

複雑化学反応系の量子化学的理解

Quantum Chemical Understanding of Complex Chemical Reaction Systems



量子化学計算は、分子や固体の構造、反応機構、電子物性などの理解に幅広く用いられており、現代化学における必須の研究手法となっている。吉澤一成氏は、学生時代の導電性高分子、磁性分子、フラーレンなどの実験研究および企業での開発研究から着想を得て、量子化学計算に基づく幅広い理論研究を展開している。その研究対象は、メタンの選択酸化過程、遷移金属錯体による窒素固定反応の解析と設計、単一分子伝導のフロンティア軌道理論、接着界面相互作用の分子論的理解など多岐にわたり、錯体化学、有機金属化学、触媒化学、高分子化学等の分野の実験研究者との数多くの共同研究も行っている。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. メタンの選択酸化過程に関する理論研究

同氏は金属酵素と金属錯体触媒の構造と反応について、拡張ヒュッケル法や密度汎関数法、さらには量子力学と分子力学を組み合わせ、いわゆるQM/MM法など、量子化学計算を用いた理論研究を展開した。2010年以降、これまでの研究対象を不均一系触媒等、電子状態理論が不得手としていた研究対象を含む複雑化学系へと大きくシフトさせた。例えば、メタンの選択酸化では、金属ゼオライトによる反応および金属酸化物表面による反応を取り上げて、第一原理計算による理論研究を行った。酸化物表面でのメタン活性化の研究では、メタンと $\text{IrO}_2(110)$ 表面との軌道相互作用を解析し、メタン活性化触媒の設計指針を得た。その指針から $\beta\text{-PtO}_2(110)$ 面はより強い活性を示すことを理論的に予測し、後にこの予測は横浜国大の高垣らとの連携研究で実験的に検証されている。さらに、メタンのC-H結合活性化とエタンやエチレン等の C_2 種の生成について、第一原理計算を用いた網羅的計算とその結果を機械学習から理解する触媒インフォマティクスにより、二成分合金表面の反応性予測を行った。ポテンシャルエネルギー面の制御によって、 C_2 種を生成する有望な合金としてMgPt合金を抽出し、NIMSの阿部ら、東工大の山中ら実験グループの協力を得て、この理論予測の検証に成功している。

2. 触媒の窒素固定反応に関する理論実験の連携研究

同氏の理論研究の特色は、実験研究者との広範な連携研究である。まず、窒素捕捉錯体に関して、東大の溝部らと量子化学計算に基づく理論研究を行い、金属錯体による窒素固定の理論的着想を得るとともに、キューバン型クラスターによる窒素固定の可能性について予測した。これらの理論研究から着想を得て、東大の西林らと窒素固定錯体触媒に関する実験と理論の連携研究を行い、触媒的アンモニア変換反応を実現している。実験と理論の緊密な連携は、反応機構のより深い理解と触媒性能の向上につながり、数千回の触媒回転数を有する窒素固定錯体触媒の開発に成功している。このように、同氏は窒素固定の開発に寄与する理論研究を行うとともに、最近10年間に錯体化学、有

機金属化学、触媒化学の実験研究者との広範な連携研究を展開している。

3. 単一分子伝導のフロンティア軌道理論

単一分子の電気伝導制御は、ナノテクノロジー開発のキーである。グリーン関数法とヒュッケル分子軌道法に基づいて、分子内の電子輸送は、分子のHOMOとLUMOの位相と振幅によって決まることを見いだすことに成功した。この軌道理論によって、分子内に電子の通りやすい経路と、通りにくい経路が存在することを理論的に予測し、しかる後にこの理論の実験的検証にも成功している。例えば、ナフタレンの1位と4位に電極を接続した場合、大きな電子輸送が得られる。それに対して、2位と7位を接続した場合、電子輸送は極めて小さくなる。この理論予測は、東大の菅原らの有機合成と阪大の谷口らのブレイクジャンクション法による単一分子伝導測定によって、実験的に検証された。これは複雑系を研究対象とする化学研究における数少ない理論先導型研究の一例である。

4. 接着界面相互作用の分子論的理解

同氏は企業において鉄鋼材料の防食技術の研究に携わり、金属と高分子との接着に関する開発研究の経験を有する。この研究から着想を得て、世界に先駆けた接着の理論研究を行っている。接着界面相互作用は、表面科学における最も基礎的な研究対象の1つであるが、接着がどのような界面相互作用によって生じるのかについての本格的理論研究はなされていない。同氏は第一原理計算によって接着現象の解明に取り組み、アルミニウム、金、銅、ガラス、炭素、窒化ホウ素などの表面とエポキシ樹脂との接着界面相互作用の理論的研究を展開している。まず、接着力を第一原理計算から見積もる方法を提案し、エネルギー分割法により、接着相互作用を静電相互作用、交換反発、電荷移動、分散力の4成分に分割し、その詳細な解析を行うことに成功した。強固な接着性を示す親水性表面では、静電相互作用と分散力が重要な寄与をするのに対し、疎水性表面では主に分散力のみが働くことを量子化学計算から示した。さらに、接着に及ぼす吸着水の影響についても考察を行っている。同氏の接着界面相互作用の研究は、「接着の分子論」とも呼ぶべき新たな研究領域の先駆けとなった。

以上のように、吉澤氏はメタン活性化に関する理論研究、触媒の窒素固定反応に関する実験と理論の連携研究、単一分子伝導のフロンティア軌道理論、接着界面相互作用の分子論的解釈等に対して、量子化学計算を広く応用した独創的な研究を展開し、化学反応と電子物性を支配する複雑な化学現象の解明や、一部で実験を先導する理論研究で数多くの成果をあげている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。