

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料  
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分

平成30年5月31日現在

研究課題名（和文） サブフェムト秒分子イメージング

研究課題名（英文） Sub-femtosecond molecular imaging

課題番号：15H05696

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：本課題では、「有機分子が光励起されると同時に、その幾何学的構造を時々刻々変化させる初期過程を、サブフェムト秒(10 as - 1 fs)領域の時間分解能で実時間観測する。そして、その観測と理論解析に基づいて、分子内の電子群の光への応答が、分子内の軽い原子（主として水素原子）の運動を如何に誘起し、さらには、他の原子を含めた運動を促し、化学結合の切断や組み換えに至るかを明らかにする。」そのために、「コインシデンス分子イメージング法」、「レーザーアシステッド電子回折法」を中核となる手法として発展させるとともに、Born-Oppenheimer近似を超えた理論を構築し、サブフェムト秒領域の分子の運動機構を明らかにする。

研究分野：基礎化学、物理化学

キーワード：超高速化学、反応動力学、強光子場科学

### 1. 研究開始当初の背景

近年の超短パルス光発生技術の進歩により、5 fs 程度の極超短レーザーパルスの発生が可能となり、10 fs 以内に動く分子内の水素原子移動など、分子内の特徴ある超高速過程が明らかにされてきた。しかし、光励起の時間内に起こる分子内の電荷移動過程や、その電荷移動に伴って誘起される水素原子の集団的分子内移動を実時間観測するためには、5 fs の時間分解能では不十分である。サブフェムト秒領域（1 fs 以下）の時間領域で進行する化学過程を観測することは、現在、超高速化学分野における最大の課題となっている。

### 2. 研究の目的

(1) 高繰返し近赤外域数サイクル極短レーザーパルス、および、その高次高調波として得られるサブフェムト秒パルスを用いた時間分解電子・イオン相関 CMI 法によって、サブフェムト秒領域における電子励起とプロトン移動過程を明らかにする。  
(2) レーザーアシステッド電子回折(LAED)法によって、多原子分子の構造変化を、核分布関数の時間発展としてフェムト秒の時間分解能で観測する。そして、LAED 信号の時空間干渉を解析することによって、分子内の電子-核密度関数の時間発展をサブフェムト秒の時間分解能で再構築する。  
(3) 実時間拡張多配置時間依存ハートリーフォック法 (Ex-MCTDHF) のプログラムの開

発と改良を行うことによって、レーザー場と相互作用している有機分子の強レーザー場中での電子励起過程とプロトン運動との相関機構を解析する。

(4) 光の場の中での量子核波束動力学計算を行うため、時間依存断熱状態ポテンシャル関数を利用した、MCTDH 核波束動力学計算コードを新規に開発する。また、それを用いて LAED 信号に現れる電子-核相関ダイナミクスを解明する。

### 3. 研究の方法

(1) 既設の 5 kHz のレーザーシステム、および、新規に導入する 100 kHz の先端レーザーシステムと高次高調波発生装置を整備することによって、アト秒ビームラインを構築する。  
(2) フェムト秒およびサブフェムト秒レーザーパルスによって分子をイオン化し、光電子とイオンのコインシデンスイメージング計測を行う。  
(3) LAED 法および LAED 時空間干渉法によって、構造変化している瞬間の分子の電子回折像をサブ 10 fs からサブフェムト秒の時間分解能で観測する。  
(4) Ex-MCTDHF 法の実時間計算コード、および、MCTDH 法に基づいた核波束動力学計算コードを開発し、それらのコードを用いた計算を(2)、(3)の成果と比較することによって、サブフェムト秒領域で起こる電子と核の相関運動機構を明らかにする。

#### 4. これまでの成果

(1) 先端レーザーシステム(繰り返し周波数 100 kHz、パルスエネルギー 140  $\mu$ J/pulse、パルス幅 8.3 fs、スペクトル帯域 700 nm - 1050 nm)

を導入し、シングルショット毎に搬送波位相 (CEP) が制御されていることを確認した。また、CEP を固定した数サイクルレーザーパルスをガス媒質に集光することによって、アト秒パルスに相当する高次高調波の発生を達成した。さらに、アト秒レーザービームラインにおいてポンプ・プローブ計測システムを構築し、光学遅延の変化を約 0.1 fs の時間分解能と約 2 kHz の高速なサンプリング周期でモニターするシステムを構築した。

(2) 既存の CMI 装置の改造を行い、飛行時間質量スペクトルピークのイオン電流値を高速で記録することが可能となった。この装置を用いて水素分子のイオン収量のポンプ・プローブ計測を行ったところ、イオン収量の遅延時間変化から、水素分子イオンの振動周期を従来の方法より高精度で決定することに成功した。また、既存の数サイクルパルス光源を用いて、イオン種の CMI 計測をサブフェムト秒の時間分解能で行った。CD<sub>3</sub>OH、CH<sub>3</sub>OD の測定結果から、CH<sub>3</sub>OH の 1 価イオンの CO 伸縮振動の位相に同期して H<sub>3</sub><sup>+</sup> が放出することが初めて明らかとなった。

また、円偏光数サイクルパルスを希ガス原子に照射し、光電子計測を行うことによって、光電子イオン CMI 装置内のイオン化点における絶対 CEP を決定することを可能とした。さらに、メタノール分子の解離過程を、時間幅 4 fs のレーザーパルスによって観測し、メタノール分子の一重イオン化、および二重イオン化過程におけるレーザーパルスの絶対 CEP 依存性を調べた。その結果、トンネルイオン化によって生成した電子が、メタノールイオンに再衝突することによって二重イオン化が起こることが明らかとなった。

(3) 角度分解飛行時間型 LAED 観測装置を新たに製作し、従来の装置の約 50 倍の検出効率の向上を達成した。さらに、LAES 信号強度の散乱角と方位角の二次元分布の観測に成功した。また、LAED 時空間干渉法の測定を実現するために、既存のレーザーシステムからパルス幅 10 fs 以下の広帯域超短レーザーパルスを発生させた。また、LAES 過程を半古典論近似で取り扱うことによって、散乱電子のエネルギーと散乱角度から、電子が標的原子・分子に衝突した時刻を決定できることを示した。そして、超短レーザーパルスによる高次 LAES 信号の実測データを用いて、衝突時刻をアト秒精度で決定できることを示した。

(4) H<sub>2</sub><sup>+</sup> の光励起に伴う動力学を計算するための 3 次元の Ex-MCTDHF 計算コードの作成を完了し、H<sub>2</sub><sup>+</sup> を対象として、電子-プロトン量子動力学を計算し、Ex-MCTDHF 法が、厳密計算が予想する分子解離と分子内振動励起を正しく再現

すること、そして、時間に依存した自然軌道とポテンシャルを導入することによって、電子-プロトンダイナミクスを解釈できることを示した。

#### 5. 今後の計画

(1) 数サイクルレーザーパルスから発生させた高次高調波として得られるアト秒パルスの時間波形の評価を行う。そして、新規に導入した先端レーザーシステムを用いてアト秒パルスを発生させる。

(2) アト秒パルスと数サイクルレーザーパルスを組み合わせた高時間分解能ポンプ・プローブ計測システムを光電子-イオン同時計測装置と組み合わせることによって、サブフェムト秒領域における分子の電子励起過程やプロトン移動過程を観測する。

(3) 製作した角度分解飛行時間型 LAED 観測装置をポンプ・プローブ計測システムと組み合わせることによって、時間分解 LAED の測定をフェムト秒の時間分解能で行う。さらに、数サイクルレーザーパルスを用いた LAED 時空間干渉法によって、分子内の電子-核相関ダイナミクスをサブフェムト秒の時間分解能で観測する。

(4) 作成した Ex-MCTDHF 計算コードを並列化によって高速化し、CH<sub>3</sub>OH 分子の電子-プロトン波動関数の実時間計算を実行し、時間依存波動関数を解析することによって、電子とプロトン運動の相関、プロトン運動の時間スケール、プロトンの運動の量子性が果たす役割を明らかにする。

#### 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) T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, A. Iwasaki, K. Nakai, K. Yamanouchi, “Coherent vibrations in methanol cation probed by periodic H<sub>3</sub><sup>+</sup> ejection after double ionization,” Commun. Chem. 1, 7-1-7 (2018).

(2) S. Fukahori, T. Ando, S. Miura, R. Kanya, \*K. Yamanouchi, T. Rathje, G. G. Paulus, “Determination of absolute carrier-envelope phase by angle-resolved photoelectron spectra of Ar by intense circularly polarized few-cycle pulses,” Phys. Rev. A 95, 053410-1-14 (2017).

(3) K. Ishida, Y. Morimoto, R. Kanya, \*K. Yamanouchi, “High-order multiphoton laser-assisted elastic electron scattering by Xe in a femtosecond near-infrared intense laser field: Plateau in energy spectra of scattered electrons,” Phys. Rev. A 95, 023414-1-6 (2017).

他 31 件

ホームページ等

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