

理学研究科化学専攻 量子化学研究室



研究室紹介

奥村光隆*, 川上貴資**, 北河康隆***, 山口 兆****

Quantum Chemistry Laboratory, Department of Chemistry Graduate School of Science

Key Words : Quantum Chemistry, magnetism, catalytic reaction, echochemistry

1. はじめに

本専攻量子化学研究室は、化学系研究室の中で唯一の理論系研究室です。我々は理論化学と計算機実験に基づいて化学現象の本質解明、体系的理解、先見的予測などを目指しています。そのため、量子力学、統計物理学等を基に、電子状態・分子及び分子集合構造に立脚した化学現象の理論的研究を行い、導出された重要な概念を定量化し、化学の理論的体系化と非経験化への道を拓きつつあります。また、次世代に花ひらくと思われる化学の可能性を第一原理計算機実験により考究し、可能性予測や分子設計への取り組みも実行しています。なお、平成14年度より21世紀COEプログラム「自然共生化学の創成」にも参画し、理論化学からの研究を進めています。

2. 理論化学の発展と深化

はじめに、理論化学研究室の紹介から始めたいと思います。量子化学研究室の研究活動としては以下に挙げる4つが基本テーマとなっており、理論の深化から実際の問題解明にいたるまで化学の特徴である物質の多様性にも対応したものになっています。

- (1) 量子化学理論と理論計算手法の開発
- (2) 物性量子化学(磁性, 超伝導現象, 量子光学など)の基礎と展開
- (3) 生体内酸化還元酵素の活性部位(遷移金属酸化物など)の電子状態と化学反応性の解明
- (4) 金を中心とした貴金属ナノクラスターおよび担持触媒の触媒反応機構の基礎的解明

(1)では、化学の基本である共有結合の不安定性からはじめて、電子の局在化によるスピン源の発生



* Mitsutaka OKUMURA
1965年4月生
1994年北海道大学大学院・理学研究科・化学第二専攻卒業
現在, 大阪大学・大学院理学研究科・化学専攻, 助教授, 博士(理学), 量子化学, 触媒化学
TEL 06-6850-5406
FAX 06-6850-5550
E-Mail ok@chem.sci.osaka-u.ac.jp



*** Yasutaka KITAGAWA
1975年4月生
2003年大阪大学・大学院理学研究科・化学専攻・博士後期課程修了
現在, 大阪大学・大学院理学研究科・化学専攻・量子化学研究室, 助手, 博士(理学), 量子化学
TEL 06-6850-5405
FAX 06-6850-5550
E-Mail kitagawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp



** Takashi KAWAKAMI
1971年9月生
1999年3月大阪大学・大学院理学研究科化学専攻・博士課程後期修了
現在, 大阪大学・大学院理学研究科・化学専攻・山口研究室, 助手, 博士(理学), 量子化学
TEL 06-6850-5405
FAX 06-6850-5550
E-Mail kawakami@chem.sci.osaka-u.ac.jp



**** Kizashi YAMAGUCHI
1943年7月生
1971年大阪大学大学院・基礎工学研究科化学系専攻・博士課程修了
現在, 大阪大学・大学院理学研究科・化学専攻, 教授, 工学博士, 量子化学, 理論化学
TEL 06-6850-5404
FAX 06-6850-5550
E-Mail yama@chem.sci.osaka-u.ac.jp

機構, 強い電子間相互作用を持つ電子系の基底および励起状態理論など, さらにメゾスコピック系等狭い空間領域に電子を閉じ込めた場合の電子相関理論等に関する研究を実行している. 特に, 分子を構成要素にしているので種々の化学結合指数による電子構造の表現や分子の内部構造の可視化手法などを長年にわたり化学の基礎理論に関する研究を行っている. また, 第一原理計算と分子動力学計算を融合して分子集団の動力学と機能発現を研究するための理論とソフトウェア開発も行っている.

(2) の磁性に関するテーマとしては, 第一にニトロキシドラジカルといった有機ラジカルをスピン源として有機物だけからなる有機磁性体構築を理論研究がある. この研究により世界初の有機磁性体である p-NPNN の有機結晶内の磁氣的相互作用を明らかにした. 現在, 磁性に関する研究は固体結晶系や高分子系に対しても展開を行っており分子磁性体の理論において成果を挙げている. 第二は無機分子クラスターに関するものである. Cr や Mn などの三角形クラスターのスピン状態は, 三角格子上的スピン間での相互作用がフラクチュエイトする. UHF 法などで通常用いられる描像では記述が困難であるため, 一般化スピン軌道(GSO)という概念を用いて有効交換相互作用値 J を第一原理的に計算し, 実験から得られる J 値と極めてよい一致を示すことを明らかにしている. この研究を進めるにあたっては GSODFT 計算が行えるソフトウェアの開発もあわせて行っている.

(3) では, 生体内酸化還元酵素の活性部位を集中的に研究している. 例えば, ポルフィリン環を含むモデルマンガン錯体やリボスクレオチドリダクターゼ中の R2 サブユニットなどの活性中心の電子状態計算を実行している. 得られている成果の一つとしては, 後述酵素の R2 サブユニットの鉄 2 核中心近傍の構造を理論計算により決定し, 鉄サイト上に存在する電子スピンと近接する Try サイトのスピンはその間に存在する結合水により, スピンカップリングが切断され, この水分子が高い反応性を持つ Try ラジカルを保護するという重要な役割を持っていることを明らかにした.

(4) の研究に関しては, 従来, 化学的に非常に安定であると考えられた金でさえも 10nm をきる超微粒子とすることによりさまざまな触媒活性を発現す

ることが明らかになってきている. このような微小クラスターの電子状態を理論的に解明し, それらの機能発現機構を解明することは, 表面界面の微小空間での化学反応という観点において大変注目されている現象である. このような系のモデルとして金を例に, HybridDFT 法を用いて理論計算を行い, 金ナノクラスター全体としては中性であっても, その表面は負に帯電しており, これらの負に帯電した表面金原子が, 酸素などと相互作用し, 電子移動反応が開始されることを明らかにし, 金超微粒子担持触媒の持つ触媒活性の粒子径効果などが定性的に説明できることを明らかにした.

3. 自然共生化学に向けて

前節で述べた研究内容は一見すると, 何の論理的つながりもないように見えるかもしれない. しかし, これらのテーマは, ラジカルや活性酸素, 活性窒素というスピンを持つ化学的活性種の電子状態という化学的キーワードと強相関電子系という物理的概念によって結びついており, 当研究室で開発してきた理論的手法が有効に適用出来る領域である. これを現在進行中の「自然共生化学化学」という化学のパラダイムシフトに向けての理論化学からの取り組みについてのべてみたい. 周知のように, 人類が持続的に社会を発展させていくには, 自然を破壊せずに, 資源やエネルギーを有効に利用せねばならない. それには, 非常に効率の良い生体系の酵素反応を理解し, 利用する資源を極力少なくしリサイクル可能なプロセスを実現するためのナノレベルでの表面界面を理解せねばならない. 特に活性酸素や窒素ラジカルは, 様々な化学反応において中心的な役割を有する. これらは, 生体内の反応などにおいて生命活動を維持や情報を伝達等の複雑なプロセスを仲介する重要な物質となっている. したがってこれらがどう制御され, どう生命活動に寄与しているかを研究することは重要である. 一般に, 活性酸素や窒素ラジカルなどを生成したり反応に用いたりする生体内酵素の活性点は少数の遷移金属から構成されている. このような微小な場の電子状態や反応過程を詳細に検討していくためには実験的手法だけではなく理論化学的手法が必要不可欠となる. また上述の活性種は, 生体内反応のみならず人間が生活を送る上で環境に与える影響を極力低減するために有効に活用し

なければならない物質である。また人工のプロセスでは、金属のバルク表面や超微粒子が反応場つまり触媒として用いられている。さらにこのような触媒においても生体内酵素の有するような少数の遷移金属原子から構成されるような触媒も創生されてきており、活性種を理論的に研究することは生命科学、環境化学、工業化学といった縦割りの研究でなく、活性種と微小反応場を縦糸と横糸とみなして織り成されるひとつの基礎化学的研究対象と考えるべき側面が出て来ている。また、反応中に電荷、スピン、軌道という三つの要素が自在に変化する点に注目すると物理的視点からは強相関電子系の特徴を色濃く漂わせていると言えよう(図1参照)。

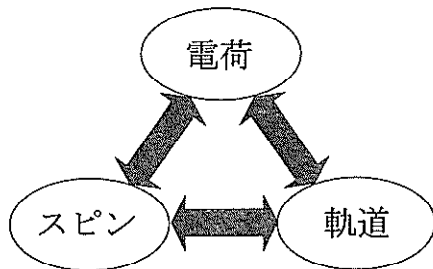


図1 強相関電子系における電荷・スピン・軌道の相関

そこで我々はこれらの活性酸素・窒素ラジカル種を研究の中心において、生体酵素、金属表面、微小クラスターなどを微小反応場として想定し、基礎化学のみならず応用化学をも包含する課題として理論

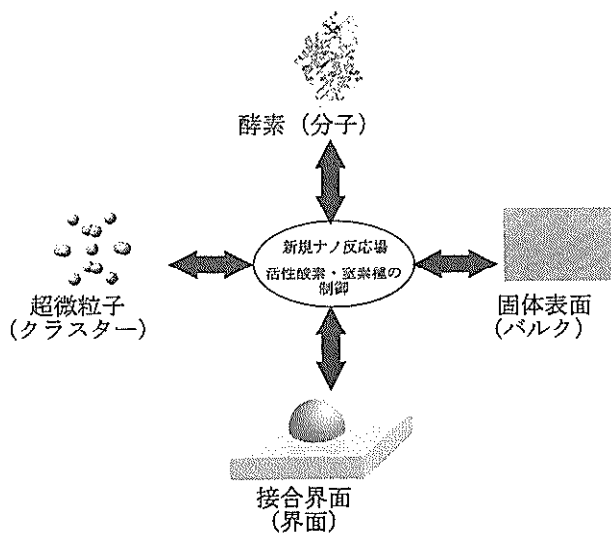


図2 新規ナノ反応場の創生

化学の見地からそれらの電子状態や反応機構解明を精力的に行っている(図2参照)。

4. 将来の展望—触媒化学を例に—

前節では、生体酵素、超微粒子、固体表面などを電子状態という最も根源的なところから統括的に解明するという研究スタイルを紹介しましたが、その先にはどのような「自然共生化学」としての展開が可能でしょうか？これらの反応場には、それぞれ長所短所があります。例えば生体酵素は、非常に選択的に反応を進行させますが、マイルドな条件での反応のためプラントなどの大量生産には不向きです。逆に超微粒子触媒や固体表面での反応は高温などの過酷な条件での使用や大量合成が可能である反面、有機溶媒の使用などグリーンケミストリーの観点から考えると改善すべき問題点が山積しています。そこでこれらの長所を組み合わせた次世代の触媒開発が必要となってきます。

現在、酵素模倣触媒やナノスケールで構造を高度に制御した触媒の調製などが試みられています。さらに環境低負荷、省資源、省コスト化のためにさらに進んだアプローチが必要になってくると考えられます。それには遺伝子操作による植物の特性改質などに用いられている技術を応用発展させ、触媒活性サイトを細菌等に導入することにより新規有機無機複合触媒を創生することもその一つでしょう。例えば摂氏100度近くでも生育する超好熱菌を用いて、菌の持つ耐熱性を向上させてさらに過酷な条件でも適応可能なものにし、必要な触媒反応の活性点を細胞膜や細胞内に配置することにより、ミクロな工業プラントを創生できることになると期待できます。このようなプロセスが実現できれば、従来のプロセスよりもマイルドな条件で高効率に大量な合成が可能となるため、新たな環境低負荷な工業プロセスとして成立するものと考えられます。このような課題を視野に入れるとまずは自然に学ぶことが肝要であり、そのためには理論化学の方法論を用いてその原理の解明が必要です。また、それによって新しい生産とその技術への貢献が可能になることを念じて上記のように我々もその方向の努力を始めています。

5. おわりに

これからの化学は実験と理論が相互に密接にリン

クした物理学の色彩が益々強くなると思われます。国内でもITBL, BioGrid, NAREGIといった大型の計算科学プロジェクトが進行しており、実験からの要請にも実在系の計算結果により対応しうる画期的状況に入りつつあります。現在、日本の化学工業の競争力の向上のために研究開発に対するコスト意識が非常に重要視されていますが、そのためにも、新

しい可能性の予測や分子設計手法の抜本的発展が望まれています。また、応用技術を育てていくためにも化学現象の原理の解明に力点を置いた根本的研究がとくに理学研究科には期待されている状況にあります。以上、量子化学研究室の「自然共生化学」への取り組み、および周辺の状況も含めて現状を紹介させていただきました。

