

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授 (兼))

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) 化学動力学のレーザー制御
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用
- d) 分子機能の開発を目指して
- e) ボーズ・アインシュタイン凝縮と非断熱遷移

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為の理論的手法の開発と具体的応用を進めている。近似理論の良さを調べるためには、小さな系で量子力学的に厳密な計算を実行できるようにしておかなくてはならない。3原子系に適用可能な透熱表現を用いた計算コードを既に開発している。一方、大次元系にも適用できる理論として、TSH (Trajectory Surface Hopping) 法と凍結波束を用いた半古典論の開発を行った。いずれにおいても我々のZhu-Nakamura理論を組み込んでいる。正確なポテンシャルエネルギー曲面を我々独自に求めてあるO(¹D)HCl系を取り上げて、これらの手法による計算を進めている。更に、非断熱反応の熱反応速度定数を直接評価する理論を開発している。まずは、遷移状態の障壁が非断熱トンネル型のポテンシャル交差によって出来ている場合について、理論を構築し2次元系で具体的な計算を行った。交差シームの形を考慮し、しかもZhu-Nakamura理論を用いることによって正しい評価が得られることを実証した。現在、大次元系への応用を進めている。
- b) 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、光の衣を着た表現(着衣状態表現)を用い、その表現での非断熱遷移を制御することである。着衣状態表現は、レーザー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り立つ。また、非断熱遷移に対しては、我々は基本的解析理論(Zhu-Nakamura理論)を持っている。化学動力学過程制御で最も重要なのは、ポテンシャルエネルギー曲面上の波束の運動の制御と波束の電子遷移の制御である。前者については、多次元系では最適制御理論を用いる必要があるが、その効率を上げるために我々は半古典力学的理論を構築している。古典軌道を有効に用い、次元数に対してほぼ1次でスケールされる定式化を行うことに成功した。後者については、2次チャープを用いるのが良く、その際のレーザーパラメータは我々の基礎理論を用いて設計され得る。1次元及び2次元系での計算は既に行い、現実的多次元系への応用を進めている。
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用:トンネル現象には、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及び、反応におけるトンネルの3種類がある。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。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ことによって、高い精度で高次元系を扱い得る理論の開発に成功した。マロンアルデヒドやビニルラジカル等の基底

状態の分裂に適用し実験と極めてよい一致を得ている。また 振動を励起するとトンネル確率が減ると言う 極めて興味ある多次元性の効果を以前見出しているが、これを説明し得る理論の構築にも、最近、成功した。当然ながら多次元空間のインスタント軌道に垂直な方向の次元の効果によってこれが説明される。

- d) 分子機能の開発を目指して:分子が発現する機能の多くは非断熱遷移に由来していると考えられる。機構を解明しそれを制御することによって、発現効率を高めることが出来るであろうし、新たな機能を発現させることも出来るかもしれない。この際また、我々の基礎理論が重要な役割をする筈である。以前から提唱している完全反射現象を用いた分子スイッチもその例であるが、それ以外にもフォトクロミズムや分子メモリー等々も考えられる。現在は、シクロヘキサジエンとヘキサトリエンの光による変換(フォトクロミズムの例)に関する研究を進めている。また、ナノチューブによる水素収蔵の可能性をも調べている。コラヌレン分子をそのモデル系として採用し、電子励起状態が重要な役割をしており、非断熱遷移を利用することによって、水素を取り込む可能性があることが分かって来た。
- e) ポーズ・アインシュタイン凝縮と非断熱遷移:ポーズ・アインシュタイン凝縮系における原子の光会合分子生成過程は時間依存の非線形非断熱遷移の問題となる。我々は、これらに係わる解析理論の構築を進めている。時間依存の非線形連立微分方程式の問題となり、非断熱遷移の各種モデルに対応した解析解を求める努力をしている。これによって、効率の良い分子生成のやり方を探っていくつもりである。

B-1) 学術論文

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions between Asymptotically Degenerate States," *Russ. Chem. Phys.* **22**, 87–102 (2003).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, "Analytical Treatment of S-P Type Collisional Resonant Excitation Transfer," *Russ. Chem. Phys.* **22**, 103–108 (2003).

P. OLOYEDE, G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "On the Determination of Caustics," *J. Theor. Comput. Chem.* **3**, 91–102 (2004).

G. V. MIL'NIKOV, K. YAGI, T. TAKETSUGU, H. NAKAMURA and K. HIRAO, "Simple and Accurate Method to Evaluate Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules," *J. Chem. Phys.* **120**, 5036–45 (2004).

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, "Semiclassical Theory of Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory into the Frozen Gaussian Propagation Method," *J. Chem. Phys.* **120**, 8937–8954 (2004).

H. KAMISAKA, O. I. TOLSTIKHIN and H. NAKAMURA, "Full Quantum Dynamics of Atom-Diatom Chemical Reactions in Hyperspherical Elliptic Coordinates," *J. Phys. Chem. A* **108**(Billing Special Issue), 8827–8839 (2004).

K. YAGI, G. V. MIL'NIKOV, T. TAKETSUGU, K. HIRAO and H. NAKAMURA, "Effect of Out-Of-Plane Vibration on the Hydrogen Atom Transfer Reaction in Malonaldehyde," *Chem. Phys. Lett.* **397**, 435–440 (2004).

Y. ZHAO, G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Evaluation of Canonical and Microcanonical Nonadiabatic Reaction Rate Constants by Using the Zhu-Nakamura Formulas," *J. Chem. Phys.* **121**, 8854–8860 (2004).

A. ISHKHANYAN, G. P. CHERNIKOV and H. NAKAMURA, "Rabi Dynamics of Coupled Atomic and Molecular Bose-Einstein Condensates," *Phys. Rev. A* **70**, 053611 (9 pages) (2004).

B-3) 総説、著書

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition—An Origin of Mutability of This World,” in *Nonadiabatic Transition in Quantum Systems*, V. I. Osherov and L. I. Ponomarev, Eds., Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences; Chernogolovka, p. 12–36 (2004).

V. I. OSHEROV, V. G. USHAKOV and H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transitions between Asymptotically Degenerate States,” in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, A. Lagana and G. Lendvay, Eds., Kluwer Academic Publisher, p. 105–127 (2004).

中村宏樹, 「化学反応動力学」, 朝倉書店 (2004).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition and Chemical Dynamics,” 1st Asian Pacific Conference on Theor. & Comp. Chemistry Plenary Lecture, Okazaki, May 2004.

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, “Tunneling Splitting and Decay Rate in Polyatomic Molecules,” XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy Plenary Lecture, Krakow (Poland), September 2004.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Molecular Dynamic Processes,” 6th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Beijing (China), September 2004.

H. NAKAMURA, “Zhu-Nakamura Theory and Nonadiabatic Chemical Dynamics,” International Symposium on Stereodynamics of Chemical Reactions 2004, Osaka, November 2004.

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-).

学会誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

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

J. Chem. Phys., Member of Editorial Board (2003-).

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-).

その他

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-2003).

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」.

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-).

理研基礎科学特別研究員制度推進委員会委員及び審査委員会委員 (2003-).

理研ジュニア・リサーチ・アソシエイト制度推進委員会委員 (2003-).

理研独立主幹研究員制度推進委員会委員 (2004-).

財団法人東海産業技術振興財団顧問 (2004-).

愛知県科学技術会議委員 (2004-).

東京大学物性研究所協議会委員 (2004-).

B-10)外部獲得資金

特別推進研究, 「Zhu-Nakamura理論に基づく非断熱化学動力学の総合的研究」, 中村宏樹 (2003年-2005年).

基盤研究(B), 「非断熱遷移と化学动力学諸問題の統合的理論研究」, 中村宏樹 (1998年-2000年).

特定研究(A), 「物質設計と反応制御の分子物理化学」, 中村宏樹 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「電子遷移を伴う多次元化学动力学理論の開発と応用」, 中村宏樹 (2001年-2003年).