

## 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:我々独自の理論的手法を用いて、実際の化学現象にとって重要な電子状態の変化するいわゆる電子的非断熱反応の量子動力学機構解明の研究を始めた。手法としては、超球楕円座標とR-行列伝播法を用いている。今までに行ってきた電子的に断熱な反応の研究に用いていた手法やプログラムを拡張・改善している。後述するが、将来、大きな反応系にも適用出来る様に半古典力学的な理論の開発をも進めているが、量子力学的厳密計算はその有効性を調べる為の基準とすることをも目的としている。そこで、先ず、 $\text{DH}_2^+$ 系の研究から始めた。(全角運動量がゼロの場合の計算を既に終え、一般の場合への拡張を進めている。ポテンシャルエネルギー曲面は2枚が関与しており、基底状態には深い井戸が存在する。この井戸の為に断熱的な反応はほぼ統計的に進行するが、非断熱反応は統計性から大きくずれ非断熱遷移の動力学への影響が顕著に現れる。現在、 $\text{O}(\text{D})\text{HCl}$ 系の研究も始めている。熱反応速度定数などを評価する時には、反応物や生成物の内部状態には頓着せずに反応が起こったかどうかを表す全反応確率(初期及び終内部状態に関する和をとったもの)が重要な物理量になる。この場合には、散乱行列からではなく直接これを評価する理論が重要になる。我々は、Millerらの理論に存在する不定性などの問題を含まない確実な理論を構築した。さらに、グリーン関数の安定した新しい評価法やR-行列伝播の新しい方法などをも開発して、計算の効率を上げる努力をしている。
- b) Zhu-Nakamura理論に基づく半古典動力学理論の開発:電子状態変化を伴う大きな化学あるいは生物系の動力学はまともに量子力学的に扱うことは出来ない。そこで、有効な半古典力学的な理論を開発する必要がある。ポテンシャルエネルギー曲面上の動力学を古典軌道で記述し、非断熱遷移をZhu-Nakamura理論で扱う方法が最も有効であると考えられる。最も簡単な手法は、いわゆるTSH(Trajectory Surface Hopping)法に我々の理論を組み込むものである。3次元の $\text{DH}_2^+$ 系でこの計算を行い、我々の理論が大変よく働くことを証明した。Landau-Zener公式を用いたのでは、驚くべきことに、初期の振動状態が高い時や全エネルギーが大きい時でも、正しい結果を再現出来ないことが分かった。つまり、3次元以上の現実的な高次元系では、Landau-Zener公式では扱うことの出来ない古典的に許されない遷移が極めて重要な役割を演じることが分かった。しかも、Zhu-Nakamura理論を使うことによってこれが見事に解決される。ただし、以上の取り扱いでは位相の効果が無視されている。これをさらに改良するには、IVR(Initial Value

Representation)半古典理論に位相をも含めたZhu-Nakamura理論を組み込めば良い。また、化学動力学で広く現れる円錐交差型の問題にも理論の適用を進めて行くことが必要である。これによって、大きな化学・生物系の取り扱いも可能になると考えている。

- c) 分子過程制御の理論:我々は、いわゆる光の衣を着た状態の間の非断熱遷移がレーザーによる分子過程制御にとって極めて基本的で重要であるという観点から、新しい理論を提唱してきた(Teranishi-Nakamura理論)。しかし、この理論で要求されるレーザーパラメーターの周期的掃引が実験的に実現しにくいことから、我々は新たに、線形チャープパルス列によって等価なことが出来ることを示し定式化をも行った。この理論に基づく色々な過程の研究を、実験家との協力をも目指して進めている。近接準位内の特定準位を選択的に効率良く励起する方法や、分子の電子励起状態を高効率で励起する方法などの研究を行った。将来は、多次元系への応用をも視野に入れた研究を行う。また、非断熱トンネル型遷移における完全反射現象を利用した制御の研究も進めている。
- d) 多次元トンネルの理論:最も典型的な量子効果であるトンネル現象の多次元理論は依然として完全ではない。我々は最近、インスタントン理論に基づいて任意の多次元二重井戸系において容易にエネルギー分裂を計算することの出来る手法を開発した。それは、周期軌道を効率良く見出す方法とそのまわりの量子効果を取り入れる手法とからなっている。3次元のHO<sub>2</sub>分子と21次元のマロンアルデヒド分子のプロトン移動に適用しその威力を示した。現在、量子化学者との協力により、マロンアルデヒドの正確なポテンシャルを用いた計算を実行している。さらに、理論をトンネルによる崩壊過程へと拡張する予定である。
- e) 非断熱遷移基礎理論の拡充:具体的過程にとって最も重要なポテンシャル交差による非断熱遷移に対しては、既に述べた通り、完全解としてのZhu-Nakamura理論を完成しているが、その他の型の遷移に対する解析的理論の構築をも目指している。最近の成果は、漸近領域で縮重しているポテンシャルの間の遷移に対する理論である。

#### B-1) 学術論文

**G. MIL'NIKOV, H. NAKAMURA and J. HORACEK**, "Stable and Efficient Evaluation of Green's Function in Scattering," *Comp. Phys. Commun.* **135**, 278 (2001).

**O. I. TOLSTIKHIN, V. N. OSTROVSKY and H. NAKAMURA**, "Cumulative reaction Probability and Reaction Eigenprobabilities from Time-Independent Quantum Scattering Theory," *Phys. Rev. A* **63**, 0402707 (2001).

**V. I. OSHEROV and H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic dynamics: Transitions between asymptotically degenerate states," *Phys. Rev. A* **63**, 052710 (2001).

**C. ZHU, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA**, "New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory," *J. Chem. Phys.* **115**, 3031 (2001).

**G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA**, "Practical Implementation of the Instanton Theory for the Ground State Tunneling Splitting," *J. Chem. Phys.* **115**, 6881 (2001).

**G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA**, "Use of Diabatic Basis in the Adiabatic by Sector R-Matrix Propagation Method in Time-Independent Reactive Scattering Calculations," *Comp. Phys. Commun.* **140**, 381 (2001).

#### B-3) 総説、著書

**C. ZHU, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions due to Curve Crossings: Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems and Their Applications," *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127-233 (2001).

**Y. TERANISHI, K. NAGAYA and H. NAKAMURA**, "New Way of Controlling Molecular Processes by Lasers," in *Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics*, R. J. Gordon and Y. Fujimura, Eds., World Scientific, pp. 215-227 (2001).

#### B-4) 招待講演

**H. NAKAMURA**, "Quantum and Semiclassical Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions," Workshop on Quantum Reaction Dynamics, Pasadena (U. S. A. ), January 2001.

**H. NAKAMURA**, "Analytical Treatment of the K-Matrix Integral Equation," American Chemical Society Symposium, Chicago (U. S. A. ), August 2001.

中村宏樹, 「化学反応動力学 その根本性と発展性」, 立体反応ダイナミクス研究会, 2001年5月.

中村宏樹, 「反応動力学理論の現状 反応速度との関わりにおいて」, 新化学発展協会, 2001年8月.

#### 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(1981-1994).

##### 学会の組織委員

ICPEAQ (原子衝突物理学国際会議)第9回組織委経理担当(1979).

ICPEAQ (第17回及第18回)全体会議委員(1991, 1993).

ICPEAQ (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).

##### 文部科学省、学術振興会等の役割等

学術審議会専門委員(1991-1995, 1998- ).

##### 学術雑誌編集委員

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

*Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, Executive Editor (2001- ).

##### 科学研究費の研究代表者等

重点領域研究班長(1992-1995).

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

ウォルター大学応用数学科, 客員教授, 1994年7月-.

名古屋大学大学院理学系, 2001年7月.