

令和 6 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：2021～2023

課題番号：21K04990

研究課題名(和文) Time-dependent rovibronic wavefunctions of diatomic molecules

研究課題名(英文) Time-dependent rovibronic wavefunctions of diatomic molecules

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) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究プロジェクトにおいて、時間依存多配置法が、強いレーザー場に照射された気相分子のシミュレーションに使用できることを実証した。そして、三つの異なるタイプの分子励起過程、すなわち、電子励起、振動励起、回転励起のすべてを時間依存多配置法によって記述できることを示した。原理実証の最初のデモンストレーションとして、数サイクルの強いレーザーパルスにさらされた水素分子イオンのダイナミクスを計算した。電子励起と回転励起の過程を計算し、得られた結果を参照手法で得られた結果と比較することによって、時間依存多配置法が分子の時間依存ダイナミクスのシミュレーションを正確に記述できる手法であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子の振る舞いを基本的なレベルで理解したい場合、電子と陽子などの重粒子との相互作用、および電子間相互作用を理解する必要がある。短いレーザーパルスは、これらの相互作用をリアルタイムで探るためのツールである。しかし、短いレーザーパルスによって照射された分子の実験を解釈するには、理論的なシミュレーションが必要である。本プロジェクトにおいて、時間依存多配置法は、電子励起、振動励起、および回転励起という分子励起の三つのタイプを同時に計算できる時間依存分子ダイナミクスのシミュレーションに有望な手法であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In the present research project, I have demonstrated that a time-dependent multiconfiguration method can be used for the simulation of a gas-phase molecule irradiated by a strong laser field. I have shown that all three characteristic types of molecular excitation: electronic excitation, vibrational excitation, and rotational excitation can be treated by the time-dependent multiconfiguration method. In a first proof-of-principle demonstration, I simulated the dynamics of a hydrogen molecular ion exposed to an intense, few-cycle laser pulse. By calculating the extent of electronic excitation and rotational excitation, and comparing the obtained results with a reference method, I concluded that the time-dependent multiconfiguration method is an accurate method for the simulation of the time-dependent dynamics of molecules.

研究分野：強光子場科学

キーワード：レーザー分子相互作用 多配置手法 時間依存シュレーディンガー方程式

1. 研究開始当初の背景

分子が強力なレーザーパルスにさらされると、さまざまなダイナミックなプロセスが同時に進行する。分子内の電子は、レーザーパルスの電場によって強い力を受けて振動し始める。次に、電子に吸収されたエネルギーの一部が重い核に移動し、分子の振動と回転の励起を引き起こす。レーザー電場の強度が十分に強い場合、分子のイオン化と解離（化学結合の切断）も起こる。実験では、レーザーと分子の相互作用によって放出された電子、放出されたイオンを検出したり、分子または分子イオンから放出された光を計測する。しかし、分子が強いレーザー場に照射された後に起こる過程は複雑であるため、実験結果を完全に理解するためには理論的なシミュレーションが不可欠である。しかし、分子の3つの異なるタイプの励起プロセス（電子励起、振動励起、回転励起）を同時に扱う包括的な理論的手法は存在しないため、実験結果を完全に説明することは困難であった。

2. 研究の目的

この研究プロジェクトの目的は、強いレーザー場にさらされた分子の電子励起とイオン化、および振動と回転の励起の両方を扱うことができる方法を開発して実証することである。これは、軽い粒子である電子だけでなく、陽子などの重い粒子を量子力学で扱わなければならないことを意味する。分子内のすべての粒子の多体波動関数を計算するために、時間依存のシュレーディンガー方程式を解く手法を開発する。

3. 研究の方法

本プロジェクトに使われる基本手法は時間依存多配置手法である。この手法は以前に振動ダイナミクス [H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990)] と電子励起 [T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004)] に適用されたことがあるが、回転励起を含んだ分子ダイナミクスに適用した例はまだ無い。時間依存多配置手法では、分子の全波動関数を電子軌道と核軌道の積の線形結合に展開する。水素分子イオン (H_2^+) の例を取ると、波動関数の表現は次のようになる、

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{k,l=1}^K C_{kl}(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \chi_l(\mathbf{R}, t). \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{r} は質量中心系における電子の座標、 \mathbf{R} は分子軸を定義する陽子の分離ベクトル (図1を参照)、 $C_{kl}(t)$ ($k, l = 1, \dots, K$) は時間依存の展開係数、 $\phi_k(\mathbf{r}, t)$ は時間依存の電子軌道、 $\chi_l(\mathbf{R}, t)$ は時間依存の陽子軌道である。時間依存多配置法の長所は、軌道が時間に依存し、レーザー場の変化に応じて軌道の形を変えることができるため、イオン化と励起の効率的な記述が可能であることである。他の手法とは異なり、時間依存多配置法は原理的に多電子分子に適用可能である。本プロジェクトの新しい点は、核分離ベクトル \mathbf{R} を三次元ベクトルとして扱い、分子の回転を記述できるようにしたことである。

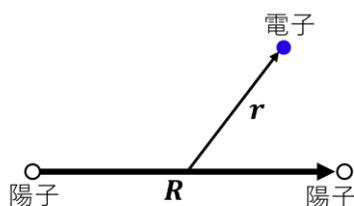


図1 水素分子イオンの座標。

最初の実証として、数サイクルの強いレーザーパルスに相互作用する水素分子イオンのシミュレーションを行った。時間依存多配置法によって得られた計算結果を二つの参照手法、つまり、(i) 二状態ボルン・オッペンハイマー近似、および(ii) 緊密結合法で得られた計算結果と比較した。二状態ボルン・オッペンハイマー近似では、電子状態は最低エネルギー順位の $1s\sigma_g$ および $2p\sigma_u$ 状態に制限され、この二つの電子状態により二つのポテンシャルエネルギー曲線が定義される。核の波動関数はこれら二つのポテンシャルエネルギー曲線上で時間発展する。二状態ボルン・オッペンハイマー近似はシミュレーションには効率的だが、イオン化と電子励起は扱えない。緊密結合法では、波動関数は相関動径基底関数と相関角関数の積の線形結合に展開される。緊密結合法は正確であり、参照手法として使用できる。しかし、緊密結合法は大きな多電子分子には適していないため、ヘリウムや水素分子イオンのような小さな一電子または二電子系にのみ適用可能である。

4. 研究成果

(1) 時間依存多配置法 (式(1)) を MATLAB (数値シミュレーションのソフトウェア) で書かれたコンピュータコードとして実装した。軌道の空間離散化は有限差分法を使用し、時間発展にはクランク・ニコルソン法とランチョス法の組み合わせを使用した。このコードを MATLAB の自動並列化を使用して 4~10 台の CPU で実行した。

強いレーザーパルス (波長 400 nm、強度 5×10^{14} W/cm²、パルス幅 2.4 fs) によって照射された H₂⁺ 分子イオンのシミュレーション結果 [1] を図 2 に示した。図 2(a) では、レーザー場によって誘起される電子励起の程度を表す時間依存誘起双極子モーメントを示した。図 2(b) では、分子の回転励起を測る全角運動量の二乗の時間依存期待値、 $\langle L^2 \rangle$ 、を示した。図 2(c) では、シミュレーションに使用されたレーザー場が示されている。図 2(a) および図 2(b) において、時間依存多

配置法を使用して得られた結果は、青色の実線で示され、緊密結合法によって得られた結果 (赤色の一点鎖線) とよく一致していることがわかる。一方、ボルン・オッペンハイマー近似によって得られた結果 (黒色の点線) は、電子状態が二つに限定されているため、正確ではない。このシミュレーション結果は、式(1)によって定義される多配置展開が電子励起と回転励起の両方を正確に記述できることを示している。このシミュレーションによって、時間依存多配置法が多電子分子の時間依存ダイナミクスのシミュレーションのための有力な手法であることが示された。

(2) 267 nm の紫外光による N₂ のイオン化と 400 nm の光によって電子励起された N₂⁺ からの自由誘導減衰信号を計算した。中国の吉林大学の共同研究者とともに、放射スペクトルの形状が 800 nm の制御パルスによってローレンツ型プロファイルからファノ型プロファイルに変化することを実験的および理論的に示した [2]。

ボルン・オッペンハイマー近似を用いて、強いレーザー場にさらされた N₂⁺ の電子振動回転波動関数を計算した。強いレーザー場によるイオン化の後に起こる励起過程の確率を正確にシミュレーションするためには、パルス内の最も振幅の大きい光電場のサイクルだけでなく、パルス内の光電場のすべてのサイクルで起こるイオン化イベントの寄与を含めることが必要であることを示した [3]。

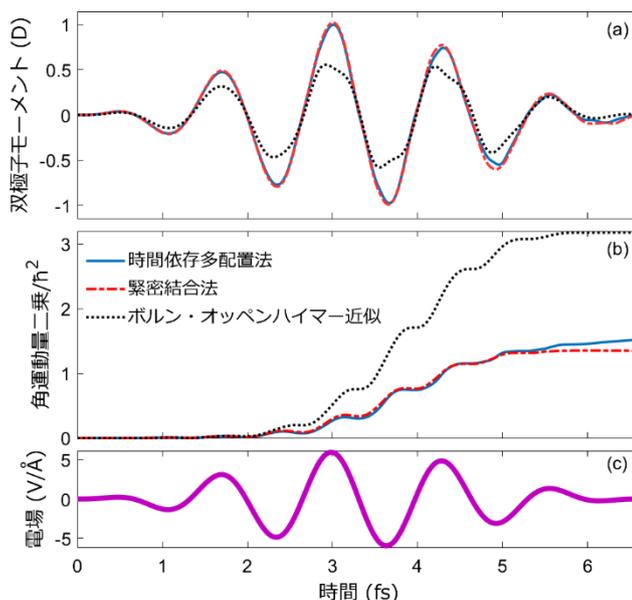


図 2 強いレーザーパルスで照射された H₂⁺ 分子イオンのシミュレーション結果。(a) 誘起双極子モーメント、(b) 全角運動量の二乗の期待値、(c) レーザーの電場。

参照論文

- [1] E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi, Time-dependent rovibronic wave function of H₂⁺ by multiconfiguration theory, 投稿中 (2024).
- [2] S. Wang, E. Lötstedt, J. Cao, Y. Fu, H. Zang, H. Li Helong, K. Yamanouchi, H. Xu, Modulation of population inversion in N₂⁺ by a pump-control-seed scheme, *Physical Review A* **106**, 033110 (2022).
- [3] Y. Zhang, E. Lötstedt, and K. Yamanouchi, Effects of ionization timing for off-resonant population transfer by postionization excitation in N₂⁺, *Physical Review A* **106**, 063109 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wang Siqu, Loetstedt Erik, Cao Jincheng, Fu Yao, Zang Hongwei, Li Helong, Yamanouchi Kaoru, Xu Huailiang	4. 巻 106
2. 論文標題 Modulation of population inversion in N2+ by a pump-control-seed scheme	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 033110-1 -- 8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.106.033110	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 Zhang Youyuan, Loetstedt Erik, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 106
2. 論文標題 Effects of ionization timing for off-resonant population transfer by postionization excitation in N2+	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 063109-1 -- 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.106.063109	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10件（うち招待講演 6件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Theoretical simulation of strong-field excitation of N2+ in 400 and 800 nm laser fields
3. 学会等名 International Symposium on Quantum Frontiers（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Theoretical simulation of strong-field excitation of N2+ in 400 and 800 nm laser fields
3. 学会等名 N2+ Air Lasing Workshop（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Molecules in intense laser fields
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Theoretical simulation of strong-field excitation of N ₂ ⁺ in 400 and 800 nm laser fields
3. 学会等名 17th Annual meeting of the Japan Society for Molecular Science
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Theoretical simulation of strong-field excitation of N ₂ ⁺ in 400 nm laser fields
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Electronic, vibrational, and rotational excitation of nitrogen molecular ions in intense laser fields
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Theoretical interpretation of air lasing by the simulation of strong-field induced population inversion in N2+
3. 学会等名 12th Asian Symposium on Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Theoretical modeling of strong-field excitation of N2+
3. 学会等名 International summer school on theoretical aspects of air lasing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Air lasing by population inversion in N2 + induced by strong-field coherent coupling of the X, A and B states
3. 学会等名 Asian International Symposium at the Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Erik Loetstedt
2. 発表標題 Time-dependent rovibronic wavefunction of H2+ by multiconfiguration theory
3. 学会等名 104th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Webpage of the Yamanouchi laboratory
<http://www.yamanouchi-lab.org/e/index.html>

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			
中国	Jilin University			