

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066002

研究課題名（和文） レーザー場における複合電子系分子のダイナミクスとその制御

研究課題名（英文） Dynamics of molecules of multiple electronic properties
in laser fields and their control

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（和文）：レーザー場と相互作用する分子の「電子と核の運動法則」を量子レベルで解明することを目指し、イオン化なども記述出来る時間依存多配置ハートリー・フォック法や反応ダイナミクスを記述する時間依存断熱状態法を開発した。電磁場との相互作用をとおして分子によって獲得されたエネルギーが、多電子間のエネルギー交換を経て、どのように振動自由度に流れていくかを明らかにする手法を確立し、多電子ダイナミクスの定量化や C60 の解離の機構解明に成功した。

研究成果の概要（英文）：We investigated the dynamics of molecules interacting with near-infrared intense laser pulses by using the time-dependent adiabatic state approach developed. The results for C₆₀ indicate that the mode selectivity of vibrational excitation can be achieved by a pulse train, i.e., by changing the intervals between pulses. Time-dependent multiconfiguration theory is also developed to investigate the multielectron (ionization) dynamics of molecules. We have demonstrated that nuclear vibration is nonadiabatically coupled to the ring current of π electrons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,500,000	0	2,500,000
2007 年度	7,500,000	0	7,500,000
2008 年度	3,400,000	0	3,400,000
2009 年度	3,200,000	0	3,200,000
年度			
総計	16,600,000	0	16,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：①原子・分子科学 ②動力学理論 ③レーザー ④フラーレン ⑤電子波束

1. 研究開始当初の背景 電子状態を劇的に変え得る強いレーザー光に対する分子

の応答挙動の解明は、21世紀の理論が挑戦すべき大きな課題である。強レーザー光による分子のイオン化と解離過程の競合を制御する方法を確立することは、分析化学的な応用面からも注目されている。

このような状況にあって、研究代表者らは、強レーザー場中の多原子分子のダイナミクスを理論的に研究する方法論を開拓してきた。例えば、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化学反応ダイナミクスを記述する多チャンネル理論を構築し、エタノールの選択的解離反応の機構などを解明してきた。電子ダイナミクスに関しては、新しい多配置時間依存Hartree-Fock法の開発が始まっており、多電子系の電子相関ダイナミクスの解明への機運が高まっていた。これらの研究は、電子と核の相関ダイナミクスが主役となる全く新しい“強レーザー場化学”という分野の理論的な基礎と位置づけられる。

また、シュレディンガー方程式を満たしながら目的生成物の収率を最大にするレーザー電場を“非経験的に”設計する最適制御理論の開発とその分子系への応用も進んできており、第一原理的な動力学理論と制御理論の融合を目指す研究が始まっていた。以上、反応動力学理論と電子状態理論を融合した「電子・核動力学理論」及び第一原理的な「反応制御理論」を開発し、実在系に適用できる状況が整いつつあった。

2. 研究の目的

レーザー場に置かれた分子の「電子と核の運動法則」を量子レベルで理論的に解明し、さらに、レーザー場中反応の現実的な設計・制御を行う。第一原理的な電子・核波束量子動力学理論を開発し、実験で観測されている強レーザー場中の分子ダイナミ

クスが関与する以下の現象を解明する。

- (1) 反応ダイナミクス: C_{60} などの大きな分子のフェムト秒近赤外光による解離とイオン化の第一原理的制御シミュレーション
- (2) 電子ダイナミクス理論の開発及び強レーザー場によって生成する電子励起状態とイオン化のダイナミクスへの応用
- (3) 環電流と分子振動との超高速非断熱ダイナミクス

開発した電子・核動力学計算法と目的生成物の収率を最大にするレーザーパルス波形の設計理論を結びつけて、光反応制御の機構を解明する。さらに、反応制御理論と第一原理動力学法を組み合わせ、光反応制御の現実的な実験スキームを提案する。

3. 研究の方法

以下の第一原理的な電子・核波束量子動力学理論を開発し、実験で観測されている強レーザー場中の分子・電子ダイナミクスの解析に適用した。

- (1) 強レーザー場中の分子ダイナミクス: 多チャンネル時間依存断熱状態法

強レーザー場中の分子の電子や核の動きが、レーザー電場 $\epsilon(t)$ の変化に追従する時間依存断熱電子状態 ($\epsilon(t)$ との双極子相互作用も含めた瞬間的な電子ハミルトニアン固有関数) とそれらの間のレーザー場誘起非断熱遷移の確率を使って説明できることを明らかにした。分子軌道法を用いればこれらの量を計算することができ、得られた量を各時間依存断熱状態ポテンシャル上を伝搬する核波束が従う結合運動方程式に代入すれば、多チャンネル核波束ダイナミクスを追跡できる。 C_{60} では原子核を古典的に扱い、芳香族分子の環電流と分子振動の非断熱相互作用の場合は、原子核の運動を量子力学的に波束として扱った。

- (2) 異性化・解離の長時間ダイナミクス: 密

密度汎関数緊密結合法

第一原理計算と比較して計算コストを大幅に軽減することができ、計算に必要なパラメータを第一原理計算により求めることで高精度の計算が可能な密度汎関数緊密結合 (Density-Functional Tight-Binding: DFTB)法を用いて、 C_{60} の Stone-Wales 転位や解離過程を追跡した。

(3) 多電子ダイナミクス：時間依存多配置ハートリー・フォック法

多電子系ダイナミクスを評価するために、多配置波動関数が時間とともにどのように変化するかを記述する運動方程式を導出した。この方法では、各電子配置を表すスレーター行列式の係数とグリッド基底を使った分子軌道関数の双方を時間発展させ、少ない電子配置で多電子系の時間発展を適切に近似できる。数値基底関数を使うことで、従来の LCAO-MO 法的なアプローチでは不可能であった束縛状態と連続状態とを同等に扱うことを可能とした。

また、 C_{60} の多価イオン生成機構を解明するために、時間依存密度汎関数法を C_{60} の jellium モデル (炭素のネットワーク構造を電子を捕らえる球殻のポテンシャル井戸として表す) に適用した。

4. 研究成果

(1) 第一原理シミュレーションによる C_{60} の選択的振動励起と転位・解離機構の解明

波長約 1800 nm の高強度近赤外レーザーパルスを用いれば、 C_{60} の 12 価までの超多価カチオンがほとんど解離を伴うことなく生成する。研究代表者等は、レーザー場によって歪んだ断熱ポテンシャルを取り込んだ第一原理分子動力学計算 (時間依存断熱状態法)によって、このような C_{60} の安定性を利用すると、パルス列を使って振動励起を制御できることを示した。例えば、2 つのパルス (光

強度 $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、パルス長 30 fs) を照射した場合、その時間差 τ を変えることによって、数 10 eV のエネルギーを持つ大振幅振動を $h_g(1)$ や $a_g(1)$ モードに選択的に誘起できる。次に、このように励起された C_{60} がどのように解離するかをナノ秒のスケールの追跡ができる密度汎関数緊密結合法を用いて調べた。まず 2 つの 5 員環が直接繋がる Stone-Wales (SW) 転位が起こり、その後 C_2 や C_4 が連続的に脱離していく。解離までの時間や解離の特徴について、注入されたエネルギーや励起振動モードとの関係を調べた。ケージ構造を保持しての解離や、振動の一周期内の解離など、その特徴ごとに解離速度が段階的に変化するという結果が得られ、解離制御実験の機構を説明する非統計的な解離が起こることが見出された。

解離につながる SW 転位を起こす C=C 結合周りの 6 つの炭素原子の運動エネルギーの時間変化を調べたところ、約 7 eV 程度の増減が 100 fs 程度の時間内で起こり、この増減が 500 fs 以下の時間間隔で繰り返すことが分かった。分子内の局所的なユニット間のこの急速なエネルギーの流入が、他のユニットに移動する前に SW 転位の遷移状態方向の運動を誘起した場合にだけ、SW 転位を引き起こすことを明らかにした。

また、 C_{60} のイオン化の機構についても調べた。10 fs より短い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 C_{60} の多価イオンの生成効率を説明できない実験結果が報告されている。時間依存密度汎関数法を jellium モデルに適用して、この新規な現象が多く電子が非断熱的に同時に励起され、パルス照射後 20 fs 以内にさらに電子が放出される機構によることを明らかにした。

(2) 光イオン化における電子相関と多電子ダイナミクスの定量化

多電子系ダイナミクスを評価するために、

多配置電子波動関数が時間とともにどのように変化するかを記述する電子動力学運動方程式を導出した(MCTDHF法)。この方法では、各電子配置を表すスレーター行列式の係数とグリッド基底を使った分子軌道関数の双方を時間発展させる。まず、分子軸方向に偏光したレーザー場中の H_2 に対して適用し、レーザー電場に断熱的に電子が追従できないことによって生成(レーザー電場に対する非断熱応答)する励起状態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。

また、多配置波動関数に対して、瞬間的な自然軌道 $\phi_j(t)$ の軌道エネルギー $\varepsilon_j(t)$ と「レーザー電場から直接得られるエネルギー $S_j(t)$ 」を定義した。それらを用いて、レーザー場と相互作用する分子の電子波動関数を「電子相関エネルギー」と「レーザー電場からのエネルギー供給」の観点から解析した。外部レーザーに対する応答として、断熱的および非断熱的な応答が存在することを数値計算を通して確認し、後者の中でも電子間エネルギー交換によって $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ を満たす「アクセプタ軌道」に分類される軌道が強レーザー場中の分子のイオン化において重要であることを示した。電磁場と電子との1体の相互作用をとおして分子によって獲得されたエネルギーが多電子にどのように分配されていくかという多電子ダイナミクスの定量化が、本解析法によって可能となった。

(3) 環電流と分子振動との超高速非断熱ダイナミクスのシミュレーション

電子と核の相互作用、特に、核の運動によって引き起こされる非断熱遷移の問題にも取り組んだ。研究代表者等は、 σ 、鏡映面を持たない芳香族分子(例えば、6員環の面性キラル芳香族分子(R)-2,5-dichloro[n](3,6)pyrazinophane)に対しては、円偏光のみならず直線偏光レーザーパルスを用いても π 電子回転を誘起できることを理論解析と数値

計算によって検証した。 π 電子の回転方向が分子の空間的配置に対する直線偏光レーザーパルスの偏光ベクトルにより決定されることを示した。さらには、この電子の回転がどのように分子振動と結合するかに注目し、非断熱遷移を考慮した電子・振動量子ダイナミクスシミュレーションを行い、分子振動の振幅が π 電子の回転方向に大きく依存することを明らかにした。この結果は、フェムト秒スケールの分子振動を分光学的に観測することでアト秒スケールの π 電子の回転方向を特定できることを示唆している。この成果(*Phys. Rev. Lett.*, 104, 108302 (2010))はアメリカ物理学会のインターネット誌 *Physics* に注目論文として紹介されている。

(4) ファン・デル・ワールスクラスターのダイナミクスの第一原理動力学シミュレーション

光によって誘起される核ダイナミクスの例としては、ファン・デル・ワールスクラスターの光イオン化後のダイナミクスも注目されている。研究代表者等は、常田らが開発した長距離相関を適切に評価した密度汎関数法(LC法)を用いて、フェノールーアルゴンクラスターの第一原理動力学シミュレーションも行った。アルゴン原子がピコ秒程度の時間スケールで π 結合型から水素結合型のサイトへ移動するという実験結果を支持する結果を得た。

(5) 分子内振動ダイナミクスを考慮した熱外中性子散乱理論

Dreismannらの熱外中性子領域の中性子散乱実験を解析するため、水の分子内振動を考慮したクラスターモデルを適用した。軽水と重水の混合水中のHとDによって散乱された中性子の飛行時間スペクトル上のピーク位置と幅は実験で得られたものとほぼ一致し、熱外中性子散乱に分子内振動波動関数の情報が反映されていることを明らかにした。

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 27 件)

- ① W. M. I. Hassan, W. C. Chung, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono and Y. Fujimura, Ultrafast radiationless transition pathways through conical intersections in photo-excited 9H-adenine, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 5317-5328 (2010), 査読有.
- ② K. Bambardekar, J. A. K. Dharmadhikari, T. Yamada, T. Kato, H. Kono, Y. Fujimura, S. Sharma and D. Mathur, Shape anisotropy induces rotations in optically trapped red blood cells, *the Journal of Biomedical Optics*, 15, (2010), in press. 査読有.
- ③ M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, S. H. Lin, Nonadiabatic response model of laser-induced ultrafast π -electron rotations in chiral aromatic molecules, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 108302 1-4 (2010), 査読有.
- ④ T. Kato, H. Kono, Y. Fujimura and K. Yamanouchi, Ionization of H_2^+ and H_2 in Intense Laser Fields: Excited State Dynamics, *Laser Physics*, 19, 1712-1722 (2009), 査読有.
- ⑤ S. Koseki, N. Shimakura, Y. Fujimura, T. Asada and H. Kono, Spin-orbit coupling effects in dihydrides of third-row transition elements. II. Interplay of nonadiabatic coupling in the dissociation path of rhenium dihydride, *J. Chem. Phys.*, 131, 044122 (2009), 査読有.
- ⑥ T. Kato and H. Kono, Time-dependent multiconfiguration theory for ultrafast electronic dynamics of molecules in an intense laser field: Electron correlation and energy redistribution among natural orbitals, *Chem. Phys.*, 366, 46-53 (2009), 査読有.
- ⑦ M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono and Y. Fujimura, Quantum dynamics of light-driven chiral molecular motors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 1662-1678 (2009), 査読有.
- ⑧ M. Tanaka, H. Kono and K. Maruyama, Selective Heating Mechanism of Magnetic Metal Oxides by a Microwave Magnetic Field, *Phys. Rev. B* 79, 104420 1-5 (2009), 査読有.
- ⑨ 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, *J. Chem. Phys.* 128, 184102 1-8 (2008), 査読有.
- ⑩ M. Yamaki, K. Hoki, H. Kono; Y. Fujimura, Quantum Control of a Chiral Molecular Motor Driven by Femtosecond Laser Pulses: Mechanisms of Regular and Reverse Rotations, *Chem. Phys.* 347, 272-278 (2008), 査読有.
- ⑪ K. Nakai, 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, *Chem. Phys.* 338, 127-134 (2007), 査読有.
- ⑫ S. Tanabe, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, Calculation of the cross section of epithermal neutron scattering from water by a time-dependent wavepacket approach, *Chem. Phys. Lett.* 437, 267-271 (2007), 査読有.
- ⑬ M. Kanno, K. Hoki, H. Kono; Y. Fujimura, Quantum Optimal Control of Electron Ring Currents in Chiral Aromatic Molecules, *J. Chem. Phys.* 127, 204314 1-9 (2007), 査読有.
- ⑭ M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, Control of π -Electron Rotation in Chiral Aromatic Molecules by Nonhelical Laser Pulses, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7995-7998 (2006), 査読有.
- ⑮ R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Fujimura, M. Tanaka, Theoretical investigation of the stability of highly charged C_{60} molecules produced with intense near-infrared laser pulses, *J. Chem. Phys.* 125, 184306 1-10 (2006), 査読有.

[学会発表] (計 32 件)

- ① H. Kono, Nonadiabatic response of molecules to time-dependent fields, The 69th Okazaki Conference on New Frontier in Quantum Chemical Dynamics, 2010年2月22日, Okazaki, Japan.
- ② H. Kono, From molecular dynamics to multielectron dynamics in intense laser fields, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2010年1月9日, Fukui

Institute, Kyoto.

③ 河野裕彦, 強い光で化学結合を操る—実験と理論のフロンティア—, 平成 21 年度日本化学会東北支部宮城地区講演会, 2009 年 11 月 30 日, 秋保, 仙台.

④ H. Kono, Nonadiabatic multielectron dynamics in intense-field ionization of C_{60} , Mini-symposium on ultrafast electron dynamics, 2009 年 10 月 15 日, Tohoku University, Sendai.

⑤ H. Kono, Ionization and ultrafast molecular dynamics in intense laser fields, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 8, 2009 年 10 月 4 日, Crete, Greece.

⑥ H. Kono, N. Niitsu, K. Nakai, First-principles simulation of the control of vibrational and fragmentation dynamics of C_{60} by intense near-infrared pulses, The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, 2009 年 9 月 2 日, Shanghai, China.

⑦ H. Kono, N. Niitsu, K. Nakai, T. Kato, R. Islam, Theoretical investigation of nonadiabatic multielectron dynamics in intense-field ionization of H_2 and C_{60} , 18th International Laser Physics Workshop, 2009 年 7 月 14 日, Barcelona, Spain.

⑧ H. Kono, 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.

⑨ H. Kono, Ultrafast molecular dynamics and control of C_{60} in near-infrared intense laser fields, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 7, 2008 年 11 月 25 日, Kyoto, Japan.

⑩ H. Kono, 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.

⑪ H. Kono, Dynamics and control of C_{60} in intense laser fields, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2007 年 7 月 27 日, 京都大学桂キャンパス.

⑫ H. Kono, Ab initio molecular dynamics of highly charged fullerene cations in intense

near-infrared laser fields Molecules in intense laser fields, ICONO/LAT 2007 (International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, International Conference on Lasers, Applications and Technologies), 2007 年 5 月 30 日, Minsk, Belarus.

⑬ H. Kono, Molecules in Intense Laser Fields, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 5, 2006 年 11 月 29 日, Lijiang, China.

[図書] (計 2 件)

① H. Kono, K. Nakai, M. Kanno, Y. Sato, S. Koseki, T. Kato, and Y. Fujimura, Springer, Progress in Ultrafast Intense Laser Science, Springer Series in Chemical Physics, 2009, 総ページ 266 (pp. 41–66).

② H. Kono, How do molecules behave in intense laser fields? Theoretical aspects, Lectures on Ultrafast Intense Laser Science I (Springer, Berlin Heidelberg, 2010), in press.

[その他]

ホームページ等

<http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp>

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

大槻 幸義 (OHTSUKI YUKIYOSHI)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号 : 40203848
(H20~H21 連携研究者)

保木 邦仁 (HOKI KUNIHITO)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号 : 00436081
(H20~H21 連携研究者)