

## 動力学理論の光誘起高速ダイナミクスへの展開

東北大院理 ○河野裕彦

### Development of Reaction Dynamics Theories to Light-induced Ultrafast Processes

○Hirohiko Kono

*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan*

**【Abstract】** Various theories have been developed in the growing research field of ultrafast molecular dynamics in intense laser fields. The first one is the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method for electron dynamics, where the many-electron wave function is expressed as a linear combination of Slater determinants for different electron configurations. Among applications are the analyses of intense near-infrared laser induced ionization such as anisotropic tunnel ionization of a CO molecule. The second one is the time-dependent adiabatic state approach for reaction (nuclear) dynamics, where the total wavefunction of a molecule is expanded in terms of the eigenfunctions of the instantaneous electronic Hamiltonian including the dipole interaction with an applied laser electric field. This approach was used to reveal the dynamics of molecules in intense fields such as bond selective dissociation of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and oblate-prolate structural deformation of C<sub>60</sub>. The research field of intense laser science is now expanded to condensed phases. The single- and double-strand breaks of DNA in water triggered by intense near-IR light are investigated by using reaction dynamics theories. The generation of OH radicals from water dimer cations was simulated by an efficient surface hopping theory. The results indicated that double-strand breaks take place only when high energy OH radicals are generated at high concentration.

**【序】** 原子・分子内の電子にクーロン力と拮抗する強い力を瞬時に及ぼす高強度フェムト秒レーザーの開発は、分子科学に新たな展開をもたらしている[1]。光強度が  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> を越えてくると、分子の相互作用は非摂動論的領域に入る。摂動領域との最も大きな違いは、イオン化が多光子型からトンネル型に移行することである。強いレーザー電場が分子のクーロンポテンシャルを歪める間に (Fig.1 参照)、つまり、電場の符号が変わるまでに、電子がその障壁を透過する。光の振動数  $\omega$ 、電場強度の振幅  $f$ 、イオン化ポテンシャル  $I_p$  で表される Keldysh パラメーター  $\gamma = \omega \sqrt{2I_p} / f$  を使えば、 $\gamma > 1$  の多光子イオン化と  $\gamma < 1$  のトンネルイオン化との領域に分けることができる。トンネルイオン化で放出された電子は、平均で  $U_p = (f/\omega)^2 / 4$  の運動エネルギー (この  $U_p$  を ponderomotive energy という) をレーザー電場中で獲得する。 $\omega$  が小さいほど  $U_p$  が大きくなるのがこの研究領域をユニークなものにしている。近赤外光の領域では、 $U_p$  は数10 eV 程度にもなる。放出電子の一部は分子と再衝突し、発生した高次高調波は軟 X 線領域にわたり、様々な用途に使われている。

強い光と相互作用する分子のなかでは、電子は大きく揺さぶられ、原子核が感じるポテンシャルが大きく変化する。その結果、分子の構造変化が進み、化学結合の切断、あるいは、結合の組み替えが起こる。遺伝的アルゴリズムに基づいた波形整形技術と

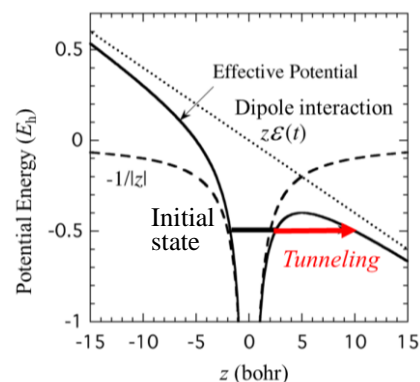


Fig.1 Schematic illustration of the Coulomb potential distortion and tunneling due to the dipole interaction of a laser field.

の融合により、強いレーザー光は結合選択的な反応制御の道具としても使われている[2]。このような状況から、理論面でも、従来の摂動論的を越えた枠組みが求められている。本講演では、強い光の中で電子や原子核はどのように動くのかという問いに答える動力学理論の開発とそれらの実験への応用について解説する。

**【電子・反応動力学理論の展開】**我々は、強レーザー場誘起の分子内電子移動やトンネルイオン化を記述する多配置時間依存 Hartree-Fock 法を開発し[3]、自然軌道に対する有効1電子ポテンシャルからダイナミクスに及ぼす電子間相互作用の効果を明らかにしてきた。たとえば、CO分子では、C原子側からトンネルイオン化が起こり、その際に障壁 (Fig.1 参照) にさらに電子間相互作用に起因するこぶ状のポテンシャルが加わることを示した[4]。

強レーザー場中の反応に対しては、レーザー場との相互作用を含んだ瞬間的な電子ハミルトニアン固有関数を基底とする時間依存断熱状態法[5]を開発し、エタノールのC-CやC-O結合切断のパルス長依存性[6]やCO<sub>2</sub>の様々な解離制御機構を明らかにしてきた[5]。パルス列を使ったC<sub>60</sub>のモード選択的振動励起 (Fig.2 参照) やそれに続く Stone-Whales 転位反応に加えて、初期励起振動モードによってC<sub>60</sub>の解離パターン変わるといふ非統計的解離の存在も明らかにした[7]。

**【凝縮系への展開：DNA鎖切断】**凝縮系で強い光の特性を巧みに利用したものとして、高強度フェムト秒近赤外パルス水を水溶液中DNAに照射したD. Mathurらの実験がある[8]。光や放射線に晒されたDNAの損傷は、主に水などから発生した熱や電子、OHラジカルなどの活性酸素種によって引き起こされる。損傷の種類には塩基の脱離や酸化、二量体化、DNAの切断などがある。Mathurらは、修復が困難な二本鎖切断は波長1.35 μmの光照射では起こらず、波長2.2 μmのより長波長の場合に起こることを見いだした。2.2 μmの光のほうが、水分子からトンネルイオン化で放出される電子の $U_p$ が大きくなり、高エネルギー電子が他の水分子を励起して、高い運動エネルギーをもつOHラジカルを発生させるからと考えられる。我々は水のダイマーカチオンからのOHラジカル発生をsurface hopping法による励起状態ダイナミクスで追跡し、2 eV以上の運動エネルギーを持つものが発生していることを突き止めた。さらに、密度汎関数強束縛法[9]を使って、DNAを囲む水の外側からOHラジカルを入射するシミュレーションを行った。その結果、高エネルギーのOHラジカルが高い濃度で発生した場合にだけ二本鎖切断が起こることがわかった。

化学種のエネルギーを制御できる強い光は、一般の化学反応を操る道具としても大きな可能性を秘めており、化学の基礎から応用までさらなる展開が期待される。非摂動非定常過程に対応する強力な理論の開発が望まれるところである。

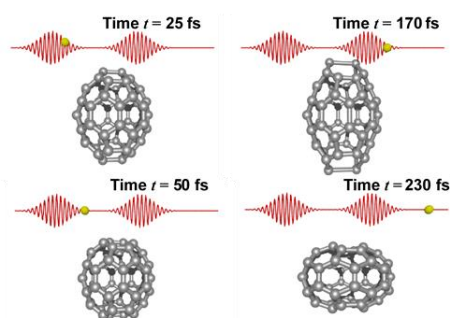


Fig.2 Snapshots obtained by the time-dependent adiabatic state approach for C<sub>60</sub> interacting with an intense near-IR double pulse.

[1] Progress in Ultrafast Intense Laser Science I, eds. K. Yamanouchi et al., Springer (2006).

[2] J. R. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* **292**, 709 (2001).

[3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).

[4] S. Ohmura et al, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 034001 (2018).

[5] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019 (2003).

[6] H. Kono, Y. Sato, M. Kanno, K. Nakai, and T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 196 (2006).

[7] N. Niitsu et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012).

[8] A. K. Dharmadhikari et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 138105 (2014).

[9] M. Gaus et al., *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).