

平成 21年 4月 15日現在

研究種目：基盤研究(S)
研究期間：2006～2010
課題番号：18105001
研究課題名(和文) ポルン オッペンハイム - 描像を超えた動的分子理論と新しい化学の展開

研究課題名(英文) Theory of Chemistry beyond the Born-Oppenheimer Concept

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：原子核同時動力学、分子動力学、化学反応、電子エネルギー移動

1. 研究計画の概要

本研究では、化学動力学基礎理論において最も重要なターゲットである Born-Oppenheimer 描像を超える分子の動力学理論を創成し発展させている。特に原子核の運動とカップルする電子動力学の展開を中心として、次世代の超高速化学反応学と反応制御の理論を開拓することを目的とする。実験研究を先導し、指針となる概念や法則性を明らかにするとともに、多くの優秀な学生や博士研究員と共同研究を遂行し、次世代理論分子科学者の育成も行っている。

2. 研究の進捗状況

本課題研究を開始した当初ほぼ一年間にわたり、研究室の人員的構成に異動があり、応用研究の面で、若干予定より遅れた。

しかし、幸い、Born-Oppenheimer 近似を超える本格的な基礎理論の構築に、世界に先駆けて成功し、数値的な検証作業も終えた。この理論は次のような3段階を経て構築された。(1) 電子と原子核の運動学的なカップリングを正しく表現するための、量子・古典混合表示を確立した。(2) 量子・古典表示における量子絡み合い(entanglement)を記述するための一般化古典力学を展開した。この力学においては、原子核に働く「力」が行列で表現されるとともに、電子状態の混合と同期することによって、「原子核運動の軌道の分岐」が生ずる。この「量子絡み合い」と「軌道の分岐」が電子非断熱遷移の本質である。(3) この分岐する軌道に沿って量子波束を時間発展させる量子化法を開発した。

以上を総合して、電子と原子核が結合して運動する量子波束動力学理論が構築できた(non-Born-Oppenheimer 量子化学)。

以上のように、本理論は全く新しい考え方を導入しており、便宜的かつ対症的に提案されていた従来の方法論とは根本的に異なるものである。量子化学および化学反応動力学における重要な基礎理論であり、Born-Oppenheimer 描像を超えていかなばならない21世紀の化学理論の基礎となるものだとして認識している。また、本理論は、実用的な理論構成になっており、現在、体系的な応用研究の段階に入っている。

応用研究として、特に、(a) この non-Born-Oppenheimer 量子化学を更に高効率化するためのアルゴリズムの改善、(b) 強いレーザー場中での、多原子分子の化学動力学や化学反応論、電子状態の制御の理論、(c) 従来の福井理論のように静的ではなく、時間とともに分子内を流れる電子の運動を直接追及する動的電子化学反応理論の開拓、などが急速に進展している。

3. 現在までの達成度

全体としては、おおむね順調に進展している。

上記したように、Born-Oppenheimer 近似を超える本格的な基礎理論の構築に成功し、応用研究まで始まっているのは、「順調」以上と評価できると考えている。

ただし、本研究では電子状態理論、化学反応動力学理論、半古典力学などの広い領域において理論的力量が要求されるために、世界

的に見てもそのような人材を供給できる研究室がほとんど存在しない。従って博士研究員を採用する局面で、少し苦戦している。

4. 今後の研究の推進方策

申請書に記した、具体的な複数のプロジェクトを着実に実行していきたい。

Born-Oppenheimer 描像を超える分子の動力学理論に基づく次代理論分子科学者の育成の目標に関わって、大学院生等の将来をも考えて、「動的電子化学反応論」の多面的展開、「高い電子励起状態の非断熱化学反応」、「電子状態制御の理論」、「分子の電離（光イオン化, Above Threshold Ionization, 溶媒和電子等）の初期過程」、「高度に縮退する電子状態群上の動力学」の研究に力を入れたい。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 25 件)

1. Toward non-Born-Oppenheimer quantum chemistry, Kazuo Takatsuka, Intern. J. Quant. Chem. 109, 2131-2142 (2009).

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

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

4. 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 Festshirift)

5. Mechanism of the elementary processes of electron wavepacket dynamics coupled with proton and hydrogen-atom migration in $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ Hiroshi Ushiyama and Kazuo Takatsuka, Angew. Chem. Intl. Ed. **46**, 587-590 (2007).

6. Non-Born-Oppenheimer paths in anti-Hermitian dynamics for nonadiabatic transition, Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. **124**, 064111 (12 pages) (2006).

7. On the validity range of the Born-Oppenheimer approximation: a semiclassical study for all-particle quantization of three-body Coulomb systems, Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. **124**, 144101 (14 pages) (2006).

〔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. Kazuo Takatsuka, Ascending to the path integrals and full quantum realm from semiclassics, International Seminar and Workshop on Quantum Dynamical Concepts: From Path Integrals to Semiclassics, 2008/8/18 -22, Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems, Dresden, Germany

3. Kazuo Takatsuka, Quantum wavepacket bifurcation and entanglement in molecules. - Generalization of classical mechanics -, 2008/6/29-7/13, Univ. of Maribor, Slovenia

4. 高橋 聡, 高塚和夫, Validity range of the Born-Oppenheimer approximation, 日本化学会第 88 春季年会, 2008/3/26-30, 立教大学, 東京

5. Kazuo Takatsuka, Nonadiabatic theory of electron wavepacket dynamics, International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", 2007/7/27-29, 京都大学, 京都

〔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>