

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03881

研究課題名(和文) 第一原理計算を用いたアト秒光電子放出遅延現象の解明

研究課題名(英文) Ab initio simulation study on attosecond photoemission delay

研究代表者

石川 顕一 (Ishikawa, Kenichi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：70344025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,200,000円

研究成果の概要(和文)：高次高調波発生(高強度のレーザーパルス原子・分子に照射すると高次の倍波が発生する現象)や自由電子レーザーによって、アト秒～フェムト秒の時間幅を持った極紫外領域の超短光パルスを発生することが可能になった。本研究では、実験結果が豊富なNe原子について、極紫外パルスによる光電子放出を第一原理計算を用いて明らかにした。効率的な吸収境界である無限範囲外部複素スケリングを世界で初めて多電子系に適用し、時間依存表面フラックス法によって角度分解光電子スペクトルの抽出を可能にした。自由電子レーザー・フェルミで行われた2色パルスによるコヒーレント制御実験と比較したところ、ぴったりと一致する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果を通じて、高強度レーザーパルスや超短パルスコヒーレント極紫外パルスによる、数十もの電子を含む原子の光イオン化を第一原理的にシミュレーションすることが可能になった。計算によって得られるイオン化の収率や角度分解光電子エネルギースペクトルは数値的に厳密なものであり、実験との一致はみことで、実験で観測される様々な現象のメカニズム等に関する理解の深化に貢献できる。数年前には夢物語と思われた第一原理シミュレーションを実現したといえ、アト秒～フェムト秒極紫外パルスを使って電子ダイナミクスを観測・制御する技術の発展に、大きく寄与すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Recent developments in high-order harmonic generation and free-electron lasers have enabled to generate attosecond-to-femtosecond laser pulses in the extreme-ultraviolet (XUV) range. In this study, we have studied photoemission from Ne using first-principles simulations. First, we have numerically implemented the infinite-range exterior complex scaling as an efficient absorbing boundary to the time-dependent complete-active-space self-consistent field method for multielectron atoms. Next, We have numerically implemented the time-dependent surface flux method, an efficient computational scheme to extract photoelectron energy spectra. Then, we have simulated the coherent-control experiment conducted in the XUV free-electron laser FERMI, where Ne was ionized by two-color XUV pulses and the photoelectron angular distribution (PAD) was measured. Our simulation have excellently reproduced the dependence of PAD on the relative phase between the two colors.

研究分野：光量子科学

キーワード：アト秒科学 第一原理計算 極紫外自由電子レーザー 角度分解光電子分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年のレーザー技術の進歩により、高次高調波発生[高強度($>10^{14}$ W/cm²)のレーザーパルス]を原子・分子に照射すると、高次の倍波が発生する現象を用いてアト秒(10^{-18} 秒)の時間幅を持った極端紫外領域の超短光パルスを発生することが可能になった。光による原子のイオン化(光電効果)はこれまで一瞬ととらえられてきたが、アト秒パルスによる Ne のイオン化における電子放出のタイミングが、電子が元々いた軌道(2s か 2p か)によって 20 アト秒異なることが Krausz らのグループによって観測され[Schultze *et al.*, *Science* (2010)]、衝撃を与えた。この光電子放出遅延現象は、ウィグナー遅延、放出時刻計測用の近赤外レーザーの影響、始・終状態分極などいくつかの要因が同定されたものの、それらを合わせても半分の 10 アト秒しか説明できていない。従来の研究は有効一電子近似や He でのシミュレーションに基づいているため不十分で、実験と同じ Ne に対するシミュレーションが切望されていた。

2. 研究の目的

我々は、高強度レーザーパルスやアト秒パルス下における多電子ダイナミクスを、現実的な計算時間で正確に、第一原理的に計算できる新しい手法として時間依存完全活性空間自己無撞着場(TD-CASSCF)法を開発した。さらに、一般の原子・分子に対する数値計算コードとして実装している。この数値計算コードを活用して、実験と同じ Ne 原子について、超短パルスコヒーレント極紫外(XUV)パルスとの相互作用をシミュレーションし、ウィグナー遅延に関する光電子放出角度分布を明らかにすることが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、実験結果をなるべく忠実に再現するために、レーザー場中の原子に対する時間依存シュレディンガー方程式を、我々が開発した TD-CASSCF 法で第一原理的に解く。全電子波動関数を、時間に依存する展開係数と軌道関数を使って、複数の電子配置の線形結合として表す。TD-CASSCF では、軌道を、内殻でレーザー場にあまり揺り動かされないコア軌道と、強く揺り動かされイオン化・励起するアクティブ軌道に分類する。前者は閉殻(凍結されてはならずレーザー場や他の電子からの平均場に応答して運動する)として扱い、後者ではすべての可能な電子配置を考慮する。我々は、このように表現した波動関数に時間依存変分原理を適用することで、展開係数と軌道関数の時間発展を記述する運動方程式の導出に成功した。コア軌道の導入によって、精度を犠牲にすることなく既存の多配置時間依存ハートリー・フォック(MCTDHF)法よりも大幅に計算量を抑えることができ、ゲージ不変性を有する、系統的に精度を制御できるなどの長所もそなえている。

4. 研究成果

(1) イオン化で放出された電子は無遠方まで飛び去るがシミュレーション領域は有限であるため、シミュレーション境界で非物理的な電子の反射が起こらないように、電子波束を吸収させる必要がある。我々はこれまで、簡易なマスク関数による吸収境界を用いていたが、シミュレーション領域を小さくして計算時間をより短くするため、効率的な吸収境界である無限範囲外部複素スケーリング(irECS)をシミュレーションに実装した。この方法は、径座標を複素平面に解析接続することで、システムハミルトニアンを変えずに吸収境界として機能し、かつ全空間をシミュレーションできるという著しい利点がある。我々は、これを世界で初めて多電子系の時間依存多配置波動関数理論に適用することに成功した。その鍵は吸収領域での電子間クーロン相互作用と、吸収領域の電子から内側の非吸収領域の電子に作用するクーロン力を無視することである。慎重な検証の結果、これらはよい近似であることが分かり、結果としてシミュレーションを従来と比べて 5 倍高速化することに成功した。

図 1 に、irECS を使って計算した Ne からの高次高調波スペクトルを示す。マスク関数を使った従来法を irECS と同じグリッド点数で用いると外向波の吸収が不十分で正しく計算できていないのに対し、irECS では、はるかに多くのグリッド点を使って計算した厳密解(exact)と、完璧に一致していることが分かる。

(2) 次に、角度分解光電子エネルギースペクトルを抽出する手法を開発した。ナイーブに考えると、光電子エネルギースペクトルは、イオン化によって放出される電子波束を空間的にフーリエ変換することで得られる。しかし、そのためには波動関数全体をシミュレーション領域内に保持している必要があり、巨大なシミュレーション領域が必要で計算時間が膨大になるうえ、せっかく導入に成功した効率的な吸収境界である無限範囲外部複素スケーリングを生かすことができない。そこで、我々は、原子核を内包する表面を通過する電子フラックスを積分することで光電子エネルギースペクトルを計算する時間依存表面フラックス(t-SURFF)法を適用することにした。この方法はミュンヘン大学の Scrinzi らによって発案されたが、これまでは 1 電子系でしか使われていなかった。これを我々ははじめて多電子系の時間依存多配置自己無撞着場法コードに実装することに成功した。角度分解光電子エネルギースペクトルの計算例を図 2 に示す。この例では、計算時間を従来の 20 分の 1 に短縮することに成功した。さらに、高強度レーザー場中の原子のトンネルイオン化で発生する光電子の角度分解エネルギースペクトルを計算することが可能になった。

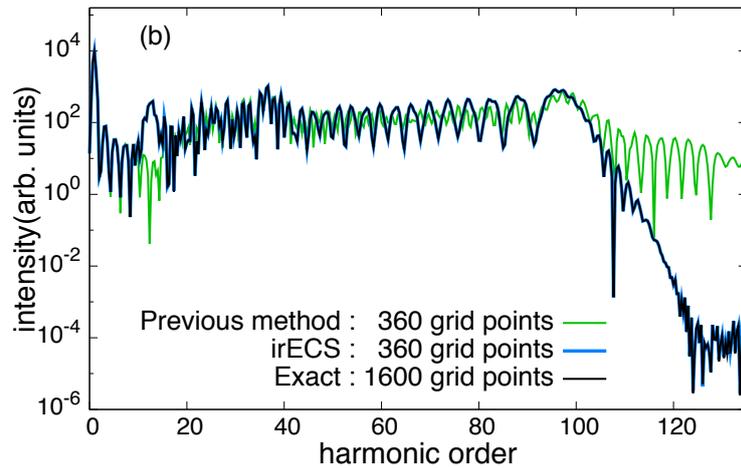


図1 Ne原子からの高次高調波スペクトル

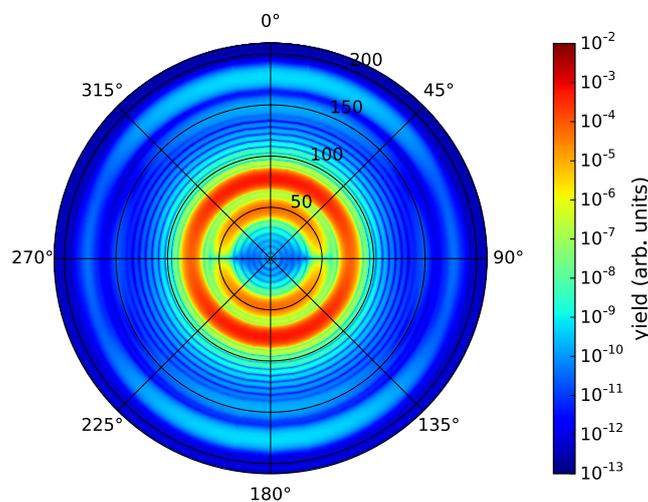


図2 高強度アト秒パルスでイオン化されたNeからの角度分解光電子エネルギースペクトル

(3) イタリアのトリエステにある極紫外自由電子レーザーFERMI (フェルミ) は、世界で唯一、時間コヒーレンスを持つパルスを発生できる自由電子レーザーである。この特長を活かして、異なる2波長の極紫外パルス(2色パルス)を同時に発生し、それらの遅延時間(または相対位相)をスキャンすることで、原子・分子のイオン化過程をコヒーレント制御する様々な実験が行われている。本研究では、特に、極紫外パルスによるNe原子のイオン化で発生する光電子の放出角度分布のコヒーレント制御実験に着目し、その過程をTD-CASSCF法によるシミュレーションで研究した。FERMIで行われた実験と同じ波長の2色パルスの相対位相を様々に変えながら角度分解光電子スペクトルを計算した。角度分解光電子スペクトルの計算には、上記のtSURFF法を用いた。実験と同様に得られた光電子角度分布をルジャンドル多項式で展開し、その展開係数の相対位相に依存する振動を実験と比較したところ、ぴったりと一致する結果が得られた。光電子角度分布の相対位相依存性は、部分波の位相のずれに関する情報を含んでおり、そこからウィグナー遅延時間を抽出することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計11件)

- ① Ryoji Anzaki, Yasushi Shinohara, Takeshi Sato, and Kenichi L. Ishikawa, Gauge invariance beyond the electric dipole approximation, *Physical Review A* 98, 063410-1~8 (2018). 査読有
- ② Takeshi Sato, Takuma Teramura and Kenichi L. Ishikawa, Gauge-Invariant Formulation of Time-Dependent Configuration Interaction Singles Method, *Applied Science* 8, 433-1~14 (2018). 査読有
- ③ Yuki Orimo, Takeshi Sato, Armin Scrinzi, and Kenichi L. Ishikawa, Implementation of infinite-range exterior complex scaling to the time-dependent complete-active-space self-consistent-field method, *Physical Review A* 97, 023423-1~9 (2018). 査読有

- ④ Takeshi Sato, Himadri Pathak, Yuki Orimo, and Kenichi L. Ishikawa, Communication: Time-dependent optimized coupled-cluster method for multielectron dynamics, *Journal of Chemical Physics* 148, 051101-1~5 (2018). 査読有
- ⑤ Ryoji Anzaki, Takeshi Sato, Kenichi L. Ishikawa, Fully general time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method for the electron-nuclear dynamics, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, 22008~22015 (2017). 査読有
- ⑥ D. Iablonskyi, K. Ueda, K. L. Ishikawa, A. S. Kheifets, P. Carpegiani, M. Reduzzi, H. Ahmadi, A. Comby, G. Sansone, T. Csizmadia, S. Kuehn, E. Ovcharenko, T. Mazza, M. Meyer, A. Fischer, C. Callegari, O. Plekan, P. Finetti, E. Allaria, E. Ferrari, E. Roussel, D. Gauthier, L. Giannessi, and K. C. Prince, Observation and control of laser-enabled Auger decay, *Physical Review Letters* 119, 073203-1~5 (2017). 査読有
- ⑦ Iliya Tikhomirov, Takeshi Sato, and Kenichi L. Ishikawa, High-harmonic generation enhanced by dynamical electron correlation, *Physical Review Letters* 118, 203202-1~5 (2017). 査読有
- ⑧ Fabian Lackner, Iva Březinová, Takeshi Sato, Kenichi L. Ishikawa, and Joachim Burgdörfer, High-harmonic spectra from time-dependent two-particle reduced-density-matrix theory, *Physical Review A* 95, 033414-1~13 (2017). 査読有
- ⑨ T. Sato, K. L. Ishikawa, I. Březinová, F. Lackner, S. Nagele, and J. Burgdörfer, Time-dependent complete-active-space self-consistent-field method for atoms: Application to high-order harmonic generation, *Physical Review A* 94, 023405-1~14 (2016). 査読有

[学会発表] (計 30 件)

- ① Kenichi L. Ishikawa, “Real Time Simulations of Electron Dynamics in Strong Laser Fields”, 10th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-10), Ha Long City, Vietnam, 2018/11/12.
- ② Kenichi L. Ishikawa, “First-principles simulation methods for multielectron dynamics in ultrashort intense laser fields”, Fourteenth International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICCESS-14), Shanghai, China, 2018/10/8.
- ③ Kenichi L. Ishikawa, “Theory on electron wave packet dynamics with ultrashort coherent extreme-ultraviolet pulses”, 9th Ringberg workshop on Science with FELs, Ringberg Castle, Germany, 2018/2/7-10.
- ④ Kenichi L. Ishikawa, “Time-dependent multiconfiguration self-consistent-field theory for electron dynamics in atoms and molecules”, 14th International Conference on Multiphoton Processes (ICOMP 2017), Hotel Flamenco, Budapest, Hungary, 2017/9/24-27.
- ⑤ Kenichi L. Ishikawa, “Coherent control and coherence control in photoionization of Ne and He by bichromatic XUV pulses”, Intense field- Short Wavelength Atomic and Molecular Processes (ISWAMP-4), Ship Inn, South Bank, Brisbane, Australia, 2017/7/22-24.
- ⑥ Kenichi L. Ishikawa and Takeshi Sato, “Implementation of the Time-Dependent Multiconfiguration Self-Consistent Field Methods for Atoms and Molecules in Intense Laser Fields”, Computational Chemistry Symposium of ICCMSE 2017, The Met Hotel, Thessalonki, Greece, 2017/4/21-25.
- ⑦ Kenichi L. Ishikawa, “Strong-field phenomena from the first principles”, 8th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (8th AWCXR), National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, 2017/3/27-29.
- ⑧ Kenichi L. Ishikawa, Takeshi Sato, Yuki Orimo, and Yasushi Shinohara, “Strong-field phenomena from the first principles”, 9th Asian Symposium on Intense Laser Science (ASILS9), Ninh Binh City, Vietnam, 2016/11/6-10.
- ⑨ K. L. Ishikawa, “Time-Dependent Multiconfiguration Self-Consistent-Field (TD-MCSCF) Approaches for Multielectron Dynamics in Intense Laser Fields”, ITAMP Workshop on The Electronic-Structure Problem in Theoretical Strong-Field Physics, Cambridge, MA, USA, 2016/10/10-14.

[図書] (計 1 件)

- ① T. Sato, Y. Orimo, T. Teramura, O. Tugs, and K. L. Ishikawa, Time-Dependent Complete-Active-Space Self-Consistent-Field Method for Ultrafast Intense Laser Science, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV* (Springer Series in Chemical Physics 118), ed. by K. Yamanouchi, P. Martin, M. Sentis, L. Ruxin, and D. Normand (Springer, 2018) pp. 143-171.

[その他]

ホームページ等

<http://www.atto.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：佐藤健

ローマ字氏名：(SATO, Takeshi)

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：30507091

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。