

新たな光機能や光物性の発現・利活用を基軸とする
次世代フォトニクスの基盤技術
平成 27 年度採択研究代表者

H29 年度
実績報告書

石川 顕一

国立大学法人東京大学大学院工学系研究科
教授

アト秒反応ダイナミクスコントローラーの創生

§ 1. 研究実施体制

(1) 東大グループ

- ① 研究代表者: 石川 顕一 (東京大学大学院工学系研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・実時間第一原理シミュレーションコードの最適化・高速化
 - ・高次高調波光源のシミュレーション
 - ・アト秒電子ダイナミクスのシミュレーション
 - ・核ダイナミクスのシミュレーション

(2) 理研グループ

- ① 主たる共同研究者: 鍋川 康夫 (理化学研究所光量子工学研究領域、専任研究員)
- ② 研究項目
 - ・赤外 OPA レーザーシステムの概念設計と予備実験
 - ・既存高強度アト秒パルス列光源とイオン分光器を用いた分子制御予備実験

(3) 北大グループ

- ① 主たる共同研究者: 関川 太郎 (北海道大学大学院工学研究院、准教授)
- ② 研究項目
 - ・励起波長可変時間分解光電子分光
 - ・高次高調波分光による化学反応ダイナミクスの観測
 - ・分子配列下での時間分解光電子分光
 - ・円偏光高次高調波発生による分子キラリティーの検出

§ 2. 研究実施の概要

アト秒反応ダイナミクスコントローラーを構成する理論・光源・分光のそれぞれと、分子制御の予備実験について、平成 29 年度は以下の研究を実施しました。

理論については、これまでに開発してきた世界最先端の第一原理計算コードの最適化・高速化を進めるとともに、新手法の開発、高次高調波光源、アト秒電子ダイナミクス、核ダイナミクスのシミュレーションを行い、目覚ましい進展がありました。まず、角度分解光電子スペクトルを計算できるように、時間依存表面フラックス法を世界で初めて多電子系のコードに実装し、20 倍の高速化に成功しました。また、長さゲージと速さゲージでの計算結果が異なるという問題を抱えていた時間依存一電子励起配置間相互作用法を、ゲージ不変な形に再定式化することに成功しました。さらに、全波動関数を「電子励起演算子の多項式の指数関数」で表す結合クラスター理論の時間依存版を導出しました。世界中の理論家が挑むも失敗してきたもので、素晴らしい成果です。大きな分子で高精度かつより高速なシミュレーションを実現できると期待されます。図に Ar 原子からの高次高調波スペクトルを様々な手法で計算した結果を示します。TD-BCCD, TD-BCCDT が時間依存結合クラスター法の結果です。数値的に厳密な TD-CASSCF 法とぴったり一致する結果が得られています。高次高調波光源のシミュレーションでは、36 個もの電子を持つ Kr での計算に成功しました。数年前には想像もできなかった驚異的な成果です。アト秒電子ダイナミクスについては、ボロノイ分割の導入に成功し、アセチレン分子中に生成する電子波束のシミュレーションを 4 倍に高速化しました。さらに、電子と核が関連した量子ダイナミクスを第一原理計算するため、任意の粒子種を含む量子系の全波動関数のダイナミクスを計算する、完全に一般的な時間依存多配置自己無撞着場理論を導出することに成功しました。

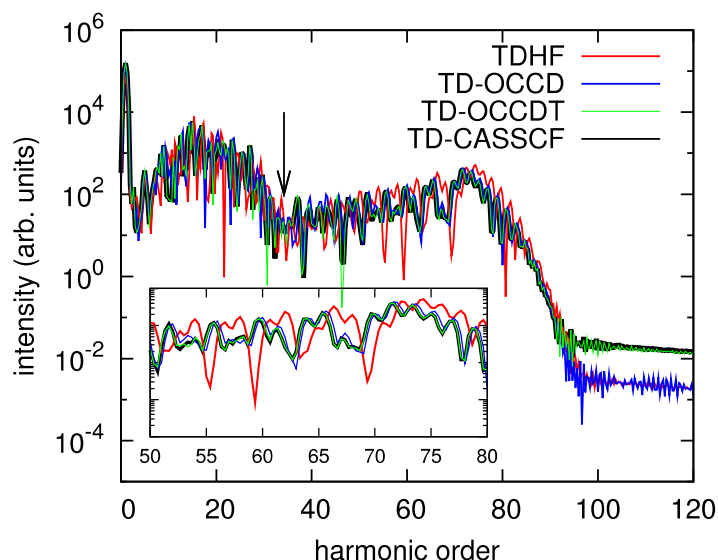


図 波長 800 nm、ピーク強度 6×10^{14} W/cm² のレーザーに照射された Ar 原子からの高次高調波スペクトル

光源については、赤外 OPA レーザーシステムについて、光学パラメトリック増幅(OPA)ステージ

を1段追加しました。これによって増幅エネルギーは約 $9\mu\text{J}$ となり、ほぼ目標値を達成しました。スペクトル幅は1オクターブを超えており、フーリエ限界でのパルス幅は約4.8フェムト秒です。重心キャリア周期は約4.6フェムト秒で、殆どモノサイクルのパルス光が得られることとなります。この増幅光についてキャリア包絡線位相(CEP)の自己安定化が行われている事を確認し、白色光と励起光の間の遅延をピエゾステージで変調することにより CEP に変調を加えることができることも確かめられました。この増幅光の分散補償のために音響光学素子2台をもちいた光学系を考案し、新たな FROG アルゴリズム(ptychographic iterative algorithm, PIA)によって、補償に必要な分散値の測定を行うことに成功しました。

分光については、高次高調波を光源として用いたり発生過程をプローブとしたりすることにより、化学反応の観測と制御をめざしています。今年度は、1)時間分解光電子分光による光化学反応のダイナミクスの研究、2)高次高調波分光による化学反応ダイナミクスの観測、3)円偏光高次高調波発生による分子キラリティーの検出、の3つのテーマにおいて進展がありました。1)では、光合成や視覚を担う共役ポリエン系を単純化した共役ジエン系における光励起後の緩和過程を、理論計算と実験結果との比較検討をおこない、置換基により緩和過程を制御できる可能性を見いだしました。分子は励起状態では基底状態とは異なる構造をとります。置換基により構造の歪む方向を制御し、緩和経路を変えられることがわかりました。2)では、光励起後の分子からの高次高調波発生光量の時間変化を観測し、化学反応の進行具合を観測しました。高次高調波分光と呼ばれ、分子の電子状態により光量が増減することを利用します。1,3-cyclohexadiene の光開環反応を観測したところ、光量が増減する時間が、光電子スペクトルの時間変化(昨年度の研究)に対応しました。高次高調波分光により、開環反応のような複雑な化学反応を観測したのは初めてです。3)2色円偏光電場を重ね合わせた光電場を使い、キラル分子から高次高調波を発生させることにより、分子のキラリティーを区別できることを見いだしました。化学反応中のキラリティーの変化の観測に利用できます。

分子制御の予備実験に関しては、既存の高次高調波ビームラインに於いて開発した制御光学装置系を用いてアト秒精度の反応制御が可能かどうか試験し、周期250アト秒の超高速変調を捉えることができる能力があることを実証しました。

代表的な原著論文

- Y. Orimo, T. Sato, A. Scrinzi, and K. L. Ishikawa, "Implementation of infinite-range exterior complex scaling to the time-dependent complete-active-space self-consistent-field method", *Phys. Rev. A* **97**, 023423-1~9 (2018).
- T. Sato, H. Pathak, Y. Orimo, and K. L. Ishikawa, "Communication: Time-dependent optimized coupled-cluster method for multielectron dynamics", *J. Chem. Phys.* **148**, 051101-1~5 (2018).
- R. Anzaki, T. Sato, K. L. Ishikawa, "Fully general time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method for the electron-nuclear dynamics", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 22008~22015 (2017).