

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05024

研究課題名(和文) Efficient simulation of coupled electronic and nuclear motion in molecules in intense laser fields

研究課題名(英文) Efficient simulation of coupled electronic and nuclear motion in molecules in intense laser fields

研究代表者

LOETSTEDT ERIK (Loetstedt, Erik)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：80632984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究プロジェクトの目的は、強レーザー場における分子の量子力学的時間依存ダイナミクスのシミュレーションのための効率的な手法を開発することである。同一手法で、分子解離、振動励起、電子励起、およびイオン化のすべての過程を正確にシミュレーション出来ることを目指す。研究の結果として、強レーザー場と相互作用する最もシンプルな水素分子イオン(H<sub>2</sub><sup>+</sup>)を、拡張多配置時間依存ハートリーフォック法で正確にシミュレーション出来ることを示した。一般的で万能なレーザー分子相互作用のシミュレーション手法に向けて大きな一歩である。

第二のプロジェクトとして、二電子原子イオンの正確なトンネルイオン化の速度を計算した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

拡張多配置時間依存ハートリーフォック法は、分子解離、振動励起、電子励起、およびイオン化を正確にシミュレーション出来ることを実証することにより、レーザーと分子の相互作用の一般的かつ有望なシミュレーション方法であることを示した。

多配置時間依存ハートリーフォック法を使って計算した二電子原子イオンのトンネルイオン化の速度は、実験で測定したイオンの収量と組み合わせ、強レーザーパルスの強度を推定することが出来る。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present research project has been to develop an efficient method for the simulation of the quantum mechanical time-dependent dynamics of molecules in intense laser fields. The far-reaching goal is to have a method which can simulate both dissociation, vibrational excitation, electronic excitation, and ionization within the same theoretical framework. As a result of the current research, I showed that the simplest molecule, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, interacting with an intense laser field could be well simulated with the extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (Ex-MCTDHF) method, thereby providing a first step towards a complete and general theory of time-dependent laser-molecule interaction.

As a side project, I calculated accurate tunneling ionization rates of two-electron atomic ions. The ionization rates can be used in combination with experimental measurements to measure the focal intensity of strong laser pulses.

研究分野：計算化学

キーワード：TDSE 電子-核相関 時間依存ダイナミクス

## 1. 研究開始当初の背景

分子が強レーザー場と相互作用すると、分子の解離（化学結合の切断）、振動励起、電子励起、イオン化など、さまざまな種類のプロセスが同時に進行する。量子力学的に理解を得るためにはシュレーディンガー方程式を解く必要はあるが、これらすべてのプロセスを同一の理論フレームワークで表現することは難しい。レーザーと分子の相互作用の一般的な理論方法では、分子の構造が固定されていることを仮定して電子波動関数を計算するか、電子の波動関数がいくつかの電子状態に制限されていることを仮定して原子核の振動波動関数を計算することになる。振動励起とイオン化の両方を表現するための振動波動関数と電子波動関数を同時に計算できる有望な手法の一つは、拡張多配置時間依存ハートリーフォック（Extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock, 略して Ex-MCTDHF）法 [加藤と山内, J. Chem. Phys. **131**, 164118 (2009)] が知られている。Ex-MCTDHF 法は、電子ダイナミックスのために開発された MCTDHF 法を電子-陽子ダイナミックスに拡張された手法である。しかし、Ex-MCTDHF 法の基本運動方程式は導き出されているが、イオン化と解離の両方が同時に進行する強レーザー場における分子について、Ex-MCTDHF 法を使って正確な時間依存の波動関数を計算できるかは知られていなかった。さらに、Ex-MCTDHF 法の時間依存の非線形運動方程式を解く効率的な方法はまだ確立されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、強レーザー場と相互作用する分子の Ex-MCTDHF 運動方程式を解く効率的な手法を確立し、二原子分子でその手法をテストすることである。原理実証のデモンストレーションのためには、電子が 1 つしかない最も単純な分子である  $H_2^+$  が適切なモデル系である。 $H_2^+$  が原理実証のデモンストレーションに適しているもう一つの理由は、近似を使用せずに  $H_2^+$  の波動関数の数値計算が可能であるためである。近似無しで得られた波動関数と Ex-MCTDHF 法で得られた波動関数を比べることによって、Ex-MCTDHF 法の計算結果の精度を評価は可能になる。

さらに、強レーザー場と相互作用する分子および原子のイオン化過程、および電子励起過程を MCTDHF 理論でどのように表現と説明できるかを明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

Ex-MCTDHF 法の運動方程式を数値的に解くため、MATLAB (数値計算のソフトウェアパッケージ) を利用してコンピューターコードを作成した。Ex-MCTDHF 法では、 $H_2^+$  の電子-陽子波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, R, t)$  は次のように記述される、

$$\Psi(\mathbf{r}, R, t) = \sum_{j,k=1}^K C_{jk}(t) \phi_j(\mathbf{r}, t) \chi_k(R, t). \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{r}$  は電子の座標、 $R$  は核間距離、 $C_{jk}(t)$  はサイズ  $K \times K$  の時間依存係数行列、 $K$  は展開の長さを決める整数、 $\phi_j(\mathbf{r}, t)$  は時間依存電子軌道、 $\chi_k(R, t)$  は時間依存の振動基底関数を表す。整数  $K$  が大きいほど Ex-MCTDHF の計算精度がよくなる。円柱対称性を利用して、電子座標  $\mathbf{r}$  を 2 次元の  $\rho$ - $z$  グリッドを使って表現することができる。分子軸の回転は考慮していない。展開 (1) の要点は、展開係数  $C_{jk}(t)$  と電子軌道  $\phi_j(\mathbf{r}, t)$  および振動基底関数  $\chi_k(R, t)$  の両方が時間に依存していることである。標準的な手法 (Born-Huang 展開法) では係数行列  $C_{jk}(t)$  のみが時間に依存する。Ex-MCTDHF 法においては電子軌道も振動基底関数も  $C_{jk}(t)$  係数も時間に依存するおかげで、イオン化過程と励起過程の同時進行が効率的に計算することが可能になる。さらに、近似無しの波動関数を数値グリッド法で計算するためのコンピューターコードを作成した。数値グリッド法では、分子波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, R, t)$  を、式 (1) のような展開を行わずに直接計算できる。

## 4. 研究成果

この研究プロジェクトで得られた主な成果は、Ex-MCTDHF 法を利用して  $H_2^+$  の強レーザー場におけるダイナミックスの計算に成功したことである (参照論文 1 と 2)。強レーザー場 (レーザー場強度  $5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>、波長 400 nm) と相互作用する  $H_2^+$  の計算結果の一部を、図 1 に示す。ここでは Ex-MCTDHF 法および数値グリッド法で得られた  $H_2^+$  の核間距離の時間依存確率分布が示されている。図を見ることで振動励起 ( $R < 2$  Å の領域) と解離 ( $R > 4$  Å の領域) の両方がレーザーと分子の相互作用によって進行することがわかる。Ex-MCTDHF の計算精度の低い  $K=1$  の場合 (図 1 (a)) では  $H_2^+$  の解離過程が表現できていないが、計算精度の高い  $K=12$  の場合 Ex-MCTDHF 法で得られた計算結果 (図 1 (b)) は、数値グリッド法の計算結果 (図 1 (c)) とほとんど同じ様な結果が得られた。この計算結果によって、Ex-MCTDHF 法が、同時に進行する振動励起過程と解離過

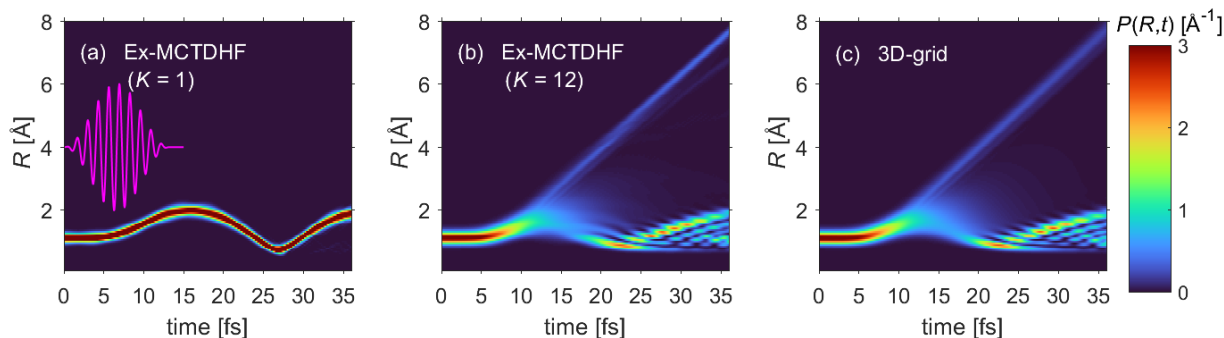


図1. (a) Ex-MCTDHF 手法 ( $K=1$ )、(b) Ex-MCTDHF 手法 ( $K=12$ )、および (c) 数値グリッド法によって得られた核間距離  $R$  の時間依存確率分布。1 Å (オングストローム)  $=10^{-10}$  m; 1 fs  $=10^{-15}$  秒。赤色が高い確率、濃紺色が低い確率を示している。シミュレーションで使用されたレーザー場 (波長 400 nm) の波形はパネル (a) の挿入図に示されている。

程における電子-核相関を表現できる効率的な手法であることを証明するに至った。

さらに、ドイツとハンガリーの共同研究者との共同研究で、MCTDHF 法を使って励起状態を計算するための方法を開発した(参照論文 3)。論文 3 が発表される前は、(i) MCTDHF 法で励起状態を定義する方法と (ii) MCTDHF 法で励起状態を計算する方法は知られていなかった。参照論文 3 では、新しく提案した手法を適用してヘリウム原子の励起状態を計算した。参照論文 3 で発表された手法は原子でも分子でも応用出来る手法のため、原子の励起状態だけでなく分子の励起状態にも応用が可能である。

MCTDHF 法のもう一つのアプリケーションとして、チェコの共同研究者と共同研究で、2 電子原子イオン (ヘリウム様原子) の正確なトンネルイオン化の速度を計算した (参照論文 5)。得られたイオン化速度は、実験測定で得られた原子イオンの収量と組み合わせて、強レーザーパルスのピーク強度を推定することができる。この方法では、最大  $10^{25}$  W/cm<sup>2</sup> の強度を持つ非常に強いレーザーパルスの焦点強度を正確に測定できることが期待される。

さらに、 $H_2$  のイオン化における電子-核相関を検討した (参照論文 4 と 6)。 $H_2$  分子のイオン化で放出される電子が  $H_2^+$  の振動の自由度と量子力学的に絡み合っている (エンタングルメントしている) ことを示した。 $H_2$  のイオン化によって  $H_2^+$  の振動運動が数十アト秒 (1 アト秒  $=10^{-18}$  秒) の遅れが存在していることも示した。

#### 参照論文

1. E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Time-dependent multiconfiguration method applied to laser-driven  $H_2^+$ ,” *Physical Review A* **99**, 013404 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevA.99.013404
2. E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Methods for the Simulation of Coupled Electronic and Nuclear Motion in Molecules Beyond the Born-Oppenheimer Approximation,” in *Springer Series in Chemical Physics* **119**, 197 (2019): *Progress in Photon Science, Recent Advances*, edited by K. Yamanouchi, S. Tunik, V. Makarov. DOI: 10.1007/978-3-030-05974-3\_10
3. E. Lötstedt, T. Szidarovszky, F. H. M. Faisal, T. Kato, and K. Yamanouchi, “Excited-state populations in the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **53**, 105601 (2020). DOI: 10.1088/1361-6455/ab7c3b
4. T. Nishi, E. Lötstedt, and K. Yamanouchi, “Entanglement and coherence in photoionization of  $H_2$  by an ultrashort XUV laser pulse,” *Physical Review A* **100**, 013421 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevA.100.013421
5. E. Lötstedt, M. F. Ciappina, and K. Yamanouchi, “Static-field ionization model of He-like ions for diagnostics of light-field intensity,” *Physical Review A* **102**, 013112 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevA.102.013112
6. T. Nishi, E. Lötstedt, and K. Yamanouchi, “Time delay in the coherent vibrational motion of  $H_2^+$  created by ionization of  $H_2$ ,” *Physical Review A* **102**, 051101(R) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevA.102.051101

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Loetstedt Erik, Ciappina Marcelo F., Yamanouchi Kaoru	4. 巻 102
2. 論文標題 Static-field ionization model of He-like ions for diagnostics of light-field intensity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 013112-1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.102.013112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nishi Takanori, Loetstedt Erik, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 102
2. 論文標題 Time delay in the coherent vibrational motion of H <sub>2</sub> <sup>+</sup> created by ionization of H <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A (Rapid Communication)	6. 最初と最後の頁 051101-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.102.051101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishi Takanori, Loetstedt Erik, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 100
2. 論文標題 Entanglement and coherence in photoionization of H <sub>2</sub> by an ultrashort XUV laser pulse	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 013421 ~ 013421
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.100.013421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Loetstedt Erik, Szidarovszky Tamas, Faisal Farhad H M, Kato Tsuyoshi, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 53
2. 論文標題 Excited-state populations in the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 105601 ~ 105601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6455/ab7c3b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Loetstedt Erik, Kato Tsuyoshi, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 99
2. 論文標題 Time-dependent multiconfiguration method applied to laser-driven H2+	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 013404-1-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.99.013404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Loetstedt Erik, Kato Tsuyoshi, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 119
2. 論文標題 Methods for the Simulation of Coupled Electronic and Nuclear Motion in Molecules Beyond the Born-Oppenheimer Approximation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Springer Series in Chemical Physics: Progress in Photon Science, Recent Advances	6. 最初と最後の頁 197 ~ 220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-030-05974-3_10	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Static field ionization rates of He-like ions for intensity measurements of ultraintense laser pulses
2. 発表標題 Erik Loetstedt, Marcelo F. Ciappina, and Kaoru Yamanouchi
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Marcelo F. Ciappina, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Tunnel and over-the-barrier ionization of He-like ions
3. 学会等名 PACIFICHEM (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Marcelo F. Ciappina, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Static-field ionization rates of He-like ions for intensity estimation of ultra-intense laser pulses
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science 2 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Marcelo F. Ciappina, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Static-field ionization rates of He-like ions by MCTDHF method
3. 学会等名 Annual Meeting of the Chemical Society of Japan
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Time-dependent multiconfiguration methods for laser-molecule interaction
3. 学会等名 XV International Workshop on Quantum Reactive Scattering (QRS 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Time-dependent multiconfiguration methods applied to H <sub>2</sub> <sup>+</sup> and He in intense laser fields
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tamas Szidarovszky, Farhad H M Faisal, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Excited-state populations in the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method
3. 学会等名 16th AMO symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Excited-state populations of laser-driven He by multiconfiguration time-dependent Hartree- Fock method
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Time-dependent multiconfiguration theory applied to the simulation of H <sub>2</sub> <sup>+</sup> in intense laser fields
3. 学会等名 The 9th Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science ( 招待講演 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Time-dependent multiconfiguration methods for the simulation of laser-atom and laser-molecule interaction
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2018 ( 招待講演 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Time-dependent multiconfiguration methods for the simulation of laser-atom and laser-molecule interaction
3. 学会等名 International Workshop Attosecond Physics at the Nanoscale (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Laser-induced dynamics of H <sub>2</sub> <sup>+</sup> by a time-dependent multiconfiguration method
3. 学会等名 Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tamas Szidarovszky, Farhad H. M. Faisal, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Excited-state populations of He exposed to intense laser fields by the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method
3. 学会等名 Annual meeting of the Japan Society for Molecular Science
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tamas Szidarovszky, Farhad H. M. Faisal, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Excited-state populations in laser-driven He by the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Erik Loetstedt, Tsuyoshi Kato, and Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Laser-driven dynamics of H2+ by a time-dependent multiconfiguration method
3. 学会等名 3rd ETH Zurich-UTokyo Strategic Partnership Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Webpage of the Yamanouchi lab <a href="http://www.yamanouchi-lab.org/index.html">http://www.yamanouchi-lab.org/index.html</a>
--

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
チェコ	ELI Beamlines	Czech Academy of Sciences		
ハンガリー	Eotvos Lorand University			
ドイツ	Bielefeld University			