

§ 1. 非断熱遷移の役割

非断熱遷移は状態変化の基本メカニズムであり、極めて学際的な概念・現象である[1]。化学動力学はそれが重要な役割を果たす最も典型的な例で、大きく分類して次の二つの役割がある[2]。

(1) ポテンシャルエネルギー曲面の交差 (円錐交差) における遷移: 自然に存在するもので相互作用を含めて変形は出来ない。

(2) レーザー場によって誘起される遷移: 「着衣状態」ポテンシャルエネルギー曲面の交差によるもので、透熱結合が光と分子の相互作用なので制御可能である。

§ 2. 着衣状態とは

レーザー場の半古典表示を用い、光の波長が分子の大きさに比べて十分長いとする双極子近似、及び、レーザー強度 $\varepsilon(t)$ と周波数 $\omega(t)$ の時間依存性が $\exp(i \int \omega(t) dt)$ に比べて遅いとする近似の下では、レーザーのエネルギー $\pm n\hbar\omega$ (n は光子数に対応し、 $n > 1$ は多光子過程を表す) だけ元のポテンシャルエネルギーが上げ下げされた状態が形成され元の状態との間に交差が生じる。これを「着衣状態」表現と言う。交差状態間の透熱相互作用は $\mu(r)$ を分子の双極子モーメントとしたとき $\mu(r) \cdot \varepsilon(t) \cos[\int \omega(t) dt]$ と表される。つまり、レーザー場による状態遷移は着衣状態間の非断熱遷移であるということが出来る。

§ 3. 非断熱遷移に関する注意

非断熱遷移とは擬似交差した断熱ポテンシャルエネルギー状態の間の遷移を表し、擬似交差点を通過するときの運動エネルギーが大きいほど起こりやすいことはよく知られている。しかし、エネルギーが交差点近傍あるいはそれ以下でも無視できない遷移が起こる。また、傾きが異符号の二つの透熱ポテンシャル曲線が交差する場合 (非断熱トンネル型) には、運動エネルギーが低く下の断熱ポテンシャルをトンネル透過するような場合にも上の断熱状態が遷移に影響を及ぼす。また、ある離散的なエネルギーのところで完全反射現象が起こる。

§ 4. 理論の役割

我々の理論をベースに、理論で何が解明され、動力学過程の制御がどの様に設計されるかを説明する。

- (1) 自然現象の理解[2-4]: 現実の大次元系の化学動力学を正しく理解する手法の開発が肝要となる。それには古典軌道を有効に活用しながら、旨く量子効果を取り入れていくことが重要である。我々の Zhu-Nakamura 理論を活用した「一般化軌道ホップ法(GTSH)」は、他の手法では扱えない古典的に許されない遷移をも正しく取り扱うことが出来る。トンネル効果をも取り入れられる様になっている。通常MD法をこの形式で改良することが望まれる。また、位相が重要と考えられる場合には、半古典的波束伝播法がある。遷移状態理論も Zhu-Nakamura 理論を組み込んだ「一般化遷移状態理論(GTST)」に拡張され、電子移動の Marcus 理論が改良される。
- (2) 化学動力学の制御と分子機能の開発[2, 4]: レーザー場を旨く設計することによって動力学過程の制御を考えることが出来る。重要な要素は(i)断熱ポテンシャル曲面上の波束の

運動の制御、(ii)円錐交差における遷移の制御、(iii)励起・脱励起（ポンプ・ダンプ）過程の制御である。(i)と(ii)を実行するために最適制御理論を構築することが出来る。それも多次元系を扱えるように波束を誘導することの出来る半古典論を定式化している。特に、(ii)については「運動量ベクトル制御法(directed momentum method)」を提唱している。波束の運動量を遷移に好ましい方向に向かわせる制御である。(iii)については、レーザー周波数の2次チャープ法を提唱している。波束を低強度のレーザーで高効率にポンプ・ダンプ出来る。更に、前述の「完全反射」現象を活用することも可能である。上述の諸手法を活用し新しい分子機能の開発を考えることも出来る。以下でそれぞれの実例を示す。

§ 5. 自然現象の理解

最近、GTSH 法をレチナールの異性化 (129 次元問題) に活用しその有効性を示した[5]。また、GTST を用いて、Zhu-Nakamura 理論に基づく Marcus 理論の修正を定式化し、低温での電子移動を正しく取り扱えることを示した。本講演では詳細は省略する。

§ 6. 化学動力学を制御する：以下の計算例を紹介する。

(i) 半古典制御理論を用いた HCN の異性化[6]、(ii) 波束の高効率なポンプ・ダンプ、(iii) Cylcohexadiene (CHD)/Hexatriene (HT) の光変換制御、(iv) OHCl の光分解制御、(v) 完全反射を用いた光分解の制御。

§ 7. 分子機能の開発と制御

フォトクロをはじめ多くの分子機能が非断熱遷移を介して起こっている。光異性化を利用するものがその典型的な例である。前節で紹介した CHD/HT 変換などがその1例である。非断熱遷移の立場から新しい機能開発を考えることも出来、また、それを制御することが考えられる。ここでは、分子スイッチと炭素環の水素透過現象[2, 4]について紹介する。

§ 8. 将来展望

非断熱遷移の重要性に着目し、自然に起こっている現象を正しく理解するだけでなく、レーザー場を設計することによって動力学を制御したり新しい分子機能を開発したりすることは今後益々重要になると信じる。色々な分野の協力が不可欠になる。

謝辞

本講演は科研費「特別推進研究」の成果に基づくものであり、多くの共同研究者の協力のお陰である。

文献

- [1] H. Nakamura, "Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications" (World Scientific, Singapore, 2002).
- [2] H. Nakamura, Adv. Chem. Phys. Vol. 138, pp. 95-212 (2008).
- [3] H. Nakamura, J. Phys. Chem. (feature), A110, 10929 (2006).
- [4] 中村宏樹, Mol. Sci. Vol. 1, A0011 (2007).
- [5] T. Ishida et al., J. Phys. Chem. A113, 4356 (2009).
- [6] A. Kondorskiy and H. Nakamura, Phys. Rev. A77, 043407 (2008).