

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-10. クラスタ

概要（200字以内）

ナノサイズの金属クラスター等は、様々な化学反応に関与する非常に興味深い物質系である。現在このような物質系の電子状態が理論計算により詳細に検討されつつある。しかしながら現時点ではそれらの活性点を包含する配位子場を完全に含んだ形での検討は殆ど不可能である。このような複雑な系全体を第一原理的に扱い、反応雰囲気下での電子状態及び形状変化や反応物質、生成物質等の物質移動も検討することが重要な課題である。

図 ナノ反応場の解明

現状と最前線

化学反応に関与するナノスケールの反応場には、上図に示したような超微粒子、酵素、固体表面、金属などを酸化物表面に固定化した接合界面などが挙げられる。このようなナノサイズの反応場の共通な考え方と特殊性の解明、さらに反応機構解明と機能発現構造の予測などが重要な研究テーマとなっている。特に金属—酸素結合形成の機構解明は触媒反応や酵素反応などの化学反応において大変重要な課題である。

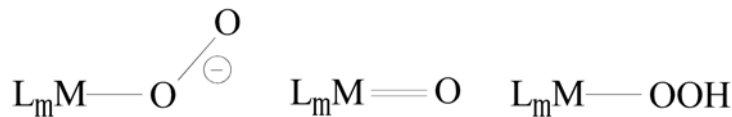


図 代表的なM-O結合種

現在、超微粒子に関しては原子数個からサブナノサイズのクラスター、酵素に関しては、酵素中の活性中心となる金属元素と、それらに配位する少数の残基を含んだ構造について、固体表面や接合界面に関しては構造を簡略化し周期境界条件を付与したモデル構造の電子状態と化学反応特性が研究されている。このような系では、扱う原子数が非常に多いため、計算コストがかかる二電子積分を厳密に計算する一般的な postHF 法ではなく、密度汎関数法が主な計算手法として用いられている。さらに金属クラスターの様な系では、複雑な電子状態を有してお

り、さらに表面モデルに関する系では、分子吸着などが起こる場所に関しては MCSCF、CASPT2 等の電子相関を取り込んだ対称性の破れのない高精度手法を用いてその周辺部には密度汎関数を対称性の破れた方法例えば非制限的な手法だけでなく一般化 HF (GHF) や一般化 DFT (GDFT) 等二成分スピノールを用いる手法が必要となる場合もある。酵素系においては、活性中心に対しては量子化学的手法を用いて、その外殻部分には分子動力学法などを組み合わせる QM/MM 法が用いられる。用いるような計算手法が用いられることがある。つまり、系の中で重要な部分にコストをかけて、その他の部分は極力計算コストを削減することで検討する系の電子状態と機能発現を解明することが基本的な戦略である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

水素結合などがより精度よく扱える密度汎関数法の開発や HF を基にした手法の大規模系への展開

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

大規模な系にも適用可能な多配置の電子状態の寄与を考慮し、電子相関を効率よく取り込める手法の開発

キーワード

大規模計算・対称性の破れた手法・電子相関・密度汎関数法・弱い相互作用

(執筆者：奥村 光隆)