

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2006～2009  
課題番号：18066004  
研究課題名（和文） 分子超高速動力学過程の理論

研究課題名（英文） Theory of ultrafast process in chemical dynamics

研究代表者

高塚 和夫 (TAKATSUKA KAZUO)  
東京大学・大学院総合文化研究科・教授  
研究者番号：70154797

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学反応論、超高速動力学、レーザー化学、分子動力学

### 1. 研究計画の概要

アト秒時代に入りつつあるレーザー科学によって、超高速化学反応の実験研究は新しい時代を迎えつつある。我々は理論と計算により、この研究分野を先導する概念や考え方を提案する。具体的には、(1) 多体化学反応理論のための半古典力学理論の開発、(2) 超高速化学反応の原子核運動の時間分解光電子分光法によるイメージングの理論、(3) 超高速非断熱過程における原子核と電子波束の運動学、(4) 非断熱速度過程の制御、(5) 超高速化学反応のための遷移状態理論を超えた統計理論の構築、(6) 動的電子論による化学反応理論の開発、などである。

### 2. 研究の進捗状況

研究は順調に進行しており、多様なアプローチと多面的な視点から超高速動力学過程の研究を進めており、化学反応理論の基礎理論に関わる多数の成果を挙げている。特に、従来の原子核の運動と強くカップルした電子波束の時間発展の研究を進めることにより、時間軸における「実在系の分子像」の究明を行う。これに本年度の主な成果は以下のとおりである。(1) 実用的な多体量子論の基礎となる Action Decomposed Function の方法（高塚による）を著しく発展させた。この方法により、多数の原子核が関与する化学過程における量子効果の研究が始まろうとしている。(2) 超高速非断熱過程の最も重要な機構である円錐交差について、pump-probe 光電子分光法により、核波束の通過が実時間観測をできることを示した。円錐

交差は生体関連分子の光化学における超高速エネルギー変換の主過程として知られるため、本研究は重要である。(3) 非断熱電子遷移を伴う超高速化学現象を記述するための電子・原子核同時動力学の基礎理論を提案した。特に、複数のポテンシャルエネルギー曲面がカップルするダイナミクスにおいては、対応する原子核の運動の古典動力学はニュートン力学ではなく、「行列古典力学」の形式になることを定式化した。この力学によると、電子遷移確率が高い精度で計算でき、原子核の運動が、非断熱遷移によって自然に分岐する描像が得られる。(4) 対称許容の円錐交差を、レーザーを使って擬交差型に変換し、遷移確率を著しくコントロールできることを明らかにした。(5) 同種粒子からなる原子クラスターからの原子および2原子分子の蒸発（解離）の統計理論を構築した。この反応は、構造転移と解離が強く結合するため、従来の遷移状態理論や RRKM 理論では取り扱うことができない化学反応である。ここに、新しい超高速統計化学反応理論が生まれた。(6) 原子核とカップルする電子波束による分子ない電子流を通した、具体的な動的電子化学反応論を具体的に応用している。

### 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

本研究でも、横道に逸れたり、予定外のことがおきて、単純に「順調」とは行かないが、問題意識としてもっていた事柄の多くを、解決してきていると考えている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

最終年度に当たる本年度は、これまでに蓄積してきた基礎理論や方法論を使って、よりいっそう応用研究に注力したい。特に、独自に開拓中の多体量子論は、クラスター科学や多重水素結合系(タンパクなど)などの大規模動力学系に應用できるように研究を急ぎたい。現在多方面で、生体関連分子の研究が広く行われているが、実時間の動力的量子論の研究は極めて限られており、本研究によって突破口が開かれるべく尽力したい。

また、分子内のアト秒の実時間電子流を見ながら化学反応を論ずる動的電子反応理論は我々がこの研究で始めたものであり、一層強力に推進したいと考えている。

#### 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 25 件)

1. Nonempirical statistical theory for molecular evaporation from nonrigid clusters, Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **128**, 114318 (15 pages) (2008).
2. Finding periodic orbits of higher-dimensional flows by including tangential components of trajectory motion, Yang Wei Koh and Kazuo Takatsuka, *Phys. Rev E*, **76**, 066205 (13 pages) (2007).
3. Temperature and heat capacity of atomic clusters as estimated in terms of kinetic-energy release of atomic evaporation, Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, **127**, 204309 (7 pages) (2007).
4. Phase quantization of chaos in semiclassical regime, Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **127**, 084112 (13 pages) (2007).
5. Generalization of classical mechanics for nuclear motions nonadiabatically coupled with electron wavepacket dynamics and in quantum-classical mixed representation, Kazuo Takatsuka, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 10196-10204 (2007). (Robert E. Wyatt Festschrift)
6. Quantum wavepacket dynamics for time-resolved photoelectron spectroscopy of the NO<sub>2</sub> conical intersection, Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka, *Chem. Phys.* **338**, 175-185 (2007).

(Special issue for Joern Manz).

7. Statistical rate theory for unimolecular dissociation of non-rigid molecules: Applications to atomic and molecular, Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1389-1402 (2007).

〔学会発表〕(計 110 件)

1. Kazuo Takatsuka, Dynamics of Structural Isomerization and Evaporation of Isolated Small Atomic Clusters, ISSPIC XIV (XIV International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters), 2008/9/ 15-19, Univ. of Valladolid, Spain
2. Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, Dynamics and statistical theory for molecular evaporation from non-rigid clusters, ISSPIC XIV, 2008/9/15-19, Univ. of Valladolid, Spain
3. 米原丈博, 高塚和夫, Nonadiabatic electron wavepacket dynamics of molecules in an intense optical field. An ab initio electronic state study, 第 11 回理論化学討論会, 2008/5/22-24, 慶応義塾大学, 横浜
4. 高塚和夫, 非断熱電子波束動力学における原子核運動軌跡の自然分岐と entanglement, 第 11 回理論化学討論会, 2008/5/22-24, 慶応義塾大学, 横浜
5. 新崎康樹, 高塚和夫, NO<sub>2</sub> 分子円錐交差での波束動力学の実時間観測, 第 1 回分子科学討論会, 2007/9/17-20, 東北大学, 仙台

〔図書〕(計 1 件)

高塚和夫, 東京大学出版会, 化学結合論入門-量子論の基礎から学ぶ-, 2007, 231 頁

〔その他〕

<http://mns2.c.u-tokyo.ac.jp>