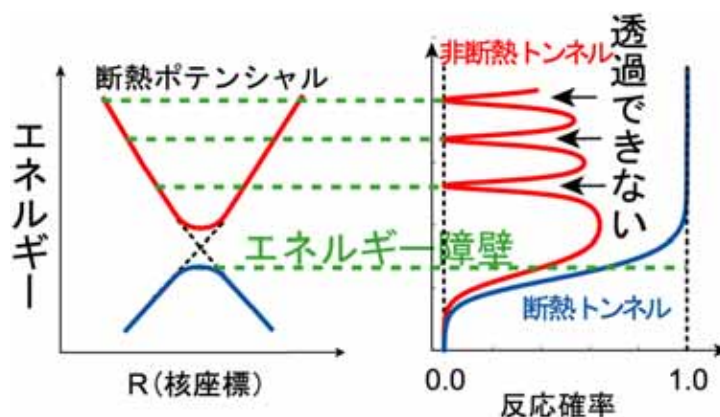


(分子研<sup>1</sup>、静大工<sup>2</sup>) 南部伸孝<sup>1</sup>、石田俊正<sup>2</sup>、中村宏樹<sup>1</sup>

**研究の背景と目的** 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、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。<sup>1-4</sup> 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った透過確率をもたらす



(図1の右側を参照)。本研究では、この特異な現象を積極的に利用した分子スイッチ及び分子ゲートの理論的提案を行うことを目的とする。特に昨年までの研究で、モデル系ではあるが、シクロペンタジエニルラジカルと水素原子からなる系を取り上げ、5員環の中心を透過あるいは捕獲される可能性を調べた。その結果は、ほぼ期待されたものとなった。本年度はその結果を踏まえ、フラレン及びカーボンナノチューブ等への応用につながるモデル計算を行い、原子の捕捉制御(内包や透過)の可能性を示す。

**計算方法** フラレン等の電子励起状態を正確に計算することは困難であり、それを実行する前に、より小さなモデルで可能性を探る計算を行った。実際はフラレン  $C_{60}$  や  $C_{100}$  の曲面の一部をカットしたコランニュレンモデル( $C_{20}H_{10}$ 、図2を参照)の中心を水素原子が透過する過程を考察した。特に多自由度系ではあるが、水素原子が分子面に垂直に接近する一次元の反応経路を仮定し、先に述べた非断熱現象を得るため、電子基底状態と励起状態が近接する条件を探った。量子化学計算は、状態平均を取りながら多配置SCF(MCSCF)計算を行い、分子軌道を決定する。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

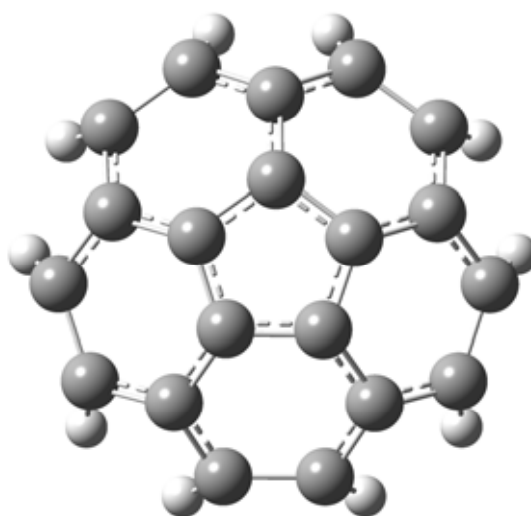


図2 コランニュレンモデル

(MRCI)を行い、電子基底状態及び励起状態を求める。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。しかしながら、並列計算を行うことにより、かなり効率よく計算を行うことができた。一方、CIにおいて、非断熱計算を行う上で、重要な透熱化表現も同時に得た。この様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。

**結果と考察** コランニュレンモデルを基に、さまざまな置換体の計算を行った結果、一部の炭素をホウ素に置き換えたものが、我々の目的にかなった系となった。図3は、多配置参照配置間相互作用計算を行い求めたその系のポテンシャルエネルギー曲線である ( $S_0$ : 電子基底状態、 $S_1$ : 電子励起状態)。予想されたように  $b$  付近に擬交差が現れ、 $a$  で分子面に捕らわれる可能性を示す。また、 $b$  付近に擬交差付近で電荷移動が起こり、二つの電子状態が混ざること示す。得られた断熱ポテンシャルを基に透熱ポテンシャル曲線を決定し、非断熱遷移を考慮したR行列伝播法に基づく数値計算を行い、水素原子の透過確率を求めた結果を図4に示す。シクロペンタジエニルラジカルの系の結果と少し異なり、かなり幅を持った透過確率を示すこととなった。これは、非断熱結合要素がシクロペンタジエニルラジカルの系より比較的大きな値をもつことからきている。また、2.5eV 以上から 2.9eV 以下付近の衝突により、透過する可能性が完全透過現象により強く現れている。つまり、あるエネルギー値付近にのみ透過する可能性がある。そしてそれは、この問題が分子の構造が持つ対称性と電子状態の特徴が密接に関連しさらに、電子励起状態と基底状態のポテンシャル面間における円錐交差の問題と深く関係するからである。したがって、電子基底状態のみの議論では、間違った描像をもたらす可能性を示す。しかしながら、本研究では、一次元経路を基に可能性を探る研究を中心に行った。つまり、多次元経路における可能性の探索が今後の課題となる。

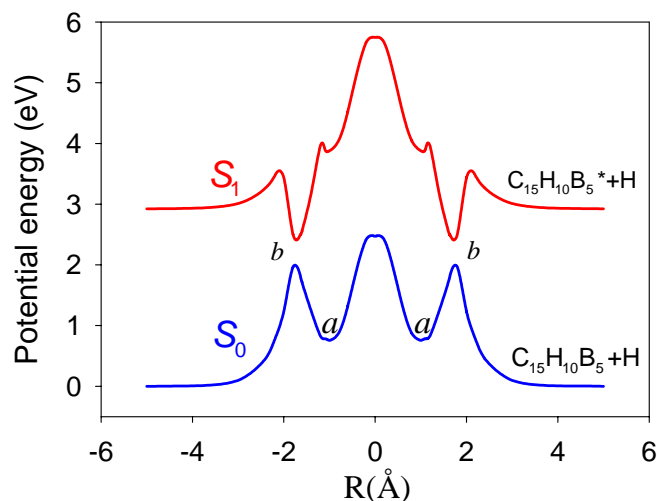


図3 コランニュレンモデルにおけるポテンシャル曲線

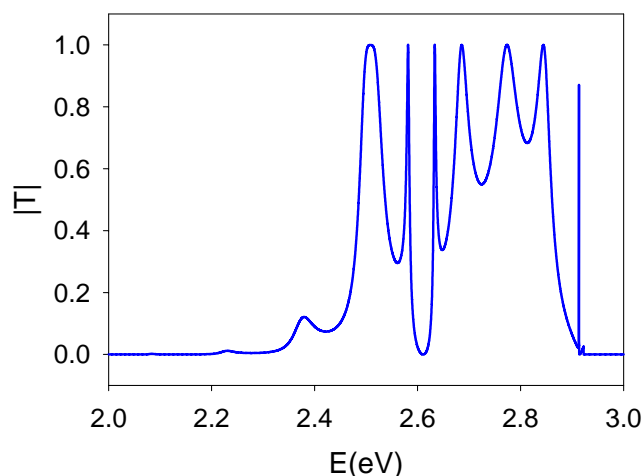


図4 透過確率

**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.