

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410093

研究課題名(和文) 量子化学計算に基づく遷移金属錯体を用いた分子素子設計と物性予測

研究課題名(英文) Theoretical design of molecular devices using metal complexes and theoretical prediction of their properties by quantum chemical calculations

研究代表者

北河 康隆 (Yasutaka, Kitagawa)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60362612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、遷移金属錯体を用いた分子素子の量子化学計算による設計と機能予測の実現を目的とし、研究を遂行した。その結果、(1)構造・電子状態・物性を、基板や電極を含め統合的に取り扱える量子化学に立脚したシミュレーション法を確立すること、(2)量子化学計算に基づく物性シミュレーションにより、目的機能を有する分子の設計指針の理論的提案と、具体的に得られる物性を予測すること、の2点において成果を上げた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we carried out theoretical simulation studies for the molecular design of functional materials and the prediction of those molecules based on quantum chemical calculation, especially for transition metal complexes. As a result, (1) we have established general simulation approach based on quantum chemistry to handle molecular structures, electronic structures and physical properties including metal surfaces and electrodes. (2) We have also proposed design guidelines for the objective functions, and have predicted their physical properties based on quantum chemical calculation.

研究分野：量子化学

キーワード：分子素子設計 遷移金属錯体 量子化学 物性予測

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は、用いる配位子によって多様な分子構造を構築することができる。加えて、金属イオンのd軌道が架橋配位子の軌道などと密に相互作用することにより、非常に自由度の高い電子状態が生まれる(d-d 共役、d-π 共役など)。これらの擬縮退した軌道と強い電子間相互作用は、光物性・磁性・伝導性・反応性といった様々な機能を生み出す事が知られている。実際、近年の合成技術の進歩により非常にユニークな性質を有する多核遷移金属錯体が、研究開始当初は実現されつつあり、その一部は分子デバイスなど機能性分子への応用が期待されていた。したがって、合成化学・物理化学・分子デバイスなど、様々な側面から、当時から現在に至るまで、盛んに研究が行われている。

分子の物性・機能性は、分子の化学構造(置換基や金属イオン種)や電子状態といったものが、複合的に絡み合って表に現れたものであり、“化学”の視点からそれらを考察することが、分子技術や分子設計という視点からは重要である。他方、量子化学はミクロな視点から分子特性を考察するための強力なツールであることは周知の事実である。従って、研究開始当初、量子化学の視点から、機能性分子の理論的原理探究を進め、さらにはそれらに基づいた分子設計、物性シミュレーションと物性予測を行うことは、分子素子開発においては大変重要なことと考えられた。ただ、当時は、実験の観測量を直接結果から予測することはできず、真の物性予測・分子設計とは言えない状況であった。

申請者はこれまで、多核遷移金属錯体の理論的研究を一貫して行ってきており、これらの系における電子状態解析法の確立、実在系への適用と電子状態解明、物性発現機構の解明、そして分子設計への理論的指針の構築を行っていた。しかし、(I)分子構造計算や物性計算などで共通に使用できる第一原理計算手法(DFT汎関数など)、(II)化学的環境や外場そして接合界面を考慮した物性シミュレーション法、そして(III)第一原理計算と実験の“観測量”をつなぐスキーム、の3点が不十分であった。そこで、量子化学計算に基づいた分子設計をさらに進化させるためには、既存手法や新規手法を有効に融合し、上記(I)~(III)の課題を世界に先駆けて行う必要があると考えた。

2. 研究の目的

上述の理由から、本研究では、遷移金属錯体を用いた分子素子の量子化学計算による設計と機能予測の実現を最終目的とし、その過程として、以下の2つの項目の達成を目指した。(1)我々が開発した量子化学計算法を、様々な既存の手法と有効に結合し、構造・電子状態・複合物性を、基板や電極を含め統合的に取り扱える量子化学に立脚したシミュレーション法を確立すること、(2)

量子化学計算に基づく物性シミュレーション(磁性、伝導性、光物性など)スキームを確立し、実在錯体の原理解明と、化学修飾した際の物性予測を行うことにより、目的機能に最適な分子の設計指針をコンピュータ構築すること、である。

3. 研究の方法

本研究では、遷移金属錯体を用いた分子素子の量子化学計算による設計と機能予測の実現のための問題点を、下記の(A)-(C)の3つ課題を段階的に解決することで克服することを試みた。(A)分子構造計算と物性計算の双方で使用できるようDFT汎関数の改良、(B)金基板やHOPGなど電極や界面上での様々な物性を算出するスキームの確立、(C)量子化学計算から物性シミュレーションへとスムーズにつなぐ方法の確立、である。これら3つの課題を達成し、“測定条件”での実験結果を、量子化学計算に基づいて再現し、且つ設計した分子の物性を予測可能とすることである。また、様々な実験研究者と共同研究を進め、計算結果をフィードバックすることを目指した。

4. 研究成果

以下に、本研究の成果を年度ごとにまとめた。まず、初年度である平成26年度は以下の(1)~(3)を行い成功を収めた。(1)まずは、物性計算の際の分子構造をよりよく求めるためのDFT汎関数の検証を行った。正しい分子構造の予測は分子の物性の計算には必須となる。現在、分子構造最適化や物性計算にはそれぞれの目的により異なった汎関数や基底関数が経験的に併用されているが、同一のレベルの計算手法でそれらが達成できるようにすることが望ましい。種々の汎関数による電子状態計算と物性計算を積み重ねることにより、適切な汎関数を見いだすことができた。(2)電子系の分子構造の理論計算で、分散力の重要性を指摘することにも成功した。特に、配位子として大きな共役電子系を有する系では、分散力は大変重要となることから、貴重な成果であった。(3)さらに、種々の錯体系において、基底電子状態のみならず、励起電子状態の計算法の確立をおこない、光物性発現機構の解明でも成果を上げた。具体的には、Au 1次元錯体、またZn錯体の電子状態と吸収波長特性である。これらは、次年度以降の研究への重要なデータとなった。

平成27年度は、以下の(4)~(6)を行った。(4)まず、将来的に単分子ワイヤとして期待されている、1次元錯体の電気伝導性の違いの理論予測を行った。具体的には、ニッケルの3核ならびに5核1次元錯体に着目し、その電気伝導性をDFT計算から直接求めることに成功した。これにより、次年度の単分子スイッチの提案への基礎的知見が得られた。(5)加えて、多核錯体の磁性の理論的説明を

行うことに成功した。具体的には、キュバン型 Fe-Co 4 核錯体の種々の温度構造での磁気的相互作用や安定性を説明することに成功した。本錯体は、多重安定性を有することから、単分子メモリの実現に向けた基礎的知見が得られた。(6) 最後に、前年に引き続き亜鉛錯体の光物性を研究し、溶媒の極性による光物性の違いの原因を検証した。これにより、励起状態を用いた分子センサーへの基礎的知見を得ることに成功した。

最終年度である平成 28 年度では、これまでの成果をまとめ、実際に(7)~(8)に示した分子素子の提案までを行った。(7) 上記の 3 核一次元ニッケル錯体において、スピン構造の違いに伴う、電気伝導性の違いを初めて示した。これにより、外部磁場による電子スイッチ素子の提案を行うことに成功した。(8) 上述の亜鉛錯体において、分子の対称性と、蛍光効率の関係を明らかにすることに成功した。これにより、量子収率の環境制御、量子収率の構造制御といった、分子センサーの提案を行った。

また、この間、数多くの実験研究者との共同研究を行い、非常に多くの論文発表・学会発表を行った。それらの成果のほとんどが機能性分子の研究であり、実験にフィードバックするという当初の目的を達成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 25 件)

1. Y. Kitagawa, M. Asaoka, Y. Natori, K. Miyagi, R. Teramoto, T. Matsui, Y. Shigeta, M. Okumura, M. Nakano, Theoretical study on relationship between spin structure and electron conductivity of one-dimensional tri-nickel (II) complex, *Polyhedron*, 査読有, **2017**, in press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.020>
2. M. Asaoka, Y. Kitagawa, R. Teramoto, K. Miyagi, Y. Natori, R. Sakamoto, H. Nishihara, M. Nakano, Theoretical study on S_1 and T_1 states of homoleptic bis(dipyrrinato) zinc (II) model complex *Polyhedron*, 査読有, **2017**, in press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.01.058>
3. K. Miyagi, Y. Kitagawa, M. Asaoka, R. Teramoto, Y. Natori, R. Sakamoto, H. Nishihara, M. Nakano, Theoretical study of magnetic interaction in pyrazole-bridged dinuclear Cu (II) complex, *Polyhedron*, 査読有, **2017**, in press. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.017>
4. M. Asaoka, Y. Kitagawa, R. Teramoto, K. Miyagi, Y. Natori, M. Nakano, Origin of

solvent-independent optical property of unsubstituted BODIPY revisited, *Chem. Lett.*, 査読有, **2017**, *46*, 536-538. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.170024>

5. R. Sakamoto, T. Iwashima, J.F. Kögel, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, H. Nishihara, Dissymmetric Bis(dipyrrinato) zinc (II) Complexes: Rich Variety and Bright Red to Near-Infrared Luminescence with a Large Pseudo-Stokes Shift, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **2016**, *138*, 5666-5677. DOI: [10.1021/jacs.6b02128](https://doi.org/10.1021/jacs.6b02128)
 6. R. Sakamoto, K. Hoshiko, Q. Liu, T. Yagi, T. Nagayama, S. Kusaka, M. Tsuchiya, Y. Kitagawa, W-Y. Wong, H. Nishihara, A photofunctional bottom-up bis(dipyrrinato) zinc (II) complex nanosheet, *Nat. Commun.*, 査読有, **2015**, *6*, 6713. DOI: [10.1038/ncomms7713](https://doi.org/10.1038/ncomms7713)
 7. K. Nakamae, Y. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, Y. Kitagawa, T. Tanase, Self Alignment of Low Valent Octanuclear Palladium Atoms, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 1030-1035. DOI: [10.1002/ange.201409511](https://doi.org/10.1002/ange.201409511)
 8. Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, T. Matsui, M. Nihei, H. Oshio, M. Okumura, M. Nakano, DFT and TD-DFT studies of electronic structures and one-electron excitation states of a cyanide-bridged molecular square complex, *Inorg. Chem. Front.*, 査読有, **2015**, *2*, 771-779. DOI: [10.1039/C5QI00091B](https://doi.org/10.1039/C5QI00091B)
 9. Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, DFT and DFT-D studies on molecular structure of double-decker phthalocyaninato-terbium(III) complex, *Mol. Phys.*, 査読有, **2014**, *112*, 995-1001. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2013.825341>
- [学会発表](計 25 件)
1. Y. Kitagawa, “Theoretical study on f- π magnetic interaction in neutral terbium(III) phthalocyanine (Pc) double-decker complex”, ICC2016, 2016 年 7 月 5 日, Brest(France).
 2. Y. Kitagawa, “DFT study on the structure and electronic structure of double-decker phthalocyaninato-Tb(III) complex”, Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, 2014 年 11 月 8 日, Hanoi(Vietnam).
 3. Y. Kitagawa, “Theoretical study on electron conductivities of one-dimensional Nickel(II) complexes”, 16th European

Seminar on Computational Methods in
Quantum Chemistry, 2014 年 9 月 13 日,
Houffalize(Belgium).

〔図書〕(計 2 件)

- 1 『CSJ カレントレビュー16 スピン化学が拓く分子磁性の新展開』, 日本化学会編, “第 2 章 Basic concept 3 分子磁性の量子化学理論”, 分担執筆, 化学同人, 2014 年
- 2 『錯体化学選書 10 金属錯体の量子・計算化学』, 山口兆・榊茂好・増田秀樹編, “第 4 章 金属錯体の構造, 物性および機能発現 4-1 伝導性”, 分担執筆, 三共出版 2014 年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/nakano/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北河 康隆 (KITAGAWA, Yasutaka)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 60362612

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

浅岡 瑞稀 (ASAOKA Mizuki)

宮城 公磁 (MIYAGI Koji)

寺本 玲奈 (TERAMOTO Rena)

名取 圭紀 (NATORI Yoshiki)

中野 雅由 (NAKANO Masayoshi)