

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350005

研究課題名（和文）電子動力学法の開発とその時間分解分子イメージングへの応用

研究課題名（英文）Development of electronic dynamics methods and their application to time-resolved molecular imaging

## 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）：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  $C_{60}$  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。

研究成果の概要（英文）：We developed a time-dependent multiconfiguration theory to investigate the electronic dynamics of molecules in intense laser fields. The detailed mechanism of ionization was revealed in terms of the chemical potentials of time-dependent natural orbitals. We also investigated the mode selective excitation of  $C_{60}$  by near-infrared pulses and the subsequent dynamics of rearrangement and fragmentation.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2010年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

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：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  
時間依存化学ポテンシャル、 $C_{60}$  フラワーレン

## 1. 研究開始当初の背景

近赤外域（波長  $\sim 800$  nm）の高強度の光を生み出すチタンサファイアレーザーの開発によって、分子科学に新たな展開がもたらされつつあった。このレーザーが発生する  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> 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。ウィーン工科大学の 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。つまり、原子核や電子の運動の実時間イメージングが大きなテーマとなりつつあった。

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、少数電子系の電子動力学に適用できる電子波束法を開発し、さらには、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

本研究では、近赤外領域などの強レーザーポンプパルスによって誘起された大振幅の電子運動や分子振動ダイナミクスを記述できる理論手法を開発する。特に、分子軌道の動的変化を特徴付ける時間依存化学ポテンシャルを新たに定義し、強レーザー場中のイオン化機構を解析する。また、電子状態変化に伴う構造変化の情報（分子イメージング）を別のプローブパルス照射によって発生する軟 X 線高次高調波のスペクトルから得ることを目指す。ポンププローブの時間差の関数として求められる時間分解 HHG スペクトルが、分子配列の追跡だけでなく、電子ダイナミクスやフェムト秒での分子変形を実験的に追跡する手段としても有用であることを示す。さらには、クーロン爆発を引き起こすプローブとして高強度アト秒パルスを利用したイメージングにも取り組む。イオン化ダイナミクス及びクーロン爆発にいたる過程を第一原理動力学理論に基づいて追跡し、解離種の運動量より爆発時の分子構造を再現する時間分解分子イメージングが可能か検証する。化学反応やイオン化などの電子ダイナミクスに寄与する分子軌道を定量化する時間依存化学ポテンシャルを使って、分子イメージング理論の基礎を構築する。

## 3. 研究の方法

多電子相関ダイナミクスが扱える多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法を完成させ、分子イメージングの鍵となる近赤外光によるイオン化や高次高調波発生

(HHG) の確率計算を本格的に実行する。N<sub>2</sub> や LiH 分子の光誘起の電子運動やイオン化に対して MCTDHF レベルの高精度計算（波動関数をより精密に表すため、大きな空間領域を細かく分けるグリッドを採用する）を行い、その多配置波動関数の断熱的・非断熱的な時間変化を「電子間相関エネルギーを含んだ分子軌道の化学ポテンシャル」の時間変化によって特徴づける。つまり、分子の多電子波動関数の時間依存分子軌道（特に、自然軌道）を「分子軌道化学ポテンシャル」と「外部レーザー電場（あるいは外部摂動）からのエネルギー供給」の観点から解析して、イオン化や HHG に寄与する分子軌道を明らかにする。これによって、電子間あるいは軌道間のエネルギー交換を考慮した分子イメージング理論を構築する。

反応制御の問題では、近赤外パルスによって励起された分子の原子核の動きを、レーザー電場によるポテンシャルの歪みを取り込んだ時間依存断熱状態法に基づいて追跡する。電子状態計算の部分には、通常、密度汎関数法を適用する。強い近赤外パルス列と相互作用する C<sub>60</sub> の振動ダイナミクスを追う。励起後の解離に至るまでのナノ秒オーダーの長時間分子ダイナミクスには密度汎関数レベルの計算を高速で行うことができる密度汎関数緊密結合法 (DFTB 法) を用いる。これによって、パルス列によって制御されたピコ秒範囲での初期励起振動モードと解離フラグメントの関係を定量化し、C<sub>60</sub> の光解離反応制御実験 (*Phys. Rev. Lett.* **98**, 058302 (2007)) の機構を解明する。

## 4. 研究成果

多電子ダイナミクスを扱える多配置時間依存 Hartree-Fock 法の計算スキームを高速化し、LiH や N<sub>2</sub> に適用し、分子軌道概念を使って近赤外強レーザー場中の多電子系のイオン化や高次高調波発生機構の解明を進めた。時間依存の自然軌道  $\phi_j(t)$  に対して化学ポテンシャル  $\mu_j(t)$  を定義し、分子イメージングに利用する光電子のイオン化が多電子系のどの軌道から進行しているかを定量化する手法を確立した。レーザー電場から  $\phi_j(t)$  が直接得るエネルギー  $S_j(t)$  を  $\mu_j(t)$  と比較し、電子間エネルギー交換によって  $\mu_j(t) > S_j(t)$  を満たす「アクセプタ軌道」が高いイオン化効率を持ち、分子軌道のイメージングに利用できることを示した。高強度近赤外パルスによるイオン化の場合、H<sub>2</sub> では、励起状態が大きく寄与していることを明らかにした。LiH や N<sub>2</sub> では、内殻軌道と原子価軌道の相互作用のため、内殻軌道からもイオン化が進行する多電子ダイナミクス機構を提案した。以上、非定常・非線形問題にも分子軌道の化学ポテンシャルが定義でき、イオ

ン化や化学反応などの動的過程に関与する軌道を理論的に特定しうることを示した。

光励起による反応制御の問題では、強レーザー場によって誘起される  $C_{60}$  の初期振動ダイナミクスを時間依存断熱状態法に基づいた第一原理分子動力学計算により求めた。近赤外パルス列を使うことにより、 $a_g(1)$  全対称振動モードや偏長と扁平の形状を交互にとる  $h_g(1)$  モードなどを選択的に励起できることを示した。さらに、同じ余剰振動エネルギーであっても、励起モードに依存して、 $C_2$  脱離などの解離につながる Stone-Wales 転位の回数が異なり、異なった解離パターンを生み出すことを見いだした。 $h_g(1)$  モード励起の場合、解離フラグメントの運動量分布は統計解離理論に従わず、ナノ秒領域の解離における非統計的解離の存在を明らかにした。

#### 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 18 件)

- ① T. Kato, T. Oyamada, H. Kono, and S. Koseki, Time-dependent Multiconfiguration Theory and its Application to Ultrafast Electronic Dynamics of Molecules in an Intense Laser Field, Prog. Theor. Phys. Suppl. (2012), in press. 査読有
- ② H. Mineo, M. Kanno, H. Kono, S. D. Chao, S. H. Lin and Y. Fujimura, Ultrafast Coherent Dynamics of Nonadiabatically Coupled Quasi-degenerate Excited States in Molecules: Population and Vibrational Coherence Transfer, Chem. Phys. **392**, 136-142 (2012). 査読有
- ③ M. Kanno, K. Nakamura, E. Kanai, K. Hoki, H. Kono, and M. Tanaka, Theoretical Verification of Nonthermal Microwave Effects on Intramolecular Reactions, J. Phys. Chem. A **116**, 2177-2183 (2012). 査読有
- ④ N. Niitsu, M. Kikuchi, H. Ikeda, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, K. Mitsukey, M. Toda, K. Nakai, Nanosecond Simulations of the Dynamics of  $C_{60}$  Excited by Intense Near-IR Laser Pulses: Impulsive Raman excitation, Rearrangement, and Fragmentation, J. Chem. Phys. **136**, 164304-1-164304-12 (2012). 査読有
- ⑤ W. Siu, F. Kelkensberg, G. Gademann, A. Rouzée, P. Johnsson, D. Doweck, M. Lucchini, F. Calegari, U. De Giovannini, A. Rubio, R. R. Lucchese, H. Kono, F. Lépine, and M. J. J. Vrakking, Attosecond control of dissociative ionization of  $O_2$

molecules, Phys. Rev. A **84**, 063412-1-063412-4 (2011). 査読有

- ⑥ 山崎 馨, 河野裕彦「量子化学計算パッケージ MOLPRO の電子励起状態計算への応用と並列化」東北大学サイバーサイエンスセンター大規模計算システム広報 SENAC, 44 巻, 33-39, 2011 年. 査読無
- ⑦ Toshio Asada, Shiro Koseki, and Masataka Nagaoka, Ab Initio Electron Correlated Studies on the Intracuster Reaction of  $NO^+(H_2O)_n \rightarrow H_3O^+(H_2O)_{n-2}(HONO)$  ( $n=4$  and  $5$ ), Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 1590-1596 (2011). 査読有
- ⑧ Toshio Asada, Kenichi Ohta, Takeshi Matsushita, and Shiro Koseki, QM/MM Investigation of the Degradation Mechanism of the Electron-Transporting Layer, Theoret. Chem. Acc. **130**, 439-448 (2011). 査読有
- ⑨ 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, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5317-5328 (2010). 査読有
- ⑩ K. Bambardekar, J. A. Dharmadhikari, 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**, 041504-1 - 041504-8 (2010). 査読有
- ⑪ M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin, Non-adiabatic Response Model of Laser-induced Ultrafast  $\pi$ -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules, Phys. Rev. Lett. **104**, 108302 - 108304 (2010). 査読有
- ⑫ S. Koseki, T. Hisashima, T. Asada, and A. Toyota, N. Matsunaga, Tetra-Hydrides of the Third-Row Transition Elements: Spin-Orbit Coupling Effects to the Stability of Rhenium Tetra-hydride, J. Chem. Phys. **15**, 174112-1-174112-9 (2010). 査読有
- ⑬ M. Tanaka, Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field, Phys. Rev. B **79**, 104420(5 pages) (2009). 査読有
- ⑭ M. Yamaki, et al., Quantum Dynamics of Light-driven Chiral Molecular Motors, Physical Chemistry Chemical Physics (Perspective) **11**, 1662-1678 (2009). 査読有
- ⑮ T. Kato, Ionization of  $H_2^+$  and  $H_2$  in Intense Laser Fields: Excited State

Dynamics, Laser Physics **19**, 1712-1722 (2009). 査読有

⑯ S. Koseki, Spin-orbit coupling effects in dihydrides of third-row transition elements. II. Interplay of nonadiabatic coupling in the dissociation path of rhenium dihydride, Journal of Chemical Physics **131**, 044122 - 044129 (2009). 査読有

⑰ T. Kato, Time-dependent multiconfiguration theory for ultrafast electronic dynamics of molecules in an intense laser field: Electron correlation and energy redistribution among natural orbitals, Chemical Physics **366**, 46-53 (2009). 査読有

⑱ 河野裕彦「全遷移状態の自動探索アルゴリズム - 化学反応の羅針盤」化学, 64 巻, 70-71 (2009). 査読無

[学会発表] (計 21 件)

① 河野裕彦「分子の電磁場励起と化学反応 - 高強度レーザーからマイクロ波まで -」第 14 回物質科学研究会, 核融合科学研究所 (土岐市), 2012 年 1 月 6 日.

② 河野裕彦「化学反応を操る - 極限に迫る実験化学と理論化学 -」2011 国際化学年記念化学系講演会 - 化学のさらなる発展を目指して -, 岩手大学 (盛岡市), 2011 年 12 月 16 日.

③ H. Kono, Ionization of atoms and molecules II (Experiment), International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 10, Eisenach, Germany, 18 October (2011).

④ 河野裕彦「軌道化学ポテンシャルと多電子ダイナミクス」シンポジウム「第一原理計算科学の最前線」, 東北大学 (仙台市), 2011 年 9 月 30 日.

⑤ H. Kono, T. Kato, T. Oyamada and S. Koseki, Energetics of the time-dependent natural orbitals of molecules, A long-term international workshop on "Dynamics and Correlations in Exotic Nuclei" (DCEN2011), Kyoto, Japan, 28 September (2011).

⑥ T. Kato, and K. Yamanouchi, Time-dependent multiconfiguration wave function theory for molecular systems composed of two kinds of Fermi particles: Application to diatomic-like molecule, The XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Kanazawa, Japan, 15 September (2011).

⑦ Hirohiko Kono, Naoyuki Niitsu, Kaoru Yamazaki, Katsunori Nakai, Mikito Toda, and Stephan Irle, Control of Vibrational

Dynamics and Reaction of  $C_{60}$  and Its Derivatives by Near-infrared Fields, The XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Kanazawa, Japan, 13 September (2011).

⑧ H. Kono, T. Kato, and T. Oyamada, Time-dependent chemical potential and multielectron dynamics, 12th International Conference on Multiphoton Processes, Hokkaido University, Sapporo, 5 July (2011).

⑨ H. Kono, T. Kato, T. Oyamada, and S. Koseki, Response of Molecules to External Fields: Analysis of Time-Dependent Natural Orbitals, The 4th Japan-Czech-Slovak (JCS) Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Prague, Czech Republic, 20 May (2011).

⑩ H. Kono, First-principles simulation of laser control of nanocarbons, JSPS Asian CORE Workshop on Next Generation Ultra-Short Pulse Lasers for High Field and Ultrashort Science, RIKEN, Japan, 4 March (2011).

⑪ H. Kono and T. Kato, Nonadiabatic response of time-dependent natural orbitals, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 17 December (2010).

⑫ H. Kono, N. Niitsu, M. Kikuchi, K. Nakai, M. Toda, Control of vibration and fragmentation of  $C_{60}$  by intense near-infrared pulses: First-principles molecular dynamics simulation, Honolulu, Hawaii, USA, 15 December (2010).

⑬ H. Kono, Control of Molecules in Near-Infrared Intense Laser Fields: Rearrangement and Fragmentation Dynamics of  $C_{60}$ , International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 9, Maui, Hawaii, USA, 10 December (2010).

⑭ 河野裕彦「電子動力学と分子の光制御 - 非摂動論領域の新展開 -」CMSI 研究会: 「新量子相・新物質の基礎科学」, 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター, 2010 年 11 月 12 日.

⑮ H. Kono, Nonadiabatic response of molecules to time-dependent fields, The 69th Okazaki Conference on New Frontier in Quantum Chemical Dynamics, IMS, Okazaki, February 22 (2010).

⑯ H. Kono, From molecular dynamics to multielectron dynamics in intense laser fields, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Fukui Institute, Kyoto, January 9 (2010).

- ⑰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，秋保ホテルクレセント，仙台，2009 年 11 月 30 日。
- ⑱ H. Kono, Nonadiabatic multielectron dynamics in intense-field ionization of  $C_{60}$ , Mini-symposium on ultrafast electron dynamics, Tohoku University, Sendai, October 15(2009).
- ⑲ H. Kono, Ionization and ultrafast molecular dynamics in intense laser fields, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 8, Crete, Greece, October 4(2009).
- ⑳ H. Kono, 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, Shanghai, China, Sep. 2(2009).
- ㉑ H. Kono, Theoretical investigation of nonadiabatic multielectron dynamics in intense-field ionization of  $H_2$  and  $C_{60}$ , 18th International Laser Physics Workshop, Barcelona, Spain, July 14(2009).

〔図書〕(計 11 件)

- ① H. Kono, T. Oyamada, T. Kato and S. Koseki, “Natural orbital analysis of ultrafast multielectron dynamics of molecules” in “Multiphoton Processes and Attosecond Physics”, Springer, (2012), in press.
- ②河野裕彦「 $C_{60}$  の高強度レーザー励起ダイナミクス」レーザーと化学—化学の要点シリーズ 4 (日本化学会編), 96-97, 2012 年。
- ③河野裕彦、菅野 学「化学反応に及ぼすマイクロ波効果の理論的考察」マイクロ波励起・高温非平行反応場の科学—マイクロ波エネルギーの基礎と新しい応用—, 自然科学研究機構核融合科学研究所編, 75-79, 2012 年。
- ④ M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, “Laser-induced electronic and nuclear coherent motions in chiral aromatic molecules” in “Progress in Theoretical Chemistry and Physics (the Proceedings of QSCP-XVI)”, Springer, in press(2012).
- ⑤ N. Niitsu, M. Kikuchi, H. Ikeda, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, K. Mitsuke, M. Toda, K. Nakai, and S. Irle, “Simulation of nuclear dynamics of  $C_{60}$ : From vibrational excitation by near-IR femtosecond laser pulses to subsequent nanosecond rearrangement and fragmentation” in “Progress in Theoretical Chemistry and Physics (the

Proceedings of QSCP-XVI)”, Springer, in press(2012).

- ⑥ M. Kanno, H. Kono and Y. Fujimura, “Control of  $\pi$ -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules Using Intense Laser Pulses” in “Progress in Ultrafast Intense Laser Science VII”, Springer, 53-78(2011).
- ⑦ M. Tanaka, H. Kono, K. Maruyama, and Y. Zempo, “Theoretical studies of microwave heating of dielectric liquid and magnetic crystal by classical and quantum mechanical molecular dynamics simulations” in “Microwave and RF Power Applications”, Cepadues Pub., 185-188 (2011).
- ⑧ H. Kono, “How do molecules behave in intense laser fields? Theoretical aspects” in “Lectures on Ultrafast Intense Laser Science I”, Springer, 111-134(2010).
- ⑨ H. Kono, “Wavepacket dynamics of molecules in intense laser fields” in “Progress in Ultrafast Intense Laser Science IV”, Springer, 41-66 (2009).
- ⑩河野裕彦「強いレーザー光と物質との相互作用の理論的展開—分子ダイナミクスから細胞の光応答制御まで—」強光子場科学の最前線 2, 強光子場科学研究懇談会, 19-34, 2009 年。
- ⑪河野裕彦「強光子場反応制御理論」光科学研究の最前線 2, 強光子場科学研究懇談会, 121, 2009 年。
- 〔産業財産権〕  
○出願状況 (計 0 件)
- 名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：
- 取得状況 (計 0 件)
- 名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：
- 〔その他〕  
ホームページ等

- 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

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

小関 史朗 (KOSEKI SHIRO)  
大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：80252328

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