

ボーズ粒子を含む分子に対する時間依存多配置波動関数理論

(東大院理) 加藤 毅, 山内 薫

Time-dependent multiconfiguration theory for molecules including Bose particles

(The University of Tokyo) Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

[序] 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 (~ 800 nm, ~ 50 fs, $\sim 10^{14}$ W/cm²) 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に観測する (CMI) 実験から, 分子 (イオン) 内超高速水素原子 (あるいはプロトン, 以下では水素と記す) 運動の存在が報告された [1,2]. 分子内水素移動過程は, 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から明らかにされている [1]. すなわち, 分子内水素移動は, 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.

最近のポンプ-プローブ時間分解 CMI 実験結果によれば, 例えば, メタノールの 1 価カチオン状態における水素移動を二体解離反応によって追跡した場合, 分子内水素移動過程はその時間スケールに応じて 2 種類に分けられることが明らかとなっている [3]. 一つは, 分子とレーザー場との相互作用時間内 (~ 38 fs) に進行するもので, 他は, 分子とレーザー場との相互作用が終了した後の単分子解離反応 (~ 150 fs) である.

本研究では, 分子とレーザー場との相互作用時間内に進行する, 初期水素移動過程に着目する. ここで, 我々は, レーザー場と相互作用している炭化水素分子における (i) 水素移動反応の時間スケールを見積もること, (ii) プロトン運動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) がどの程度顕在化するのか, を明らかにすることを最終的な目的としている.

以上のことを理論的に解析するために, 我々はこれまでに, 電子に対する時間依存多配置波動関数理論 (MCTDHF) [4] を拡張し, レーザー場中での超高速分子内水素移動過程を, 電子-プロトン non-Born-Oppenheimer 分子波動関数のダイナミクスとして記述する多成分理論を提案した [5]. 本研究では特に, CH₃OH, C₂H₂, C₂H₄, H₅O₂⁺ のような, (電子)+(プロトン)+(2つの重原子核) 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とき, あたかも二原子分子のように取り扱うことができるので “二原子様分子” と呼ぶ. 二原子様分子は, 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見なすことができる.

我々は, 拡張された MCTDHF 理論を使って, メタノール分子の電子-プロトン基底状態波動関数を数値的に求めることに成功しており, 電子-プロトン基底状態波動関数から計算されるプロトン構造に対する条件付き確率密度関数の解析から, 二原子様分子描像から導かれる分子構造が, BO 近似に基づく分子構造と矛盾の無いものであることを示してきた [6].

[目的] 本研究では, 実験的に見出されている強光子場下におけるデュテロン置換メタノールの分子内水素移動過程における同位体効果 [1] を量子論的な観点から調べるために, ボーズ粒子であるデュテロンを軌道関数を使って取り扱うことのできる, ボーズ粒子を含む分子に対する時間依存多配置波動関数理論を提案する. ここでは簡単のため, プロトンとデュテロンの双方が同一分子に含まれている構成は考えない.

[理論] 次式が多配置展開された分子波動関数を考える．

$$\Psi(r_e, r_d, R, t) = \sum_I \sum_B C_{IB}(R, t) \Phi_I(r_e, t) \Phi_B(r_d, t) \quad (1)$$

ここで， r_e と r_d はそれぞれ電子とデューテロンの座標を表し， R は2つの重原子核間距離である． Φ_I と Φ_B はそれぞれ，電子構造，デューテロン構造に対する determinant と permanent である．CI-係数に相当する $C_{IB}(R, t)$ は2つの重原子核間の量子論的な運動を表現する．式(1)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．

電子，デューテロンの運動を記述するスピン軌道関数，および $C_{IB}(R, t)$ に対する運動方程式は，時間依存の変分原理に従って導出できる．導出方法は [7] で発表したものと同一である．文献 [8] 等では，第二量子化法を使った定式化によって，フェルミ粒子系とボーズ粒子系を区別なく統一的に取り扱うことが出来るという点が強調されているが，本研究では逆に，両者の相違点を明確化する．デューテロンのスピン軌道の運動方程式を求める際，一体相互作用 \hat{h} ，および Coulomb 相互作用 \hat{W} に対する行列要素が必要となる．フェルミ粒子系と比較して質的に異なる行列要素を与えるのは主として \hat{W} である．以下に，数表現された permanent $|\Phi_B\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ を使った場合の，0-, 1-, 2-粒子置換配置に対する行列要素を記す．

$$\langle \Phi_B | \hat{W} | \Phi_B \rangle = \frac{1}{2} \sum_k n_k \left[(n_k - 1) \langle k | \hat{J}_k | k \rangle + \sum_{l(\neq k)} n_l \langle k | (\hat{J}_l + \hat{K}_l) | k \rangle \right] \quad (2)$$

$$\langle \Phi_I | \hat{W} | \Phi_{kI}^m \rangle = \sqrt{n_k(n_m + 1)} \left[(n_k - 1) \langle m | \hat{J}_k | k \rangle + n_m \langle m | \hat{J}_m | k \rangle + \sum_{j(\neq m, k)} n_j \langle m | (\hat{J}_j + \hat{K}_j) | k \rangle \right] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \hat{W} | \Phi_{knI}^{lm} \rangle = & \frac{1}{2} \bar{\delta}_{km} \delta_{kn} \delta_{lm} \sqrt{(n_m + 2)(n_m + 1)n_k(n_k - 1)} [mk | mk] \\ & + \bar{\delta}_{km} \delta_{kn} \bar{\delta}_{l(k, m)} \sqrt{(n_l + 1)(n_m + 1)n_k(n_k - 1)} [lk | mk] \\ & + \bar{\delta}_{km} \delta_{lm} \bar{\delta}_{n(k, m)} \sqrt{(n_m + 1)(n_m + 2)n_k n_n} [mn | mk] \\ & + \bar{\delta}_{km} \bar{\delta}_{l(k, m, n)} \bar{\delta}_{n(k, m)} \sqrt{(n_l + 1)(n_m + 1)n_k n_n} \left\{ [ln | mk] + [lk | mn] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

ここで，右辺に現れる添え字は各スピン軌道を区別し， $1 = \delta_{ij} + \bar{\delta}_{ij}$ なる記号を使っている． $\langle i | \hat{J}_l | j \rangle = [ij | ll]$ ， $\langle i | \hat{K}_l | j \rangle = [il | lj]$ （化学者の記法）である．それぞれの式で下括弧を付けた項は，フェルミ粒子系において対応する項を持つ．他の項は，ボーズ粒子系に特別な項である．例えば，平均場近似に対応する式(2)から読み取れるように，交換積分の符号はフェルミ粒子の場合とは逆になる．さらに，一つのスピン軌道に複数の粒子が配置される ($n_k \geq 2$) とフェルミ粒子系では見られなかった第一項が出現する．また，2-粒子置換配置に対する行列要素を表す式(4)の第一～第三項は，パウリの禁制則が成立していないことにその起源をもつ．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．

[参考文献] [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] H. Xu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **133**, 071103 (2010). [4] T. Kato and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **128**, 184102 (2008). [5] T. Kato and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 164118 (2009). [6] T. Kato and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. A* **85**, 034504 (2012). 加藤 毅，山内 薫，第4回分子科学討論会 2010, 2E08．[7] 加藤 毅，山内 薫，第3回分子科学討論会 2009, 1E16．[8] O.E. Alon *et al.*, *Phys. Rev. A* **76**, 062501 (2007).