

時間依存密度汎関数法によるクーロン爆発過程の 第一原理シミュレーション

(筑波大 数物科¹, 筑波大 計科セ², 理研 仁科センター²) 川下洋輔¹, 中務孝^{2,3}, 矢花一浩^{1,2}

時間依存密度汎関数法 (TDDFT) は電子励起及び、原子、分子、固体中の電子ダイナミクスを記述する手法として大きな発展を遂げている。TDDFT の応用には大きく分けて二つの方法があり、一つは外場を摂動的に取り扱うことによって、線形応答の範囲内で電子励起状態や光学応答などの現象を記述する方法であり、もう一つの応用は、強レーザーなどによって引き起こされた非線形、非摂動電子ダイナミクスを記述する方法である。

我々は TDDFT を用いて分子における電子及びイオンの三次元ダイナミクスを記述する手法の開発を行っている。電子に関しては、TDDFT の基礎方程式である時間依存 Kohn-Sham 方程式を実時間発展で直接解き進めることによって量子論的な電子ダイナミクスの記述を行っている。[1]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) = \left\{ h_{\text{KS}}[\rho(\vec{r}, t), \vec{R}_a] + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) - iW(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}, t), \quad (1)$$

$$\psi_i(\vec{r}, t + \Delta t) \simeq e^{-i(h_{\text{KS}}[\rho(\vec{r}, t), \{\vec{R}_a\}] + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) - iW(\vec{r}))\Delta t/\hbar} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (2)$$

ここで、 ψ_i は一粒子波動関数、 ρ は電子密度で、 $\rho = \sum_i |\psi_i|$ で定義される。 h_{KS} は Kohn-Sham ハミルトニアン、 V_{ext} は外場、 $-iW(\vec{r})$ は吸収ポテンシャルである。この実時間発展法は、線形、非線形両方の現象を同一の枠組みで記述することが可能な手法である。また我々は、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実空間法を用い、さらに空間的な対称性を全く課さない完全な三次元計算を行っている。イオンに関しては Ehrenfest の定理によって電子状態を考慮した力を計算し、その力を元に古典的な記述を行っている。イオンに働く力で、電子からの寄与は以下のように電子状態を考慮したものとなっている。

$$\vec{F}_a^{\text{elec-ion}} = - \int d\vec{r} \frac{\partial V_{\text{ion}}(\vec{r}, \vec{R}_a)}{\partial \vec{R}_a} \rho(\vec{r}, t) \quad (3)$$

ここで、 $V_{\text{ion}}(\vec{r}, \vec{R}_a)$ はイオンからのポテンシャルである。

物質内で価電子がイオンから受ける電場と同程度の高強度 ($\approx 10^{15}$ [W/cm²]) 及びイオンの典型的な運動のタイムスケールに比べて十分短いパルス幅 ($\approx 10^{-15}$ [fs]) のレーザーパルスを用いることによって非線形電子ダイナミクスが関与した様々な興味深い現象が引き起こされることはよく知られている。例えば、トンネルイオン化、再散乱、高次高調波発生、多重イオン化、イオン化促進過程、クーロン爆発などがその例である。我々は TDDFT+Ehrenfest ダイナミクスの方法を用いて、強レーザーパルス下の分子における電子の非線形ダイナミクス及びイオンダイナミクスの記述を行い、強レーザーパルスによって引き起こされる現象のメカニズムの解明を行っている。我々はこれまで

に、特にクーロン爆発に着目して研究を行ってきた。これまでは N_2 分子に対してシミュレーションを行い、爆発によってイオンが獲得する運動エネルギーのパルス幅依存性のメカニズムについて考察を行った。また、レーザーの偏光方向と分子軸が並行でない場合、分子は爆発の過程でレーザーの偏光方向に 10fs 程度の短いタイムスケールで配向し、パルス幅が短すぎると配向できないことを見出した。

今回我々は対象を三原子分子である H_2S に拡張する。 H_2S のクーロン爆発の実験において菱川らが、分子軸に対するレーザーの偏光方向の違いによって爆発の様相が大きく異なることを見出している。[2] 我々はシミュレーションによってそのメカニズムの解明を試みる。図 1 は電子基底状態での分子構造と分子軸を示している。図 2 は $\theta_{12} = \angle HSH$ の時間変化をそれぞれの偏光方向に対して示したものである。偏光方向の違いによって明らかに爆発の様相が異なっている。講演ではこのメカニズムについて考察する。

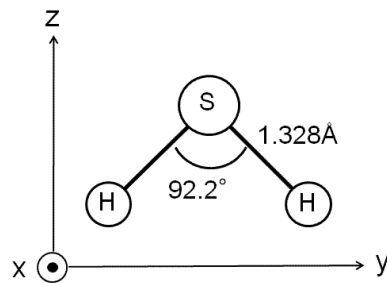


図 1 電子基底状態における分子構造と分子軸

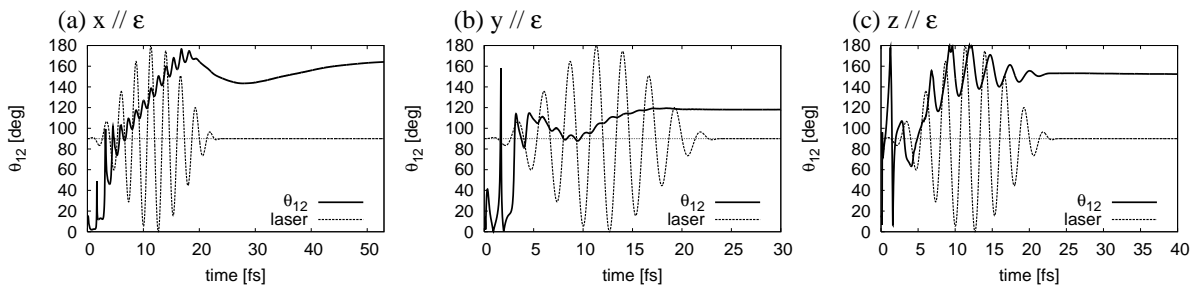


図 2 θ_{12} の時間変化。(a) : レーザーの偏光方向が \hat{x} の場合、(b) : レーザーの偏光方向が \hat{y} の場合、(c) : レーザーの偏光方向が \hat{z} の場合

[1] K.Yabana and G.F.Bertsch 1996 Phys. Rev. B **54** 4484

[2] A. Hishikawa, E. J. Takahashi and A. Matsuda 2006 Phys. Rev. Lett. **97** 243002