

水素分子吸蔵へ向けた分子設計

(九州大情基セ¹・京都大福井セ²・レブデフ物理研³・分子研⁴)○南部伸孝¹, 石田俊正², Alexey D. Kondorskiy³, 中村宏樹⁴

[序] 非断熱遷移は分子機能を引き起こしさらに、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、一応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、ホウ素置換やフッ素原子を付加する方法を提案してきた。しかしながらその一方で、水素原子の吸蔵を対象としてきたため、水素分子ではどうか? という疑問が残る。本研究では、水素分子での可能性を探索した結果を報告する。

[計算方法] 基底関数には Dunning らの cc-pVDZ 関数を用い、状態平均を取りながら多配置参照 SCF 計算により分子軌道を決定した。求めた分子軌道を用い配置換相互作用計算を行い、反応に関連する電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を決定した。得られたポテンシャルを基に透熱ポテンシャルを決定し、R 行列伝播法を用い、水素原子の透過確率を求めた。

[結果と考察] これまで、主に炭素フラーレンやナノチューブを対象に水素原子透過過程を探索してきた。しかし、水素原子を水素分子に置き換えた場合、幾ら活性を上げるためにホウ素置換等を実施しても、ほぼすべての場合において、反発型ポテンシャルとなり、非断熱遷移過程を人工的に作るこ

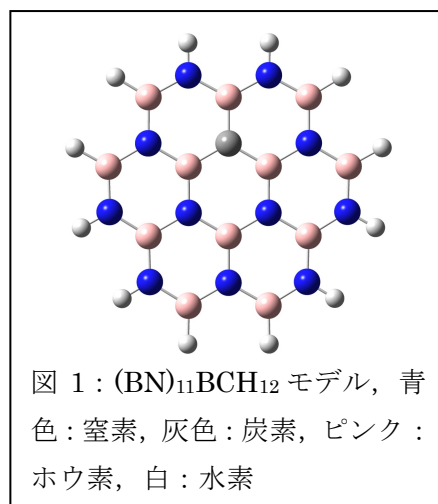


図 1 : (BN)₁₁BCH₁₂ モデル, 青色 : 窒素, 灰色 : 炭素, ピンク : ホウ素, 白 : 水素

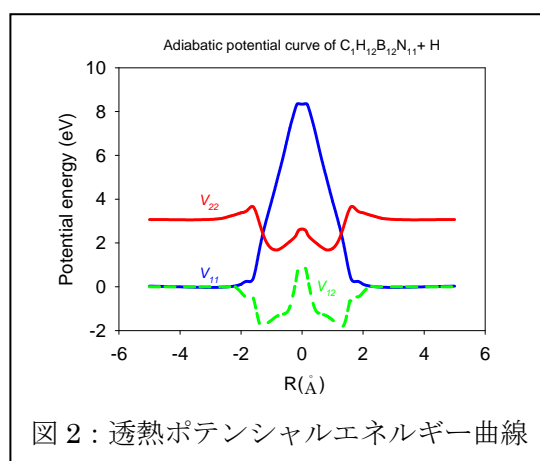


図 2 : 透熱ポテンシャルエネルギー曲線

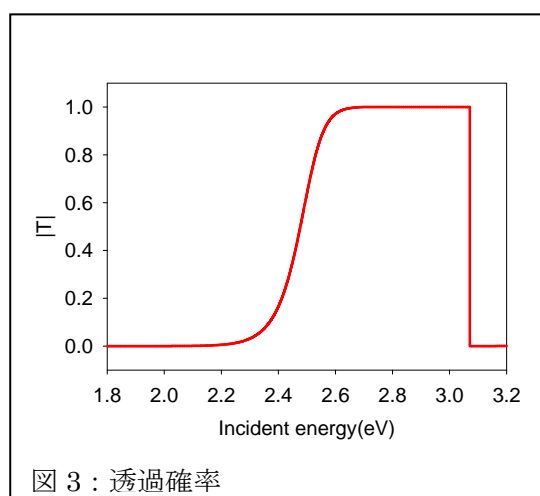
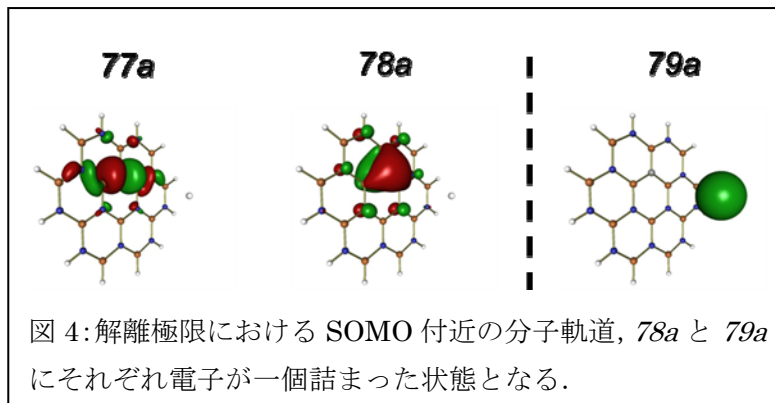
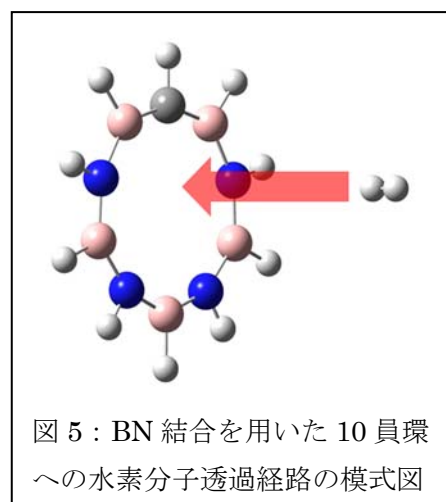


図 3 : 透過確率

かった。一方これまでの研究において水素原子の透過過程ではあるが、窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) のモデルにおいては偶然、たった一つの窒素を炭素への置換することによって非断熱遷移を人工的に引き起こすことも見出している。これは炭素フラーレンやナノチューブで

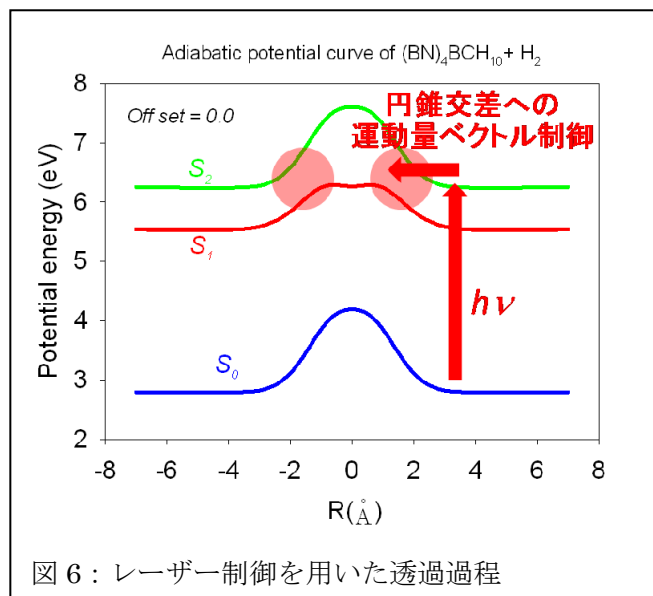


は見られない現象である。その結果を図1, 2, 3, 4に示す。図3よりこの系は純粹トンネル現象により水素原子が透過することが分かった。理由は図 2 に示す通り、透熱結合要素 (緑の破線) が大きな値を持つため、励起状態に現れるべき擬交差による井戸ができないことに起因する。さらに、図4に示す分子軌道を見ると明らかに、今までとは異なる電子状態となっている。因みにこれまでは、ヒュッケル則を満たさない不安定な電子状態を生成することにより、非断熱遷移を引き起こして来た。ところが、この系ではイオン結合を直接生成することに成功している。具体的には 79a 分子軌道から 78a 分子軌道への一電子励起のみで記述されている。



このような結果を踏まえ、BNNT では比較的容易にイオン結合を作ることが可能と考え、まず簡単な系において水素分子を応用した。

図5はBN結合を用いた10員環の環透過経路の模式図である。窒素原子一つを炭素原子へ置換する。図6はその環の中心を透過しかつ、水素分子の核間距離を平衡核配置の2倍の核間距離にしたときのポテンシャルエネルギー曲線である。接近距離 $R = \pm 2.0 \text{ \AA}$ のときあまり明確ではないが二つの電子励起状態間 (S_1 と S_2) で擬交差が現れ、非断熱遷移の可能性が見出された。そこで、我々はレーザー制御を用い、 S_2 状態へ励起後、更なる制御を行い、 S_1 状態の障壁を乗り越える新提案を



報告する。本講演では、BNNT の小型モデルを基に炭素原子置換を行い、励起状態を実現可能領域まで下げるデザインともに新提案果を報告する。

[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).