

## 【特別推進研究】

### 理工系（化学）



#### 研究課題名 サブフェムト秒分子イメージング

東京大学・大学院理学系研究科・教授

やまのうち かおる  
山内 薫

研究課題番号：15H05696 研究者番号：40182597

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

#### 【研究の背景・目的】

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。現在、1 fs 以下のサブフェムト秒領域の時間領域で進行する化学過程を観測することは、超高速化学分野における最大の課題となっている。

本研究では、独自に発展させてきた実験技術と量子動力学理論に基づいて、「5 fs の壁を破り、サブフェムト秒領域の時間分解能で、分子内電荷移動過程と、それに伴う分子の幾何学的構造変化を観測し、瞬時的電子励起過程(10 as)から分子内の化学結合の切断や組み換え(100 fs)に至るサブフェムト秒～フェムト秒領域の分子ダイナミクスを明らかにする」ことを目的とする。

#### 【研究の方法】(図1参照)

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(50 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

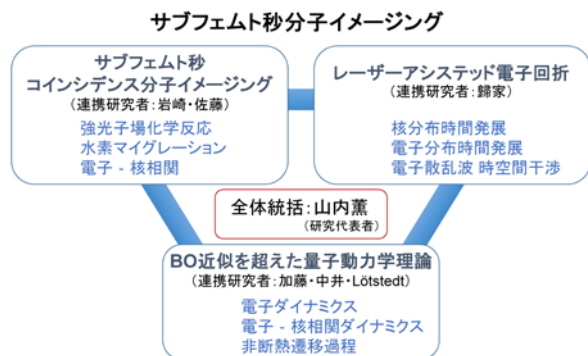


図1 研究組織図

み換えに至るかを明らかにする。

そのために、(1)瞬間的に分子内の電子を剥ぎ取り多価イオン化し、生成する光電子と原子・分子フラグメントイオンの運動量観測から親分子の幾何学的構造を決定する手法(コインシデンス分子イメージング法)、および、(2)分子の瞬時的構造を撮影する電子回折法(レーザーアシステッド電子回折法)を開発する。そして、光励起の過程内に起こる分子内の電荷移動や、それに伴って誘起される有機分子内の超高速水素移動の機構を、Born-Oppenheimer (BO)近似を超えた理論を構築することによって明らかにする。

#### 【期待される成果と意義】

コインシデンス分子イメージング法によって、光照射に伴って電子状態が励起される初期過程とともに、その後、核が運動して化学結合の切断や組み換えに至る過程が解明される。また、レーザーアシステッド電子回折法によって、分子内の電荷分布の時間変化、および、分子内の核配置が変化する様子がサブフェムト秒の時間分解能で可視化される。さらに、非断熱理論を発展させることによって、サブフェムト秒領域での電子運動と核運動の相関を理論的に取り扱い、その相関が計測データにどのように反映されるかを明らかにする。

これらの実験・理論の両面からの研究を推進することによって、「電子と核の両者を同時に扱わなければならない時間領域」の分子ダイナミクスの理解が深まり、フェムト秒領域の化学過程の運命を支配する「サブフェムト秒領域の電子と核の相関ダイナミクス」が明らかとなる。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・栗原和枝, 河野裕彦, 福村裕史, 山内 薫 編, “CSJ カレントレビュー 18 強光子場の化学—分子の超高速ダイナミクス,” pp. 1-28, 65-76, 98-102 (化学同人, 2015).

#### 【研究期間と研究経費】

平成 27 年度—31 年度 399,600 千円

#### 【ホームページ等】

<http://www.yamanouchi-lab.org/index.html>  
[kaoru@chem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:kaoru@chem.s.u-tokyo.ac.jp)