

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) 多次元トンネル理論の構築と応用
- f) 超励起分子の特性と動力学

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: 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の解明を我々独自の計算手法で進めている。後述するが、大きな系にも適用出来る半古典力学的な手法の開発を別途進めているが、この計算はその有効性を調べる為の基準ともなる。昨年度は、 DH_2^+ 系の計算を行った。今年度は計算科学研究センターの方々との協力により $\text{O}(\text{D})\text{HCl}$ 系への挑戦を開始した。反応にとって重要な寄与をすると考えられる3枚の断熱ポテンシャルエネルギー曲面を現状で最も高い精度の量子化学計算で評価し、その上での量子動力学の計算を3枚のポテンシャル別々に我々独自の計算手法を用いて実行した。非断熱結合の効果はまだ取り入れていないが、励起状態の効果調べたのは世界で始めてであり、反応の確率や分岐比等へのその重要性を指摘した。2枚の励起状態はいずれも、深い井戸を持つ基底状態とは違って反発型であり、その故にこれらのポテンシャル上の反応はポテンシャルリッジ近傍における振動非断熱に基づく高い選択性を示すことも分かった。詳細は省略するが、今後は全角運動量がゼロ以外の場合の計算、及び電子的非断熱遷移の効果等をも調べていく予定である。また、 R -行列伝播法を一般化し計算効率を上げると共に、散乱行列だけでなく色々な物理量を同時に計算出来る手法の開発も行った。この手法を用いて、共鳴状態の解析を精度良く行えることを実証した。
- b) Zhu-Nakamura理論を利用した半古典力学理論の開発と応用: 電子状態の変化を伴う大きな化学あるいは生物系の動力学を有効に扱うことの出来る理論の開発を目指している。昨年度は、古典軌道ホップ (Trajectory Surface Hopping) 法にZhu-Nakamuraの解析理論を組み込みポテンシャルエネルギー曲面の交差シームを有する DH_2^+ の反応系を解析し、我々の理論の有効性を示すことに成功した。多次元系において、古典的に許されない非断熱遷移が重要な役割をすることが明確になり、Zhu-Nakamura理論の大次元系への応用の意義が明らかになった。今年度は、円錐交差型の場合及び非断熱トンネル型の場合の3次元反応について同様な検証を行っている。この結果を踏まえて、より大きな系への挑戦を始める。また、位相の効果を調べることも大事であり、IVR (Initial Value Representation) 表現での半古典力学に、やはりZhu-Nakamura理論を組み込み、どのような場合に位相の効果が無視できないのか、その基準を定式化する努力を行う。それによって、要求される精度と系の大きさに応じて最適な手法が何であるのかの指針を確立したい。更には、後述する様な我々独自の多次元トンネル理論をもこれらの枠組みの中に組み込み、トンネル現象が介在する系にも適用出来る一般的な理論を開発していく。

c) 分子過程制御の理論: レーザーによって誘起される光の衣を着た状態の間の交差で、レーザーパラメーターを周期的に掃引することによって分子過程を効率良く制御するという我々のオリジナルなアイデア(Teranishi-Nakamura理論)が、実験が行い易い線形チャープパルス列を用いて同様に実現出来る事を理論的に示すことに成功し、モデルに基づく数値計算でも実証することが出来た。現在、実験家との協力により、原子における近接準位の選択的励起の例で具体的実験が計画されている。

我々は更に、多次元系に適用出来る理論の開発を目指して、半古典力学的理論、我々の制御理論、及びZhu-Nakamura理論を合体することを計画している。通常の最適制御理論は2次元系には上手く適用出来ているが、3次元以上になると本質的な困難がある。我々は、これを克服したいと思っている。

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。HI分子の光解離における分岐比の制御がレーザー周波数と初期振動状態を旨く選ぶことによって行えることを、数値計算を実行して示した。三つの解離型励起状態の中、二つが基底状態のI原子に相関し、一つが励起状態I*に相関しているが、I*/Iの比率を高い効率で制御することが出来る筈である。これについても、実験家との協力により、具体的実験の計画が進行している。

最後に、強いレーザー (10^{13} – 10^{14} W/cm²) によるH₂⁺とHD⁺の解離過程を、実験を再現する形で評価することに成功した。時間依存のSchrödinger方程式を、解離の連続状態を含めて扱うには微積分方程式を解かねばならないが、積分核を旨く取り扱う手法を開発し、効率良く解くことが出来た。欧米で行われた実験を再現し、連続状態を経由するRaman型の過程が重要な役割をしていることを示した。

d) 多次元トンネルの理論: 昨年、事実上任意多次元の対称二重井戸におけるエネルギー分裂を、精度良く評価することの出来る理論 (Mil'nikov-Nakamura理論)を開発した。21次元のマロンアルデヒド分子に適用し、Thompson等が用いたの全く同じポテンシャルを用いて、彼等の結果及びポテンシャルが正しくないことを示した。量子化学グループとの協力により、精度の高いポテンシャルを計算し、我々の理論を用いてエネルギー分裂を再評価し、実験値との良い一致を得た。我々の理論が大次元系にも有効に適用出来る事を示すことが出来た。この理論は、更に、準安定状態のトンネルによる崩壊過程に拡張され、エネルギー分裂の場合と同様に、任意多次元系に適用することが可能である。今後は、トンネル反応の理論を構築すること及び前二者(エネルギー分裂と崩壊)で振動状態が励起している場合への理論の拡張が必要である。

e) 非断熱遷移理論の拡充: 我々は、ポテンシャル交差問題の最も重要な場合に対する完全解であるZhu-Nakamura理論を確立する一方、その他の場合に対する研究をも行ってきている。例えば、指数関数モデルの特別な場合の厳密解や漸近縮重状態間の非断熱遷移の解などをロシアの科学者との協力によって求めて来ている。現在は、時間と座標変数の両者が関与する非定常な問題に対する解析解への挑戦を行っている。これは、時間依存レーザー場中における分子過程の解釈などにとって重要な筈である。最低2変数の問題で容易ではないが、物理的に意味のある近似の下での解を得る努力をしている。例えば、空間座標に関して線形のポテンシャルが1次チャープされたレーザー場の中にある時の非断熱遷移確率の表式などが求まっている。

B-1) 学術論文

H. KAMISAKA, W. BIAN, K. NOBUSADA and H. NAKAMURA, “Accurate Quantum Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions in the DH₂⁺ System,” *J. Chem. Phys.* **116**, 654–665 (2002).

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, “Regularization of Scattering Calculations at R-Matrix Poles,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L791–794 (2001).

C. ZHU, H. KAMISAKA and H. NAKAMURA, “New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory. II. Application to the Charge Transfer Processes in the 3D DH_2^+ System,” *J. Chem. Phys.* **116**, 3234–3247 (2002).

P. KOLORENC, M. CIZEK, J. HORACEK, G. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, “Study of Dissociative Electron Attachment to HI Molecule by Using R-matrix Representation for Green's Function,” *Physica Scripta* **65**, 328–335 (2002).

H. FUJISAKI, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Control of Photodissociation Branching Using the Complete Reflection Phenomenon : Application to HI Molecule,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 245–253 (2002).

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Control of Molecular Processes by a Sequence of Linearly Chirped Pulses,” *J. Chem. Phys.* **117**, 9588–9604 (2002).

S. NANBU, H. KAMISAKA, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ System I. Ab Initio Global Potential Energy Surfaces for the $1^1A'$, $2^1A'$, and 1^1A States,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 263–273 (2002).

H. KAMISAKA, S. NANBU, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ System II. Dynamics on the Ground $1^1A'$ State and Contributions of the Excited ($1^1A'$ and $2^1A'$) States,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 275–284 (2002).

H. KAMISAKA, S. NANBU, W. BIAN, M. AOYAGI, K. TANAKA and H. NAKAMURA, “Chemical Reactions in the $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ System III. Quantum Dynamics on the Excited ($1^1A'$ and $2^1A'$) Potential Energy Surfaces,” *J. Theor. Comput. Chem.* **1**, 285–293 (2002).

B-3) 総説、著書

K. NAGAYA, Y. TERANISHI and H. NAKAMURA, “Selective Excitation Among Closely Lying Multi-Levels,” in “Laser Control and Manipulation of Molecules,” A. Bandrauk, R. J. Gordon and Y. Fufimura, Eds., Am. Chem. Soc., *ACS Symposium Series* **821**, 98–117 (2001).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Laser Control of Molecular Processes,” in “Science of Superstrong Field Interactions,” K. Nakajima and M. Deguchi, Eds., Am. Phys. Soc., 355–361 (2002).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Dressed States and Laser Control of Molecular Processes,” Shonan Lecture (The Graduate University of Advanced Studies), Hayama, March 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics,” International Conference on Current Developments in Atomic, Molecular and Chemical Physics with Applications, Delhi(India), March 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics,” Sweden-Taiwan -Japan Workshop on Chemical Dynamics, Stockholm, June 2002.

H. NAKAMURA, “Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transition and Tunneling,” “Quantum Dynamics of Chemical Reactions,” “Laser Control of Molecular Processes,” Invited Lectures at Nanjing University, Nanjing, August 2002.

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions and Resonances in Chemical Reaction Dynamics,” US-Japan Joint Seminar, Hayama, December 2002.

中村宏樹,「化学反応動力学」,CAMMフォーラム「コンピューターによる材料開発・物質設計を考える会」,東京,2002年1月.

B-5) 受賞、表彰

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 (1999).

AISAMR(アジア原子分子物理国際シンポジウム)Advisory committeeメンバー (1997, 2002).

Pacificchem 2000 シンポジウム組織者 (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, 1998-2002).

学会誌編集委員

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、班長等

特定領域研究計画班代表者 (1999-2001).

基盤研究代表者 (1998-2000, 2001-2003).

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-)

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦 未来をになう皆さんへ」.

B-7) 他大学での講義、客員

南京大学理論及計算化学研究所, 2002年8月.

総研大サマースクール, 2002年8月.