

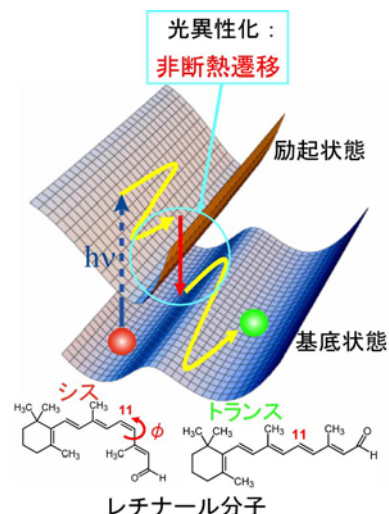
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-3. 化学反応における非断熱過程

概要（200字以内）

化学現象における電子状態の変化は、断熱ポテンシャルエネルギー曲面が互いに接近している所で局所的に起こる。この遷移は量子効果の一つであり、非断熱遷移という。化学現象の多くがこの遷移によって支配されている。光異性化による分子の構造変化などはその典型的な例である。かかる非断熱遷移を正しく記述し理解することが、化学現象を解明し制御するために極めて肝要となる。

図の説明：非断熱遷移を経由して起こる光異性化の概念図。橙色の矢印が励起過程を、赤の矢印が非断熱遷移を表している。



現状と最前線

電子状態の変化が効率よく起こっている場合には、反応の途中で HOMO と LUMO が接近して非断熱遷移が起こっていると思って間違いない。断熱ポテンシャルエネルギー曲面の接近の仕方には、(1) 擬似交差シーム型、(2) 円錐交差型、(3) 接触型（レナーテラー型）等がある。一般に、N-自由度系では(N-2)-次元の交差が起こりうる。具体的な過程で非断熱遷移が関与しているかどうかを定性的に知るには、反応物と生成物の分子軌道間の状態相関図を作成するのが良い。より、定量的な解析を行うには電子状態の量子化学計算を行う必要がある。非断熱遷移の基礎理論としては、先駆的な Landau-Zener-Stueckelberg 理論が有名であるが、物理的・化学的に重要な領域で成り立たないという欠点がある。近年、これを克服する理論として Zhu-Nakamura（朱-中村）理論が完成された。現実の非断熱化学過程の解析については、低次元の小さな系であれば、厳密な量子力学的な数値計算を行うことが可能であるが、そうでない場合には、古典力学に上記の基礎理論を組み込んだ手法を用いるのが良い。非断熱遷移はまた、分子が示す様々な機能の根本メカニズムをなしている。例えば、フォトクロミズムや視覚の基本メカニズムは非断熱遷移を介した光異性化反応である。生物過程において重要な役割をしている電子移動も非断熱過程である。各種実験技術の進歩により、将来、分子の様々な機能の開発が進められるようになると思われるが、その際、非断熱遷移は重要な役割を果たすであろう。また、非断熱遷移を制御することによって、それら機能の制御も可能となるであろう。

要約：

非断熱遷移、特に、円錐交差等のポテンシャル交差による非断熱遷移は多くの化学動力学現象において極めて重要な役割をしている。その重要性の認識を深めると共に、機構の解明を進め、それを積極的に活用・制御することによって分子の様々な機能を開発することが出来るようになる」と期待される。これは分子スケールナノサイエンスの一つの真髄である。

文献：

1. H. Nakamura, “Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications” (World Scientific, Singapore, 2002).
2. 中村宏樹、「化学反応動力学」(朝倉書店、2005)。
3. V.I. Osherov and L.I. Ponomarev (eds.) “Nonadiabatic Transition in Quantum Systems” (Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 2004).

将来予測と方向性

非断熱遷移にはポテンシャル交差型でない遷移もあり、理論的にはそれらを統一した非断熱遷移基礎理論の拡充が望まれる。

現実の非断熱化学動力学の理論的・実験的解明の進展により、その機構の解明と概念化が進み、それによって様々な過程の積極的制御を考えることが可能となるであろう。

特に、新しい分子機能の開発とその制御は極めて重要な課題になると考えられる。

更には、生物過程の解明を進めると同時にそこから多くを学び、全く新しい分子機能を開発することも可能となろう。

キーワード

Landau-Zener-Stueckelberg 理論、Zhu-Nakamura (朱—中村) 理論、円錐交差、分子機能、非断熱遷移

(執筆者： 中村 宏樹)