

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分  
平成30年3月20日現在

電荷分離，プロトン移動，電子伝達，巨大電子状態揺らぎの非断熱電子化学

Nonadiabatic Electron Dynamics in Chemistry of Charge Separation, Proton Transfer, Electron Transmission, and Huge Electronic-State Fluctuation

課題番号：15H05752

高塚 和夫 (Takatsuka Kazuo)

京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員



研究の概要

分子科学理論の基礎的枠組みである Born-Oppenheimer (BO) 描像を超える化学現象を対象に、原子核と強く運動学的な相互作用をしながら運動する電子波束の動力学理論を構築し、典型的な「超BO」化学現象をとりあげ理論・計算の両面から解析し、新しい現象の予測や法則性の解明等を行う。

研究分野：理論化学動力学、分子科学基礎論

キーワード：非断熱電子動力学、超高速レーザー化学、密集電子状態の動力学

1. 研究開始当初の背景

分子の電子状態理論（量子化学）は偉大な成功を納め、各領域で応用されるに至っている。その基礎となっている概念は、「電子が原子核の運動に無限のスピードで追従することができて、そのために、電子波動関数は、ほとんど常に定常状態（時間無依存状態）をとっていると考える」とするボルン・オッペンハイマー(BO)近似(1927)である。しかし、主にレーザー技術の発達により、実験研究の最先端では、分子内の電子の動力学までもが追跡できる時代に入っており、新しい理論化学の基礎的枠組みが必要となっている。

2. 研究の目的

本研究では、定常電子状態理論では扱うことができない非断熱電子動力学現象を対象とする。概念としての「超BO化学」を「BO近似からかけ離れているために、新しい現象や法則が出現する化学領域」と定義し、新しい化学概念を発展させる。主たる具体的課題として、(1) 光合成の初期過程における水の分解、電荷分離とそれに引き続く電子伝達動力学とプロトンリレー、(2) 原子クラスターと電解質溶媒の電子の授受等のダイナミクス、(3) これらの背景にある「超高擬縮重電子状態が原子核運動とカップルして激しく大きく揺らぐ電子状態の化学反応と、それが提供する

反応場の解明と設計、(4) 生体膜を通過して一方向に輸送されるプロトンポンプの動的電子機構の解明、タンパク質の中のプロトン・電子同時動力学の量子論的動作原理などの解明、(5) イオン化過程非断熱電子動力学などのアト秒レーザーによる計測と、その応用に関わる理論の展開などを目標として、新たな研究領域として「非断熱電子化学」(Time-domain quantum chemistry と称する)を発展させる。

3. 研究の方法

上記の目標を達成し、今後、非断熱電子化学を化学・分子科学の一分野としてさらに発展させる礎として、我々が定式化した「Branching-path 法」を様々な形で用いている。既に、相当大規模な分子において、分子内の全電子波束、全原子核分岐経路の動力学に関する非経験的計算を、並列計算を含む形でプログラム化し、理論・計算・系のモデル化、現象解明、現象予測、などに応用している。

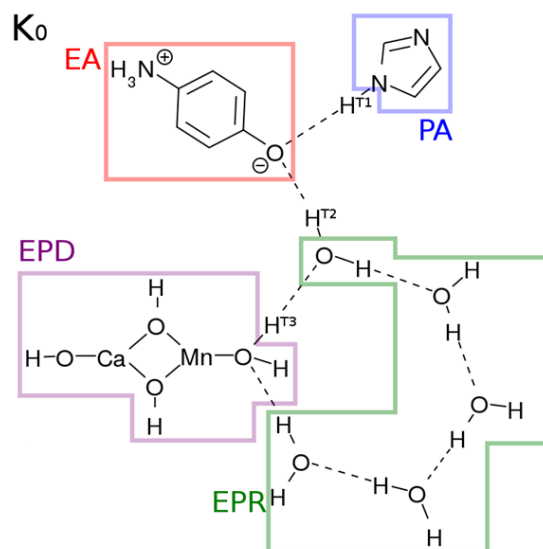
4. これまでの成果

A) 典型的な超BO現象の解析として、Branching-path 上での光電子分光の理論計算や、非断熱化学反応における電子流解析、1-3-butadiene の光異性化における、置換基による対称性の破れ（レチナールの光異性化による内部回転の研究の基礎とし

て)、などを現象の解析を行ったが、ここでは水の光分解 (water splitting) に関する一連の成果について述べる。

A 1) 水分子の光分解における電荷分離の動力学的原理と機構の解明：

植物の光合成系に関わる Photo System I



I (PSII)における酸化マンガンクラスターによる水分子の分解と酸素発生 ( $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$ ) 及び工学的な水の光分解への関心に基づいて、簡単なMn酸化物とアミノ酸残基からなる系から研究を始めた。その結果、Mn酸化物が光励起することによって、多重の円錐交差を経た後、プロトンと電子波束が異なる経路を通してアミノ酸残基に到達し、そこで電荷分離 ( $\text{H}^+ + \text{e}^-$ ) を起こすメカニズムを同定した。これをCoupled proton electron-wavepacket transfer (CPEWT)と呼ぶ。このメカニズムは、多数の計算例でもほぼ例外なく起きており、有機系、生体系における電荷分離の基本的なメカニズムになっている可能性がある。

A 2) 水分子の分解過程におけるマンガン酸化物による光触媒サイクルの解明と提案：

上図のように、Y字型に結ばれた電子受容体とプロトン受容体が、水分子を挟んでMn酸化物とつながっており、さらにその水分子がバルクの水と水素結合ネットワークで繋がった系を考える。この系では、上記のCPEWTが電荷分離機構として働くことが非断熱電子動力学計算で明らかになった。この系に、さらに、プロトンと電子のバッファを加えて電荷の調整の役割を持たせると、4光子過程で水分解を実現する光触媒サイクルとして動作しうることを明らかにした。またその際、酸素分子は、図のEPRで示した水分子クラスターから過酸化物の中間過程を通して生成する。水分

子の光分解過程の理論予測としては、画期的な成果である。今後の実験の検証を待ちたい。

この他、以上に関連して、

A 3) 分子衝突によって誘起される電子基底状態における電荷分離動力学の発見：

A 4) 電子やプロトンの一方向流れを駆動する化学反応ラチェット機構の発見：

などが続いている。

B) 新規現象の予測として、ボロン原子クラスターの高励起状態における超高擬縮重電子状態が、イオン化も結合乖離もしないで、フェムト秒単位で非断熱結合によって他の電子状態に「拡散的」に広がっていくことを明らかにした。この結合様式は、まったく知られていないもので、興味深い反応場を作っていることが分かってきている。

C) さらなる理論的発展

C 1) 多次元系にだけ働く、電磁場中のローレンツ力と類似の「非断熱力」が存在することを明示的に発見。鏡像対称性の破れにおける役割を議論：

C 2) Marcusの古典的理論を超えた、溶媒中の非断熱電子動力学の定式化：

C 3) 複素自然軌道を使い、分子からの電離過程の動力学を記述する理論と応用：

C 4) 古典力学における時間階層性動力学から生ずる非断熱過程と、それによるシステム全体の突然の変化を記述する理論の展開：

## 5. 今後の計画

本課題研究は順調に深化しているばかりではなく、新たな課題や挑戦的領域の拡張が続いている。焦点を絞りつつ、さらなる研究を継続したい。

## 6. これまでの代表的な発表論文等

- [1] .K. Yamamoto and K. Takatsuka, PCCP, **20**, 6708-6725 (2018). [2] T. Matsuoka and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **148**, 014106 (15 pages) (2018). [3] K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **146**, 084312 (10 pages) (2017). [4] H. Ichikawa and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, **121**, 315-325 (2017). [5] T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **144**, 164304 (15 pages) (2016).

[受賞]

2017年度 Mizushima-Raman Lecture Award, 高塚和夫

2014年度 日本化学会賞 高塚和夫

2013年度 分子科学会賞 高塚和夫

ホームページ等

<http://mns2.fukui.kyoto-u.ac.jp>