

非断熱現象を利用した分子設計

(九大情基セ¹・クイーズランド大²・京大福記セ³・分子研⁴)

○南部伸孝¹, Hong Zhang², Sean C. Smith², 石田俊正³, 中村宏樹⁴

研究の背景と目的 非断熱遷移は分子機能と呼び起こしさらに、制御するための鍵となる現象と考えられる。我々はこれまで、周期的な非断熱トンネル型交差二準位ポテンシャルを持つ系に表れる完全透過現象と完全反射現象を利用した分子スイッチの可能性をモデルではあるが、追求してきた。[1-4] さらに最近では、より現実的な系としてカーボンナノチューブやフラーレンによる原子のカプセル化のモデルになりうる環状分子の水素原子による環透過性に関する新たな提案を行っている。[5] 特に、コランニュレン及びコロネン分子を用い、中心に存在する5員環及び6員環を透過させるために電子状態をどのように変えるかが鍵となる。一般に、炭素面はかなり安定なため、ファンデルワールス力による小さな井戸が面の前には存在するが、一様に反発型のポテンシャルとなる。そこで、我々は活性を上げるため、ホウ素置換を提案してきた。しかしながら、ホウ素置換の配置制御が困難という意見もあることから、今回、フッ素原子を付加する方法を試みた(図1および図2を参照)結果を報告する。

計算方法 電子励起状態を正確に記述するため、状態平均を取りながら多配置SCF(MCSCF)計算を行い、分子軌道(MO)を決定した。次に、得られた分子軌道を基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、電子基底状態及び励起状態を求めた。典型的なCI行列の大きさは約三千万次元となり、かなり大きくなった。一方、CI計算において、非断熱トンネル確率を求める上で必要な透熱化表現も同時に求めた。このようにして得られたポテンシャル曲線を基に量子力学計算を行い、水素原子の透過確率を求めた。また瞬間近似に従い、コランニュレン及びコロネン分子を固定した上で水素原子の核の運動に関し三次元量子波束力学計算を行うことにより透過確率を求めた。

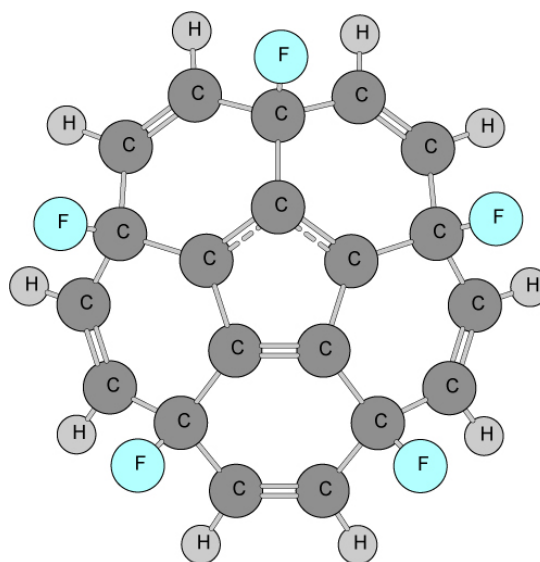


図 1: フッ素付加させたコランニュレン分子

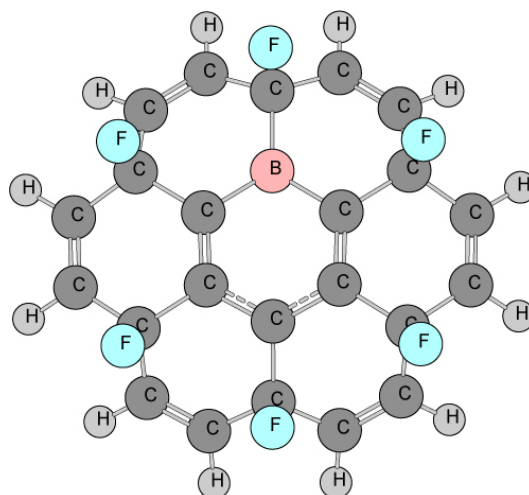


図 2: フッ素付加されたホウ素置換されたコロネン分子

結果と考察 図3にフッ素付加したコランニュレン分子の得られた分子軌道(HOMO, SOMO)の特徴を示す. *87a*と *88a*がフッ素付加することによりコランニュレン分子中の5員環にシクロペンタジエニル

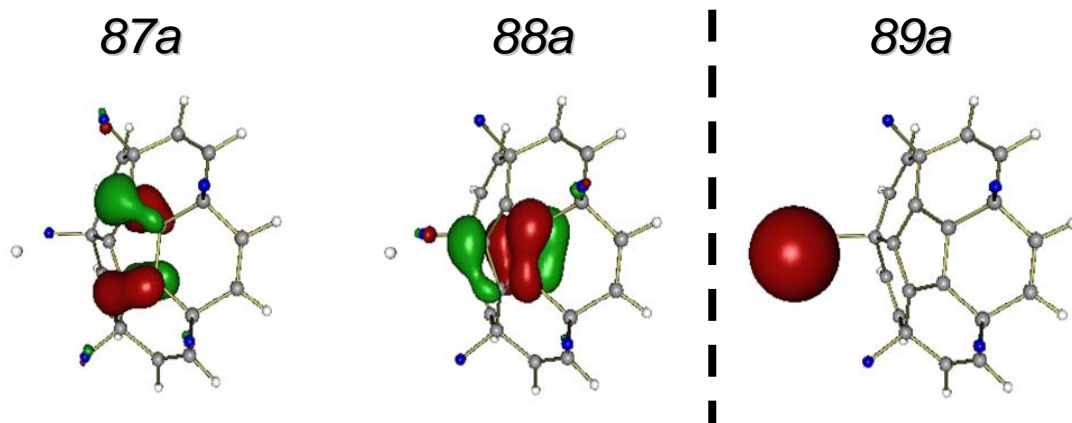
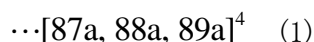


図 3 : 水素原子とフッ素付加したコランニュレン分子の離れた位置 (5Å) での分子軌道ラジカルと類似のMOが局所的に得られていることが分かる. 一方, *89a*が5員環の中心に向かう水素原子の *1s*軌道をしめす. 特に以下の式(1)のように電子配置書くと, 3つのMOに4つの電子を詰める問題となる. 解離極限では *87a*と *88a*に3つ電子を詰まり, シクロペンタジエニルラジカルと



類似の電子配置となり, *89a*に電子が1つ詰まった水素原子を示す.

図 4 が5員環を透過する方向に描いたポテンシャル曲線である. α の位置に擬交差が現れ, 電子状態の入れ替わりが起きていることがわかる. つまり, *89a* 軌道から *87a* と *88a* が作る半占有軌道へ, 1つ電子が移動を起こし, 2つの2電子占有状態となり, ヒュッケル則 $\cdots[(87a)(88a)]^3(89a)^1 \rightarrow \cdots(87a)^2(88a)^2(89a)^0$ (6π)を満たすことにより安定化する. つまり, それが β の位置に現れる極小となる. また, 有名なもり打ち機構でもある.

図 5 が上記のモデルにおける水素原子透過確率である. 期待通り完全透過過程が得られ, 4.0~5.0eVの入射エネルギー時において確率が1となるピークが帯状に現れている. 一方, その間に完全反射現象によるディップも現れる. 詳細は, 講演で発表する.

参考文献 [1] Nakamura, *J. Chem. Phys.* **97**, 256 (1992); [2]Nanbu, Nakamura, Goodman, *J. Chem. Phys.* **107**, 5445 (1997); [3]Nakamura, *J. Chem. Phys.* **110**, 10253 (1999); [4] Nakamura, "Nonadiabatic Transition" World Scientific; [5] Nanbu, Ishida, Nakamura, *Chem. Phys.* **324**, 721-732 (2006).

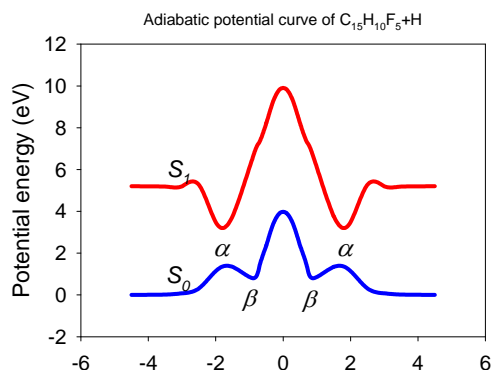


図 4 : フッ素付加したコランニュレン分子と水素原子のポテンシャル曲線

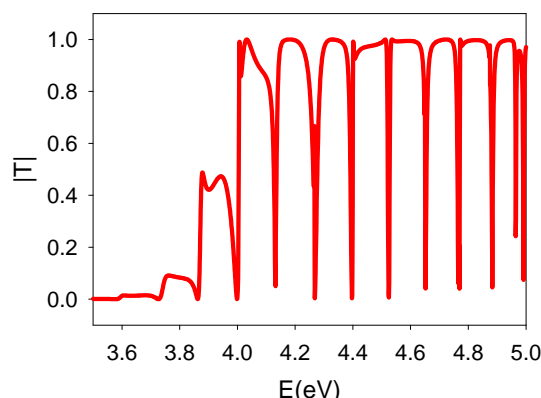


図 5 : フッ素付加したコランニュレン分子における水素原子の透過確率