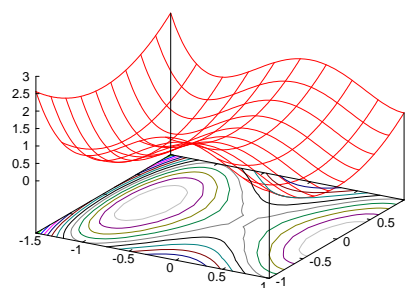


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-6. プロトン移動

概要（200字以内）

電子状態理論やコンピューターの発達により、少数自由度系の断熱ポテンシャル面を高精度で構築できるようになり、その面上（非断熱過程に関する研究も含む）のダイナミクス計算から正確に実験事実を解釈できるようになった。また、ポテンシャル面を構築することなく、直接「力場」を電子状態計算から求め、核の運動を扱う「第一原理分子動力学法」も発展し、共同現象等の多次元問題に関する研究もなされている。



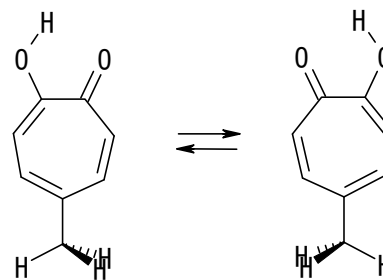
断熱ポテンシャル面の例

現状と最前線

分子物性の多様性は、その電子状態の多様性に起因するため、正確な電子波導関数を求めることが、物性の理解には必要不可欠であった。近年の理論・コンピューターの発達により、多種多様な分子の正確な波動関数を与え、物性のみならず反応性に関する理論予測が可能となりつつある。現時点では、少数自由度の分子に関しては、こうした正確な電子波導関数から得られる断熱ポテンシャル面を用いた動的な計算は、多数のポテンシャル面が関与する非断熱過程も含めて、実験事実をきちんと解釈し、理解することを可能にしている。例えば、Varellaらは、クロロマロンアルデヒドを例に、光電子分光法によるその基底状態でのプロトン移動の直接観測の可能性を議論した。彼らは、独自に開発した方法を用いて骨格分子の運動を取り込んだプロトンの運動に関する2自由度のポテンシャルを3枚（基底状態、第一励起状態、イオン化状態）用意した。そして、ポテンシャル面間のカップリングを取り入れた量子波束計算により、光電子分光法によるその基底状態でのプロトン移動の直接観測が可能であると結論した。現在、この理論計算による予測に基づいた実験が望まれている。

一方で、生体分子等の巨大自由度系への応用を考えると、ポテンシャル面を構築することは事実上不可能である。そこで、電子状態計算から直接「力場」を求め、核の古典運動を扱う「第一原理分子動力学法」が開発され、発展してきている。現時点では、少数自由度ほどではないにしても、かなりの精度の電子波動関数が得られるので、少なくとも定性的には正しい理解を与えることが出来る。例えば、実験でメチル基の回転とプロトンの回転とプロトン移動の2つの

大振幅運動間の強い相互作用が指摘されている5-メチルトロポロンにおけるカップリングメカニズム（図参照）が第一原理分子動力学法で研究されている。この分子の場合、プロトン移動に引き続いて七員環骨格のCC単結合-二重結合の入れ替え（互変異性化反応）が起こらなければ、プロトンは元の場所に戻ってしまい、プロトン移動は起こらないことが分かった。この互変異性化反応は、移動したプロトンを安定化させるだけでなく、七員環骨格の π 電子の広がりを劇的に変化させる。その結果、超共役でその配向を安定化していたメチル基が不安定になり、新しい安定構造に向けてゆっくりと回転を始めることが理論計算により明らかになった。メチル基の回転は、純粋に量子力学的な相互作用の結果起こるので、分子内の振動エネルギー緩和などの熱雑音による影響を受けないため、分子機械として非常に優れた性質を持つ。現在では、こうしたプロトン移動とメチル基の回転の互変異性化反応と超共役を通じた量子力学的長距離カップリング機構を利用した大規模構造転移反応や分子機械の可能性について、様々な研究が展開されている。



図：5 メチルトロポロンにおける分子内プロトン移動反応

今後は、高精度の電子波動関数に立脚し、大自由度系に特有の集団運動の解析が進むだけでなく、強光子場中の分子ダイナミクスやアト秒技術の発展に則した、電子ダイナミクスと核の運動とのカップリングの問題へと発展していくことが予想される。電子の動力学が重要な役割を果たす問題として生体内反応やナノマテリアルの物性などがあるため、電子-核のカップリングダイナミクスの研究は、今後その重要性が増してくると思われる。また、プロトン移動などでは、核の量子効果が重要となるため、核の量子効果の取り込みに関する研究も発展していくことも予想される。

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
 - アト秒技術や強光子場化学に対応するための電子ダイナミクス理論の完成.
 - 核の量子効果の取り込みに関する理論構築.
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 4原子分子が関与する非断熱過程（6自由度複数ポテンシャル面）の理論計算.
 - タンパク質等の分子量数十万の生体分子やナノマテリアル（数万原子）の第一原理計算.

キーワード

衝突理論, 非断熱過程, プロトン移動, 電子移動, 集団運動