

## 1E16

### 強レーザー場中の分子内プロトンダイナミクスを記述するための 時間依存多配置波動関数理論

(東大院理) ○加藤 毅, 山内 薫

[序] 一般に、炭化水素分子を強レーザー場と相互作用させると、多電子イオン化によって中性分子は多価イオンへと変化する。イオンに残された電子による束縛力に比べて、原子核同士のクーロン反発力が大きくなると、イオンは様々な解離経路を辿ってフラグメント化する（クーロン爆発）。最近、メタノールやアレンなどの炭化水素分子を、超短パルス・強レーザー場（ $\sim 800$  nm,  $\sim 50$  fs,  $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>）と相互作用させ、単一の親分子から生成する複数のフラグメントイオン種の運動量を同時的に観測する実験から、超高速分子（イオン）内プロトン（あるいは水素原子、以下ではプロトンと記す）運動の存在が報告された [1,2]。分子内プロトン移動過程は、解離生成物の持つ運動量分布の異方性の解析から、入射パルスの時間幅より短い（ $< 60$  fs）時間内で進行していることが実験的に結論されている。すなわち、分子内プロトン移動は、分子が強高度入射パルスと相互作用している間に、分子骨格を形成している結合の解離反応に先行する形で進行する。その後の様々な炭化水素分子を用いた実験研究により、分子内プロトン移動過程の存在は、強レーザー場と相互作用する炭化水素分子において、普遍的に観測されることが明らかにされている [3]。フラグメントイオン運動量の同時的観測の一例として、重水素化されたメタノール分子における分子内プロトン移動過程を根拠付ける 2 体解離反応、 $\text{CH}_3\text{OD}^{2+} \rightarrow \text{CH}_{(3-n)}^+ + \text{OH}_n\text{D}^+$  ( $n=0,1,2$ ) が測定されている [1]。ここで特徴的なことは、上式で表される、メチル基側から水酸基側へのプロトンの移行反応の収率を、他の同位体異性体における反応収率と比較すると、同位体効果が同定されることである。このことは、分子内超高速プロトン移動は集団運動的であることを示唆している。以上のことから、レーザー場と相互作用している分子における (i) プロトン移動反応の時間スケールを見積もること、(ii) プロトン移動反応は電子運動とどのような相関を持つのかを明らかにすること、(iii) プロトンの持つ量子性（波動性）がどの程度の重要性を持っているのか、を理論・計算化学の側面から考察することは興味ある研究テーマとなる。

[目的] 本研究の最終的な目的は、炭化水素分子に普遍的に見出された分子内プロトン移動過程に関して、上記の疑問点を解明することにある。分子のフラグメント化に対しては、RRKM 理論と IRC 計算とを組み合わせ、中性・イオン状態にある分子の解離経路・解離速度を見積もる計算も行われているが [4]、統計論的アプローチには限界がある [5]。本研究では、最も直接的な方法として、レーザー場中での超高速分子内プロトン移動過程を、電子-プロトン波動関数のダイナミクスとして記述することを試みる。

[理論] 断熱的な電子状態を仮定すれば、電子と原子核との量子的な運動を記述する波動関数は

$$\Phi(r_e, R_N, t) = \sum_j \chi_j(R_N, t) \phi_j(r_e; R_N, t) \quad (1)$$

と書ける [6]。ここで、 $r_e$  と  $R_N$  はそれぞれ電子と原子核の座標を表しており、 $j$  は各電子状態を区別している。例えば、時間依存断熱状態法に従えば、分子（電子+原子核）波動関数は、次の時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}_e(r_e; R_N, t) \phi_j(r_e; R_N, t) = E_j(R_N, t) \phi_j(r_e; R_N, t) \quad (2)$$

を満たす断熱電子状態を使って展開できる。ここで、 $\hat{H}_e(r_e; R_N, t)$  はレーザー場との相互作用を含んだ電子ハミルトニアンである。この展開法では、原子核座標とレーザー電場の変化を記述す

る時間  $t$  とが断熱パラメータに選ばれている [7].  $\chi_j$  は  $E_j(R_N, t)$  で表される, 時間に依存した断熱面上の核波動関数を表すと解釈できる. 原子核の運動は, 強いレーザー電場との相互作用による時間に依存した断熱面の変形と, レーザー電場が誘起する非断熱遷移によって支配される [7]. 時間依存断熱状態法は強レーザー場中における  $\text{CO}_2^+$  の核ダイナミクスの解析に応用され, 同時的な2つの C-O 結合の解離過程の存在や, 大振幅変角振動を説明した [8]. しかし, ここで現れる  $\chi_j$  の要素数は, 原子核の自由度の冪に比例して増加し, 例えば, 振動自由度 12 のメタノール分子に対して, 十分な数の  $\chi(R_N, t)$  を準備することは容易ではない. 核波動関数の次元を低減するためには, プロトン運動や分子骨格運動をモデル化する手続きを経ねばならない. そのような困難を回避する手法として, MCTDH 法が知られているが, 予め分子振動に対するポテンシャル関数を定めておく必要があり, 本研究で問題とする, 大振幅の電子・プロトン運動が予測される問題に対しては必ずしも適当ではない. 従って, 強レーザー場中における多自由度を持つ分子の分子ダイナミクスを議論するためには, 式 (1) に代わる分子波動関数の別表現の可能性を探る必要があると考えられる.

本研究では, 時間依存多配置波動関数理論の枠内で分子波動関数を表現することを試みる [9]. この場合, 分子波動関数は次のように展開される.

$$\tilde{\Phi}(r_e, r_p, R, t) = \sum_{IA} C_{IA}(R, t) \Phi_I(r_e, t) \Psi_A(r_p, t) \quad (3)$$

ここで,  $r_p$  はプロトンの座標を表し,  $R$  はその他の重原子核の座標である.  $\Phi_I$  と  $\Psi_A$  はそれぞれ, 電子構造, プロトン構造に対するスレーター行列式である. 式 (3) はいわゆる展開定理に基づいて構成されているが, ここでの特徴は, 各スレーター行列式が  $R$  に露には依存しない点である. 従って, 式 (2) の様に, 電子・プロトンのスピン軌道関数を可能な複数の分子の幾何学的構造  $R$  に対して計算する必要がない.

本研究では特に,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  のような, (電子)+(プロトン)+(2つの重原子核) とから構成される分子を考察の対象とする. これらの分子は, 電子-プロトン構造に対して軌道関数を導入することで, あたかも2原子分子のように取り扱うことができるので (“2原子様分子”と呼ぶ), 強レーザー場中におけるプロトンダイナミクスを含む分子ダイナミクスを考える上で, 最も単純なモデル分子系となる (図1参照). さらに, fs オーダーの現象を扱うので, 分子回転の影響は無視する. この場合, 式 (3) 中の  $R$  は2つの重原子核の相対距離を表す一次元の座標となる. また, 電子ハミルトニアン, プロトンハミルトニアンは  $R$  を  $C_\infty$  軸とする円筒対称性を持つことになる.

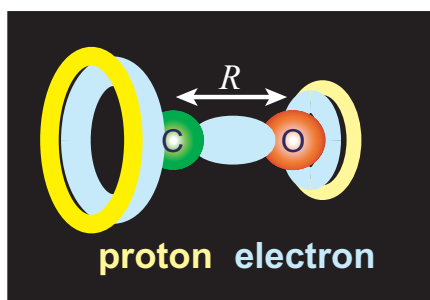


図 1: メタノール分子を “2 原子様分子” と考えた場合の electro-protonic 基底状態における分子構造の想像図.

以上の仮定を設けることで, 電子, プロトンの運動を記述するスピン軌道関数に対する運動方程式を, 時間依存の変分原理に従って導出できる. また, CI-係数に相当する  $C_{IA}(R, t)$  (CI-vector と呼ぶ) に対する運動方程式も同変分原理から導くことができる. 式 (3) を単一のスレーター行列の積による波動関数の近似式とする場合には, CI-vector に対する運動方程式は通常 Hartree 方程式に帰着する.

講演では, 運動方程式の導出過程の詳細と運動方程式の性質とについて報告する [10].

- [1] T. Okino *et al.*, Chem. Phys. Lett. **423**, 220 (2006). [2] H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, Chem. Phys. Lett. **469**, 255 (2009). [3] K. Hoshina *et al.*, J. Chem. Phys. **129**, 104302 (2008). [4] A.M. Mebel and A.D. Bandrauk, J. Chem. Phys. **129**, 224311 (2008). [5] D. Townsend *et al.*, Science **306**, 1158 (2004). [6] L.S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **128**, 124101 (2008). [7] I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, J. Chem. Phys. **110**, 11152 (1999). [8] H. Kono *et al.*, Chem. Phys. **304**, 203 (2004). [9] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008). [10] T. Kato and K. Yamanouchi, submitted to J. Chem. Phys.