

2 D11

強光子場中にある有機分子のトンネルイオン化率の第一原理計算

(関西原研¹, 筑波大物理²) ○乙部 智仁¹, 矢花 一浩²

【序】

強光子場と原子分子の相互作用を理解する上で、イオン化は非常に重要な過程である。これまでADK (Ammosov-Delone-Krainov)理論やKFR(Keldysh-Faisal-Reiss)による解析的手法やSAE(Single Active Electron)といった近似的計算法による研究が盛んにされてきた。また一、二電子系に対しては直接シュレディンガー方程式を解く手法による正確な計算がされており大きな成果を上げている。

近年、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を用いた多電子系に対するイオン化過程の第一原理計算が徐々になされてきている。しかしそれらの計算は軸対象な系に限定された二次元計算が殆どであり、より一般的な系を取り扱うには3次元の実空間計算が必要である。また、電子相関の影響も十分に調べられていない。

我々はTD-DFTの実時間実空間計算法を用いた第一原理計算による強光子場中の原子分子のイオン化過程の理解を目指している。その第一ステップとして、静電場中にある原子分子のトンネルイオン化率の計算を行った。以前の計算において、我々の計算法はO₂分子のイオン化率の抑制を再現し、その原因がHOMOの軌道の特性による事を明らかにした。今回我々は二原子分子よりも大きな分子(エチレン、ベンゼン) のトンネルイオン化率の計算を行った。最近の実験から有機分子のsaturation intensityが各分子のイオン化ポテンシャルに依存せず、ADK理論の予測より大幅にイオン化しにくくなる事が分かってきている。我々の計算結果から、電子相関による遮蔽効果が原子や二原子分子に比べて非常に大きくイオン化が抑制される事とHOMO以外からのイオン化が重要になっている事が分かった。

【計算法】

イオン化率が十分小さく、イオン化による電子の流れ密度が一定であるとするなら、静電場 (-eFz) 中のトンネルイオン化は静的な Khon-Sham 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}[n(r)] - eFz \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

で表す事ができる。この時に波動関数 ϕ_i に対して外向き波の境界条件を課す事でエネルギー固有値は複素数

$$\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + i\Gamma_i$$

となる。この固有値の虚数部 Γ_i からイオン化率 W が次式で求められる。

$$W = -\frac{2}{\hbar} \sum_i \Gamma_i$$

実際の計算では次の様な手順で行う。

ステップ1 . 静電場中での分子のハミルトニアンを計算する。このとき分子の外側にポテンシャルの壁を立ててイオン化を抑制する。

ステップ2 . 壁を取り外し、ハミルトニアンを固定して固有値を外向き波の境界条件のもとで求める。

このとき、実空間法で外向き波の境界条件を実現するのは困難なため、吸収境界条件を使い擬似的に外向き波の状態を実現させた。

【計算結果】

図1 . に Ar 原子、エチレン分子、ベンゼン分子のイオン化率をレーザー強度の関数としてプロット

した。各イオン化率は電子相関による遮蔽効果を考慮した時と、無視した場合を示している。塗りつぶされているのが遮蔽効果を無視したときのイオン化率である。Arではイオン化率はおよそ1/2程度に遮蔽効果によって抑制されている。一方エチレンでは約1/3、ベンゼンでは1/5程度までイオン化率が抑制されており、分子サイズが大きくなるに従って多電子効果によるイオン化率の抑制が重要になってくる事がわかる。

更に図2にベンゼン分子の各分子軌道からのイオン化率を示した。横軸はそれぞれの軌道の束縛エネルギーを示している。一般にイオン化はHOMOからのイオン化が支配的であるとされてきたが、本計算からより深く束縛された軌道からのイオン化も無視できずHOMOからのイオン化と同程度起きている事が分かった。これは大きく3つ程の理由が考えられる。

第一に、ベンゼンのHOMOが軌道である為に分子面上に電子が存在しない。これによってHOMOのイオン化率が小さくなる。これはO₂分子のイオン化抑制の機構と同じものである。二つ目の理由として、電子の遮蔽効果は浅く束縛された軌道に対してより強く影響するためさらにHOMOのイオン化が抑制されるものと思われる。なぜなら遮蔽効果を無視するとHOMOからのイオン化が支配的になる事が計算から分かっている。最後に分子が大きくなると軌道間のエネルギー差が小さくなるためにイオン化率が近くなる傾向にある事も重要であると思われる。

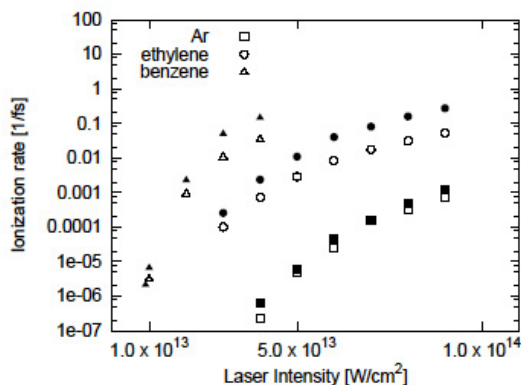


図1 . Ar,エチレン、ベンゼンのトンネルイオン化率。それぞれ塗りつぶされた点が遮蔽効果を無視した結果。

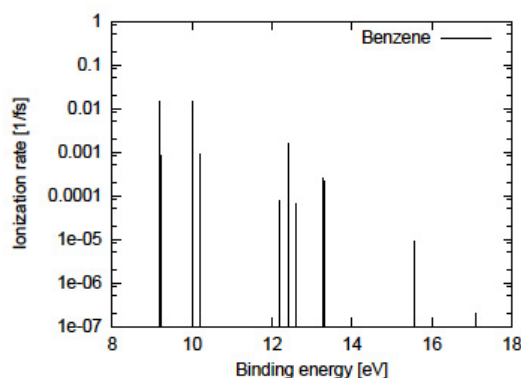


図2 . ベンゼンの各分子軌道からのイオン化率。