

環状分子を利用した分子スイッチの可能性

(分子研) ○南部伸孝、南野智、中村宏樹

[序] 量子力学の発祥からトンネル効果は有名な量子力学現象として重要視され、多くの研究者を魅了してきた。しかし、主な研究対象は単一断熱ポテンシャル上での過程であった。実際には、二つ以上の断熱ポテンシャルが近接していて、非断熱トンネル現象が生じている場合も多いと思われる。一方我々はこれまで、一次元非断熱トンネル型交差二準位ポテンシャル（図1の左側を参照）を仮定し、このユニットを複数個並べた系を取り上げ、この系に特徴的な現象である完全反射及び完全透過現象を利用した分子スイッチの可能性を追求してきた[1-3]。特に、完全反射現象は新奇な現象であり、断熱トンネルとは全く異なる透過確率をもたらす（図1の右側を参考）。

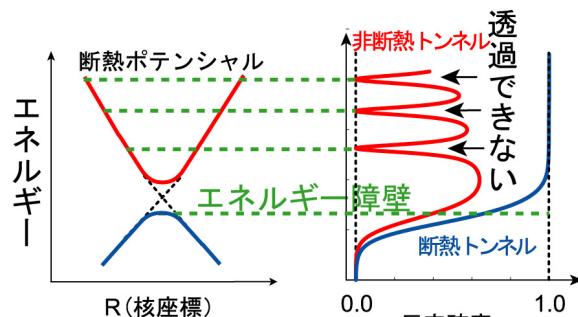


図1 非断熱トンネル

本研究ではこの現象を利用した分子スイッチの可能性を、環状分子と原子の系に探し、その特性を理論的に解析し報告する。

[方法] 環状分子と原子からなる系において、原子が環状分子の環の真ん中を貫くような核配置について電子励起状態を求める。求める方法は、多配置参照SCF計算あるいは多配置参照配置間相互作用計算によりある程度、計算精度が保障される方法で行なう。つまり、一次元のポテンシャルエネルギー曲線（一次元モデル）を求める。多原子分子の系であることから単純な一次元モデルでは不確定な要素が多いが、親分子である環状分子の自由度を考慮しながら、その影響を調べる予定である。一方、このようにして得た電子基底及び励起状態のポテンシャルをもとに、原子の環透過性及び環に捕らわれた原子の振動準位を動力学計算により求める。透過確率はR行列伝播法により求め、振動準位に関してもDVR法等を用い求める。

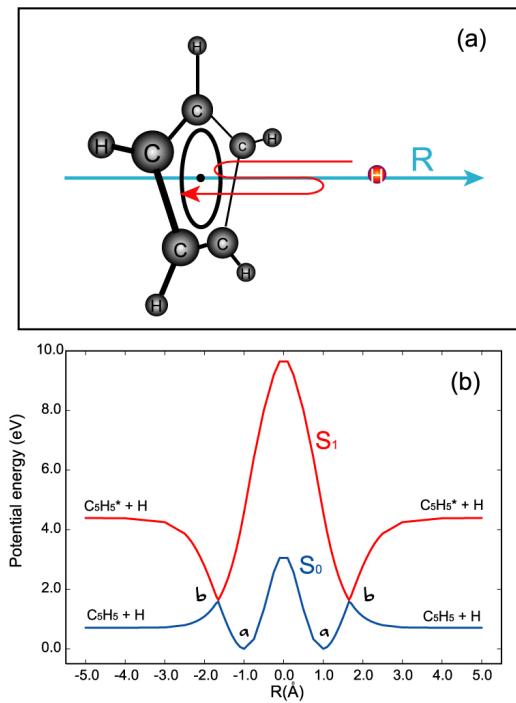


図2 核配置とポテンシャル曲線

[結果と考察] 図2がシクロペンタジエニルラジカルと水素原子の系の結果である。分子と原子の核配置を図2(a)のように環の真ん中を透過する経路に沿って求めたポテンシャルエネルギー

一曲線が図2(b)となる。計算精度は、二つのポテンシャルの解離極限での差は、実験値が3.67eVであるのに対し、3.68eVである。(但し、理論値では零点エネルギーの補正を行っていない。) aの位置にエネルギー最小値を取る核配置がある。環の手前と向こう側に対称に2重井戸が現れる。一方、この安定構造は密度汎関数法(B3LYP)用いて探索しても安定な井戸であることが確認されている。bの位置は、我々が着目しているポテンシャルエネルギー曲線が擬交差を起こしている部分である。電子状態の特徴は、bより内側では、シクロペンタジエニルアニオンとプロトン($C_5H_5^-H^+$)という構造に近いものとなっている。つまり、もり打ち機構に近い描像となっている点が面白い。次にこのポテンシャルを用い透過確率を求めた(図3を参照、(b)は解離付近を拡大した図)。透過確率がデルタ関数のように線として現れている。2.0eV以上4.4eV以下の衝突エネルギーを与えると透過する可能性が出てくる。また、2.0eV以下では殆ど確率がゼロとなっている。これは、非断熱結合要素がかなり小さいことと基底状態の立体障害で出来た壁をトンネル効果で透過できず、殆どの水素原子が反射されることを示唆している。一方、逆に一度、aにあるポテンシャルの井戸に水素原子が捕らわれると、かなり高いエネルギー準位まで2重井戸の中に捕らわれたままになることを示している。そこで、この2重井戸に対し、振動計算を行った結果を図4に示す。この共鳴準位のエネルギーは3.79eVで、基底状態から47番目の準位となる。このように実に奇異な特性を示す分子となったが、量子コンピュータ等への原理に良い指針を与えるモデルとなると思われる。

[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.

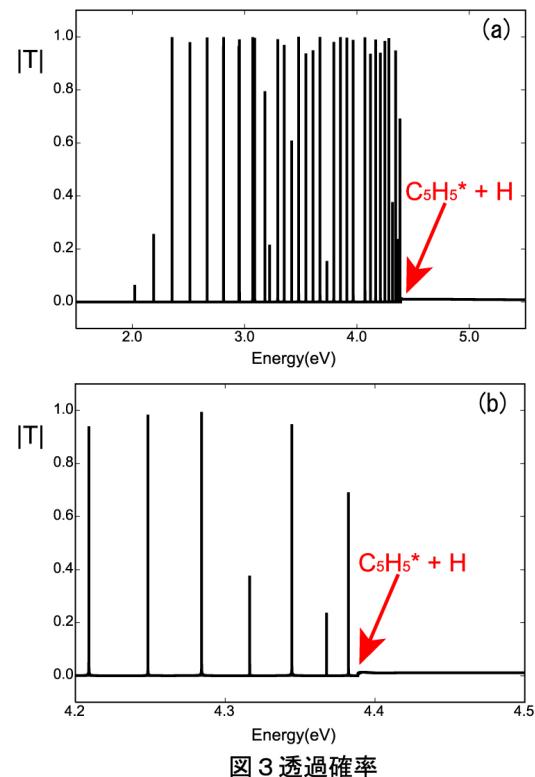


図3 透過確率

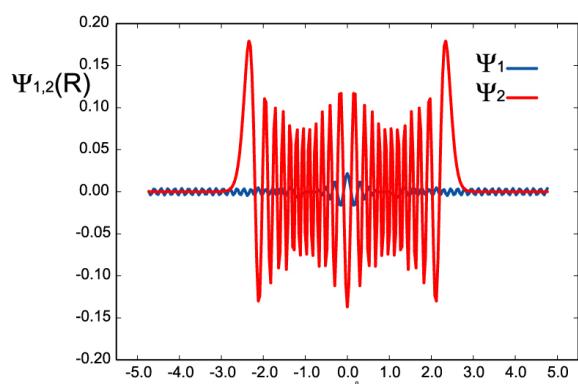


図4 透熱表現での波動関数