光熱変換機構の量子分子動力学的研究*

芝原正彦^{*1}, 小竹進^{*2}Light-to-Heat Absorption Mechanism
Using the Quantum Molecular Dynamics Method

Masahiko SHIBAHARA and Susumu KOTAKE

To understand the fundamental mechanism of how light absorption is converted into the thermal energy, the atomic motion of matters are studied using the quantum molecular dynamics method. As the fundamental atomic system, several metallic atoms are considered to be irradiated with light by changing the frequency and intensity. Under infrared light irradiation, the increase in the kinetic energy and atomic dissociation are attributed mainly to the dipole moment fluctuations of ions. Under the irradiation of light at electron energy levels, the change in the kinetic energy and dissociation are resulted from the change in the potential energy between particles due to electron excitation. This mechanism causes the characteristic difference in the kind of fragments and atomic motion under various light irradiation.

Key Words: Molecular Dynamics, Quantum Mechanics, Light Absorption, Heat Transfer, Thermal Radiation

1. 緒言

レーザーなど光技術進歩により、光と物質の相互作用に関する超短時間(fs, ps, ns)における非定常現象の解析および解明が重要となっている。この光と物質の相互作用は、材料の製造や加工過程の制御⁽¹⁾など光照射による物理現象の精密制御を考えると、光が系の分解、蒸発などの状態変化にどのように寄与し、どういう過程を経て熱になるかという「光から熱へ」の問題に帰結すると考えられる^{(2)~(5)}。すなわち、系を構成している原子や分子と照射光とがどのように相互作用し、原子・分子の運動エネルギーを変化させるかという問題である。

従来、可視光以上のエネルギーをもつ光照射による分子運動は、電子励起による分子内ポテンシャルの変化で説明されている。その特性時間は原子・分子運動の特性時間に比べて非常に短いとして、Franck-Condonの仮定などが用いられているが、分子より大きな系である原子クラスターや分子クラスター、固体などの場合にはその励起状態や吸収スペクトル自体が必ずしも

明らかではなく、その特性時間が短いかどうかは明らかではない。また可視光レベルの光照射であっても、照射を受けた系の温度が変化するという事実からも、その何%かは熱エネルギーに変換されることがわかる。一方、赤外線レーザー照射による分子分解のモデルでは、その光の波長と強さ(エネルギー密度)の双方が重要とされている⁽⁶⁾。また実験室レベルの出力のレーザーを用いた実験であっても、多光子吸収による原子クラスター解離やイオン化が実際に観測され、さまざまな実験に用いられている。

このようなことから、照射光の特性(エネルギー、エネルギー密度)により、照射を受けた系の分解や蒸発、温度上昇に関する超短時間(fs, ps, ns)における特性は大きく異なると考えられる。しかし、対象系の初期運動状態の特定、光の波長および強さを自由に变化させることが容易ではないこと、運動変化の計測、特性時間の短さなどの理由から、これらの特性に関する実験的研究はなされていない。一方、原子・分子系を構成するすべての原子核・電子を量子力学的に考察し、光と物質の相互作用の特性を明らかにすることが原理的に可能である。しかし、現在のところ、この手法は計算機的能力から、簡単な分子系の反応⁽⁷⁾に用いられているのみであり、可視光から赤外光までを含む光と原

* 原稿受付 1996年11月14日。

*¹ 正員、大阪大学工学部(〒565 吹田市山田丘2-1)。*² 正員、東洋大学工学部(〒350 川越市鯨井2100)。

子・分子運動との関係の解析に適用できるまでには至っていない。

したがって、本研究では、まず光による物質の熱運動変化を解析するにはどのような解析手法が必要であるかを考察し、得られた手法に基づいて、光照射による物質の熱変化およびその解離現象について、物質および光のどのような性質によってどのような影響を受けるのかを定性的に明らかにすることを目的としている。

解析手法として、光が作用する物質系を構成する原子を、最外殻の電子とそれを除いた原子(イオン)に分けて考え、電子に関しては時間に依存したシュレディンガー方程式を解き、原子・イオンに関しては質点粒子としてニュートンの方程式を解くという、量子分子動力学解析手法を考えた。前報⁽⁹⁾では、そのような数値計算手法を用いて、光照射下におけるさまざまな原子、原子クラスターの超短時間かつ非定常状態における吸収断面積スペクトルについて報告した。本研究では光の作用についてはシュレディンガー方程式、ニュートンの方程式に含まれるポテンシャル場に光電場による変化を考慮することにより光照射下での運動状態の解析を可能にした。この解析手法により、光のエネルギー、エネルギー密度をその電場の周波数、大きさに対応させて変化させ、照射光と原子系の熱運動変化の関係について解析を行い、その定性的特性を明らかにした。

記 号

e : 電気素量

E : 光電場

H : ハミルトニアン

K : 運動エネルギー演算子

q : 束縛電子の双極子係数

R_{ij} : イオン i, j 間距離

R_0 : 初期状態のイオン i, j 間の平均距離

U : ポテンシャルエネルギー

X : 座標

Z : 原子核の電荷

Ψ : 波動関数

ρ : 電子密度

添 字

be : 束縛電子

$be-be$: 束縛電子間

$be-fe$: 束縛電子-自由電子間

$deloc$: 非局在化した状態(励起状態)

fe : 自由電子

$fe-fe$: 自由電子-自由電子間

i : イオン(電荷原子)

light : 光作用

loc, local : 局在化した状態(基底状態)

n : 原子核

$n-be$: 原子核-束縛電子間

$n-fe$: 原子核-自由電子間

$n\ n$: 原子核間

2. 計 算 手 法

2.1 基礎式 光照射下の原子系に対する時間に依存するシュレディンガー方程式は、物質の原子系を構成する原子を原子核 n とそれを取り巻く束縛電子 be および自由電子 fe よりなるとすると次のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$H = K + U + U_{\text{light}} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$H = K_n + K_{be} + K_{fe} + U_{n-fe} + U_{n-n} + U_{be-fe} + U_{be-be} + U_{n-be} + U_{fe-fe} + U_{\text{light}} \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

光による作用は基本的には電磁場による作用と考えられるが、本研究では比較的小さい磁場による効果を無視し、電場のみと考え、

$$E = E_0 \cdot \cos \theta \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

とする。 $E_0, \theta, \omega, \varphi$ はそれぞれ光電場の大きさ、照射角、角振動数、位相である。したがって、式(3)の光による系へのポテンシャルは、 M 個の原子からなる系においては、 $e \cdot Z$ を原子核の電荷と考えると、

$$U_{\text{light}} = U_{\text{light},be} + U_{\text{light},fe}$$

$$U_{\text{light},be} = \left\{ \sum_i^M e \cdot (Z-1) \cdot X_i \cdot E + \sum_{be}^{(Z-1)M} (-e) \cdot x_{be} \cdot E \right\}$$

$$U_{\text{light},fe} = \left\{ \sum_i^M e \cdot X_i \cdot E + \sum_{fe}^M (-e) \cdot x_{fe} \cdot E \right\} \quad \cdots \cdots \cdots (5)$$

と表される。さらに原子核と束縛電子を電荷原子(イオン)として考える。運動の特性時間、質量の違いから、系の波動関数を自由電子の波動関数 Ψ_{fe} とイオンの波動関数 Ψ_i とに分離できると考えられるから

$$\Psi = \Psi_i \cdot \Psi_{fe} \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

とできる⁽²⁾⁽³⁾⁽⁹⁾。

イオンの波動関数はイオンの束縛電子の作用を含み、これは光の電場 $U_{\text{light},be}$ および自由電子 U_{be-fe} 、他のイオン中の束縛電子 U_{be-be} 、原子核電荷 U_{n-be} との作用により、イオンの誘導分極を結果的に生じさせる。光の電場に対してはこの誘導分極と等価な双極

子モーメントを考えると,

$$U_{\text{light},be} \equiv \sum_i^M \sum_{j \neq i}^M q \cdot (\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_0) \cdot \mathbf{E} \dots \dots \dots (7)$$

と表される。 q はイオン中の束縛電子の誘導双極子に関するパラメータである。一方、この誘導分極はイオン・イオン間ポテンシャルを変化させるが、結果的に総合して

$$U_{n-n} + U_{be-fe} + U_{be-be} + U_{n-be} = U_{i-i} \\ U_{n-fe} = U_{i-fe} \dots (8)$$

と表されるとする。

イオンの運動に関しては量子力学的な運動エネルギーが小さく量子効果が無視できるとして、式(6)を式(1)に代入して式(7), (8)を用いると、基礎式は次のようになる。

$$M_i \frac{\partial^2 \mathbf{X}_i}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_i} \left\{ \sum_{\text{all-space}} \rho_{fe} \cdot U_{i-fe} + U_{i-i} \right. \\ \left. + e \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{X}_i + \sum_{j \neq i}^M q \cdot \mathbf{E} \cdot (\mathbf{R}_{ij} - \mathbf{R}_0) \right\} \dots \dots \dots (9)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{fe}}{\partial t} = \left\{ K_{fe} + U_{i-fe} + U_{fe-fe} \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^M e \cdot \mathbf{E} \cdot (\mathbf{X}_i - \mathbf{x}_e) \right\} \psi_{fe} \dots \dots \dots (10)$$

誘導分極したイオン間ポテンシャル U_{i-i} については次のように考える。いま、自由電子が光照射により状態1から状態2へ変化するとする。状態1では、自由電子は基底状態にありイオンの近くに局在化した状態であるとし、状態2では光照射により基底状態と比較してその分布が広がっている(非局在化)とする。このような状態1, 2におけるイオン間ポテンシャルをそれぞれ U_{local}^{i-i} , U_{deloc}^{i-i} とすると、その励起過程のイオン間ポテンシャル U_{i-i} は、それら二つの状態の中間の値をとり、線形的な重なり合わせであると考えられ、

$$U_{i-i} = \alpha \cdot U_{\text{local}}^{i-i} + (1-\alpha) \cdot U_{\text{deloc}}^{i-i} \dots \dots \dots (11)$$

と表せる。状態1, 2の重なり度合を表すパラメータ α は自由電子の状態1と2の位置の違いの関数と考えられる。このときその重なり度合 α は自由電子場の双極性を示す物理量 β に関係し、比例関係を仮定すると

$$\alpha = \{\beta_{\text{deloc}} - \beta\} / \{\beta_{\text{deloc}} - \beta_{\text{loc}}\} \dots \dots \dots (12)$$

$$\beta = \sum_{i,j} \sum_{\text{all-space}} e \cdot \rho(\mathbf{x}_e) \cdot |\mathbf{X}_i - \mathbf{x}_e| \dots \dots \dots (13)$$

と表せる。ここで自由電子の広がりとの和 β が β_{loc} であるとき、イオン間ポテンシャルは U_{local}^{i-i} であり、 β_{deloc} であるとき、イオン間ポテンシャルは U_{deloc}^{i-i} となる。これらの自由電子場による双極性を示すパラメータ β_{loc} , β_{deloc} , 自由電子場によるイオン間ポテンシャルを特徴付ける U_{local}^{i-i} , U_{deloc}^{i-i} は物質の特性により異

なり、本研究では計算パラメータとして扱う。

2.2 数値計算手法 式(10)の数値計算には次式に示す Splitting operator 法⁽²⁾⁽³⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いることとする。

$$\psi_{fe}(t_0 + \Delta t) = \exp\left(\frac{i\hbar \Delta t}{4m_e} \nabla^2\right) \exp(-i\Delta t U^e / \hbar) \\ \exp\left(\frac{i\hbar \Delta t}{4m_e} \nabla^2\right) \psi_{fe}(t_0) \dots \dots \dots (14)$$

ただし U^e は式(10)中のポテンシャル項である。この式の空間微分の項の計算は、高速フーリエ変換(FFT)によるアルゴリズムを用いてフーリエ空間で行う。すべての自由電子をそれぞれ 32×32 の格子点上の数値関数で表し(1格子間隔=1 Å), 時間ステップ 10^{-17} s で時間積分した。格子点の端は自由境界とした。式(9)の数値計算には分子動力学法によって、中心差分法を用いて積分し⁽¹¹⁾, その時間ステップは 0.2×10^{-15} s を用いた。したがって計算手順としては式(9)を積分した後、質点粒子の動きを止め、式(10)を展開することとした。式(9), (10)のポテンシャル項については、 U_{local}^{i-i} , U_{deloc}^{i-i} には Lennard-Jones(12-6)形ポテンシャル、 U_{i-fe} , U_{fe-fe} にはクーロン形ポテンシャルを用いたが、それら物質系の特性と光特性の運動変化への影響を調べることを目的とするため物質は特定しないこととした。基底状態の系のポテンシャル以外に、系の特性を表すパラメータとしては

$\epsilon(U_{\text{deloc}}^{i-i})$: 励起ポテンシャルの Lennard-Jones パラメータ

$\sigma(U_{\text{deloc}}^{i-i})$: 励起ポテンシャルの Lennard-Jones パラメータ

q : 束縛電子の双極子係数

β_{loc} : 自由電子場の双極子係数

β_{deloc} : 自由電子場の双極子係数

があるが、本研究ではそれぞれ $\epsilon(U_{\text{local}}^{i-i})$ [J], $\sigma(U_{\text{local}}^{i-i})$ [m], $q = 3.7 \times 10^{-18}$ [C], $\beta_{\text{loc}} = 1.8 \times 10^{-10} \times e$ [C·m], $\beta_{\text{deloc}} = 17.0 \times 10^{-10} \times e$ [C·m] を基準値とし、これによる無次元化パラメータを (ϵ^* , σ^* , q^* , β_{loc}^* , β_{deloc}^*) と表す。以下の図で基準値以外のパラメータを用いた場合は図中に表示した。

3. 光特性の系への作用

2章までに示した量子分子動力学法を用いて、光の特性の違いが系の運動変化にどのような違いをもたらすかについて数値計算を行い、その結果について考察する。図1は計算系の光照射とイオン、電子の初期条件を示し、1-A, 1-B, 1-Cはそれぞれ2原子, 7原子, 13原子から構成される原子系を示している。光の照

Fig. 1 Atomic configuration of ions and electrons with light irradiation

Fig. 2 Effects of light parameters on the final state: Atomic dimer ($\epsilon^*=0.5$, $\sigma^*=1.3$)

射方向および位相, 原子系の初期運動状態の違いは系の分解, 運動変化に影響を及ぼすが, 本研究では光電場の変動方向は図1中の X -light の方向に固定し, 位相は $\varphi=0$ を用いる.

3・1 運動エネルギーへの影響 図2は図1の1-Aの原子系における, 照射光特性と系の状態変化を示したものである. 図2中の $\times$ は本研究で用いた光の特性(光のエネルギー, 光電場の大きさ)を示している. また図2中の線の種類の違いは光照射後400 fsにおける系の状態変化の違いを示しており, 光電場が大きい場合には, イオン化, 系の分解, 運動エネルギーの変化が観察された. 例えば光のエネルギーが0.018, 0.03, 1.15 eV の場合には, 10^9 V/m 以上の光電場の場合に系の分解がみられ, 0.3, 2 eV の場合には 10^{10} V/m 以上の場合に系の分解が観察された. これらは, 光照射以前の系の振動運動周波数に相当するエネルギーが0.03 eV であり, また系の自由電子が1.15 eV 付近に吸収ピークをもつことに関係しており, そのような光の振動数の場合には光照射による影響を受ける効率が高いためである. しかし光電場の大きさが 10^{10} V/m 以上になると, すべてのエネルギーの光照射により系の運動変化, 分解がみられるようになる.

図3は光エネルギーおよび光電場の大きさを変化さ

(a) Effect of light energy ($E_0=10^9$ V/m)

(b) Effect of light electric field ($\hbar\omega=0.018$ eV)

(c) Effect of light electric field ($\hbar\omega=1.15$ eV)

Fig. 3 Effects of light character on the time history of kinetic energy ($\epsilon^*=0.5$, $\sigma^*=1.3$)

せた場合の系(図1-A)の運動エネルギーの履歴である. 図3(a)は光電場の大きさ E_0 が 10^9 V/m で光のエネルギー $\hbar\omega$ を変化させた場合である. 0.3, 2 eV の場合には0 eV, つまり光照射のない場合と同じであり, 運動エネルギーに対する影響は観察されない. また系の分解が観察された0.018, 0.03, 1.15 eV の光照射においても, 振動運動エネルギーの履歴はそれぞれ異なっている. 1.15 eV の場合には光照射直後, 運動エネルギーが上昇がみられるのに対し, 0.03, 0.018 eV の場合には振動しながら運動エネルギーの上昇している様子が観察される. 図3(b)は光のエネルギーが0.018 eV で光電場の大きさを変化させた場合である. 10^8 V/m の場合には 10^7 V/m と比較して運動エネルギー変化の位相の遅れや振幅の変化がみられるが, 10^9 V/m の場合には位相はむしろ速くなり運動エネルギーの振幅の増加がみられる. 図3(c)は光のエネルギーが1.15 eV の場合である. 10^8 V/m の場合には0.018 eV の場合同様に運動エネルギー変化の位相の遅れや振幅の変化がみられるが, 10^9 V/m の場合には運動エネルギーの振動がなくなったようにみえる. このように0.018, 1.15 eV の場合ともに光電場が大きいほど, 運動エネルギーの増加が大きい. 光

Fig. 4 Atomic deformation: Effect of light electric field ($\epsilon^*=0.5$, $\sigma^*=2.0$, $\hbar\omega=0.03$ eV)

エネルギーの違いは系の運動変化の特性に関係し、光電場の大きさは、運動変化の大きさや速さに関係していることがわかる。

3・2 系の変形への影響 光照射による原子系の運動エネルギーの変化とともにその構成構造がどう変化するかということが問題であるが、この影響を調べるために、図1の1-Bの7個の原子系について光照射を行った。図4は光のエネルギーが0.03 eVで、光電場の大きさ E_0 を変化させた場合の光照射後の自由電子の電荷密度分布およびイオンの位置を示している。図4中の矢印は光電場の変動方向を示す。 0.75×10^9 V/m の場合には、時間経過とともに系の変形がみられ、 2.5×10^9 、 5.0×10^9 V/m の場合には系の分解が観察される。また分解によって生じたフラグメントは2個または3個の原子からなるクラスターや孤立原子になり、それらは光の変動方向に対して平行な並進速度をもっている。その分解の特性時間、フラグメントの並進速度の大きさは光電場が大きいほど速い。

図5は光電場の大きさが 2.0×10^9 V/m で光エネルギーを変化させた場合である。光エネルギーの違いにより系の分解の違いやフラグメントの違いがみられるが、それらの並進速度が光電場の変動方向と平行であることは相似している。100 fs後の系の変形は0.03, 0.05, 0.07 eV の場合は同様であるが、300 fs後の系の分解は0.07 eV の場合よりも0.03, 0.05 eV のほうが進んでいる。このことは、原子間の振動運動が0.01 eV から0.03 eV のエネルギーに相当する振動周波数で振動していることと関係があり、系の運動エネルギー上昇、系の振動周波数の運動エネルギーに対する依

Fig. 5 Atomic deformation: Effect of light energy 1 ($\epsilon^*=0.5$, $\sigma^*=2.0$, $E_0=2.0 \times 10^9$ V/m)

Fig. 6 Atomic deformation: Effect of light energy 2 ($\epsilon^*=0.5$, $\sigma^*=2.0$, $E_0=2.5 \times 10^9$ V/m)

存性、光の周波数の関係によって決まると考えられる。

図6は光電場の大きさが 2.5×10^9 V/m の場合における変形の様子である。1.8 eV の光照射の場合には系の分解が観察されないが、2.0, 2.2 eV の光照射の場合には系の分解がみられる。分解によるフラグメントは孤立原子となっており、それらは光電場の変動方向に関してランダムな並進速度をもっている。また100 fsでは2.0 eV の場合より2.2 eV の光照射の場合のほうが、系の分解が速く進んでいるが300 fsでは分解した原子の並進速度は2.2 eV より2.0 eV の場合のほうが速い。これらの違いは光照射の系への影響の速さが光エネルギーによって異なることによって生じ

ていると考えられる。また光照射による系の分解の過程、フラグメントの種類、運動状態は、光エネルギーが 0.03 eV から 0.07 eV までの赤外線である場合と光エネルギーが可視光である 2.0, 2.2 eV の場合とでは明確な違いが観察された。

4. 光熱変換機構

3 章では照射光特性と系の運動変化について考察した。この運動変化は光が熱に変換される機構の違いに起因すると考えられる。式(9)の右辺をみるとイオンの運動エネルギーの変化は、イオン・自由電子間ポテンシャル(第1項)、イオン・イオン間ポテンシャル(第2項)、イオン静電荷に対する光電場ポテンシャル(第3項)、イオン内束縛電子に対する光電場ポテンシャル(第4項)に起因している。第1項のイオン・自由電子間ポテンシャルはクーロン吸引力であり、その作用は比較的長時間においては作用するが fs, ps などの短時間における系の変形・分解には大きくは作用しないことが予備計算によってわかっている。第2項のイオン・イオン間ポテンシャルは前述したようにイオンの束縛電子による動的誘導ポテンシャルを含み、光熱変換としては光照射下の自由電子場によるイオン間ポテンシャル変化として働く。第3項のイオン静電荷に対する光電場ポテンシャルは、電荷電子であるイオンに等しく作用するため系全体の並進速度には影響を

与えるが系内部の振動運動エネルギーには大きな影響を与えない。第4項はイオンの分極に対する光電場の直接作用である。

これら各項が光熱変換に対してどのような働きをするのかをみるために、図1-Cの13原子から構成される系に赤外線から可視光までの光を照射し、系の運動エネルギー変化および状態変化を調べた。運動エネルギー変化を表す具体的な物理量として、ここでは 90 fs 後の系の振動運動エネルギーと系の構造変化を表す物理量として次式で表される系の重心 $\mathbf{r}_0$ と原子間距離の変化(以下、系の変位という)を考えた。

$$S = \sum_{i=1}^{13} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0| \quad \dots\dots\dots (15)$$

本研究で用いた原子系の光照射のない初期状態での S の値はおよそ 7.6×10^{-9} m である。

4.1 自由電子場によるイオン間ポテンシャル変化の作用 (U_{i-i}) 図7は照射光エネルギーに対する系の変位 S と振動運動エネルギーの変化を図示したものである。ほとんどのエネルギーの光照射において光電場が大きいほど、系への分解、運動エネルギー増加への効果が大きくなることがわかる。90 fs における系の振動運動エネルギーは光のエネルギーが 0.03 eV 付近であるとき最も大きくなる。2 eV の光照射の場合には振動運動エネルギーは光電場が大きくなってあまり変化しないが、系への分解への影響は強くな

Fig. 7 Kinetic energy and atomic deformation (90 fs) : Effects of light energy ($\sigma^*=0.5$, $\epsilon^*=1.1$, $\beta_{\text{delec}}^*=0.18$)

Fig. 8 Kinetic energy and atomic deformation (90 fs) : Effects of light energy ($\sigma^*=0.5$, $\epsilon^*=1.2$, $\beta_{\text{delec}}^*=0.18$)

Fig. 9 Kinetic energy and atomic deformation (90 fs) : Effects of light energy ($\sigma^*=0.5$, $\epsilon^*=1.2$, $\beta_{\text{detoc}}^*=0.18$, $q^*=0.1, 1.0$)

る。

同様の場合で系のパラメータ σ^* だけを 1.2 に変化させた場合を計算し、その結果を図 8 に示す。 $\sigma^*=1.1$ の場合と比較して、光のエネルギーが 2.0 eV の場合に運動エネルギーの増加や分解への影響が強くなっている。このように式 (9) の第 2 項、自由電子場によるイオン間ポテンシャル変化の作用は光エネルギーが 2.0 eV などの可視光のときに主として作用することがわかる。

4.2 イオンと光電場の直接的作用 イオンの分極と光電場の直接的な作用をみるためにイオンの双極性が小さくなった場合 ($q^*=0.1$) について、同様な系の運動エネルギーおよび変位を数値計算し、その結果を図 9 に示す。 $q^*=1.0$ の場合と比較すると、 $q^*=0.1$ の場合は光のエネルギーが 0.03, 0.1 eV の場合に振動運動エネルギーの減少や変位への影響が小さくなっており、光エネルギーが 0.3, 2.0 eV の場合にはほとんど変化がみられない。このように束縛電子による分極と光電場との直接作用は照射光のエネルギーが系の振動運動に近い赤外線の場合に作用することがわかる。

光のエネルギーが赤外線の場合はイオンと光電場の直接作用は光の電場が $(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0)$ に平行であるときに最大になることから、光照射により系の変形が大きくなって系が回転運動を開始すると光照射の影響を受け

にくくなり、原子がクラスタになりやすいのではないかと考えられる。照射光が可視光の場合には、自由電子場によるイオン間ポテンシャル変化の作用は光電場の変動方向によらないために変形によってクラスタが生じたとしても、光照射の影響を受け、フラグメントが孤立原子状態になりやすいと考えられる。

5. 結 論

光照射による物質の熱運動変化の非定常過程を解析する量子分子動力学の計算手法を考え、光の特性、物質の特性とその熱運動変化の関係を定性的に明らかにした。

量子分子動力学の計算手法としては、物質を構成する原子を原子核とそれを取り巻く束縛電子および自由電子からなるとし、さらに原子核と束縛電子を電荷原子(イオン)として考え、電子に関しては量子動力学的に時間に依存したシュレディンガー方程式を解き、それ以外の原子(イオン)に関しては質点粒子として扱い分子動力学にニュートンの方程式を解いた。光の作用は電場作用のみ考え、シュレディンガー方程式の自由電子とニュートンの方程式におけるイオン間ポテンシャルとの作用を考えた。後者についてイオンに含まれる束縛電子による誘導分極のために、光の作用は直接光の電場によるものと自由電子電場によるものがあるが、前者についてはイオンの誘導双極子、後者に対してはイオン間ポテンシャルの変化として取扱った。このような計算手法を原子 2 個から 13 個からなる原子系に適用し、光・物質の特性とその熱運動変化の関係を定性的に考察し、次のことを明らかにした。

(1) 光の周波数が原子間振動に近い場合には(熱エネルギーレベル)、主として原子内束縛電子の誘導分極に働く光電場の直接作用によって系の熱運動変化が生じる。したがって

(i) 光照射による系の運動変化は、光の周波数が系の原子間振動数に近いほど効果が大きい。

(ii) 光照射による原子系の変形、分解は光電場の変動方向に依存する。系の変形は光電場の変動方向に大きくなる傾向をもつ。また電子エネルギーレベルの光照射による系の分解と比較して、原子系がクラスタになりやすい。

(2) 光の周波数が自由電子の吸収スペクトルに近い場合には(電子エネルギーレベル)、自由電子の光吸収に伴う状態変化によって生じるイオン(束縛電子と原子核)間ポテンシャルの変化が系の熱運動変化を支配する。したがって

(i) この運動変化では、Lennard Jones パラメー

タ σ^* が大きいなどイオン間に大きな力が働くように変化した場合ほど、系の運動エネルギー変化は大きい。

(ii) このとき、光照射による原子系の変形、分解はその光電場の変動方向に依存せず、変形後の原子やクラスタは光電場の変動方向に対してランダムな並進速度をもつ傾向をもち、かつ原子系は孤立原子状態になりやすい。

(3) 光のエネルギー密度は、主として系の状態変化、運動変化の速さに関係する。その結果として変形が大きい場合には変形した原子やクラスタの並進速度と関係し、照射光のエネルギー密度が大きいほどそれらの並進速度が大きい。

文 献

- (1) Qiu, T., Aoki, I. and Kotake, S., *Thermal Sci. Eng.*, **3-3** (1995), 95-101.
- (2) Shibahara, M. and Kotake, S., *Proc. ASME/JSME Thermal Eng.*, **1** (1995), 461-466.
- (3) Shibahara, M. and Kotake, S., *Proc. 3rd KSME JSME Thermal Eng.*, **3** (1996), 301-306.
- (4) Shibahara, M. and Kotake, S., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **40** 13 (1997), 3209-3222.
- (5) Shibahara, M. and Kotake, S., *Thermal Sci. Eng.*, **3-3** (1995), 15-20.
- (6) Thachuck, M. and Wandlaw, D. M., *J. Chem. Phys.*, **102** (1995), 7462-7471.
- (7) Garcia Vela, A. and Gerber, R. B., *J. Chem. Phys.*, **103** (1995), 3463-3473.
- (8) 芝原正彦・小竹進, 機論, **60** 573, B (1994), 1690-1697.
- (9) Haug, K. and Metiu, H., *J. Chem. Phys.*, **95** (1991), 5670-5680.
- (10) Feit, M. D., Fleck, J. A. Jr. and Steiger, A., *J. Comput. Phys.*, **47** (1982), 412-422.
- (11) 小竹進, 分子熱流体, (1990), 182, 丸善.
- (1) Qiu, T., Aoki, I. and Kotake, S., *Thermal Sci. Eng.*,