

非断熱化学動力学 ——化学反応の制御と分子機能の開発

Nonadiabatic Chemical Dynamics

—Control of Chemical Reactions and Development of Molecular Functions

中村宏樹^a

Hiroki Nakamura

Nonadiabatic transitions play crucial roles in chemical dynamics not only to comprehend the dynamics but also to develop and control molecular functions. The Zhu-Nakamura theory which overcomes the defects of the Landau-Zener theory can be usefully utilized for these purposes. Based on our recent achievements the following subjects are discussed: (i) new methodologies to treat nonadiabatic chemical dynamics of many degrees of freedom, (ii) new ideas to control various chemical dynamics by lasers, and (iii) development and control of molecular functions by manipulating nonadiabatic transitions.

Keywords: Zhu-Nakamura theory, nonadiabatic transition, reaction dynamics, molecular function

1. はじめに—非断熱遷移は機能発現の要

分子科学において最も重要な非断熱遷移はポテンシャルエネルギー曲面の交差（擬交差を含む）で起こる状態遷移である¹⁻⁸。この遷移によって分子は状態を変えるだけでなく構造も変え、その変化が分子の機能発現の源となる。図1にフォトクロミズムの概念図を示す。分子が状態Aにある時光 $h\nu_1$ を当てると、この光励起（A→P）の後、ポテンシャル擬交差での非断熱遷移を経て状態はBに変化する（光異性化）。エネルギー散逸が有効に起これば状態Bはある寿命の間安定に存在し、光 $h\nu_2$ によって逆過程（B→Q→A）も可能となる。実際には多次元系であるので、AとBの構造が違っており、従ってその機能の違いを利用することが出来る。視覚の基本メカニズムがレチナル分子の光異性化であることは良く知られている。また、生物系で重要な電子移動も非断熱過程である。分子構造の機械的・立体的変化を利用した分子機械も考えられる。このような非断熱遷移を自在に制御出来れば、分子の機能を制御できる筈であり、これこそが分子スケールのナノサイエンスの一つの基本メカニズムである、と言っても過言ではないであろう。

非断熱遷移の基礎理論としては、Landau-Zener(LZ)理論が有名であるが、この理論は物理的・化学的に重要なエネルギー領域で成り立たない。この欠点を克服したのが我々が開発したZhu-Nakamura (ZN)理論である³⁻⁸。これは1次元の理論であるが、非断熱遷移の原因である非断熱結合がベクトルであることから、多次元問題でも有効に活用することが出来る。本稿では、この理論を旨く利用することによる動力学の解明、及び、反応の制御と機能開発の可能

性に関して我々が行ってきた研究の話をする。また、もう一つの重要な量子効果であるトンネル効果についても簡単に触れる。

2. 非断熱化学動力学

2.1 量子効果（非断熱遷移とトンネル）を古典軌道法に取り入れる

大次元系を扱うには、分子動力学（MD）法における様に古典力学（軌道）を用いるのが便利であるが、大事なことはこれに量子効果をちゃんと取り入れることである。

まず、非断熱遷移であるが、これを取り入れるには古典軌道ホップ（TSH-Trajectory Surface Hopping）法^{9,10}にZN公式を組み込むのがよい。古典軌道を走らせながら、断熱ポテンシャルエネルギーの差が最小になる所を検出し、そこで非断熱遷移が起こる方向を評価して、その方向の一次元ポテンシャルに対してZN公式を適用する。遷移の方向については、非断熱結合ベクトルの情報がなくても断熱ポテンシャルの情報から近似的に推測することが可能であ

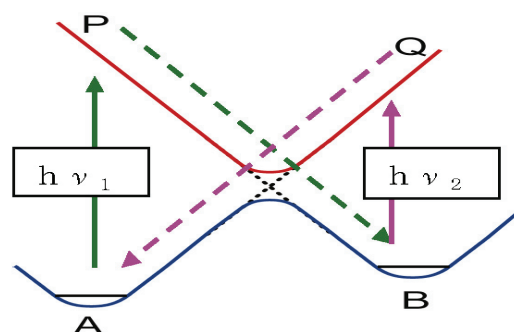


Figure 1. Schematic potential diagram of photochromism.

る。ZN 確率がそこで発生させた乱数より大きい場合には古典軌道を新しいポテンシャル曲面上に乗り移させ、小さい場合には元のポテンシャル上に留まらせる。ZN 理論の最大の強みは、ポテンシャル交差点が古典的に到達出来ない領域にある「古典的に許されない遷移」をも正しく扱うことが出来る点にある。図2に DH_2^+ 系の反応の計算結果を示す¹¹。ZN 公式が広いエネルギー範囲に亘って働くのに対して、LZ 公式は高いエネルギーでも働かないことが分かるであろう。この手法は大次元系にも容易に適用出来る¹²。なお、量子力学的厳密数値解がでこぼこしているのは、共鳴効果の為であり、TSH 法ではそれは考慮されていない。位相も重要な量子効果であり、それを取り入れる手法もあるがここでは省略する。

次にトンネル効果であるが、これには二種類の問題がある。一つは反応におけるトンネル効果で、これを取り入れるためには、古典軌道上で火線（一次元の場合の転回点に相当）を効率よく検出する必要がある。ここでは詳細には触れないが、我々は大変効率よくこれを行う手法を開発した¹³。トンネル軌道をここから走らせることによって反応確率へのトンネル効果を取り入れることが出来る。残念ながら、トンネル軌道の正確な理論はまだないが、近似的なものでもそんなに悪くはない。二番目の問題は対称二重井戸におけるエネルギー分裂とトンネルを介した準安定状態の崩壊（前期解離）である。我々は最近、この両者について現実の多原子分子に適用出来る理論を完成した¹⁴。ここでは二重井戸の例を示しておく。重要な点は、実際の解析でよく使われる1次元モデルは良くないこと、及び、ポテンシャルエネルギー曲面は高精度の量子化学計算で求めないといけないことである。理論のエッセンスは、上下を逆にしたポテンシャルの頂を繋ぐ軌道（インスタント軌道）を効率よく求めること、及び、この軌道に沿って多次元性を考慮に入れた作用積分を求めることである。表1にマロンアルデヒド分子（9原子、21次元問題）の基底状態のトンネル分裂の計算値を示す¹⁵。MP2 レベルの量

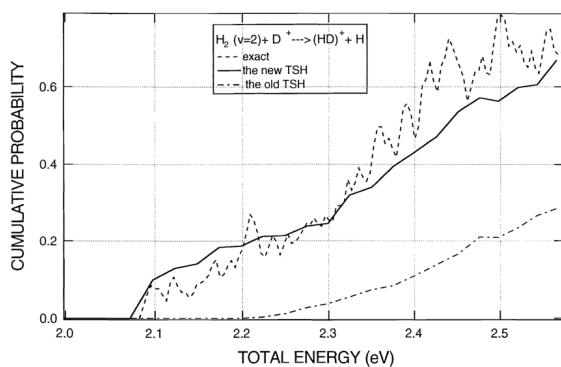


Figure 2. Energy dependence of reaction probability.
solid line (new TSH): Zhu-Nakamura formula.
Dash-dot line (old TSH): Landau-Zener formula.
Dotted line: quantum mechanically exact numerical solution.

Table 1. Tunneling splitting in the ground state of malonaldehyde

Method	$\Delta_0(\text{H})(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_0(\text{D})(\text{cm}^{-1})$
MP2/cc-pVDZ	77.0	14.9
CCSD(T)/(aug-)cc-pVTZ	21.2	3.0
Experiment	21.6	2.9

Table 2. Tunneling splitting in the excited vibrational states of formic acid

Mode(n)	Frequency(cm^{-1})	Splitting ratio(Δ_n/Δ_0)
1	78.7	1.07
2	154.0	0.79
3	169.0	11.0
4	208.0	0.69

子化学計算は不十分であることが分かる。振動励起の効果を示す為に、表2に蟻酸二量体(DCOOH)₂の結果を示す¹⁶。基底状態に比べて、エネルギー分裂値が励起状態毎に大きくなったり小さくなったりしていることが分かる。モード1と2は分子面に垂直な運動であり、モード3はトンネル方向のノーマルモードである。モード2と4は束縛回転モードでトンネル効果を抑制している。このようなことは1次元モデルでは絶対に説明出来ない。

2.2 電子移動

ドナーからアクセプターへの電子移動が生物・化学の諸分野で重要な基礎過程であることは周知の通りである。これも自由エネルギー空間でのポテンシャルエネルギー曲面の交差を介しての非断熱過程である^{17,18}。Marcusの理論が有名であるが、非断熱遷移の部分にZN公式を用いて改良することが出来る¹⁹⁻²¹。例えば、最も基本的なMarcus公式

$$k_{\text{Marcus}} = \frac{V^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi\beta}{\lambda}} \exp\left[-\frac{\beta(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda}\right]$$

に対して次式が得られる：

$$k = \kappa k_{\text{Marcus}}, \quad \kappa = \frac{\hbar\omega}{2\pi V^2} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\beta}} P(\beta),$$

$$P(\beta) = \beta \int_0^\infty dE e^{-\beta E} P_{\text{ZN}}(E)$$

この公式は、ドナーとアクセプター間の電子結合 V が、摂動論が使えない位強い場合であっても、また、低温でトンネル効果が非断熱遷移と不可分な形で起こる場合であっても十分に使える。なお、 λ は再配合エネルギー、 ΔG は発熱量、 $\beta=1/k_B T$ 、 ω は調和振動子の振動数、 $P_{\text{ZN}}(E)$ はZN理論での確率である。図3にMarcusのノーマルの場合で、12次元の調和振動子モデルでの計算例を示す¹⁹。結合強度が大きくなると他の理論が破綻することが分かる。図4にMarcusの逆転領域に対応する場合の結果を示

す²⁰。摂動論が使える位電子結合が小さい場合であるが、LZ 公式などは低温で使えなくなることが分かる。これは、エネルギーが低くてポテンシャル交差に到達できない場合の「古典的に許されない遷移」の寄与が扱えないためである。

2.3 反応の制御と機能の開発

前述した通り、非断熱遷移を操作することによって様々な過程を制御したり分子の機能を開発・制御できる様になる筈である。特に、最近のレーザー技術の進歩は著しく、パルスを旨く設計することによって、こういうことが可能となる^{3-6,22}。これについては次節で説明する。

3. レーザーによって反応を制御する

3.1 周波数の 2 次チャープによる完全励起

レーザー周波数を時間の関数として 2 次関数的にチャープすることによって、様々な励起過程の効率を 100% 近くに高めることが出来る。エネルギー準位の場合には完全励起（効率 100%）が可能である。これは、2 次チャープによって共鳴条件が 2 回達成されることから理解出来るであろう。図 5 に近接した 3 準位中の真中の準位を短時間に選択的に励起する例を示す。周期チャープを旨く設

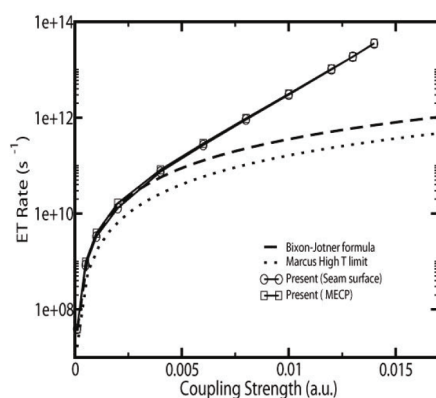


Figure 3. Dependence of the electron transfer rate on the coupling strength.

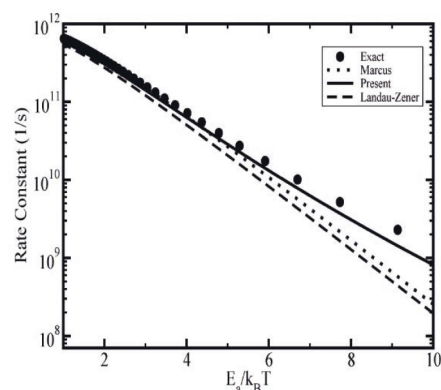


Figure 4. Temperature dependence of the electron transfer (Marcus inverted case).

計すれば、不確定性原理ぎりぎり位の短時間で選択的に励起することが可能であることを示している。多次元空間における波束の励起も高効率で実現が可能である²³。図 6 に NaK 分子のポテンシャル曲線と波束を示す。基底電子状態 X の振動基底状態から 2 次チャープで励起し電子励起状態 A の外側転回点に達した時に再び 2 次チャープでダンプさせたものが内側転回点に達した状態を示している。この 2 回の 2 次チャープでも ~98% の高い効率でこの状態を達成することが出来る。矢印は、これを更に 3 回目の 2 次チャープで励起することによって高い確率で分子を分解することが出来ることを示している。

図 7 に 2 次元モデルの水分子に分解しようとする方向 (X-方向) への運動量を与え、しかも光励起を 2 次チャープで行った時の分解の様子を示す²³。80% の効率を達成している。t は励起後の経過時間を表している。

3.2 完全反射現象で光分解を制御

空間座標の関数であるポテンシャルエネルギー曲線が異符号の傾きで交差する場合（非断熱トンネル型という）、ある離散的なエネルギーで完全反射現象が起こる。多次元

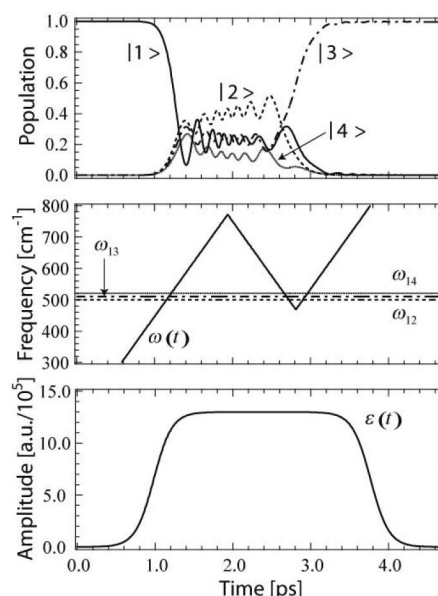


Figure 5. Selective excitation of closely lying levels in the four-level system.

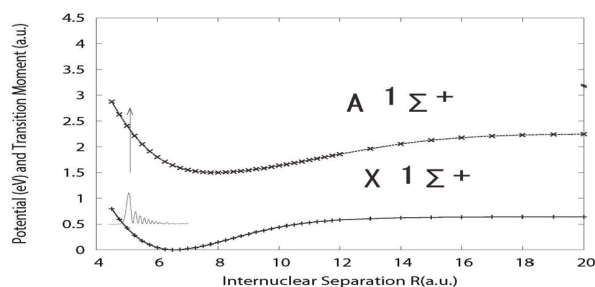


Figure 6. Ground (X) and excited (A) potential curves of NaK and the wave packet obtained by the pump-dump with quadratic chirping.

系でもこの現象の効果が生き残る場合があるので、これを用いて光分解などを制御することが出来る。図 8 に 3.58eV の CW レーザーを $v=4$ の状態にある HI 分子に照射した場合の分解フラックスの時間依存性を示す²⁴。3 個の電子励起状態(2~4)が同じエネルギー領域にあるが(図 9 参照)、励起ヨウ素原子に相関する状態 3 を介した分解のみが選択的に起こっていることが分かる。多原子分子系での計算例もある。文献を参照されたい²⁵。

3.3 反応の制御

さまざまな化学動力学過程は電子励起過程と単一断熱ポテンシャル曲面上の波束の動きの組合せに分解される。前者は 3.1 節で述べた 2 次チャープによって制御できる。後者のために最適制御理論の開発が盛んになされているが、その量子力学版は多次元系への応用が不可能であり、古典力学版は位相効果を無視しているために信頼できない。我々は最近半古典力学を用いて、量子効果をちゃんと取り入れながら多次元に適用出来る理論を完成した²⁶。一方実験的には、遺伝アルゴリズムを用いた反応制御が試みられているが、我々の観点から見ると些か闇雲で物理的描象に欠けている。我々の手法で 4 次元モデルの HCN 分子の異性化(基底ポテンシャル曲面上で起こる)の計算例を示す。分子が初期にはある方向に配向していると仮定しての計算であるが、81%の効率を達成している。得られた場の強度と確率の時間変化を図 10 に示す。比較的簡単な場であることが分かるであろう。全自由度(6次元)を考慮した計算も可能となっているが、図 10 は 4 次元モデルの

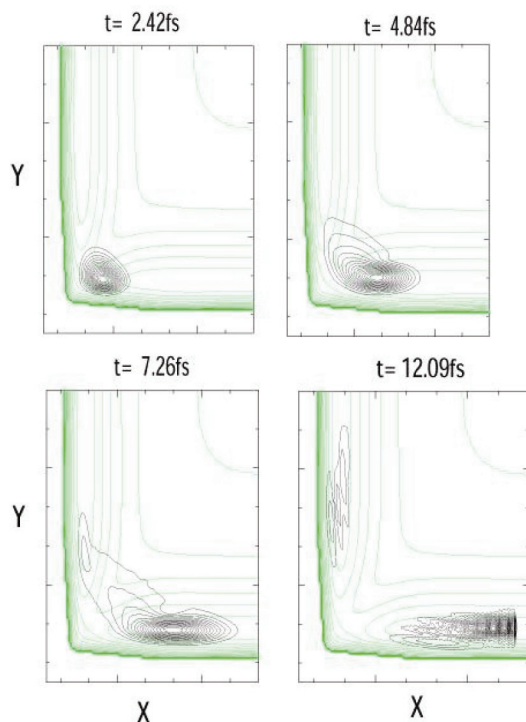


Figure 7. Selective dissociation of a water molecule with the use of quadratic chirping for excitation and directed momentum in the X-direction.

場合のものである。

上述した通り、この半古典的な最適制御理論と 3.1 小節で述べた 2 次チャープ法とを合体すれば、電子状態遷移を含めた色々な過程の制御・設計とその解釈が可能となる。

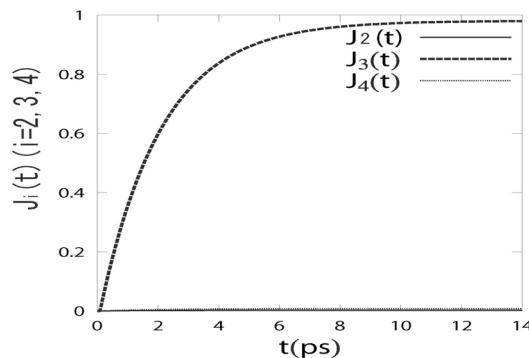


Figure 8. Control of the dissociation $\text{HI} \rightarrow \text{H} + \text{I}^*(2)$, $\text{H} + \text{I}(3,4)$ with the use of complete reflection phenomenon. Time-dependence of the dissociation flux on each excited state.

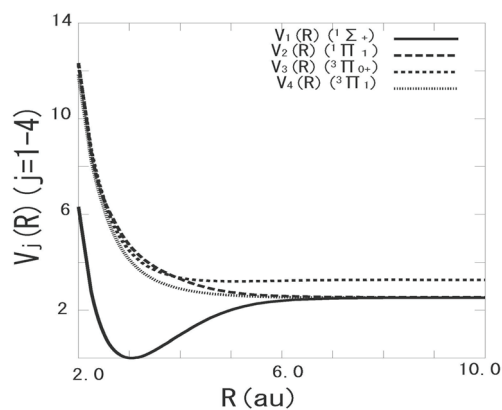


Figure 9. Potential energy curves of HI. Unit for energy is 10^4 cm^{-1} .

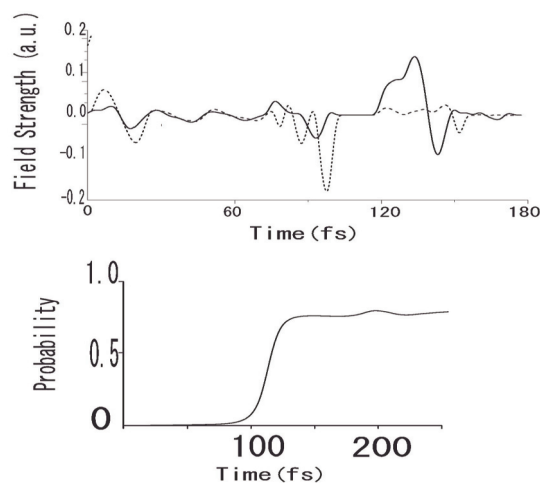


Figure 10. Time-dependences of optimal laser field (solid line: component along the molecular axis) and isomerization probability for $\text{HCN} \leftrightarrow \text{CNH}$.

4. 分子機能の開発と制御

4.1 分子スイッチの可能性

非断熱トンネル型で現れる完全反射現象を用いれば分子スイッチを考えることができる²⁷。非断熱トンネル型ポテンシャルのユニットを幾つか並べると、その周期性からあるエネルギーで完全透過が起こるが、何らかの手段で一つのユニットのポテンシャルの形を変えてそのエネルギーで完全反射が起こるようにすると透過⇄反射のスイッチを実現することが出来る。図 11 に計算例を示す。座標原点に 2 ユニットのポテンシャルを置いている。波束の平均エネルギーを完全透過のエネルギーにしておき、時刻 t_s に完全反射条件に変えると未透過の部分が完全に跳ね返されている。

4.2 フォトクロミズムの制御

第一節で述べたが、フォトクロミズムは分子機能の一つの典型例である。ポテンシャルエネルギー曲面の円錐交差が重要な役割をしており、レーザーを旨く設計することによってその変換効率を高めることが出来る。第一に、2 次チャープを用いれば、励起効率をうんと高められる。更に、励起波束の円錐交差での非断熱遷移を制御して効率を高めることも出来る。最初の励起の時に、波束に非断熱遷移にとって好ましい方向への運動量ベクトルを与える訳である。3. 3 小節で述べた半古典的最適制御理論を利用して設計することができる。図 12 にシクロヘキサジエン (CHD) からヘキサトリエン (HT) への異性化反応モデルで行った計算例を示す。(a) が何もなかった場合の HT の生成の時間変化で、(b) がある方向への初期運動量を与えた場合のものである²⁸。明らかに速やかな変換が起こり、有効に HT が生成していることが分かるであろう。

4.3 水素原子の炭素環透過

フラレンは電子論的に大変安定で、壊すなどしない限り原子等の中に入れるのが容易でないことは良く知られ

ている。我々は非断熱遷移を旨く利用して原子を炭素環の中に入れられないか探っている。コラニユレンラジカルをモデルとして、その炭素 5 員環を水素原子に透過させる試みを行った。5 員環の面に垂直に水素原子が入射したとしたときのポテンシャルエネルギー曲線図を図 13 に示す²⁹。第 2 層目の炭素原子をホウ素原子で置換しており、そうすると炭素 5 員環の前後で非断熱トンネル型の遷移が起こることが分かるであろう。3 次元の波束計算を行った結果を図 14 に示す。非断熱トンネル型遷移で共鳴的に約 30% の水素が透過しうることを見出した²⁹。

5. 将来展望

非断熱遷移は化学動力学において極めて重要な役割をしており、しかも、それを制御することによって分子の機能開発に無限の可能性が齎されるはずだと考えるのは筆者だけではないであろう。それには、電子状態、特に円錐交差領域の量子化学的解析と、それに基づく非断熱遷移の解析を行うことが極めて重要となる。異性化による構造変化を制御すれば、様々な分子機械を考えることもできるは

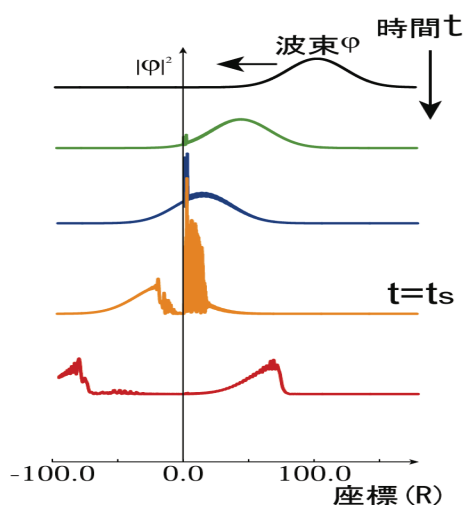


Figure 11. Model calculation of molecular switch. At time t_s the complete reflection condition is created.

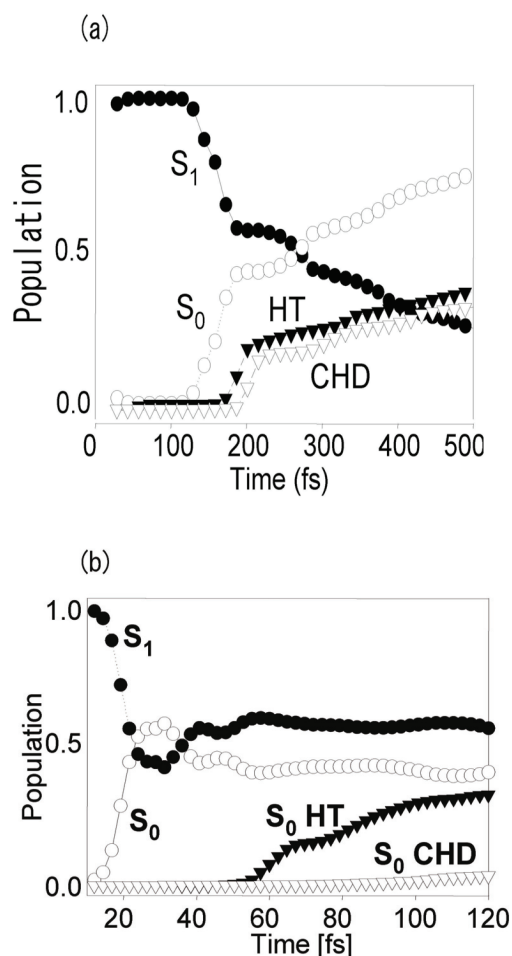


Figure 12. Time-dependence of the branching ratio between HT and CHD production from the S_1 state after photoexcitation. (a) Ordinary case, (b) The ~ 6 kcal/mol momentum is given to initial wave packet.

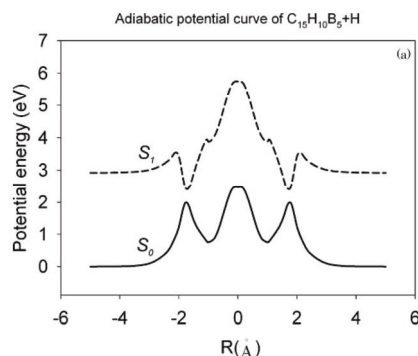


Figure 13. Potential energy curves along the direction perpendicular to the five-membered ring plane. $R=0$ corresponds to the center of the ring.

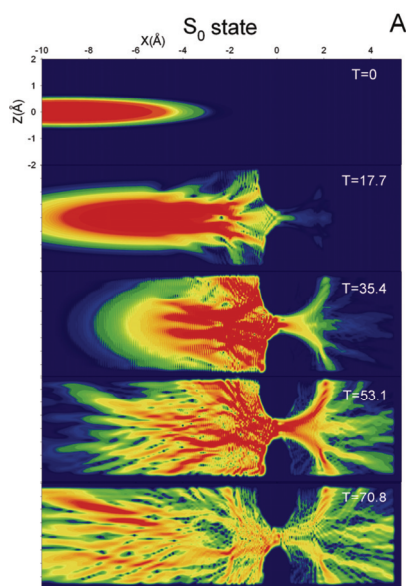


Figure 14. Two-dimensional projection of the transmission of wave packet through the five-membered carbon ring, located at the constriction. T is the elapsed time.

ずである。言うまでもなく理論と実験の協力も不可欠であり、本論文で解説した色々なアイデアが実験的に実現されることを願っている。既知の分子機能を非断熱遷移の観点から見直すことも大変重要な課題である。また、様々な生物現象をこう言う分子科学の立場で解釈し学習することも有意義であると考え。これこそがナノサイエンスの一つの真髄であり、分子科学の新しくて明るい将来の一道程を表しているのではなかろうか。

ここで述べた我々の研究の多くは、科学研究費補助金特別推進研究によって支援されたものであり、多くの共同研究者の努力の賜物である。特に、本稿で解説した研究の主要部分を遂行して下さった Gennady V. Mil'nikov, 南部伸孝, Alexey Kondorskiy, 石田俊正, 田村宏之, Yi Zhao, S. Zou, P. Oloyede の諸博士に深くお礼を申し上げる。

引用文献

- (1) Child, M. S. *Molecular Collision Theory*; Academic Press: London, 1974.
- (2) Nikitin, E. E.; Umanskii, S. Y. *Theory of Slow Atomic Collision*; Springer: Berlin, 1984.
- (3) Nakamura, H. *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories, and Applications*; World Scientific: Singapore, 2002.
- (4) Zhu, C.; Teranishi, Y.; Nakamura, H. *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *117*, 127-233.
- (5) Nakamura, H. *Adv. Chem. Phys.* **2008**, in press.
- (6) 中村宏樹. 化学反応動力学; 朝倉書店, 2004
- (7) 中村宏樹. 現代化学 No.8; **1996**, 36-42.
- (8) 中村宏樹. 日本物理学会誌. **1996**, *51*, 829-838.
- (9) Tully, J. C. In *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*; Thomson, D. L., Ed.; World Scientific: Singapore, 1998.
- (10) Jasper, A.; Kendrick, B. K.; Mead, C. A.; Truhlar, D. G. In *Modern Trends Chemical Reaction Dynamics: Experiment and Theory*; Yang, X., Liu, K., Eds; World Scientific: Singapore, 2004.
- (11) Zhu, C.; Kamisaka, H.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11036-11039.
- (12) Oloyede, P.; Mil'nikov, G. V.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144110.
- (13) Oloyede, P.; Mil'nikov, G. V.; Nakamura, H. *J. Theo. Comp. Chem.* **2004**, *3*, 91-102.
- (14) Mil'nikov, G. V.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6881-6897; **2002**, *117*, 10081-10087; **2005**, *122*, 124311.
- (15) Mil'nikov, G. V.; Yagi, K.; Taketsugu, T.; Nakamura, H.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10-13; **2004**, *120*, 5036-5045.
- (16) Mil'nikov, G.; Kuhn, V. O.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074308.
- (17) *Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules*; Jortner, J., Bixon, M., Eds.; *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106* (Part 1), 107 (Part 2).
- (18) Barzykin, A. V.; Frantsuzov, P.; Seki, A. K.; Tachiya, M. *Adv. Chem. Phys.* **2002**, *123*, 511-616.
- (19) Zhao, Y.; Liang, W.; Nakamura, H. *J. Phys. Chem.* **2006**, *A110*, 8204-8212.
- (20) Zhao, Y.; Han, M. M.; Liang, W.; Nakamura, H. *J. Phys. Chem.* **2007**, *A111*, 2047-2053.
- (21) Zhao, Y.; Nakamura, H. *J. Theo. Comp. Chem.* **2006**, *5*, 299-306.
- (22) Rice, S. A.; Zhao, M. *Optical Control of Molecular Dynamics*; Wiley: New York, 2000.
- (23) Zou, S.; Kondorskiy, A.; Mil'nikov, G. V.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084112.
- (24) Fujisaki, H.; Teranishi, Y.; Nakamura, H. *J. Theo. Comp. Chem.* **2002**, *1*, 245-253.
- (25) Nagaya, K.; Teranishi, Y.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6197-6209.
- (26) Kondorskiy, A.; Mil'nikov, G. V.; Nakamura, H. *Phys. Rev.* **2005**, *A72*, 041401; Kondorskiy, A.; Nakamura, H. *J. Theo. Comp. Chem.* **2005**, *4*, 75-87.
- (27) Nanbu, S.; Nakamura, H.; Goodman, F. O. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5445-5459.
- (28) Tamura, H.; Nanbu, S.; Ishida, T.; Nakamura, H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 034307.

(29) Nanbu, S.; Ishida, T.; Nakamura, H. *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 721-731.

(受理日 2007年5月22日)



中村宏樹（なかむらひろき）

所属：自然科学研究機構分子科学研究所 所長

専門分野：理論化学物理，連絡先：〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38

電子メール：nakamura@ims.ac.jp