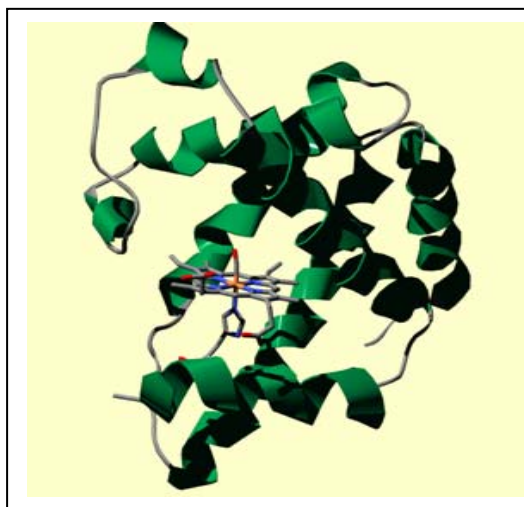


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-2. 時間分解分光
小項目	1-2-9. 超高速化学に対する理論的研究

概要（200字以内）

化学反応は分子や分子内電子の運動に支配されたフェムト秒のスケールでおこる超高速過程である。最近のレーザーの技術の進歩とともに、理論的にも超高速の分子動力学を調べるのが、大きなテーマとなっている。このような過程の多くは多数の分子が介在する量子過程であるが、この時間スケールにおいて系は常に非平衡過程にあり、関与する分子数も量子力学的に解くには多すぎるなど非常に困難な問題である。



現状と最前線

分子の量子動力学を調べるには解析的な手法から数値的手法まで様々なものがあるが、数値計算的には、孤立系を念頭に愚直に多重度のシュレディンガー方程式を解く方向と、凝縮系を念頭にレッドフィールド方程式など熱浴として働く溶媒等の分子自由度を縮約した散逸系の運動方程式を解くやり方、溶媒やタンパクの分子を古典的分子動力学で扱い、反応中心を量子力学で扱う QM/MM などの近似方法によるやり方など、3つの方法がポピュラーである。

愚直に数値計算をするやり方は、さほど近似を入れなくても10次元以上について調べることが可能である。近似を入れればもっと次元を増やすことは可能で、孤立トロポロン分子程度の量子動力学は問題なく調べることが可能である。しかし重要な化学反応の多くは凝縮相中で起こっており、そのためには最低でも1000次元程度は必要で、この方向の道のりはまだまだ長い。

凝縮系中の分子については、密度演算子行列を散逸の効果を入れながら解く必要があるので遥かに難易度が高く、高温近似など厳しい制約のもとようやく2, 3次元程度の計算が行われたというのが現状である。散逸系の問題は、解くべく方程式を模索している段階であるが、基礎方程式を導出できるグループは、世界でも僅かしかない。日本の研究者の多くは海外で開発された手法をコーディングして使っているところが多い。

分子動力学と量子力学を合わせるやり方は、発想としては古くからあるが、近年タンパク質中の生化学反応など、ヘテロな媒質中の反応を調べるニーズが大変高くなり、また PC クラスターなどの並列計算機の進歩とあいまってポピュラーになってきた手法である。この手法の問題点は、古典力学的な取り扱いと量子力学的な取り扱いの整合性にある。量子系に古典系を結びつけると、量子的な位相がこわれ、例え一部を量子力学で扱ってもその結果は限りなく古典に近いものになってしまう。そのようなアプローチで計算された結果の精度については、ほとんど検証されることなく、大規模な計算がなされているが、よく定義された系でもっとしっかりした基礎づけが必要と思われる。

大規模自由度を持つ系は、平衡、非平衡状態にかかわらず、多くの配置を取るが、これまでの多くの研究は、エネルギー的な効果しか十分みておらず、エントロピー的な効果を検討する研究も十分なされていない。結果のアンサンブルの取り方などについても、まだまだ発展が望まれる。スピン系などでは、ランダウ・ワン法などの新しいアンサンブル法が開発されているが、このような試みは、今後は溶媒やたんぱく質中などの化学反応系についても重要となるであろう。

超高速化学と理論を結びつけるためには、理論で何を計算するかという事も重要である。言うまでもないことであるが、波動関数は物理的な観測量ではない。波動関数は、多重度になるとガウス形を取りやすく、系の違いや動力学に鈍い量でもある。しかし、多くの理論家は波動関数をその最終結果としている。超高速化学の主要な実験方法はレーザーであり、理論と実験を比較するためには、その物理的な観測量である双極子や分極を計算することが不可避である。特にそれらの高次相関関数は系の違いやダイナミクスの違いに大変敏感な量であり、ポンプ・プローブや多次元 IR、ラマン分光のような最新のレーザー分光に結びついた物理量でもある。この方面の理論的研究は、運動方程式を解くというだけでなく、物理量の高次相関関数を計算する手法を開発することも重要になってきている。国内に理論研究者は多いが、レーザー分光の物理量を計算できる理論家は大変少ない。そのような人材の育成は急務と思われる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
生体系や液相での化学反応動力学を記述し、実験観測量と結びつける理論的手法の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
生体や液相中でのトンネル過程や電子移動過程などの量子動力学を正確に解く手法の開発

キーワード

量子分子動力学理論、励起状態の量子動力学、非線形超高速分光理論、

(執筆者： 谷村 吉隆)