

1E19

非断熱電子動力学による高縮重励起状態の選別と反応性指標；  
ホウ素クラスターを対象として

(東大院総合文化、CMSI、TCCI) ○米原丈博、高塚和夫

Characterization and reactivity analysis of densely lying electronic states;  
sensitivity analysis on nonadiabaticity in Boron cluster

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

**研究動機** エネルギー的に近接する励起電子状態群を複雑に遷移しながら進行する化学過程は、非ボルンオープンハイマー化学の中でも特に重要である。準位近接の為、僅かな分子変形運動であっても、電子と原子核の間の運動項結合を通じ、電子状態の多数の重ね合わせである電子波束が発生し得る。電子運動に様々な成分が包含される為、単一或は二つの重ね合わせ状態に見られない、多種の時間スケールで発展する動的な電子状態が発現する。化学機能を持つ系には反応、光励起、部分系集合等を経て発生する、上述の特徴をもつと予想される過渡的な励起状態動力学が関わる系が多い。

分子系の構造揺らぎの効果に加え、電子励起状態群で進行する非断熱遷移過程、それに伴い生じ得る電子揺らぎが化学反応過程において果たす役割について、多く関心が寄せられている。然し乍ら、複雑さ故切り口が難しく、系と状況に応じた見通しの良い特徴付けが求められる。発表者らは光照射や非断熱性の関わる電子動力学の取り扱いを基礎として、電子の励起状態における特徴的变化の探索及び化学過程制御を目標の一部に掲げ研究を進めている。

**発表内容** 本発表では対象をクラスター化学に限定し、価電子欠損に起因し励起状態に高度な擬縮重性の出現しやすいボロンクラスター、特にここでは $B_{12}$ を例として取りあげる。気相中での最安定構造を動力学計算の参照構造に採用した。これは平面からやや反り返った形で $C_{3v}$ の対称性を持つ。基底状態ではボロンクラスターの電子欠損性を受けた3中心2電子結合と $\sigma-\pi$ 二重芳香性が特徴的である。励起状態では電子欠損性と対称性の高さの為、比較的低い励起状態に擬縮重性が出現する。

本研究は、クラスター分子の化学反応における非断熱遷移の影響を例示した先行研究 [T. Yonehara and K. Takatsuka, *J.Chem.Phys.***137**,22A520 (2012)] における電子状態の補助解析を意識しているが、今回は水素分子を含めず反応媒体としてのボロンクラスターの励起状態の特性解析に限定する。通常のUV光励起でもアクセス可能な領域に密集した励起状態群の中を進行する化学反応を探る上で、関与する電子励起状態を特徴付けたいと考えた。励起状態と反応性の相関の調査に関しては本発表に含まれない。

状態選別の為に考案した解析手法では、電子の励起成分に着目する。電子動力学で得られる一般の電子波束を対象に、自然軌道の占有数が1に近いもの(表面自然軌道と呼ぶ)を動的励起成分の中で特徴的な電子成分と見なし、複素エルミート電子密度行列から重み付け射影演算子を用い抽出する。この成分を用いる事で波動関数の分別と特徴付けが行い易くなる。非断熱電子波束の動的情報を含む一体密度行列に対して定性的な電子流解析を行う事を通じ、励起状態動力学と光電子角度分光データを関連づける為の実用的計算手法も提案されている。[K. Takatsuka, *J.Phys.B*,**47**,124038 (2014)] 特に、励起成分の結合次数密度解析への適用や二体相関解析を通じ、明確に状態を選別できるようになる。発表では静的、動的双方を取り上げ、後者においては励起状態群を区画に分け、電子波束動力学から特徴付ける。外部電場を用いた手法についても紹介する。限定的な近似模型と励起成分解析からは次が示唆される。

- (1) 状態の違いを見るには不安定度の高く外部摂動に対して鋭敏な成分に注目すると良い。
  - (2) 不對電子は励起状態が高くなるにつれ増加する。
  - (3) 低励起状態で電子揺らぎは顕著である。
  - (4) 高励起状態では占有率拡散の度合いが強く、時間依存電子特性量の振動数分布が広がる。
- 詳細は当日発表する。

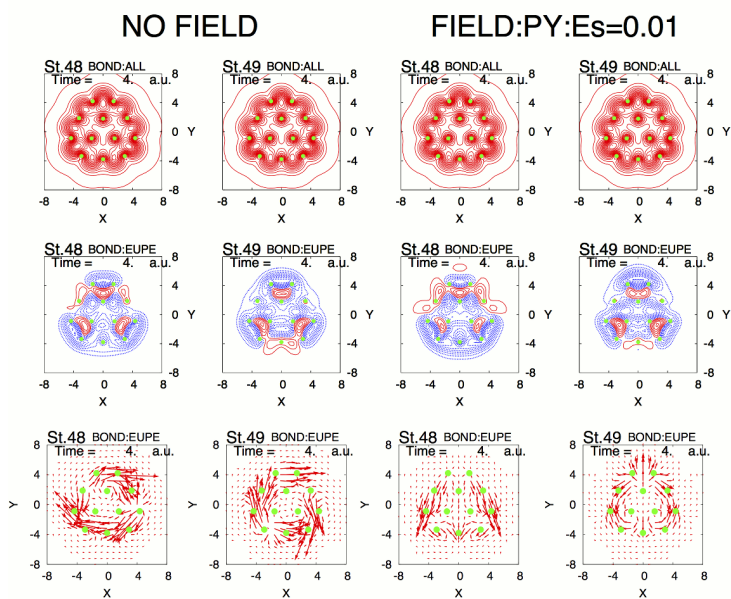
**結果：抜粋** (1)に限定して説明する。縮退状態間の違いは不對電子結合次数密度の空間パターン、対応成分の電子流、場をかけた時の電子流応答に良く反映される；

この解析ではGAMESSに実装した非断熱電子動力学プログラムとEFIELDフラグを併用した。外部から印加された静電場の影響の下で正準分子軌道が作られ、これを基にCSF基底が構築される。本解析に限り静電場の原子核への力は考慮していない。0.1fsの間、STO3G基底RHF計算で得たHOMO-1以上の分子軌道を活性軌道に採用し、軌道透熱化法を適用したCSF表現TSDCI法[Chem.Rev.112,499,(2012)]を用い、電子と分子の構造変化を露に取り込む半古典エーレンフェスト動力学計算を行い、得られた電子波動関数を解析した。

状態対(48,49)について例示する。括弧内の数字は、電子状態番号を示す。縮退対のエネルギー差は $10^{-4}$ (Hartree)未満である。NO FIELDは場がない場合、FIELD:PY:Es=0.01はY方向に強度0.01 (atomic unit)の静電場が印加された場合に対応する。Istは電子状態番号、BOND:EUPE(中段)は図中の電子密度及び電子流が不對電子の結合次数成分であることを示し、BOND:ALLは全電子成分から算出した事を表す。密度はXY面への射影和として表し、励起結合電子流(下段)は重心を含むXY平面上で表示した。

全成分電子結合次数密度からは判別できなかった違いが、不對電子成分に着目する事で判別できるようになる。場を印加すれば更に顕著になる。上段から下段にかけて縮退状態間の違いがより明確になることから言える。

まず、場が無い場合を見る。注目する成分に関し、流れは外側にある結合次数が負の連結領域にまたがって顕著であり、湧き出し点(状態48では(-3,2)と(4,-1)、状態49では(-3,-3))は明確に異なる事、これらの点が密度の高い結合次数が正の小領域、或は疎な結合負領域に近い所に位置していることを読み取れる。今度はY方向に場をかけたものを見る。Ist-49に見られる密度の高い二カ所の左右対称位置にある正の結合小領域で薄い渦が生じている。局所的な不對電子束縛を連想させる。ベクトル場の空間パターンは明確に異なる。結合密度に関し場が無いときと比べると、Ist-48では内部の密度の高い正の結合性が弱められ、もと外縁部にしみ出していた正の領域の密度が高くなる。一方Ist-49では場を印加すると、正の部位の目立った領域形状変化は見られず、結合の負領域の局在化がおこっている。これは流れの顕著に現れている領域と対応する。



状態選別には不安定性が高く摂動に対し鋭敏な成分に注目すると良い事が示唆される。