

## 非断熱現象を利用した分子設計

(九大情報基盤セ\*, 京大福井セ\*\*, 分子研\*\*\*) ○南部伸孝\*, 石田俊正\*\*, 中村宏樹\*\*\*

非断熱遷移は分子機能を呼び起こしさらに、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、一次元非断熱トンネル型交差二準位ポテンシャルを仮定し、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架空のモデルではあるが、追求してきた。[1-4] 一方、より現実の系において、これら特異な現象を積極的に利用した応用例の理論提案を始めている。それが、カーボンナノチューブ(CNT)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環透過性に関する新たな提案である。[5] その背景となるのは Zhu-Nakamura 理論であるが、この理論によれば、完全反射及び完全透過現象は以下の条件が揃うと起こる可能性が高まる。

1. 二つの電子状態が擬交差を起こす時、非断熱トンネル型であること。ここで、非断熱トンネル型とは、二つの交差する透熱ポテンシャル曲線の傾きの符号が反対である擬交差である。
2. 周期系であること。

第一の条件は、意外に簡単に見いだせる。つまり、電子移動反応を作れば、遷移状態は擬交差で特徴づけられる。なぜなら、電子が移動する前の電子状態は中性であるが、電子移動後はイオン性を示すからである。また、イオン性の状態はクーロン引力のため、ポテンシャルの傾きは正であるのに対し、中性状態はそれにくらべるとほぼ平坦で、接近につれてコア間の反発がイオン性の状態に比べて早く始まり、ポテンシャルの傾きは若干負になっていることが多い。そのため、擬交差におけるポテンシャル曲線の傾きの符号が反対になる。こうして、我々は最初の条件を満たす三つの系を見いだした。

- (i) シクロペンタジエニルラジカル + 水素原子(H)
- (ii) ホウ素置換コランニユレニルラジカル + 水素原子(H) (五員環モデル)
- (iii) ホウ素置換コロネニルラジカル + 水素原子(H) (六員環モデル)

理由は、三つの系とも  $5\pi$  系であり、ヒュッケル則で安定な  $6\pi$  共役系となるために、もう一つ電子を必要とする系であり、強い電気陰性度を示す。但し、六員環モデルの場合、特徴的なホウ素置換を必要とする。また、これに似た系では  $\text{Li} + \text{F}_2$  反応が有名である。一方、ホウ素置換されたフラーレンは、1995年に Smalley らによって報告されており、ホウ素置換に実現性があることがわかっている。

第二の条件については、実は環透過過程を選ぶと周期系を得ることができる。つまり、ポテンシャル面が分子面に対して対称になる可能性が強い。このように(i), (ii), (iii)の系は条件1と2を満たし、環透過過程において完全反射及び完全透過現象を期待することができる。そしてさらに、CNT やフラーレンによる水素吸蔵のモデルと考えることができる。ご存じのように、Kroto らが  $\text{C}_{60}$  を発見した以来、多くの研究者が中空フラーレンによる内包の可能性を模索してきた。そして、現在までに幾つかの種類の内包フラーレンやナノチューブが合成されている。例えば、金属内包フラーレンや希ガス内包フラーレンあるいは、窒素原子などを内包したフラーレンなども見いだされている。しかしながら、単離が困難や収率が極端に低いなどの問題があり、そのフラーレンによって得られる新たな化学の障害となっているように思われる。一方、CNT による水素吸蔵に関しては、つい最近まで盛んに研究

が行われたが、2001 年頃の論文報告、総説によると、水素吸蔵に成功したとする実験の信頼性を危ぶんでおり、水素吸蔵の実現性に否定的である。つまり、炭素面への水素分子の吸着は、van der Waals 力で記述されることは自明であり、それをいくらやっても無理なのは、当然な結果であり、どうしてそれに躍起になるのか、と警笛を鳴らしているように思われる。確かに CNT は安定な「格納庫」ではあるが、その安定性が不利になっているように思われる。そこで、我々はホウ素置換により活性化されたフラーレンや CNT の利用を提案する。ここでは、そのモデル化合物である芳香族化合物、ホウ素置換したコランニュレン(五員環モデル)及びホウ素置換したコロネン(六員環モデル)を用い、水素原子透過性を探る。この分子はまた、前述のように条件 1, 2 を満たし、環透過性が期待されるからである。水素分子の代わりに水素原子を用いる理由は、水素原子の方に反応活性があり、その電子状態において、混合状態を作る可能性があるからである。以上が水素吸蔵における我々の提案である。

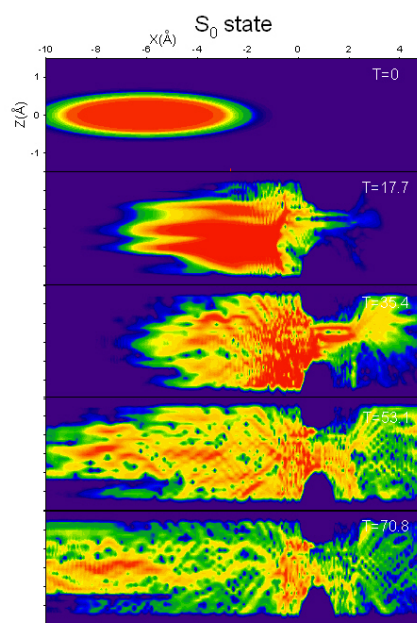


図 基底状態上の波束の動き

上記の提案を理論的に実証するために、量子動力学に基づく理論研究を行った。まず量子化学計算を行い、反応関与する電子基底状態と励起状態に関するポテンシャルエネルギー面の決定を行った。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 (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面を基に量子力学計算及び三次元量子波束計算を行い、水素原子の透過確率を求めた。得られた結果は、特に現実をほぼ模倣した三次元量子波束計算の結果から、六員環モデルの場合、約 40%程度の透過確率を見出すことに成功した。(図は、基底状態上の波束の動きを二次元座標 (Y=0 に固定) で示す。X=0 付近に Z 軸に沿って分子面が存在する。上から時刻 T=0, 17.7, 35.4, 53.1, 70.8 fsec.の波束) 詳細は、講演にて報告する。

**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).