

電荷平衡法の電子移動反応系への応用

— 溶媒再配置エネルギーへの電子分極効果を中心に —

(英国バーミンガム大学化学科) 安藤 耕司

1 はじめに

溶液内や蛋白質中における酸化還元中心間の電子移動反応を考える。電子移動を 1 次の非断熱遷移過程と仮定し、摂動論 (Fermi の黄金則) と Condon 近似 (波動関数の電子成分と原子核成分の分離) を適用すると、反応速度定数は次式で表される。¹⁾

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{el}}|^2 (\text{FC}) \quad (1)$$

H_{el} は電子結合積分、FC は Franck-Condon 因子にエネルギー準位密度を掛けて熱平均をとったものである。本稿では、この後者を分子計算によって求める方法について考察する。

上式は、古典または高温極限において熱活性化型

$$k_{\text{ET}} = \frac{|H_{\text{el}}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\Delta F^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (2)$$

に帰着する。 ΔF^0 は、反応の自由エネルギー変化、 λ は再配置エネルギーである。これらは、反応の始状態と終状態のポテンシャル力場を決定すれば、モンテカルロ法や分子動力学法などにより計算することが出来る。さらに、後述の久保-豊沢による時間相関関数形式²⁾と分子動力学法を併用すれば、式 (1) の FC 因子そのものを量子論あるいは半古典論的に計算することも可能である。これらの分子計算において、媒質の電子分極効果を取り入れる有用な方法の一つが、本特集号のテーマである電荷平衡法である。

我々の行った具体的なシミュレーション手法と結果については、第 3 節で紹介する。特に重要なのは、溶媒の電子分極効果によって再配置エネルギーが修正 (renormalization) を受ける様子を、酸化還元中心間距離 (R_{DA}) の関数として明らかにした点にある。これは、誘電連続体モデルにより導いかれた式¹⁾

$$\lambda = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_A} - \frac{1}{R_{\text{DA}}} \right) \quad (3)$$

における光学誘電率 ϵ_∞ の効果として定性的に理解されるが、微視的な分子モデルに基づく計算は従来存在しなかった。電荷平衡法がこの分野で有効に利用された一例である。また、 a_D と a_A は電子供与体と受容体の有効半径を表すが、これらの数値を例えば分子体積から見積もったとしても、誘電体モデルでは定量性は期待できない。分光法によって λ を見積もる試みもなされているが、測定が容易でない系がむしろ多数派であるようなので、やはり分子計算への期待は大きい。なお、 ϵ_0 は静的誘電率、 Δe は移動電荷量である。

これらの計算と結果について記述する前に、第2節において、電子移動反応における媒質の電子分極効果について若干の考察を加える。本稿で紹介する手法では、酸化還元中心間の電子的結合と媒質電子分極とを独立に扱っているが、その妥当性に関しては注意を要するからである。ここでは、両者の相対的な時間スケールが関わっている。

第3節で、具体的な計算手法を述べる。極性溶媒のように静電相互作用が強く揺らぎの大きい系の動力学計算においては、標準的な電荷平衡法は本来的不安定性を孕んでいる。ここでは、パラメータ数を増やさずにこれを回避する方法を紹介する。続いて、パラメータの決定手続き、分子シミュレーションによる再配置エネルギーの計算、久保-豊沢公式による FC 因子の計算について概説する。計算結果の一部を紹介した後、最終節にまとめと将来展望を簡単に記す。

2 電子移動反応における媒質の電子分極効果について

2.1 エネルギー準位配置と時間スケール

酸化還元中心間距離の大きい長距離電子移動系では、媒質の空軌道を介した電子移動や占有軌道を介したホール移動が起こり得るので、電子移動過程と媒質の電子分極効果とは必ずしも独立に扱えない。しかし、次節以下で扱う水溶媒や、より一般に透明液体中では、媒質の電子励起エネルギーが可視光領域よりも大きいことから推察されるように、媒質を介した電子移動とホール移動が同時に大きく寄与する可能性は低い。特に、酸化還元中心の電子準位が媒質の HOMO-LUMO ギャップ内の中程にある場合には、電子移動過程と媒質電子分極を独立に扱う近似が妥当であると期待できる。そうでない場合には、本稿で記述するような電荷平衡法の単純な適用には注意を要する。以下では、上の仮定が成り立つとする。

一般に、電子移動反応は分子構造の変化を伴うが、いま仮に反応の遷移状態で分子構造を凍結したとすると、酸化還元中心の電子状態は $|H_{el}|/\hbar$ の時間周波数で振動する。実際には分子構造の緩和が起こり、それに伴い電子状態の局在が起こるので、この振動は減衰する (decoherence) が、 $|H_{el}|/\hbar$ は電子移動の時間スケールの良い目安になる。これに対し、媒質の電子分極の時間スケールは、簡単に見積もるならば、その媒質の電子励起エネルギーを $\hbar\omega_e$ とした場合の ω_e が対応するが、透明液体の場合にはこれは可視領域 (数 eV) を超える。一方、 H_{el} はおよそ kcal/mol のオーダーである。(H_{el} がそれよりも大きい場合には、そもそも電子移動を 1 次の非断熱過程として捉える描像が破綻しかねない。) すなわち、ここで考えている様な系については、

$$\hbar\omega_e \gg |H_{el}| \quad (4)$$

が成り立つ。この場合、媒質の電子分極の時間スケールは電子移動過程よりも十分に速く、いわば後者に断熱的に追従すると見なすことが出来る。これに対し、逆の大小関係が成り立つ場合には、酸化還元中心間の電子交換が速く、媒質の電子分極はその平均場に応答するような状況になる。後者は、電荷移動錯体を形成する場合などの強い相互作用系に相当する。次節以下では、上式が成り立つような弱結合系を取り扱うが、強結合系との違いを明らかにしておくことは、電荷平衡法シミュレーションを適用する際にも重要であろう。この点については、第3節でも再度触れる。

2.2 ガウス型分極モデルによる経路積分解析

ここでは、前節で定性的に考察した状況について、簡単なモデルを設定し、なるべく厳密に取り扱ってみる。(読者の興味に依っては、飛ばして次節に進んで頂いても構いません。) まず、電子移動系を次の二状態ハミルトニアンで記述する。

$$H = J(|i\rangle\langle f| + |f\rangle\langle i|) + |i\rangle[H_B(\mathbf{x}) + m_i\mathcal{E}(\mathbf{x})]\langle i| + |f\rangle[H_B(\mathbf{x}) + m_f\mathcal{E}(\mathbf{x}) + \Delta\epsilon]\langle f| \quad (5)$$

反応の始状態と終状態を $|i\rangle$ と $|f\rangle$ で表し、 m_i と m_f は対応する双極子結合係数、 $\Delta\epsilon$ は、媒質を除いた反応系に固有のエネルギー差、 J は前頁の $|H_{el}|$ と同じものである。 H_B は媒質 (熱浴) のハミルトニアン、 $\mathcal{E}$ は媒質からの電場で、これらは媒質の座標 $\mathbf{x}$ (核と電子を含む) に依存する。この電場 $\mathcal{E}$ を媒質の核座標成分、すなわち分子構造の揺らぎに起因する成分 $\mathcal{E}_n$ と、電子分極成分 $\mathcal{E}_e$ との和に分解する。さらに、熱浴ハミルトニアンについては、次の調和型モデルを仮定する。

$$H_B = \frac{1}{2\alpha_e}\mathcal{E}_e^2 + \frac{1}{2\alpha_n}\mathcal{E}_n^2 - k\mathcal{E}_e\mathcal{E}_n \quad (6)$$

α_n と α_e は、 $\mathcal{E}_n$ と $\mathcal{E}_e$ の各々に応答する媒質の分極率、 k はこれらの結合を表す。以上のモデル化により、系の量子力学的分配関数を以下のように計算することができる。

まず、式 (5) は、次のスピン-ボゾン型に書き換えられる。

$$H = J\sigma_x + H'_B + \frac{\Delta m}{2}\mathcal{E}\sigma_z - \frac{\Delta\epsilon}{2}\sigma_z \quad (7)$$

ここで、 $H'_B \equiv H_B + \bar{m}\mathcal{E} + \Delta\epsilon/2$ 、 $\Delta m \equiv m_i - m_f$ 、 $\bar{m} \equiv (m_i + m_f)/2$ 。 σ_x と σ_z は通常のパウリ行列である。力学変数として $\mathcal{E}_n(t)$ 、 $\mathcal{E}_e(t)$ 、および電子移動の状態を表す $\sigma(t)$ (これは、 ± 1 の二値のみを取る) を考え、系の分配関数 $Q = \text{Tr}[e^{-\beta H}]$ を虚数時間の経路積分表示で書くと、次のようになる。

$$Q = \sum_{\{\sigma(t)=\pm 1\}} \int \mathcal{D}\mathcal{E}_n(t) \int \mathcal{D}\mathcal{E}_e(t) \exp\{S[\sigma(t), \mathcal{E}_n(t), \mathcal{E}_e(t)]\} \quad (8)$$

通常の経路積分法の通り、 S は $\beta\hbar$ の虚数時間でループ状に閉じた経路における作用である。 $\int \mathcal{D}\mathcal{E}_n(t)$ と $\int \mathcal{D}\mathcal{E}_e(t)$ は連続変数の経路積分、 $\sum_{\{\sigma(t)\}}$ は ± 1 の二値を断続的にスイッチするようなスピン経路の総和を表す。式 (6) を代入し、 $\mathcal{E}_e(t)$ の積分において2次のキュミュラント展開を取ると、上式は次のように変形できる。

$$\frac{Q}{Q_e} = \sum_{\{\sigma(t)\}} \int \mathcal{D}\mathcal{E}_n(t) e^{\bar{S}[\sigma(t), \mathcal{E}_n(t)]} \exp\left[\frac{\Delta m^2}{8\hbar^2} \int_0^{\beta\hbar} dt \int_0^{\beta\hbar} dt' \sigma(t)\sigma(t') \langle \mathcal{E}_e(t)\mathcal{E}_e(t') \rangle_e\right] \quad (9)$$

Q_e は、式 (6) の第1項の電子分極部分 $\mathcal{E}_e^2/2\alpha_e$ のみをハミルトニアンとする仮想系の分配関数で、上式における統計平均 $\langle \dots \rangle_e$ も、これを参照したものである。 $\bar{S}[\sigma(t), \mathcal{E}_n(t)]$ は、電子分極 $\mathcal{E}_e(t)$ に関する積分を先に実行したことにより修正 (renormalization) を受けた作用である。これに含まれる核成分の分極率、双極子結合係数、エネルギーギャップも、 $\alpha'_n \equiv \alpha_n/(1 - \alpha_e\alpha_n k^2)$ 、 $\Delta m' \equiv \Delta m(1 + k\alpha_e)$ 、 $\Delta\epsilon' \equiv \Delta\epsilon + \alpha_e\bar{m}\Delta m$ のように修正を受ける。表式は省略するが、熱浴ハミルトニアン H_B も同様の修正を受け、それを以下 $\bar{H}'_B$ とする。つまり、電子分極 $\mathcal{E}_e(t)$ に関する統計平均の効果は、 $\bar{S}$ を始めとする修正された諸量に繰り込まれ、電子分極の揺らぎを表す時間相関関数が、式 (9) の最終指数因子に残った形になっている。ここまでの変形は厳密である。

さて、式 (4) に対応するような、速い電子分極の極限において、 $\langle \mathcal{E}_e(t) \mathcal{E}_e(t') \rangle_e$ を $\hbar \alpha_e \delta(t - t')$ で近似することにする。これにより、 $\mathcal{E}_e(t)$ は式 (9) から消え、分配関数は作用 $\bar{S}$ によって決まることになる。すなわち、電子分極効果を繰り込んだ有効ハミルトニアンは、

$$\bar{H} = J\sigma_x + \bar{H}'_B(\mathcal{E}_n) + \frac{\Delta m'}{2} \mathcal{E}_n \sigma_z - \frac{\Delta \epsilon'}{2} \sigma_z \quad (10)$$

となる。これは、式 (7) と同型だが、全分極 $\mathcal{E}$ が核成分 $\mathcal{E}_n$ に置き換わり、 Δm 、 $\Delta \epsilon$ など、 $\mathcal{E}_e$ の効果を繰り込んだプライム (') 付きの量に換わっている。

次節で説明する電荷平衡法シミュレーションでは、電荷分布は分子構造変化にほぼ断熱的に追従するとしている。すなわち、速い電子分極の極限である式 (10) のモデルに対応していることになる。しかし、後述の運動方程式 (15) の導出から分かるように、このシミュレーションにおける電荷自由度の運動は、正確な量子力学的時間発展とは無関係である。したがって、次節の電荷平衡法シミュレーションによって式 (9) 中の $\mathcal{E}_e(t)$ の時間相関関数を議論することは出来ない。

ともあれ、 $\Delta m'$ 、 $\Delta \epsilon'$ などが α_e を含んでいることに示されるように、式 (10) の $\bar{H}$ は電子分極効果を実効的に取り込んでいる。詳細は省くが、この $\bar{H}$ によって再配置エネルギーと自由エネルギー変化を計算すると、次のようになる。

$$\lambda = \frac{1}{2} \alpha'_n (\Delta m')^2, \quad \Delta F^0 = \Delta \epsilon' + \alpha'_n \bar{m}' \Delta m' \quad (11)$$

ただし、 $\bar{m}' \equiv \bar{m}(1 + k\alpha_e)$ であり、 $\Delta m'$ と同じ因子でスケールされている。これらにおいて、 $\alpha_e = 0$ の極限を取ったものが、電子分極を無視 (non-polarizable) したシミュレーションから得られる量に対応する。この場合の再配置エネルギー λ_{np} は、式 (11) でプライム (') を取り除いたものになる。ただし、電子分極を無視したシミュレーションでは、溶媒分子の双極子モーメントは気相よりも大きい値を用いる。これは、 α_n の値を補正することに相当する。この結果得られる再配置エネルギーは、電子分極を取り入れたときの値よりも大きくなる。

一方、式 (3) の誘電連続体モデルにおいては、電子分極を無視した再配置エネルギーは $\epsilon_\infty = 1$ の極限から得られ、

$$\frac{\lambda}{\lambda_{np}} = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) / \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (12)$$

の関係が成立つ。静的誘電率 ϵ_0 は、水の場合で約 78、メタノールで約 34 なので、 $\lambda/\lambda_{np} \simeq 1/\epsilon_\infty$ である。過去の文献では、同じ因子 $1/\epsilon_\infty$ で ΔF^0 をもスケールすべきだという説も存在するが³⁾、我々の式 (11) はこれを否定している。

以上、式 (5, 6) によるモデル的考察ではあったが、分子計算において電子分極効果を実効的に取り入れるということの意味について、定性的な理解を深める一助になれば幸いである。次節から、具体的なシミュレーションについて述べる。

3 電子移動反応の分子動力学シミュレーション

3.1 動的電荷平衡法における不安定性と修正モデル

本特集号で再三説明されているように、電荷平衡法では、系のポテンシャル関数を原子座標の組 $\{\mathbf{r}\}$ および点電荷の組 $\{\mathbf{Q}\}$ によって次式で表す。(簡単のため、点電荷は原子上にあるとする。)

$$U(\mathbf{Q}, \mathbf{r}) = \sum_{a=1} E_a(Q_a) + \sum_{a<b} J_{ab}(r_{ab}) Q_a Q_b + \sum_{a<b} V_{ab}(r_{ab}) \quad (13)$$

第2項はクーロン相互作用、第3項はそれ以外の原子間相互作用ポテンシャルである。後者にはレナード・ジョーンズ関数がよく用いられる。第1項が電荷の関数としての原子のポテンシャルエネルギーであり、通常は次の2次式で表される。

$$E_a^{\text{quad}}(Q_a) = E_a^0(0) + \chi_a^0 Q_a + \eta_a^0 Q_a^2 \quad (14)$$

χ^0 と η^0 は、原子に固有の電気陰性度と硬さ (hardness) を表す定数である。分子系における電気陰性度と硬さは、 $\chi_a = \partial U / \partial Q_a$ 、 $2\eta_a = \partial^2 U / \partial Q_a^2$ で与えられる。これらは分子構造や化学的環境によって変化する。

動的電荷平衡法では、電荷に対し仮想的な質量 M_Q を導入し、電荷が次の古典的運動方程式に従うと仮定することによって、系の電子分極とその揺らぎを表現する。⁴⁾

$$M_Q \ddot{Q}_a = -\frac{1}{N_m} \sum_{b=1}^{N_m} (\chi_a - \chi_b) \quad (15)$$

これは、電荷が分子内で中性を保つという束縛条件を課したオイラー・ラグランジュ方程式から導かれる。 b に関する和は、その分子内の原子サイトに関する和で、 N_m は分子内原子数である。個々の分子内ではなく、系全体で中性を保つとしても、同様の式が得られる。

以上が通常の動的電荷平衡法の要約だが、このまま水中の電子移動系に適用すると、電荷の値が発散するという現象がしばしば起こる。これは次の単純な理由に依る。式 (14) を用いた場合、全ポテンシャル (13) は電荷の組 $\{\mathbf{Q}\}$ に関して2次式であるから、 $\{\mathbf{Q}\}$ 空間において負のエネルギー方向に発散する鞍型を取り得る。特に、水の様に正負に分極した原子間の静電引力が重要である系では、ゆらぎや衝突によって電荷が接近した場合に、このような現象が起こり得る。これは、式 (13, 14) のモデルに本来的に内在する問題である。

この問題を避けるためには、例えば、あるしきい値よりも電荷が増大した場合に跳ね返る様なポテンシャル壁を付け加えるということも考えられる。しかしそれでは電荷の軌跡に不自然な飛びが生じてしまう。そこで我々は、次の様なポテンシャル関数を提案した。⁵⁾

$$E_H^{\text{mod}}(Q_H) = E_H^0(0) + \frac{4\chi_H^0}{2 - Q_H} + \left(\tilde{\eta}_H^0 - \frac{\chi_H^0}{2} \right) Q_H^2 - 2\chi_H^0 \quad (16)$$

これは、一見複雑に見えるが、余分なパラメータを付け足したりしていない点に着目して頂きたい。 Q_H に関して展開すれば、

$$E_H^{\text{mod}}(Q_H) = E_H^0(0) + \chi_H^0 Q_H + \tilde{\eta}_H^0 Q_H^2 + \dots \quad (17)$$

となり、 χ_H^0 および $\tilde{\eta}_H^0$ は、元の物理的意味を基本的に保っている。ただし、後述のように $\tilde{\eta}_H^0$ には補正の余地を残している。この式 (16) は水素原子に関するもので、右辺第2項のために電荷 Q_H は +2 を超えることはない。また、全ての原子種に適用できるように関数型を一般化することも出来るが、実際問題としては、水の場合には水素原子だけに式 (16) を導入し、酸素原子には元の2次式 (14) を用いても、十分に安定なシミュレーションが実現される。同様に、水素結合を形成するような極性の水素原子だけにこの修正モデルを導入すれば十分である系は多いと予想している。

式 (13) 中のクーロン項 $J_{ab}(r_{ab})$ には、簡単のために大野近似を用いた。勿論、オリジナルの電荷平衡法のように、この項を原子軌道関数間のクーロン積分として正確に計算しても良い。しかし、今回の研究においては、計算コストを上げてそれをすべき積極的な理由は見出せなかった。

3.2 パラメータ決定の手続き

各原子における電気陰性度と硬さという、少数かつ物理的意味の明快なパラメータで系の電荷分布を決定出来ることが、電荷平衡法の魅力の一つである。今回は、酸素原子のパラメータは文献⁶⁾から取り ($\chi_{\text{O}}^0 = 8.741$ eV, $\eta_{\text{O}}^0 = 6.682$ eV)、水素原子のパラメータは、気相中の水分子の双極子モーメントと分極率を再現するように最適化した。

ここで、上述の $\tilde{\eta}_{\text{H}}^0$ の補正について触れておく。 $E^{\text{mod}}(Q)$ では、 $E^{\text{quad}}(Q)$ と異なり、 Q に関する 2 次微分は定数ではない。仮に $\tilde{\eta}^0 = \eta^0$ とすると、 $Q > 0$ における実効的な硬さ $\partial^2 E^{\text{mod}}(Q)/\partial Q^2$ は η^0 よりも大きくなる。 $\tilde{\eta}^0$ に補正の余地を残したのは、これを緩和するためである。ここでは、系の電荷分布を決定する主因子は 1 次微分すなわち電気陰性度であることから、ある特徴的な Q の値において、 $E^{\text{quad}}(Q)$ と $E^{\text{mod}}(Q)$ の 1 次微分が等しくなるという条件によって、 $\tilde{\eta}^0$ を決定した。今の場合は、水分子中の水素原子が問題になっているので、気相中の水分子の双極子モーメント (1.85 デバイ) を再現する水素原子上電荷 Q_{H}^{g} (TIP3P モデルの分子構造では、0.3287e) を用いて、 $Q_{\text{H}} = Q_{\text{H}}^{\text{g}}$ において両者の 1 次微分が等しくなるとした。

3.3 分子シミュレーションによる再配置エネルギーの計算

第 2 節で議論した様に、水溶媒中の外圏型電子移動では、式 (4) が成り立つ場合が多い。このとき、溶媒の電子分極は溶質の電子状態に断熱的に追従するので、分子シミュレーションにおいては、溶媒電荷の組を 2 組用意し、それぞれを電子移動の始状態と終状態に対応させることにする。それらを $\{\mathbf{Q}^i\}$ 、 $\{\mathbf{Q}^f\}$ とする。

電子移動反応の分子シミュレーションにおいて鍵となる量は、垂直エネルギーギャップ

$$\Delta V \equiv H_i - H_f = V_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}^i) - V_f(\mathbf{r}, \mathbf{Q}^f), \quad (18)$$

である。ここで、 H_i と H_f は、反応の始状態と終状態における原子核運動を表すハミルトニアンで、それぞれのポテンシャルが $V_i(\mathbf{r}, \mathbf{Q}^i)$ と $V_f(\mathbf{r}, \mathbf{Q}^f)$ である。両者には異なった溶媒電荷の組が対応している点に注意して頂きたい。これら $\{\mathbf{Q}^i\}$ 、 $\{\mathbf{Q}^f\}$ は、与えられた原子核配置においてそれぞれ独立に、電子移動系の始状態および終状態の電荷分布に対して最適化されるものである。溶媒再配置エネルギー λ は、次式から計算される。

$$\lambda = (-\langle \Delta V \rangle_i + \langle \Delta V \rangle_f)/2, \quad (19)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_{i,f}$ は、始状態および終状態における熱統計平均を表す。

図 1 は、シミュレーションから得られた再配置エネルギーを、溶質間距離 R_{DA} の逆数に沿ってプロットしたものである。電子分極効果を含まない通常の TIP3P モデルによる計算と、電荷平衡法によって電子分極を取り入れたモデルによる計算が比較されている。シミュレーションから得られた λ は、誘電連続体モデルによる式 (3) と同様、 $1/R_{DA}$ に沿って直線によく乗っており、その傾きと絶対値は、電子分極効果を取り入れることによってスケールダウンされている。これは、定性的には式 (3) の因子 $(1/\epsilon_{\infty} - 1/\epsilon_0)$ で表現される現象である。式 (2) から明らかな様に、 λ は電子移動速度の活性化エネルギーを決定する因子であり、図に見られるような 0.1 eV オーダーの違いも有意に効いて来る。ただし、次節に見る様に、量子効果を取り入れた FC 因子の計算においては、 λ の値の違いを表面から消すような、あるスケーリング則が成り立つ。

3.4 久保-豊沢公式による Franck-Condon 因子の計算

式 (1) の速度定数を時間領域の積分形式に変換し、キュミュラント展開を取ることで次式が得られる。²⁾ (ガウス型熱浴では高次のキュミュラントは消える。)

$$k_{ET} = \frac{|H_{el}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle \Delta V \rangle_{it} - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(\tau) \rangle_i + \dots \right] \quad (20)$$

これは、高温極限で式 (2) に帰着する。すなわち、 ΔV の平均とその揺らぎの時間相関関数を量子力学的に計算できれば、溶媒運動の量子効果を取り入れた電子移動速度が得られる。量子力学的な相関関数を具体的な分子モデルについて計算するのは一般には容易ではないが、ここではまず分子動力学シミュレーションから古典的な相関関数を計算し、そのフーリエ変換についてある量子古典対応関係を仮定することにより、それを求めるという方法をとった。⁷⁾ この対応関係は調和振動子系について厳密であり、溶媒中で熱平衡にある（すなわち強く励起されていない）結合モードの記述においても良い近似であると期待できる。調和近似が特に良くないのは遅い流体的運動であるが、それらの量子効果は大きくない。

図2はシミュレーションから得られた古典的時間相関関数とそのフーリエ変換である。相関関数に見られる振動は 800 cm^{-1} 周辺のピークに相当し、これは水溶媒の捻れ振動 (libration) から来る。図に見られるように、電子分極を入れた電荷平衡法モデルではこの振動の強度が抑えられている。これは、溶質の電子状態変化へ応答する際に、固定電荷モデルでは原子核運動が全てを請け負わなければならないのが、分極モデルでは応答の一部を電子が引き受けるからであると解釈できる。

図3は、反応速度定数の対数で定義した量子力学的活性化エネルギー ΔF^* の ΔF^0 依存性である。古典極限である点線からのずれが量子効果を表す。いわゆる逆転領域 $\Delta F^0 < -\lambda$ において量子効果が顕著であることが見て取れる。ここで、電荷平衡法と固定電荷モデルとの間で結果に差がないように見えるのは、図の軸に示されているようなスケーリングを行ったからであって、実際には図1に示した λ の違いにより、活性化エネルギーすなわち反応速度の値は有意に異なる。見方を変え、図3のスケーリング則が良く成り立つことを利用すれば、モデルを多少変更した場合を調べる際にも、式 (20) 以下に説明した計算を一々繰り返す必要はなく、再配置エネルギー λ と λ' だけを計算すれば、図3から量子効果を取り入れた k_{ET} を直ちに見積もることが出来ることになる。なお、 $\lambda' \equiv \langle \delta \Delta V^2 \rangle / 2k_B T$ は ΔV の熱揺らぎ幅から定義される再位置エネルギーで、調和振動子の場合は λ と一致するのでしばしば混同されるが、本来は異なった量である。

4 おわりに

以上、電荷平衡法を用いた分子動力学シミュレーションによって電子移動反応系における溶媒電子分極効果を調べた仕事の概要を紹介した。本稿では要点を絞るために詳細の多くを省略した上に、参考文献は最小限に留めてある。必要に応じて文献^{5,8)} およびその中のリストから辿って頂ければ幸いである。

近年発展の著しい第一原理分子動力学法⁹⁾ でも、原子数が千のオーダーの系を熱統計的に扱うのは、計算コスト的に未だ困難である。電荷平衡法の活躍する機会が多いと期待できる。第3節に述べたような方法論で他の色々な系を調べること¹⁰⁾ や、そのためのパラメータの整備と改良

は、今後も推進すべき課題である。ただし、対象とする系を拡げる際には、第2節に述べたような理論的基礎に注意を払いながら行うことが肝要であろう。さらに、式 (4) の成り立たないような電子移動系のシミュレーションを行うにはどうしたら良いか、そこでは電荷平衡法を応用することが出来るのかどうかという問題は、断熱近似を超えた電子と核の動力学をどう記述し現実的なシミュレーションに載せるかという問題であり、これから理解を深めて行くべき課題である。

参考文献

- ¹⁾例えば、R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.* **811**, 265 (1985).
- ²⁾R. Kubo and Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **13**, 160 (1955).
- ³⁾M. Marchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4178 (1993).
- ⁴⁾S. W. Rick *et al.*, *J. Chem. Phys.* **101**, 6141 (1994).
- ⁵⁾K. Ando, *J. Chem. Phys.* **115**, 5228 (2001).
- ⁶⁾A. K. Rappé and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).
- ⁷⁾K. Ando, *J. Chem. Phys.* **107**, 4585 (1997).
- ⁸⁾K. Ando, *J. Chem. Phys.* **106**, 116 (1997).
- ⁹⁾例えば、D. Marx and J. Hutter, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst, (John von Neumann Institute, Jülich, 2000).
- ¹⁰⁾S. Tanaka and Y. Sengoku, *Phys. Rev. E* **68**, 031905 (2003).

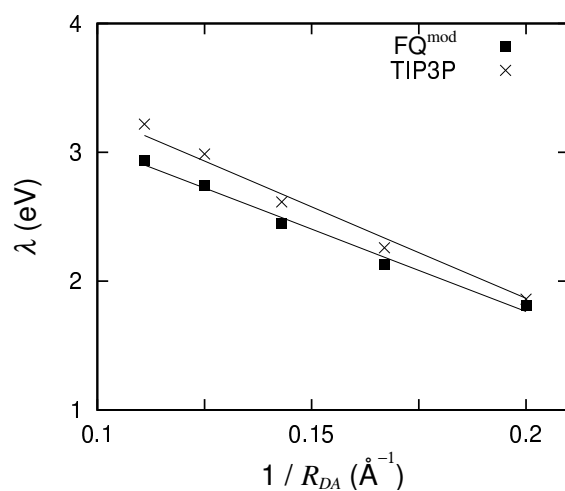


図 1: 再配置エネルギー λ の比較：電荷平衡法 (FQ^{mod}) と TIP3P モデル。横軸は酸化還元中心間距離の逆数。

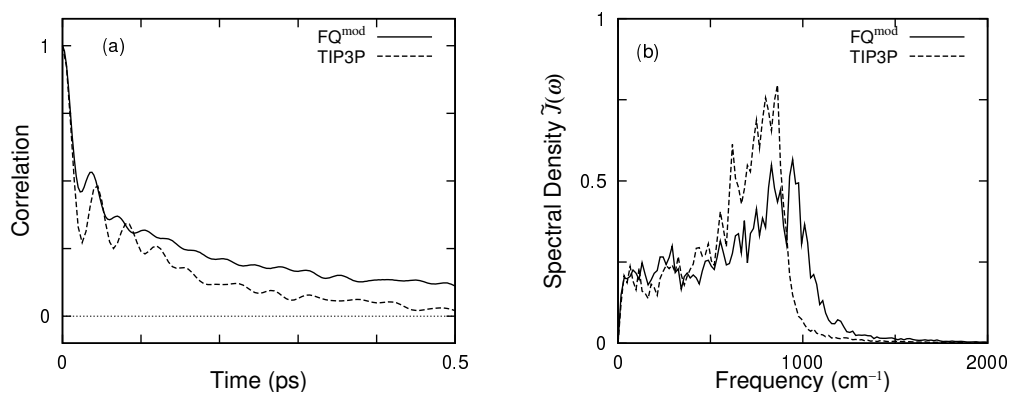


図 2: 水中の電子異動反応における垂直エネルギーギャップ座標の時間相関関数 (a) とスペクトル密度 (b)。

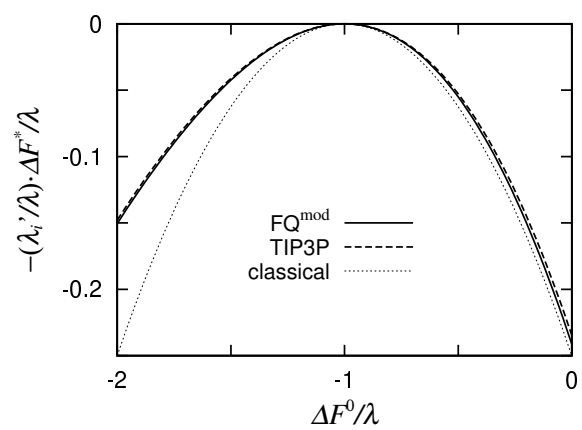


図 3: 水中の電子異動反応速度のエネルギーギャップ則。横軸は反応自由エネルギー、縦軸は反応速度の対数から計算した活性化エネルギーを再配置エネルギーでスケールしてある。