

平成 22 年 6 月 4 日現在

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

研究成果の概要（和文）：

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ている。また、極めて強いレーザー場による電子動力学が理論化学の主要な課題になりつつある。我々は理論と計算により、この研究分野を先導しており、新たな概念や方法論を提案してきた。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」の究明を行った。

研究成果の概要（英文）：

1) Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy study on real time passage of nuclear wave packets across the conical intersection of NO₂

Time-resolved photoelectron spectroscopy and its photoelectron imaging are theoretically produced in terms of three dimensional quantum wavepacket dynamics on two coupled potential energy surfaces along with ab initio photoelectron amplitudes. This highlights the current progress of theoretical studies in pump-probe studies on chemical reaction dynamics. We have also proposed an optical conversion of the conical intersection to an avoided crossing.

[Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, "Tracking vibrational wavepacket dynamics through a conical interaction in NO₂ with angle-resolved pump-probe photoelectron spectroscopy", J. Chem. Phys. accepted for publication. Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication), 12, 1239-1242 (2010).]

2) A new statistical theory of evaporation from atomic clusters

We have developed a new statistical theory of atomic and diatomic molecule evaporation from an atomic cluster, in which the time scale of evaporation competes with that of structural isomerization. Therefore the standard statistical theory such as the transition state theory, cannot be applied.

[Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys., 127, 204309 (7 pages) (2007); Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, J. Phys. Chem. A 111, 1389-1402 (2007); Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 128, 114318 (15 pages) (2008).]

3) Mechanism of quantization of classical chaos

Mechanism of quantization of classical chaos has been clarified through our own semiclassical approach. It turns out that the amplitude factor that destroys the spectrum in semiclassical theory does not play a major role in quantization and can be simply discarded in numerical calculations.

[Kazuo Takatsuka, Satoshi Takahashi, Yang Wei Koh, and Takefumi Yamashita, J. Chem. Phys. (communication) 126, 021104 (4 pages) (2007); Takefumi Yamashita and Kazuo

Takatsuka, Prog. Theoret. Phys. Supplement. 166, 56-69 (2007); Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 127, 084112 (13 pages) (2007).]

4) On the validity of the Born-Oppenheimer approximation

We have found why the Born-Oppenheimer approximation is so good an approximation. The error contained is proportional to the power of 1.5 of m/M , where m and M are the mass of electron and nuclei, respectively.

[Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 124, 144101 (14 pages) (2006).]

5) Nonadiabatic electron wavepacket dynamics in intense laser field

An ab initio theory for electron wavepacket dynamics coupled with nuclear motion in intense laser field has been formulated, and numerically applied to several molecular systems. This theory sets a theoretical foundation with which to control chemical reactions through the control of electronic states.

[Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara, Adv. Chem. Phys. 144, 93-156, (2009). Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka, Chem. Phys. 366, 114-128 (2009).]

6) Establishing non-Born-Oppenheimer quantum chemistry for electronic and nuclear wavepackets

Unifying the above electron wavepacket propagated along the branching paths and the semiclassical quantization of the branching nuclear path in terms ADF, we have formulated our general and practical scheme of non-Born-Oppenheimer electronic and nuclear wavepacket dynamics. The theory has been actually implemented in GAMESS code and numerically tested. We are now in a new stage of quantum chemistry for excited states.

[Kazuo Takatsuka, Intern. J. Quant. Chem. 109, 2131-2142 (2009). Takehiro Yonehara, Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 130, 214113 (2009).]

7) Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry in intense laser fields

The theory of non-Born-Oppenheimer quantum chemistry has been generalized so as to be able to treat chemical reactions in laser fields.

["Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry on the fly with continuous path branching due to nonadiabatic and intense optical interactions." Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. in press (2010).]

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,400,000	0	7,400,000
2007年度	13,000,000	0	13,000,000
2008年度	8,300,000	0	8,300,000
2009年度	5,500,000	0	5,500,000
年度			
総計	34,200,000	0	34,200,000

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. 研究開始当初の背景

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

段階に入ってきており、新しい化学動力学理論の展開が望まれていた。

2. 研究の目的

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」の究明を行い、超高速動力学過程における新しい概念と理論を建てること。

3. 研究の方法

本研究グループが開拓した新しい化学動力学基礎理論をもとに、大規模なアルゴリズム的展開と計算機の活用によって、数理的方法論をとった。

4. 研究成果

以下研究項目別に記す。

(1) NO₂ 分子の円錐交差近傍での超高速波束分岐ダイナミクスに関する、時間分解光電子分光法による実時間観測の理論と、光電子イメージングの提案(予測)を行った。また、円錐交差の擬交差への転換の理論を提案した。(2) すでに提案している量子・古典混合法に基づいて、非断熱遷移過程において電子と原子核の運動の *entanglement* を表現するため、分岐する原子核の「古典運動」を記述する方法論を展開し、理論の検証と応用を行った。(3) 強いパルスレーザー場中での、分子の非断熱電子波束の理論を構築し、検証と応用を行った。(4) 独自の半古典力学理論を発展させ、多次元量子波束の古典極限の理論を完成させた。これにより、実時間大規模多体量子系の科学の口火が切られた。

(5) 以上を総合して、Born-Oppenheimer 近似を超える電子・原子核波束の実際の構築に成功した。(6) そのほか、原子クラスターからの蒸発の統計理論や化学動力学の基礎論において重要な結果を得た。以下、個別に説明したい。

1) Conical intersection のレーザーによる制御可能性の提案

非断熱過程におけるレーザー場の影響の研究の一つとして、レーザーによって、conical intersection が avoided crossing に変換することができて、非断熱遷移確率が劇的に変化させられること、NO₂ 分子を実例として明らかにした。

[Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Communication), 12, 1239-1242 (2010).]

2) NO₂ 分子の円錐交差近傍での超高速波束分岐ダイナミクスに関する、フェムト秒時間分解光電子分光法による実時間観測の理論計算

我々は、時間・角度分解光電子分光の理論を構築し、*ab initio* レベルの量子計算を通して、フェムト秒オーダーの超高速波束ダイナミ

クスの直接追跡を行っている。本年度までに、二重井戸を持つポテンシャル面の波束ダイナミクス (Na₂ 分子の励起状態)、電子移動による非断熱遷移から生ずる核波束の分岐 (NaI 分子)、塩化マロンアルデヒドにおける電子基底状態のプロトン移動の等の基本的なダイナミクスの実時間直接観測の理論計算を行ってきた。本年度は、NO₂ 分子を例にとり、円錐交差による非断熱過程の波束ダイナミクスと振動状態のカオス化の過程の直接観測の可能性を追求した。円錐交差による電子遷移は、生体関連化合物の光化学過程(無輻射失活過程)に関連しても、重要なダイナミクスであることが知られている。我々は、NO₂ 分子の円錐交差電子遷移が、超高速(励起後 20 フェムト秒程度)でおきることで、遷移の後、複雑な振動波束が生ずることなどを明らかにした。その上で、この遷移過程が角度分解時間分解光電子分光法で観測可能であることを、スペクトル形状の時間変化を実際に計算することで明らかにした。また、光電子の運動量分布を使った非断熱動力学イメージングを理論だけ作成した。

[Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, "Tracking vibrational wavepacket dynamics through a conical interaction in NO₂ with angle-resolved pump-probe photoelectron spectroscopy", *J. Chem. Phys.* accepted for publication.]

3) クラスターからの蒸発の統計理論

我々は、同種粒子からなる原子クラスター或いはファンデル・ワールス・クラスターの構造転移の集団運動や、統計力学と決定論的力学の接合の問題(例えば温度とは何かというような問い)等に取り組んできた。高いエネルギーの原子クラスターは、構造転移(擬液滴状態)を起こしながら、原子や分子の解離(蒸発)を行う。しかも、この反応には、いわゆる遷移状態が存在せず、単分子分解の代表的な理論である RRKM 理論等の単純統計理論が適用できない。我々は、この様な反応を扱うための新しい統計化学反応理論を構築し、その正しさを数値的に検証した。この統計理論は、遷移状態理論や RRKM 理論などにおいて仮定される振動と回転運動の分離を行わない理論構成をとっており、なおかつ、状態密度やフラックスの計算におけるモンテカルロ法においても絶対値を非経験的に評価するなど、統計化学反応論を最終的に完成させたものになっている。

[Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, 127, 204309 (7 pages) (2007); Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* 111, 1389-1402 (2007); Mikiya Fujii and Kazuo Takatsuka, *J. Chem. Phys.* 128, 114318 (15 pages) (2008).]

4) 半古典力学の理論とカオスの量子化
分子内の原子核のように重い粒子は、物質の波長が短く、量子性と古典性の中間の性質を持つことが多い。化学反応や分子振動の高励起状態などを扱うためには、そのような状況を記述するための「半古典力学」の構築が不可欠である。しかし、長い歴史を持つ半古典力学は、今だに課題が多い、classicな難問である。我々は、新しい考え方に基づく半古典力学 (Action Decomposed Function の方法) を提案し、着実に目的地に到達しつつある。分子の稿振動励起状態や分子内エネルギー流の統計性を知る上で、力学系カオスの研究は分子科学にとって基本的に重要である。我々は、一般的なポテンシャルについて実行可能な多次元半古典量子化の理論を完成させ、量子化の機構を解明した。これは量子カオス研究の画期的な成果である。特に、高振動励起状態等に現れる古典カオスは、基本的に位相項によって量子化されることが明らかになった。従来、研究者は、カオス系において発散する振幅項からの寄与を如何に取り扱うか、非常な困難を強いられてきたが、本研究によって、量子カオスの研究は、新しいステージに入った。本年度、我々は phase quantization と呼んでいるカオスの量子化機構の最終論文を報告した。カオスの量子スペクトルや状態密度が分ると、フーリエ変換によって、分子内エネルギー移動の超高速過程が算出されることになる。

[Kazuo Takatsuka, Satoshi Takahashi, Yang Wei Koh, and Takefumi Yamashita, J. Chem. Phys. (communication) 126, 021104 (4 pages) (2007); Takefumi Yamashita and Kazuo Takatsuka, Prog. Theoret. Phys. Supplement. 166, 56-69 (2007); Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 127, 084112 (13 pages) (2007).]

5) Born-Oppenheimer 近似の妥当性と精度
Born-Oppenheimer 近似は、現代量子化学の基礎をなしている。これを根拠に、電子ポテンシャルエネルギー面が計算され、分子構造や各種安定化エネルギーが算出される。しかし、その妥当性に関しては、十分明らかにされてこなかった。我々は、Born-Oppenheimer 近似が m/M の 1.5 乗のオーダーであることを明らかにした。ここで、 m と M はそれぞれ、電子と原子核の質量である。つまり、Born-Oppenheimer 近似は質量比で予想されるよりも非常に良い近似になっているということであり、極めて重要な結果である。[Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 124, 144101 (14 pages) (2006).]

6) 動的電子論による化学反応論

平均場近似に基づいて、非断熱動的電子過程による超高速化学現象を記述するための反応論を研究した。特にプロトン移動によって引き起こされる互変異性に伴う電子動力学を追跡した。特に、(1) 分子内電子流の流れ場の特定とその方法論の提案、(2) プロトン移動と水素原子移行反応との理論的区別の指標の提示、(3) ポーリングの共鳴構造に対する動力学的な再検討、(4) 二重プロトン移動の電子動のメカニズムの解明、などを行った。

[Michihiro Okuyama and Kazuo Takatsuka, Chem. Phys. Lett. 476, 109-115 (2009). Kengo Nagashima and Kazuo Takatsuka, J. Phys. Chem A, 113, 15240-15249 (2009).]

7) 強レーザー場中で原子核の運動とカップルするアト秒電子動力学

我々は、強レーザー場を使って、電子波束の制御を通じた新しい化学反応の可能性の研究を行っている。レーザーが電子と原子核の非断熱遷移に強い影響を与えるのと同時に、レーザーによって電子と原子核間に新しい非断熱過程が誘起される。このような多電子系における非断熱電子状態を Configuration State Function (CSF) を基底系として ab initio レベルで実際に計算できる方法を開発し、実際に計算を行っている。平均場近似による、システムティックな研究例を、総説として公表した。強レーザー場中の、電子と核の非断熱カップリングの様態が明らかにされている。

[Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara, Adv. Chem. Phys. 144, 93-156, (2009). Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka, Chem. Phys. 366, 114-128 (2009).]

8) Born-Oppenheimer 近似を超える電子・原子核波束の理論の構築

以上の、分岐する原子核の軌道上で時間発展する電子波束の理論と、非古典軌道にも適用できる半古典力学を統一して、「電子も原子核も量子力学的波束状態で記述される non-Born-Oppenheimer 量子化学」を構築し、実際の数値計算を行って、その正しさを検証した。私たちは、電子状態理論と化学動力学理論が統一された理論段階に到達したと認識している。今後、高い励起状態の化学が根本的に変わる可能性を持つことになった。

[Kazuo Takatsuka, Intern. J. Quant. Chem. 109, 2131-2142 (2009). Takehiro Yonehara, Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 130, 214113 (2009).]

9) 強いレーザー場中での、non-Born-Oppenheimer 化学と電子状態制

御に向けて

上記の Born-Oppenheimer 近似を超える電子・原子核波束の理論をさらに発展させて、強いレーザー場による電子状態制御とそれによる化学反応の制御の方法論を展開した。また、その応用を開始した。

["Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry on the fly with continuous path branching due to nonadiabatic and intense optical interactions." Tahehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. 印刷中 (2010).]

10) 多体量子波束の実時間発展とその古典極限

我々は、独自の半古典力学理論を発展させ、多次元量子波束の古典極限の理論を完成させた。その古典極限近似を実際に創り出すことにより、実時間大規模多体量子系の研究の可能性が拓かれた。

[Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, 投稿準備中]

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

(1) Time-resolved photoelectron spectroscopy of wavepackets through a conical intersection in NO₂. Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang and V. McKoy, J. Chem. Phys., 132, 124307 (10 pages) (2010).

(2) Optical conversion of conical intersection to avoided crossing. Y. Arasaki and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication), 12, 1239-1242, (2010). DOI: 0.1039/B919504A.

(3) Electron-wavepacket reaction dynamics in proton transfer of formamide. K. Nagashima and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, (Aquilanti Festschrift), 113, 15240-15249 (2009). DOI: 10.1021/jp905583s.

(4) Characterization of electron-deficient chemical bonding of diborane with attosecond electron wavepacket dynamics and laser response. T. Yonehara and K. Takatsuka, Chem. Phys. 366, 114-128 (2009). (special issue for molecular attosecond dynamics)

(5) Electron flux in molecules induced by nuclear motions. M. Okuyama and K.

Takatsuka, Chem. Phys. Lett. 476, 109-115 (2009).

(6) Non-Born-Oppenheimer dynamics for electronic and nuclear wavepacket dynamics. T. Yonehara, S. Takahashi and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 130, 214113 (2009).

(7) Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields. K. Takatsuka and T. Yonehara, Adv. Chem. Phys. 144, 93-156, (2009) (invited and reviewed by the editor).

(8) Toward non-Born-Oppenheimer quantum chemistry. K. Takatsuka, Intern. J. Quant. Chem. (Hirao issue), 109, 2131-2142 (2009).

(9) On the mechanism of quantization of classical chaos and quantization conditions. K. Takatsuka, AIP Conference Proceeding Volume 1076, "Let's face chaos through nonlinear dynamics" (M. Robnik and V. Romanovski Ed. 2008, Springer) page 235-244 (invited, not reviewed).

(10) Phase-space averaging and natural branching of nuclear paths for nonadiabatic electron wavepacket dynamics. T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 129, 134109 (13 pages) (2008).

(11) Nonadiabatic electron wavepacket dynamics of molecules in an intense laser field. An ab initio electronic state study. T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 128, 154104 (13 pages) (2008).

(12) Nonempirical statistical theory for molecular evaporation from nonrigid clusters. M. Fujii and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 128, 114318 (15 pages) (2008).

(13) Phase quantization of chaos in semiclassical regime. S. Takahashi and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 127, 084112 (13 pages) (2007).

(14) Generalization of classical mechanics for nuclear motions nonadiabatically coupled with electron wavepacket dynamics and in quantum-classical mixed representation. K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, 111, 10196-10204 (2007). (Robert E. Wyatt Festschrift)

- (15) Quantum wavepacket dynamics for time-resolved photoelectron spectroscopy of the NO₂ conical intersection. Y. Arasaki and K. Takatsuka, Chem. Phys. 338, 175-185 (2007). (Special issue for Joern Manz).
- (16) Phase quantization of chaos and the role of the semiclassical amplitude factor. T. Yamashita and K. Takatsuka, Prog. Theoret. Phys. Supplement. 166, 56-69 (2007).
- (17) Local integrals and their globally connected invariant structure in phase space giving rise to a promoting mode of chemical reaction. H. Teramoto and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 126, 124110 (11 pages) (2007).
- (18) Hydrogen-bond assisted huge broadening of infrared spectra of phenol-water cationic cluster: An ab initio mixed quantum-classical dynamical study. T. Yamashita and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 126, 074304 (15 pages) (2007).
- (19) Statistical rate theory for unimolecular dissociation of non-rigid molecules: Applications to atomic and molecular. M. Fujii and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A 111, 1389-1402 (2007).
- (20) Energy quantization of chaos with the semiclassical phases alone. K. Takatsuka, S. Takahashi, Y. W. Koh and T. Yamashita, J. Chem. Phys. (communication) 126, 021104 (4 pages) (2007).
- (21) Real-time observation of intramolecular proton transfer in the electronic ground state of chloromalonaldehyde: ab initio study of time-resolved photoelectron spectra. M. T-N. Varella, Y. Arasaki, H. Ushiyama, K. Takatsuka, K. Wang and V. McKoy, J. Chem. Phys. 126, 054303 (13 pages) (2007).
- (22) Mechanism of the elementary processes of electron wavepacket dynamics coupled with proton and hydrogen-atom migration in H₂O + H₃O⁺. H. Ushiyama and K. Takatsuka, Angew. Chem. Intl. Ed., 587-590 (2007).
- (23) Time-resolved photoelectron spectroscopy of proton transfer in the ground state of chloromalonaldehyde: Wave-packet dynamics on effective potential surfaces of reduced dimensionality, M. T. N. Varella, Y. Arasaki, H. Ushiyama, V. McKoy and K. Takatsuka, Chem. Phys. 124, 154302 (13 pages) (2006).
- (24) On the validity range of the Born-Oppenheimer approximation: a semiclassical study for all-particle quantization of three-body Coulomb systems, S. Takahashi and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 124, 144101 (14 pages) (2006).
- (25) Non-Born-Oppenheimer paths in anti-Hermitian dynamics for nanadiabatic transition, K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 124, 064111 (12 pages) (2006).
- [学会発表] (計 127 件)
うち、国際研究集会招待講演 29 件
- [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]
ホームページ等
[http:// mns2.c.u-tokyo.ac.jp](http://mns2.c.u-tokyo.ac.jp)
6. 研究組織
- (1)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
- (2)研究分担者
牛山 浩 (USHIYAMA HIROSHI)
東京大学・大学院総合文化研究科・助手
研究者番号: 40302814 (H18 年度)
- (3)連携研究者
高橋 聡 (TAKAHASHI SATOSHI)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：20456180 (H19 年度研究分担者、20 年度より連携研究者)