

溶媒中の電子移動の非断熱電子動力学：

Marcus 理論の分子論

○高塚和夫*

東大院総合文化

kaztak@fukui.kyoto-u.ac.jp

Marcus 理論の構造的問題点

溶媒中の電子移動反応に関する Marcus 理論の歴史的重要性は論を俟たないが、1950 年代と比べて格段に発達した微視的理論と観測技術の発展に対応して、一步あるいは根本的に進める必要がある。その際、以下の点を考えておかなければならない。

- ・そもそも、Marcus 理論は電子移動という非断熱遷移の問題を遷移状態論的速度過程論に置き換えている。そのことによって、遷移状態理論の熱力学的表式に従って反応座標に沿った自由エネルギーを導入できるが、本質的にダイナミクスの問題では、自由エネルギー形式を超えることが必要である。[1] また、複数の状態が同時にカップルする場合も考えておきたい。
- ・反応座標として、溶媒の配向座標を考えるが、直感的には分かるものの、理論的には曖昧であることは否めない。一般の反応論の観点からは、反応分子（溶質分子系）の量子化学的描像（分子変形とポテンシャル面）に近いものが欲しい。
- ・より重要なことは、現代では、速度の粗い評価以上に微視的観測に対応できる理論が必用である。Marcus 理論は何を新たな観測量としたらよいか示唆しない。そもそも、歴史的な経過から、レーザー分光学的な観測に対応するようにはできていない。また、溶媒分子の再配向が理論の主眼になっているために、溶質分子の微視的反応制御などを考えることが難しい。

方法論

1) LiF のようなアルカリハライドの dynamical Stark effect による反応制御において、レーザー場に駆動される交代電場は、ionic potential のみに強制振動を引き起こし、擬交差点の激しい往復移動により電子移動の確率を大きく変えることが観察されている。[2] ここでは、非断熱遷移の nuclear derivative coupling elements や分子内電子ハミルトニアン自体は、電場の影響を受けないものと仮定されている。イオン性のポテンシャル面だけが上下動及び変形し、交差点が移動することで、電子動の確率がレーザーパラメータの関数として変動する。物理的には、この電場揺動を、溶媒からのポテンシャルの揺動に置き換えるものと考えられる。ただし、理論に溶媒の揺らぎと強制電場振動、レーザー場（およびそれによって誘起される 2 次場）を一括して取り込むことは可能である。

2) 実際の分子電子動力学状態において tractable な理論的枠組みを構築するために、非断熱電子動力学理論[3]とエントロピー汎関数の理論[1]を合体させる。ただし、溶媒からの影響の取り込みについては、平均場近似にはこだわるものではなく、MD やその他の方法と結合させること自由である。こうして、電極反応、生体内酸化還元反応、タンパク中の電子移動のダイナミクスやその観測に向けて、非断熱電子動力学の枠組みで定式化する。

このような定式化と、問題点の解析を講演で行う。

1. K. Takatsuka and K. Matsumoto, PCCP, **18**, 1771-1785 (2016).
2. S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, **116**, 2644–2653 (2012).
3. Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. **129**, 134109 (13 pages) (2008).
Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, Kazuo Takatsuka, Chemical Reviews, **112**, 499-542 (2012).

* 現在の所属： 京大福井謙一記念研究センター