

南部伸孝(助手)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 単分子反応の代表である光解離過程の解明
- b) 二分子反応における反応の特異性に関する理論研究
- c) 機能分子の理論探索 非断熱遷移を利用した分子設計

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最も基礎的な反応過程である単分子反応の研究として光解離過程を取り上げ、理論研究を行ってきた。特にこのような系は、実験との厳密な比較が可能であり、理論の問題点が明確になる。その中で、硫化カルボニル(OCS)と一酸化二窒素(N₂O)の反応では理論研究によって電子状態間の非断熱遷移が分子の変角振動方向に沿って起こるといふ新しい現象を世界ではじめて見出した。この反応は現在、非断熱遷移を起こすプロトタイプな系として世界的に注目されている。またつい最近ではあるが、地球温暖化現象と直接関係のある成層圏におけるN₂O分子の同位体濃縮現象を世界で初めて理論計算により説明することに成功した。さらに、地球上の大気循環に関するシミュレーションを行う三次元化学輸送問題を定量的に評価することも可能となり、大気化学のみならず大気科学においても大きな進展をもたらすことができた。
- b) 二分子反応の研究では特に最近、大気化学反応のモデリングにおいて重要であり、化学反応動力学の研究にとってもいくつかある代表的な反応の中の一つであるO(¹D) + HCl反応において、素晴らしい成果を得た。この反応が特に注目される理由は、電子基底状態のポテンシャル面上に安定な分子HOClとHClOに対応する二つの深い井戸があるため、この井戸が反応のメカニズムにどのような影響を及ぼすのか過去40年間にわたり論争されている。ところが、現在まで報告されている幾つかの理論研究には互いに矛盾があり、未解決な部分がかかなり残されていた。また、実験結果も曖昧なようである。そこで我々は理論研究を行い、電子励起状態の寄与が大変重要であることと、新たな反応過程を見出した。そしてその結果は、今までの研究報告を一新するものとなった。
- c) フォトクロミズムや視覚の初期過程におけるレチナルの光異性化過程には、非断熱遷移過程が現れる。そこで、この過程を利用して分子スイッチ・ゲートを作ろうという目論みを行っている。まず、非断熱遷移を起こす一次元系を取り上げる。そのような系には量子現象に特有な完全反射現象と完全透過現象が現れる。この完全反射現象は、まさに今まである入射エネルギーでは物質が透過していたのに、この量子現象が現れることにより、見事にすべて反射されることとなる。一方、完全透過現象は、完全反射現象とは全く異なり、すべてを透過する現象である。そこで、この二つの現象をうまく利用して分子スイッチ・ゲートを実現しようという理論的提案を最近行っている。特に、カーボンナノチューブによる水素吸蔵への応用を行っている。

B-1) 学術論文

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, "He (²S) Penning Ionization of H₂S I. Theoretical Franck-Condon Factors for the H₂S (X¹A₁, v' = 0) → H₂S⁺ (X²B₁, A²A₁) Ionization and the H₂S⁺ (A-X) Transition," *J. Chem. Phys.* **119**, 5874–5881 (2003).

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, “He (2^3S) Penning Ionization of H_2S II. Formation of the $SH^+(A^3\Pi)$ and $H_2S^+(A^2A_1)$ Ions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 5882–5888 (2003).

H. WATANABE, S. NANBU, J. MAKI, Z. -H. WANG, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Reaction of H_2O with H-Terminated Si(100) Surface,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 523–527 (2004).

Z. -H. WANG, T. URISU, S. NANBU, J. MAKI, M. AOYAGI, H. WATANABE and K. OOI, “Three Pairs of Doublet Bands Assigned to Scissors Modes of SiH_2 on Si(100) Surfaces Observed in Several H_2O -Induced Oxidation Systems,” *Phys. Rev. B* **69**, 045309 (5 pages) (2004).

J. -I. CHOE, S. H. LEE, D. -S. OH, S. -K. CHANG and S. NANBU, “Ab Initio Study of Complexation Behavior of p-tert-Butylcalix[5]arene Derivative toward Alkyl Ammonium Cations,” *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 190–194 (2004).

S. NANBU and M. S. JOHNSON, “Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers Using 3D Wavepacket Propagation,” *Memorial Festschrift for Professor Gert Billing in J. Phys. Chem. A* **108**, 8905–8913 (2004).

H. HOSOYA, S. YAMABE, K. HASHIMOTO, N. KOGA, T. MATSUSHITA, H. MATSUZAWA, S. MINAMINO, U. NAGASHIMA, S. NANBU, T. NISHIKAWA, K. TAKANO, H. WASADA, S. YABUSHITA, S. YAMAMOTO, K. MOROKUMA, K. OHNO, M. HADA, K. HONDA, S. IWATA, H. KASHIWAGI, S. NAGASE, H. NAKATSUJI, T. NORO, S. OBARA, S. OKAZAKI, Y. OSAMURA, K. TANAKA and K. YAMASHITA, “Special Issue: Quantum Chemistry Literature Database,” *J. Mole. Struc. THEOCHEM* **669**: Feb 2004.

B-4) 招待講演

南部伸孝, 「化学反応動力学 基礎と応用」, 分子分光学夏季セミナー, 九重(大分), 2003年8月.

南部伸孝, 「非断熱現象を利用した分子設計」, 分子研研究会「分子機能の物理化学 理論・計算化学と分光学による新展開」, 分子科学研究所, 岡崎, 2004年7月.

S. NANBU, “Isotopic Fractionation of Stratospheric Nitrous Oxide,” The 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Okazaki, March 2004.

S. NANBU, “Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation,” Fifth Conference on Reaction Kinetics and Atmospheric Chemistry, Helsingor (Denmark), June 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions 2005年3月, ソウル(韓国), プログラム委員 (2004-2005).

学会誌編集委員

量子化学文献データベース(QCLDB) 編集委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(b)と(c)を中心に研究を進める。研究課題(b)については、四原子反応への拡張を中心に研究を進める。六自由度系でもあることから、今まで使われてきた超球座標を用いた緊密結合微分方程式を数値的に解くのではなく、量子波束の時

間発展方法を用いる。また、Trotter公式に基づく時間発展の方法ではなく、チェビシェフ次数発展法を用い、数値計算におけるまるめ誤差の皆無や計算コストの削減を行い、六自由度系の化学反応動力学を行う。その一方で同じ系を使い、半古典論である凍結ガウス関数波束発展法の可能性を探る。扱う系は、研究課題(c)とも関係する電子励起状態が反応に関与するものを選び、その反応に関するポテンシャルエネルギー面も自ら決定する。このような系を取り上げることにより、反応の特異性がどのようにして起こるのか？ また、レーザー制御などによってその特異性を変化させ、化学反応が制御できるかを探り、実験への指針を与える。

研究課題(c)を特に推進する。非断熱トンネル現象を利用した分子機能の制御と開発を目的とする。その中で特に最近、環状分子にその機能をうまく発現させる可能性を見出している。つまり、まさに分子スイッチ・ゲートとして提案したモデルに対する現実系としての可能性を持つ結果を得はじめている。そこで、この分子とその類似系について同様な理論計算を行い、分子スイッチ・ゲートの実現を目指す。一方、モデル計算ではあるが、中空のフラーレンに金属を内包させるには、この分子スイッチ・ゲートがとてもよいモデルとなるのでなかろうかと考えている。従って、どこまで可能か分からないが、フラーレンやカーボンナノチューブ等の中空分子にもものを入れるという化学を、化学反応動力学の基礎理論を使って挑みたい。具体的には水素吸蔵方法を理論計算により最近見出し、提案している。今後が楽しみである。