

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-1. 励起分子素過程と光電子移動ダイナミクス
小項目	2-1-6. 光電子移動 (理論)

概要 (200字以内)	
<p>Marcus によって開発された電子移動の基礎理論は、近年、いろいろな側面から精密化・改良が行われ、移動積分のより精密な計算、溶媒の分子モデルによる再配向エネルギーの計算が行われ、また、電子移動に対する分子内振動モードの効果や溶媒の配向の緩和速度の効果、外場の効果、ドナーやアクセプターの拡散の効果が理論的に研究されている。さらに、化学結合が変化する電子移動や界面電子移動等の新しいタイプの電子移動も研究されている。</p>	<p><b>電子移動の速度定数</b></p> $k = (2\pi J^2 / \hbar) (4\pi k_B T \lambda)^{-1/2} \exp[-(\Delta G + \lambda)^2 / 4k_B T \lambda] \quad (1)$ <p>J: ドナーとアクセプター間の電子的相互作用 (移動積分)、<math>\Delta G</math>: 反応の自由エネルギー変化、<math>\lambda</math>: 溶媒の分極のしやすさを表す量 (再配向エネルギー)</p>
現状と最前線	
<p>極性溶媒中のドナーからアクセプターへの電子移動の基礎理論は1956年に Marcus によって開発された。電子移動が起こる前 (始状態) と後 (終状態) のエネルギーは一般に一致しない。ドナーやアクセプターと周囲の溶媒との相互作用は極性溶媒の配向のゆらぎ (分極のゆらぎ) によって変化する。周囲の溶媒の配向がゆらぎ、始状態と終状態のエネルギーを一致させるような溶媒の配向が生じたときに電子移動が起こる。従って、電子移動が起こる速度は始状態と終状態のエネルギーを一致させるような溶媒の配向が起こる確率に比例する。このような考え方に基づいて電子移動の速度定数を計算すると図の (1) 式を得る。Marcus は溶媒に対して連続誘電体モデルを用いて再配向エネルギーを計算した。</p> <p>いろいろな側面から (1) 式を精密化・改良することが行われている。J については、ドナーとアクセプターが空間を通して相互作用する場合 (through space) と、介在する化学結合を通して相互作用する場合 (through bond) が考えられる。それぞれの場合について、J の大きさとそのドナー・アクセプター間距離依存性を求める試みが行われている。</p> <p>電子移動は始状態と終状態のエネルギーが一致したときに起こる。ドナーやアクセプターが分子内振動モードを持つ場合には、溶媒だけでなく分子内振動モードも始状態と終状態のエネルギーの一致に影響を与える。分子内振動モードを考慮した (1) 式の一般化が行われている。</p> <p><math>\lambda</math> については、溶媒に対して分子モデルを用いて再配向エネルギーをより精密に計算する試み</p>	

が行われている。分子モデルを用いて n-hexane のような無極性溶媒の再配向エネルギーも計算されている。光合成反応中心では電子移動はタンパク質を溶媒として起こる。タンパク質のような複雑な溶媒に対して再配向エネルギーを計算する試みが行われている。また、液晶のように異方的な溶媒の再配向エネルギーを計算する試みも行われている。

(1) 式では、溶媒に電場を印加した場合、溶媒の分極は電場に線形に応答すると仮定されている。電場に対する応答が非線形な場合への (1) 式の拡張も行われている。この場合には、電子移動速度に対する溶媒の効果は再配向エネルギーだけを用いて表すことは出来ない。

(1) 式では、溶媒の配向のゆらぎの速度 (緩和速度) は電子移動の速度に比べて十分速く、電子移動が起こっている間、溶媒の配向のゆらぎは熱平衡分布に保たれると仮定されている。溶媒の配向の緩和速度が電子移動の速度に比べて遅い場合には、電子移動速度は  $J$  ではなく溶媒の配向の緩和速度に依存することが示される。

(1) 式では、電子移動によって化学結合の変化は起こらないと仮定されている。電子移動によって化学結合が切断される場合やプロトン移動と結合した電子移動が理論的に研究されている。

(1) 式で  $J$  と  $\lambda$  はドナー・アクセプター間距離に依存するので、電子移動速度も距離に依存する。(1) 式によれば、 $\Delta G$  がゼロに近いときには速度定数は距離の増加とともに単調に減少するが、 $\Delta G$  が負でその絶対値が大ききときには速度定数はある距離で極大となる。

電子移動の速度定数は距離に依存するので、ドナーとアクセプターが拡散を行う場合には電子移動速度はドナーやアクセプターの拡散の影響を受ける。電子移動速度に対するドナーやアクセプターの拡散の効果を理論的に解析する方法が開発されている。

外部電場を印加した場合、反応の自由エネルギー変化が変化するので、電子移動速度は外部電場の影響を受ける。また、ドナーやアクセプターが電子移動の前あるいは後にスピンを持つ場合には電子移動速度は磁場の影響を受ける。電子移動速度に対する電場や磁場の効果を理論的に解析する方法が開発されている。

固体と吸着分子間の界面電子移動は電気化学や太陽電池等に関連して非常に重要である。固体が金属及び半導体である場合の界面電子移動が理論的に研究されている。

M. Tachiya et al., Adv. Chem. Phys., 123, 511-616 (2002).

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
through space 機構及び through bond 機構による移動積分  $J$  の精密な計算  
溶媒の現実的な分子モデルによる再配向エネルギーの精密な計算  
界面電子移動のより精密な理論の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
電子移動の制御の理論の開発

#### キーワード

移動積分、再配向エネルギー、外場の効果、拡散の効果、界面電子移動

(執筆者: 立矢 正典)