

ホウ素クラスターの高縮重電子励起状態における  
非断熱電子動力学と電子揺動場

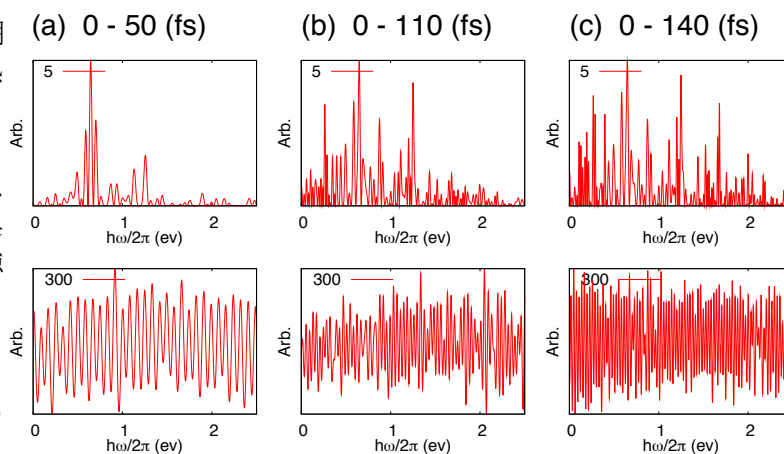
○米原丈博<sup>1,2</sup>, 高塚和夫<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>東大院総合文化, (現所属: <sup>2</sup>理化学研究所 AICS, <sup>3</sup>京大 FIFC)

励起状態に発現する電子揺らぎは、基底状態とは異なる多様な時間スケールを持っている。電子広がりの変化と連動して引き起こされる非局所的な化学結合揺らぎからは、新規な化学過程が期待される。この点に着目し、頻繁な非断熱遷移により多彩な電子揺らぎを伴う高擬縮重励起電子状態から生み出され得る化学反応の可能性を研究している。価電子欠損性に由来するホウ素クラスターの高擬縮重励起状態からは、高度な電子揺らぎの発現を期待できる。高擬縮重性の為に、僅かな分子内部運動に対し電子構造が高感度で多彩に応答する、複雑な電子量子振幅構造をもつ励起状態空間に進行する化学過程を調べるには、原子核と電子が運動学的に結合することで生み出される非断熱電子動力学の研究が必要である。[1-3]

開発してきた非断熱電子動力学計算コードを用いることで、 $B_{12}$ クラスターの高度に擬縮重した励起状態に生じる電子波束を調べた。[4]特に、励起状態群の特性分類を行い、その際、不對電子の生成消滅と揺らぎが生み出す電子場の自由度に着目した。不對電子の鋭敏性解析（結合次数密度）と非断熱遷移による電子状態占有率拡散の様子に、高低に応じた高擬縮退励起状態群の違いが顕著にあらわれることがわかった。化学反応性の上昇に有利な外場環境（レーザー場、原子付加）や、構造的に複雑に崩れ電子状態的に強く揺らぎながら外部分子との間で活性電子を授受しあう、クラスター分子の内部に発現する反応場の様子を探る上で有用な知見と考えられる。[5]

近接準位密集度の異なる低い励起状態と高い励起状態を初期状態とした場合に対する、非断熱電子波束の量子位相乱雑化の時間発展の様子を右に示す。これらは、電子波動関数に関する近似的自己相関関数のフーリエ変換である。横軸は周波数、縦軸は強度の二乗をあらわしている。右にあるパネルほど、より長い時間領域に渡る計算に対応する。上、下段は各々、第5、第300番目の断熱電子状態を初期状態とした非断熱電子動力学計算に対応する。低い励起状態群では位相乱雑化の進行、高い状態では終始ホワイトノイズ的様相を示すことがわかる。詳細は当日発表する。



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

[2] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki,

*Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, (2015), World Scientific

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

[4] 論文印刷中(*J. Chem. Phys.*) 米原丈博、高塚和夫

[5] 論文準備中