

機関番号：12601

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） ボルン - オッペンハイマー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

研究成果の概要（和文）：

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ボルン - オッペンハイマー描像を超える分子の動力学理論を創成し発展させた。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をおこなうための基礎理論を創始し完成させ、その検証も行った。これらの理論を、化学的に興味深い分子種に応用して、動的電子化学反応論を創始した。また、本理論を、強レーザー場中の非断熱電子波束と原子核波束の理論へと発展させた。

研究成果の概要（英文）：

We have proposed and established a quantum chemical theory beyond the Born-Oppenheimer paradigm; a simultaneous quantum theory of nonadiabatically coupled electronic and nuclear wavepacket dynamics on-the-fly scheme. All the electronic wavefunctions to be treated are necessarily time-dependent and thereby beyond stationary state quantum chemistry based on the Born-Oppenheimer framework. Nonadiabatic electronic-state mixing is realized along branching non-Born-Oppenheimer paths, through which their bifurcations, strong quantum entanglement between nuclear electronic motions, and coherence and decoherence among the phases associated with them are properly represented. Chemical theory and its applications of dynamical electrons in molecules under intense electromagnetic fields have been developed, in which real-time tracking of electronic states is performed in the ultimate aim of control of chemical reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	17,800,000	5,340,000	23,140,000
2007年度	21,100,000	6,330,000	27,430,000
2008年度	21,100,000	6,330,000	27,430,000
2009年度	16,800,000	5,040,000	21,840,000
2010年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
総計	85,400,000	25,620,000	111,020,000

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：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. 研究開始当初の背景

ボルン - オッペンハイマー描像は、量子力学誕生直後から現代分子観の理論的根拠を与えてきた。その考え方をもとに、分子の電子状態は、静止した原子核の場の中に置かれた定在波として研究されてきた。しかし、原子核と電子が運動学的に強く相互作用する場合の多くが化学的には重要であり、また、アト秒 (10^{-18} 秒) スケールの極短パルスレーザーや超強度のレーザーを分子に照射できるようになったという実験研究の発展により、原子核とカップルして運動する電子波束の理論と方法論が必要となっていた。

2. 研究の目的

ボルン - オッペンハイマー近似が破綻することによって起きる興味深い化学現象を研究するため、非断熱電子波束の基礎理論を構築し、新たな時代の化学理論を創成する。とりわけ、

(1) 動的電子理論による様々な化学反応論の開拓、

(2) 自然界には存在しない分子の電子状態を強いレーザー場を使って作り出すことにより、反応を制御すること、

(3) 電子波束動力学理論による化学反応論の深化と法則の発見、を目的とした。

3. 研究の方法

現在の分子描像の基礎をなしているボルン - オッペンハイマー近似を超えるための新しい理論と概念を検討し、数学的準備を整え、ついで、適切なアルゴリズムによってコード化する。理論の検証を数値的に確認した後、大規模計算によって、動的電子化学反応論としての応用と解析を行った。

4. 研究成果

(1) ボルン - オッペンハイマー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」が電子断熱遷移の本質である。

③ この分岐する非古典力学的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)。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オリジナリティのレベルで根本的に異なるものである。この理論は、量子化学および化学反応動力学における具体的な方法論を提供するものであり、ボルン - オッペンハイマー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と認識している。また、本理論は、*ab initio* レベルでの実用段階に入っており、体系的な応用研究が進められている。

また、計算を高効率化するためのアルゴリズムの改善を行いつつ、

(a) 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、

(b) 福井理論に代表される静的な化学反応論を超えて、時間とともに分子内を流れる電子の運動を直接追究する動的電子化学反応理論の開拓、などを行った。

(2) 当初の化学的研究目標に従って、非断熱電子波束を、「古典的運動」をする原子核に沿って時間発展させる計算を実現してきた。必要に応じて、パルスレーザーによるベクトルポテンシャルを含めた。この手法を、具体的な多原子分子に適用しつつ、動的化学反応論や電子状態制御の研究を展開してきている。特に、非断熱相互作用や、レーザー場によって誘起される分子内での電子を流体として可視化し、化学反応に伴うその運動形態の解明を行った。

(3) 動的電子反応理論の応用例は多数にのぼる。また強レーザー場中の化学反応や電子動力学についても多くの計算例が蓄積されている。これらは、原著論文のほかにも、*Adv. Chem. Phys.* 144, 93-156 (2009), *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)* 13, 4987-5016 (2010), *Chem. Rev.* (印刷中)の総説にも詳しく報告されている。

(4) たとえば、ギ酸2量体において二重プロトン移動が将に起きようとしている瞬間の、二重結合の組み換え (互変異性化) に伴って

生ずる共同現象的な分子内電子流を調べ、この反応の、古典的な化学反応論の描像では描ききれない、真に動的なメカニズムを明らかにした。

同様に、フォルムアミドと水分子のプロトンリレーの動力学を解析し、ペプチド結合の構造転移における水分子の役割と電子的機構、ポーリングの共鳴構造の電子動力学的解釈を与えた。

また、基底状態にある溶媒和電子のダイナミクスと、その移動を誘起する振動モードとその時間スケールを明らかにした。

このように、化学結合や電子を線分とドットを使って電子構造の変化を表す有機化学の流儀を肉付けしつつ（或いは訂正しつつ）、具体的な電子の集団的な流路を解明している。

また、強レーザー場による結合解離の制御における非断熱結合の重要な役割などを明らかにし、電子状態制御を通じた反応制御に向けて、基礎的なデータの蓄積を行った。

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 36 件）

①Monitoring the effect of a control pulse on a conical intersection by time-resolved photoelectron spectroscopy, Y. Arasaki, K. Wang, V. McKoy, and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 8681 (2011).

②Information of electron dynamics embedded in coupled equations for femtosecond nuclear wavepackets, K. Takatsuka, “Quantum Dynamic Imaging” (Springer, A. Bandrauk and M. Ivanov, Ed., 191-213) (2010).

③Exploring dynamical electron theory beyond the Born-Oppenheimer framework: From chemical reactivity to non-adiabatically coupled electronic and nuclear wavepackets on-the-fly under laser field, K. Takatsuka and T. Yonehara, Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective) 13, 4987-5016 (2010).

④Path integrals for nonadiabatically-coupled electrons and nuclei in molecules: Force analysis for branching nuclear paths and conservation laws, K. Hanasaki and K. Takatsuka, Phys. Rev. A 81, 052514 (16 pages) (2010).

⑤Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry on the fly with continuous path branching due to nonadiabatic and intense optical interactions, T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 132,

244102 (17 pages) (2010).

⑥Time-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).

⑦Optical conversion of conical intersection to avoided crossing, Y. Arasaki and K. Takatsuka, Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication), 12, 1239-1242 (2010).

⑧Electron-wavepacket reaction dynamics in proton transfer of formamide, K. Nagashima and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, (Aquilanti Festschrift), 113, 15240-15249 (2009).

⑨Characterization 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).

⑩Electron flux in molecules induced by nuclear motions, M. Okuyama and K. Takatsuka, Chem. Phys. Lett. 476, 109-115 (2009).

⑪Non-Born-Oppenheimer dynamics for electronic and nuclear wavepacket dynamics, T. Yonehara, S. Takahashi and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 130, 214113 (2009).

⑫Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields, K. Takatsuka and T. Yonehara, Adv. Chem. Phys. 144, 93-156 (2009).

⑬Toward non-Born-Oppenheimer quantum chemistry, K. Takatsuka, Intern. J. Quant. Chem. (Hirao issue), 109, 2131-2142 (2009).

⑭Phase-space averaging and natural branching of nuclear paths for non-adiabatic electron wavepacket dynamics, T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 129, 134109 (13 pages) (2008).

⑮Nonadiabatic 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).

⑯Nonempirical statistical theory for molecular evaporation from nonrigid clusters, M. Fujii and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 128, 114318 (15 pages) (2008).

⑰ Temperature and heat capacity of atomic clusters as estimated in terms of kinetic-energy release of atomic evaporation, M. Fujii and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, 127, 204309 (7 pages) (2007).

⑱ Phase quantization of chaos in semiclassical regime, S. Takahashi and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* 127, 084112 (13 pages) (2007).

⑲ 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)

⑳ 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).

㉑ 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).

㉒ Nonempirical statistical theory for atomic evaporation from nonrigid clusters: Applications to the absolute rate constant and kinetic energy release, M. Fujii and K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* 111, 1389-1402 (2007).

㉓ 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.* 46, 587-590 (2007).

㉔ Non-Born-Oppenheimer paths in anti-Hermitian dynamics for nonadiabatic transition, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* 124, 064111 (12 pages) (2006).

㉕ 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).

[学会発表] (計 144 件)

① K. Takatsuka, Towards a control of electronic states with intense lasers, Pacificchem2010, 2010/12/15-20, Hawaii.

② K. Takatsuka, Exact classical limit of quantum wavefunctions in many dimensional dynamical systems, Pacificchem2010, 2010/12/15-20, Hawaii.

③ K. Takatsuka, Attosecond non Born-Oppenheimer Electronic and Nuclear Quantum Dynamics, Quantum Dynamic Imaging, 2009/10/19-23, Universite de Montreal.

④ K. Takatsuka, Dramatic difference between deterministic and stochastic methods in non-linear dynamics: Reaction-diffusion differential equations and cellular, 12th Japan-Slovenia Seminar on Nonlinear Science, 2009/10/7-9, Univ. of Maribor.

⑤ K. Takatsuka, Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry: Nonadiabatic electron dynamics and nuclear wavepackets beyond the WKB theory, 13th ICQC International Congress of Quantum Chemistry, 2009/6/22-27, Univ. of Helsinki.

⑥ K. Takatsuka, Attosecond nonadiabatic electron dynamics with and without intense optical field, Spring 2009 National Meeting & Exposition, 2009/3/22-26, Salt Palace Convention Center.

⑦ K. Takatsuka, Quantum mechanical flux in chemical reactions; Nonadiabatic electron current chemistry, Conference on Computational Molecular Structure and Dynamics, 2009/1/8-10, University of Texas.

⑧ K. 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, University of Valladolid.

⑨ K. 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.

⑩ K. Takatsuka, Quantum wavepacket bifurcation and entanglement in molecules. - Generalization of classical mechanics -, 7th International Summer School/Conference "Let's Face Chaos through Nonlinear Dynamics", 2008/6/29-7/13, University of Maribor.

⑪ K. Takatsuka, On the mechanism of quantization of chaos. - Phase quantization -, 7th International Summer School/Conference "Let's Face Chaos through Nonlinear Dynamics", 2008/6/29-7/13, University of Maribor.

⑫ K. Takatsuka, A Basic Theory for Nonadiabatic Electron Dynamics of Molecules - Some Fundamental Problems in the Born-Oppenheimer Approximation -, The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, 2007/9/22-26, Beijing.

⑬ K. Takatsuka, Manifestation of entanglement in mixed quantum-classical system and possible chaos, 8th Japan-Slovenia Seminar on Nonlinear Science, 2007/7/2-6, Univ. of Maribor.

⑭ K. Takatsuka, Attosecond dynamics of electron wavepackets coupled with nuclear motions, 2006CAS Symposium on "The Computational Chemistry and Parallel Software" (2006 CAS-SCCPS), 2006/7/9-13, Zhangjiajie.

[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・助教
研究者番号 : 40302814

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→H20 : 連携研究者)