

平成29年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書
〔追跡評価用〕

平成29年 4月21日現在

研究代表者 氏名	山内 薫	所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)	東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究課題名	超高速水素マイグレーション		
課題番号	19002006	研究期間	平成19年度～平成23年度
研究組織 (研究期間終了時)	研究代表者 山内 薫（東京大学・大学院理学系研究科・教授）		

【補助金交付額】（研究期間全体）（直接経費）： 466,300 千円

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

特別推進研究では、先端の超短パルスレーザー光源を用いたコインシデンス運動量画像法によって、強光子場下で進行する超高速水素マイグレーションの機構を明らかにした。また、超高速の水素移動も追跡できる高い時間分解能を持つ電子回折法を提案し、超短パルスレーザーによるレーザーアシステッド散乱信号を初めて観測することによって、提案した手法が実現可能であることを示した。さらに、水素マイグレーション過程を理論的に取り扱うために、電子とプロトンから成る系の粒子間相関ダイナミクスを記述できる量子動力学理論を新たに構築した。以下に、(A) コインシデンス運動量画像法、(B) レーザーアシステッド散乱、(C) 量子動力学理論、の3分野に分けて研究期間終了後の研究の発展過程を記述する。

(A) コインシデンス運動量画像法 強光子場における分子の水素マイグレーション過程を実時間で追跡するため、5 fs 以下のパルス幅を持つ数サイクルレーザーパルスによる時間分解コインシデンス運動量画像計測を推進した。2015 年にはメタノールの水素マイグレーションが 25 fs より速く起こること(図 1)、2016 年にはメタノールの

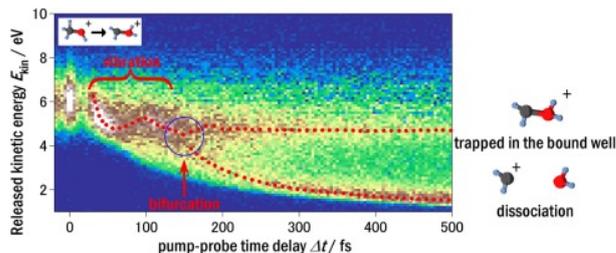


図 1. 数サイクルパルス時間分解コインシデンス運動量画像法によるメタノールの水素マイグレーションの実時間観察. Ando et al., *Chem. Phys. Lett.* **624**, 76 (2015)より.

H_3^+ 放出収率が周期的に変化することを見出した。また、円偏光数サイクルパルスを用いた光電子運動量画像法によりレーザー搬送波位相の測定法を提案し、2015 年に光電子運動量画像法を用いて実際に計測可能なことを示した。本方法によって、レーザー搬送波位相を高い精度で特定した上でイオン化過程と水素マイグレーション過程を計測することが可能となった。現在電子・イオンコインシデンス運動量画像計測装置の組み立てを終え、強光子場において分子から放出される電子と生成するイオンの運動量分布のレーザー搬送波位相に対する依存性を明らかにするための実験準備を進めている。また、強光子場下で進行する原子・分子の超高速励起過程を、数サイクルパルスと高次高調波を用いたポンプ-プローブ計測実験によって明らかにすることを試みている。

2015 年には、数サイクルレーザーパルスによって空气中に生成したフィラメントの窒素分子イオンの B-X 状態間の発光増幅について理論モデルと実験との比較から、窒素分子イオン A 状態の存在によって B 状態に反転分布が生成することを明らかにした。2016 年には、高強度な高次高調波発生した極端紫外光パルスを Ar および Kr ガスに照射し、二重イオン化した際に放出された二つの光電子エネルギーコインシデンスから、中間共鳴状態におけるイオンコアの電子配置が保持されること、また、放出される二電子ペアが一重項状態に生成することを示した。研究期間内に開発された超短パルス光を用いた計測手法が期間終了後に更に発展し、一連の新しい観測手法の開発に結び付いている。

(B) レーザーアシステッド散乱 超短パルスレーザーによるレーザーアシステッド散乱 (Laser-Assisted Electron Scattering; LAES) 信号の初観測を研究期間内に報告して以来、研究代表者らのグループの他には超短パルスレーザーによる LAES 実験に成功した研究グループは未だに現れていない。研究期間内に LAES 過程を利用したレーザーアシステッド電子回折 (Laser-Assisted Electron Diffraction; LAED) 法を提案した後、LAES 過程観測装置の改良を行い、2014 年に LAED 法の実現に成功した。現在、この LAED 法は究極の時間分解能で分子構造の変形過程を測定するための有力な実験手法の一つとして認識され始めている。さらに 2015 年には、小角散乱観測用に改良された LAES 過程観測装置を用いて、LAES 過程の小角散乱信号に現れる原子の光ドレスト状態の効果の観測を報告した。この効果は 1984 年にその存在が理論予測されて以来、30 年以上に渡って実測できなかつた現象であり、LAES 信号が分子内の核配置の時間発展だけでなく、電子分布の時間発展の情報も含んでいることを実証することとなった。2017 年には多光子遷移を伴う LAES 過程を測定し、散乱電子のエネルギー分布にプラトー構造が現れることを示した。さらに、プラトー構造を形成する散乱電子の角度分解エネルギー分布を解析することによって、個々の電子が標的原子・分子と衝突した時刻の差をサブフェムト秒の精度で特定できることを示した。また、2017 年には、モノサイクルの THz 波パルスによる LAES 過程についての理論的考察を行い、10 fs を切る時間分解能を持つ時間分解気体電子回折法を新たに提案するとともに、分子モデルによる数値シミュレーションを用いて、提案した手法が分子構造変化を極めて高い時空間分解能で追跡できることを示した。現在、数サイクルパルスによる LAES 過程や、レーザーアシステッド非弾性電子散乱過程、レーザーアシステッド電子衝撃イオン化過程を観測するための研究プロジェクトに着手しており、研究期間内に開拓された超短パルスレーザーによる LAES 過程の観測実験は、研究期間後に更に発展を遂げている。

(C) 量子動力学理論 水素マイグレーション過程を理論的に取り扱うために、電子とプロトンから成る系の粒子間相関ダイナミクスを記述することができる量子動力学理論 (拡張された MCTDHF 理論) を研究期間内に構築した。2012 年には拡張された MCTDHF 理論に基づいた計算コードを作成し、メタノールの基底状態におけるプロトン波動関数を計算した。プロトン波動関数の解析から、メタノール分子に含まれる 4 つのプロトンの位置相関を求め、空間的に広がるプロトンの分子内分布の特徴を明らかにした。さらに 2014 年には、拡張された MCTDHF 理論を用いて 1 次元水素分子モデルの電子・核状態を対象とした計算を行い、従来使われてきたボルン-ファン展開法よりも高効率で分子波動関数が得られることを実証した。また、2016 年には従来法である MCTDHF 計算を効率よく進めるための CI 行列分割法を提案し開発した。また、強光子場における電子ダイナミクスと核運動の相関に着目した理論研究を進展させ、2012 年にはアセチレンの多価イオン化過程を Hartree-Fock 計算により研究し、電子励起状態の生成や、結合長の伸長など分子の幾何学的構造の変化がイオン化確率に与える影響を明らかにした。最近では、弱く結合した $He \cdots H_2^+$ の強光子場におけるダイナミクスを研究し、電子励起が起こるだけでなく化学結合の組み換え反応が起こることを明らかにした。一方、第一原理分子動力学法によってメタノール 2 価カチオン中に中性 H_2 分子が長寿命で存在することを示した他、古典力学モデルにより強光子場下における D_3^+ と H_3^+ のイオン化と解離過程を解析するなど、研究期間後も様々な分子種を対象として、強光子場における分子のダイナミクスに関する理論研究を進展させている。

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

論文発表

研究期間終了後、研究の発展過程でなされた研究成果に関する論文発表は、原著論文（査読有）：40件、総説・解説（査読有）：7件、学会プロシーディングス（査読無）：46件である。主な原著論文を以下に挙げる。

1. T. Szidarovszky, K. Yamanouchi, "Photodissociation dynamics of $[H_2 \cdots He]^+$ in intense light fields," *Phys. Rev. A* **94**, 063405 (2016).
2. E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, "Decomposition of the configuration-interaction coefficients in the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method," *J. Chem. Phys.* **144**, 154111 (2016).
3. H. Xu, E. Lötstedt, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, "Sub-10 fs population inversion in N_2^+ in air lasing through multiple state coupling," *Nat. Commun.* **6**:8347 (2015).
4. Y. Morimoto, R. Kanya, K. Yamanouchi, "Light-dressing effect in laser-assisted elastic electron scattering by Xe," *Phys. Rev. Lett.* **115**, 123201 (2015).
5. T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, K. Nakai, H. Xu, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, "Wave packet bifurcation in ultrafast hydrogen migration in CH_3OH^+ by pump-probe coincidence momentum imaging with few-cycle laser pulses," *Chem. Phys. Lett.* **624**, 78 (2015).
6. Y. Ide, T. Kato, K. Yamanouchi, "Non-Born-Oppenheimer molecular wave functions of H_2 by extended multi-configuration time-dependent Hartree-Fock method," *Chem. Phys. Lett.* **595-596**, 180-184 (2014).
7. S. Miura, T. Ando, K. Ootaka, A. Iwasaki, H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, D. Hoff, T. Rathje, G. G. Paulus, M. Kitzler, A. Baltuška, G. Sansone, M. Nisoli, "Carrier-envelope-phase dependence of asymmetric C-D bond breaking in C_2D_2 in an intense few-cycle laser field," *Chem. Phys. Lett.* **595-596**, 61 (2014).
8. Y. Morimoto, R. Kanya, K. Yamanouchi, "Laser-assisted electron diffraction for femtosecond molecular imaging," *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014).
9. K. Nakai, T. Kato, H. Kono, K. Yamanouchi, "Communication: Long-lived neutral H_2 in hydrogen migration within methanol dication," *J. Chem. Phys.* **139**, 181103 (2013).
10. E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, "Efficient ionization of one-dimensional acetylene investigated by time-dependent Hartree-Fock calculations," *Phys. Rev. A* **86**, 023401 (2012).
11. T. Okino, A. Watanabe, H. Xu, K. Yamanouchi, "Ultrafast hydrogen scrambling in methylacetylene and methyl- d_3 -acetylene ions induced by intense laser fields," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10640 (2012).
12. R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.-M. Weitzel, K. Hoshina, K. Yamanouchi, "Hydrogen scrambling in ethane induced by intense laser fields: Statistical analysis of coincidence events," *J. Chem. Phys.* **136**, 204309 (2012).
13. E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, "Enhanced ionization of acetylene in intense laser fields," *Phys. Rev. A* **85**, 041402 (2012).
14. T. Kato, K. Yamanouchi, "Protonic configuration of CH_3OH described by electroprotonic wave functions," *Phys. Rev. A* **85**, 034504 (2012).
15. T. Okino, A. Watanabe, H. Xu, K. Yamanouchi, "Two-body Coulomb explosion in methylacetylene in intense laser fields: double proton migration and proton/deuteron exchange," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4230 (2012).

国際会議招待講演

特別推進研究の研究成果への反響は大きく、研究の発展過程でなされた研究成果に関する国際会議での招待講演は、特別推進研究終了後の5年間に62件行われた。

学会賞受賞および受賞講演

特別推進研究の研究成果が高く評価され、研究代表者は「動的分子構造論に基づく超高速分子過程に関する研究」で日本化学会賞を2015年に受賞し、研究成果を日本化学会第95春季年会の受賞講演にて紹介した。さらに、「強光子場科学の開拓」の業績で分子科学会賞を2016年に受賞し、特別推進研究の成果が広く知られることとなった。

国際会議の主催

特別推進研究終了後、強光子場における超高速原子分子過程に関する国際会議 International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (ISUILS)を共同議長として、韓国(2012)、スペイン(2013)、インド(2014)、米国(2015)、フランス(2016)にて開催した。また、共同議長として、中国の上海地区の研究者と Shanghai Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science を小田原(2012)、上海(2013)、宮崎(2014)、杭州(2015)、鎌倉(2016)にて主催した。さらに、共同議長として、2014年に、The 19th International Conference on Ultrafast Phenomena を沖縄にて開催した。これらの国際会議を通じて、特別推進研究を通して得られた結果を海外の研究者に積極的に紹介し、研究上の議論を通じ、共同研究を発展させてきた。

総説誌の編集と特別推進研究の成果の公開

特別推進研究終了後、共同編集者として、英文総説誌 Progress in Ultrafast Intense Laser Science の第8巻(2012)、第9巻(2013)、第10巻(2014)、第11巻(2015)、第12巻(2015)を刊行し、第10巻、第11巻では、特別推進研究の成果を報告した。さらに、また、化学同人から2015年に出版された図書「強光子場の化学 — 分子の超高速ダイナミクス」(CSJ レントレビュー18 (日本化学会編))では、18章の内、5つの章にて特別推進研究の成果を報告した。

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

科学研究費助成事業

研究種目：基盤研究（A）

研究課題：「超高速気体電子回折法および気体X線回折法による分子構造の決定」（研究代表者）

研究期間：平成24年度～平成26年度

研究期間全体の配分額（直接経費）：34,700,000円

研究種目：特別推進研究

研究課題：「サブフェムト秒分子イメージング」（研究代表者）

研究期間：平成27年度～平成31年度

研究期間全体の配分額（直接経費）：399,600,000円

科学研究費助成事業以外

該当なし

(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

特別推進研究の研究成果を背景にして生み出された新たな発見・知見について、(A) コインシデンス運動量画像法、(B) レーザーアシテッド電子散乱、(C) 量子動力学理論、の各成果に関連するものに分類して以下に挙げる。

(A) コインシデンス運動量画像法の成果に関連した新たな発見・知見

特別推進研究期間内にコインシデンス運動量画像法の時間分解能は40 fs程度であったが、研究期間終了後には研究代表者のグループでは5 fs以下の数サイクルパルスを用いて高い時間分解能を達成した。その結果、炭化水素分子の解離性イオン化の収率やフラグメントイオンの運動量の時間変化をフーリエ変換することが可能となり、親分子の振動モードとその位相が水素マイグレーションや H_3^+ 放出反応の過程を決定づけることが明らかとなった。また、円偏光数サイクルパルスを生成し、数サイクルパルスの搬送波位相決定のための汎用性の高い方法を実証した。この絶対搬送波位相の決定法は、応用範囲が広いこと、強光子場における原子・分子ダイナミクスの絶対搬送波位相依存性を調べるための手法として国際的に注目されている。また、数サイクルパルスによって空気中にレーザーフィラメントを生成させるとフィラメント内で反転分布が生成することを示し、フィラメントによってレーザー光が発生する機構を解明した。これは、強光子場下にて起こるコヒーレント光発生機構のモデルを与えるものとして評価されている。さらに、超短パルスレーザー光を用いて高次高調波を発生するための装置開発を進め、希ガス原子の二光子二重イオン化過程の研究から、共鳴準位を選択することによって二重イオン化の機構が決定づけられることを初めて明らかにするなど、次々と新しい成果が得られている。

(B) レーザーアシテッド電子散乱の成果に関連した新たな発見・知見

特別推進研究で提案されたレーザーアシテッド電子回折法は、研究期間終了後に研究代表者のグループによって実現され、極めて高い時間分解能で分子構造の変化を測定するための有力な実験手法の一つとなった。また、特別推進研究では高強度超短パルスレーザーによるレーザーアシテッド電子散乱(LAES)過程の観測実験を初めて実現したが、この成果は、その後のLAES過程に現れる光ドレスト効果の初観測へと進展した。実験で観測された光ドレスト効果には、近似的な数値シミュレーションによる予測との有意な差が見出されたことから、LAES過程に現れる光ドレスト効果は光ドレスト電子状態の変化を鋭敏に反映することが明らかとなった。今後、強光子場中において原子・分子内の電子分布が如何に変形するかを、LAES過程の観測によって明らかにできると期待されている。また、LAES過程の観測実験を発展させ、より高い強度を持つレーザーパルスを用いてLAES過程を観測することによって、高次の多光子遷移を伴うLAES過程を観測することに成功した。さらに、超短パルスレーザーの広帯域性がLAES過程に与える影響を理論的に検討した結果、モノサイクルTHz波パルスによるLAES過程を利用すれば極めて高い時間分解能を持つ気体電子回折実験が可能であることを示すなど、次々と新しい成果が得られている。

(C) 量子動力学理論の成果に関連した新たな発見・知見

特別推進研究の期間内に提案した「拡張されたMCTDHF理論」を用いて、メタノールの電子基底状態におけるプロトン波動関数の解析を行い、メタノール分子に含まれる4つのプロトンが、その量子性のために広い空間領域に分布することを示した。さらに、「拡張されたMCTDHF理論」を1次元水素分子に適用し、電子・核波動関数による記述の有用性を計算によって示した。また、MCTDHF計算を効率よく進めるためのCI行列分割法を開発し、閉殻系の電子動力学計算の速度を高速化できることを示した。また、アセチレンの多価イオン化過程の研究によって、電子励起状態、結合長の変化がイオン化確率に与える機構を明らかにした。一方、弱く結合した $He \cdots H_2^+$ の強光子場における動力学の研究から、電子励起に伴って化学結合の組み換え反応が起こり、 HeH^+ が生成することを示した。そして、Be原子に誘起される動的な電子相関を電子構造の殻構造に関連させるために、時間依存ジェミナル波動関数理論を提案し、その有効性を示した。このように、研究期間終了後も、新しい視点から電子と原子核の相関した動力学に関する方法論を次々と提案し開発するとともに、その方法論を様々な原子・分子系に適用し、強光子場中での原子・分子の特徴ある動的過程に関する理論研究を展開している。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

特別推進研究の研究成果が他の研究者にどのように活用されたかについて、(A) コインシデンス運動量画像法、(B) レーザーアシテッド電子散乱、(C) 量子動力学理論、の各成果に関連するものに分類して以下に挙げる。

(A) コインシデンス運動量画像法

特別推進研究の成果として研究代表者らが世界に先駆けて報告した強光子場中の炭化水素分子の超高速水素マイグレーション過程は、研究期間終了時には強光子場特有の反応過程として広く認知されることとなった。TU Wien (オーストリア) の Kitzler ら(2012年)は研究代表者との共同研究を契機として、様々な炭化水素分子のフラグメントイオンへの分解過程を明らかにしている。研究代表者らは2012年に、特別推進研究の成果として強光子場下においてエタンとメチルアセチレン分子について、分子内にて複数の水素原子がマイグレーションすることを報告した。この「水素スクランプリング」過程は、その後、いくつもの海外のグループによって理論・実験両面から研究が進められ、検証が行われている。また、Ludwig-Maximilians-Universität (ドイツ) の Kling ら(2016年)がレーザー電場波形によって水素マイグレーション過程の制御を行う研究を進めた他、INRS (カナダ) の Legare が(2013年)、East China Normal University (中国) の Wu が(2014年)にそれぞれアセチレンについて、水素マイグレーションの研究を発表するなど、多くの研究グループが強光子場中の炭化水素分子の水素マイグレーション過程について報告するようになった。また、Wayne State University (米国) の Schlegel らの理論研究グループでは、第一原理計算したポテンシャル曲面上の古典トラジェクトリ計算によって研究代表者らのメタノールの水素マイグレーションの実験結果が再現できたことを報告(2014年)している。このことは、特別推進研究によって行われた超高速水素マイグレーションに関する成果が、主に海外の実験研究者と理論研究者に大きな影響を与えたことを示している。一方、理化学研究所の緑川らの研究グループとは、特別推進研究において行った共同研究が契機となり、さらに共同研究を進展させている。その結果、コインシデンス運動量画像法とアト秒パルス列とを組み合わせた分光手法の開発に基づいて、500アト秒の周期で窒素分子内の電子状態が変化することを時間分解計測によって明らかにした(2015年)。このように、特別推進研究の成果は、近年盛んに行われ始めたアト秒領域での時間分解分光へ展開に大きな影響を与えることとなった。

(B) レーザーアシテッド電子散乱

超短パルスレーザーによるレーザーアシテッド電子散乱(LAES)過程の観測実験は困難であり、その報告例は現在至るまで研究代表者のグループで実施された実験のみである。他に類似の研究が無いことから、本研究が、他の実験研究に直接的に影響を与えたかどうかは判断が難しい。しかし、Helmholtz-Zentrum Berlin (ドイツ) の Kiyon と Aziz らが、高密度分子ガスからの強レーザー誘起光電子スペクトルの試料密度依存性を説明するにあたって、本研究の成果を引用し、高強度超短パルスレーザーによる LAES 過程を素過程として議論するなど、LAES 過程が高強度レーザー場中で起こる様々な現象において重要な役割を果たしていることが広く知られるようになった。一方、研究代表者のグループが高強度超短パルスレーザーによる LAES 過程を実際に観測したことは、電子衝突理論の研究者に大きな影響を与えた。実際、研究代表者のグループに加えて、University of Nebraska-Lincoln (米国) の Starace らのグループや、Voronezh State University (ロシア) の Frolov らのグループ、University of Sarajevo (ボスニア・ヘルツェゴビナ) の Milošević らのグループ、Institute of Space Sciences (ルーマニア) の Buica らの研究グループなどが、高強度超短パルスレーザーによる LAES 過程の理論研究を精力的に行うようになり、LAES 過程の理論研究は大きな発展期に入っている。また、Ohio State University (米国) の DiMauro らの最近の総説の中では、研究代表者らが提案し、その実証も行ったレーザーアシテッド電子回折法が、有力な超高速分子イメージング法の一つとして詳しく紹介されるなど、研究代表者のグループによる LAES 過程の観測やレーザーアシテッド電子回折実験は、超高速原子・分子過程の研究者にも大きな影響を与えている。

(C) 量子動力学理論

特別推進研究で提案された、電子とプロトンから成る系の粒子間相関ダイナミクスを記述するために開発した「拡張された MCTDHF 理論」の考え方は、現在では、フェルミオンとボゾンからなる系の動力学計算の標準的手法として広く知られており、その汎用性は、例えば、Universität Heidelberg (ドイツ) の Cederbaum らによって指摘されている(2014年)。また、特別推進研究期間内に行われたアセチレンの増強イオン化過程の理論計算の結果に着想を得て、実験研究が行われるようになった。例えば、East China Normal University (中国) の Wu ら(2014年)は、アセチレンの光イオン化が C-H 結合長が平衡核間距離の約2倍となると増強されることを報告しているが、これは研究代表者らの計算結果と一致している。さらに、TU Wien (オーストリア) の Kitzler ら(2012年)は、研究代表者らの理論研究の結論を実験によって確認している。また、研究代表者らは、古典モデルによる D_3^+ のイオン化と解離過程の解析によって、解離経路 $D_3^+ \rightarrow D^+ + D^+ + D^+ + e^- + e^-$ と同じ大きさの運動エネルギー放出を伴う別の解離経路として $D_3^+ \rightarrow D + D^+ + D^+ + e^-$ の存在を予測したが、この経路は最近、Kansas State University (米国) の Ben-Itzhak ら(2012年)の実験的研究によってフラストレートしたトンネルイオン化(FTI)経路として確認された。この実験結果を受け、University College London (英国) の Emmanouilidou ら(2016年)は、半古典理論を使って、実験的に観測されている D_3^+ のフラストレートした二重イオン化(FDI)に伴う運動エネルギー放出スペクトルの再現し、そのイオン化経路をさらに詳しく調べている。このように、特別推進研究で提案された理論研究の成果は、国内外の研究者による新たな理論開発と実験研究の契機を与えてきた。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

【研究期間中に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	“Efficient ejection of H_3^+ from hydrocarbon molecules induced by ultrashort intense laser fields,” K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 129 , 104302 (2008).	12種類の炭化水素分子に高強度超短パルスレーザーを照射したところ、全ての分子種から H_3^+ が効率的に生成することが見出された。分子内にメチル基を持たない分子種からも H_3^+ が生成していることから、超高速水素マイグレーション過程の存在を示した。	56
2	“Time-dependent multiconfiguration theory for describing molecular dynamics in diatomic-like molecules,” T. Kato, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 131 , 164118 (2009).	多電子分子の電子動力学のために開発された時間依存多配置波動関数理論を、電子とプロトンとから構成される量子多体系に応用できるように拡張するとともに、電子と核の運動の非断熱性を取り入れるための方法論を提案した。	45
3	“Tracing ultrafast hydrogen migration in allene in intense laser fields by triple-ion coincidence momentum imaging,” H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 131 , 151102 (2009).	CMI法によってアレン分子の三体クーロン爆発過程を研究した。その結果、水素原子が分子内を移動する距離によって、クーロン爆発の際に解離する結合の位置が変化することが見出した。	45
4	“Two-body Coulomb explosion and hydrogen migration in methanol induced by intense 7 and 21 fs laser pulses,” R. Itakura, P. Liu, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, H. Nakano, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 127 , 104306 (2007).	パルス幅7 fsと21 fsの高強度レーザーパルスを用いたCMI法によって、メタノール分子の二体クーロン爆発過程を研究した。そして、水素マイグレーション過程のパルス幅依存性を解明した。	37
5	“Observation of Laser-Assisted Electron-Atom Scattering in Femtosecond Intense Laser Fields,” R. Kanya, Y. Morimoto, K. Yamanouchi, <i>Physical Review Letters</i> 105 , 123202 (2010).	高強度超短パルスレーザーによって誘起されるレーザーアシステッド電子散乱過程の観測に初めて成功した。また、この過程を利用した超高速時間分解気体電子回折法を提案した。	36
6	“Communication: Two stages of ultrafast hydrogen migration in methanol driven by intense laser fields,” H. Xu, C. Marceau, K. Nakai, T. Okino, S. L. Chin, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 133 , 071103 (2010).	強光子場下のメタノールの水素マイグレーション過程にはレーザーパルス幅程度の時間内で起こる超高速過程と、レーザーパルス終了後150 fs程度経ってから起こる過程の2種類の過程が存在することを見出した。	36
7	“Ultrafast hydrogen migration in allene in intense laser fields: Evidence of two-body Coulomb explosion,” H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, <i>Chemical Physics Letters</i> 469 , 255 (2009).	パルス幅40 fsの高強度レーザーパルスを用いて、アレン分子の二体クーロン爆発過程をCMI法で測定した結果、クーロン爆発過程の前に水素マイグレーション過程が起こることを示した。	35
8	“Classical Dynamics of Laser-Driven D_3^+ ,” E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, <i>Physical Review Letters</i> 106 , 203001 (2011).	多原子分子 D_3^+ のイオン化・解離過程を古典力学に基づいたシミュレーションによって記述できることを示した。	26
9	“Two-proton migration in 1,3-butadiene in intense laser fields,” H. Xu, T. Okino, K. Nakai, K. Yamanouchi, S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, L. Zhang, A. Baltuska, M. Kitzler, <i>Physical Chemistry and Chemical Physics</i> 12 , 12939 (2010).	強光子場下の1,3-butadieneの三体解離過程を観測し、分子骨格を形成する化学結合が切断される前に、2個のプロトンが分子内をマイグレーションすることを明らかにした。	20
10	“Hydrogen migration and C-C bond breaking in 1,3-butadiene in intense laser fields studied by coincidence momentum imaging,” H. Xu, T. Okino, K. Nakai, K. Yamanouchi, S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, M. Schöffler, A. Baltuskab, M. Kitzler, <i>Chemical Physics Letters</i> 484 , 119 (2010).	強光子場下の1,3-butadieneのC-C結合解離過程をコインシデンス運動量画像法によって観測し、水素マイグレーションに伴って構造異性化反応が進行することを示した。また、中央位置の炭素原子に結合していた水素原子は、構造異性化後は末端の炭素原子に結合する傾向があることを示した。	18

【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	“Carrier-envelope-phase dependence of asymmetric C-D bond breaking in C_2D_2 in an intense few-cycle laser field,” S. Miura, T. Ando, K. Ootaka, A. Iwasaki, H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, <i>et al.</i> , <i>Chemical Physics Letters</i> 595-596 , 61 (2014).	数サイクルレーザーパルスによる重水素化アセチレンのイオン化における C-D 結合解離過程の搬送波位相依存性を実験的に測定し、非逐次 2 重イオン化直後のレーザー電場が、空間的に非対称な結合解離を誘起することを示した。	19
2	“Enhanced ionization of acetylene in intense laser fields,” E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, <i>Physical Review A</i> 85 , 041402(R) (2012).	アセチレン分子のイオン化確率が C 原子と H 原子の核間距離に強く依存して変化することをモデル計算によって理論的に示した。	18
3	“Intramolecular electron dynamics in the ionization of acetylene by an intense laser pulse,” E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 138 , 104304 (2013).	強光子場中のアセチレン分子のイオン化過程において、電子励起状態が重要な役割をしていることを数値計算によって理論的に示した。	15
4	“Laser-assisted electron diffraction for femtosecond molecular imaging,” Y. Morimoto, R. Kanya, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 140 , 064201 (2014).	レーザーアシステッド電子散乱信号に現れる電子回折パターンの観測に初めて成功した。数値シミュレーションとの比較から、得られた電子回折パターンを解析することによって、分子の瞬間的な幾何学的構造を決定できることを示した。	15
5	“Ultrafast hydrogen scrambling in methylacetylene and methyl- d_3 -acetylene ions induced by intense laser fields,” T. Okino, A. Watanabe, H. Xu, K. Yamanouchi, <i>Physical Chemistry and Chemical Physics</i> 14 , 10640 (2012).	強光子場に誘起されたメチルアセチレン分子とその重水素置換体のクーロン爆発過程を CMI 法によって調べ、結合解離の前に、メチルアセチレン分子内で水素原子と重水素原子のスクランブリングが超高速で進行することを示した。	13
6	“Efficient ionization of one-dimensional acetylene investigated by time-dependent Hartree-Fock calculations,” E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, <i>Physical Review A</i> 86 , 023401 (2012).	強光子場中のアセチレン分子のイオン化確率の C-H 核間距離依存性を理論計算によって調べた。C-H 核間距離の伸長とともにイオン化確率が增大することを軌道間相互作用によって説明した。	12
7	“Hydrogen scrambling in ethane induced by intense laser fields: Statistical analysis of coincidence events,” R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.-M. Weitzel, K. Hoshina, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 136 , 204309 (2012).	強光子場中のエタン分子とその重水素置換体に対する CMI 測定の結果、分子内水素マイグレーションが効率的に進行し、 H_3^+ を生成するクーロン爆発過程の前に分子内の水素原子と重水素原子が、ほぼ統計的に置換し合うことが示された。	11
8	“Communication: Long-lived neutral H_2 in hydrogen migration within methanol dication,” K. Nakai, T. Kato, H. Kono, K. Yamanouchi, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 139 , 181103 (2013).	メタノールの二価カチオンから H_3^+ が生成する機構を基底状態のポテンシャルエネルギー面を使った分子動力学計算によって解析し、比較的長寿命の中性水素分子 H_2 が H_3^+ の前駆体となっていることを示した。	10
9	“ D_3^+ and H_3^+ in intense laser fields studied with a quasiclassical model,” E. Lötstedt, T. Kato, K. Yamanouchi, <i>Physical Review A</i> 85 , 053410 (2012).	多原子分子のイオン化過程と解離過程を記述するための古典力学モデルを提唱した。そして、古典力学モデルによる D_3^+ と H_3^+ のイオン化と解離の収率が実験結果を良く再現することを示した。	9
10	“Protonic structure of CH_3OH described by electroprotonic wave functions,” T. Kato, K. Yamanouchi, <i>Physical Review A</i> 85 , 034504 (2012).	(No2) で開発した理論を用いて、メタノール分子のプロトン波動関数を求め、プロトンの条件付き確率分布密度を算出した。そして、量子論的に基づく計算からプロトン間の分子内位置の相関を議論できることを示した。	9

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

特別推進研究の研究期間中には、研究代表者は、研究代表者が領域代表者として推進した特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」（平成14年度～平成17年度）による研究成果と本特別推進研究（平成19年度～平成23年度）によって新たに得られた研究成果を広く社会に還元することを目的として、一般向けの図書「強光子場科学の最前線2」（強光子場科学研究懇談会 2009年）や「光科学研究の最前線2」（強光子場科学研究懇談会, 2009年）の執筆と編集に従事した。また、国内の著名な研究者による学生向けテキスト「先端光科学入門」（強光子場科学研究懇談会, 2010年）、「先端光科学入門2」（強光子場科学研究懇談会, 2011年）を編集した。さらに、国際的に活躍している著名な研究者が執筆した大学院学生向けのテキスト“Lectures on Ultrafast Intense Laser Science 1”（Springer, 2010年）を編集し出版した。研究期間終了後にも、特別推進研究とその後の研究の発展を広く社会へ周知することを目指して、一般向けの図書「強光子場の化学—分子の超高速ダイナミクス」CSJ カレントレビュー18（日本化学会編, 化学同人, 2015年）の編集委員として出版に関わり、18章の内、5つの章にて特別推進研究の成果を報告した（図2）。



図2. 研究成果と新たに得られた知見を広く社会に還元することを目的として出版された入門書と教科書.

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポストク等の研究終了後の動向を記述してください。）

研究計画に関与した若手研究者の多くは現在も学術研究の最先端で活躍している。各研究者の状況を以下に挙げる。ただし、括弧内は研究終了時の役職。

- 加藤 毅（准教授）：研究期間中は、主に時間依存多配置波動関数理論の分子への応用研究開発に従事した。現在も引き続き分子の量子動力学理論の構築を目指した時間依存多配置波動関数理論の拡張や時間依存有効ポテンシャル理論構築を行っている。
- 畑中耕治（准教授）：研究期間中は、主に金ナノ粒子水溶液からの強レーザー誘起X線発生の研究に従事した。平成25年から中央研究院・応用科学研究中心（台湾）の副研究員として研究室を主宰し、強レーザー誘起X線発生の研究を行っている。
- 沖野友哉（助教）：研究期間中は、主にコインシデンス運動量画像法による超高速水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成25年に理化学研究所・光量子工学研究領域の研究員に着任、平成27年からは科学技術振興機構さきがけ「光の極限制御・積極利用と新分野開拓」個人研究者を兼任して、アト秒パルスの照射による分子内の超高速電荷マイグレーション過程の研究を行っている。
- 歸家令果（助教）：研究期間中は、主にレーザーアシステッド電子散乱過程の研究と水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成28年に東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻の准教授に昇任し、レーザーアシステッド電子散乱過程の研究やイオントラップ質量分析器を用いた強光子場中の分子ダイナミクスの研究を行っている。
- Huailiang Xu（平成22年まで特任助教）：研究期間中は、主にコインシデンス運動量画像法による超高速水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成22年からは吉林大学（中国）の教授として研究室を主宰し、現在はレーザー誘起フィラメントの研究に従事している。
- 岩崎純史（特任助教）：研究期間中は、主に極端紫外光自由電子レーザーによる超高速水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成25年10月より、理学系研究科附属超高速強光子場科学研究センター准教授に着任した。コインシデンス運動量画像法による超高速水素マイグレーション過程の研究や、高次高調波として発生させた軟X線光パルスを用いた応用研究に従事している。
- 中井克典（特任助教）：研究期間中は、主にイオン化後に起こる水素マイグレーション過程の分子動力学シミュレーションに従事した。現在も引き続き、多自由度分子動力学シミュレーション手法の開発に従事している。
- Erik Lötstedt（特任博士研究員）：研究期間中は、強光子場中の分子動力学の数値計算シミュレーションに従事した。平成24年～平成26年に理化学研究所の特別研究員として強光子場中の原子と分子の理論研究を行った。平成26年4月に東京大学大学院理学系研究科化学専攻の助教に着任し、強光子場中の原子や分子の量子化学計算手法の開発とその応用に従事している。
- 佐藤堯洋（産学官連携研究員）：研究期間中は、主に極端紫外光自由電子レーザーによる超高速水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成23年に理化学研究所 播磨研究所の研究員に着任し、X線自由電子レーザーのビームライン開発に従事、平成25年に東京大学大学院理学系研究科化学専攻の助教に着任し、X線自由電子レーザーを用いた時間分解気体X線回折法の開発に従事した。平成28年にスタンフォード大学線形加速器センター（SLAC）（米国）にスタッフ研究者（Associate Staff Scientist）として着任し、SLACのX線自由電子レーザーを用いた基礎研究に従事している。
- 大和田成起（大学院生）：研究期間中は、主に極端紫外光自由電子レーザーによる超高速水素マイグレーション過程や原子・分子のイオン化過程の研究、および、レーザー誘起フィラメントによる蛍光増幅の研究に従事した。平成25年に博士号を取得し、理化学研究所 播磨研究所の特別研究員に着任した。現在、播磨研究所のX線自由電子レーザーのビームライン開発に従事している。
- 井手善広（大学院生）：研究期間中は、主に超高速水素マイグレーション過程を取り扱うための量子動力学理論の研究に従事した。平成26年に博士号を取得し、民間企業のエンジニアとしてソフトウェア開発に従事している。
- 三浦 瞬（大学院生）：研究期間中は高強度超短パルスレーザーによる水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成26年に博士号を取得し、民間企業のエンジニアとして研究開発に従事している。
- 安藤俊明（大学院生）：研究期間中は高強度超短パルスレーザーによる水素マイグレーション過程の研究に従事した。平成27年に博士号を取得し、東京大学大学院理学系研究科化学専攻の博士研究員に着任した。現在、数サイクルレーザーパルスを用いた水素マイグレーション過程の研究に従事している。
- 森本裕也（大学院生）：研究期間中はレーザーアシステッド電子散乱過程の研究に従事した。平成27年に博士号を取得し、マックス・プランク量子光学研究所（ドイツ）の博士研究員に着任した。現在、電子線を用いた超高速イメージング手法の開発とその応用研究に従事している。