

## 分子基礎理論第二研究部門

### 中 村 宏 樹 ( 教 授 )

A-1) 専門領域：化学物理理論、化学反応動力学論

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用
- c) 化学動力学の制御
- d) 分子スイッチ機構の提唱
- e) 超励起分子の特性と動力学
- f) 多次元トンネルの理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の量子動力学: 我々独自の超球楕円座標系とSVD( Slow/Smooth Variable Discretization )法を用いて3原子系の化学反応の量子力学的に正確な動力学を解明する手法を開発し、様々な反応系に応用して反応機構の概念化に成功している。現在は、実際の化学反応において最も重要な電子状態の変化するいわゆる電子的に非断熱な反応の量子動力学の解明に理論的手法を拡張して研究を行っている。基本的なプログラムを完成し、ポテンシャルエネルギー曲面が2枚関与する最も基本的な反応系である $\text{DH}_2^+$ 系の量子動力学を調べている。さらに、 $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 等の反応系への挑戦をも始める予定である。以上の計算は最も詳細な情報を与えてくれる散乱行列の計算に基づくものであるが、場合によっては内部状態には感知せず反応の全確率だけに興味がある場合がある。その為だけに散乱行列を計算するのは労力が掛かり過ぎる。全反応確率を直接計算する為の理論も開発している。
- b) Zhu-Nakamura理論の化学反応研究への応用: ポテンシャル曲線の交差による非断熱遷移に対して我々は完全解析解を求めたが、この理論は一般の多次元系化学反応に有効に活用出来る。ポテンシャル交差での遷移確率だけでなく遷移に伴って生じる位相に対する簡便な公式も得られており、しかも全て断熱ポテンシャルの情報から計算する事が出来るので大変便利である。この理論の応用には次の二通りが考えられる。第一は、多次元系の問題を一次元多準位の問題に変換して、多チャンネルのポテンシャル交差問題に本理論を利用する方法である。我々は3原子系の具体的反応を例にとり、超球座標を用いて一次元化して理論を応用した。全反応確率などが大変良く再現される事を確認した。3次元反応の解析的取り扱いである。しかし、このやり方では一次元化する事が容易でなく一般多次元系への応用には問題がある。第二の方法は、より近似的ではあるが古典軌道を用いる半古典力学的な手法にZhu-Nakamura理論を組み込むことである。その中でも最も簡単な方法はTSH( Trajectory Surface Hopping )法に組み込むものである。さらに、位相の効果も取り入れるものとしては初期値表示( Initial Value Representation )での半古典力学理論を用いるものである。こういう理論の開発によって大きな電子的非断熱反応系をも精度良く取り扱うことが出来るようになる筈である。 $\text{H}_3^+$ の共線系反応でTSHにZhu-Nakamura理論を組み込んだ計算を既に行い良い結果を得ている。
- c) 分子過程の制御: レーザー技術の進歩によって化学反応の制御が現実味のある事として議論される様になってきた。我々は二つの新しいアイデアと独自の理論を用いて様々な分子過程を制御する可能性の研究を行っている。どち

らも、レーザーの衣を着た状態とそれらの間に誘起される非断熱遷移を利用するものである。第一の考えは、誘起されたポテンシャル交差のところでレーザーのパラメーター(周波数や強度)を掃引して非断熱遷移を望みの方向へ起させるものである。Zhu-Nakamura理論を基礎にした時間依存非断熱遷移の理論を用いて最適条件を探すことが出来る。第二の考えは、非断熱トンネル型の遷移で起こる完全反射現象(これも我々が見出し定式化した)を利用するものである。2次元系のモデルで光解離を選択的に出来ることを示した。

- d) 非断熱遷移理論のさらなる研究:透熱状態と結合の両者共に指数関数で表現される指数関数モデルの解析解を求める努力をしている。これは、適当な極限を取るとLandau-Zener公式とRosen-Zener公式に導くので、交差型と非交差型を統合する統一理論構築の候補として研究している。もう一つの研究は無限遠方で縮重した二つの準位の間の遷移である。これは、今迄に知られているものとは異なる種類のもので、新しいタイプの非断熱遷移である。
- e) 多次元トンネルの理論:最近、インスタントン理論を実際に使い易い形に書き直すことに成功した。現在、多次元系の二重井戸におけるエネルギー分裂を評価する有効な理論を構築している。まずは、周期軌道を効率良く探す手法を開発し、その周りの作用の効果を取り入れてトンネル分裂を評価するものである。マロンアルデヒドの水素結合におけるトンネル(2次元問題)を例として研究している。

#### B-1) 学術論文

**L. PICHL, H. NAKAMURA and J. HORACEK**, "Analytical Treatment of Singular Equations in Dissociative Recombination," *Comput. Phys. Commun.* **124**, 1 (2000).

**C. ZHU, H. NAKAMURA and K. NOBUSADA**, "Electronically Adiabatic Chemical Reactions Analyzed by the Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transition," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 557 (2000).

**M. WOJCIK, H. NAKAMURA, S. IWATA and W. TATARA**, "Theoretical Study of Multidimensional Proton Tunneling in the Excited State of Tropolone," *J. Chem. Phys.* **112**, 6322 (2000).

**L. PICHL, V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions in a Two-State Exponential Potential Model," *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 3361 (2000).

**L. PICHL, H. NAKAMURA and J. HORACEK**, "Complete Reflection in Two-State Crossing and Non-Crossing Potential Models," *J. Chem. Phys.* **113**, 906 (2000).

**K. NOBUSADA, H. NAKAMURA, Y. LIN and B. RAMACHANDRAN**, "Quantum Reaction Dynamics of  $O(^3P) + HCl$  on a New ab initio Potential Energy Surface," *J. Chem. Phys.* **113**, 1018 (2000).

**K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA**, "Laser Control of Molecular Photodissociation with Use of the Complete Reflection Phenomenon," *J. Chem. Phys.* **113**, 6197 (2000).

**Y. LIN, B. RAMACHANDRAN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA**, "Quantum-Classical Correspondence in the  $O(^3P) + HCl$  and  $Cl(^2P) + OH$  Reactions for Total Angular Momentum  $J = 0$ ," *J. Chem. Phys.* **114**, (2001).

#### B-3) 総説、著書

**H. NAKAMURA**, "Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge —Beyond the Transition State, The Transition State— A Theoretical Approach," T. Fueno, Ed., Kohdansha and John Wiley & Sons, pp. 193–215 (1999).

**M. HIYAMA and H. NAKAMURA**, "Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules, Structure and Dynamics of Electronic Excited States," J. Laane, H. Takahashi and A. Bandrauk, Eds., Springer-Verlag, pp. 296–315 (1999).

**H. NAKAMURA**, "Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems, and Their Generalizations and Applications," XXI-ICPEAC Invited Papers, Y. Itikawa *et al.*, Eds. American Institute of Physics, pp. 495–509 (2000).

**K. MITSUKE AND H. NAKAMURA**, "Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules (Satellite of ICPEAC XXI)," *Comm. Atom. & Molec. Phys., Comm. Modern Phys.* **2**, part D, 75 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. NAKAMURA**, "Semiclassical Theories of Nonadiabatic transitions and Their Applications," Workshop on Nonadiabatic Dynamics, Colorado (U. S. A.), July and August 2000.

**H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics," MOLEC2000, Jerusalem (Israel), September 2000.

**H. NAKAMURA**, "Theoretical Studies on Dynamics of Electronically Nonadiabatic Reactions," IV-AISAMP(原子分子物理アジアセミナー) Taipei (Taiwan), October 2000.

**H. NAKAMURA**, "Control of Molecular Processes by Periodic Sweeping of Lasers," PACIFICHEM2000 (Symposium No.103 "Laser Control and Manipulation of Molecules"), Hawaii (U. S. A.), December 2000.

#### B-5) 受賞

中村宏樹、中日文化賞(2000).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員(1981-94).

学会の組織委員

ICPEAC(原子衝突物理学国際会議)第9回組織委経理担当(1979).

ICPEAC(第17回及第18回)全体会議委員(1991, 93).

ICPEAC(第21回)準備委員会委員、運営委員会委員.

AISAMP (Advisory Committee) (1997-).

Pacificchem 2000 (Symposium organizer) (2000).

文部省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-95, 98-).

学術雑誌編集委員

*Computer Physics Communication*, Specialist editor (1986-).

科学研究費の研究代表者等

重点領域研究班長(1992-95).

特定領域研究計画班代表者(1999-).

基盤研究代表者(1998-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

ウオータールー大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月 - .