



CONDENSED CONJUGATION

NEWS Vol. 40

高密度共役のその先に

関 修平 (京都大)

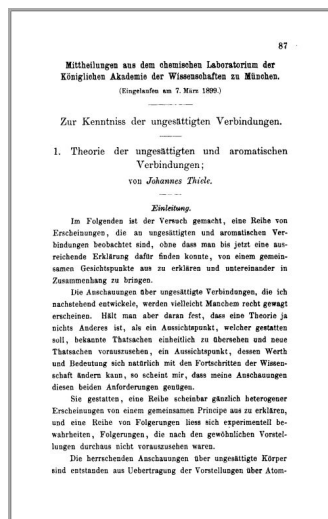


関 修平 領域代表

学術変革領域研究(A)“高密度共役の科学”領域も、間もなく最終年度を迎えることとなります。この4年間、物質の中の電子状態を制御するために、分子性物質の中に電子をどうやって充填するか？を一つの命題として研究を進めてきました。高密度共役物質が拓く未来について真面目に語るのには別の機会に譲るとして、そもそも物質の中の電子の充填ってなんだろう？ということについて、最近思うことをつらつらと書いてみたいと思います。

物質の性質(物性・反応、などすべて)を担う電子の充填は、電子の“状態密度”，つまり、エネルギーと運動量が一定の範囲にある電子をできるだけ集める，という簡単な言葉で表現できるでしょう。電子の運動量(場合によってはエネルギーも)は、おおよそ電子が存在する空間的な大きさで考えることができる，というのは福井謙一先生のフロンティア軌道の考え方ですから，“電子の軌道の大きさが近い電子を，そのエネルギーをできるだけ揃えて，詰め込む”と言い換えてもいいかもしれません。これはそもそもこの領域のもととなった，Thieleの電子の共役の考え方そのものですから，“高密度”と“共役”は，いわばとても親和性の高い言葉同士のつながりです。面白い性質を示す物質の創製を目指すならば，この基本的な指針はやはり間違っていない，と少なくとも僕は思っています。また，見方を変えれば，そもそも物質の密度(Gravitational Density)って何なのか？という単純な問いに帰結します。これについては，ダイヤモンドの例

を紐解いて以前にも綴った記憶があります。軌道の大きさが近い電子をMediatorにして，原子核同士をできるだけひきつけてやればいい，というそれだけの考え方ですね。



共役系について論じたThieleの論文(1899)

さて，“高密度共役の科学”領域では，班長を務めてくれている忍久保・久保・竹延・松田さんと，領域のSlackを活用して，最近や未来の物質設計の話題の議論をすることが多くあります。そんな楽しい議論の過程で，次なるキーワードは，ひょっとしたら“Anti”かな，という話が出たことがあります。この領域でぼくが始め，また最近興味をもって進めている研究に，反転対称性の破れた物質の(電子)凝縮相に対して“Anti-Wallach”則を実証

する，というのがありますが，これも上で述べた考え方をもとにすれば，わりとすんなりと腑に落ちるのかもしれませんが(と勝手に思っています)。

Wallach則とは，反転対称性が破れた物質，化学の世界の言葉で言えばChiralな物質の物質充填が，RacemicあるいはAchiralな類縁体のそれに比べて，例外なく低下するという簡単な法則です。奇しくも，先のThieleの共役概念とほぼ同じころ，思い付きのようにO. Wallachによって“テルペンオイルの考察”として発表されています。身近な例を挙げれば，DNAもアミノ酸も，Chiral構造をもとした密度の低下(もう少し突っ込んで言えば，自由体積の増加)をもとにしてあんなに多様な構造変化と機能展開を実現しているのだな，と考えると分かりやすいでしょう。しかしこれは，上の高密度(電子)状態とは，どう考えても相容れません。



Wallachによるテルペンオイルの考察(1895)

そんなことをつらつらと考えながら，私の取得したデータを眺めていたら，物質密度は確かにChiralityによって低下しているのに，電子の移動度は上昇，つまり状態密度は向上している，というちょっと不可解な物質系に気が付いたのです。これはCovalent Organic Framework(COF)という多孔体だったのですが，低次元物質でもいくらか似たようなケースに出くわします。こ

こで，電子状態密度における”Anti-Wallach“則の誕生です。もともと構造的に安定な規則性多孔体で物質充填密度が極めて低く，かつ電子共役系を有する物質なら，Chiralityを導入してもそのペナルティーを逃がす空間がたくさんある。一方で，構造的な対称性の破れは，熱力学的にはEntropyを一気に制限しますから，見かけの物質密度の低下を最小限にして負の効果を極小化し，逆の効果を示すEntropyの減少と拮抗させる，というシンプルなアイデアです。

さて，もう一つのぼくの最近の“Anti”は，物質の最も基本的な“Anti”である“Anti Matter”，すなわち反物質です。高密度共役の着想の際に，物質，主に極性溶媒や水の中に存在する溶媒和電子をその一つの例として示しながら議論を展開しました。穴の中の電子は，周りの分子の電場を好きなように仕向けて，あたかもs軌道のような電子状態を創り出す。だったらp軌道も作れるだろう，そして近くにそんな電子をもってれば共役も成立するだろう(周りの分子ポテンシャルがStaticならば，というものすごい制限のもとですが・・・)という考え方です。はて，電子である必要があるのか？そもそも周りの分子の創るPotentialはDipoleをもとにしていますから，正負は関係ないわけで，実際凝縮相中に入れられた電子のAnti-Matterである陽電子ははるかに軽い有効質量を示します。つまり，分子が(Potentialの)箱になる電子とは正反対に，分子の間の空間が陽電子の“箱”になるのです。電子の最後のFrontier(この言葉を高密度共役の申請書に使ったところ，この連載のEditorである竹内さんに，「Startrekの冒頭にある言葉ですね」と，見事見破られてしまいました……)とよばれて久しい，電子の軌道角運動量の制御と利用に関する研究がたけなわですが，果たして対称性の破れた“Anti-Wallach”則を満たす物質を使って，“Anti-Matter”である陽電子の軌道角運動量が制御できるか，これを検証して電子の本質にまた迫りたい，そんな野望を持っています。キーワードは結局“Anti”かも知れない。これを次の著者である，久保さんにバトンタッチしましょう(そもそも言い出したのは久保さんです)。

もっと詳しく→ <https://x-con.jp/>