

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810001

研究課題名(和文)高縮重電子励起状態における化学反応相の開拓：ホウ素クラスターを例として

研究課題名(英文)Exploration of novel chemical reactions in highly quasi-degenerate electronic excited states involved with non-adiabatic electron dynamics; Boron clusters

研究代表者

米原 丈博 (Yonehara, Takehiro)

東京大学・総合文化研究科・特任研究員

研究者番号：30645966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：外場下での分子の非断熱電子動力学を記述できる理論を第一原理電子状態計算プログラムに実装し、価電子欠損性に由来する高擬縮重電子励起状態と電子揺らぎが期待されるホウ素クラスターへ適用した。結果、不對電子揺らぎと反応性との相関及び、その基礎となる電子状態特性分類に関して次の知見を得た。(i) 揺らぎは状態密度の小さい低い励起状態で顕著(ii) 高励起状態群における速やかな状態拡散と不對電子揺動の抑制(iii) 励起状態の高低に応じた非断熱的電子状態混合の違いが電子位相緩和情報へ明確に反映される事(iv) 電子構造異方性に応じた反応性と不對電子活性が協奏してレーザー分極方向に依存する事。

研究成果の概要(英文)：We implemented our own theoretical method for describing non-adiabatic electron dynamics into the ab-initio electronic structure package, GAMESS. The developed theory was applied to the excited state dynamics of boron clusters involved with highly quasi-degenerate electronic excited states and non-adiabatic electronic mixing.

Analysis of non-adiabatic electron dynamics along chemical reaction process revealed the followings; (i) electronic fluctuations in lower excited states are significant compared to that in higher electronic states (ii) fast diffusion, effective quantum decoherence and suppressed fluctuation of unpaired electrons in highly excited states (iii) difference in the electronic phase randomization between lower and highly excited states (iv) reactivity and activation of unpaired electrons strongly depend on the polarization directions of applied external laser fields, which is highly affected by the anisotropic feature in electronic structures of boron clusters.

研究分野：物理化学

キーワード：非断熱電子動力学 ホウ素クラスター 高擬縮重励起状態 レーザー場 反応制御 化学反応場 量子動力学

1. 研究開始当初の背景

分光学技術の進展を受け、光化学の微視的な理解がますます進みつつある。超高速化学過程の実時間観測の技術発展、量子化学計算手法、高精度電子状態計算ソフトウェアパッケージの進展がこれを支えている。化学動力学理論には、両者をつなぐ手法の開発と実験的にまだ検知することの難しい領域を補間的或は外挿的な形で先んじて粗くとも理論予測することが求められている。一方で、様々な試みはあるものの、(i)電子状態が時間変動する化学反応に沿い、時間スケールの異なる電子と原子核の運動を(ii)非断熱遷移と波束の分岐を含めてバランスよく自己無頓着に扱って(iii)電子の実時間解析が可能で(iv)化学過程の理解に結びつける事のできる理論手法の決定版はまだ無く、開発は途上段階にあるとよい。

光化学の舞台となる分子の励起状態では、多数の断熱電子状態エネルギーが頻りに近接し、複雑な非断熱遷移を伴う。これは、断熱近似が大幅に破綻し、単一ポテンシャル上を進行する化学動力学描像が成り立たないことを意味する。逆にとらえれば、化学動力学の自由度が基底状態に比べずっと豊かになるという魅力がある。結合変化能と電子エネルギー移動の観点から見て化学的な普遍性と重要性をもつ、高度に擬縮重した励起状態を持つ系においては、反応場の自由度が極めて高くなると考えられる。このような状況を理論化学的に探っていく上では、電子状態の非断熱的混合、光との相互作用が励起化学過程における量子動力学を調べる事が重要である。広い意味での電子非断熱遷移に伴う電子動力学を露に扱い、化学結合変化の初動とそれに続く微視的な電子変化描像を得ることは、励起化学反応の開拓を行う上で重要である。

2. 研究の目的

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つ。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、新規な化学過程を期待できる。

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場の可能性を調べる事を目的とした。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、上目的にとっての格好の題材であると考えた。

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。その為の計算理論の構築と実装を行う事、電子状態の外場応答に応じた反応場特性の調査、複雑で擬縮重した電子状態の特性分別を行える手法の開発を課題に掲げた。

3. 研究の方法

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、振電運動に非共鳴な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、非断熱動力学には時間依存一電子二電子励起配置(TDCISD)表示の下での半古典平均場法(半古典エーレンフェスト法)を用いた。電子状態計算パッケージGAMESSへ独自に実装した。研究代表者らの開発した非断熱分岐理論の適用、より高精度な電子状態理論との組み合わせにより、化学的現実性の精度を上げる事は可能であり、それは必要だと考えている。

手法の特徴は次の通りである。：長波長近似外場下での分子系の励起化学動力学を一般自由度と任意数の電子準位に関して一括に取り扱うことができ、分子軌道の準透熱化を通じた局所モデル化をon-the-flyで適用する事により、量子位相も含めた電子波束に関する実時間実空間情報を得ることのできる非断熱動力学計算手法である点が、主な特徴である。参考までに、本研究の代表的な非断熱電子動力学計算に用いられた多体電子状態数は2000程度であり、原子核の古典自由度は48程度である。計算コストは原子基底関数の数に依存する。

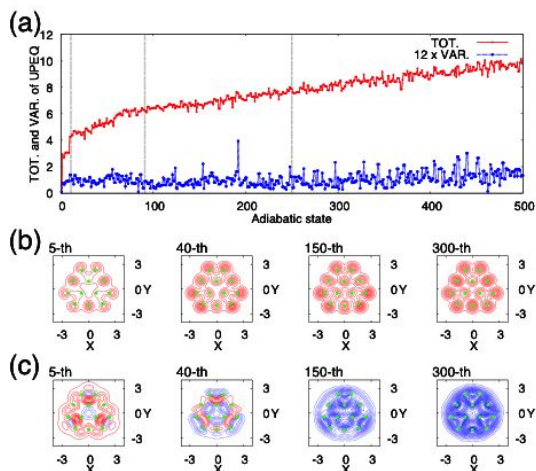
4. 研究成果

本課題において高擬縮重電子励起状態を持つ系について得た主要な成果は次の通りである。

- 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。
- 4) 不對電子発生に有利なレーザーを照射することで、反応性を上げる事ができる事。

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、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有用な知見を期待できる。

[一年目]



高擬縮重電子励起状態群の区別を行った。不對電子量が電子状態の高さに正相関し増大する事(aの赤:不對電子量,b:その空間分布)、不對電子密度の結合次数成分を空間表示するとその正負分布に励起状態の高低が反映される事(b)を見出した。

[二年目]

クラスターの高擬縮重励起状態に内在する反応活性を調べる為、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た。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、クラスターと分子の反応動力学を扱うことにした。

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。

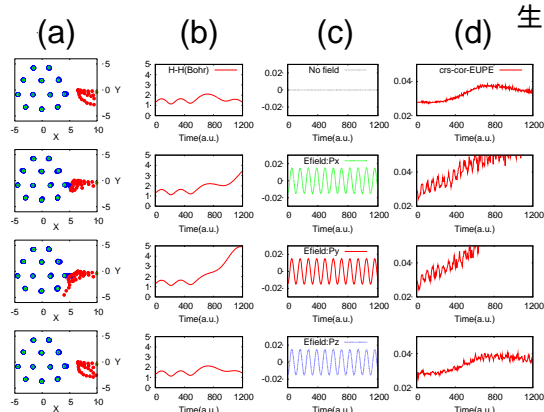
この年度では、次の知見を得る事ができた。

- (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。また、遷移結合ネットワークに疎密構造が存在しこれが揺らぎの発現と多様性を探る足がかりになる。
- (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

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 $7.875 \times 10^{12} (W/cm^2)$ 。(a)は B_{12} (青)と H_2 (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。 B_{12} 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



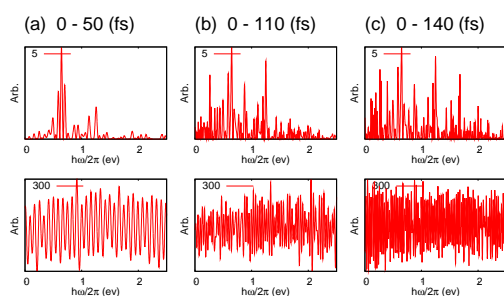
成が起こっており、その際に、顕著に不對電子揺らぎが増大していることが見える。

[最終年：量子位相乱雑化の程度による分類]

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。特に励起状態群の特性分類を行い、その際、不対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。ここでは、最終年度に得た結果の一部に限定して以下に記す。

不対電子の鋭敏性解析（結合次数密度）と非断熱遷移による電子状態占有率拡散を追跡した。これらに、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。

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下に示す。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の様相を示すことがわかる。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件：いずれも査読有り)

[1]
"Nonadiabtic electron dynamics in densely quasidegenerate states in highly excited boron cluster."

Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka
J. Chem. Phys. **144**, 164304_1-15 (2016)

[2]
"Nonadiabatic electron wavepacket study on symmetry breaking dynamics of the low-lying excited states of cyclic-B4"
Zhong-wei Li, Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka
Chem. Phys. **464**, 14-25 (2016)

[学会、研究会発表](計19件)

* 国際学会

[1]
Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka
"Exploration of chemical reactions driven by non-adiabatic electron wave packets created in densely quasi-degenerate electronic states"
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies in Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015

[2]
Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka
"Characterization of highly quasi-degenerate electronic states in non-adiabatic chemistry"
International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations;
Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan, February 18-21, 2015

[3]
Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka
"Exploration of novel chemical reactions including non-adiabatic electron dynamics under laser fields"
54th Sanibel Symposium, King and Prince Hotel, St. Simons' Island, USA, February 16-21, 2014

[4]
Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka
"Theoretical study on chemical reactions including non-adiabatic electron dynamics under laser fields"
5thJCS International Symposium on Theoretical Chemistry December 2-6, 2013, Todai-ji Culture Left, Nara-city, Nara, Japan

* 国内学会

[1]
米原文博、高塚和夫
「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」
--> 「外場駆動化学反応と電子動力学；ホウ素クラスターの励起電子揺動場」
第9回分子科学討論会、
東京都目黒区、東京工業大学 大岡山キャンパス、
2015年9月16日 - 19日

[2]
米原文博、高塚和夫
"Exploration of the Nature of Non-Adiabatic Electron Dynamics in Chemistry"
日本化学会 第95回春季年会 アジア国際シンポジウム、千葉県船橋市、日本大学 理工学部/薬学部 船橋キャンパス、2015年3月27日

[3]
米原文博、高塚和夫
「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」
第8回分子科学討論会、広島県広島市、広島大学 東広島キャンパス、2014年9月21日-24日

[4]
Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka
" Laser control of non-adiabatic electron wave packets and chemical reaction dynamics "
A Peter Wall Colloquium Abroad and The 73rd Okazaki Conference on
" Coherent and Incoherent Wave Packet Dynamics "
愛知県岡崎市、分子科学研究所、2013年10月30日-11月2日

[5]
米原文博、高塚和夫
「励起電子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」

化学反応経路探索のニューフロンティア
2013、京都府京都市左京区、福井謙一記念研究センター、
2013年9月

[6]
米原文博、高塚和夫
「高縮重電子励起状態における化学反応相の開拓に向けた非断熱電子動力学研究；ホウ素クラスター」
第7回分子科学討論会、京都府京都市南区、京都テルサ、2013年9月

* 研究会

[1]
米原文博、高塚和夫
「ホウ素クラスターの高励起高擬縮重電子状態における非断熱電子動力学」
計算分子科学研究拠点 第6回研究会
2016年3月14-15日、愛知県岡崎市、分子科学研究所

[2]
米原文博、高塚和夫
「高擬縮重励起状態における電子波束と光化学反応性の相関に関する理論化学的研究
PART I: Molecular science
PART II: Algorithm study on non-adiabatic branching
PART III: Dynamics study on correlations between excitation of electronic field and reactivity in boron cluster under laser field」
第六回計算物質科学イニシアティブ(CMSI)研究会 2015年12月7-8日、東京都文京区、本郷、東京大学 小柴ホール

[3]
Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka
"Non-adiabatic electron dynamics in highly degenerate excited states of boron clusters.
PART 1: Molecular science, PART 2: Algorithm study on non-adiabatic branching"
5-th International Workshop on Massively Parallel Programming Now in quantum chemistry and physics,
November 26-27, 2015, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Univ. of Tokyo

[4]
世話人、米原文博、藤井幹也
研究会「非断熱量子動力学とその周辺」
2015年9月20日、東京都目黒区、駒場ファカルティハウス、東京大学駒場Iキャンパス

[5]
米原文博、高塚和夫
「高擬縮重励起状態における非断熱電子動

力学と化学反応」
第五回計算物質科学イニシアティブ (CMSI)
研究会
2014年12月8-10日、宮城県仙台市青葉区、
東北大金属材料研究所

[6]
米原丈博、高塚和夫
「外場光と非断熱性により生じる非断熱電
子波束と non-Born-Oppenheimer 化学過程」
ISSP ワークショップ:機能物性融合科学研究
会シリーズ(1)「光機能」
2014年12月4-5日、千葉県柏市、東大物性
研

[7]
Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka
"Nonadiabatic electron dynamics and
chemical reactivity in highly
quasi-degenerate coupled electronic
states."
4-th International Workshop on Massively
Parallel Programming Now in Molecular
Science,
November 23-24, 2014, Hongo, Bunkyo-ku,
Tokyo, Univ. of Tokyo

[8]
米原丈博、高塚和夫
「レーザー場と非断熱電子動力学が作る化学
反応場」研究会「化学反応のポテンシャル曲
面とダイナミクス」2014年3月15日、福
岡県福岡市、九州大学理学研究科

[9]
米原丈博、高塚和夫
「多くの励起状態と輻射場が関わる超高速非
断熱化学過程と多階層構造を有する分子系に
おける電子動力学の追跡に向けた計算手法の
開発」第四回計算物質科学イニシアティブ
(CMSI)研究会 2013年12月10-13日、千葉
県柏市、東大物性研

〔図書〕(計1件)

[1]
"Chemical Theory beyond the
Born-Oppenheimer Paradigm"
Kazuo Takatsuka, Takehiro Yonehara,
Kota Hanasaki and Yasuki Arasaki,
World Scientific, Feb (2015)
(計448ページ)

6. 研究組織

(1)研究代表者
米原丈博 (YONEHARA Takehiro)
東京大学大学院総合文化研究科 特任研究員
研究者番号: 30645966

* 本報告書は、研究代表者が課題遂行結果の
公表の目的で行った学会発表の要旨の内容
を総合する形で作成されている。