解離率が一定になる傾向にある。
 - よって、初期分布は $i = 10$ 、fwhm = 10とする。
- ⑥ 分配モード数をパラメータとして、解離率を計算する。
 - ・ $s = 3, 6, 9, 12, 15$ (図8)
 - ・ なお、解離過程では最大モード数 ($s = 15$)を採用する。
- ⑦ 解離限界を越えた未解離のUF₆の運命を決める。

- ・レーザー光照射終了後の吸収断面積を、照射終了時の状態に固定し、緩和と単分子反応の競合過程とする。緩和が進み、解離限界以下になるか、或いは解離するまで計算を進める。

⑧ ①～⑥の仮定の下に、以下に掲げるレーザーパラメータ依存性を計算する。

- ・パルス波形依存性
フルエンスの等しい方形波とガウス型波を比較する。
- ・フルエンス依存性
レーザー強度を変えた場合と、パルス幅を変えた場合を調べる。
- ・波長依存性
解離波長を変えて解離率を計算する。
- ・ディレイ依存性
励起の分子分布についてのディレイ時間断面を初期分布として、解離率を計算する方法と、2つのパルスを合成して連続した $I(t)$ により計算する2つの方法について検討する。

⑨ HF 赤外蛍光の強度依存性を調べる。

文献 11 においては、添加ガスとの反応により振動励起された HF が生成し、その発光が観測される。この発光強度の解離レーザー光フルエンスに対する強度依存性を計算する。

4. 計算結果

(1) パルス波形依存性

図9に計算結果を示す。白抜き四角がガウス型、黒四角が方形波である。この計算はフルエンスを一定とし、パルス幅を変化させたものである。よって、パルス幅の増加に従ってレーザー強度は減少する。それぞれのグラフから言えることは、解離率はパルス幅が長いほど大きいことである。20ns～200nsの変化ではほぼ10倍の解離率の増加が見られる。また、波形同士を比較すると、増加の傾向は相似的であるが、ガウス型波形のほうがより効果的に解離していることが分かる。細かく見ると、20ns～80nsではガウス型波形の増加は方形波の約2倍となっているが、80ns以上ではほぼ同じ増加を示している。

(2) フルエンス依存性

図10に計算結果を示す。白抜き四角が強度を変化させたもの、黒四角がパルス幅を変化させてフルエンスを変えた結果である。強度変化の場合のパルス幅は50ns、パルス幅変化の場合のレーザー強度は $2 \times 10^7 \text{ W cm}^{-2}$ とした。よって、 1 J cm^{-2} のフルエンスにおいて2つの曲線は交差する。まず、 1.2 J cm^{-2} までは2つの差はほとんど見られないが、 1.2 J cm^{-2} 以上では、全体的にパルス幅依存のほうが解離率が大きい。また、 $1.2 \sim 2 \text{ J cm}^{-2}$ 間ではフルエンスに対する解離率の依存性が3.5次、 2 J cm^{-2} 以上では1次の依存性を示しており、平均すると2.6次の依存性を示している。曲線を外挿すると、約 4 J cm^{-2} において解離率100%となることが分かる。

(3) 解離波長依存性

図11に計算結果を示す。波長範囲は $15.1 \sim 20 \mu\text{m}$ ($660 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$)とし、初期分布は 6200 cm^{-1} を中心とするガウス型を仮定した。波長の変化に伴い、初期分布の他に解離限界の準位、単分子反応速度定数が変化する。ただし σ_1 の変化は無いものと仮定する。この範囲内では解離率の極大は見られず、長波長側(低波数側)に行くに従って減少し、 $19.2 \mu\text{m}$ (520 cm^{-1})ではほぼ0になる。

(4) ディレイ依存性

以下の2つの仮定の下に計算を行った。

① $\nu_1 : 628 \text{ cm}^{-1}$ 、Gaussian(fwhm=50ns), fluence= 0.5 J cm^{-2}

を励起波長とし、初期分布 $i = 1$ 、モード数 $s = 2$ と仮定した。この条件でレーザー光を照射し、パルス幅内での各時間における分子分布を調べる。(図12) 各時間におけるガウス分布近似した値を表に示す。この時間をディレイとし、各分布を解離過程の初期分布とする。以上の仮定のもと、解離率を計算する。

② 計算を単純化するため、励起波長、解離波長共に同じ波長を用い、レーザー光の時間波形を合成する。すなわち、半値幅50ns、フルエンス= 0.5 J cm^{-2} のガウス波形と、半値幅50ns、フルエンス= 1 J cm^{-2} のガウス波形をディレイ時間だけずらして重ね合わせる。(図13) この波形を新たに $I(t)$ として、BSMを実行す

る。

時間(ns)	8.4	16.8	25.2	33.6	42.0	50.4	58.8	67.2	75.6	84.0
分布中心	3	5	7	8	9	9	10	10	11	12
半値幅	3	5	7	8	9	9	10	10	11	12

計算結果を図14に示す。左側は①の方法、右側は②の方法の結果である。どちらの方法も、パルス幅を越えた時間での計算はできない。また、計算方法が異なるので互いの絶対値は比較できない。①の方法では2つの極大(30ns, 60ns)が見られるが、60ns付近で最大の解離率を得ることができる。これに対して、②の方法では80nsの間に増減を繰り返すが、全体的にはディレイの増加に従って増加している。絶対値の比較はできないが、変化の比率で2つのグラフを比較すると、②の方法では揺らぎは4%程度で、大きな解離率の変化は無いと言える。

(5) HF赤外蛍光強度のフルエンス依存性

光照射時におけるHFの生成過程は複雑だが、ここでは単純化のため、HFの振動エネルギー 3958cm^{-1} 以上の内部エネルギーを持つUF_sすべてが、振動励起したHFを生成させるものと仮定する。ν₂を解離光とした場合、 $i \geq 48$ の領域で解離生成したUF_sの量に対応する。計算結果を図15に示す。振動の縮重度により、生成量は異なった依存性を示すが、 $s \leq 6$ では過剰エネルギー 3958cm^{-1} を持つUF_sは生成しなかった。フルエンスに対して強い依存性を示すのは、 $s = 12$ の場合であり、 $s = 9$ ではその64%程度であった。 1.5J cm^{-2} 以下の領域では $s = 9$ の場合と $s = 15$ の場合でほぼ同じ曲線に乗るが、それ以上では $s = 9, s = 15, s = 12$ の順で大きくなっている。 3J cm^{-2} 付近では蛍光強度が飽和する傾向が見られ、さらに強いフルエンスで飽和する可能性がある。

5. 考察

同じフルエンスでも、レーザーパルス時間波形により解離率が異なることが計算から分かった。特に、解離率がパルスデュレーションに大きく依存することは興味深い。しかし、この結果は実験結果とは反対になっている。フルエンス固定でデュレーションまたは強度を変えている報告は、実験的な困難さから数少ない。Kolodnerら⁽⁹⁾はSF₆のIRM PDにおいて、エネルギー固定でパルスデュレーションを1~100 ns変化させ、1パルス当たりの解離率を求めた。デュレーションの増加に従って、解離率は緩やかに減少している。Blackら⁽³⁾は500psと100nsのデュレーションにおいて、1分子当たりの吸収光子数を示しているが、ここでも同一フルエンスでは100nsの方が少ない。Kwokら⁽¹⁰⁾はフルエンス固定で強度を変化させており、強度の増加（デュレーションの減少）に従って吸収光子数は増加している。この違いを説明するためには、2章①式に戻る必要がある。EGMBは右辺にIを含むため、求めるN_iがI dt (>フルエンス)に依存することは明らかである。したがって、図9における解離率のデュレーション依存性が導かれる。ところが①式自体、無衝突条件下でのインコヒーレントなマスター方程式として導かれたものであり、離散的状態、及び分子内振動緩和が十分速くない場合の擬連続状態にかけては成り立たなくなる。我々の計算ではi = 10から始めているので、擬連続状態には入っていることは間違いないであろう。しかし①式はあくまで近似式であり、現実的にはIが及ぼすパワーブロードニングの影響が大きくなる。その結果、Iが大きい場合には光吸収が促進され（例えば、文献11にはレーザー強度に対するUF₆の吸収係数の増大が報告されている）、吸収光子数、ひいては解離率が増大する。つまり現実的なIRMPDでは、完全なフルエンス依存のマスター方程式①が成り立たないと言える。

一方、パルス波形の違いによる解離率の差はどのように説明できるであろうか。各波形においては、デュレーションの増加に従って解離率も増加した。図3で比較したように、2つの波形は面積が等しいため、ガウス型では方形波に対してデュレーションが1.7倍にも増加する。このデュレーションの増加が、ガウス型の解離率に上乘せされた結果として解離率の増加を引き起こした、と考えられる。しかし、前述したようにデュレーションの影響は現実的ではなかった。ゆえに、2つの波形の関係は逆転する可能性もある。強度依存のマスター方程式が成り立つならば、平均強度の大きい方形波の方が解離に効果的であることが予想される。

解離率のフルエンス依存性（図10）については、強度依存とデュレーション依存の場合ではほぼ同じ傾向を示した。前述したようにEGMBはフルエンス依存の式であるため、2つの場合で同じ傾向を示すことは予想できる。完全に一致しない理由を考えると、デュレーション依存の影響があること、 σ_i がIに依存していることが考えられる。デュレーション依存は前述の解釈により解離率を増大させるため、強度依存よりも大きい依存性を示すことが考えられる。しかし、後者はIの増加に従って σ_i を増加させるため、デュレーション依存よりも大きい依存性を示すであろう。よって、この2つの影響の和（差）が2つのグラフの差異となって現れた、と考えることができる。

ここで、実験結果と比較してみることにする。フルエンス依存性については多くの実験結果があるため、計算と比較し易い。UF₀についても幾つかの報告があるが^(12, 13)、励起光のフルエンス依存性であるため、比較できない。SF₀の場合、例えばSchulz⁽¹¹⁾らの報告では、波長にもよるが1~3次のフルエンス依存性を示しているし、Kolodnerら⁽⁹⁾の報告では3.15次の依存性を得ている。このフルエンス依存性はEGMEのどこに起因するのであろうか。まず考えられる原因は、デュレーション依存のところでも述べた σ_i の分布である。 α を変えることにより、2~10 J cm⁻²の広い範囲において別の依存性を持つ場合が得られれば、判明することになる。修正した計算結果を図16に示す。 α の減少により、曲線の傾きは小さくなるのが分かる。平均次数は、 $\alpha = -0.034$ において3.8次、 $\alpha = -0.060$ において2.8次、 $\alpha = -0.080$ において2.5次である。 β の修正は行っていないので、 $\alpha = -0.08$ では低フルエンス領域において、解離率が殆ど0になっている。パワーブロードニングは調和振動子近似において、 $\gamma^{(n)} = n^{1/2} \gamma_0 \cdot \exp\{-\chi |n-1|\}$ (γ_0 は0-1遷移におけるラビ周波数、 χ は非調和性定数)で表されるので、低準位の吸収断面積に対して大きな重みを持つ。よって、吸収断面積に対するパワーブロードニングの影響は、 β の増加と α の減少(図2においては σ_0 の増加と曲線のたわみの増加)に対応し、修正の物理的意味が説明できる。

解離率の波長依存性も実験結果と異なる結果となった。SF₀では、解離光の波長は励起光に対してレッドシフトすることが知られており、^(14, 15) 解離光の強度が増大するとシフト量が大きくなることも分かっている。⁽¹¹⁾ 計算結果が異なる原因は、 σ_i が波長に対して不変である仮定にある。 σ_i は、本来分子に固有のエネルギーと波長の関数であるが、計算の便宜上励起光のエネルギーで測った準位*i*によって規定される。 $\sigma_i = \sigma_0 \exp(-\alpha i)$ とし、*i*を分子固有量とした場合、解離波長の変化(減少)は、見かけ上 α の増加に対応する。この結果は、直ちに解離率の増加を導く。修正した計算結果を図17に示す。修正-1(modified -1)は、*i*を*i*(f_0/f_i) (f_0 : 解離波長, f_i : 596 nm)で置き換え、波長の減少に1次に対応して増加する修正とした。修正-2、3は、それぞれ(f_0/f_i)の2次、3次に比例する修正である。修正の次数が増加すると596 nmを中心として傾きが減少し、3次では依存性が逆転する結果となった。1次の修正は σ_i がエネルギーに依存することに対応しているが、2次、3次の修正には明確な物理的意味を与えられない。しかし、 σ_i が振動準位のエネルギーのみに依存するとは考えにくいし、倍音や結合音の吸収断面積が波長に対して指数関数的であることを考えると、 σ_i も波長に対して高次の依存性を示すことは十分考えられる。一方、我々の計算ではスペクトル的なパラメータが考慮されていないため、波長依存性のようなスペクトル構造に依存するパラメータを説明すること自体、無理がある。この計算結果は、EGMEからアプローチできる限界なのかもしれない。

ディレイ依存性の計算では2つの仮定をした。4-(4)-①の仮定では、ある時間断面を初期分布としているが、実際問題としては解離光の照射開始後にも励起光のテールがかかっている。その影響を無視した結果、図14左側のように解離率の極大が現れた。一方、4-(4)-②の仮定ではディレイ依存性が顕著には現れておらず、最適値が無い。ディレイ

依存性については今後の実験に頼るしかないが、この2つのモデルにより説明できるかもしれない。すなわち、ディレイの最適値が顕著に求まれば、初期分布の影響（前者の仮定）が大きい場合であり、最適値が顕著に求まらない場合は、強度分布 $I(t)$ の影響が大きいと言える。

次に、HF赤外蛍光強度について考えてみよう。仮定では、HFの振動エネルギーに相当する過剰エネルギーを持つUF₂すべてが、蛍光を発するHFを生成させることができるとしている。これは実際の反応収率を過大評価している場合であり、実際の生成量はもっと少ないことが予想される。それでも 3 J cm^{-2} では解離率が90%であるのに対して、HFの生成量は22%程度と少なく、量子収率を考えればさらに1桁以上の減少が見込まれることになる。実験的には蛍光の絶対値を評価することは難しいので、解離光のフルエンス依存性を調べるだけに止まるであろう。UF₂について、Rabinowitzら^(11,12)の報告にHF蛍光のフルエンス依存性が示されている。図より次数を求めると、フルエンスに対して約1次の依存性を示すが、 6 J cm^{-2} でも蛍光強度が飽和する傾向は見られない。このような結果は α が大きい場合に成り立ち、この時には解離量も減少することが計算から分かる。

6. 結論

Exact Stochastic Method [ESM] による Energy-grained master equation [EGME] の解法をシミュレートし、UF₀ の赤外多光子解離について、レーザー光のパラメータ及び分子物性に対する依存性を調べた。その結果、以下の結論を得た。

- ① UF₀ の ν_1 吸収断面積と解離率（共に実験値）より多光子過程の吸収断面積 σ_1 を仮定すると、解離率のレーザーフルエンス依存性は文献と比較してほぼ一致している。しかし、EGMEにはスペクトルについての項が含まれておらず、レーザー強度のスペクトルへの影響が考慮されていないこと、コヒーレントな多光子過程も考慮されていないことに注意する必要がある。
- ② 解離率の波長依存性については、従来のEGME解法では正しく評価できない。吸収断面積 σ_1 に対して、波長についての修正を加えた結果、波長依存性を低エネルギー側で大きくすることができた。スペクトル依存のほとんど無い連続状態において有効な補正と考えられる。
- ③ 本手法により、2つのレーザー光間でのディレイ依存性を説明できる。選択励起光による高振動励起状態への分布は、レーザーパルスの進行によって順次高レベルに励起され、かつ幅広い準位に分布する。この分布の変化が、解離光照射の初期分布を決め、解離率に対して極大を持つディレイ依存性を与える。
- ④ HF 赤外蛍光のレーザーフルエンス依存性を予測することができる。解離率が直接得られない試験において、これらのフルエンス依存性を調べることにより、 σ_1 を決めることが可能である。

我々は、UF₀ の赤外多光子励起過程に注目してきた。本来なら、特定された状態から状態へのレート方程式をたて、それを解くことが自然な方法である。しかし、中間励起状態の情報が簡単には得られない現状では、状態を特定することさえ困難であり、厳密な方程式をたてること自体、不可能である。ESMによる解法は、そのような困難さを簡単な仮定で置き換え、中間励起状態をブラックボックス的に扱うことができる点で、解離反応の評価方法として適していると考えられる。今後は、赤外多光子解離の実験結果を解釈するために、本手法を利用していきたいと考えている。

7. 参考文献

- (1) John L. Lyman, J. Chem. Phys., 67(5), 1868(1977)
- (2) W. Fuss, Chem. Phys., 36, 135(1979)
- (3) Jerry G. Black, Paul Kolodner, M. J. Shultz, Eli Yablonovitch, N. Bloembergen, Phys. Rev., A19(2), 704(1979)
- (4) J. Troe, J. Chem. Phys., 73(7), 3205(1980)
- (5) John R. Barker, J. Chem. Phys., 72(6), 3686(1980)
- (6) Daniel T. Gillespie, J. Comput. Phys., 22, 403(1976)
- (7) P. A. Schulz, Aa. S. Sudbo, E. R. Grant, Y. R. Shen, Y. T. Lee, J. Chem. Phys., 72(9), 4985(1980)
- (8) J. W. Eerkens, Appl. Phys., 10, 15(1976)
- (9) Paul Kolodner, C. Winterfeld, Eli Yablonovitch, Opt. Commun., 20(1), 119(1977)
- (10) H. S. Kwok, E. Yablonovitch, N. Bloembergen, Phys. Rev., A23, 3094(1981)
- (11) John A. Horsley, Paul Rabinowitz, Alexander Stein, Donald M. Cox, Robert O. Brickman, Andrew Kaldor, IEEE J. Quantum Electron., QE16(4), 412(1980)
- (12) M. Gilbert, J. M. Weulersse, P. Isnard, G. Salvetat, SPIE, 669(Laser Applications in Chemistry), 10(1986)
- (13) P. Rabinowitz, A. Kaldor, A. Gnauck, R. L. Woodin, J. S. Gethner, Opt. Lett., 7(5), 212(1982)
- (14) S. S. Alimpiev, Izv. Akad. Nauk SSSR, 45, 1070(1981) [V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, E. A. Ryabov, Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry (harwood academic publishers, london, 1985), 247p, 307p]
- (15) R. V. Ambartsumyan, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretskii, JETP Lett., 23(1), 22(1976)
- (16) V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. V. Lobko, Opt. Commun., 18, 525(1976)
- (17) P. Rabinowitz, A. Stein, A. Kaldor, Opt. Commun., 27(3), 381(1978)

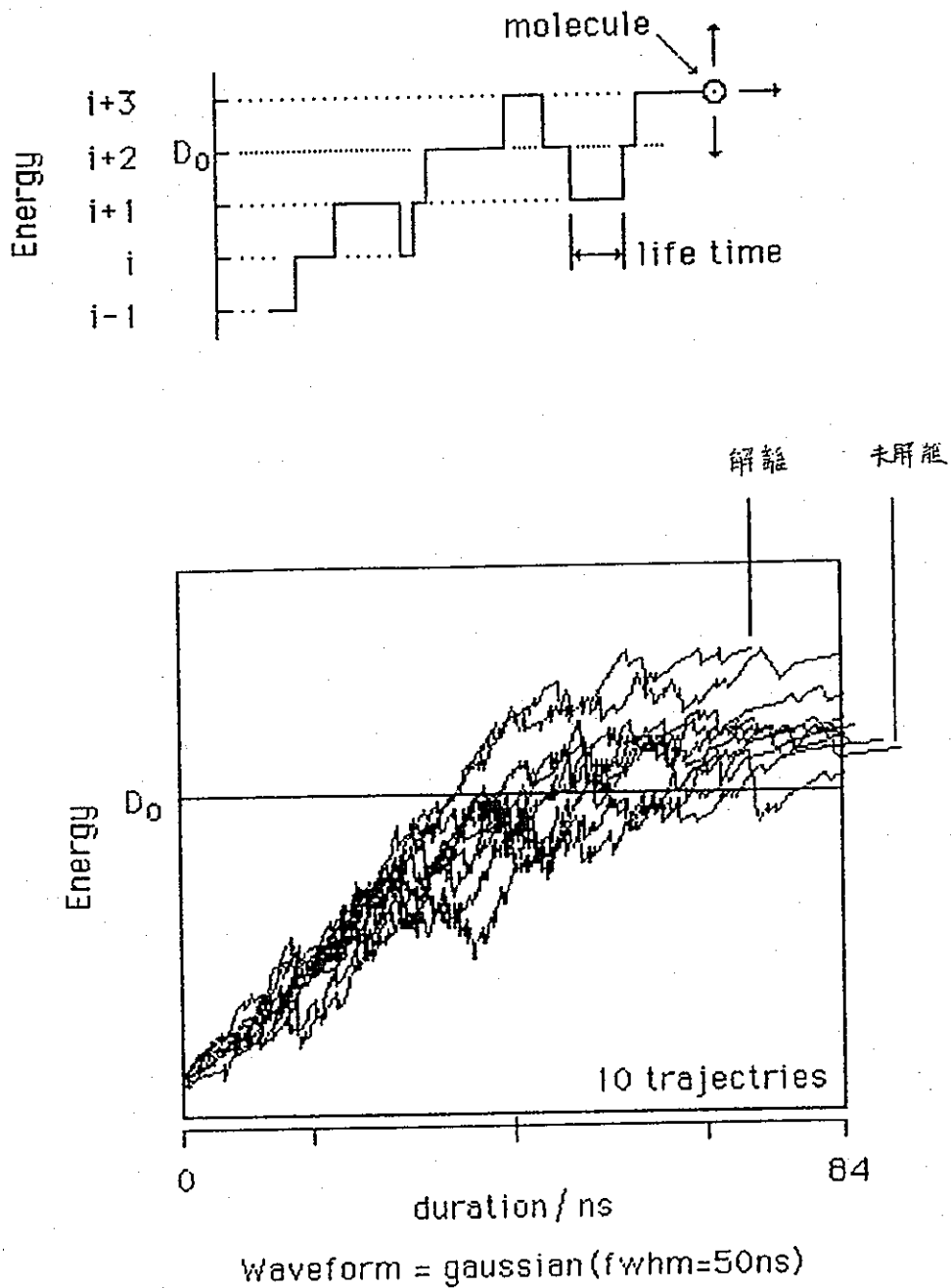


図 1. BSM の実行例

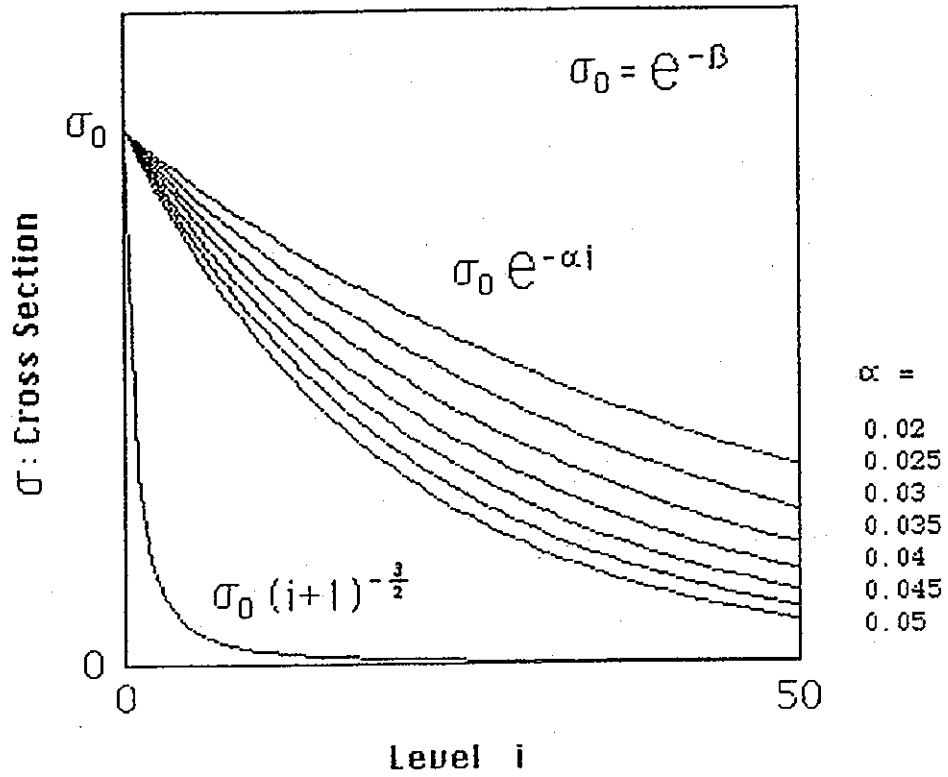


図 2. 計算に用いた吸収断面積の比較

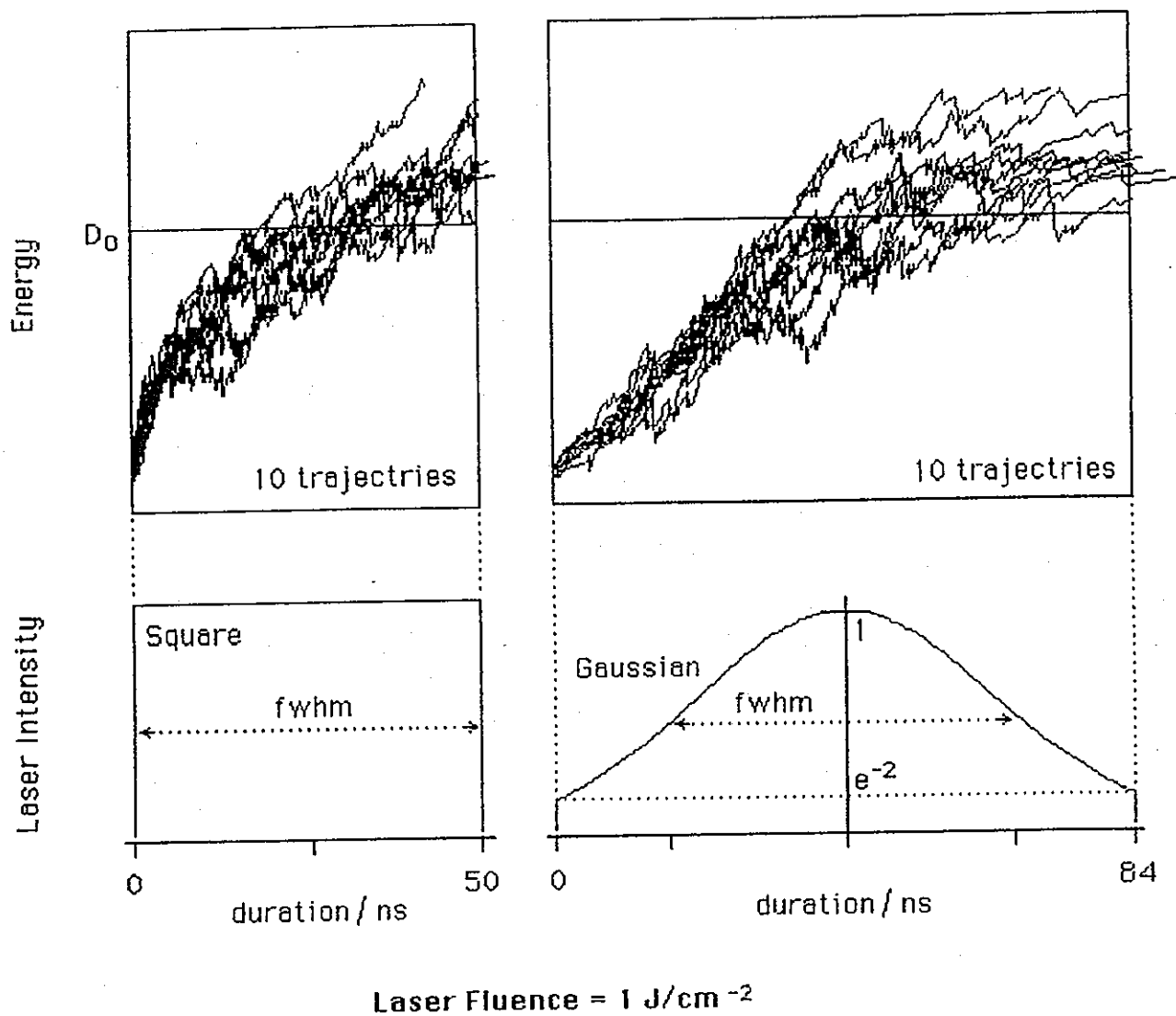


図3. レーザー光の時間波形と計算結果の例

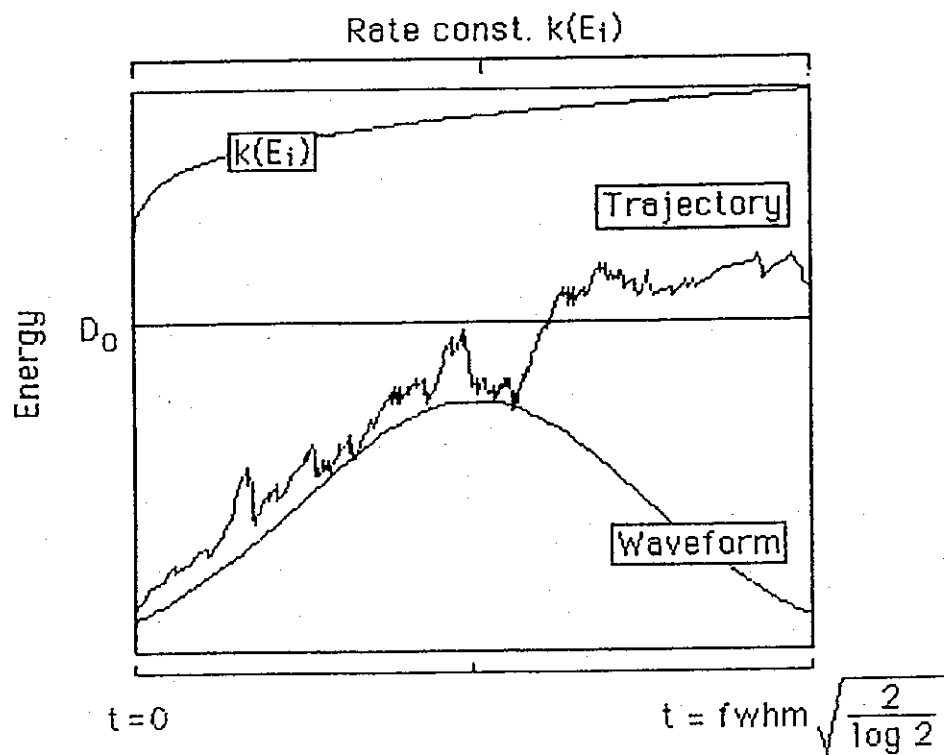


図 4. レーザー波形，軌跡，単分子反応速度定数の関係

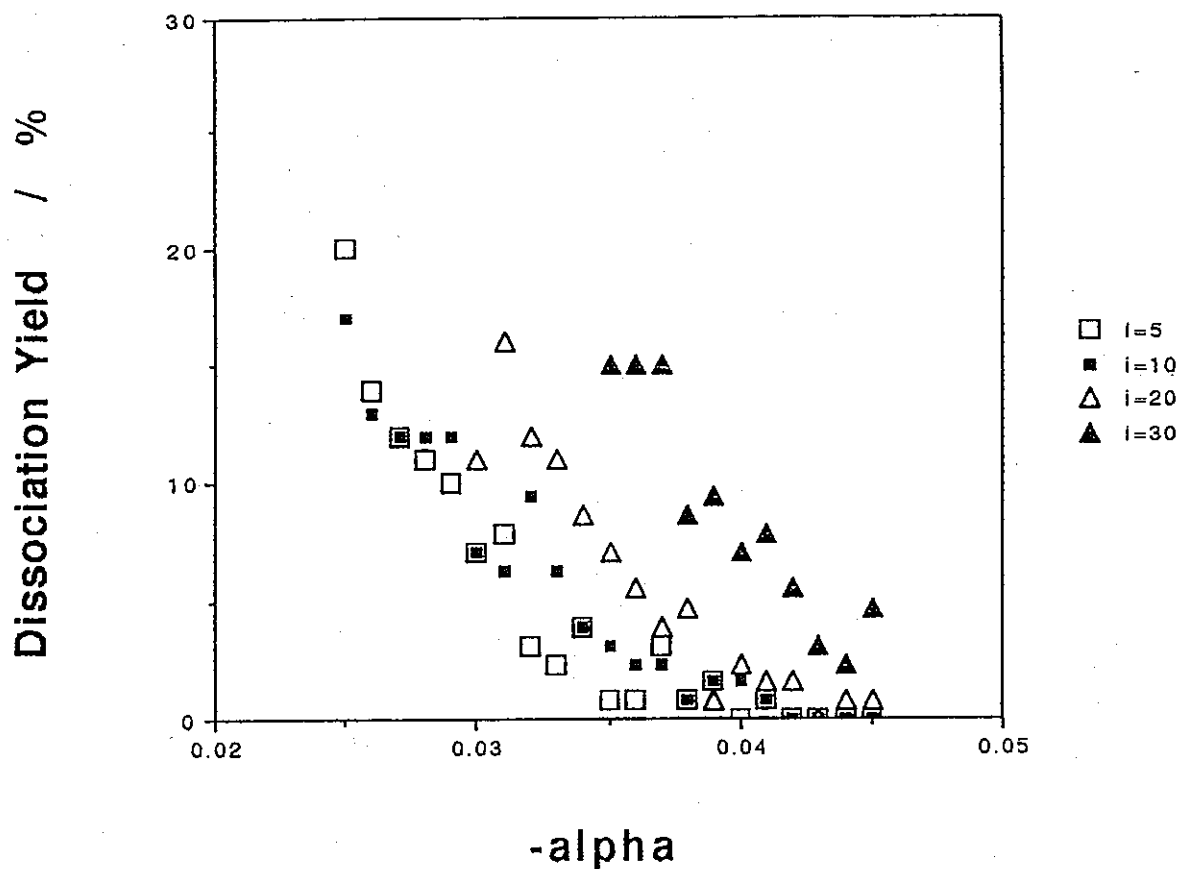


図 5. 解離率に対する α , 初期分布の影響

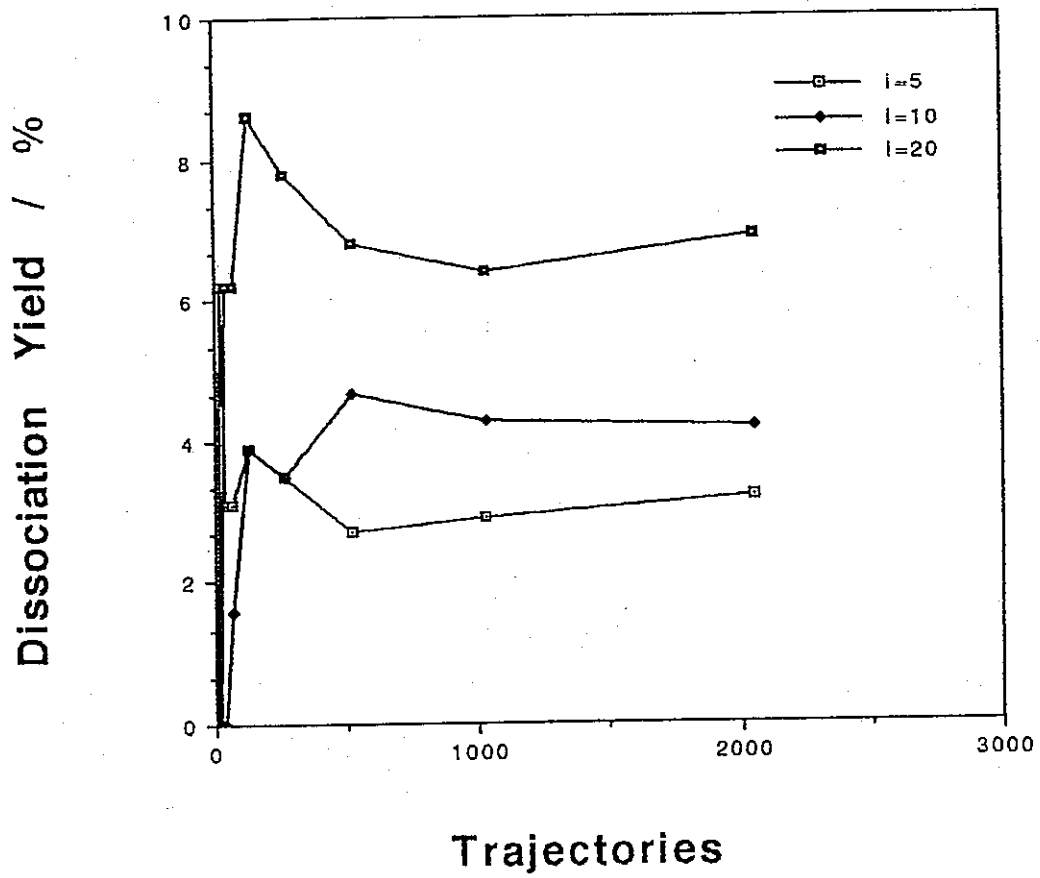


図 6. 解離率の軌跡 (分子) 数依存性

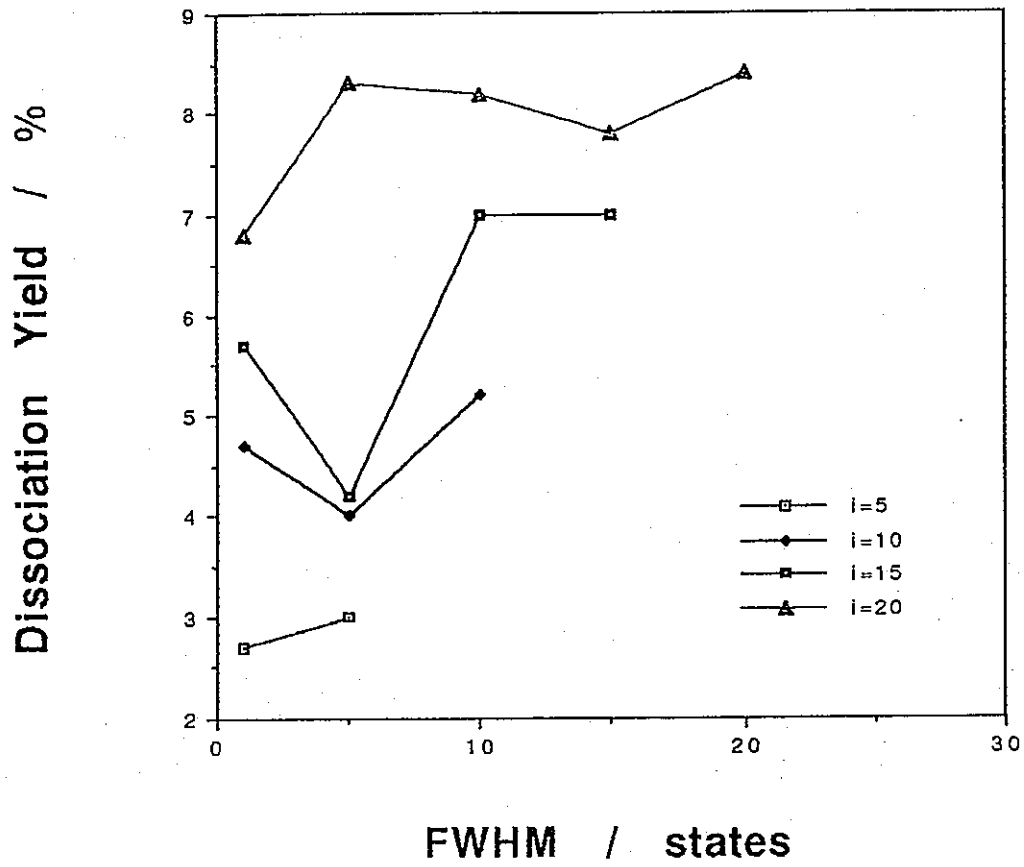


図7. 解離率に対する初期分布の影響

alpha=-0.034 , beta=-40.295 ,
512 trajectories ,

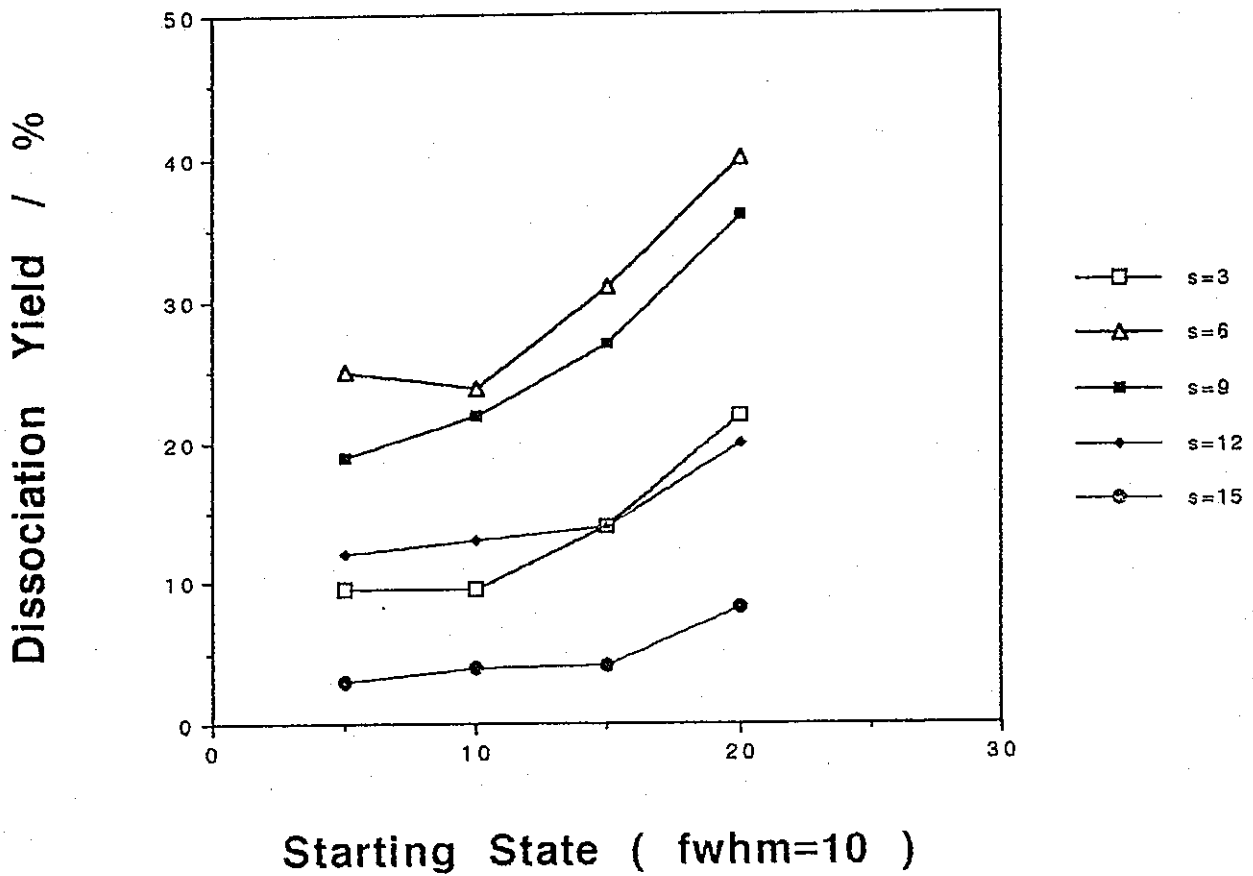
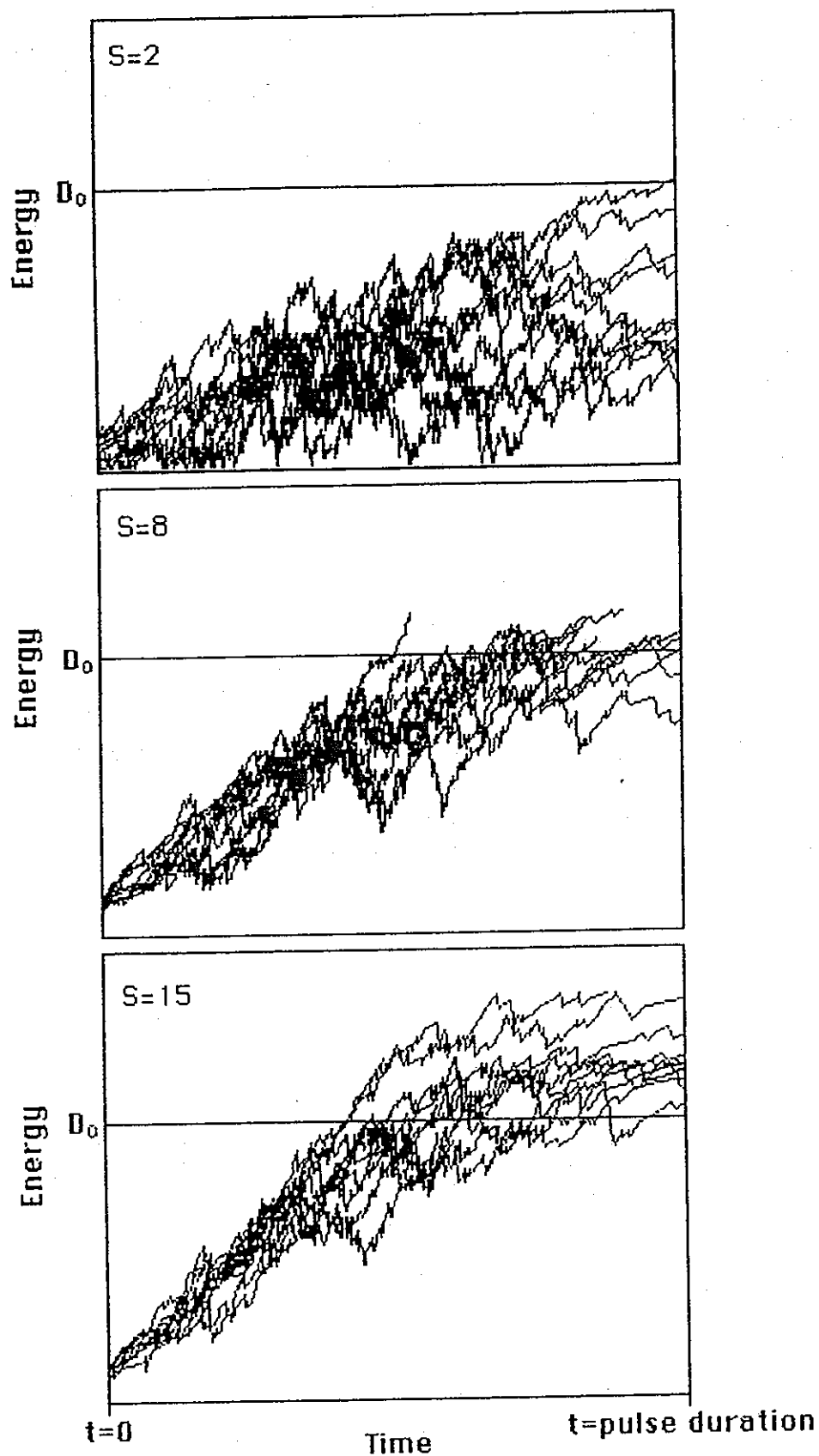


図 8 (1). 解離率に対する初期分布, 縮重度の影響



S : number of vibrational modes

図 8 (2). 縮重度の違いによる軌跡の例

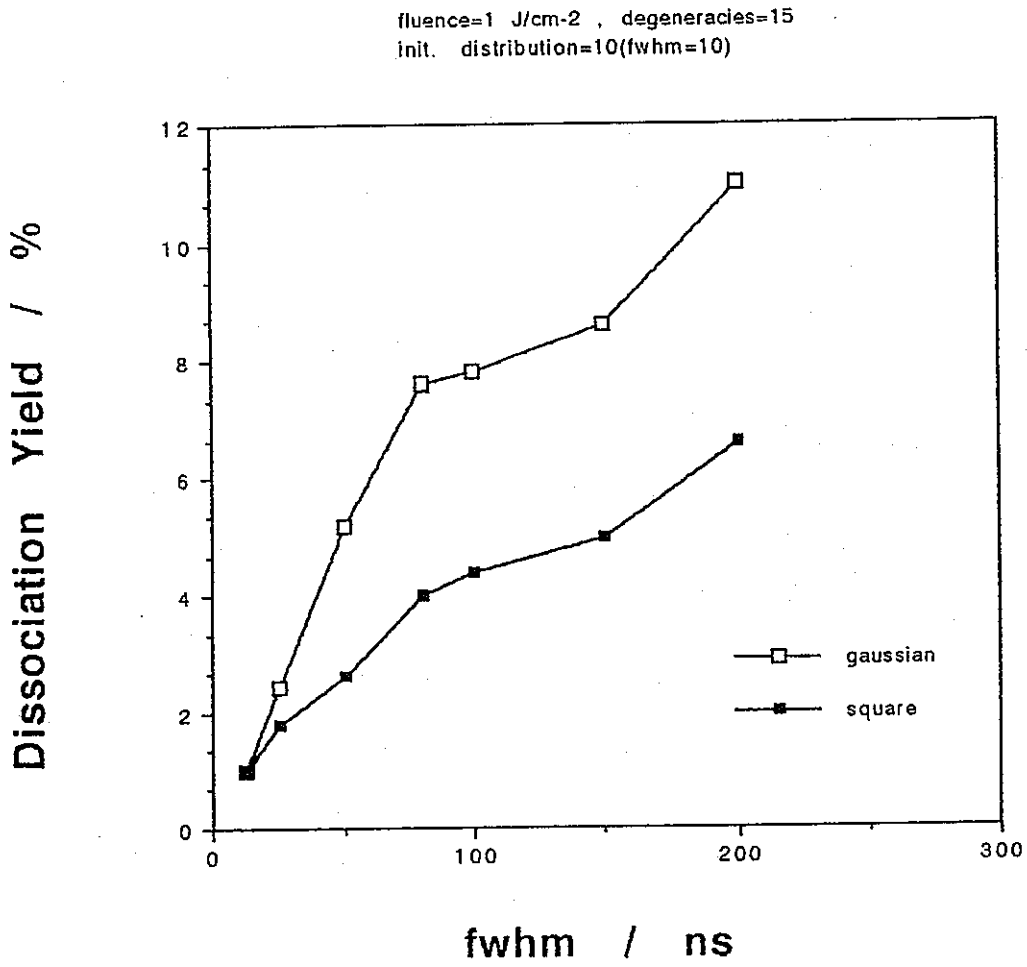


図 9. 解離率に対するレーザーパルス時間波形の影響

typical : fwhm=50 , Intensity= $2 \cdot 10^7$
initial distribution=10(fwhm=10)
degeneracies=15

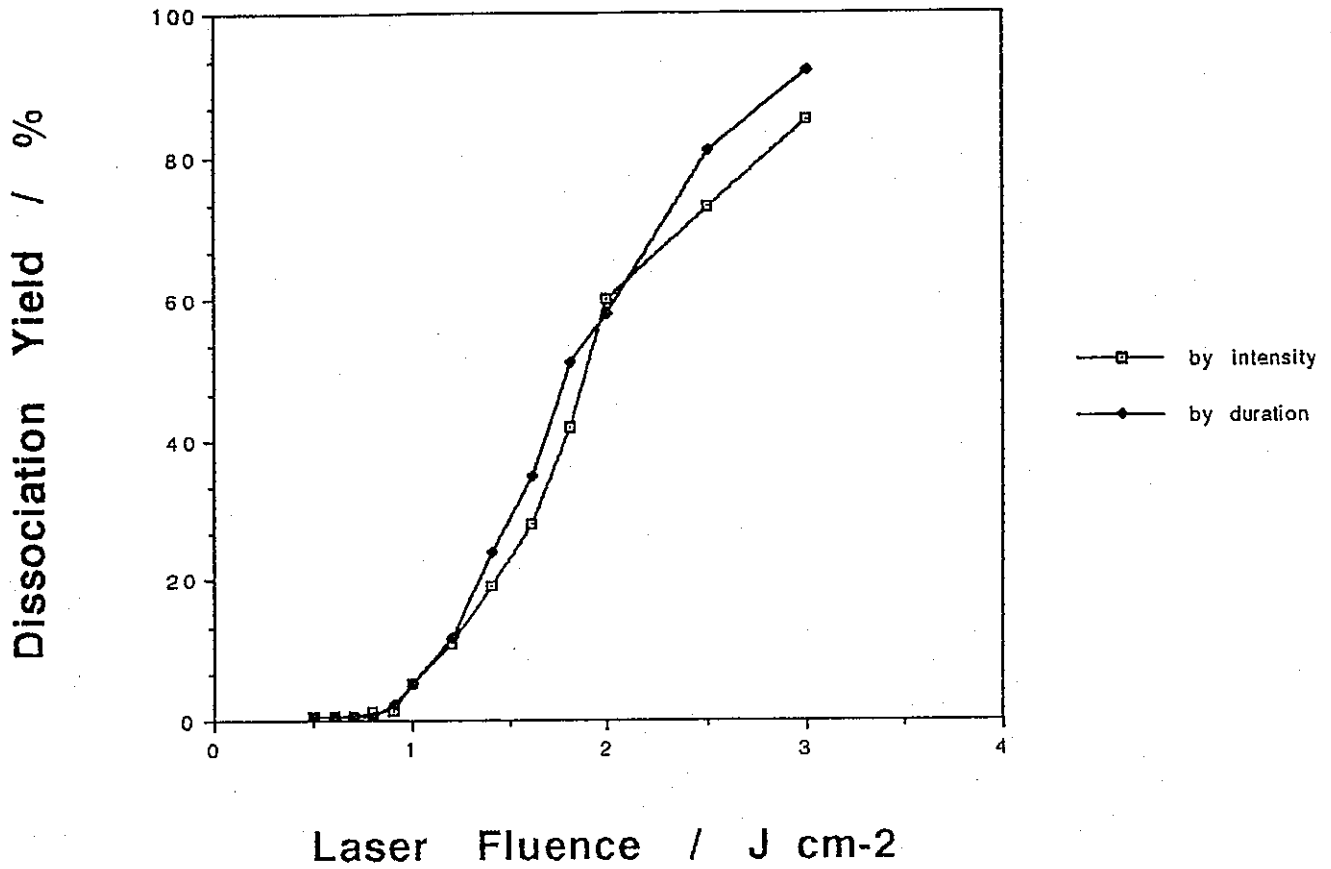


図 1 0 . 解離率に対するレーザーフルエンスの影響

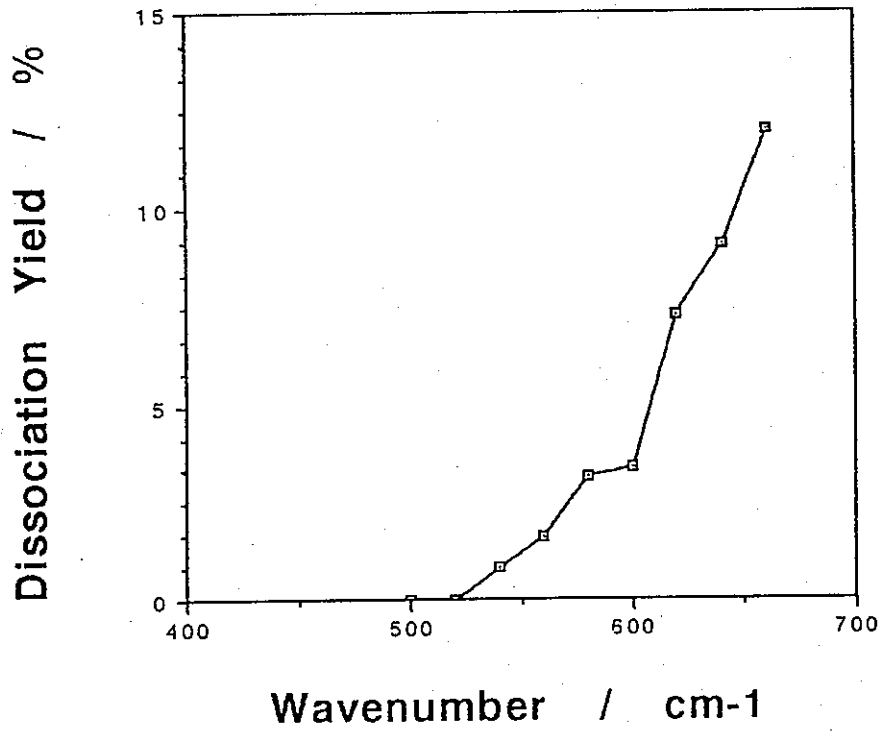


図 11. 解離率のレーザー波長依存性

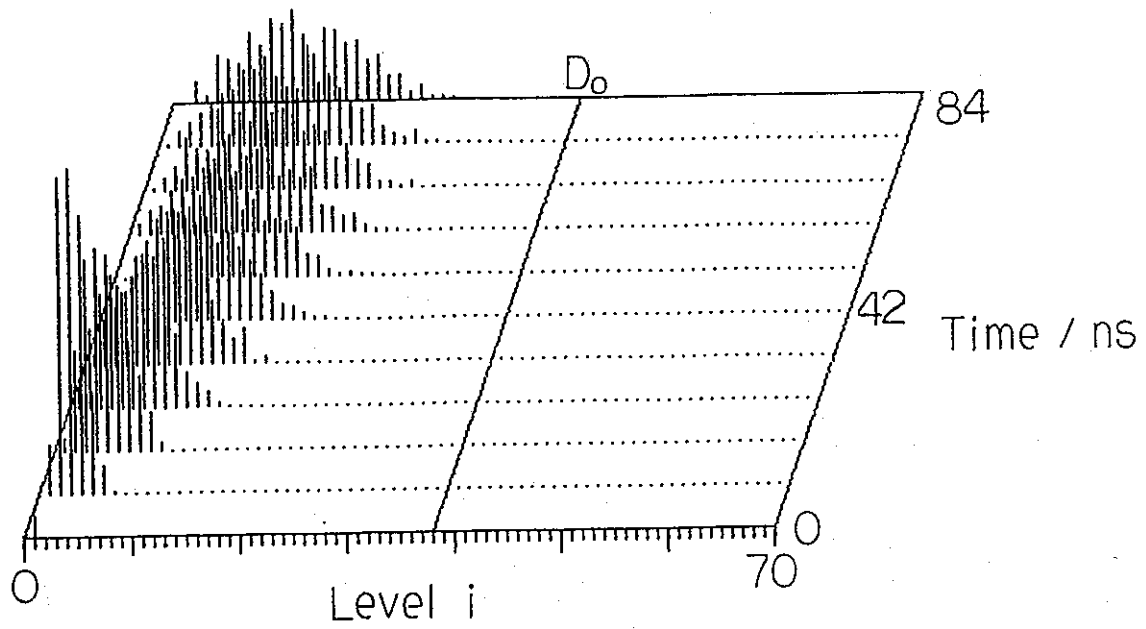


図 1 2 . 励起レーザー光による分子分布の時間変化

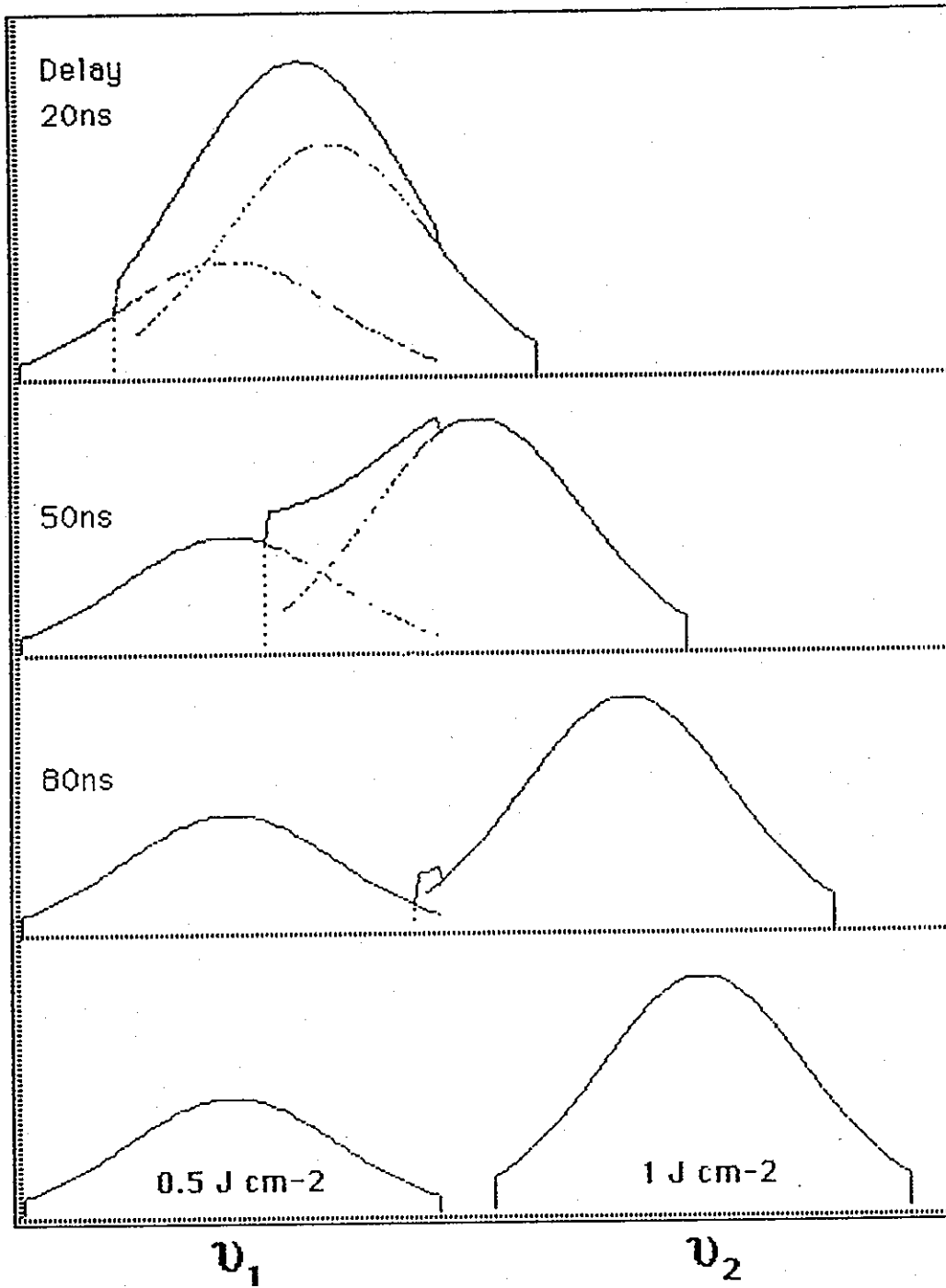
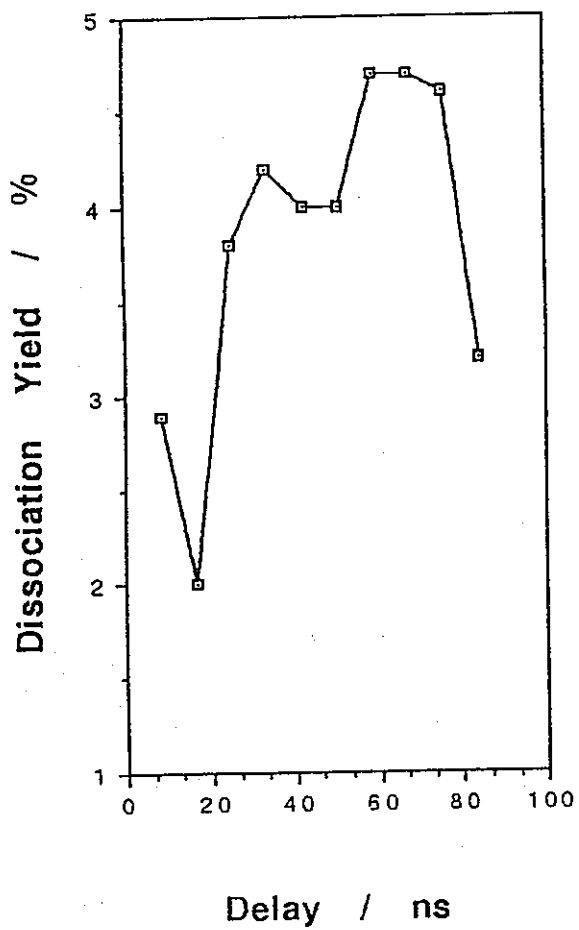
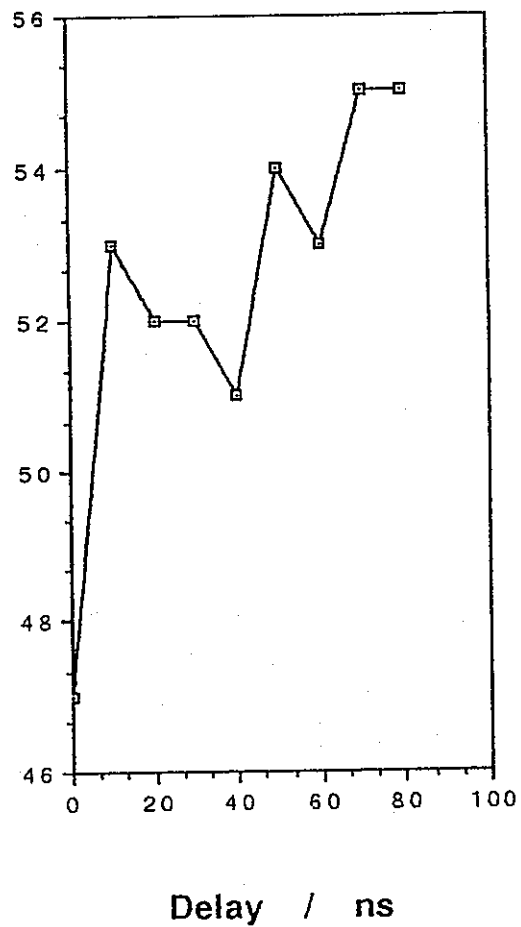


図 13. 2つのパルス波形の合成



仮定 4-(4)-①



仮定 4-(4)-②

図14. 解離率のディレイ依存性

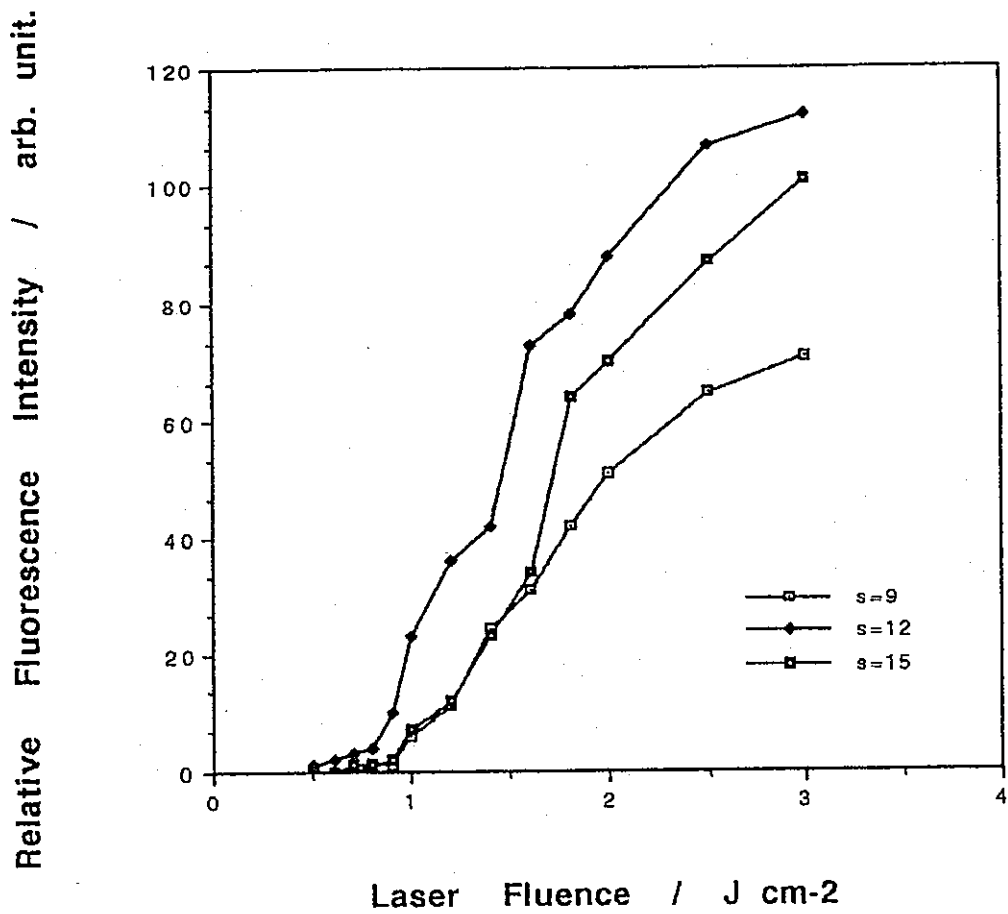


図 15. HF 赤外蛍光のフルエンス依存性

beta = -40.295 , 512 trajectories
 Initial distribution : i=10(fwhm 9)

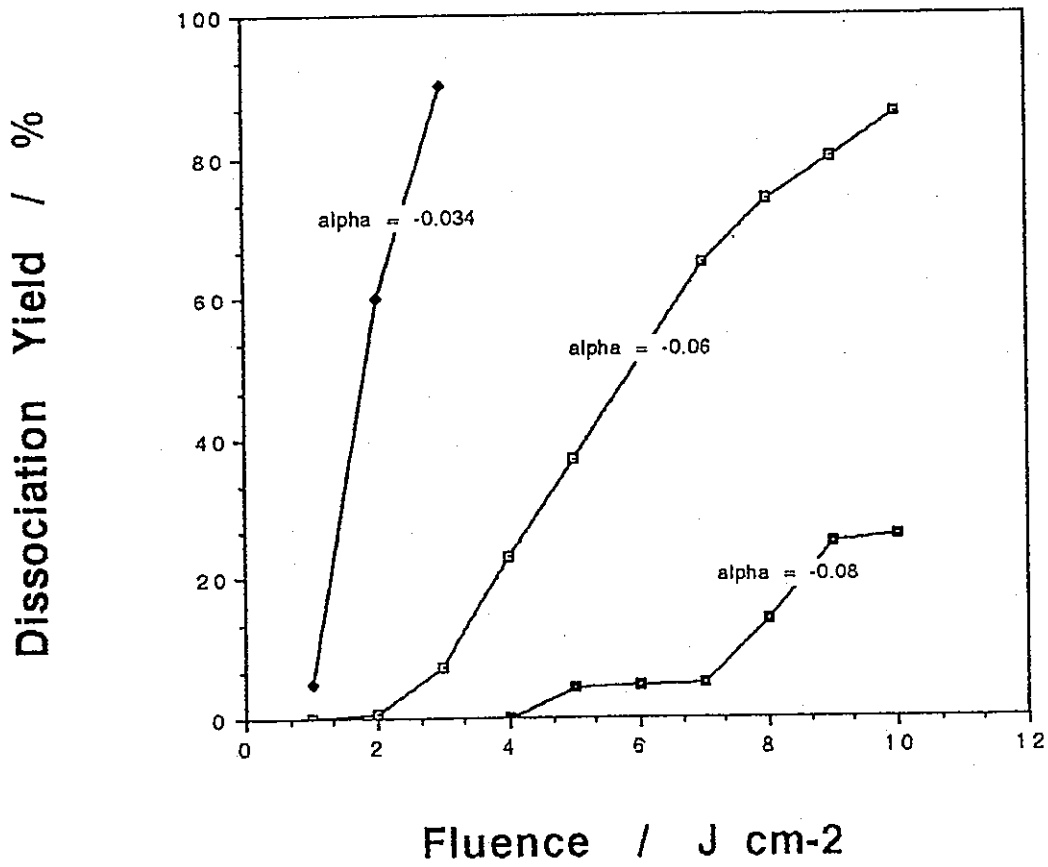


図 16. 解離率に対する α , フルエンスの影響

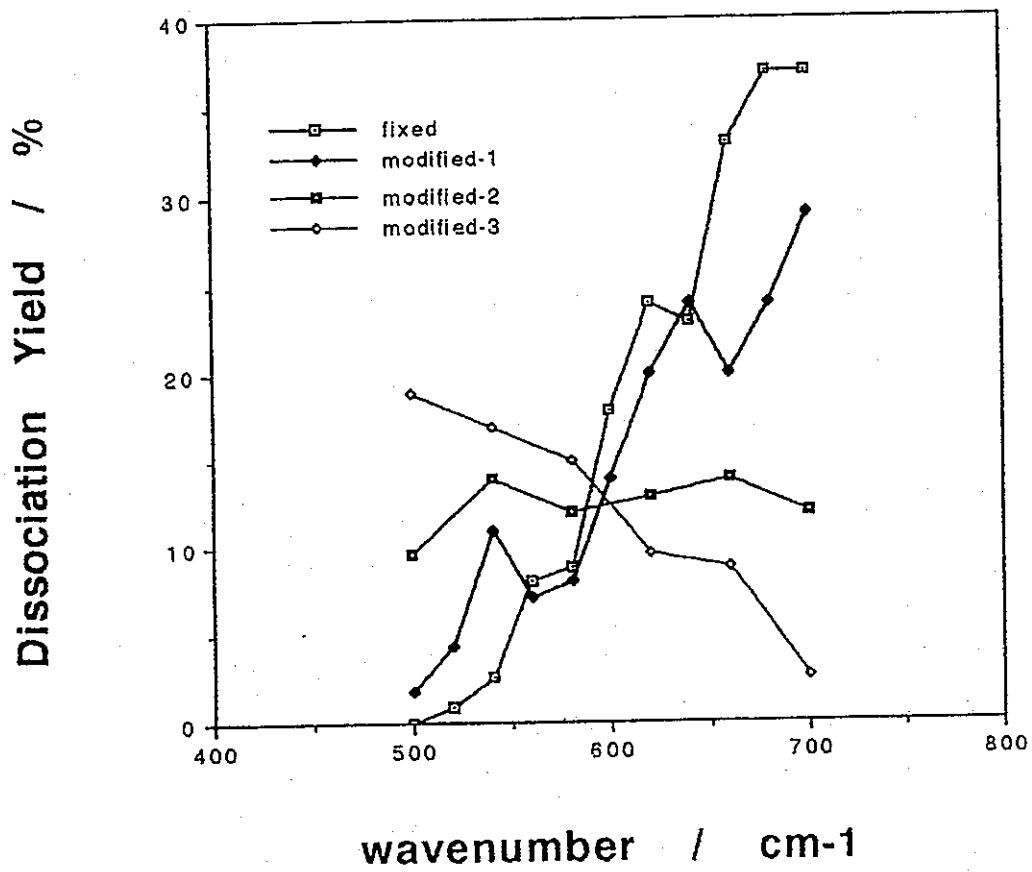


図 17. 解離率の波長依存性
(吸収断面積に波長依存性を与えた場合)