

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-4. 量子動力学

概要（200字以内）	
<p>電子移動と結合したプロトン移動反応は、生体内エネルギー変換の基本的なメカニズムの一つであり、酵素のイニシエーター、酸化還元駆動のプロトンポンプの開始・輸送など、生命活動を維持する上で極めて重要な役割を果たしている。しかしながら、これらの反応は外部環境と絡み合うなど複雑な機構を有し、さらに、電子とプロトンの運動の結合の微視的な詳細は未解決のままであるため、理論化学研究の余地が残されていると言える</p>	<p>プロトン・電子結合系の協同現象</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 序論</li> <li>2. 現実系での電子・プロトン移動反応 <ol style="list-style-type: none"> <li>2.1 触媒反応</li> <li>2.2 固体表面反応</li> <li>2.3 生体内反応</li> </ol> </li> <li>3. 将来予測と方向性</li> </ol>
現状と最前線	
<p>1. 序論) プロトン移動と結合した電子移動 (PCET) 反応、もしくは電子移動と結合したプロトン移動 (ECPT) は電子とプロトンの協同的輸送機構であり、これらの反応は化学と生物学の多くの領域で重要な役割を果たしている。実験的には、これらの反応機構の提唱者である、D. G. Nocera らが精力的に研究を進めている。その反応機構としては、協同的 PCET 過程と電子移動 (ET) とプロトン転移 (PT) 逐次過程の2つがあげられる。2つの反応の選択性は、その反応経路の熱化学的な安定性によって記述される。理論的には R. I. Cukier らによって、誘電体理論に基づいたモデル系に対する古典的な Marcus の反応速度式が導出されており、多くの PCET/ECPT 反応の反応速度定数が実験との良い一致をみている。しかしながら、近年、溶液などの周囲の環境変化や、外場によって誘起される高速な反応など、Marcus 式の適用外の反応も見いだされており、より詳細なダイナミクスの解析が必要となってきた。モデル系に対しては、波束動力学を用いた理論研究が S. Hammes-Schiffer らによってなされている。その研究では、協同・逐次反応に対する溶媒の非断熱効果や同位体効果等に関する知見が得られている。</p>	

## 2. 現実系での電子・プロトン移動反応)

2.1 触媒反応) 触媒反応での実験的研究例としては、光合成サイトの模倣系があげられる。この反応は分子内に水素結合サイトを含んでおり、塩基によるプロトンの引き抜きが反応の律速である場合に、大きな同位体効果が観測されているなど、プロトンの運動が反応に大きく寄与している。このような分子内水素結合と電子移動の理論的研究は、現在様々なグループにより進められている状況である。

2.2 固体表面反応) 分子-半導体界面の超高速電荷移動における、電子とプロトンの運動のカップリングは、光触媒反応の分野において非常に重要な課題の一つである。レーザー励起によるTiO<sub>2</sub>表面からCH<sub>3</sub>OH被覆層へ電子移動反応は、30fs以内にポラロンや表面吸着構造変化によって安定化されるが、重水素置換をする事により逆反応過程が大きく変化する事が実験的に確かめられている。近年の表面電子状態計算法の進歩によって、これらの反応機構の解明が期待されている。

2.3 生体内反応) 生体内での電子-プロトン協同移動反応は至る所で観測されている。生体内反応は上記二つの現象とは本質的に異なる点がある。すなわち、より長距離の電子移動と長時間を費やす構造変化が反応に寄与する点である。これらの現象を理論的に解明する為には大規模な第一原理分子動力学が必要となり、現在の計算リソースでは困難である。

### 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・・・(非断熱量子分子動力学理論)

上記の反応を支配しているのは量子力学であり、ここでは2つの大きな量子的過程の記述が必要となる。1つは非断熱遷移であり、もう一方は水素の量子効果である。前者に対しては、小さな系においては surface hopping 法がある程度成功しているが、水素の量子効果を取り扱う事の出来る量子分子動力学理論は不十分であるといえる。今後はこれらの2つの効果を同時に取り扱う理論大系の完備がこの分野の研究に置いて急務であると言える。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題・・・(非平衡分子動力学理論)

表面反応や生体内反応等、さらに複雑な分子系では、分子自身だけでなくその周りの環境変化も反応に大きく寄与する。その際、PCET 反応が協同的に起こる為の条件などを複雑なシミュレーションからどのように抽出するか?など、量子動力学理論だけでなく、ダイナミクス・非平衡統計力学的理論も併せて発展して行く必要がある。

### キーワード

プロトン結合電子移動、電子結合プロトン移動、量子効果、環境効果、協同現象

(執筆者: 重田 育照 )