

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「アト秒反応ダイナミクスコントローラーの  
創生」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年12月～2021年 3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者：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)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究の目的は、実時間第一原理計算(東大グループ)、高強度で広帯域のフェムト秒・アト秒光源(理研グループ)、時間分解分光技術(北大グループ)を開発し、それらを融合することで、原子・分子の光吸収によって生成する電子波束のダイナミクスを解明し、それが引き起こす核のダイナミクス・化学結合の変化を観測・制御できる「アト秒反応ダイナミクスコントローラー」を創生することにある。

理論開発は東大グループが担当した。高強度レーザーやアト～フェムト秒の極紫外パルス照射された原子・分子中の多電子ダイナミクスを第一原理計算する手法として、研究開始時点で定式化を済ませていた時間依存完全活性空間自己無撞着場法、時間依存占有制限多重活性空間法に加え、ゲージ不変時間依存一電子励起配置間相互作用法、時間依存最適化結合クラスター(TD-OCC)法という独自の手法をみだした。特に TD-OCC 法は、多配置展開ではなくクラスター展開による安定した計算を世界で初めて実現した。続いて、これらの手法を用いる数値計算プログラムを開発し、並列化した。高性能の吸収境界である無限範囲外部複素スケールリング、角度分解光電子スペクトルを効率的に計算する時間依存表面フラックス法、擬ポテンシャル、曲線座標、多重解像度メッシュ、アダプティブメッシュ、代数的マルチグリッド法といった先進的なテクニックを駆使している。これによって、数十もの電子を含む原子・分子における多電子非線形ダイナミクスの正確な計算が実現され、理研グループがアト秒パルス発生に使う実際のレーザー波形と標的希ガスでの高次高調波光源のシミュレーション、アミノ酸の 1 つであるアラニンや北大グループが用いる 1,3-シクロヘキサジエンの高次高調波分光のシミュレーション、実験と驚異的に一致するアト秒電子ダイナミクスのシミュレーションができるようになった。これらは、10 年前には夢物語としか思われなかった成果である。さらに、任意の粒子種を含む量子系のダイナミクスを第一原理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開発した。これによって、核ダイナミクスのシミュレーションができる。

光源開発は理研グループが担当した。光学パラメトリック増幅(OPA)を用いて、パルス幅が光電場の振動周期よりも短いサブサイクルパルス光の増幅に成功した。これは当初の目標(モノサイクル)を上回る成果である。サブサイクルパルス光の増幅のためには1オクターブを超える超広帯域に渡って赤外光に対する利得が必要となる。このためには、従来なら、波長域を分割した上で、それぞれの波長域を異なる波長で励起した複数の OPA で増幅し、出力光を波長精度で合成する、という非常に高度かつ複雑なシステムを必要とした。本研究では励起波長を特殊な値(710nm)とすることで単一波長励起の超広帯域 OPA を実現した。また 1 段目 OPA のアイトラー光を利用することでキャリア包絡線位相安定化・制御にも成功しており、パルスエネルギーのさらなる増大により孤立アト秒パルス発生用光源としての特性を備えることができる。

分光技術開発は北大グループが担当した。化学反応の観測・制御につなげるため、時間分解光電子分光と高次高調波分光により機能性分子の光化学反応過程の研究を行った。前者は、フェムト秒の時間分解能ですべての分子軌道をプローブすることができることが特徴である。後者は、主に最高被占有軌道を敏感にプローブし、相補的な情報を得ることができる。また、高次高調波発生の 3 ステップモデルにおけるアト秒電子ダイナミクスを利用した分光も行うことができる。光電子分光では、3 種類の分子について成果を得た。ビタミンD前駆体はその構造を含み、電子環状反応をおこすことで知られている 1,3-シクロヘキサジエンの光開環反応ダイナミクスにおいて、高準位を励起すると開環が 400 フェムト秒後に起こることを見出した。その他、 $\pi$  電子共役分子であるブタジエン誘導体の緩和過程における置換基効果、大気汚染物質である *o*-ニトロフェノールの光分解により亜硝酸が生成する過程を実時間観測した。高次高調波分光においては装置開発を行い、1,3-シクロヘキサジエンの光開環が 400 フェムト秒で起きることを観測し、光電子分光の結果と一致した。また、円偏光高次高調波分光が既存技術より高効率なキラリティ検出法として有望であることを示した。さらに、今後の新しい研究の展開のため、円偏光高次高調波の光源化に向けての研究も開始し、単一次数高調波の円偏光度の測定を行った。

アト秒反応ダイナミクスコントローラーの構築については、まず、理研グループが2原子分子を使

って基礎実験を行った。アト秒パルス列(APT)を用いて水素分子イオンの解離反応制御に成功した。APTを2ビームに分け、第1のAPTにより水素分子をイオン化し振動波束を生成した。振動において2つの陽子が最も近付く(離れる)時刻に第2のAPTを照射することで、2つの解離経路を僅か8フェムト秒の差で切替えられることを実証した。化学反応制御として世界最速の切替え時間であり、アト秒反応ダイナミクスコントローラーの原理実証に成功した。理論・光源・分光を融合したチーム全体によるアト秒反応ダイナミクスコントローラーの実証に向け、理研グループは、高調波を2つに空間分割して遅延掃引を行う光学装置系に3倍波のビーム経路を付け加え遅延掃引できる装置に改良した。基礎実験で用いたポンプ光とプローブ光に制御専用のパルス光を加えれば、より積極的な反応制御が可能だからである。アセチレンを使って分子制御性を検証したところ、イオン化・解離過程は、共鳴励起を伴っていてもアト秒の時間応答(320アト秒)を示す事を見出した。さらに反応過程によっても応答時間が異なることを見出し、最短の応答時間は300アト秒であり、アト秒のダイナミクスが分解できた。東大グループでは、上記の通り、理研グループの高次高調波光源のシミュレーション、1,3-シクロヘキサジエンの分光のシミュレーションができるようになっている。新型コロナウイルス感染症によって遅れを余儀なくされているが、北大グループが豊富な経験を有する1,3-シクロヘキサジエンでの反応制御の実証を期している。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長し、理論開発、光源開発、分光技術開発を実施し、アト秒反応ダイナミクスコントローラーの構築に取り組んだ。理論開発では、多電子ダイナミクスの実時間第一原理計算コードを、磁気双極子相互作用と電気四重極子相互作用を考慮して、円偏光高次高調波分光のシミュレーションができるように改良した。また、高強度レーザー場中の水素分子の核・電子ダイナミクスをシミュレーションした。光源開発では、音響波の位相を制御することで、超広帯域高強度光のキャリア包絡線位相(CEP)をより詳細に制御する新たな手法を開発した。分光技術開発では、直線偏光アト秒パルスを楕円偏光・円偏光に変換するための $\lambda/4$ 波長素子の試作と評価を行い、これまで極端紫外域での応用研究で用いられている値と比較してかなり良い楕円率が得られた。アト秒反応ダイナミクスコントローラーの構築については、1,3-シクロヘキサジエンでの反応制御の実証を期していたが、ビームラインに用いている基本波レーザーシステムの予期せぬ故障により、延長期間中に実証実験を行うことはできなかった。一方、開発したシステムで行うことのできる、新たな反応制御のスキームとして、アト秒パルスの照射によって生成する分子イオンの振動波束と光電子の間のエンタングルメントを利用した量子制御を理論的に検討し、光電子スペクトルを解析的に高速に計算する手法を開発した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. 時間依存最適化結合クラスター理論の開発

概要：基底状態の量子化学計算には、全電子波動関数を「電子励起演算子の多項式の指数関数」で表現する結合クラスター理論がある。これの時間依存版を導出できれば大きな分子で高精度かつより高速な計算を実現できると期待されるが、世界中の理論家が挑むも失敗してきた。ところが、我々は、この誰もなし得なかった時間依存最適化結合クラスター法理論の導出に成功した。さらに、結合電子対近似、2次の多体摂動論による補正、2電子励起を完全に含み3電子励起を摂動論で計算する方法といった発展も成し遂げた。

### 2. アト秒パルス列を用いた水素分子イオンの解離反応制御

概要：アト秒パルス列(APT)を用いて水素分子イオンの解離反応制御に成功した。APTを2ビームに分け、最初に照射するAPTにより水素分子をイオン化し振動波束を生成した。振動において2つの核(陽子)が最も近付く、あるいは離れる時刻に2番目のAPTを照射することで、2つの解離経路を僅か8fsの差で切替えられることを実証した。化学反応制御として世界最速の切替え時間であり、アト秒反応ダイナミクスコントローラーの原理実証に成功したといえる。

### 3. 1,3-シクロヘキサジエンの光開環ダイナミクスの時間分解光電子分光

概要：高次高調波を用いた時間分解光電子分光法により、S2状態を励起した場合の1,3-シ

クロヘキサジエンの光開環ダイナミクスを観測した。励起後、400～500fsから深い分子軌道のスペクトルが大きく変化することを見出し、励起直後から開環が始まるわけではないことが分かった。S1励起の場合と異なる開環機構である。この発見は、高調波光源を用いることにより深い分子軌道をプローブできるようになり初めて可能となった。

#### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

##### 1. 実時間第一原理計算コードの開発

概要：原子・分子の基底状態については、数百もの電子を含む系の特性を第一原理的に計算することが可能になっている。一方、強い励起やイオン化・動的電子相関を伴う強レーザー場中やアト秒パルス中のダイナミクスは、数年前まで2電子系が限界であった。我々は、我々自身が創出した理論に基づいて数値計算コードを開発し、数十個の電子を含む実際の実験で使われる原子・分子での計算を可能にした。

##### 2. サブサイクルパルス光の光学パラメトリック増幅

概要：短波長赤外波長領域でサブサイクルパルス光(パルス幅が光電場の振動周期よりも短い極超短パルス光)の光学パラメトリック増幅(OPA)に成功した。異なる波長の励起光を用いた並列 OPA 光を合成する光シンセサイザー(ドイツ CFEL, 2020 年報告)は光合成時の遅延安定のために複雑な機構を必要とするが、本研究では特異な波長(710nm)の励起レーザー開発により単一波長励起で1オクターブを超える広帯域光の OPA を容易に実現した。

##### 3. 円偏光高次高調波発生を利用した高効率のキラリティ検出

概要：分子の鏡像異性体は化学的性質が異なることがあり、医薬品でその区別は非常に重要である。世界のキラル医薬品の市場規模は数千億ドルに及び、キラリティ検出だけでも巨大市場である。既存の手法によるキラル識別能が通常  $10^{-3}$ ～ $10^{-4}$ であるのに対して、2重円偏光のレーザーパルスを用いたリモネンの高次高調波分光で、異性体による高調波強度にもとづいて10～20%の識別能を実証した。旋光性などの既存の方法と比べて効果が桁違いに大きい上、希薄な分子密度で測定可能なため、製薬産業へのインパクトが期待される。

#### < 代表的な論文 >

1. Y. Nabekawa, Y. Furukawa, T. Okino, A. A. Eilanlou, E. J. Takahashi, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa, “Sub-10-fs control of dissociation pathways in the hydrogen molecular ion with a few-pulse attosecond pulse train”, *Nature Communications* 7, 12835 (2016).

概要：アト秒パルス列(APT)を用いて水素分子イオンの解離反応制御に成功した。APT を2ビームに分け、最初に照射する APT により水素分子をイオン化し振動波束を生成した。振動において2つの核(陽子)が最も近づく、あるいは離れる時刻に2番目の APT を照射することで、2つの解離経路を僅か 8fs の差で切替えられることを実証した。化学反応制御として世界最速の切替え時間であり、アト秒反応ダイナミクスコントローラーの原理実証に成功したといえる。

2. T. Sato, H. Pathak, Y. Orimo, K. L. Ishikawa, “Communication: Time-dependent optimized coupled-cluster method for multielectron dynamics”, *Journal of Chemical Physics*, 148, 051101 (2018).

概要：基底状態の量子化学計算には、全電子波動関数を「電子励起演算子の多項式の指数関数」で表現する結合クラスター理論がある。これの時間依存版を導出できれば大きな分子で高精度かつより高速な計算を実現できると期待されるが、世界中の理論家が挑むも失敗してきた。ところが、我々は、この誰もなし得なかった時間依存最適化結合クラスター法理論の導出に成功した。

3. Y.-C. Lin, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, “Optical parametric amplification of sub-cycle shortwave infrared pulses”, *Nature Communications* 11, 3413 (2020).

概要：短波長赤外波長領域でサブサイクルパルス光(パルス幅が光電場の振動周期よりも短い極超短パルス光)の光学パラメトリック増幅(OPA)に成功した。異なる波長の励起光を用いた並列 OPA 光を合成する光シンセサイザー(ドイツ CFEL、2020 年報告)は光合成時の遅延安定のために複雑な機構を必要とするが、本研究では特異な波長(710nm)の励起レーザー開発により単一波長励起で1オクターブを超える広帯域光の OPA を容易に実現した。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 東大グループ

- ・研究代表者: 石川 顕一 (東京大学大学院工学系研究科 教授)
- ・研究項目
  1. 理論
    - ・高次高調波発生計算コードの最適化・高速化・並列化
    - ・高次高調波光源のシミュレーション
    - ・高次高調波分光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
  4. アト秒ダイナミクスコントローラーの構築
    - ・開発光源と測定系を組み合わせたコントローラーの実証研究

#### ② 理研グループ

- ・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)
- ・研究項目
  1. 光源
    - ・超広帯域高強度光源開発
    - ・超広帯域真空紫外極端紫外アト秒パルス光源の開発
  4. アト秒ダイナミクスコントローラーの構築
    - ・分子制御予備実験
    - ・開発光源と測定系を組み合わせたコントローラーの実証研究

#### ③ 北大グループ

- ・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)
- ・研究項目
  1. 測定・制御
    - ・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
    - ・分子キラリティの検出
  4. アト秒ダイナミクスコントローラーの構築
    - ・開発光源と測定系を組み合わせたコントローラーの実証研究

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

#### ① 文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP) Flagship プロジェクト「先端レーザーイノベーション拠点」(2018～2027 年度)(東大グループ、理研グループ、北大グループ)

石川顕一(研究代表者)が上記プロジェクトの代表代行および「光量子科学によるものづくり CPS 化拠点」部門の部門長をつとめ、6つの企業を含む延べ23の機関によるオールジャパンのネットワーク拠点を形成している。鍋川康夫(主たる共同研究者)、関川太郎(主たる共同研究者)は、「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」に参画している。

#### ② 科研費基盤S「極限単一アト秒パルス分光法で拓くペタヘルツスケール光物性」(2020～2024 年度、研究代表者: NTT 物性科学基礎研究所 小栗克弥)(東大グループ)

石川顕一(研究代表者)が上記プロジェクトの研究分担者として「第一原理計算・実時間量子シミュレーション」を担当し、小栗克弥主幹研究員(NTT 物性基礎研)、日比野浩樹教

授(関学)と共同研究をしている。

- ③ ハンガリー科学アカデミー Tokesi 教授との共同研究(東大グループ)  
日本学術振興会二国間交流事業(共同研究)に研究課題「レーザー・原子およびレーザー・分子相互作用における超高速ダイナミクス」(2018~2019 年度)が採択され、共同研究を行った。CREST 期間中に、1 篇の共著論文(Eur. Phys. J. D)を出版している。
- ④ オスロ大学 Kvaal 准教授との共同研究(東大グループ)  
JST 国際強化支援に採択され(2019 年度)、時間依存結合クラスター法に関する共同研究を継続している。
- ⑤ マックスボルン研究所 Khokhlova 博士、ロシア科学アカデミー Strelkov 教授との共同研究(東大グループ)  
JST 国際強化支援に採択され(2019 年度)、共鳴高次高調波発生に関する共同研究を継続している。
- ⑥ ウィーン工科大学 Burgdörfer 教授の理論グループとの共同研究(東大グループ)  
シミュレーションコードの開発や、新しい第一原理計算手法(時間依存 2 体縮約密度行列法)の開発で共同研究をしている。CREST 期間中に、2 篇の共著論文(Phys. Rev. A 2 篇)を出版している。また、東大グループの博士課程学生を 2015 年 10 月~12 月の期間、特任助教を 2019 年 12 月に先方に派遣し、先方の博士課程学生 1 名を 2016 年 10 月~2017 年 4 月の期間、受け入れた。
- ⑦ フェルミ自由電子レーザー(イタリア) Prince 教授、フライブルク大学 Sansone 教授、東北大学上田潔教授らの実験グループとの共同研究(東大グループ)  
自由電子レーザーを使った原子のイオン化のコヒーレント制御やアト秒光電子遅延について、10 を超える機関と国際共同研究をしている。CREST 期間中に、4 篇の共著論文(Phys. Rev. Lett. 2 篇、Phys. Rev. X 1 篇、New J. Phys. 1 篇)を出版している。また、2017 年 5 月のビームタイムには、石川(研究代表者)も立ち会い、理論面からの支援をしている。
- ⑧ 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻五神真教授・湯本潤司教授のグループとの共同研究(東大グループ)  
固体からの高次高調波発生メカニズムに関する共同研究を行い、CREST 期間中に 2 篇の共著論文(Phys. Rev. A)を出版した。
- ⑨ 東京大学板谷治郎准教授の実験グループおよび東京大学芦原聡教授の実験グループとの共同研究(東大グループ)  
GaSe 結晶からの高次高調波発生に関する共同研究を行い、CREST 期間中に 1 篇の共著論文(Phys. Rev. Lett.)を出版した。
- ⑩ 京都大学金光義彦教授の実験グループおよび東京大学板谷治郎准教授の実験グループとの共同研究(東大グループ)  
ペロブスカイト半導体からの高次高調波発生に関する共同研究を行い、CREST 期間中に 2 篇の共著論文(Phys. Rev. B, APL Materials)を出版した。
- ⑪ ミュンヘン大学森本博士、Baum 教授の実験グループとの共同研究(東大グループ)  
GaSe からの高次高調波発生に関する共同研究を行い、共著論文(Optica)を出版した。  
本 CREST 課題申請時には、固体からの高次高調波発生が持つ基礎研究や科学技術イノベーションにおける意義は不明であったが、現在では動的電子相関やバンド構造をプローブできる新しい物性計測・制御のツールとして大きな発展が期待されている。我々は、CREST 研究を進める中でこの可能性にいち早く気づき、⑧~⑪の共同研究を進め、固体高次高調波の理論で世界をリードしている。
- ⑫ ミュンヘン大学 Scrinzi 教授との共同研究(東大グループ)  
高次高調波発生計算コードの最適化・高速化における吸収境界の改良で共同研究を行い、CREST 期間中に 1 篇の共著論文(Phys. Rev. A)を出版した。また、東大グループの修士課程学生 1 名を、2016 年 2 月に先方に武者修行に派遣した。Scrinzi 教授は、2016 年 9~10 月に東大グループを訪問した。
- ⑬ シャルジャアメリカン大学(アラブ首長国連邦) Ganeev 教授の実験グループとの共同研究

(東大グループ)

共鳴高次高調波発生に関する共同研究を行い、CREST 期間中に 1 篇の共著論文(J. Phys. B) を出版した。

- ⑭ 東京大学理学系研究科山内薫教授グループとの共同研究(理研グループ)  
分子制御の実験について、イオン分光器・電子分光器の開発、データ取得と処理、有用な分子の探索、等の協力を行っている。2018 年度—2019 年度にポスドク1名が参加し、2018 年度—2020 年度に修士課程(2020 年度から博士課程)の学生1名を継続して研修生として受け入れている。CREST 期間中に2篇の共著論文(Nat. Commun., J. Phys. B) を出版した。コロナ延長期間に於いて、さらに1篇の共著論文(Optica)を出版した。
- ⑮ SLAC National Accelerator Laboratory の Principal Investigator である Sergio Carbajo 博士との共同研究(理研グループ)  
JSPS International Fellowships により博士が理研に滞在し、共同実験を行った。Carbajo 博士は環境問題との関連から二酸化炭素の反応制御に深く興味を持っている。そこで、これをターゲットとしてアト秒パルスによるイオン化・解離実験を行った。現在実験データの理論解析手法について Carbajo 博士が論文の準備を進めている。
- ⑯ Stockholm 大の O. Schalk 博士、T. Hansson 教授のグループとニトロフェノールの光励起ダイナミクスの研究を行っている。O. Schalk 博士はコペンハーゲン大に移動したが、同博士との共同研究は継続している。CREST 期間中に 1 篇の共著論文(J. Phys. Chem. Lett.) を出版した。この研究成果は日刊工業新聞(2021 年 1 月 20 日)において報道された。(北大グループ)
- ⑰ 三菱電機株式会社情報技術総合研究所から「低ジッタ信号配信技術」に関する技術動向調査の委託をうけている。(北大グループ)
- ⑱ 東京大学物性研究所・板谷治郎研究室と、1,3-cyclohexadiene の光開環反応過程のフェムト秒軟 X 線吸収分光に関する共同研究を行っている。(北大グループ)
- ⑲ IBM との共同研究(東大グループ)※コロナ延長後に開始  
コロナ延長期間の 2021 年 7 月に、実時間第一原理計算を IBM-Q 実機で実施する IBM との共同研究を開始している。