

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授 (兼)) (1981 年 8 月 16 日 着 任)

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

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は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きた。量子力学的に正しい取り扱いが出来る緊密結合法は既に完成しており、3原子系に適用出来る。これは、近似的手法の良さを調べるのに有効に利用出来る。一方、大次元系を扱うようにするために、一般化したTSH (Trajectory Surface Hopping) 法の開発を進めていたが、最終的にZhu-Nakamura (ZN) 理論を有効に利用した汎用性のあるコードを開発した。古典軌道を走らせながら、非断熱遷移を起こす場所と方向を見出し、ZN公式で遷移を取り扱う。遷移の方向については、非断熱結合ベクトルが分からない場合でも、ヘシアンから見積もる手法を開発した。更に、軌道の転回点を見出し、トンネル効果をも取り入れることの出来るようになってきている。この手法を使えば通常のMDシミュレーションを、量子効果を入れた形に改良出来るはずである。また、位相効果をも取り入れた波束を用いた半古典力学的な手法の開発も行った。
- b) 化学動力学のレーザー制御: レーザーによって化学動力学過程を制御するための理論の開発を行った。化学動力学過程には、2つの重要な要素がある：波束の電子的励起、及び、波束の断熱ポテンシャル上の動きである。この二つを自在に制御出来れば、様々な過程の制御が可能になる筈である。前者は、レーザー周波数の2次チャープを旨く行うことによって可能となる。エネルギー準位のときほど完璧ではないが、それでも90%以上の効率で制御することが出来る。現実の3原子分子などで実証した。後者を多次元系で効率良く行うために半古典力学的最適制御理論を構築した。凍結波束伝播法を用い極めて簡単な定式化を行うことに成功した。これについても、現実の3原子分子の異性化反応 (6次元問題) を取り扱っている。厳密な量子力学的取り扱いでは3次元系も成功していない。
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用: 現実の多原子分子に対して、対称二重井戸におけるエネルギー分裂、及び、トンネルを介しての崩壊現象に対する有効な理論を開発し、各種分子への応用を試み、実験との良い一致を得るなど成果を挙げている。計算時間のかかる高精度の量子化学計算を効率良く実行する方法をも考案した。HO₂、マロンアルデヒド、ビニルラジカル、蟻酸二量体などに適用し実験との良い一致を得ている。一方、高いレベルの量子化学計算を行わないと正しい結果が得られないことが示された。更に、振動励起状態のエネルギー分裂の理論をも構築し、振動励起による分裂の促進及び抑制の現象を解明した。
- 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。これを解明し制御することを目指して研究を進めている。一つはフォトクロミズムの例としてのシクロヘキサジエンとヘキサト

リエンの光による変換の研究である。 S_0 , S_1 , S_2 のポテンシャルエネルギー曲面の評価と共に、二つの重要な円錐交差での動力学を計算し、基本メカニズムを明確にした。励起過程及び初期波束の運動量分布を制御することによって変換効率を制御出来ることも判ってきた。もう一つの例は、水素原子の環状分子透過の現象である。コラニユレンを例に取り、二層目の炭素原子をボロンで置換すると水素を透過させることが出来ることが判った。これは以前我々が見つけた非断熱トンネルにおける完全反射現象の応用でもある。ナノチューブなどへの水素取り込みの可能性を示すものである。

B-1) 学術論文

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Frozen Gaussian Propagation Method for Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Møller Operator Formulation and Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 89–102 (2005).

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Formulation of Optimal Control Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 75–87 (2005).

G. V. MIL’NIKOV, H. NAKAMURA and E. A. SOLOVEV, “Hidden Crossing Mechanism of Rotational Excitation of H_2O by Electric Pulse,” *J. Phys. B* **37**, 3419–3426 (2004).

H. TAMURA, S. NANBU, H. NAKAMURA and T. ISHIDA, “A Theoretical Study of Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion: Multireference Configuration Interaction Potential Energy Surfaces and Transition Probabilities for the Radiationless Decays,” *Chem. Phys. Lett.* **401**, 487 (2005).

S. ZOU, A. KONDORSKIY, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Laser Control of Electronic Transitions of Wave Packet by Using Quadratically Chirped Pulses,” *J. Chem. Phys.* **122**, 084112 (2005).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition and Chemical Dynamics: Multi-Dimensional Tunneling Theory and Applications of the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 127–137 (2005).

A. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN and H. NAKAMURA, “A Basic Two-State Model for Bosonic Field Theories with a Cubic Nonlinearity,” *J. Phys. A* **38**, 3505–3516 (2005).

G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Instanton Theory for the Tunneling Splitting of Low Vibrationally Excited States,” *J. Chem. Phys.* **122**, 124311 (11 pages) (2005).

G. V. MIL’NIKOV, O. KÜHN and H. NAKAMURA, “Ground-State and Vibrationally Assisted Tunneling in the Formic Acid Dimer,” *J. Chem. Phys.* **123**, 074308 (2005).

A. KONDORSKIY, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Semiclassical Guided Optimal Control of Molecular Dynamics,” *Phys. Rev. A* **72**, 041401 (2005).

G. V. MIL’NIKOV, S. ZOU and H. NAKAMURA, “Incorporation of Nonadiabatic Transition into Wave-Packet Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **123**, 141101 (2005).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Chemical Dynamics and Molecular Functions,” 11th Japan-Korea Joint Symp. on Frontiers in Molec. Sci., Okazaki (Japan), March 2005.

H. NAKAMURA "Semiclassical Methods for Nonadiabatic Processes and Multi-Dimensional Tunneling," CCP6 Workshop, Belfast (Ireland), April 2005.

H. NAKAMURA, "Chemical Dynamics and Molecular Functions," Chinese National Conf. on Chemical Dynamics, Hangzhou (China), September 2005.

H. NAKAMURA, "Laser Control of Chemical Dynamics," Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

H. NAKAMURA, "Zhu-Nakamura Theory and Nonadiabatic Chemical Dynamics," Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

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).

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).

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 (2003-2005).

Int. Rev. Phys. Chem., Member of Editorial Board (2005-).

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 (2003-2005).

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 (2003-2005).
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 (2003-2005).
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 (2003-2005).
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-8) 他大学での講義、客員

九州大学総合理工学, 「非断熱過程入門」, 2005年2月7日-9日.

B-9) 学位授与

Oluwaponmile Oloyede, “Quasiclassical Studies of Chemical Reaction Dynamics with Inclusion of Tunneling and Nonadiabatic Transition,” 2005年9月, 博士(理学)

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), 「非断熱遷移と化学動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動力学理論の開発と応用」, 中村宏樹 (2001年-2003年).