

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：特別推進研究
研究期間：2008～2012
課題番号：19002006
研究課題名（和文） 超高速水素マイグレーション

研究課題名（英文） Ultrafast hydrogen migration

研究代表者

山内 薫 (YAMANOUCHI KAORU)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：40182597

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：水素移動・強光子場・超高速化学・化学反応動力学

1. 研究計画の概要

近年の我々の研究から、強いレーザー場中で、分子内の水素原子が極めて速く動き回ることが明らかとなった。これは水素原子の持つ量子性を顕著に反映したものと考えられ、その超高速動力学を理解するためには、従来の断熱近似を超えた新しい考え方を導入する必要がある。本研究では、「コインシデンス運動量画像法」、「光電場内電子散乱法」を用いた水素マイグレーションの実時間追跡、および「時間依存多配置波動関数理論による水素マイグレーションの記述」を通じて、「強光子場中における超高速水素マイグレーションの本質」を解明する。

2. 研究の進捗状況

(1) アレン、メチルアセチレン、メチルアセチレン重水素置換体、ブタジエンにおける、水素マイグレーション過程のコインシデンス運動量画像法による計測を行い、水素移動が炭素骨格の変形を誘起することおよび結合解離過程を決定づけることが明らかとなった。

(2) メタノールについて、ポンプ・プローブ計測を行い、レーザー電場内で誘起される水素マイグレーションに加えて、レーザー電場が去ってから十分な時間が経過してから起こる水素マイグレーション過程があることが明らかとなった。

(3) 高輝度高繰り返しフェムト秒レーザーシステムの開発 (5 kHz, 6 mJ, 40 fs) および搬送波位相制御を行った。数時間の間、位相誤差 200 mrad で搬送波位相制御ができることを確認した。また、高強度数サイクルパルス発生およびキャラクタリゼーション (5

kHz, 2 mJ, 6 fs) を行った。

(4) 光電場内電子散乱法実現のために光電陰極型超短パルス電子銃の開発などの装置改良を重ね、光電場内電子散乱信号の観測が可能となる水準まで装置性能を向上させることに成功した。開発した装置を用いて、Xe ガスを試料とした光電場内電子散乱実験を行い、入射エネルギーから 1 光子エネルギーだけ吸収・放出した散乱電子信号の観測に成功した。この信号はレーザーパルスと電子パルスのタイミングを外すと消失し、レーザー偏光に対しても大きな依存性を持つことが示された。

(5) 強光子場中にある炭化水素分子の電子ダイナミクスと水素マイグレーション過程を、同時に、第一原理的に計算するための時間依存多配置波動関数理論を新たに定式化し、論文として公表した。提案した手法は、エチレンやメタノール分子などの(電子)+(プロトン)+(2つの重い原子核)から構成される様々な分子種を「二原子様分子」として統一に取り扱う事が出来るという特徴を持つ。また、ab initio 分子動力学計算速度を加速するアルゴリズムの開発と実装に成功した。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

コインシデンス運動量画像法を用いた実験から、水素移動が化学結合の切断されやすさを変化させること、レーザー電場内の水素移動に加え、レーザー電場が去ってから起こる水素移動の発見は特に、当初の目標を超える研究の進展である。

光電場内電子回折法では、フェムト秒光電

場内電子散乱観測のための実験装置の開発し、フェムト秒レーザーによる光電場内電子散乱信号の観測に世界で初めて成功した。

電子とプロトンとを区別なく扱う時間依存多配置波動関数理論の開発は、原理的な定式化を終え、計算コードの開発段階にあり当初の目的通りに進展している。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 搬送波位相制御数サイクルパルスの高出力化および高安定化の実現後、コインシデンス運動量画像法を用いて超高速水素マイグレーション過程の実時間追跡を行う。また、高強度搬送波位相制御数サイクルパルスを用いて、単一アト秒パルスを発生し、超高速水素マイグレーション過程のポンプ・プローブ計測を行う。

(2) また、本研究で初めて観測したフェムト秒光電場内電子散乱信号について、その信号強度、および、背景信号とのコントラスト比の向上を目指して装置改良を行い、散乱信号の角度分布観測を可能とする。次に、試料として多原子分子を用いて、光子吸収を受けた散乱電子の回折像を観測し、回折像からレーザー場存在下での分子構造が決定できることを示す。さらに、レーザーパルス幅を変化させて核間距離の分布幅を測定することによって、水素マイグレーションに伴う核位置の非局在化を明らかにする。

(3) さらに、電子とプロトンの量子ダイナミクスを同時に扱う時間依存多配置波動関数理論は、計算コストが電子ダイナミクスのみに着目した場合に比べて格段に高くなる。この点を解決するため、電子状態計算で使われる完全活性空間のアイデアを活用し、また、軌道の時間発展の積分アルゴリズムにおいて、電子とプロトンの質量差に応じた短・長2つの時間ステップを使い分けることで計算時間の短縮を図る。

5. 代表的な研究成果

(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10件)

H. Xu, T. Okino, K. Nakai, K. Yamanouchi, S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, M. Schöffler, A. Baltuska, "Hydrogen migration and C-C bond breaking in 1,3-butadiene in intense laser fields studied by coincidence momentum imaging", Chem. Phys. Lett., 484, 119-123 (2010).

T. Kato, K. Yamanouchi, "Time-dependent multiconfiguration theory for describing molecular dynamics in diatomic-like molecules", J. Chem. Phys., 131, 164118-1~14 (2009).

H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, "Tracing ultrafast hydrogen migration in allene in intense laser fields by triple-ion coincidence momentum imaging", J. Chem. Phys., 131, 151102-1~4 (2009).

H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, "Ultrafast hydrogen migration in allene in intense laser fields: Evidence of two-body Coulomb explosion", Chem. Phys. Lett., 469, 255-260 (2009).

他6件

[学会発表](計72件)

K. Yamanouchi, "Ultrafast hydrogen atom migration: New frontiers in attosecond chemistry", Asian Symposium on Intense Laser Science, Hanoi, Vietnam, Dec 4 (2009).

K. Yamanouchi, "Ultrafast hydrogen migration in hydrocarbon molecules induced by intense laser fields", The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Shanghai, China, Aug 30 - Sep 3 (2009).

K. Yamanouchi, "Frontiers in attosecond chemistry: ultrafast hydrogen migration in hydrocarbon molecules in intense laser fields", 9th International Conference on fundamental ultrafast processes in chemistry, biology and physics, Femtochemistry, Femtobiology, and Femtophysics - Frontiers in Ultrafast Science and Technology (Femtochemistry IX), Peking University, Beijing, China, Aug 8 - 13 (2009).

K. Yamanouchi, "Ultrafast Hydrogen Migration in Hydrocarbon Molecules in Intense Laser Fields", 2nd International Conference on Attosecond Physics, Kansas State University, Manhattan, Kansas, U.S.A., July 28-Aug 1 (2009).

K. Yamanouchi, "Ultrafast hydrogen migration in hydrocarbon molecules in ultrashort intense laser fields", Conference on Lasers and Electro-Optics & International Quantum Electronics Conference 2009, Baltimore Convention Center, Baltimore, USA, June 4 (2009).

他67件

[図書](計5件)

山内 薫、「強光子場科学の新展開」、『強光子場科学の最前線2』(強光子場科学研究懇談会編) 第1章、pp. 1-10、強光子場科学研究懇談会 (2009)

他4件

[その他]

<http://www.yamanouchi-lab.org/index.html>