

2E05

高縮重電子励起状態における化学反応相の開拓に向けた 非断熱電子動力学研究； ホウ素クラスター

(東大院総合文化、CMSI、TCCI) ○ 米原文博、高塚和夫

Exploration for a novel phase of chemical reaction dynamics
through a mixing of highly degenerate excited electronic states
in boron cluster compounds.

(Univ. Tokyo, CMSI, TCCI) ○ Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka

[研究動機と背景]

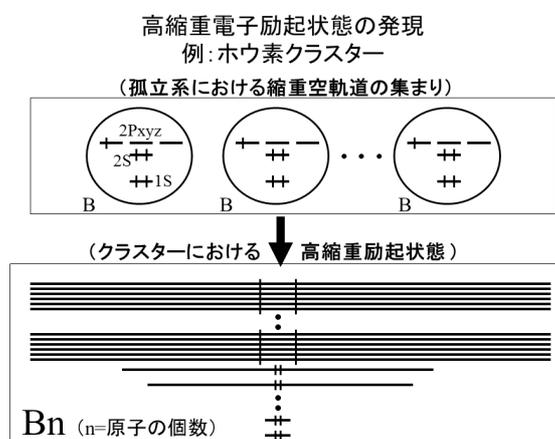
強い電子非局在性（芳香性）と高縮重励起状態をもつ分子系は電子的に柔軟であり、新しい化学反応相を電子動力学の観点から探る格好の対象である。ホウ素系クラスターの“超芳香性”が与える高度な結合柔軟性に着目し、構造転移による非断熱遷移を通じて 高縮重励起状態が活性の高い化学反応場を提供する可能性、反応特性をレーザー場等の外場環境を用い制御する為の理論予測を目指している。

電子の非局在性は、分子特有の幾何構造、分子内外の電子移動、多彩な化学結合様式を発現させる。共役電子伝導性ポリマー、フラレン、カーボンナノチューブについての研究は、長距離電子移動、安定なナノ構造の発現、局所反応場、ナノ空間への分子の閉じ込め等、基礎化学における有用な概念に留まらず実用に結びつく技術を生み出してきた。

非局所性が極度に強い例として、Lipscomb が指摘した、ホウ素水素クラスターの超芳香性がある。ホウ素原子単体の価電子軌道空間には空軌道が多くまた、軌道半径が小さい為、クラスター化するに応じて多くの安定構造と[1,2]柔軟な結合特性を持つ高縮重励起状態群が現れる。右図に“高縮重励起状態”が現れる様子を示す。近接準位の重ね合わせによる新しい電子状態と電子動力学の発現が予想される。構造の安定性と不安

定性を提供するホウ素化合物系は、無機有機反応における多くの応用において重要な位置を占めている。現在では、ナノ構造構築における重要な要素として期待されている。一方従来では構造安定性に焦点が当てられることが多かった。空間的に広がる柔らかい電子雲で特徴付けられる高密度励起状態群と、ホウ素原子の価電子欠乏性に由来する多彩な化学結合形態に着目し、電子の運動が原子核の運動に対し独立性を獲得する非断熱動力学に焦点を当てた研究はこれまでに無い。我々は、構造転移を伴う化学過程で種々の非断熱性が果たす役割に着目する。

[3, 4, 5, 6]



[結果と考察]

高縮重系での化学反応に非断熱性が与える影響を知る手始めとして、実験的にも取り扱われる事の多い[7]、ホウ素水素系クラスターを選んだ。特に、

- (1) 中央に水素分子の配置された二重リング B_{12} クラスター系の動力学
- (2) ホウ素クラスター B_{12} と水素分子の衝突反応を取り上げた。[3]

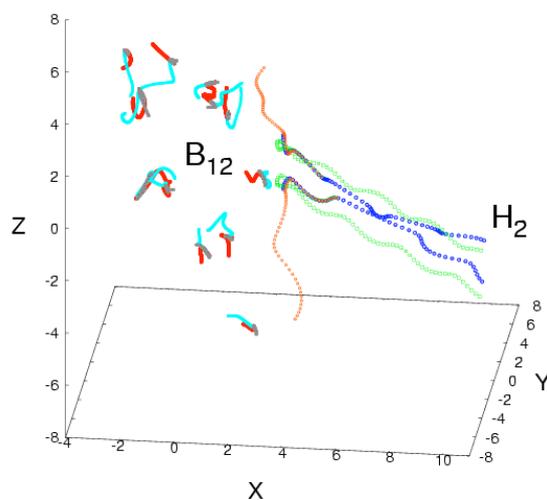
電子動力学の計算手法を用いることで、多数の電子状態を一括して取り扱い、これと非断熱分岐を組み合わせることで、非断熱遷移が頻発に起こる高縮重系の励起化学反応における傾向を部分的に知ることが出来る。

上の二例に対応し、次を見いだした。(1) ホウ素クラスター内の強い化学反応場と、急速な構造緩和が引き起こす系の自励的な電子励起。水素分子はクラスター内部で速やかに解離し、クラスター外縁部に移動してBH結合を生成する。

(2) 非断熱遷移に伴う分岐に応じ、水素間結合が解裂しBH結合を生じるものと、反応せず反跳するものが現れる。

これらは次の可能性を示唆すると考えられる。(A) 高擬縮重した励起状態間の非断熱遷移を介し、分子運動は電子励起エネルギーに転化して相互に絡み合った動力学が発生する。(B) クラスター構造の変形動力学に伴い多様な励起状態反応場が発現する。(C) 無数の非断熱遷移経路と輻射場を利用した反応の制御の可能性。(図は、非断熱遷移に伴う、ホウ素クラスターと水素分子の反応性、非反応軌道の例。電子動力学理論と非断熱遷移分岐理論を併用した。“青色/緑色/オレンジ”の線は各々、“入射する/反応せず反跳していく/ホウ素クラスターと結合する”水素分子の古典軌道を表している。)

また、クラスター分子と水素分子の衝突反応においてレーザーを照射し、電場分極の方向を適切に選ぶ事で反応性、非反応性を変更できる事を示唆する事例を確認している。これは、反応制御の条件について大規模計算機を活用して調べていく際の重要な足がかりとなると考えることができる。時間があれば、他に見いだした反応の特徴、及び、縮退に関連して、円錐交差での電子動力学と干渉性に関する研究[8]についても当日報告したい。



[1] A.N.Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J.Zhai and L.-S. Wang, *Coord.Chem.Rev.* **250**, 2811 (2006)

[2] R. B. King, *Chem. Rev.* **101**, 1119 (2001)

[3] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A520 (2012)

[4] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012)

[5] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010)

[6] T. Yonehara and K. Takatsuka, *Chem. Phys.* **366**, 115 (2009)

[7] Y. Onishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida and T. Kanayama, **133**, 074305, (2010)

[8] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J.Phys.Chem. A* (2013) /doi/abs/10.1021/jp402655q