

近赤外・長波長ダブルパルスレーザーによる水素原子の多光子イオン化過程の変化
(JAEA) ○乙部智仁

強いレーザーの特徴の一つに、古典的な大強度電場の実現がある。800nmの短パルスレーザーを使用した実験では電場の効果はトンネルイオン化という現象で現れている。一方、最近では中赤外やThz領域の強いコヒーレント光の開発が進んでいる。このようなレーザー場は光子エネルギーが小さいために多光子イオン化が起こりにくく、電場の効果のみを物質に与えることが可能となる。このような強い電場にさらされた物質の光物性はこれまでの理解とは大きく変わることが予想される。

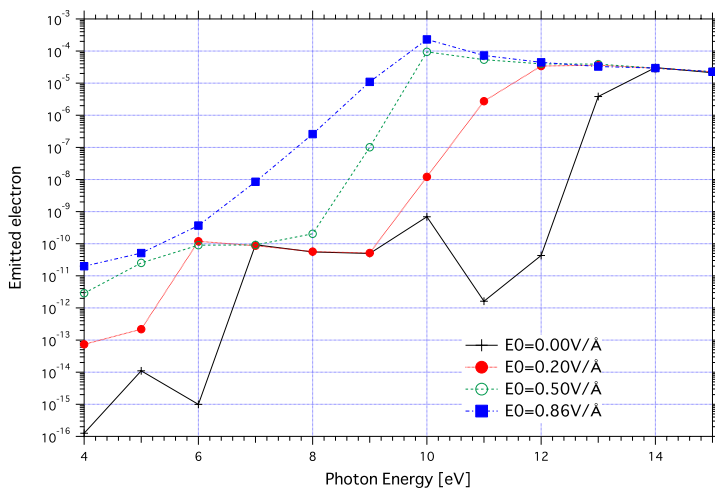
本研究では長波長レーザーに曝された原子分子及び固体の光励起特性を、時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0 + V_{ext} \right] \psi$$

を実時間実空間法を用いて数値実験を行った。 V_0 はクーロン場と平均場を含んだポテンシャル。 V_{ext} はレーザー場であり、

$$V_{ext}(\vec{r}, t) = \vec{r} \cdot (\hat{r}_0 E_0 \sin(\pi t/T)^2 + \hat{r}_1 E_1 \sin(\pi t/T)^2 \sin(\omega_1 t))$$

とした。1の添字は近赤外から紫外光までの高波長光を示し、0の添字は長波長光を示す。最初に、原子分子の基本的な物質として水素原子についてイオン化の計算を行った。図1

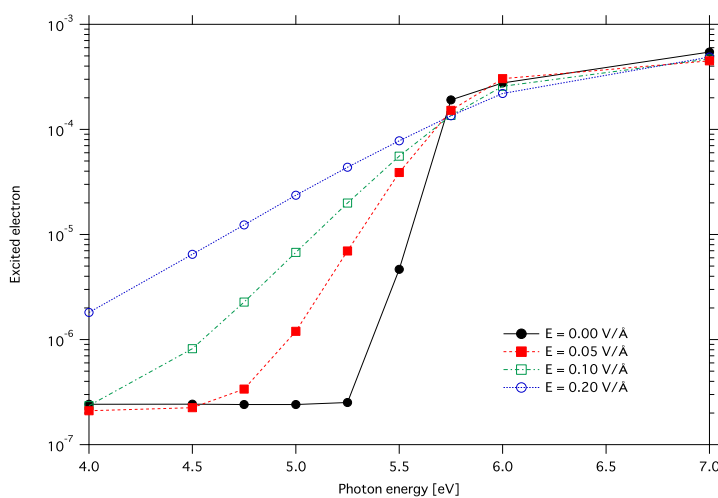


は水素原子のイオン化率の短波長光の振動数依存性を示した。短波長光の強度は非線形効果を無視できるように十分小さくし ($1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$)、合成電場の影響を減らす為に長波長光と短波長光の偏光方向は直交するようにした。長波長光がない時は振動数が上がるに従ってステップ関数的にイオン化確率が増加している。電場をかけて行くに従ってイオ

ン化率の変化はなだらかになり、イオン化率の saturation が低い振動数で起こるようになる。

イオン化の saturation 位置が低下するのは電場によってポテンシャルバリアが形成されることで実効的にイオン化ポテンシャルが低くなったことを示している。一方、イオン化率の振動数依存性がなだらかになる現象は、基底状態のポテンシャルバリア内での電子の存在密度によって再現することができる事を発見した。これはポテンシャルバリア内の電子を短波長光で電場によってエネルギーが下がっている連続状態に励起している事に対応する。この結果は電子波動関数の漸近形を光によって観測できる可能性をしめしている。

次にダイヤモンドでの同様の計算を行った。図2に励起電子数の振動数依存性を示した。



水素原子の時のようなバンドギャップの低下は見られないがステップ関数的なイオン化率の低下が電場をかけることで指数関数的な変化に変わっている事が分かる。この効果は Franz-Keldysh 効果と呼ばれ、エネルギーギャップ中にしみ出した波動関数が離れた場所の励起状態へと遷移する過程である。注目すべき点は原子分子と結晶という違う性質をもった物質が同じ理由により光物性を変化させるということである。

講演では電子密度の空間分布との関連と多光子イオン化率の変化を中心にこれら現象について詳細を議論したい。

4A05

強光子場中におけるメチルアセチレン分子中水素原子の超高速協同運動

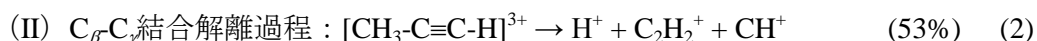
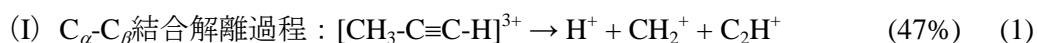
(東大院理) ○沖野友哉、渡部愛理、Xu Huailiang、山内 薫

【序】強光子場では分子内で水素が高速で移動する水素マイグレーションという現象がメタノールやアレンなどの炭化水素分子で観測されている。アレン分子($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)を用いた最近の研究では、レーザーパルス幅 (40 fs) 内で水素原子 (またはプロトン) が炭素骨格の端から端まで 4Å 以上もの距離を高速で移動してから C=C 結合が解離する解離過程の存在が示されている[1]。また、アレン分子は左右対称で等価な C=C 二重結合を有するが、強光子場においては、水素マイグレーションが誘起され、その結果として二つの C=C 結合が等価でなくなるため、水素原子移動を利用した選択的結合解離の可能性が議論されている[2]。さらに、1,3-ブタジエン分子においては、解離前に 2 個の水素原子が移動する解離過程が確認されている[3]。本研究ではアレンの構造異性体である、メチルアセチレン分子 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) およびその重水素置換分子 ($\text{CD}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) を用いた場合の水素マイグレーションの過程を調べることを目的とし、コインシデンス運動量画像法を用いた 3 体クーロン爆発過程の観測を行った。

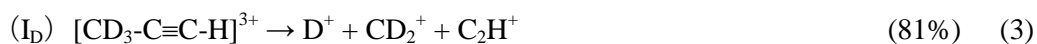
【実験】フェムト秒レーザー光 (790 nm, 40 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 40 fs, 5 kHz) を超高真空のチャンバー (3×10^{-10} Torr) 内でメチルアセチレン ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) および重水素置換メチルアセチレン ($\text{CD}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) の分子線に集光照射し、強光子場 (2×10^{13} W/cm²) におけるクーロン爆発過程を観測した。クーロン爆発で生じたフラグメントイオンは 3 枚の電極で引き出し、2 次元位置敏感型検出器で検出を行った。2 次元位置情報と飛行時間から各フラグメントイオンの運動量を決定した。

【結果と考察】

メチルアセチレン分子 ($\text{C}_\alpha\text{H}_3-\text{C}_\beta\equiv\text{C}_\gamma-\text{H}$) からは、プロトン放出を伴う、3 体解離過程として、以下の 2 つの解離過程が確認された。



一方、重水素置換メチルアセチレンからは、プロトンおよび重水素イオン放出を伴う、3 体解離過程として、(I)、(II) の 2 種類にそれぞれ以下の 3 つの解離過程が確認された。



メチルアセチレンの場合の解離過程 (I)、(II) に対応するのが、重水素置換メチルアセチレンの場合では、(I_D)、(II_D) であることから、解離過程 (I)、(II) において放出されたプロトンは、主にメチル基由来であることが明らかとなった。

解離直前のプロトン（重水素原子イオン）の分布を明らかにするために、各フラグメントイオンの運動量情報から、クーロン爆発前のプロトン（重水素原子イオン）の分布の再構築を行った。その結果を図1に示す。いずれの分布についても角度 θ （プロトンと残りの化学種A-Bとのなす角度）全域にわたって分布が存在していることが分かる。各分布について、2つの高い分布 A_n, B_n ($n=1,2,3,6$)が存在する。分布 B_n の存在は、プロトン（重水素原子イオン）移動が解離前に起こっていることを示している。解離過程(I)の場合、放出されたプロトンの約77%が A_1 側(CH_2)側に存在することが明らかとなった。また、解離過程(II)の場合、放出されたプロトンの約65%が A_2 側(C_2H_2)側に存在することが明らかとなった。一方、解離過程(I_D)の場合、放出された重水素原子イオンの約84%が A_3 (CD_2)側に存在することが明らかとなった。また、解離過程(II_D)の場合、放出された重水素原子イオンの約80%が A_6 (C_2D_2)側に存在することが明らかとなった。解離過程(I)と(I_D)、解離過程(II)と(II_D)をそれぞれ比較すると、いずれも、重水素原子イオンの方がB側への分布が小さいことが明らかとなった。このことは、より軽いプロトンの方が重水素原子イオンと比べて広がった分布を取ることを示している。

低い確率で観測された解離過程(I_{HD})、(II_{HD})においては、H/D交換が観測された。同様に、解離過程(I_{SC})および(II_{SC})については、2個の重水素原子の移動過程に加えて、H/D交換と重水素原子移動の3つ以上の分子内の水素原子が移動する協同運動の存在が示唆された。

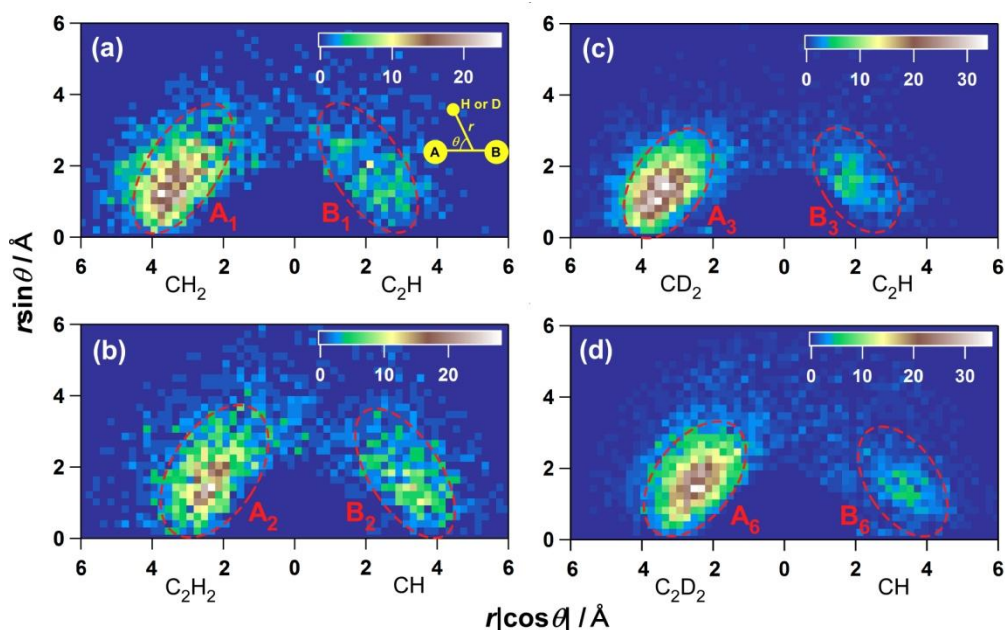


図 1: プロトン（重水素原子イオン）分布図

(a) $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}^+$, r, θ の定義, (b) $\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{CH}^+$, (c) $\text{D}^+ + \text{CD}_2^+ + \text{C}_2\text{H}^+$, (d) $\text{D}^+ + \text{C}_2\text{D}_2^+ + \text{CD}^+$

(参考文献)

- [1] H.L. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **469**, 255 (2009).
- [2] H.L. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **131**, 151102 (2009).
- [3] H.L. Xu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12939 (2010).

Enhanced ionization of acetylene in strong laser fields

(School of Science, The University of Tokyo) ○Erik Lötstedt, Tsuyoshi Kato, and
Kaoru Yamanouchi

Introduction. Among recent investigations concerning the ionization of molecules with intense laser light, especially noteworthy are the results presented in Ref. 1. In this experiment, long-wavelength (790 nm), high-intensity ($\sim 10^{15}$ W/cm²) laser pulses of comparatively long duration (27 fs) were employed to ionize small hydrocarbon molecules (CH₄, C₂H₄, C₄H₆ and C₆H₁₄). Surprisingly, it was found that the molecules could be ionized to extremely high charge states. As an example, up to 14 electrons could be removed from 1,3-butadiene. Two conclusions can be drawn from the experimental data in Ref. 1. The first is that the kinetic energy release spectra of the emitted protons is consistent with the Coulomb explosion of the highly charged precursor ion occurring at twice the equilibrium C–H distance. This implies that the main part of the ionization takes place not in the equilibrium configuration, but when the C–H distance is stretched. In addition, many electrons have to be ejected essentially at the same time, since otherwise the protons would end up with lower kinetic energy. For diatomic molecules, the phenomenon of enhanced ionization at a particular internuclear distance is well established [2,3], but for polyatomic molecules a similar mechanism has not yet been thoroughly discussed. The second observation is that, for all of the investigated molecules, the average total charge state measured agrees with that two electrons are lost per C–H bond. It is therefore possible that the observed efficient ionization is common to all hydrocarbon molecules, with the number of ejected electrons being twice the number of C–H bonds in the molecule.

In this contribution, we aim to clarify the experimental findings in Ref. 1. With a simple theoretical model of a hydrocarbon molecule, we confirm that ionization is indeed enhanced when the C–H distance is stretched to twice the equilibrium value.

Theoretical model. For the first confirmation of the mechanism, it is desirable to find a model that is as simple as possible, but still contains all the physics necessary to understand the process. As the target molecule, we choose acetylene (C₂H₂), which is a hydrocarbon molecule with multiple C–H bonds. Because acetylene is a linear molecule, and the electrons are predominantly driven along the laser polarization direction in a strong laser field, we restrict the electronic motion to one spatial dimension, so that this direction coincides with the molecular axis and the laser polarization direction. The positions of the nuclei are kept fixed during the calculation. To describe the time evolution of the system, we employ the time-dependent Hartree-Fock equations in atomic units (a.u.),

$$i \frac{\partial \psi_n(x, t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) + xE(t) + 2\hat{J} - \hat{K} \right] \psi_n(x, t), \quad (1)$$

for the spatial orbitals $\psi_n(x, t)$ ($n = 1, \dots, 7$). A closed shell electronic configuration is assumed. In Eq. (1), $V(x)$ is the soft-core nuclear potential, $E(t)$ is the electric field of the laser pulse, and \hat{J} and \hat{K} are the Coulomb and exchange operators, respectively. By adjusting the soft-core parameters of the model, we can reproduce the ground state potential energy surface of the three-dimensional molecule, as shown in Fig. 1.

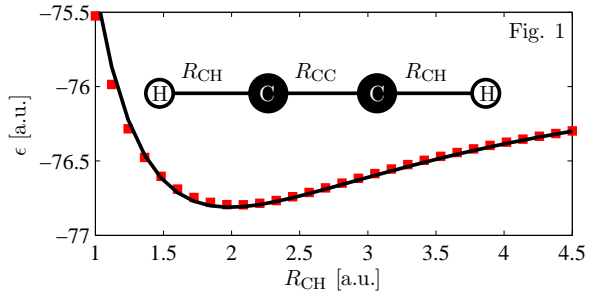


Figure 1: Total energy ϵ as a function of the C–H distance R_{CH} , for fixed C–C distance $R_{\text{CC}} = 2.2$ a.u. The potential energy surface obtained with the one-dimensional model [Eq. (1)] is shown with red squares, and that obtained with GAMESS [4] for three-dimensional acetylene is shown with a solid black line.

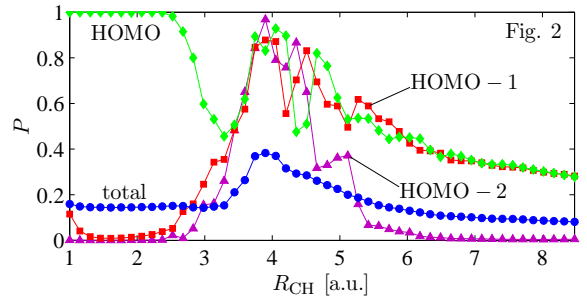


Figure 2: Ionization probability P for the three highest occupied molecular orbitals as a function of the C–H distance. Also shown is the total ionization probability.

Results and discussion. We have solved Eq. (1) numerically, with a laser field of intensity $I = 1.4 \times 10^{15}$ W/cm², wavelength $\lambda = 760$ nm, and pulse length $T = 12.5$ fs, for different values of the C–H distance. The results are shown in Fig. 2, where we show the ionization probability as a function of the C–H distance. Here the orbital ionization probability P_n and the total ionization probability P_{tot} are defined as $P_n = 1 - \eta_n(\tau)$, $P_{\text{tot}} = 1 - \sum_{n=1}^7 \eta_n(\tau)/7$, with $\eta_n(\tau) = \int_{-y}^y |\psi_n(x, \tau)|^2$, $y = 30$ a.u., and $\tau = 3T$.

We see that at the equilibrium C–H distance $R_{\text{CH}} = 2$ a.u., only the HOMO is ionized. Since removing the HOMO implies that the C–H bond is weakened, in a more realistic model where the nuclei are allowed to move, this would mean that the C–H bond starts to stretch. At twice the equilibrium value of R_{CH} , ionization is strongly enhanced. Not only the electrons in the HOMO and HOMO – 1, but also the electrons in the third highest occupied molecular orbital are ejected with a high probability. In total, on average 6 electrons are lost from the molecule, leaving a molecular ion with charge state +6 behind.

The mechanism of the enhanced ionization can be explained in terms of the localization of the electron density to the protons. After concentration of the electron density of an orbital to one of the protons, electron ejection proceeds efficiently by tunneling through the thin barrier created by the combined nuclear and laser electric field. Also an electron in the HOMO–2, which is initially localized to the area in between the two carbon atoms, is ejected from the molecule after first being spatially localized to one of the protons during one half-cycle of the laser pulse.

A very similar mechanism for enhanced ionization has been discussed for H_2^+ [2,3]. The difference is that in the present case, we have four nuclear centers instead of two. Furthermore, in the case of C_2H_2 , we have three orbitals (six electrons) that are strongly influenced by the laser field, instead of only one in H_2^+ .

References.

- [1] S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, L. Zhang, M. Schöffler, H. Xu, A. Iwasaki, T. Okino, K. Yamanouchi, A. Baltuska, and M. Kitzler, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 163001 (2011).
- [2] T. Zuo and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **52**, R2511 (1995).
- [3] I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **110**, 11152 (1999).
- [4] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).

強光子場中の電子ダイナミクス：
電離過程の時間依存量子化学シミュレーション

(東大院工) ○佐藤健、石川顕一

超短パルス高強度光源を用いて、物質中の電子の運動をアト秒スケールで直接観測したり操作したりするアト秒科学が発展しつつある。アト秒現象を含む高強度外場と原子分子の相互作用は、時間依存シュレーディンガー方程式 (TDSE) によって厳密に記述される。しかし多原子分子の厳密な TDSE シミュレーションは極めて困難であり、有効一電子近似 (SAE)、強高度場近似 (SFA) などの近似が採用されてきた。これらの近似は強光子場と電子系の相互作用の本質を捉えた優れた近似であり、数値計算が容易なことが特長である。しかし SAE や SFA は多電子ダイナミクスや電子相関の効果を考慮していない。また、原子や二原子分子では系の対称性を利用して有効一電子ポテンシャルを容易に設定することができるが、一般の分子への拡張は困難である。厳密な TDSE と近似モデルとの間のギャップを埋めるために、近似的な時間依存・多電子波動関数理論が必要である。

本研究の大きな目的は、超閾電離 (ATI)、トンネルイオン化、高次高調波発生 (HHG) などのアト秒現象における多電子ダイナミクスと電子相関の役割を明らかにすることである。このために量子化学的手法を応用して非摂動論的外場中の分子の時間依存シュレーディンガー方程式を近似的に解く方法論を開発する。今回の発表では特に、トンネルイオン化と高次高調波発生機構に注目する。

高強度外場による原子・分子のトンネルイオン化や高次高調波発生過程を記述する多電子波動関数は、次の条件を満たす必要がある。すなわち、

- 【A】 外場が無い場合の基底状態、
- 【B】 電離後の束縛イオン芯 (励起状態を含む) と連続状態電子、および
- 【C】 束縛状態と連続状態の重ね合わせ状態 (部分的に電離した状態)

の各状態をシームレスに記述できなければならない。これらの条件を満足する定性的に正しい波動関数が得られて初めて、理論を精緻化して電子相関の効果を議論することができる。また原子や簡単な分子で成功を収めている SAE を複雑な多原子分子に拡張するための理論的枠組みを与えることもできる。

よく知られているように、偶数電子からなる分子の基底状態の多くは、制限閉殻ハートリー・フォック (RHF) 法によって定性的に正しく記述される【A】。ところが RHF 法の最も自然な時間依存拡張版と思われる時間依存ハートリー・フォック法 (TDHF) を電離過程に適用すると、定性的に誤った記述を与えてしまう。その原因のひとつは、RHF 波動関数が各時刻で閉殻構造に拘束されているためだと考えられる。二電子系を例に考えると、電離した電子とイオン芯に残る電子の空間的に異なる運動を記述できないためである【B-C】。実際の計算でよく用いられる吸収ポテンシャルの存在が TDHF の問題をより深刻にしている。時間変化する強光子場中で空間対称性やスピン対称性を常に満たすことのできる波動関数の構造が必要である。

本研究ではこの問題を解決するため、一般化原子価結合 (GVB) 法に基づく時間依存理論 (TD-GVB) を提案する。発表では、GVB 波動関数の構造と TD-GVB 方程式を理論的背景に重点を置いて説明し、他の有望な方法：時間依存一電子励起配置間相互作用 (TD-CIS) 法や多配置時間依存ハートリー・フォック (MC-TDHF) 法と比較する。また TD-GVB に対して変分的または断熱的な近似を行うことにより、動的な有効一電子 (SAE) 描像を抽出することを試みる。一次元モデル He 原子のトンネルイオン化や高次高調波スペクトルなど、厳密解が得られる問題にこれらの手法を適用した結果も報告する予定である。

極端紫外強レーザーパルスによる He の多光子 2 電子励起

(名大院・理¹, 理研 XFEL², 新潟大院・理³, 分子研⁴, FJU⁵, 電通大⁶, JST さきがけ⁷, JASRI⁸)

○ 伏谷 瑞穂^{1,2}, 彦坂 泰正^{2,3}, 松田 晃孝^{1,2,4}, Liu Chien Nan⁵, 森下 亨^{6,7}, 繁政 英治^{2,4}, 永園 充², 登野 健介², 富樫 格², 大橋 治彦^{2,8}, 木村 洋明^{2,8}, 仙波 泰徳⁸, 矢橋 牧名², 石川 哲也², 菱川 明栄^{1,2,4}

【序】 近年登場した極端紫外(EUV)域の自由電子レーザーにより、極端紫外強レーザー場中における原子・分子の非線形光学現象に関する研究が盛んに行われてきている。我々は FEL 光の波長ゆらぎをレーザーショット毎に測定する手法を導入することで、FEL 光のゆらぎを積極的に利用した精密計測が可能であることを示してきた[1]。本研究では、このシングルショット光電子計測を用いて、多光子吸収による He の 2 電子励起状態の観測を行った。

【実験】 理化学研究所播磨研究所 SCSS 試験加速器から得られた EUV FEL 光を用いて実験を行った。水平方向に偏光した FEL 光 (~ 24 eV, ~ 10 μ J, ~ 100 fs, ~ 5 TW/cm², 20 Hz) を楕円ミラーおよび円筒ミラーからなる前置集光系を用いて試料ガスに集光した。FEL 光の相対強度はビームライン上流に設置された Ar ガス減衰器を用いて制御・計測した。FEL 光に対する He の非線形応答を詳細に観測するため、磁気ボトル型光電子分光器を用いたシングルショット計測を行った。エネルギー分解能 (ΔE) は $E/\Delta E = 20$ ($E < 100$ eV) であった。光電子のエネルギー校正は FEL 光 (24.3 eV) の 3 倍波(72.9 eV)によって放出される Xe のオージェ電子スペクトルを用いて行った。

【結果と考察】 光子エネルギー 24.1 eV の FEL 光照射による He の光電子スペクトルを図 1(a)に示す。11 eV に観測された 2 重線は波長モニター用に導入した Xe の 1 光子イオン化で生じた光電子に起因している。一方、6.9, 24 および 48 eV に検出されたピーク (A),(B)および(C)は He 由来の光電子である。エネルギー保存則より、ピーク(B)は FEL の 2 光子吸収または 2 次光によりイオン化して生じた光電子に由来し、ピーク(A)および(C)は FEL の 3 光子吸収または 3 次光によるイオン化により、それぞれ He⁺の電子励起状態($N=2$)および基底状態($N=1$)へと遷移して生成した光電子であると帰属した。

図 1(b)にシングルショット毎に解析したピーク(A),(B)および(C)の FEL 基本波の光強度に対する依存性を示す。ピーク(A)は傾き $k=2.3$ をもつ顕著な依存性が観測され、多光子過程に由来することが明らかとなった。一方、ピーク(B)および(C)では低 FEL 光強度においてほぼ一定値をとる。これはピーク(B)および(C)には FEL の高次光による寄与が大きいことを示している。これらのピークに対する FEL 基本波の吸収は、光強度の増加に伴う緩やかな強度増加に反映されている。高次光の寄与を除いて光電子ピークの相対強度を求めたところ、レーザー場強度 5 TW/cm²において(A) : (B) : (C) = 24 : 1 : 0.3 となった。この強度比は FEL の多光子吸収による寄与に対応し、3 光子吸収イオン化(A+C)が 2 光子吸収イオン化(B)よりも

効率よく進行していることを示している。

ピーク(A)には微細構造が観測され、そのシングルショット解析からこの3光子吸収のエネルギー領域に存在する He の 2 電子励起状態[2]への共鳴が明らかとなった。このことは時間依存超球座標法による理論計算[3,4]によって確認され、共鳴に関与する 2 電子励起状態の帰属が明らかとなった。これらは、多光子吸収によって 2 電子励起状態が極めて効率よく生成することを示すはじめての成果であり、極端紫外あるいは X 線領域の非線形過程を理解する上で 2 電子励起状態の寄与が重要であることを意味している。

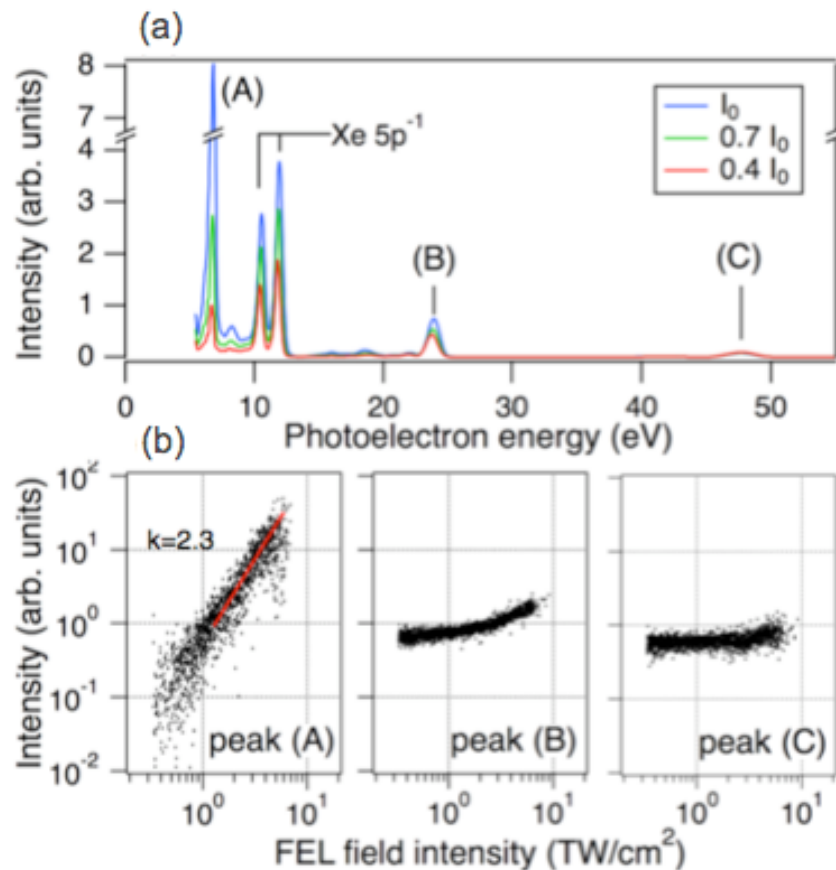


図 1 (a) FEL 光 ($h\nu = 24.1\text{eV}$) 照射によって観測された He の光電子スペクトル。(b) 光電子ピーク (A), (B) および (C) の FEL 強度依存性 (強度 $I_0 \approx 5 \text{ TW}/\text{cm}^2$)。

【参考文献】

- [1] Y. Hikosaka, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 133001 (2010).
- [2] D. W. Lindle, *et al.*, Phys. Rev. A **31**, 714 (1985).
- [3] C. D. Lin, Phys. Rep. **257**, 1 (1995).
- [4] A. Hishikawa, *et al.*, submitted.

4A09

アセチレン 2 価イオンにおける水素原子の相関運動：

時間分解 4 体クーロン爆発による可視化

(名大・理¹, 分子研², 理研³) ○松田晃孝^{1,2}, 伏谷瑞穂¹, 高橋栄治³, 菱川明栄^{1,2}

【序】 超高速で進行する分子内水素移動は化学反応における最も重要な過程の一つである¹。近年我々は、高強度極短レーザーパルス対を用いた時間分解クーロン爆発イメージング法によって重水素化アセチレン 2 価イオンにおいて分子内を大きく移動する水素原子を捉えることに成功した²。本研究では、これを発展させ、新たに 4 体クーロン爆発過程、 $C_2D_2^{4+} \rightarrow D^+ + C^+ + C^+ + D^+$ 、を用いることで水素原子が分子内でどのような相関をもって運動しているかを明らかにすることを目的とした³。

【実験】 フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムからの出力 (40 fs, 800 nm, 1 kHz, 1 mJ/pulse) を、Ar ガスを充填した中空ファイバーとチャープミラーを用いてパルス圧縮し、9 fs, 0.4 mJ/pulse の高強度極短レーザーパルスを得た。高精度マイケルソン干渉計を用いてポンプ・プローブ計測に必要なパルス対を生成し、超高真空チャンバー内に設置した銀コート凹面鏡を用いて C_2D_2 分子線に集光した。まずポンプ光 (0.13 PW/cm^2) を C_2D_2 に照射し、2 価イオン ($C_2D_2^{2+}$) を生成させるとともに水素移動反応を誘起した。これに時間遅延 Δt をおいてプローブ光 (0.13 PW/cm^2) を導入し、4 価イオン ($C_2D_2^{4+}$) 状態へ更にイオン化した。水素移動過程に伴う $C_2D_2^{2+}$ の構造変化は 4 体クーロン爆発、 $C_2D_2^{4+} \rightarrow D^+ + C^+ + C^+ + D^+$ 、をモニターすることにより調べた(図1(a))。4 体クーロン爆発によって生成した解離イオンは位置敏感型検出器を用いたコインシデンス運動量画像法を用いて検出した⁴。分子座標系における 2 つの重水素原子の相関運動を議論するために、2 つの炭素イオンの運動量ベクトルの差ベクトル、 $\mathbf{p}_{34} = \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4$ 、を用いて C-C 結合の方向を近似的に求めた(図1(b))。分子座標系における 2 つの重水素イオンの角度分布を、それぞれの運動量ベクトルと差ベクトル \mathbf{p}_{34} のなす角 θ_1 および θ_2 により定義した。また、 \mathbf{p}_{34} と \mathbf{p}_1 、 \mathbf{p}_{34} と \mathbf{p}_2 により規定される 2 つの平面のなす角 φ_{12} を用いることで 2 つの重水素原子の方位相関を定義した(図1(c))。運動量パラメータはクーロン爆発事象毎に決定し、単一分子についてこれらの運動量角 ($\theta_1, \theta_2, \varphi_{12}$) を計算した。

【結果・考察】 時間遅延 $\Delta t = 30$ および 90 fs において得られた 2 つの重水素原子の運動量角 θ_1, θ_2 の相関を図1(d) および (e) に示す。短い時間遅延 ($\Delta t = 30 \text{ fs}$) においては、 $(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 180^\circ)$ および $(180^\circ, 0^\circ)$ 近傍に強い分布が観測され、C-C 結合に沿って反対方向に運動量を持って重水素イオンが解離することがわかる。このことは、2 つの重水素原子が元の炭素原子近傍に存在し、アセチレン構造がほぼ保たれていることを示している。一方、 $\Delta t = 90 \text{ fs}$ においては $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$ 近傍に新しい成分が観測され、重水素原子が元の炭素原子から他方の炭素原子へと移動していることがわかる。この際、図には θ_1 の 0° からの増加に伴って θ_2 が 180° から減少する対角線上に強い分布が見られ、ビニリデン型への水素移動反応において 2 つの重水素原子が強い相関を持って移動していることが明らかとなった。

時間遅延 $\Delta t=90$ fs において観測された $\theta_1=\theta_2=90^\circ$ 近傍の新しい成分はビニリデン構造から予想される分布とはわずかに異なる。図 1(f) および (g)に示すように、 $\Delta t=90$ fs における方位角 φ_{12} は $\Delta t=30$ fs に比べて $\varphi_{12}=0^\circ$ 方向へより広い分布が観測されることから、立体的な構造の寄与が有意であることを示しており、アセチレン 2 価イオンが分子内水素移動過程において平面配置以外の構造をとることが明らかとなった。

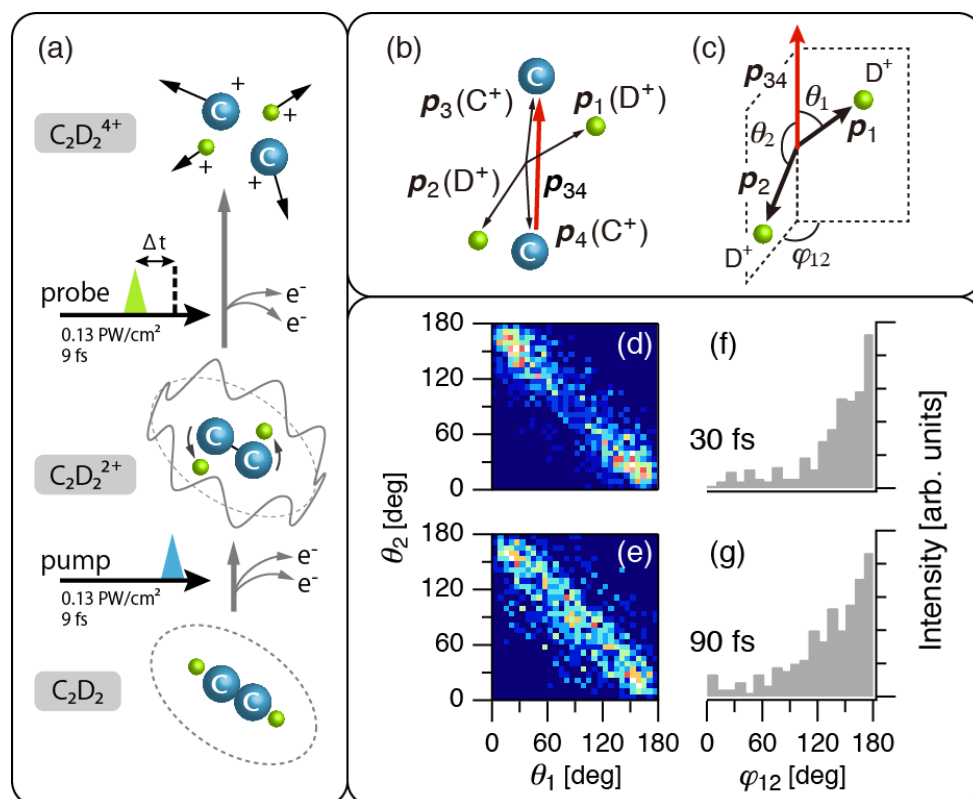


図 1 (a) ポンプ・プローブクーロン爆発イメージングの概要。ポンプ光によって $C_2D_2^{2+}$ の生成および水素移動反応の誘起を行い、プローブ光による $C_2D_2^{4+}$ からのクーロン爆発によって生成した D^+ 、 C^+ イオンの運動量に基づいて分子座標系における重水素原子の位置を決定する。(b) 運動量差ベクトル p_{34} および (c) 運動量角 θ_1 、 θ_2 、および φ_{12} の定義。(d) $\Delta t=30$ および (e) 90 fs における運動量角 θ_1 、 θ_2 の相関図。(f) $\Delta t=30$ および (g) 90 fs における方位角 φ_{12} の分布。

【参考文献】

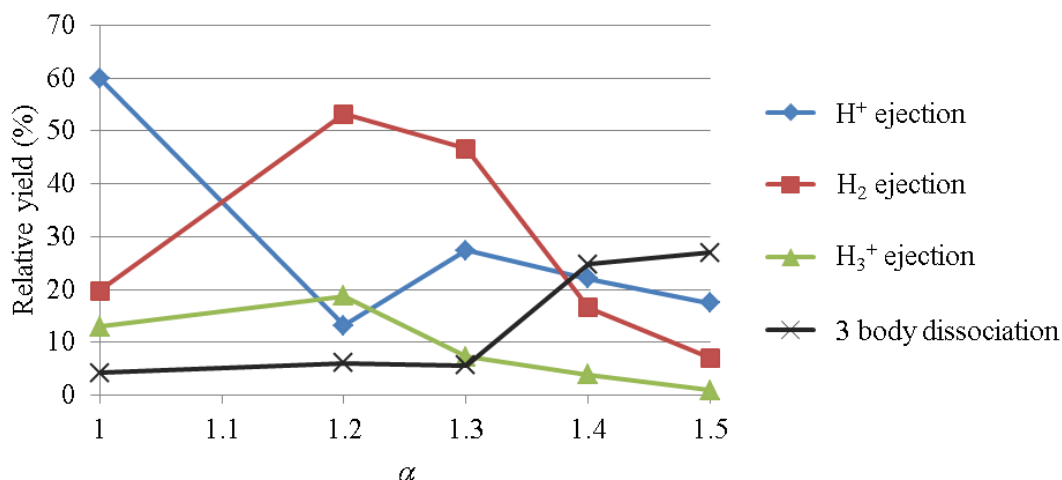
1. H. F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. **12**, 288 (1979).
2. A. Hishikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 258302 (2007).
3. A. Matsuda *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 8697 (2011).
4. H. Hasegawa *et al.*, Chem. Phys. Lett. **349**, 57 (2001).

4A10

第一原理分子動力学法による メタノール 2 価カチオン内水素マイグレーション (東大院理) ○中井 克典, 西口 佳宏, 加藤 毅, 山内 薫

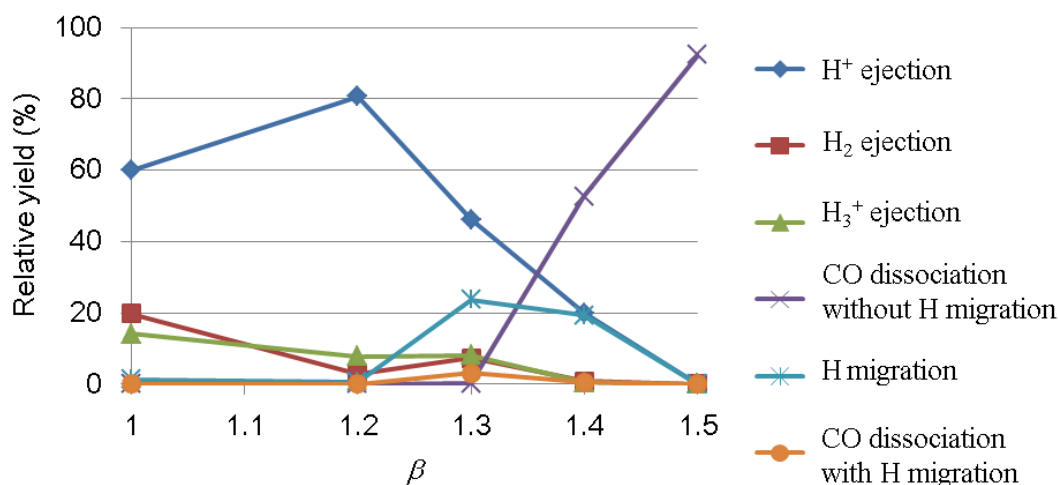
【序】気相のメタノールに高強度の近赤外レーザーパルス(光強度 $I = 2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 中心波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$, パルス幅 $\tau = 60 \text{ fs}$)を照射すると、様々な解離フラグメントイオンが観測される。コインシデンス運動量画像法を用いると、検出されたフラグメントイオンの組から、解離を起こす直前の親カチオンの価数が同定できると同時に、親カチオンがどのような経路で解離したかを知ることができる [1,2]。また、プロトンマップ[3]による解析から、解離反応が進行するより前に、極めて高速で水素原子(あるいはプロトン)が分子内を移動することが明らかとなった。本研究では、多価になった瞬間の分子の構造によって解離経路が如何に影響を受けるかを理論の立場から解明することを目指し、メタノール 2 価カチオンの生成直後の構造を仮定し、第一原理分子動力学法を用いて初期構造と解離経路との関係を調べた。

【第一原理分子動力学計算】まず中性メタノールの初期配置を 300K における正準集合となるようにメトロポリスの方法[4]により 10,000 配置求めた。試行配置を取捨選択する条件で必要となるポテンシャルエネルギーは Gaussian09 の CISD/6-31G(d)で直接計算した。CH ならびに OH の結合距離を同時に変化させる為の比例係数 α と CO 結合距離を変化させる比例係数 β を導入し、先に得られた集合からランダムに選択した 1,000 配置に対して、比例係数 α , β を変化させることにより分子の幾何学的構造を変形させ 2 価カチオンの初期配置を作成した。温度による運動エネルギーの分布は、ポテンシャルエネルギーの変化の大きさに比べ十分無視できる大きさであるので初期運動エネルギーをゼロとした。また計算の簡略化の為、外部電場を無視して計算を行った。幾何学的構造の時間変化は速度ベルレ法により 0.1 fs 刻みで最大 300 fs まで求めた。時間積分で利用する電子基底状態のポテンシャルエネルギー面の勾配は各時刻での幾何学的構造を用いて逐次 CISD/6-31G(d)により求めた。フラグメント間の距離が 10 \AA を越えた時点で解離経路を同定し、その分岐比の初期構造依存性を調べた。



【結果】CH、OH 結合長を比例係数 α で変化させた場合に得られた解離経路の割合を図 1 に示す。

$\alpha = 1.0$ では H^+ の脱離が主反応であるが、 $\alpha = 1.2$ では H_2 、 H_3^+ の脱離が増え、相対的に H^+ の脱離が減少している。 $\alpha = 1.4$ や 1.5 では CHO^+ と H_2 、 H^+ に 3 体解離する反応が相対的に増えており、反応経路が初期構造に強く依存していることを示唆している。しかし、この計算においては実験的に観測されている CO 結合の解離は全く見られず、水素原子が炭素側から酸素側へと移動する反応(分子内水素移動反応)も 1% 程度しか起こっていなかった。一方、CO 結合長を β で変化させた場合に得られた解離経路の相対的収率を図 2 に示す。 $\beta = 1.0$ の初期配置では分子内水素移動反応の割合の総和(H migration)は全体の約 1% 程度であるが、 $\beta = 1.3$ (CO 結合距離 $R_{CO} = 1.8 \text{ \AA}$ 程度)になるとその割合が約 20% にまで増大した。この時、 $CH_3^+ + OH^+$ への解離よりも $CH_2^+ + H_2O^+$ 、 $CH^+ + H_3O^+$ に解離する経路がより多く得られていることから、 $\beta = 1.3$ の付近が水素移動反応を起こし易い領域であると考えられる。この時、2 価カチオンの生成直後から水素移動過程を経て CO 結合解離のクーロン反発のポテンシャル面に乗るまでに、 $CH_2^+ + H_2O^+$ の場合で平均約 100 fs、 $CH^+ + H_3O^+$ に解離する経路では平均約 200 fs を要した。さらに CO 結合距離を伸長させ $\beta = 1.5$ ($R_{CO} = 2.0 \text{ \AA}$ 程度)にすると CO 間の水素移動が抑制され $CH_3^+ + OH^+$ への解離への解離反応のみが計算された。すなわち水素移動反応は $\beta = 1.3 \sim 1.4$ の領域で起こりやすいと考えられる。



実験で観測されている種々の CO 結合の解離が、 β を 1.3 以上にした時にのみ起きた事より、レーザー電場中において CO 結合の伸長が起きていることが示唆される。高強度の光パルス電場中での結合の伸長は、増強イオン化の機構として知られており、今回の計算結果は、メタノールにおいても中性または 1 価カチオンにおいて CO 結合長の伸長が起きていることを支持するものである。

【参考文献】

- [1] Y. Furukawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **414**, 117 (2005).
- [2] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 223 (2006).
- [3] H. Xu, T. Okino, K. Nakai, K. Yamanouchi, S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, L. Zhang, A. Baltuska, and M. Kitzler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 12939 (2010).
- [4] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).