

電子動力学と化学反応論

(東大院総合文化) 高塚和夫

Electron dynamics and theory of chemical reactions

(Univ. Tokyo) Kazuo Takatsuka

序 基底状態や低い励起状態にある分子の電子状態は、量子化学(分子の定常電子状態理論)の偉大な発展によって、大きな分子も含めて、「化学をする為の方法」として定着してきている。化学動力学は、量子化学が与えるポテンシャルエネルギー曲面の上を運動する原子核の時間依存過程(速度過程)を究明する。以上は、20世紀の化学を支えたBornとOppenheimerによる分子描像である。

しかし、昨今、数十アト秒の幅を持つパルスレーザーが出現し、分子内時間スケールが 10^0 – 10^{-1} フェムト秒である価電子の時間変動が直接観測できる時代に入っている。そうになると、空間に定常状態として止まっている電子状態描像がこの領域の実験状況に対応できなくなるのは明らかである。また、強いレーザー場の中での電子状態は、「共鳴状態間を確率的に遷移する」というものではなく、波束状態として意図的に改変できるものなのである。一方、このような「ダイナミカル」な電子は、高い励起状態に持ちあげられる事が普通であり、原子核とも強く非断熱相互作用をしたり、飛び出してイオン化したりする。従って、このような超ボルン・オッペンハイマー領域(レーザー場があっても無くても)の分子科学は、新しい理論体系を必要とする。

本講演では、超ボルン・オッペンハイマー化学の理論的枠組みを著者らの研究に基づいて議論する。その目的は、もちろん、最先端の超高速時間分解実験に対応して研究を進めるための理論的土台を提供することであるが、一方で、「非断熱動的電子論」の立場から化学反応論を再構築し、ボルン・オッペンハイマー近似の枠組みの中では考えることができなかった化学反応等の研究を展開することである。本講演では、むしろ後者の視点「電子動力学による化学反応論」を強調したい。

理論的枠組

超ボルン・オッペンハイマー化学の理論的枠組みを構築するに当たって、以下の観点から理論化学の体系を検討する。

- 1) ボルン・オッペンハイマー近似の妥当性と適用限界 [1]
- 2) ポテンシャル面上の原子核運動の多体量子動力学(漸近理論, WKB理論を超えて) [2]
- 3) ボルン・オッペンハイマー近似の破れの典型的現象としての非断熱遷移について
 - あ) 非断熱遷移の直接観測の可能性の理論と実験, および電子・原子核の量子力学的 entanglement による波束分岐 [3, 4]
 - い) 非断熱過程の外場による制御 [5]
 - う) 電子移動型非断熱過程からの誘導輻射(量子力学的非線形強制振動による発光: 分

子の同定, 特徴的な光源, 分光学的手法の一つとして) [6]

4) 非断熱電子動力学理論

あ) 電子動力学としての分子の電子散乱の理論 [7]

い) 電子波束の量子論と非断熱過程による分波 (分岐) [8]

う) 原子核運動の経路の非断熱遷移による分岐 (Path-branching representation) [8]

え) レーザー場中の分子への拡張 [8]

お) 電子励起状態や波束状態からの電子イオン化 [9]

お) 特徴的な現象と新しい化学的研究対象

応用 このような理論的枠組みから, 新しい化学反応論の展開, 新しい現象の発見, 新しい化学領域の開拓, 従来の化学的な物の見方の正しい再検討・再評価, などが可能になっている。これらのそれぞれの状況に応じた, 分子科学的に興味深い応用例を, 講演の中で示したい。

文献

[1] “On the validity range of the Born-Oppenheimer approximation: a semiclassical study for all-particle quantization of three-body Coulomb systems”

S. Takahashi, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **124**, 144101 (14 pages) (2006).

[2] “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)

[3] “Pump-probe photoionization study of the passage and bifurcation of a quantum wave packet across an avoided crossing”

Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, V. McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 248303 (4 pages) (2003)

[4] “Time-resolved photoelectron spectroscopy of wavepackets through a conical intersection in NO₂”

Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **132**, 124307 (10 pages) (2010)

[5] “Monitoring the effect of a control pulse on a conical intersection by time-resolved photoelectron spectroscopy”

Y. Arasaki, K. Wang, V. McKoy, K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8681-8689 (2011)

[6] “Communication: Induced photoemission from nonadiabatic dynamics assisted by dynamical Stark effect”

[7] “Theory of Electronically Inelastic Scattering of Electrons by Molecules”

K. Takatsuka, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734-1740 (1984)

[8] (a) “Fundamental approaches to nonadiabaticity: Towards a chemical theory beyond the Born-Oppenheimer paradigm”

T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, *Chemical Reviews*, **112**, 499-542 (2012)

(b) “Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields”

K. Takatsuka, T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93-156, (2009)

(c) “Exploring 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, T. Yonehara, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)* **13**, 4987-5016 (2011)

Y. Arasaki, S. Scheit, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **138**, 161103 (4 pages) (2013)

[9] “On the electron wavepacket dynamics of photoionizing states”

K. Takatsuka, *J. Phys. B* **47**, 124038 (2014)