

理論・計算化学による機能性材料の機構解明と分子設計

(慶大理工¹・奈良先端大²) ○畑中 美穂^{1,2}

Mechanism Elucidation and Molecular Design of The Functional Materials Based on Theoretical and Computational Chemistry (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*, ²*Nara Institute of Science and Technology*) ○Miho Hatanaka^{1,2}

Theoretical chemistry has contributed to understanding the mechanism of various scientific phenomena and designing new materials. However, there are many systems and properties that cannot be computed based on the *ab initio* calculations. One of these systems is the rare earth material. To overcome this problem, I proposed new theoretical strategies, the energy shift method and the transition state sampling using the global reaction route mapping. Based on these methodologies, I have achieved mechanism understanding and molecular design for various catalysts and luminescence materials.

Keywords : *Excited States, Transition States, Density Functional Theory*

理論化学は、様々な科学現象の機構解明や機能性材料の設計に大きく貢献してきた。特に、高精度な量子化学計算手法や、化学反応に伴う構造変化、エネルギー変化を追跡する手法の開発によって、触媒や発光センサーをはじめとする様々な機能性材料の理論的解析が可能になってきている。しかし、理論化学的手法を用いた議論が困難な系も多数存在する。例えば、触媒、光学材料、磁性材料として広く用いられる希土類化合物は、電子状態、分子構造共に、従来の理論化学的手法では定性的な議論も難しいことが知られている。本講演では、希土類の性質を活かした新しい計算手法を提案し、様々な機能性材料の機構解明や分子設計の例を紹介する。

希土類化合物の励起状態の近似的記述法の開発による発光材料の理解・設計

希土類化合物の 4f-4f 遷移による発光は、発光波長が周囲環境にほとんど依存しないが、発光強度は大きく依存することが知られている。この性質を活かした発光材料が多数報告されているものの、発光強度を説明・予測する経験的モデルはなく、望む発光特性を持つ化合物の設計は非常に困難であった。また、励起状態の量子化学計算には、相対論的効果や電子相関を取り込んだ高精度な方法が不可欠であるため、実在系化合物の応用計算はほぼ不可能であった。この問題を解決するため、希土類化合物の 4f^N 励起状態のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の形状を近似的に記述する方法「エネルギーシフト法」を開発した。¹ この方法は、4f 電子が外部環境の影響をほとんど受けないことを利用し、4f^N 励起状態の PES を基底状態の PES と励起エネルギーの実験値で近似的に記述するものである。(図1) 最大の強みは、開殻 4f 電子を

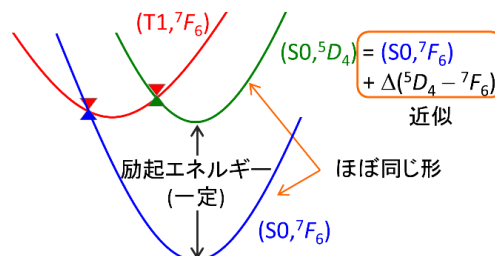


図1. エネルギーシフト法

相対論的有効内殻ポテンシャル (RECP) に含めることで露わな取り扱いを回避し、励起状態の PES の形状を基底状態の計算で求められるようにしたことである。これにより、複数の励起状態が関与する発光・消光過程も簡便な基底状態計算手法 (例えば密度汎関数法) で取り扱うことが可能になり、計算量の大幅な削減が実現した。本近似法を用いることで、実在系希土類発光材料の発光・消光過程の理論的解析が世界で初めて可能となった。例えば、発光量子収率の異なる希土類錯体に着目し、励起状態からの項間交差による消光過程における構造とエネルギーの変化を調べることで、消光を誘起する構造変化が局所的な構造変化であることを明らかにした。さらに、消光過程の構造変化に関わる部分を置換するだけで、高い発光量子収率を示す錯体を設計できることを明らかにした。² 他にも、温度によって発光強度・発光色が変わる感温センサー³ や発光プローブなど様々な希土類材料に対する機構解明、分子設計に成功している。

構造ゆらぎの大きい触媒反応系の理論的解析手法の提案

化学反応の遷移状態の解析に、量子化学計算は広く利用されているが、従来の解析法では、反応過程毎に 1 つの遷移状態を仮定し、それらを決め打ちで求めることが一般的であった。これに対し、希土類錯体触媒は、開殻 4f 電子が閉殻 5s・5p 電子に外側から遮蔽されるため、希土類まわりの配位構造の構造ゆらぎが大きい。つまり少しずつ配位構造が異なる局所安定構造・遷移状態構造が多数存在する。そのため、希土類錯体を触媒に用いる反応の選択性は、従来の遷移状態の解析では、定性的に再現することも難しいという問題があった。この問題を解決するため、反応経路自動探索の手法を駆使した遷移状態の網羅的サンプリングを行うことで、触媒反応の立体選択性の定量的な議論が可能になることを明らかにした。^{4,5} さらに、遷移状態の構造分布を活用することで、触媒設計指針を構築することに成功した。^{6,7}

上記のエネルギーシフト法や遷移状態の網羅的サンプリングは、元々、希土類の問題を解決するために提案したものであったが、現在では、様々な有機化合物、遷移金属化合物に適用されるようになり、幅広い機能性材料の理論化学的解析に貢献している。

- 1) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4184.
- 2) M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 423.
- 3) M. Hatanaka, A. Osawa, T. Wakabayashi, K. Morokuma, M. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3328.
- 4) M. Hatanaka, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2882.
- 5) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13972.
- 6) M. Hatanaka, K. Morokuma, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3731.
- 7) A. Miyazaki, M. Hatanaka, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 4036.