

## Hyper-resonanceあるいは動的化学結合； 新しい化学結合様態

京大福井センター  
新崎康樹<sup>1</sup>, ○高塚和夫

## Finding of Dynamical Chemical Bonds; Hyper-resonance

Yasuki Arasaki, ○Kazuo Takatsuka

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** We propose and discuss a concept of new type of chemical binding, which we call “hyper-resonance” or “dynamical chemical bond”. This kind of state is realized in a manifold of highly quasi-degenerate electronic states as in the excited states of boron clusters, which keep undergoing very frequent nonadiabatic transitions among them. It is therefore very hard for such a molecule to find its way out to the dissociation channels, and thereby has a very long lifetime even though it lies in highly excited states. We discuss in detail about the characteristic properties of electronic states, dynamics, estimate of lifetime, chemical properties, and so on.

**【序】** Pauling は, *The Nature of the Chemical Bonds* (3<sup>rd</sup> Ed.)の中で, 化学結合を次のように定義している。「We shall say that there is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species.」次いで, 静電結合, 共有結合, 金属結合などに触れつつ, 「共鳴」の概念を提唱している。現在の理論化学ではポテンシャルエネルギー曲面に安定(不動)点が存在するか否かで化学結合の存在を判定する。励起状態においても同じ考え方が適用される。また, Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づく静止した原子核の古典的な描像では, それを支えるポテンシャルエネルギー面上に, 静的な安定点の存在が必要条件になる(十分条件ではない)。本講演では, 非断熱電子動力学[1]の観点から, レーザー技術の発展や励起状態電子動力学理論の発展に裏打ちされた, 動的な化学結合論を議論したい。

**【レーザーによる Franck-Condon 領域への振電状態の閉じ込め】**

NaCl のように電子移動状態(イオン)と共有(非)結合状態が非断熱的にポテンシャル交差している分子を, 基底状態(イオン)から励起状態(共有結合)に励起すると, 非断熱交差を経由して, 結合が切れる( $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ )。しかし, 定常レーザー場を印加することにより, 交替電場と非断熱結合の相互作用のため, 極めて長い時間励起 Franck-Condon 領域に閉じ込めることができることが理論的に予想されている[2]。(結合解離チャンネルのポテンシャル曲線が多重の Floquet 状態と非断熱交差をすると考えると分かり易い。)これは人工的に発生する擬定常状態あるいは擬化学結合状態であり, 自然には存在しない分子種とみなすことができる。その反応性などは興味深いはまだ調べられていない。また, このような状態には興味深い異常発光

現象が存在しうることも理論的に予測されている[3]. 残念ながら、これは1次元系における外場中での現象なので、分子自身で新たな結合状態を作っているとは言えない。しかし、多次元系において非断熱遷移が頻繁に起きる分子では、結合解離方向に横断的な他の自由度の振動運動がレーザー場に類似の役割を果たす場合があり得る。

### 【超共鳴あるいは動的化学結合】

ボロンクラスターの励起状態のように、高度に擬縮重している分子の電子状態では、BO近似の破れにより、多数の断熱電子状態の間で極めて頻繁に（分子振動一周期間に何回でも、フェムト秒単位で）非断熱遷移を起こし続ける[4]. このような状況下では、個別の「断熱ポテンシャル面」という概念がその意味を失い、ヒルベルト空間の中で拡散に似た新たな集団的な電子状態が出現する。この状態は高い励起状態（例えば500番目の励起状態）であっても、結合解離（クラスターからの蒸発）を非常に長い時間起こさない。それが、今回報告する「超共鳴状態」であり、分子内の原子核が運動し続けているからこそ維持される結合状態（動的化学結合）である。

Paulingの共鳴は、原子価結合法で表現された一種の配置間相互作用であり、それ自体では非断熱遷移と直接かかわりはない。Feshbach共鳴は、入射粒子の運動エネルギーが衝突分子の内部エネルギーに転換されて、超寿命の複合状態を作る現象である（固有値エネルギーの虚数成分の逆数が寿命に比例する）。これも、透熱表示で書けば、電子状態間遷移のように見えないことはないが、断熱表現では単一のポテンシャル面で起きる現象である。

一方、「超共鳴状態」では、一枚一枚のポテンシャル面が、解離のチャンネルを持っている場合でも、非断熱遷移によって、次々と異なる電子状態を転々とし、結局、分子は極めて長時間、解離チャンネルに到達せず、「the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species.」ということが実現される。分子は構造転移を繰り返し、なかなか切れない。それ故、「動的化学結合」という言葉を使いたい。非常に多数のFeshbach共鳴状態が、さらにその上の階層で非断熱結合を介して「共鳴」しているようにもみえるので、超共鳴と呼ぶのが適切かもしれない。したがって、その電子状態は定常ではなく、我々が知らなかったものである。それ自体興味深い反応性を示すのみならず、クラスター内反応としての反応場を創り出すことができる。

講演では、（1）単一Feshbach共鳴との比較、および結合の非解離性、（2）動的な電子状態の特徴づけと結合のオリジン、（3）構造転移の様子、（4）寿命の評価、等について議論したい。

### 【参考文献】

- [1] T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, Chem. Rev. **112**, 499-542 (2012).
- [2] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 044107 (10 pages) (2016).
- [3] Y. Arasaki, S. Scheit, K. Takatsuka, J. Chem. Phys., **138**, 161103 (4 pages) (2013):  
Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 024106 (13 pages) (2016):  
Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **145**, 184305 (11 pages) (2016).
- [4] T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 164304 (15 pages) (2016).