

化学反応における非断熱現象が、我々に何をもたらすか？

(九大情報) 南部伸孝

背景 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、化学動力学において重要な特異性を与えてくれる。例えば、ナノテクノロジーの分野では、フォトクロミック物質や有機EL素子、そして、つい最近、朝日新聞(2006年3月28日、朝刊)に掲載された「分子ピンセットの開発」におけるアゾベンゼンのシス-トランス光異性化過程を利用した分子ロボットの開発など、非断熱現象がもたらす分子機能をうまく利用し、新奇な分子の設計を目指している。また、生化学の分野でも、細胞内の蛍光マーカーとして有名な緑色蛍光蛋白質(Green Fluorescent Protein、GFP)の発光過程においても400nmの光を吸収後、エネルギー緩和過程において無輻射過程として非断熱現象と競合し、電子励起状態上でのトンネル現象を伴うプロトン連鎖移動が起こるとされ、どのようなメカニズムで発光するか解明が待たれる。そして、視覚の初期過程にも同様な過程が存在する。本講演では、このように様々の分野で現れる非断熱現象がどのような特異性をもたらすか紹介すると共に、その現象をより積極的に利用した一つの応用例として、カーボンナノチューブあるいはフラーレンへの水素原子透過を紹介する。

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

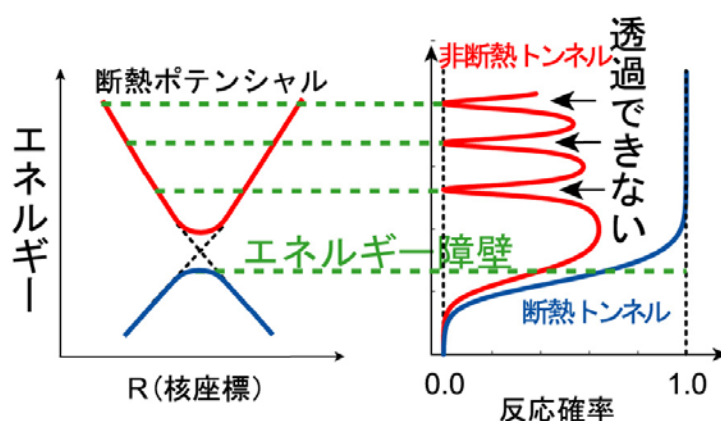


図1 非断熱トンネル

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架空のモデルではあるが、追求してきた。[1-4] 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)。

非断熱遷移を利用した分子設計 これら特異な現象を積極的に利用し、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を理論的に探索した結果を紹介する。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、二つの交差する断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二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)

理由は、二つの系とも 5π 系であり、ヒュッケル則で安定な 6π 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。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)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 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ユレン(五員環モデル)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非断熱現象を積極的に利用した我々の提案である。[5]

また、五員環モデルを中心に可能性を探って来たが、六員環でもある条件で、可能になることを最近、見出した。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. (in press).