

分子の多重イオン化過程に対する 第一原理シミュレーション

(筑波大 物理¹, 筑波大 計科セ²) 川下洋輔¹, 中務孝^{1,2}, 矢花一浩^{1,2}

レーザーパルスを用いた分子の配向や結合の選択的解離といった分子制御は大変な興味を持たれており、様々な研究がなされている。また、高次高調波発生をはじめとする強レーザーパルス照射に起因する電子の非線形現象にも大きな注目が寄せられている。こういった様々な研究の背景には、レーザー技術の発展が大きく関係している。現在、レーザー技術のフロンティアの一つにレーザーパルスの超短パルス化、超高強度化がある。レーザーパルスの時間幅はフェムト秒 (10^{-15} sec) からアト秒 (10^{-18} sec) の領域に達しており、そのような領域のレーザーパルスを用いることによって、分子中のイオンの実時間計測、さらには電子の実時間計測が可能となる。また、強度に関しては、 $10^{13} \sim 10^{15}$ [W/cm²] といった分子内で電子に対する電場と同程度のレーザーを生成することが可能であり、このような強度において多重イオン化、高次高調波発生といった非線形現象が現れることが知られている。こういった非線形、非摂動的な電子ダイナミクスを理論的に記述する手法として時間依存密度汎関数法 (Time dependent density functional theory : TDDFT) は有用な手法である。

我々は本研究で、分子における強レーザー場中の電子・イオンダイナミクスを第一原理的に記述することを目的として、実空間、実時間発展による TDDFT を用いて電子状態とイオンの運動が結合した、電子・イオンダイナミクスを記述する手法を開発した。実空間法では電子波動関数を格子状に分割した空間の各格子点上で定義する。電子状態の時間発展は、以下に示す時間依存 Kohn-Sham 方程式を直接解き進めることによって記述する。¹⁾

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r}, t)] + V_{\text{ion}}(\vec{r}, \vec{R}) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (1)$$

ここで ψ_i は電子の一粒子波動関数、 ρ は電子密度、 V_{eff} は電子密度に依存した有効ポテンシャル、 V_{ion} はイオンからのポテンシャルである。イオンダイナミクスに関しては、実時間発展 TDDFT で記述した電子状態を考慮して、イオンに働く力を計算し、その力をもとにして古典的なイオンのダイナミクスの記述を行う。²⁾ イオンに働く力には正に帯電したイオン同士のクーロン斥力、レーザー場から直接受ける力と電子分布からの寄与の三種類がある。

$$M \frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial t^2} = \mathbf{F}^{\text{ion-ion}} + \mathbf{F}^{\text{ion-ext}} + \mathbf{F}^{\text{ion-elec}} \quad (2)$$

ここで、 M はイオンの質量、 \mathbf{R} はイオンの座標である。このうちイオン同士のクーロン斥力 $\mathbf{F}^{\text{ion-ion}}$ とレーザー場からの力 $\mathbf{F}^{\text{ion-ext}}$ は直接的なものであるため、記述するのに特に難しい問題はない。しかし、電子からの寄与は電子の量子論的な運動が原因であるため取り扱いが難しくなる。この力の計算には、Feynman-Hellman(F-H) の定理を用いる。F-H の定理によると、イオンに働く力はイオンポテンシャルのイオン座標での微分を電子波動関数で期待値をとることによって計算できる。F-H

力をあらわに表現すると以下の形になる。

$$F^{\text{ion-elec}} = - \sum_i^N \langle \psi_i | \frac{\partial V_{\text{ion}}}{\partial R} | \psi_i \rangle \quad (3)$$

ここで、 V_{ion} はイオンからのポテンシャルである。

今発表では今回開発した第一原理的に電子・イオンダイナミクスを記述する手法を用いて、窒素分子のクーロン爆発のシミュレーションを行ったので、その結果を示し、考察を行う。窒素分子のクーロン爆発の実験的な現状としては、 $N_2^{4+} \rightarrow N^{2+} + N^{2+}$ という多重イオン化によるクーロン爆発の過程において、レーザーパルスの時間幅が比較的長い場合 (55[fs]) 観測される N^{2+} の運動エネルギーは分子が平衡位置でクーロン爆発を起こした場合のエネルギーに比べて 56 % と大きく欠乏している。³⁾ 一方で、時間幅が短い場合 (10[fs]) の場合はエネルギーはほとんど欠乏しない。⁴⁾ このメカニズムについて、現在もまだ議論が続いている状態である。我々の手法でクーロン爆発のシミュレーションを行い、そのメカニズムに対する考察を行う。シミュレーションの一例を図 1,2 に示す。この例では 800[nm],30[fs], で強度 $4.1 \times 10^{15} \text{ [W/cm}^2\text{]}$ のレーザーを用いた。レーザーの偏光方向は分子軸と平行である。図 1 から 25fs 付近で分子の結合が切れていることがわかる。図 2 から、イオンが十分に離れていない状態ではイオンに働く力は荷電した点粒子間のクーロン力に比べて小さいことがわかる。しかし 25fs 以後は電子が各イオンの周りに局在化し、イオンに働く力がクーロン力に一致している。

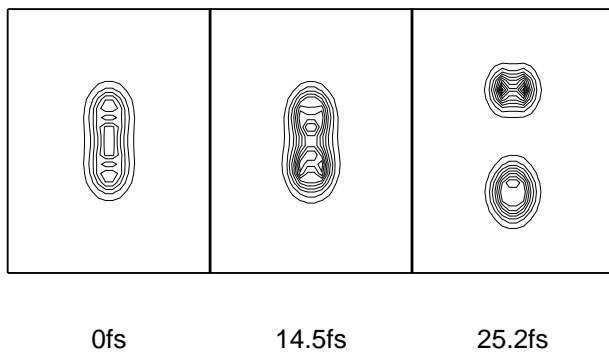


図 1 分子軸を含む面での電子密度のスナップショット。レーザーの照射は 30[fs] まで続くが、照射中にイオン間距離が伸び、電子が局在化している。

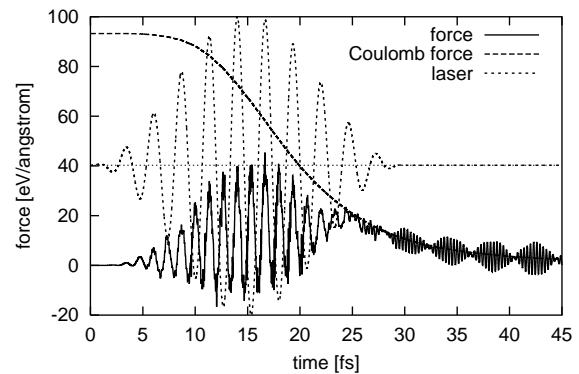


図 2 実線はイオンに働く力、点線は点粒子とした場合の N^{2+} イオン間に働くクーロン力である。

- 1) K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. B54, 4484(1996)
- 2) O.Sugino and Y.Miyamoto, Phys. Rev. B59, 2579(1999)
- 3) J. McKenna et al. Phys. Rev. A73, 043401(2006)
- 4) E. Baldit et al. Phys. Rev. A71, 021403(R) (2005)