

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19350001
 研究課題名（和文） 分子の光誘起超高速電子ダイナミクス
 —電子動力学法の開発と光電子スペクトル計算—
 研究課題名（英文） Light-Induced Electron Dynamics of Molecules: Development of Electron
 Dynamics Methods and Calculation of Photoelectron Spectra
 研究代表者
 河野 裕彦 （KONO HIROHIKO）
 東北大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：70178226

研究成果の概要：多電子系のダイナミクス及びイオン化確率を評価できる多配置時間依存 Hartree-Fock 法を開発し、まず、強い近赤外レーザーパルスと相互作用する水素分子に適用した。本手法により、放出電子の運動エネルギーが正しく見積もられ、非断熱励起状態ダイナミクスがイオン化ダイナミクスを支配していることを明らかにした。また、10 fs より短いパルスによる C₆₀ のイオン化においては、多くの電子が非断熱的に励起され、パルス照射後 20 fs 以内にさらに電子が放出されることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2008年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,400,000	3,120,000	13,520,000

研究分野：量子動力学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子波束、多配置時間依存ハートリーフック法、強レーザー場イオン化

1. 研究開始当初の背景

分子科学に新たな展開をもたらす光源の開発が進んでいた。一つは、近赤外域（波長 $\lambda \sim 800$ nm）の高強度の光を生み出すチタンサファイアレーザーである。このレーザーが発生する 10^{13} W/cm² 以上の強度の光は、分子中のクーロン力と拮抗する強い力を電子に及ぼす。このような超高強度レーザー場では、分子の電子状態は光の半周期の間に大きく変化し、新

規な非摂動論的現象が起こる。例えば、光電場によって歪んだポテンシャル障壁を電子が透過するトンネルイオン化が起こり、それが平衡核間距離よりも長い特定の核間距離で促進されること（増強イオン化）が知られている。

このような近赤外高強度超短パルスを希ガスに照射すると、軟X線(XUV)領域の高次高調波が発生する。ウーン工科大学の

F. Krauszらは、4.5 fs程度の短い近赤外レーザーを用いて波長15 nmの高調波を発生させ、100アト秒(=0.1 fs)程度のパルス幅を持つ光を作り出した。これは、電子の運動を捕らえることができる時代が近づきつつあることを意味する。

このように強レーザー場中の分子の電子ダイナミクスを理論的に研究する方法論の開発が求められる状況にあつて、研究代表者らは、レーザー電場の時間変化に追従する時間依存断熱電子状態とそれらの間のレーザー電場誘起非断熱遷移の確率式を用いて、強レーザー場中の分子内電子移動や反応ダイナミクスを記述する多チャンネル理論(時間依存断熱状態法)を構築してきた。

2. 研究の目的

以上のような新たな光源開発と電子ダイナミクス理論の胎動のもと、本研究の目的は、近赤外や軟X線のパルスによって誘起される電子運動をイオン化の連続状態まで含めて記述する理論や対応する時間分解光電子スペクトルの計算手法を開発することにある。

分子においてはそのサイズが大きくなると、近赤外レーザー電場の時間変化に断熱的に追従する電子移動が抑制され、イオン化の機構も基底電子状態からの単純なトンネル型とは異なると考えられる。この非断熱的電子ダイナミクス(分子内電子運動)とイオン化との関係を明らかにする。

3. 研究の方法

多電子系のダイナミクス及びイオン化確率を評価できる多配置時間依存Hartree-Fock法を開発し、まず、強い近赤外レーザーパルスと相互作用する水素分子に適用する。本手法により、放出電子の運動エネルギーを正しく見積もることが出来るか、また、非断熱励起状態ダイナミクスや電子相関がイオン化ダイナミクスをどのように支配しているのかを明らかにする。

作成するプログラムは、分子の多電子相関ダイナミクスを扱える汎用性の高いもので、分子は空間に固定されているとし、古典力学的にその配向分布を考慮する。つまり、光と相互作用する電子系は量子力学

的に扱い、分子構造や核の動きに関しては古典力学的に扱う。

C₆₀などの巨大分子のイオン化の機構については、時間依存密度汎関数(TDDFT)を援用して解明する。

4. 研究成果

多電子系の非断熱励起状態ダイナミクス及びイオン化確率を評価するために開発した多配置時間依存Hartree-Fock法を、まず、分子軸方向に偏光した高強度近赤外レーザー場中のH₂に対して適用した。この多配置描像ではHOMO以外の分子軌道2σ_g(LUMO+1)のイオン化への寄与が大きい。図1に示すように、電子は主に分子軸と平行なz軸に沿って大振幅の運動をするが、この偏光でイオン化への寄与が大きいσ軌道は偏光面に垂直なρ方向にも広がる。軟X線高次高調波発生についても1電子近似を越えた解析を行い、本手法で放出された電子の運動エネルギーが正しく見積もられ、再散乱現象やそれに伴う2電子同時イオン化を再現できていることを確認した。1σ_g2σ_gの主配置を持つ励起状態が生成し、その確率が電場の時間変化に非断熱的に変化することがわかった。つまり、非断熱励起状態ダイナミクスが高強度近赤外レーザー場中のイオン化ダイナミクスを支配していることを明らかにした。

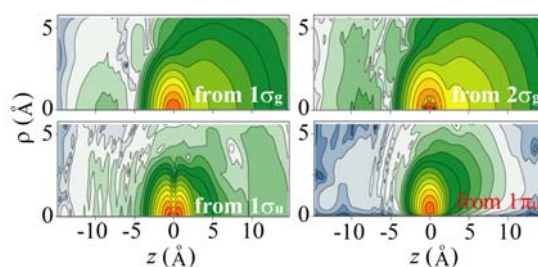


図1 強度 $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波長 760 nm のレーザーパルスと相互作用している H₂ の分子軌道(絶対値の対数表示)。zが分子軸(偏光方向)に平行な電子座標であり、橙色部分はプロトン付近の高い電子密度を表す。

また、C₆₀の10 fsより短いパルスによるイオン化の機構についても調べた。C₆₀がこの

ようなパルスと相互作用する場合、一つずつ電子がはぎ取られる逐次イオン化モデルでは多価イオンの生成効率を説明できない。時間依存密度汎関数法(TDDFT)を jellium モデルに適用して、図2に示すように、この現象が多く電子が非断熱的に励起され、パルス照射後 20 fs 以内にさらに電子が放出される遅延イオン化によることを明らかにした。

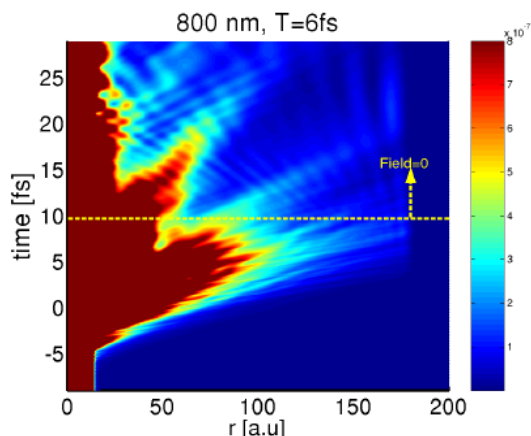


図2 強度 $6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波長 800 nm の 6 fs 長のレーザーパルスと相互作用する C_{60} の動径方向 r の関数としての電子密度の時間依存性 ($r=10$ ボーアあたりの赤色部分は C_{60} 付近の高い電子密度を表す)。パルスが切れた時刻 $t=10$ fs 以降も大きな r 方向に電子密度が流れてイオン化が未だ進行していることが分かる。

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 22 件)

① M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono and Y. Fujimura, Quantum dynamics of light driven chiral molecular motors, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 11, 1662–1678 (2009). 査読有

② T. Kato and H. Kono, Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in intense laser fields: A description in terms of numerical orbital functions, *Journal of Chemical Physics*, 128, 184102 1–8 (2008). 査読有

③ H. Kono, Y. Sato, N. Niitsu, R. Sahnoun, M. Tanaka, and Y. Fujimura, Ab initio molecular dynamics and wavepacket dynamics of highly

charged fullerene cations produced with intense near-infrared laser pulses, *Chemical Physics*, 338, 127–134 (2007). 査読有

[学会発表] (計 30 件)

① H. Kono, N. Niitu, H. Ikeda, M. Kanno, R. Sahnoun, Y. Fujimura, T. Kato, K. Nakai, R. Islam, Theoretical investigation of the electronic and nuclear dynamics of molecules in intense laser fields: H_2 and C_{60} , 237th ACS National Meeting & Exposition, Attosecond Science: The Next Frontier, 2009 年 3 月 26 日, Salt Lake City, USA.

② H. Kono, N. Niitu, K. Nakai, T. Kato, R. Islam, New aspects of intense-field ionization of C_{60} and H_2 : Theoretical investigation by TDDFT and time-dependent multiconfiguration theory, 17th International Laser Physics Workshop, 2008 年 7 月 3 日, Trondheim, Norway.

③ 加藤 毅、山内 薫、河野 裕彦、時間依存多電子波動関数の自然軌道解析、第10回理論化学討論会、2007年5月14日、名古屋大学、名古屋。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

① <http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp/>

② <http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河野 裕彦 (KONO HIROHIKO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70178226

(2) 研究分担者

2007 年度

長尾 秀実 (NAGAO HIDEMI)

金沢大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30291892

加藤 毅 (KATO TSUYOSHI)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：10321986

2008 年度

無し

(3) 連携研究者

2007 年度

無し

2008年度

長尾 秀実 (NAGAO HIDEMI)

金沢大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30291892

加藤 毅 (KATO TSUYOSHI)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：10321986