

## 【基盤研究(S)】

理工系 (化学)



### 研究課題名 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

東京大学・大学院総合文化研究科・教授 **たかつか かずお**  
**高塚 和夫**

研究課題番号: 15H05752 研究者番号: 70154797

研究分野: 理論化学、励起状態の物理化学、化学動力学

キーワード: 非断熱電子動力学、電荷分離、電子移動、プロトン移動

#### 【研究の背景・目的】

「超ボロン・オッペンハイマー (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する。従って、BO近似に依拠する現代の量子化学では扱うことができない現象群を研究対象とする。これはBO近似の精度を高めるという意味ではなく、質的に新しい現象に化学の可能性を展開していくということである。

特に、(1) 電子の一般時間依存非断熱動力学と特に、プロトン移動と電子移動の結合、(2) 密集する擬縮重電子状態において、非断熱相互作用が生み出す巨大電子状態揺らぎ、(3) 超高速・高強度のレーザー場と電子動力学との相互作用、を見掛け上様々な形で表れる化学的諸現象に通底する事象と認識し、それらの基本的解明と科学的制御の方法を、以下の具体的テーマに沿って展開する: (A) 原子クラスターの励起状態における超巨大電子状態揺らぎの解明と応用、(B) 原子クラスターと電解質間の電子授受のメカニズムの非断熱電子動力学による解明と制御、

(C) 光合成の初期過程や水分子の光分解などにおける電荷分離と、それに引き続くプロトンリレーと電子伝達の動的メカニズムの解明、(D) 生体膜を越えて一方向に輸送されるプロトンポンプの動的機構の解明を目的として、タンパク質の中のプロトン・電子同時移動反応の超BO理論の展開 (山下雄史氏と共同研究)、(E) レーザー場と非断熱相互作用による新たな現象の探索と分子電子状態制御の方法論の開拓、(F) 非断熱電子動力学理論の基礎となる原子核運動の非BO軌道の多体量子化の展開 (高橋聡氏と共同研究)、等

#### 【研究の方法】

我々は、BO近似の枠組みを超える非断熱電子動力学の方法論を構築してきた。具体的には、原子核とkinematicに結合して運動する電子波束と、分岐しながら電子波動を運ぶ原子核の運動の理論 (path branching representationの理論) であり、現在まで大発展を続けてきた電子状態理論の資産を活かしつつ、電子波束のab initio計算ができるようにプログラム化し応用してきた。これらは、すべて超短パルス・高強度場のレーザー中で運動する電子ダイナミクスへと拡張されている。本課題では、高並列化と密度汎関数理論 (DFT) の改変的応用を含めて、

励起状態の原子クラスターの構造転移と電子動力学、超高擬縮重系が作り出す反応場、光合成の反応中心の研究、へと拡張する。また、関連するタンパク質のプロトン移動や電子伝達のタンパク動力学について、超BO法を分子動力学法と結合し、さらに汎用性の高い方法論へと展開する。

#### 【期待される成果と意義】

本研究では、統合的な超BO化学の研究領域の基本を完成させるとともに、新たな理論化学の領域を拓く。上に述べた個別の目標は、普遍的な学理の観点から記述したが、応用研究を通じた諸学術分野との連携研究として以下のものを想定し、実験研究者と広くインタープレイを行う: (1) 電荷分離、電子伝達、プロトン移動の量子動力学的メカニズムの解明に関して、生化学と生体内エネルギー代謝の研究、(2) 超高擬縮重電子状態の電子揺らぎに関して、多ラジカル化学反応論、反応場の化学、クラスター科学、(3) クラスター電極などにおける大きな揺らぎを持つ多体電子動力学 (電解質との電子の授受と化学反応) の速度過程とその制御法の解明に関して、分子エネルギー工学、電気化学、クラスター化学、物性科学、(4) 励起状態の非断熱電子動力学や光誘起酸化還元反応に関して、励起状態化学、光化学、(5) レーザー場と非断熱電子状態との相互作用に関して、アト秒レーザー科学を始めとする超高速反応動力学と制御の実験研究、などである。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

“Fundamental Approaches to Nonadiabaticity: Towards a Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm”, T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499-542 (2012).

“Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions”, K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki (World Scientific, Singapore, 2014)

#### 【研究期間と研究経費】

平成27年度-31年度 126,800千円

#### 【ホームページ等】

<http://mns2.c.u-tokyo.ac.jp>

[kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp](mailto:kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp)