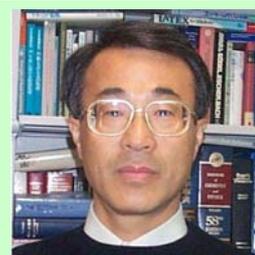


ボルン - オッペンハイマー描像を超えた動的分子理論と 新しい化学の展開

Theory of chemistry beyond the Born-Oppenheimer concept

高塚 和夫 (TAKATSUKA KAZUO)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授



研究の概要

新時代の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、次世代の動的電子理論による化学反応論と反応制御の理論を開拓する。

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，化学動力学，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，を目的とする。

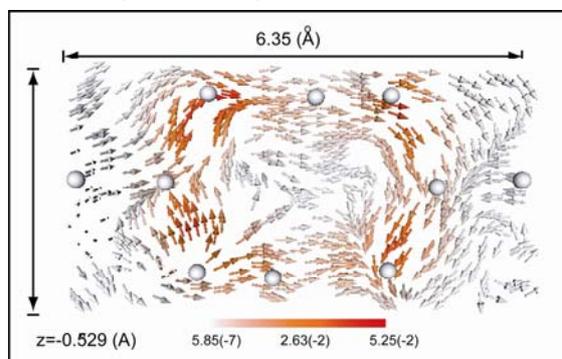
3. 研究の方法

本研究は理論の展開と大規模計算による手法をとる。そのために，優秀な研究員と効率の良い計算機システムが重要な役割を果たしている。

4. これまでの成果

当初の研究目標に従って，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ている。一例として下図に，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パイ電子流を示す。化学反応が真に動的な過程であることが認識できる。

(上図で，白い球は，左から HCOOH-HOOCH (ギ



酸2個)の原子核を表し，矢印は，各点において，電子の量子力学的フラックスを表す。ここでは，レーザーは照射していない。)

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。

これとは別に、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（論文投稿中）。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、便宜的かつ対症療法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ねばならない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、現在、体系的な応用研究を始めている。具体的には、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、などを行っている。

5. 今後の計画

当初想定していた以上の高いレベルでボルン・オッペンハイマー近似を超える理論構築ができたので、応用研究のレベルを一段深くしたい。分子の動力学理論を目指す次世代理論分子科学者の育成にも関わって、「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 (ATI)、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。特に、ATIなどの電離過程における電子波束の運動を、我々が開発した Action Decomposed Function の方法を使って半古典力学的に記述することに強い意欲を持っている。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. Toward non-Born-Oppenheimer quantum chemistry, **Kazuo Takatsuka**, Intern. J. Quant. Chem. (Hirao issue), accepted for publication (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. Nonempirical statistical theory for molecular evaporation from nonrigid clusters, Mikiya Fujii and **Kazuo Takatsuka**, J. Chem. Phys. **128**, 114318 (15 pages) (2008).

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. 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).

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

8. 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).

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

ホームページ等

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