



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

人工光合成研究における量子化学計算の寄与 A03 班 片岡 祐介

私は昨年度から A03 班の公募班メンバーに採択して頂き、実験と量子化学計算の融合による高効率水素発生金属錯体の開発と反応メカニズムの解明を目指した研究に着手させて頂いている。地方大学の無名の若手(おそらく本領域の採択者の中で最年少だと思う)に今回の様な研究のチャンスを頂いた事は深謝し尽くせきれない意があり、本領域の進行中に「新たなアイデアや発見」を出す事が謝意に繋がると勝手に考え日々の研究に着手している。私が取り扱っている触媒は、「金属間に結合を有する多核貴金属錯体」である。それらの錯体を量子化学計算する際には、二核骨格であれば、触媒反応の進行に伴い金属間の結合の形成や解離が連続的に生じ、三核以上の骨格であれば、錯体が還元される際には、電子がどの金属イオンや配位子に局在、または非局在するかを考えながら計算する必要がある。また、計算で得られた電子状態が最安定であるかを見極める必要も有り、計算プログラムにインプットファイルを放り込めば正しい正解が現れられる訳ではないという事は周知の通りである。更には、計算で得られた構造や電子状態が妥当であるかを実験結果と対比させていく必要もある。定性かつ定量性が求められる人工光合成研究においては、汎関数や基底関数の組み合わせも非常に重要になる事から、1つの金属錯体の計算を行う為に、多数のベンチマーク計算が余儀なくされる事もある。

近年では、計算機(CPU)の演算処理の飛躍的な向上と Gaussian program の普及により、実験結果の補助として量子化学計算を論文文中に加える事も容易となってきた。例えば、多核金属錯体でも閉殻電子状態であれば時間依存密度汎関数法などで吸収スペクトルを極めて正確に再現する事が可能となっており[1]、100原子以上の開殻電子状態の多核金属錯体であっても金属イオン間に生じる有効交換積分値を精度よく再現する事も可能である[2]。金属錯体を用いた人工光合成研究における量子化学計算では、ここ数年で研究方法の転換期を迎えている。特に最近注目を集めている研究手法は、酸化還元電位や酸解離定数を理論的に算出し、実験結果と対比させる事で、反応中間体やメカニズムを推測しようという試みである。酸化還元電位を理論的に算出する方法は数種類存在するが、ここでは、L. Noodleman が報告している酸化還元電位の計算手法について簡易に紹介する[3]。本手法では、溶液中での酸化体と還元体の Gibbs free energy 変化(Δ

$G_{\text{redox}}(\text{aq.})$)を見積もるために、図1及び式(1)に示した Born-Haber cycle を使用する。

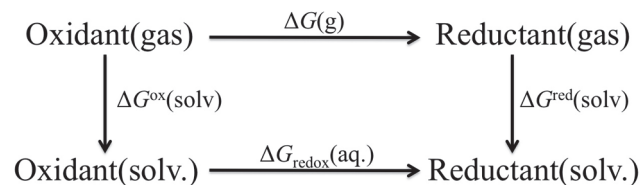


図1. $\Delta G_{\text{redox}}(\text{aq.})$ を算出する為の Born-Haber cycle

$$\Delta G_{\text{redox}}(\text{aq.}) = \Delta G(g) + \Delta G^{\text{red}}(\text{soln.}) - \Delta G^{\text{ox}}(\text{soln.}) \quad (\text{式 1})$$

ここで、 $\Delta G(g)$, $\Delta G^{\text{red}}(\text{soln.})$, $\Delta G^{\text{ox}}(\text{soln.})$ は、それぞれ気相での酸化状態と還元状態における ΔG 、酸化状態における溶媒和前後での ΔG 、還元状態における溶媒和前後での ΔG である。得られた $\Delta G_{\text{redox}}(\text{aq.})$ と Nernst の式により、絶対電極電位(E_{abs})を導いた後、SHE や SCE などの相対的な電極電位へと変換する。論文によっては、予めフェロセンの酸化還元電位を実験値と計算値で比較し、その差を Scaling Factor(SF)としての補正に使用している場合もある(第一原理計算した値に SF を加える事には賛否両論がある)。本計算手法の最大の利点は、実験では観測が困難な反応中間体の酸化還元電位を算出する事が可能な点にあると思う。例えば、水素発生反応においては、反応中間体となるヒドリド錯体の酸化還元電位を算出する事が可能である。具体的な例として、水素発生触媒として知られている Cobalt (Diimine-Dioxime)錯体は、実験結果(電気化学測定)からは、2電子還元機構と考えられていたが、本計算手法によって理論的に調査すると、3電子還元機構で水素が発生している事が明らかになったとの報告もある[4]。現在、私は、本計算手法を用いて多核金属錯体の水素発生メカニズムを詳細に調査中であり、結果が得られ次第報告したいと考えている。本領域の班会議やシンポジウムでは第一線の先生方から貴重なアドバイスを頂く事ができ、自身の研究に反映できている。この様な刺激的な機会を得られている事は、大変幸せな事だと感じている。後半1年間も何卒ご鞭撻の程宜しくお願い致します。

[1] Y. Kataoka *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **34**, 5650.

[2] Y. Kitagawa *et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 771.

[3] J. Li *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4694.

[4] A. Bhattacharjee *et al.*, *Chem. A. Eur. J.*, 2013, **19**, 15166.

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第4巻・第1号(通算第37号)平成28年4月1日発行

発行責任者: 井上晴夫(首都大学東京 都市環境科学研究科)

編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)

<http://artificial-photosynthesis.net/>