

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23245002

研究課題名(和文) 反応動力学における原子核運動の超多体量子化の理論と化学反応論の深化

研究課題名(英文) Developments of many-dimensional quantum dynamics for chemical reactions

研究代表者

高塚 和夫 (TAKATSUKA, KAZUO)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：70154797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,100,000円

研究成果の概要(和文)： 多体量子動力学の基礎理論を完成させた。本理論では、動力学を表現する位相流をラグランジュ描像で表現し、量子位相を含めた波動関数の値に関する「保存則」を導いた後、さらに量子拡散項による特異点の解消という手続きで、波動関数の時間発展が記述する。特に、量子振幅項から現れる新たな位相項が明示的な形で得られ、それから新たな量子効果を見出した。これにより、今まで不可能であった多次元計算が実際にできるようになった。さらに、量子波動関数の振幅項に含まれる一種の力学構造が存在すること、振幅項から新たな量子位相が現れることを見出し、多体量子動力学の研究を深化させた。理論の数値的検証と応用を行った。

研究成果の概要(英文)： We have established a theory and practical methods to propagate a wavepacket in the level beyond the leading term of the WKB approximation. Our wavepacket is of the Maslov-type, which is a product of a quantum phase due to the action integral and a component describing the internal diffusive motion within it. This packet is propagated along a single (classical) action surface, and hence is called Action Decomposed Function (ADF). It has been shown that the equation of motion for ADF, which is linear, is of a sum of the spatial gradient of the classical momentum field (momentum gradient) and quantum diffusion kernel with an imaginary diffusion constant. We have shown the mechanism (and its practical method as well) for quantum diffusion to smooth away the singularity that inherently manifests itself in quantum-classical correspondence as in semiclassicals like the primitive WKB theory, and thereby a novel way of understanding of quantum mechanics is suggested.

研究分野：化学

キーワード：反応動力学 分子分光 化学反応 分子動力学 電子・エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

量子論誕生以来すでに 85 年が経つが、タンパクなどの大きな分子の運動を研究する際には、未だに量子論には目を閉じて仕方なく古典力学シミュレーションをしているのである。逆にいえば、この壁を打ち破れば、つまり、大次元系の実時間量子力学の計算が可能になれば、化学動力学や広い意味の化学反応論は、新しい領域に進みだすことができる。また、電子原子核同時動力学の超ボルン・オープンハイマー理論では、(1) 電子がつくる量子系が原子核の古典系とカップルしながら量子波動として運動する、(2) 得られた原子核の軌道運動する(といってもニュートン方程式には従わないのだが)、の 2 段階から構成されている。前者は、非断熱電子動力学に対応していて、筆者により理論が大きく進展していた。一方、後者の非ニュートンの古典運動を量子化するための基礎理論と方法論が必要であり、多数の原子を含む分子系中の原子核の運動を量子論で扱うための「超多体量子動力学理論」を築き、多体化学反応動力学を飛躍的に発展・深化させることが求められていた。

2. 研究の目的

筆者は、クラスターの構造転移における遷移状態概念を超える化学反応論、フェムト秒時間分解光電子分光法による非断熱遷移における原子核波束分岐の直接観測の理論、化学反応における電子動力学、超ボルン・オープンハイマー理論(電子・原子核同時量子動力学)など、新しい時代の化学動力学理論を先導してきた。その結果、大きな分子のダイナミクスの量子論、すなわち、多数の原子核の実時間量子論を最終的に完成させなければならない、との局面に立ち至った。本研究では、非常に多くの原子を含む分子が化学的相互作用をするとき、原子核の運動を量子論で扱うための「超多体量子論」を完成させ、多体化学反応動力学を飛躍的に発展・深化させることである。

3. 研究の方法

化学反応動力学に応用することを主目的とした超多体量子動力学波動関数を

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = F(\mathbf{q}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{q}, t)\right)$$

と表示する。 \mathbf{q} と t はそれぞれ、空間座標と時間を表す。以下、これを Action Decomposed Function (ADF) と呼ぶ。ここで、 $S(\mathbf{q}, t)$ は Hamilton-Jacobi 方程式の解とし、 $F(\mathbf{q}, t)$ を求めるべき未知関数とする。 $F(\mathbf{q}, t)$ のための運動方程式は、

$$\frac{\partial F(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \left(-\mathbf{p} \cdot \nabla - \frac{1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{p})\right) F(\mathbf{q}, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(\mathbf{q}, t) \quad (1)$$

であり (\mathbf{p} は運動量), その解は、古典軌道 $\mathbf{q}(t)$ に沿って

$$\begin{aligned} & (\sigma(t + \Delta t) + i\eta(t + \Delta t))^{\frac{1}{2}} \\ & \times F(\mathbf{q} - \mathbf{q}(t + \Delta t), t + \Delta t)|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}(t+\Delta t)} \\ & = (\sigma(t) + i\eta(t))^{\frac{1}{2}} F(\mathbf{q} - \mathbf{q}(t), t)|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}(t)} \quad (2) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで、

$\sigma(t) = \prod_{i=1}^N \Lambda(d\mathbf{q}^{(i)}(t))$ で、軌道の周りの向きづけられた微小体積素片。 $\eta(t)$ は量子拡散項から現れる項で、「複素振幅項」に Maslov 位相をその一部として含む新しい「位相」が含まれ、WKB 発散が回避される。 $\eta(t)$ は次の Wronskian 関係式を満たすことが分かった。

$$\sigma(t)\dot{\eta}(t) - \dot{\sigma}(t)\eta(t) = \frac{\hbar}{2m} \times \text{const.} \quad (3)$$

以上のオリジナルな理論形式を基に、以下の諸点を明らかにした。

1) シュレディンガー方程式に含まれるラプラシアン ∇^2 の役割の二重性。

2) ADF を Feynman の経路積分, Nelson の確率量子化及び Bohm の量子ポテンシャルの形式を比較し、部分(経路)と全体(波動関数)の関係、および、量子論の線形性と非線形形式の検討から、 $F(\mathbf{q}, t)$ を「分布関数」と理解するのが妥当であること。

3) 式(2)の $(\sigma(t) + i\eta(t))^{1/2}$ が、経路和に付随する積分測度(measure)の片割れであること。(通常の規格化積分では、 $|\sigma(t) + i\eta(t)|$ が測度になる。)

4) 式(3)から、新たな保存量や、不確定性関係に類似した関係などが現れること。

5) 式(3)を通して、振幅項にプランク定数依存性が明示的に入ったことで、新たな量子効果が見こまれること。

4. 研究成果

このように、超多体量子動力学の基礎理論が完成し、論文として出版した。これにより本研究の最大の課題を克服した。本理論では、動力学を表現する位相流をラグランジュ描像で表現し、量子位相を含めた波動関数の値に関する「保存則」を導いた後、さらに量子拡散項による特異点の解消という手続きで、波動関数の時間発展が記述される。特に、量子振幅項から現れる新たな位相項が明示的な形で得られ、それに付随する様々な量子効果を

明らかにすることができた。ここでは、古典力学と量子力学の類似関係と相違性が階層的に明示されているだけでなく、今まで不可能であった多次元計算が実際にできるようになった。さらに、量子波動関数の振幅項に含まれる一種の力学構造が存在すること、振幅項から新たな量子位相が現れること、を見出した。これらの物理的意味の解明や、波動関数の再解釈を行って、多体量子力学の研究を深化させた。応用としては、多次元振動子系のダイナミクスを行った。

また、筆者らが開発してきた超ボルン・オッペンハイマー理論（非断熱電子力学の理論）は、電子と原子核の同時量子力学のための理論であるが、縮重系についての電子状態の分析方法を開発し、その特徴の抽出を行った。また、電子力学理論を応用して、酸化マンガン触媒による水分子の光分解における電荷分離の新しい機構を発見した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

1. Control Scheme of Nonadiabatic Transitions with the Dynamical Shift of Potential Curve Crossing, S. Scheit, Y. Arasaki, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **140**, 244115 (10 pages), 2014, 査読有, doi: 10.1063/1.4884784
2. On the Electron Wavepacket Dynamics of Photoionizing States, K. Takatsuka, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 124038 (6 pages), 2014, 査読有, doi: 10.1088/0953-4075/47/12/124038
3. Electronic Quantum Effects Mapped onto Non-Born-Oppenheimer Nuclear Paths: Nonclassical Surmounting over Potential Barriers and Trapping above the Transition States due to Nonadiabatic Path-branching, K. Yamamoto, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **140**, 124111 (13 pages), 2014, 査読有, doi: 10.1063/1.4869191
4. Towards Many-dimensional Real-time Quantum Theory for Heavy-particle Dynamics. II. Beyond Semiclassics by Quantum Smoothing of Singularity in Quantum-Classical Correspondence, K. Takatsuka, S. Takahashi, *Phys. Rev. A* **89**, 012109 (12 pages), 2014, 査読有, doi: 10.1103/PhysRevA.89.012109
5. Towards Many-dimensional Real-time Quantum Theory for Heavy-particle Dynamics. I. Semiclassics in the Lagrange Picture of Classical Phase Flow, S. Takahashi, K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **89**, 012108 (13 pages), 2014, 査読有, doi: 10.1103/PhysRevA.89.012108
6. Unified Treatment of Field-Induced and Intrinsic Nonadiabatic Transitions with a Generalized Floquet Hamiltonian Method, K. Hanasaki, K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **88**, 053426 (14 pages), 2014, 査読有, doi: 10.1103/PhysRevA.88.053426
7. Communication: Induced Photoemission from Nonadiabatic Dynamics Assisted by Dynamical Stark Effect, Y. Arasaki, S. Scheit, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **138**, 161103 (4 pages), 2013, 査読有, doi: 10.1063/1.4803100
8. Pulse-Train Photoelectron Spectroscopy of Electronic and Nuclear Dynamics in Molecules, Y. Arasaki, K. Takatsuka, *Chem. Phys. Chem.* **14**, 1387-1396, 2013, 査読有, doi: 10.1002/cphc.201201094
9. Path-branching Representation for Nonadiabatic Electron Dynamics in Conical Intersection, T. Yonehara, K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* **117**, 8599-8608, 2013, 査読有, doi: 10.1021/jp402655q
10. Electron Wavepacket Dynamics in Highly Quasi-degenerate Coupled Electronic States: A Theory for Chemistry Where the Notion of Adiabatic Potential Energy Surface Loses the Sense, T. Yonehara, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A520 (13 pages), 2012, (SPECIAL TOPIC: NONADIABATIC DYNAMICS), 査読有, doi: 10.1063/1.4742155
11. Early-stage Dynamics in Coupled Proton-Electron Transfer from $\pi-\pi^*$ State of Phenol to Solvent Ammonia Clusters: An Electron Dynamics Study, K. Nagashima, K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11167-11179, 2012, 査読有, doi: 10.1021/jp304781m
12. Nuclear and Electron Dynamics from Femto- and Subfemto-second Time-

- resolved Photoelectron Angular Distributions, Y. Arasaki, K. Wang, V. McKoy, and K. Takatsuka, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 194006 (11 pages), 2012, 査読有, doi: 10.1088/0953-4075/45/19/194006
13. Time-resolved High-Harmonic Spectroscopy of Nonadiabatic Dynamics in NO₂, P. M. Kraus, Y. Arasaki, J. B. Bertrand, S. Patchkovskii, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, K. Takatsuka, H. J. Woerner, *Phys. Rev. A*, **85**, 043409 (5 pages), 2012, 査読有, doi: 10.1103/PhysRevA.85.043409
 14. Dynamical Electron Mechanism of Double Proton Transfer in Formic Acid Dimer, M. Okuyama, K. Takatsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 217-227, 2011, 査読有, doi: 10.1246/bcsj.20110237
 15. Controlled Dynamics at an Avoided Crossing Interpreted in Terms of Dynamically Fluctuating Potential Energy Curves, S. Scheit, Y. Arasaki, K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2644-2653, 2011, 査読有, doi: 10.1021/jp2071919
 16. Fundamental Approaches to Nonadiabaticity: Towards a Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm, T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499-542, 2011, (invited and reviewed), 査読有, doi: 10.1021/cr200096s
- [学会発表] (計 51 件)
1. 高塚 和夫, 化学反応電子動力学の基礎理論の展開と応用, 日本化学会第 95 春季大会, 2015/3/26-29, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)
 2. K. Takatsuka, Photodynamics of OH dissociation and charge separation in X-MnOH₂: A nonadiabatic electron wavepacket study, Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XIX), 2014/11/11-17 (Taipei, Taiwan)
 3. K. Takatsuka, Classical and quantum chaos in the dynamics of molecules, Quantum and classical chaos: What comes next?, 2014/10/9-11 (Ljubljana, Slovenia)
 4. 高塚 和夫, 電子動力学と化学反応論, 第 8 回分子科学討論会, 2014/9/21-24, 広島大学 (広島県東広島市)
 5. K. Takatsuka, Many-body quantum theory beyond the semiclassics by quantum smoothing of singularity in quantum-classical correspondence, 9th International Summer Conference-LET'S FACE CHAOS THROUGH NONLINEAR DYNAMICS-, 2014/6/22-7/6 (Maribor, Slovenia)
 6. K. Takatsuka, Dynamical mechanisms and control of chemical reactions, 反応化学討論会, 2014/6/4-6, イーグレ姫路 (兵庫県姫路市)
 7. 高塚 和夫, 多体量子動力学における量子効果とその解釈, 第 17 回理論化学討論会, 2014/5/22-24, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
 8. K. Takatsuka, Progress in Time Dependent Quantum Chemistry, CRC - EC Joint International Symposium on Chemical Theory for Complex Systems, 2014/1/9-10 (Atlanta, USA)
 9. 高塚 和夫, 超多体分子量子波束ダイナミクスの追跡に向けて, 第 7 回分子科学討論会, 2013/9/24-27, 京都テルサ (京都府京都市)
 10. K. Takatsuka, Electronic and nuclear simultaneous dynamics in femto and subfemto timescales, The 11th Edition of the Femtochemistry Conference, 2013/7/7-12 (Copenhagen, Denmark)
 11. K. Takatsuka, Many-dimensional quantum theory: Beyond semiclassical realm, CECAM Workshop: Many-dimensional quantum dynamics with (non)classical trajectories, 2013/6/17-21 (Lausanne, Switzerland)
 12. K. Takatsuka, Electron dynamics in nonadiabatic chemical reactions: A pathbranching representation, Quantum Reactive Scattering (QRS12), 2013/6/10-14 (Bordeaux, France)
 13. K. Takatsuka, Nonadiabatic Electron Dynamics in Electron Transfer, Proton Transfer, Coupled Electron-proton Transfer, An International Conference

- on: “Electronic Structure and Dynamics of Molecules and Clusters”, 2013/2/17-20 (Kolkata, India)
14. 高塚 和夫, 量子古典反応における特異点の除去: 超多体量子動力学に向けて, 第3回 CMSI 研究会~超並列計算が拓く新しい計算物質科学~, 2012/12/3-5, 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)
 15. 高塚 和夫, 分子内電子ダイナミクスの直接観測について, 物性研究所 計算物質科学研究センター 第2回シンポジウム~実験・計測・計算連携の新展開~, 2012/10/22-23, 東京大学物性研究所 (千葉県柏市)
 16. S. Takahashi, K. Takatsuka, Semiclassical studies in chemical reaction dynamics, Cambodian Malaysian Chemical Conference 2012, 2012/10/19-21 (Siem Reap, Cambodia)
 17. S. Takahashi, K. Takatsuka, Towards many dimensional wavepacket theory in chemical dynamics, The 17th Malaysian Chemical Congress 2012, 2012/10/15-17 (Kuala Lumpur, Malaysia)
 18. K. Takatsuka, Theory of Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Laser Fields: Observation and Control, Frontiers in Optics 2012 Laser Science XXVIII, 2012/10/14-18 (New York, USA)
 19. K. Takatsuka, Nonadiabatic electron dynamics in chemical reactions, Advances in Quantum Chemistry: Interfacing Electronic Structure with Dynamics, 2012/6/20-22 (Minnesota, USA)
 20. K. Takatsuka, Dynamics of electrons in molecules and its nonadiabatic coupling with nuclei: observation and control, Festschrift for Prof. Vince McKoy, 2012/6/8-9 (California, USA)
 21. 高塚 和夫・高橋 聡, 超多体半古典力学の構築, 第15回理論化学討論会, 2012/5/24-26, 仙台市福祉プラザ(宮城県仙台市)
 22. 高塚 和夫, 分子における電子の動的過程と超多体量子動力学, 第2回 CMSI 研究会, 2012/1/30-31, 東北大学 (宮城県仙台市)
 23. 高塚 和夫, 分子研・計算分子科学拠点とクラスターダイナミクス, 第5回分子シミュレーションスクール-基礎から応用まで-・TCCI ウィンターカレッジ-分子シミュレーション-, 2011/12/12-15, 分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市)
 24. 高塚 和夫, 新しい計算機環境の時代における化学と産学連携, TCCI 第1回産学連携シンポジウム, 2011/11/24, 野村コンファレンスプラザ日本橋 (東京都中央区)
 25. S. Takahashi, K. Takatsuka, To higher semiclassical wavepacket theory for molecular dynamics, 2011/9/5-8 (Bangkok, Thailand)
 26. K. Takatsuka, Nonadiabatic theory in electron wavepacket dynamics, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), 2011/9/2-8, 早稲田大学 (東京都新宿区)
 27. K. Takatsuka, Observation and control of femtosecond and attosecond nonadiabatic processes in chemical dynamics, 2011 Korea Japan Symposium on Molecular Science, 2011/7/6-8 (Busan, Korea)
 28. K. Takatsuka, Electron wavepacket dynamics in chemistry: From non-adiabatic reaction to control of the electronic states, 110th Bunsentagung (Annual German Conference on Physical Chemistry), 2011/6/2-4 (Berlin, Germany)
 29. 高橋 聡・高塚 和夫, 時間依存半古典力学における caustics と turning points, 第14回理論化学討論会, 2011/5/12-14, 岡山大学 (岡山県岡山市)
- [図書] (計5件)
1. 高塚 和夫・田中 秀樹, 東京大学出版会, 分子熱統計力学 化学平衡から反応速度まで, 2014, 220
 2. K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, World Scientific, Chemical Theory Beyond the Born

-Oppenheimer Paradigm -Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions-, 2014, 427

3. 大峯 巖・高塚 和夫他編者, 化学同人, 巨大分子系の計算化学・超大型計算機時代の理論化学の新展開, 2012, 12-22
4. 高塚 和夫, 化学同人, 電子動力学ーその原子核運動との絡み合い 化学のブレークスルー 革新論文から見たこの10年の進歩と未来, 2011, 141-145
5. 高塚 和夫・高橋 聡, 線形から非線形へ 量子力学の非線形ダイナミクス, サイエンス社, 2011, 数理科学 49 卷 11 号 22-28

[その他]

ホームページ等

<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