

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成19年度採択分

平成22年3月31日現在

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。

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. 研究開始当初の背景

研究代表者の最近の研究から、強光子場において、多原子分子内の水素原子の集団が超高速（10～50 km/s）で動き回ることが明らかになった。この速度は光速の1万分の1に達するものであり、水素原子群のもつ量子力学的な側面を如実に反映したものと考えられる。「断熱近似」の概念に立脚した既存の電子状態理論では、分子内を超高速で動き回る水素原子を記述することができないため、この超高速水素マイグレーションを理解するためには、水素原子の運動と電子の運動の両者を分離することなく同時に取り扱うことのできる「断熱近似を超えた」全く新しい理論の枠組みを構築することが急務である。

2. 研究の目的

(1) 水素マイグレーションの実時間追跡

搬送波位相を固定した高輝度数サイクルパルス光源を開発し、強光子場下における水素マイグレーション過程を実時間追跡する。さらに、強光子場下の分子による電子散乱現象を利用した電子回折法によりマイグレーションに伴う水素原子の波動関数の広がりを、電子回折像写真として観測する。

(2) 水素マイグレーションの記述のための新しい量子動力学理論の開発

電子とプロトンから成る異種粒子系の相関した量子ダイナミクスを取り扱うために、時間依存多配置波動関数理論を拡張する。(3) 水素マイグレーション機構の解明と反応制

御への応用

目的(1)と(2)の成果に基づいて、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する。さらに、パルス波形を制御することによって、分子内水素マイグレーションの制御を行い、化学結合の切断と組み換えの過程を制御する。

3. 研究の方法

先端レーザーシステム（搬送波位相制御数サイクルパルスおよび単一アト秒パルス発生システム）を開発し、それを用い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実時間追跡を行う。また、光電場内電子散乱法を開発し、それも用いた水素マイグレーションに伴う核位置の変化を電子回折像として観測する。さらに、時間依存多配置波動関数理論を用い、Born-Oppenheimer 近似を超えた電子-プロトン波動関数の時間発展の追跡を行う。

4. これまでの成果

(1) アレン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$)、メチルアセチレン ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$)、メチルアセチレン重水素置換体 ($\text{CD}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$)、ブタジエン ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 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。

[4. これまでの成果 (続き)]

(2) メタノール (CH₃OH) 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。差動排気中空ファイバーパルス圧縮器を製作したことにより、高ビーム品質の数サイクルパルスの発生が可能となった。

(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。光電場内電子散乱信号の数値シミュレーションを行った結果、実験結果が良く再現され、観測された信号は光電場内電子散乱過程に由来することが分かった。本研究は超短パルスレーザーによる光電場内電子散乱実験の初めての成功例となる。この結果は、我々が提唱する超高速電子回折法が実現可能であることを示す重要な成果といえる。

(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」として統一的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飛躍的に加速するアルゴリズムの開発と実装に成功した。開発されたアルゴリズムは、ab initio 分子動力学計算に必要な多次元断熱ポテンシャル曲面を高精度で高速に構築できる。

5. 今後の計画

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。

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。

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。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

(1) 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).

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

(3) 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)

(4) 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

ホームページ等

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