

ホウ素クラスターを媒体とした

外場駆動化学反応改変と電子動力学

(東大院総合文化、CMSI、TCCI) ○米原文博、高塚和夫

Field assisted chemical reaction and electron dynamics

involved with highly degenerate excited states of boron clusters

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

背景 擬縮重電子励起状態の関わる非断熱光化学過程は、様々な化学機構の中において重要な役割を果たしている。複雑な量子構造に起因して、発現する機構も多彩であり、基礎科学的な関心から多く研究が行われてきた[1]。特に、規則性と複雑性が共存する擬縮重電子励起状態の階層構造に導かれる化学機能の発見と制御を志向し、光、原子核と電子の非断熱相互作用を介し化学過程に強く影響する電子の量子動力学を明らかにしていくことが求められている。

動機 発表者は、ホウ素クラスターの価電子欠損性に起因して発現する、電子励起状態の高擬縮重性と特異的電子揺らぎに着目している。擬縮重電子状態間の複雑な非断熱結合を通じて生みだされる、非定常な電子波束が提供する化学的機能に興味を持ち、化学動力学の観点から研究を行っている。

これまで、非断熱動力学の理論開発と応用計算を通じ、基礎知見の集積を進めてきた[2, 3, 4, 5]。

励起状態の電子活性に関して次の知見を得ている[5]。1) 高励起状態ほど多くの不對電子を持つ事。2) 電子揺らぎは低励起状態で大きい事。3) 高い状態密度を持つ高励起状態では速やかな状態拡散に伴い不對電子揺動が抑制される事。仮に、実験で励起状態の高さ分布の中心を制御でき更に、光電子情報に含まれる、不對電子からの信号を捉える事が可能になれば[6]、反応活性指標としての揺らぎを励起状態の高さに応じて見積もることができ、擬縮重励起状態化学の開拓にとり有用な知見を期待できる。

クラスターの高擬縮重励起状態の提供する反応活性について知る為、時間変動外場の印加に応じたクラスターの電子励起応答について調査を進めてきた。不對電子動力学のレーザー場応答について、採用した理論模型の下 A) 電子構造の立体特性に応じたレーザー分極依存性 及び B) 誘起された不對電子相関量の励起状態依存性 に関して顕著な傾向を見出している[5]。これを受け今回は、反応性と不對電子活性度の相関を見る為に、クラスターと分子の反応動力学を扱うことにした。

内容 化学反応性の変化に有利な外場と、変化時における不對電子の動力学の特徴に焦点を当てた。高擬縮重状態における電子非断熱性の増強及び、複雑で活性の高い電子波束の発生を見込んで[3, 4, 7]、振電運動に非共鳴レーザー場を用いた。ホウ素クラスターと水素分子の反応を取り上げ、非断熱動力学にはTDCISD-SET法[3, 4, 5]を用いた。

今回は、遷移状態点近傍からの逆走軌道上の点から拾い上げた、基底状態では非反応性、励起状態では反応性を示す初期軌道点に限定して、動力学のレーザーパラメーターに対する依存性を調べた。レーザー場には、パルス場、連続場を用意して、周波数、強度、分極方向、ピーク中心時刻に違いを持たせた。また、反応進行に伴い不對電子結合密度に特徴的な振る舞いが見出され、これを考察する目的で簡易密度行列模型を考案した。

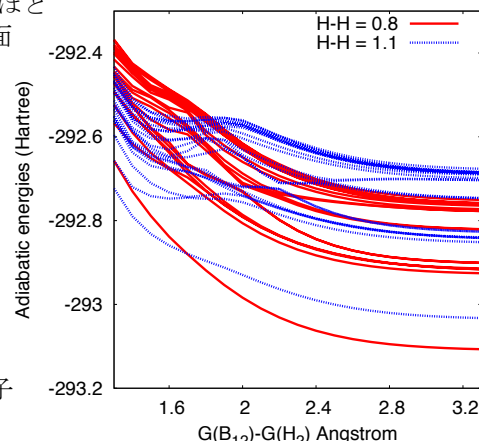
結果 主な主張は次のとおりである。；

不對電子を効率よく誘起させるレーザーの照射により、反応性を上げる事ができる。

これは次の結果と解析から導いた。

- (1) 不對電子揺らぎは、擬縮重励起状態への光遷移の増大につれ大きくなる。
- (2) 楕形状のホウ素クラスターでは、励起状態における結合パターン数の多い擬平面に対して平行な分極方向をもつレーザー場の照射により不對電子が効率よく活性化される。これに呼応した形で水素吸着反応が促進される。
- (3) 低周波数のレーザーの照射により、電子非断熱性、不對電子活性と反応性が促進される。
- (4) 高密励起状態での電子動力学は、速い状態占有数拡散に特徴付けられる一方で、揺らぎに関連する遷移結合ネットワークに疎密構造が存在する。
- (5) 不對電子結合密度の正負値空間分布から次を読み取る事ができる。
 - (i) 化学結合の変化が活発な領域
 - (ii) ジラジカル性、双イオン共鳴性の分別

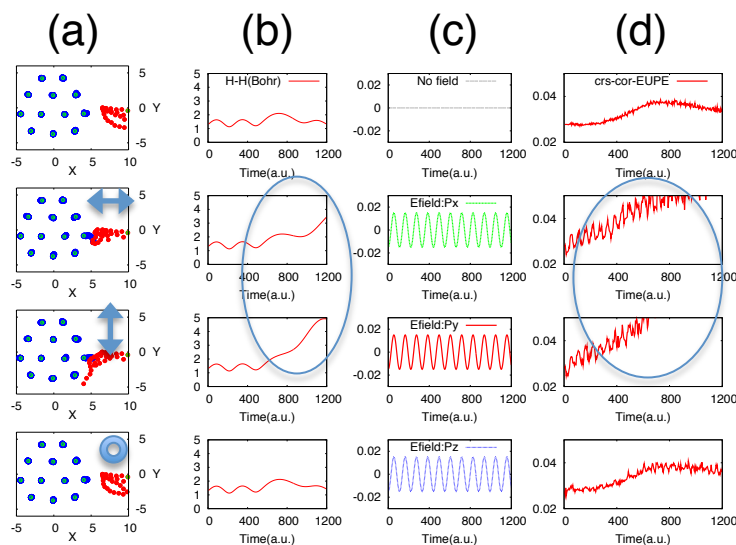
詳細(1,2に限定) 今回採用した初期条件では、励起状態ほどクラスターは水素分子を吸収し易い。右図のポテンシャル曲面形状がこれを示唆する。(横軸はクラスターと水素分子の重心間距離で、縦軸は断熱ポテンシャルエネルギー。水素原子間距離0.8 Å (赤)、1.1 (青) 各々に対し、基底状態を含め20番目の状態まで表示した。他の自由度は参照構造での値に固定。水素分子はクラスター面に垂直に配向し、縁側から近づく。) 水素原子間距離が長くなると、励起状態では薄い反応障壁と結合側に井戸が出現し、接近に伴い単調にポテンシャルが増大する基底状態と定性的に異なる傾向を示す。励起状態が早期障壁を持つ様子も見てとれる。これらは、既に得た知見である、



(a) 不對電子量は励起状態ほど多い事実[5]及び、(b) 不對電子はクラスターの外側に向かって張り出す事実 と符合する。

上述の密な励起状態群の特性を獲得できれば、反応性の上昇を見込める。

不對電子量の増加を促進するレーザーの照射によって、クラスターの反応活性は大きくなる。下図にこれを示す。外場による電子揺らぎの増大と反応性の顕著に相関する様子が、衝突反応にあわせて、連続レーザー場を異なる分極方向で印加した例を通じ表されている。波長は800nm、強度は電場振幅で0.015原子単位、強度で 7.875×10^{12} (W/cm²)。 (a) はB₁₂(青)とH₂(赤)の古典軌跡(水素分子は右から衝突、転回点でZ軸方向を向く)、(b) は水素原子間距離、(c) はレーザー電場、(d) は不對電子の原子サイト分割量の交差相関を表している。(a)を除いて、横軸は原子単位で表した経過時間。上の段から順に、場を印加していないもの、横方向(X)、縦方向(Y)、紙面垂直方向(Z)に場をかけたケースに対応する。B₁₂と場との相対配向を(a)中の両矢印と矢頭丸印で示している。クラスターはXY面に平行であり、今の動力学時間スケールではこの傾向は変化しない。二、三段目に示した、クラスター面に沿うX,Y方向の分極に限り、水素分子の結合解裂とB-H結合生成が起こっており、その際に、顕著に不對電子揺らぎが増大していることが見える。他のケースを含め、詳細は当日発表する。



- [1] V. May and O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular system*, Wiley-VCH
- [2] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A520 (2012)
- [3] T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012)
- [4] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki, *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, (2015) World Scientific
- [5] 分子科学討論会 2014, 1E19, 米原丈博、高塚和夫
- [6] K. Takatsuka, *J. Phys. B*, **47**, 124038 (2014)
- [7] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010)