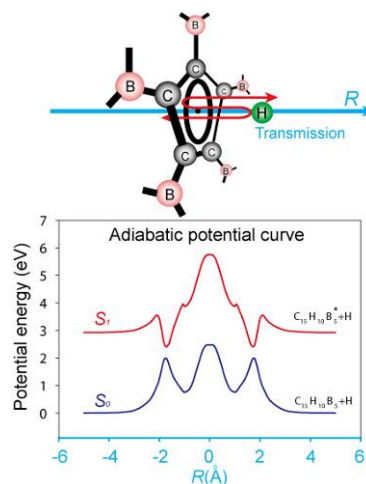


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-2. 反応動力学
小項目	2-2-4. 化学反応における非断熱現象

概要（200字以内）

非断熱現象は、通常はよく成り立つ断熱近似の破れであるが、化学反応において重要な特異性を与えてくれる。特に、近年この現象を利用した機能分子の提案が非常に活発に行われている。例えば、フォトクロミック結晶、視覚の初期過程、などである。そこで、様々の分野で現れるこの現象がどのような特異性をもたらすか紹介すると共に、一つの応用例として、炭素原子骨格からなる環状分子への水素原子による環透過現象を紹介する。



現状と最前線

**非断熱現象とは？** 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

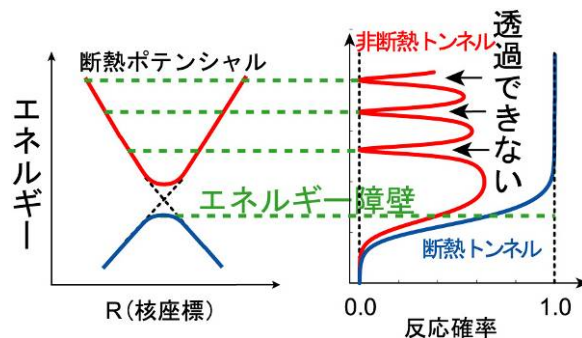


図1 非断熱トンネル

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。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）。そこで、この現象を利用した「特異な化学反応」を化学反応動力学の理論に基づき試みた結果を紹介する。

**非断熱現象を利用した化学反応とは？** 「何が出来るか？」であるが、カーボンナノチューブ (CNT) やフラ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を理論的

に探索した結果をここに紹介する。その背景となるものは 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（非断熱トンネル型）を起こすこと。
2. 周期系であること。

我々は条件を満たす幾つかの系を見出した。図2は、ホウ素置換コランニユレニルラジカルの5員環を水素原子が透過するときの水素原子の運動を量子波束で示す。上から時刻ゼロ (T=0) の水素原子の位置（赤い楕円）を示し、左からホウ素置換コランニユレニルラジカルへ向けて入射される。ホウ素置換コランニユレニルラジカルの位置は  $X=0$  かつ  $Z=0$  の位置に分子中心にある5員環の

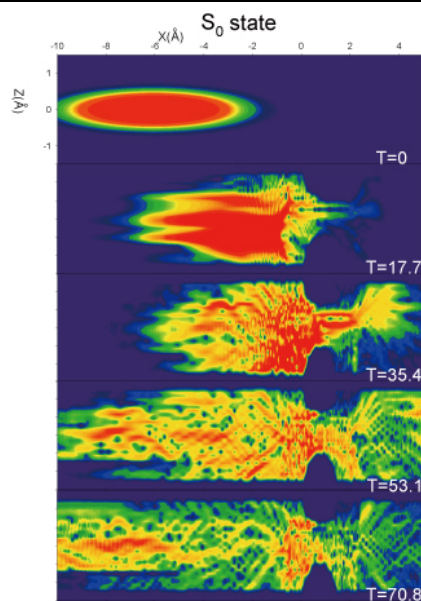


図 2 水素原子の動きを示す量子波束

中心があり、分子面がYZ面にある。時刻  $T=17.7$  フェムト秒にて一部の波束が透過を始め、 $T=70$  フェムト秒には透過を完了する。このときの衝突エネルギーは約  $2.0\text{eV}$  程度、透過確率は約  $30\%$  である。ここで、ちょっと量子論を知っている方は、「何だ単なるトンネル現象だ!」と思われるかもしれませんが、非断熱トンネル現象による透過過程のため反応は、「共鳴トンネル現象」により支配される。言い換えると、あるエネルギー帯で衝突しないと透過しない「量子弁、量子バルブ」なのである。つまり、高選択的な反応が可能になる。

#### 将来予測と方向性

##### ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

量子論に基づく分子動力学シミュレーションプログラムの開発が必要不可欠である。さらに、超高速に電子励起状態を求めるプログラムの開発も必要不可欠である。ただし、計算が困難になるからといって、簡便な量子化学理論では高度な実験結果との対応は不可能であり、無意味になる。正面から立ち向かう勇気が欲しい。

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ホウ素置換されたフラレンは、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が、ホウ素をここで紹介したような5員環を取り囲むような置換合成には是非実験家は挑戦して欲しい。我々も似たような系の理論探索を続ける。

#### キーワード

非断熱トンネル現象、ホウ素置換、完全透過現象、完全反射現象、水素吸蔵

(執筆: 南部 伸孝、石田 俊正、中村 宏樹)