

QUANTUM CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Tracing ultrafast hydrogen migration in allene in intense laser fields by triple-ion coincidence momentum imaging”

We investigated the two types of three-body Coulomb explosion processes of allene induced by intense laser fields, I: $C_3H_4^{3+} \rightarrow H^+ + C_2H^+ + CH_2^+$ and II: $C_3H_4^{3+} \rightarrow H^+ + CH^+ + C_2H_2^+$, by the triple-ion CMI method.

The geometrical structure of $C_3H_4^{3+}$ was reconstructed from the momentum vectors of the three fragment ions as shown in Fig. 1. It is noted that the migrating proton covers the entire range of an allene molecule and the migrating proton exhibits a denser distribution in the area around the ion moiety to which it is initially bonded, that is, C_2H^+ in *Pathway I* and CH^+ in *Pathway II*. The distribution in the area around CH_2^+ in *Pathway I* and that in the area around $C_2H_2^+$ in *Pathway II* indeed indicate that the migrating proton reaches the other end of the allene molecule prior to the C-C bond breaking. It can also be seen in both Figs. 1(a) and 1(b) that the proton density in the spatial region between those two relatively dense areas is much smaller, showing that the proton stays with a much lower probability in the spatial region between the two heavy moieties.

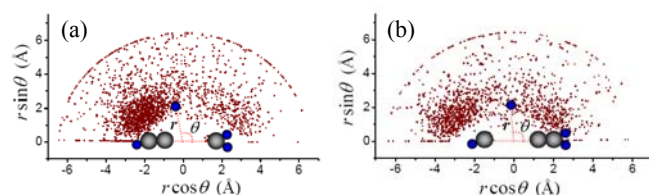


Fig. 1 The geometrical structure of $C_3H_4^{3+}$ reconstructed directly from the observed momentum vectors ejected through the Coulomb explosion pathways of (a) *Pathway I*: $C_3H_4^{3+} \rightarrow H^+ + C_2H^+ + CH_2^+$ and (b) *Pathway II*: $C_3H_4^{3+} \rightarrow H^+ + CH^+ + C_2H_2^+$. The parameter r is the distance between the proton and the center of mass of “ C_2H^+ and CH_2^+ ” in *Pathway I* or that of “ CH^+ and $C_2H_2^+$ ” in *Pathway II*, and θ is the angle between r and the line connecting the two heavy moieties in each pathway.

The $r \cos \theta$ distributions of the proton for *Pathway I* (open bar) and *Pathway II* (solid bar) are plotted in Fig. 2(a). It is seen in Fig. 2(a) that the relative intensity of *Pathway I* is larger in the region of $r \cos \theta < 0$, while the relative intensity of *Pathway II* is larger in the region of $r \cos \theta > 0$. This may be interpreted as follows by referring to Fig. 2(b). When a proton is trapped in the region of $r \cos \theta < 0$ in the course of the migration from one end to the other, as shown in the upper-left side of Fig. 2(b), the precursor species $H^+ \dots C_2H^+ \dots CH_2^+$ may be formed preferentially, that is, the C-C bond between C_2H^+ and CH_2^+ is broken with the larger probability. This is *Pathway I*. Contrary, if the position of the migrating proton is in the region of $r \cos \theta > 0$, as shown on the upper-right side of Fig. 2b, the precursor species

$H^+ \dots CH^+ \dots C_2H_2^+$ may be formed preferentially, that is, the C-C bond between CH^+ and $C_2H_2^+$ is broken with the larger probability. This is *Pathway II*. Therefore, it can be said that the extent of the hydrogen migration plays a decisive role in breaking selectively one of the two initially equivalent C-C chemical bonds that become inequivalent in the course of the hydrogen migration.

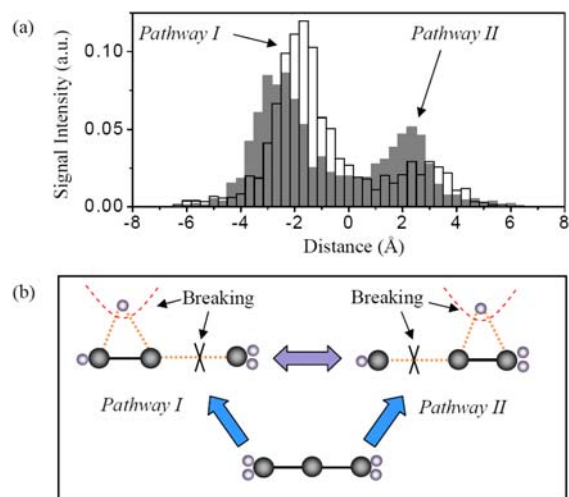


Fig. 2 (a) The $r \cos \theta$ distributions for *Pathway I* and *Pathway II*, and (b) the schematic diagram for the position of the C-C chemical bond broken preferentially depending on the spatial position of the migrating proton.

1.(1)-1) *J. Chem. Phys.* **131**, 151102 (2009).

(2) “An extension of multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock theory to description of molecular dynamics”

The multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) theory has originally been developed for the description of many electron dynamics within a molecule interacting with a strong laser field. Our recent experiments revealed the existence of the ultrafast hydrogen and/or proton migration within a hydrocarbon molecule in an intense laser field. We have proposed a theory to describe the hydrogen migration dynamics as well as electron dynamics within a molecule by extending the MCTDHF theory to construct a non-Born-Oppenheimer time-dependent molecular wave function. In this theory a class of hydrocarbon molecules that consist of electrons, protons, and two heavy nuclei is treated as if such the molecules are diatomic molecules, “diatomic-like molecular picture”. By the introduction of the notion of the diatomic-like molecule the numerical implementation of the extended MCTDHF calculations can be a practical means from the view point of the calculation costs.

1.(1)-4) *J. Chem. Phys.* **131**, 164118-1 (2009)

研究ハイライト

(1) 三重イオンコインシデンス運動量画像法による強光子場中のアレン分子の超高速水素マイグレーション過程の追跡

三重イオンコインシデンス運動量画像法を用いて、アレン分子の強光子場における、3体クーロン爆発過程を調べた。その結果、以下の2種類の解離過程が観測された。

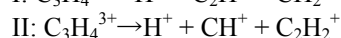
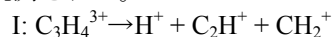


図1に示すように、各フラグメントイオンについて得られた運動量からクーロン爆発直前の $C_3H_4^{3+}$ の構造を再構築した。プロトンの分布がアレン分子の全域に及んでいることおよび、もともとプロトンが結合していたイオン種の付近（過程Iの場合、 C_2H^+ 側、過程IIの場合、 $C_2H_2^+$ 側）に多く分布していることが明らかとなった。また、プロトンの解離過程Iにおける CH_2^+ 側の分布と解離過程IIにおける $C_2H_2^+$ 側の分布は、C-C結合解離の前にプロトンがアレン分子の反対側まで到達していることを示している。さらに、中央部分の分布が少ないことは、プロトンが2つの重いイオン種の間領域に分布する確率が低いことを示している。

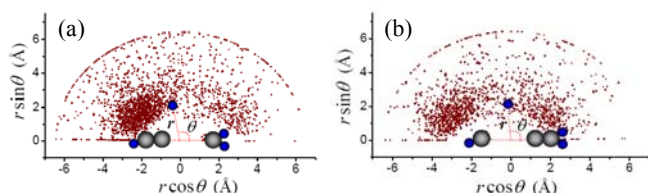


図1 コインシデンス運動量画像計測によって得られた各フラグメントイオンの運動量より再構築されたクーロン爆発過程直前の $C_3H_4^{3+}$ の構造。(a) 過程 I: $C_3H_4^{3+} \rightarrow H^+ + C_2H^+ + CH_2^+$ (b) 過程 II: $C_3H_4^{3+} \rightarrow H^+ + CH^+ + C_2H_2^+$ 。パラメーター r は、プロトンと2つの重いイオン種の質量中心間の距離。パラメーター θ は、プロトンと2つの重いイオン種のなす角度。

プロトンの $r \cos \theta$ 分布をヒストグラムとして表示すると図2(a)となる。解離過程Iでは、 $r \cos \theta < 0$ の分布が大きい。解離過程IIでは、 $r \cos \theta > 0$ の分布が大きい。この違いは、図2(b)を用いて説明することができるものと考えられる。プロトンが左端から右端に移動する過程において、 $r \cos \theta < 0$ の領域に分布しているときには、図2(b)の左上に示すように、前駆体イオン種 $H^+ \dots C_2H^+ \dots CH_2^+$ が優先的に生成され、 C_2H^+ と CH_2^+ の間の C-C 結合が切断される確率が高くなるものと考えられる。これが解離過程 I に対応する。一方、プロトンが、 $r \cos \theta > 0$ の領域に分布している

ときには、図2(b)の右上に示すように、前駆体イオン種 $H^+ \dots CH^+ \dots C_2H_2^+$ が優先的に生成され、 CH^+ と $C_2H_2^+$ の間の C-C 結合が切断される確率が高くなるものと考えられる。これが解離過程 II に対応する。

従って、どのようにプロトンが移動するかが、初期に等価であった、アレン分子の C=C 結合のどちらが切断されるかを決定することができる。

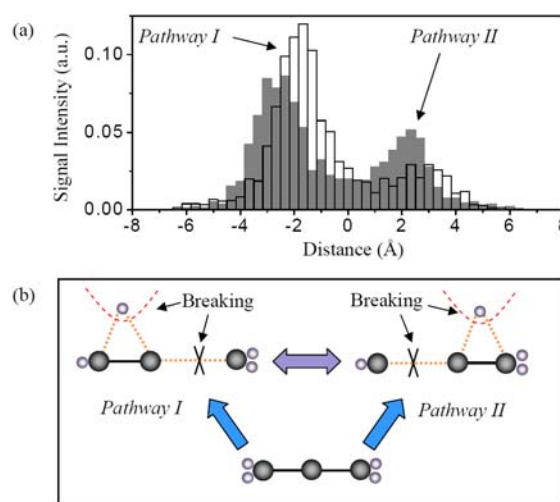


図2 (a) 解離過程 I と II の $r \cos \theta$ 分布。(b) アレン分子の等価な C=C 結合が、プロトン移動によってどちらが優先的に切断されるかを示す模式図。

1.(1)-1) *J. Chem. Phys.* **131**, 151102 (2009).

(2) 時間依存多配置波動関数理論の拡張

時間依存多配置波動関数理論(MCTDHF)は強光子場中にある分子の電子ダイナミクスを記述する理論として提案されたものである。我々の研究室では、強光子場中にある炭化水素分子における、超高速分子内水素（あるいはプロトン）移動現象を見出している。そのため、我々は電子ダイナミクスと共にプロトンダイナミクスも記述できる分子波動関数を扱える新たな理論を構築した。この理論の対象は、電子、プロトンと2つの重原子からなる炭化水素分子（2原子様分子）に限定される。2原子様分子描像の導入によって計算量を大幅に低減できるため、分子（電子+プロトン）ダイナミクスの数値計算、超高速分子内水素移動過程の解析が実行可能なものとなる。

1.(1)-4) *J. Chem. Phys.* **131**, 164118-1 (2009)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, "Tracing ultrafast hydrogen migration in allene in intense laser fields by triple-ion coincidence momentum imaging", *J. Chem. Phys.* **131**, 151102 (2009).
- 2) K. Hosaka, R. Itakura, K. Yokoyama, K. Yamanouchi, A. Yokoyama, "Photoelectron-photoion coincidence momentum imaging for dissociative ionization of ethanol in intense laser fields", *Chem. Phys. Lett.* **475**, 19-23 (2009).
- 3) T. Kato, H. Kono, Y. Fujimura, and K. Yamanouchi, "Ionization of H_2^+ and H_2 in Intense Laser Fields: Excited State Dynamics", *Laser Phys.*, **19**, 1712-1722 (2009).
- 4) T. Kato and H. Kono, "Time-dependent multiconfiguration theory for ultrafast electronic dynamics of molecules in an intense laser field: electron correlation and energy redistribution among natural orbitals", *Chem. Phys.*, **366**, 46-53 (2009).
- 5) T. Kato and K. Yamanouchi, "Time-dependent multiconfiguration theory for molecular dynamics: an extension to diatomic-like molecules", *J. Chem. Phys.*, **131**, 164118-1-164118-14 (2009).

2. 総説・解説

- 1) 山内 薫、「強光子場科学の新展開」、『強光子場科学の最前線 2』（強光子場科学研究懇談会編）、第 1 章、pp. 1-10、強光子場科学研究懇談会 (2009).
- 2) 沖野友哉、山内 薫、「アト秒で分子を見るーアト秒科学の分子科学への展開」化学と工業、62、804-807 (2009).

3. 著書

- 1) K. Yamanouchi, A. Becker, R. Li, S.L. Chin, editors, Progress in Ultrafast Intense Laser Science IV, Springer-Verlag (Germany), 2009.