

氏 名 Oloyede,Oluwaponmile

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 891 号

学位授与の日付 平成 17 年 9 月 30 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Quasiclassical Studies of Chemical Reaction Dynamics
with Inclusion of Tunneling and Nonadiabatic
Transition.

論文審査委員	主 査 教授	永瀬 茂
	教授	平田 文男
	教授	森田 明弘
	助教授	菱川 明栄
	助教授	田中 基彦
	教授	山下 晃一（東京大学）

論文内容の要旨

The subject of chemical dynamics typically consists of two steps. The first is the study of the behavior of the potential energy between interacting groups, and the second is the use of such potential energy behavior to study the chemical reactions between these chemical species. The latter is the subject matter of this thesis.

The availability and development of increasingly fast computers with bigger storage capabilities continues to influence the course of chemical dynamics in no small measure; this is considered a bit of good fortune and an invitation to study chemical dynamics in systems which are more complicated than those that were previously being studied. In spite of the capacity of these computational resources, full quantum-mechanical scheme are still far from routine when the system of interest is large and complicated. In such a case, the quantum mechanical equations become so complex that finding the solutions becomes impractical.

Classical mechanics-based approaches continue to be useful in the study of chemical dynamics in systems of various size and complexity. However, the absence of quantum effects like interference and oscillations in purely classical descriptions imply that classical mechanics, when used as a stand-alone technique cannot be entirely correct. In chemical reactions, the important quantum effects include the zero-point energy problem, tunneling, resonance, nonadiabatic transitions, amongst others.

Advances in semi-classical theory have ensured that classical trajectory methods, with nonadiabatic transitions and tunneling taken into account, would be very much feasible as well as useful for chemical dynamics. A method that has become popular for treating nonadiabatic transition within the classical framework is the Trajectory Surface Hopping Method where the nuclear motion is treated classically on a single adiabatic potential surface with analytical expressions. In the case of tunneling there have been approximate methods to treat tunneling just as it has been done for Nonadiabatic transition. A classical trajectory is made to evolve in a classically-allowed region of space and on encountering an intervening barrier separating two separated classically-allowed regions, the trajectory makes an instantaneous transition in real time.

He intends to show in this thesis that, there is a whole lot more that can be achieved with classical simulations if one can find good semiclassical analytical theory to deal with the important quantum effects such as nonadiabatic transitions and tunneling. In Chapter 2, he reports on his study of caustics, an important feature in semiclassical analysis. He presents numerical demonstrations of how to locate caustics of

trajectories in the Henon-Heiles potential and also extended the same to the caustics in a potential of a triatomic system undergoing collision. His final published method capably treats the case of multiple caustics and looks to be a good candidate for use in studying multi-dimensional systems. The light masses of the constituent atoms in the H_3 system makes it a good testing ground for many tunneling theories. With this realization, he seizes the advantage offered by the caustics-locating method, merging it with a simple tunneling recipe to calculate the thermal rate constant of the H_3 system.

Chapter 3 concerns the semiclassical study of Nonadiabatic transition. He reports in this chapter, an improvement and generalization of the Surface Hopping Method of Tully and Preston which was briefly mentioned above. In the original method, the hopping points were dictated by the location of the seam line and the probability of hop was determined by integrating the coupled quantum equations or by using the Landau-Zener equation.

For large and complicated systems, this geometrical construct is not easily defined and hence, cannot be easily obtained for use in calculation. The method presented in this chapter, avoids these problems by seeking a generalized method which does not require the knowledge of the seam line. The use of the Zhu-Nakamura theory is also introduced, with the approximation that the nonadiabatic transition can be reduced to a one-dimensional problem. The Zhu-Nakamura theory adds a crucial advantage to classical treatments of nonadiabatic transitions because the theory is valid for classically-forbidden hops.

The goal of chapter 4 is the extension of the aforementioned quasiclassical methodologies to the subject of the chemical reactions in the OHCl system which is an important molecule in atmospheric chemistry. The possible mediating effects of the excited surfaces have never been considered in quasiclassical calculations and the results of this chapter should help in answering the question of what contributions nonadiabatic processes make to important atmospheric events.

In the final chapter, he presents the conclusion and summarizes what the future holds for quasiclassical methods. It is the claim of his thesis that classical approaches remain relevant to the practice of chemical dynamics as long as it is carefully coupled to semiclassical theories.

論文の審査結果の要旨

本論文は次の3部より構成されている：(1) 古典軌道の火線(caustics)を検出する効率の良い手法の開発と応用、(2) 非断熱遷移の基礎理論である Zhu-Nakamura 理論を用いた古典軌道ホップ(TSH: Trajectory Surface Hopping)法の一般化、及び(3) 上記新手法の応用としての、具体的化学反応過程、 $O(^1D)+HCl \rightarrow OH+Cl$, $ClO+H$ 、の研究。現実的な多次元系の化学反応等の動力学を取り扱うに際して、厳密な量子力学的な計算が最も正確であることには言を待たないが、大次元系の扱いは現在のスーパーコンピューターを持ってしても不可能である。そこで簡便な古典軌道法が良く用いられるが、当然ながら量子効果が無視される。本研究では、最も簡便な古典軌道法に、最も大事な量子効果であるトンネル効果と非断熱遷移の効果を取り入れる手法の開発を行っている。これによって、大次元の化学動力学をも量子効果を取り入れて扱うことが可能となる。

(1) トンネル効果を取り入れる為には、先ず、古典的に許された領域と許されない領域の境界を正しく検出する必要がある。1次元の場合にはこれはよく知られた転回点である。一般多次元系では caustics と呼ばれ、その検出は必ずしも容易ではない。本論文では、 p を運動量 q を座標としたとき、 $\partial p_i / \partial q_j$ を要素とする行列式の発散点が caustics を与えることに着目し、この行列が満たす Riccati 型の微分方程式を導いた。この方程式は数値的に大変安定しており、カノニカル変換を組み合わせることによって効率よく caustics を検出できることを示した。具体的計算によって、古典軌道がカオス状態になる場合であっても、有効であることを実証することに成功している。また、H3 系の熱反応速度定数を温度の関数として計算し、量子力学的計算との良い一致を得ている。

(2) もう一つの重要な量子効果として非断熱遷移がある(2枚以上のポテンシャルエネルギー曲面が関与しその間の乗り移りが起こる、即ち、電子的な励起・脱励起が起こる過程である)。古典軌道がエネルギー曲面の交差領域に来た時にジャンプするかしないかを、確率計算で判断するやり方(TSH法)が広く使われているが、Landau-Zener理論などを用いる従来の方法では、古典的に許されない遷移の取り扱いが出来ない等々多くの欠点があった。本研究では、交差型非断熱遷移の完全解である同研究室で開発された Zhu-Nakamura 理論を用いて、大次元系にも容易に適用出来る手法の開発を行った。遷移点の検出と遷移方向の決定の二つが重要なポイントとなる。前者は、古典軌道上で断熱ポテンシャルエネルギーの差が最小になる点を探せばよい。後者は、遷移点での非断熱結合ベクトルの方向によって与えられる。本研究の独創的な点は、非断熱結合ベクトルの情報が無くても、断熱ポテンシャルの2次微分(Hessianと呼ばれる)から近似的に遷移方向を決定できることを示し、ポテンシャルエネルギー曲面の情報があれば自動的に計算を行うことを実証した点にある。3原子系で実際に有効性を実証し、大次元系への適用可能性を示した。

(3) 現実の反応への応用例として、大気化学で重要な反応 $O(^1D)+HCl \rightarrow OH+Cl$, $ClO+H$ を取り上げ、計算を行っている。非断熱効果をフルに取り入れる計算は、時間不足で間に合わなかった様であるが、実験との比較や反応メカニズムの解明などで成果を挙げている。衝突エネルギーが 0.26eV の場合について分子ビームの実験が日本で行われており、微分断面積と OH 生成物の内部エネルギー分布などが求められている。これらについて、実験との良い一致を得ている。加えて、励起ポテンシャルエネルギー曲面の寄与、そこにおける

トンネル効果、OH と ClO の分岐比、反応機構が 0.26eV でも引抜き型であること、等々の有意義な結果を得ている。他の計算や実験との比較をも行っている。

上述の通り、本研究には十分な独創性がある。特に、(1) と (2) の成果は、今後大次元系の具体的な化学動力学を扱う上で大変有効な手法を与えるものと期待される。広く用いられている分子動力学(MD)シミュレーションを、重要な量子効果を取り入れて改良することを可能ならしめるもので、極めて有意義である。(1) については既に権威ある欧文誌に論文が発表されており、立派な英語で書かれている。

以上より、博士論文として十分に高い内容があると判定する。