

## 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) 化学動力学のレーザー制御
- d) 多次元トンネル理論の構築と応用
- e) 超励起分子の特性と動力学
- f) 分子機能の開発を目指して

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の動力学: 実際の化学反応において電子状態の変化する電子的に非断熱な化学反応が重要であることに鑑み、かかる反応を取り扱うための理論的手法の開発と具体的応用を進めている。正確な量子力学的な計算については、3原子系でポテンシャルエネルギー曲面の交差領域で透熱表現を仮定する範囲内で(計算の規模が大きくなりすぎるが)、原理的には計算可能なコードを既に開発している。一方、大次元系にも適用出来る様にする為に古典および半古典力学的な手法の開発を進めている。古典的手法では、TSH( Trajectory Surface Hopping )法を用い、ホップの確率計算には我々独自のZhu-Nakamura理論での確率表式を用いる。古典的に許されない遷移をも正しく取り扱えるので、例えば、Landau-Zener公式を用いた場合よりも遥かに良いことが既に判っている。Landau-Zener型交差を持つ  $\text{DH}_2^+$  でそれを既に示し、現在は非断熱トンネル( Nonadiabatic Tunnel )型遷移を有する系についての計算を実行している。以下に述べるトンネル理論をも取り入れて大きな系にも適用出来る手法を開発している。更に、位相の効果をも含めた半古典力学的手法の開発も進めている。これには、凍結波束の伝播を用いるHerman-Kluk理論に位相まで含めたZhu-Nakamura理論を組み込んでいる。1 - 2次元系でのテストを終えよく働くことを確認している。量子力学的計算では、 $\text{O}(\text{D})\text{HCl}$  系の計算を進めている。
- b) 非断熱遷移の基礎理論の構築と応用: Zhu-Nakamura理論の応用については、上記の反応を含めて以下で述べるc)、f)等でも進めている。基礎理論の開発では、まず、空間座標と時間の両方に依存する(偏微分方程式の)問題に対する高エネルギー近似での公式を求めることに成功した。ポテンシャルが空間座標の一次関数で周波数が時間の一次関数で変化するレーザー場が存在する場合の解である。周波数が二次関数の場合にも解が得られることが判っている。第二の課題は、レーザー場中での各種原子衝突過程の問題を高及び低周波数近似の下で取り扱うものである。第三の課題はボーズ・アインシュタイン凝縮系における原子の光会合過程(時間依存の非線形非断熱遷移問題になる)の問題である。非線形結合微分方程式の問題で、レーザー周波数を旨く制御することによって分子生成の効率を制御する基礎理論が構築されうる。
- c) 化学動力学のレーザー制御: レーザーによる分子過程の制御に関する我々独自のアイディアは、フロケ表示、つまり光子の衣を着た状態の表現を用いること、及び、この表現での非断熱遷移を制御することである。着衣状態表

現での解析」はレーザーの周波数が遠赤外の様な低周波数の場合を除いて大変良い近似で成立する。また、状態遷移は非断熱遷移を介して最も有効に起こる訳で、それに対する解析的基本理論を我々は有しており、しかも、周期チャープによる完全制御法の理論を構築している。これらの理論は、当然ながら、エネルギー準位に対するものなので、波束の運動を扱う時には、これら解析理論に基づいて得られる制御パラメーターを第一近似として更に改良を加える努力を行う。この基本姿勢に基づき、波束の運動、即ち、断熱ポテンシャル上の動きと非断熱遷移によるポテンシャルエネルギー曲面間の乗り移りを制御することを考える。先ず、2原子分子でそのポテンシャルエネルギー曲線の形や質量の違いによって色々な制御方法を提唱しようとしている。さらに、多次元系への拡張を可能にする為に最適制御理論を古典軌道に基礎を置く半古典力学で再構成し直すことを考えている。量子力学的な最適制御理論では、数値計算がどうしてもグリッド法に基づくこととなり、実際の計算が2次元系までに限られている。我々は、半古典理論を用いてこの壁を破りたいと思っている。既に基本的定式化は終えている。

- d) 多次元トンネル理論の構築と応用: トンネルには、二重井戸におけるエネルギー分裂、トンネルを介しての崩壊、反応におけるトンネルの三種類の現象がある。いずれについても、3次元以上の多次元系に適用出来る正確な理論はなかったが、我々は、最初の二つの問題に対してインスタントン理論を実用性のあるものに定式化し直す事によって高い精度で高次元系を扱い得る理論の開発に成功した。インスタントンと称する周期軌道を効率良く見出す手法の開発と座標変換に対して不変な定式が基本である。9原子系のマロンアルデヒド分子の水素結合を介しての水素移動に適用し実験との極めて良い一致を得ている。高次元系で高精度の量子化学計算を限られた空間配置で行うだけで精度良くエネルギー分裂等を評価する手法をも開発した。振動励起状態に対する理論も構築した。一方、古典あるいは半古典論的な反応動力学にとって重要な問題の一つはトンネル効果を如何に取り入れるかである。それには先ず、古典軌道上で火線(1次元系での転回点に相当)を効率良く見出す方法の開発が必要である。我々は、軌道がカオス的に振舞う場合であっても火線を効率良く見出す手法を開発した。この火線からインスタントンのトンネル軌道を走らせることによってトンネル効果を反応に取り入れることが出来る。
- e) 超励起分子の動力学: 二種類の超励起状態(多電子或いは内殻電子が励起した状態(第一種)、及び振動回転励起したリユードベリー状態(第二種))が関与する動力学を律する重要なパラメータとして、夫々のポテンシャルエネルギー曲線以外に電子結合(第一種の状態と連続状態の結合)と量子欠損がある。我々は最近、2原子分子の核間距離に依存した量子欠損を電荷分布から解析的に評価する理論を構築することに成功した。核間距離依存性を実験から求めることは容易ではないので、有効な理論となり得る。
- f) 分子機能の開発を目指して: 我々は非断熱トンネル型の遷移で完全反射現象が起こることを見出しているが、これを積極的に利用することによって分子に機能を持たせることが出来るはずであると考えている。また、フォトクロミズム等の機能においても非断熱遷移が重要な役割をしている筈であり、非断熱遷移を積極的に制御することによって、分子の新しい機能を開発できる筈であると考えている。具体的分子を例にとって電子状態の量子化学計算をも行いつつ各種可能性を追求している。

#### B-1) 学術論文

**A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA**, "Photodissociation of  $\text{H}_2^+$  and  $\text{HD}^+$  in an Intense Laser Field," *Phys. Rev. A* **66**, 053412 (8 pages) (2002).

**G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA**, "Calculation of Resonances in the  $\text{dt}\mu$  Molecule by the R-Matrix Method," *Phys. Rev. A* **67**, 034501 (4 pages) (2003).

**G. V. MIL'NIKOV, K. YAGI, T. TAKETSUGU, H. NAKAMURA and K. HIRAO**, "Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Application to Malonaldehyde," *J. Chem. Phys.* **119**, 10–13 (2003).

**H. NAKAMURA and E. A. SOLOVJEV**, "Semiclassical Theory for the Quantum Defect Function of Diatomic Molecules," *J. Phys. B* **36**, 3697–3705 (2003).

**H. NAKAMURA**, "Analytic Solution to Wave Packet Dynamics in a Laser Field: the Case of Linear Chirp," *Chem. Phys.* **295**, 269–273 (2003).

#### B-3) 総説、著書

**L. PICHL, M. HIYAMA and H. NAKAMURA**, "Analytical Treatment of the K-Matrix Integral Equation in the Dynamics of Superexcited Molecules," in *Dissociative Recombination of Molecular Ions with Electrons*, S. L. Guberman, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publ., p.167–176 (2003).

**H. NAKAMURA**, "Nonadiabatic Transitions and Chemical Dynamics," in *Current Developments in Atomic, Molecular, and Chemical Physics with Applications*, Man Mohan, Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York, p.71–77 (2002).

#### B-4) 招待講演

中村宏樹, 「レーザーで反応を制御する」, 日本学会会議講演会「原子分子光科学の最前線」, 東大理化学, 2003年6月.

中村宏樹, 「レーザーによる反応制御の可能性を操る」, 特定領域「強光子場分子制御」領域セミナーにて招待講演, 東大理化, 2003年5月.

**H. NAKAMURA**, "Quantum and Semiclassical Dynamics of Chemical Reactions, Multi-Dimensional Tunneling, and Laser Control of Molecular Processes," Workshop on "Quantum Reactive Scattering," San Lorenzo de El Escorial (Spain), June 2003.

**H. NAKAMURA**, "Theory of Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Full Dimensional Treatment of Hydrogen Transfer in Malonaldehyde," Multidimensional Quantum Reaction Dynamics 2003, Berlin, July 2003.

**H. NAKAMURA**, "New Developments in the Theory of Nonadiabatic Transitions: Zhu-Nakamura Theory and Some Others," Moscow–Chernogolovka Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics, Moscow, Chernogolovka, August 2003.

**H. NAKAMURA**, "Applications of the Zhu-Nakamura Theory to Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics," G. Billing Memorial Symp., Copenhagen, August 2003.

**H. NAKAMURA**, "Semiclassical Theory of Laser Control of Molecular Processes: Importance of Nonadiabatic Transition," Intern. Symp. on Ultrafast Intense Laser Science 2: Propagation and Interaction, Lac Delage, Quebec (Canada), September 2003.

#### B-6) 受賞、表彰

中村宏樹, 中日文化賞 (2000).

#### B-7) 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 原子衝突物理国際会議 第9回組織委員会, 経理担当 (1979).

ICPEAQ 第17回及び第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).

AISAMP(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).

Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics. Internat. Advisory Committee Member (Moscow-Chernogolovka, August 2003).

##### 文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1991-1995, 1998-2002, 2002- ).

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003- ).

##### 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).

特別推進研究代表者 (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-8) 他大学での講義、客員

ウォータールー大学応用数学科, ウォータールー(カナダ), -2003年6月.