

電子励起動力学と分子波束の非断熱分岐を利用した 化学反応相の開拓

(東大院総合文化、CMSI、TCCI) ○米原文博、高塚和夫

当グループでは、多数の電子励起状態が同時に関与し電子と原子核の運動が複雑に絡み合う化学反応過程を、電子動力学の観点から俯瞰することを通じ、化学反応理論を新たに構築することを目指す研究プロジェクトに取り組んでいる。非断熱遷移やレーザー場により系に生じる電子状態の重ね合わせが未知の化学反応相の発現を促す可能性と、非断熱分岐が反応経路数を無限に拡大し得る点に着目し研究を進めている。

上記を受け、分子構造の時間変化を引き起こす動的な非断熱電子場及び、光遷移や非断熱遷移が共存するケースで生じる電子及び原子核波束の分岐の記述が可能な理論手法を構築してきた。分岐理論の数値検証に加え、平均場理論と電子状態計算を併用した複数の分子系への電子動力学理論の適用を通じて、非共鳴強レーザー場が原子核運動に対する電子の非断熱性を高め化学結合を大幅に改変する事、それに付随する分子内電子エネルギー移動に関する知見等、化学過程に関する微視的な理解の可能性を示してきた[1-6]。

現在、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ことに取り組んでいる。今回は (I) 非断熱遷移による系の自励的な電子励起 と (II) 非断熱遷移に起因する反応の分岐 を例示する。これを通じ、ホウ素原子の価電子空間における高い非占有性の為に電子励起状態において生じる、高擬縮重性と変形自在で柔軟な化学結合形態は次の可能性を示唆する事を提示したい[1, 7]。(1) 非断熱遷移を介した電子と分子運動の間の頻繁なエネルギー交換 (2) 無数の非断熱遷移経路と輻射場を活用した新しい化学反応の開拓が可能である事 (3) 高縮重電子状態群がクラスター構造に応じ多様な化学反応場を与え得る事。

上(2)に関し、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見いだしている。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]についても当日触れてみたい。

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

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

[3] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4987 (2011)

[4] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **132**, 244102 (2010)

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

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

[7] https://www.bunken.org/msf/page/2013/pdf/2E05_m.pdf

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