

特異な構造をもつ有機分子の電子的性質
Electronic Properties of Organic Molecules with Novel Structure

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 構造有機化学領域 村田 靖次郎

研究成果概要

真に水分子の性質を明らかにするためには、単一水分子あるいは単一水和構造を完全に外界から隔離する必要がある。自然界にはほぼ存在しえないその水分子の性質は、理論化学計算によってのみ知ることができ、適切な実験系モデルの構築は極めて限定的である。一方、フラーレンの疎水性内部空間の利用はこれを解決する最も有効な手立てであるばかりか、通常では実現が困難な超高圧状態や高電荷状態を提供可能である。ここでは、フラーレンに取り込まれた単一水分子の核スピン異性体間の変換の成果について報告する。

水分子は 2 つの水素原子を含むが、それらの核スピンの向きに応じて 2 種類の異性体、すなわち *ortho*-H₂O (平行) と *para*-H₂O (反平行) に分類することができる。これら 2 種類の核スピン異性体間の変換はスピン禁制であるため起こりえないが、他の物質との衝突 (相互作用) によりその変換が起こることが知られている。地球上に存在する *ortho*-H₂O と *para*-H₂O の割合は 3:1 である一方で、

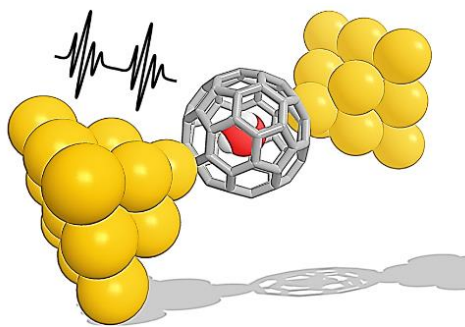


Figure 1. H₂O@C₆₀ between Au electrodes.

宇宙に存在するそれは 0.1~2.5:1 であり *ortho*-H₂O の比率が少ない。そのため、*ortho-para* 変換過程の観測や機構解析による宇宙の起源の解明を目指した研究が盛んに行なわれている。これまでに、水分子は C₆₀ 骨格の内部において、約 10 時間のタイムスケールで *ortho-para* 変換を引き起こすことがわかっている。一方、金電極間に H₂O@C₆₀ を 1 分子だけ挟み込んだ単一分子トランジスタを構築し (Figure 1a), テラヘルツ波を照射した際のトンネル電流変化を観測したところ、*ortho*-H₂O および *para*-H₂O の量子回転励起に対応するコンダクタンス変化が見られた¹。単分子の測定から 2 状態が同時に観測されたというこの事実は、測定のタイムスケールよりも短い時定数 (数分程度) で 2 つの核スピン異性体間を揺らいでいることを示しており、分子内に進入してくるスピン揺らぎをもった伝導電子との相互作用が速い *ortho-para* 変換を誘発したと考えられる。

発表論文 (謝辞なし)

1. Du, S.; Hashikawa, Y.; Ito, H.; Hashimoto, K.; Murata, Y.; Hirayama, Y.; Hirakawa, K. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 10346–10353.