

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656043

研究課題名(和文) 高強度レーザー場中の分子の時間依存配置間相互作用法の開発

研究課題名(英文) Development of ab-initio simulation methods for molecules in an intense laser field

研究代表者

石川 顕一 (Ishikawa, Kenichi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70344025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：超短パルス高強度光源を用いて電子の運動を直接観測・操作するアト秒技術が急速に発展している。特に、多電子の効果や電子相関への関心が高まっている。

本研究では、まず、アト秒極端紫外光パルスによる励起ヘリウム原子の電離を、厳密な時間依存シュレーディンガー方程式計算によって研究した。その結果、内側から出ていく電子が残る電子に衝突するノックアップ現象を発見した。

さらに、電子系を閉殻構造を保つコア電子と外場に強く揺さぶられるアクティブ電子に分け、時間依存完全活性空間自己無撞着場法という画期的な第一原理計算手法を導出した。これにより、厳密計算より少ない計算量で、正確なシミュレーションをすることができる。

研究成果の概要(英文)：We see remarkable progress in attosecond technology that uses ultrashort intense laser pulses to observe and manipulate electronic motion in atoms and molecules. Especially, multi-electron and electron correlation effects are attracting increasing interest.

We have studied single-photon ionization of an excited He atom by an attosecond XUV pulse, using the exact time-dependent Schrödinger equation simulations. We have discovered "knock-up" phenomena where the outgoing inner electron collides with the outer electron.

Further, we have developed a new ab-initio method to simulate multi-electron dynamics in an intense laser field. This method, called the time-dependent complete-active-space self-consistent-field (TD-CASSCF) method, introduces the concept of core and active orbital subspaces, allowing compact yet accurate representation of many-electron dynamics. This method will open a way to the first-principles theoretical study of realistic atoms and molecules in intense laser fields.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用工学・量子光工学

キーワード：アト秒科学 高強度場現象

1. 研究開始当初の背景

申請者らは 10 年以上に渡り、高次高調波発生やトンネル電離など、高強度フェムト秒レーザー場中の原子のダイナミクスを理論的に研究し、多くの成果をあげている。最高占有軌道(HOMO)からのイオン化が支配的であるという物理的洞察により、1 電子近似の時間依存シュレーディンガー方程式(TDSE)を解き、その予言力の高さは実験で実証されている。さらに、He 原子の厳密な TDSE を解き、2 光子 2 重電離に見られる特異なアト秒電子相関現象を予言している。

以上のような高強度場現象は、コヒーレント軟 X 線やアト秒パルス光源として、また分子中の電子の動的過程のプローブとして活発に研究されている。実験技術の進歩により、HOMO 以外の分子軌道からも電子が放出される多チャンネル効果や多電子相関の効果の正確な記述が必要になってきた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、そこで本研究は、申請者のこれまでの成果を進展させ、超短パルス高強度レーザー場中の原子・分子ダイナミクスに関して、以下を目的とした。

(1) 光や X 線による原子のイオン化や量子状態間の遷移は、これまで一瞬のできごととしてとらえられてきたが、高次高調波アト秒レーザーの出現で、電子が出てくるまでの過程を追跡できるようになってきた。アト秒極端紫外(XUV)光パルスによる励起ヘリウム原子の 1 光子電離における、電子相関アト秒ダイナミクスを、TDSE シミュレーションによって研究する。

(2) 超短パルス・高強度光源を用いて電子の運動を直接研究するアト秒科学が急速に発展している。実験の精密化に伴い、有効一電子描像を超える多電子理論への期待が高まっているが、強レーザー場中の多電子系の TDSE を直接解くのは極めて困難である。TDSE と有効一電子モデルの間のギャップを埋める、コンパクトかつ正確な多電子理論を開発する。

3. 研究の方法

(1) 電子相関に着目している本研究では、レーザー場 $E(t)$ 中のヘリウム原子に対する時間依存シュレーディンガー方程式を、時間依存緊密結合法で厳密に解く。我々はこれまでにそのための計算コードを開発し、多くの業績をあげ、実験との良好な一致を得ている。

(2) 最も簡単な多電子理論：時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法はトンネル電離過程を全く記述できない。時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) にも同質の困難がある。電離過程を正しく記述するには、多配置自己無撞着場 (MCSCF) 理論が必要である。

この特別な例として、時間依存完全活性空

間自己無撞着場 (TD-CASSCF) 法を開発する。TD-CASSCF 法のポイントは、全電子を強く束縛され物理的に不活性なコア電子と弱く束縛されダイナミクスで主役を演じるアクティブ電子とに分類し、コア電子は TDHF 法と同じ閉殻波動関数で近似し、重要なアクティブ電子のみ完全相関させる点である。これにより、厳密な時間依存多配置 Hartree-Fock (MCTDHF) 法と同程度の計算精度をはるかにコンパクトな波動関数で実現する。コア軌道は更に動的コア (閉殻近似のもとで外場に応答する) と静的コア (初期波動関数に固定する) に分類できる (図 1)。その目的は数値シミュレーションからより深い物理的洞察を得ることにある。この ansatz に対して時間依存変分原理を適用することで、CI 係数と軌道関数に対する運動方程式を導出する。

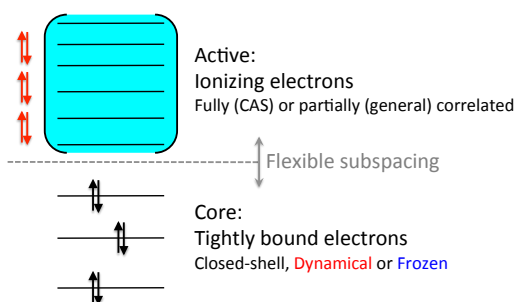


図 1 TD-CASSCF 法のコンセプト

4. 研究成果

(1) 光子エネルギー 72.9 eV の 5 サイクルパルスによる $1s2p^1P$ 励起状態の 1 光子電離でできるヘリウムイオンの、各準位のポピュレーションの時間変化を図 2 に示す (3 次元 TDSE 計算の結果)。イオン化のほとんどは、 $1s$ 電子 (内殻電子) による光子吸収で始まる。図 1 を見ると、いくつかの時間スケールがあることが分かる。まず、200 アト秒までは $2p$ と $3p$ 状態が同程度できる。これは内殻電子が突然になくなったことによる瞬間的なポテンシャル変化の効果、すなわちシェイクアップである。それ以降は、パルスは終わっているため結果はゲージに依存せず、またダイナミクスは純粋に電子相関によるものである。200~400 アト秒では準位間のポピュレーション移動が起こる。具体的には、 $2p$ と $3p$ 状態のポピュレーションが減り、 $2s$, $3d$, $4f$ といったシェイクアップでは励起されることのない準位のポピュレーションが増えている。

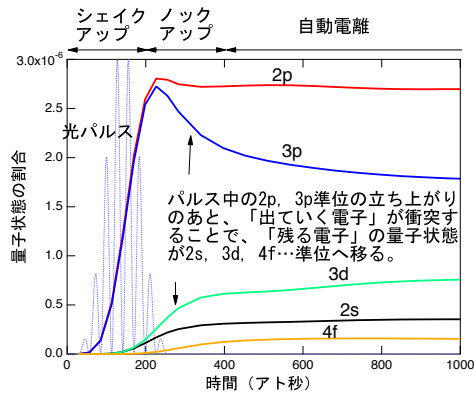


図2 光子エネルギー72.9 eVの5サイクルパルスによる $1s2p^1P$ 励起状態の1光子電離でできるヘリウムイオンの、各準位のポピュレーションの時間変化

これは、「内側から出ていく電子」が「イオンに残る電子」に衝突する(図3)ことで量子状態遷移を誘起しているため、我々はこれを「ノックアップ」と名付けた。400アト秒以降のダイナミクスは自動電離によるものであると考えられる。計算結果を解析したところ、エネルギーの高い(半径の大きい)状態へのノックアップほど時間的に後で起こることや、電子間クーロン相互作用による遷移行列要素がエネルギーの高い状態間のものほど時間的に後でピークを迎えることを見出した。これはノックアップ描像を支持している。また、このことは、内殻電子が外へ出ていく過程で、ノックアップによる量子状態の変化がカスケード的に起こっていることを示しており、光電離の時間遅延にも寄与している可能性がある。

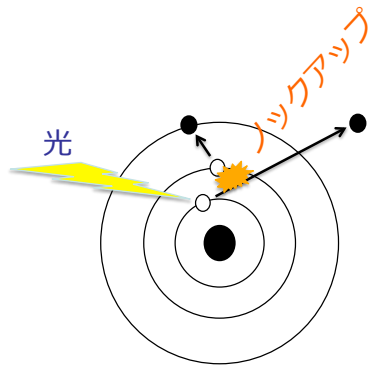


図3 内殻電離とノックアップによる外殻電子の遷移のイメージ

(2) CI係数と軌道関数に対する運動方程式を導出し、TD-CASSCF法を定式化することに成功した。

図4に、強レーザー場中における「一次元LiH二量体」のトンネルイオン化が進行する様子を計算した結果を示す。4個の価電子のみ相関させたTD-CASSCF法によって、8電子を完全相関させたMCTDHF法の電離確率を大変良く再現している。全ての電子を閉殻構造

で記述するTDHF法や4個のうち2個の価電子しか相関させない場合のTD-CASSCF法では異なるイオン化確率が得られた。これは擬縮退する価電子軌道からの多チャンネル電離の重要性を示している。

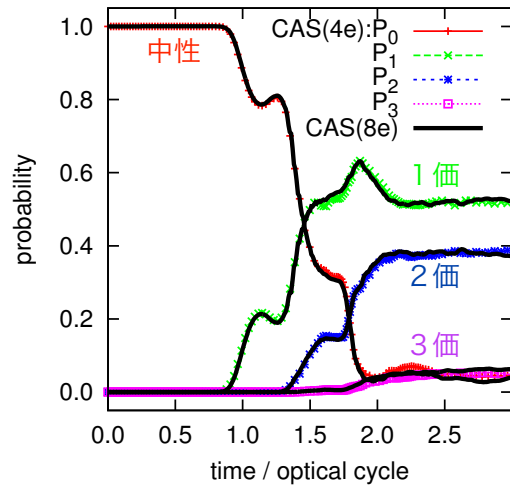


図4 一次元LiH二量体(8電子)に、波長750 nm、ピーク強度 4.0×10^{14} W/cm²の3サイクルレーザーパルスを照射した時の、電離確率の時間発展(TD-CASSCF法とMCTDHF法の比較)。P_nはn電子イオン化確率を表す。

図5に一次元LiH二量体からの高次高調波スペクトルを示す。コア電子からの寄与(Core)とアクティブ電子からの寄与(Valence)は分けてプロットしたり、(図には示していないが)動的コアと静的コアの計算結果を比較したりすることで、多電子系からの高次高調波発生メカニズムについて、従来よりも深い物理的洞察を得ることができる。

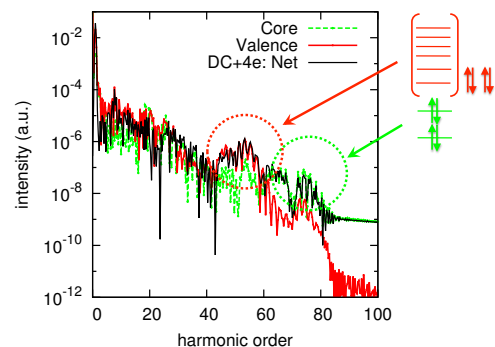


図5 一次元LiH二量体からの高次高調波スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

[1] T. Sato and K. L. Ishikawa, Time-dependent complete-active-space

self-consistent field method for multielectron dynamics in intense laser fields, Phys. Rev. A 88, 023402 (15 pages) (2013) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevA.88.023402

[2] K. L. Ishikawa and K. Ueda, Photoelectron angular distribution and phase in two-photon single ionization of H and He by a femtosecond and attosecond extreme-ultraviolet pulse, Appl. Sci. 3, 189-213 (2013) 査読有

DOI: 10.3390/app3010189

[3] R. Ma, K. Motomura, K. L. Ishikawa, S. Mondal, H. Fukuzawa, A. Yamada, K. Ueda, K. Nagaya, S. Yase, Y. Mizoguchi, M. Yao, A. Rouzée, A. Hundermark, M. J. J. Vrakking, P. Johnsson, M. Nagasono, K. Tono, T. Togashi, Y. Senba, H. Ohashi, M. Yabashi, and T. Ishikawa, Photoelectron Angular Distributions for Two-photon Ionization of Helium by Ultrashort Extreme Ultraviolet Free Electron Laser Pulses, J. Phys. B 46, 164018 (6 pages) (2013) 査読有

DOI: 10.1088/0953-4075/46/16/164018

[4] S. Sukiasyan, K. L. Ishikawa, and M. Ivanov, Attosecond cascades and time delays in one-electron photoionization, Phys. Rev. A 86, 033423 (6 pages) (2012) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevA.86.033423

[5] D. G. Arbo, K. L. Ishikawa, E. Persson, and J. Burgdorfer, Doubly differential diffraction at a time grating in above-threshold ionization: Intracycle and intercycle interferences, Nucl. Instr. Meth. B 279, 24-30 (2012) 査読有

DOI: 10.1016/j.nimb.2011.10.030

[6] K. L. Ishikawa and K. Ueda, Competition of resonant and nonresonant paths in resonance-enhanced two-photon single ionization of He by an ultrashort extreme-ultraviolet pulse, Phys. Rev. Lett. 108, 033003 (5 pages) (2012) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.033003

[7] K. T. Kim, D. H. Ko, J. Park, N. N. Choi, C. M. Kim, K. L. Ishikawa, J. Lee, and C. H. Nam, Amplitude and phase reconstruction of electron wave packets for probing ultrafast photoionization dynamics, Phys. Rev. Lett. 108, 093001 (5 pages) (2012) 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.093001

[8] R. Moshhammer, Th. Pfeifer, A. Rudenko, Y. H. Jiang, L. Foucar, M. Kurka, K. U. Kühnel, C. D. Schröter, J. Ullrich, O. Herrwerth, M. F. Kling, X.-J. Liu, K. Motomura, H. Fukuzawa, A. Yamada, K. Ueda, K. L. Ishikawa, K. Nagaya, H. Iwayama, A. Sugihara, Y. Mizoguchi, S. Yase, M. Yao, N. Saito, A. Belkacem, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, and T. Togashi, Second-order autocorrelation of XUV FEL pulses via time resolved two-photon single ionization of He, Opt. Express 19(22), 21698-21706 (2011) 査読有

DOI: 10.1364/OE.19.021698

[学会発表] (計 30 件)

[1] 石川顕一、「強光子場によるレア・イベント制御に向けた、多電子ダイナミクスの第一原理計算」

日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市、2014/3/27-3/30 (招待講演)

[2] 佐藤健、石川顕一、「強レーザー場中の多電子ダイナミクス：一般的な時間依存多配置理論」

第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市、2014/3/17-20

[3] K. L. Ishikawa, "Multielectron Dynamics in Intense Laser Fields" Gordon Research Conference (GRC) on Photoionization and Photodetachment: Probing Electronic and Nuclear Dynamics, Hotel Galvez, Galveston, TX, USA, 2014/2/23-28 (招待講演)

[4] K. L. Ishikawa, "Multielectron Dynamics in Intense Laser Fields" International Workshop on Theory for Attosecond Quantum Dynamics (IWTAQD) 10, The University of Electro-Communications, Tokyo, Japan, 2014/1/24 (招待講演)

[5] 石川顕一、佐藤健、澤田亮人、「強レーザー場中の多電子ダイナミクスの第一原理シミュレーション」

レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会シンポジウム：新しいコンセプトに基づく時短パルスレーザー、北九州国際会議場、福岡県北九州市、2014/1/20-22 (招待講演)

[6] 石川顕一、「高強度超短パルスレーザー場中の多電子ダイナミクス」

HPCI 戦略プログラム分野 2 x 分野 5 異分野交流研究会、自然科学研究機構分子科学研究所、愛知県岡崎市、2013/11/13-11/14 (招待講演)

[7]石川顕一、「強レーザー場中の多電子ダイナミクスの第一原理シミュレーション」、新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開研究会、東北大学ナノスピ実験施設、仙台市、宮城県、2013/10/15-16 (招待講演)

[8]佐藤健、石川顕一、「強レーザー場中の多電子ダイナミクス: TD-CASSCF 法」第7回分子科学討論会(理論・計算)、京都テルサ、京都府、2013/9/24-9/27

[9]佐藤健、石川顕一、「強レーザー場中の多電子ダイナミクス: 時間依存 CASSCF 法」第74回応用物理学会秋季学術講演会(4.4 超高速・高強度レーザー)、同志社大学京田辺キャンパス、京都府、2013/9/16-20

[10]T. Sato, K.L. Ishikawa, "Time-dependent complete-active-space self-consistent field method for multielectron dynamics in intense laser fields" 4th International Conference on Attosecond Physics (ATTO2013), Paris, France, 2013/7/8-12

[11]T. Sato and K. L. Ishikawa, "Time-Dependent Complete Active-Space Self-Consistent Field Method for Multielectron Dynamics in Intense Laser Fields" The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR) 2013, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2013/6/30-7/4

[12]T. Sato and K.L. Ishikawa, "Time-dependent complete-active-space self-consistent field method for multielectron dynamics in intense laser fields" 11th European Conference on Atoms, Molecules and Photons 2013 (ECAMP11), Aarhus University, Aarhus, Denmark, 2013/6/24-28

[13]T. Sato, "Time-dependent complete-active-space self-consistent-field method for multielectron dynamics in intense laser fields" International Workshop on Theory for Attosecond Quantum Dynamics (IWTAQD) 9, University of Electro-Communication, Tokyo, Japan, 2013/6/20 (招待講演)

[14]Takeshi Sato and Kenichi L. Ishikawa, "Multielectron dynamics in intense laser fields: TD-CASSCF and TD-APSG approaches",

International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 7, Univ. of Electro-Communications, Chofu, Japan, 2013/1/31 (招待講演)

[15]K. L. Ishikawa, S. Sukiasyan, and M. Ivanov, "Attosecond dynamics of inner-shell ionization of an excited helium atom", International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 6, Univ. of Electro-Communications, Chofu, Japan, 2012/12/7 (招待講演)

[16]K. L. Ishikawa and K. Ueda, "Competition of Resonant and Nonresonant Paths in Resonance-Enhanced Two-Photon Ionization of He by a Femtosecond Extreme-Ultraviolet Pulse", 10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP10), Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, 2012/10/24-27 (招待講演)

[17]Takeshi Sato and Kenichi L. Ishikawa, "Multiconfigurational wavefunction approaches to electron dynamics in intense laser fields", International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 5, Univ. of Electro-Communications, Chofu, Japan, 2012/7/5 (招待講演)

[18]K. L. Ishikawa, "Attosecond and femtosecond photoionization dynamics of He", 5th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (5th AWXCR) & ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences, ISSP, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan, 2012/6/27-29 (招待講演)

[19]石川顕一、「超短パルス極端紫外光によるヘリウム原子のイオン化」、超高速光エレクトロニクス時限研究専門委員会第3回研究会、東京大学物性研究所(柏キャンパス)、千葉県、2012/3/19 (招待講演)

[20]石川顕一、上田潔、「超短パルス極端紫外光によるヘリウムの2光子電離における共鳴パスと非共鳴パスの競合」、第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学早稲田キャンパス、東京都、2012/3/17

[21]佐藤健、石川顕一、「強レーザー場中の多電子ダイナミクス: 時間依存 GVB 法」、第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学早稲田キャンパス、東京都、2012/3/17

[22] K. L. Ishikawa, "Ionization of He by

ultrashort extreme ultraviolet pulses”, International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 4, Univ. of Electro-Communications, Chofu, Japan, 2012/2/3 (招待講演)

[23] Takeshi Sato, “Multi- electron dynamics in intense laser fields: Simple multi- configurational time- dependent approaches”, International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 4, Univ. of Electro-Communications, Chofu, Japan, 2012/2/3 (招待講演)

[24] 石川 顕一、上田 潔、「超短パルス極端紫外光によるヘリウムの 2 光子電離」、レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、TKP 仙台カンファレンスセンター、宮城県、2012/1/31

[25] 石川 顕一、「超短パルス極端紫外光によるヘリウム原子のイオン化」、レーザー学会第 420 回研究会:短波長光の発生とその応用、KKR ホテル熱海、静岡県、2011/12/8 (招待講演)

[26] 石川 顕一、「超短パルス極端紫外光によるヘリウム原子のイオン化」、ミニシンポ: 第一原理計算科学の最前線、東北大学多元物質科学研究所科研棟 S 棟 2 階セミナー室、宮城県、2011/9/30 (招待講演)

[27] 佐藤 健、「量子化学的手法による強光子場現象の第一原理シミュレーション」、ミニシンポ: 第一原理計算科学の最前線、東北大学多元物質科学研究所科研棟 S 棟 2 階セミナー室、宮城県、2011/9/30 (招待講演)

[28] 佐藤 健、石川 顕一、「強光子場中の電子ダイナミクス: 電離過程の時間依存量子化学シミュレーション」、第 5 回分子科学討論会、札幌コンベンションセンター、北海道、2011/9/23

[29] K.L. Ishikawa et al., “Competition of sequential and direct paths in two- photon ionization of He”, XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Belfast, Northern Ireland, UK, 2011/7/27-8/2

[30] K.L. Ishikawa et al., “Competition of sequential and direct paths in two- photon ionization of He”, The 12th International Conference on Multiphoton Processes (ICOMP12), Conference Hall, Hokkaido University, Hokkaido, Japan, 2011/7/3-6

[その他]

ホームページ等
<http://ishiken.free.fr>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 顕一 (ISHIKAWA, Kenichi)
東京大学・工学系研究科・教授
研究者番号: 70344025

(2) 研究分担者

佐藤 健 (SATO, Takeshi)
東京大学・工学系研究科・特任助教
研究者番号: 30507091

(3) 連携研究者

()

研究者番号: