

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14234

研究課題名（和文）遷移金属錯体結晶のスピン転移ダイナミクスと協同性の究理

研究課題名（英文）Theoretical Study of Spin Crossover Dynamics and Cooperativity in Transition-Metal Complex Crystals

研究代表者

安東 秀峰（Ando, Hideo）

山形大学・理学部・講師

研究者番号：00754946

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：プルシアンブルー等の様々な鉄錯体結晶を取り上げ、結晶骨格の構造歪みと電子・スピン状態の変化、内包イオンの運動の関連性を理論的に明らかにした。参照状態を適切に選択した差スピン密度マップを用いて鉄錯体結晶の複雑な電子・スピン状態を明瞭に可視化できることを示し、内包イオンの運動とプルシアンブルー骨格の電子・スピン状態の協同的な変化を初めて明るみに出した。また、電子状態理論と核波動関数理論を組み合わせた理論プログラムを開発し、エネルギー分割法を核波動関数へ拡張した。本研究で開発・応用した理論手法やプログラムを活用し、様々な金属錯体結晶へ適用することで今後、協同性の理解が一層深まるものと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体結晶は多様な物性を示すことで今日、注目を集めている。しかし、結晶内部のイオン・分子の運動や結晶の構造歪み、電子・スピン状態の変化が複雑に絡みあい、化学的な直観のみでは物性の理解がしばしば難しい。ミクロの構造・運動とマクロの物性とを論理的に結びつける理論研究が求められている。本研究ではプルシアンブルー等の様々な鉄錯体結晶を取り上げ、「可視化」を突破口に混沌とした現象を丹念に解析した。また、電子と原子核の運動を量子力学的に記述する理論を組み合わせ、独自プログラムを開発・応用した。金属錯体結晶を用いた機能性材料の戦略的設計に道筋をつける試みである。

研究成果の概要（英文）：Focusing on various iron complex crystals, including Prussian blue, we theoretically investigated how the distortion of the crystal structure, the changes in electronic and spin states, and the nuclear motions of endohedral ions are mutually coupled. We demonstrated that a differential spin density map can evidently visualize the complicated electronic and spin states of iron complex crystals, thereby clarifying the cooperative changes in the electronic/spin states and the motion of an endohedral ion. In addition, we developed a computational program, which combines electronic structure calculations and nuclear wave-function calculations, and extended the conventional energy decomposition analysis to incorporate the delocalization of nuclear wave functions. Our approach will help deepen the understanding of the cooperative phenomena in transition-metal complex crystals.

研究分野：理論物理化学

キーワード：遷移金属錯体結晶 電子・スピン状態 イオンの細孔内運動

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属錯体結晶や配位高分子では無数の金属イオンが配位子や対イオン、結晶溶媒で連結され、局所的な電子・スピン状態の変化が結晶全体へ伝搬する。この協同性は、複雑精妙な構造・機能へ関心が高まる今日の錯体化学分野において重要性を増しているが、未だ系統的な理解は達成されていない。ミクロな視点から結晶のマクロな物性理解につなげる理論研究が求められている。

(2) 静的な構造（電子状態および分子構造）や分子間相互作用の解明のみならず、電子と原子核の動的な状態変化の理解が協同性の理解に重要である。

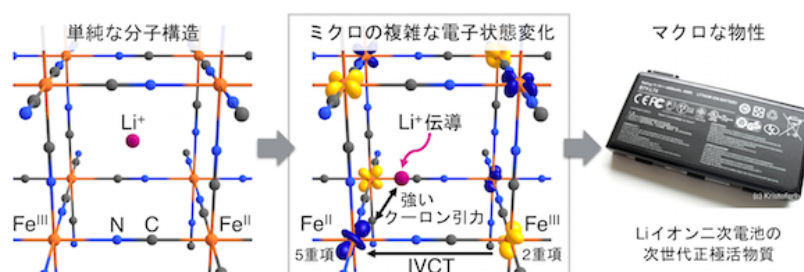
2. 研究の目的

(1) 結晶溶媒を含む鉄ピコリルアミン錯体結晶を題材にとり、電子・スピン状態の変化と分子構造の変化との関連を理論的に明らかにする。とりわけ、従前は見過ごされがちであった溶媒分子や対イオンの運動・構造変化の役割に着目する。

(2) 電子の運動を記述する電子状態理論と原子核の運動を記述する動力学理論を組み合わせた理論計算プログラムを開発し、具体系に適用する。

3. 研究の方法

(1) 鉄ピコリルアミン錯体結晶の検討を当初予定していたが、研究進捗の観点から、類縁の鉄錯体結晶で、より単純なジャングルジム状骨格構造をもつプルシアンブルー (PB) とその類似体 (PBA) を題材に取り上げた (図1)。ジャ



ングルジム状骨格の電子・スピン状態と分子間相互作用を忠実に模した局所構造モデルを構築し、密度汎関数理論に基づいてイオン伝導経路とポテンシャル・エネルギー変化を検討した。

(2) 鉄ピコリルアミン錯体結晶で溶媒分子や対イオンの運動が鉄イオンの電子・スピン状態変化と結びつくのと同様に、PB や PBA では結晶内のイオンの運動（伝導）が鉄イオンの電子・スピン状態変化と結びつく (図1)。イオン伝導に伴う PB, PBA 骨格の電子・スピン状態の変化を明瞭に可視化する手法として、(等方的な広がりを持つスピン密度を参照状態とした) 差スピン密度マップを提案・応用した。

(3) 非共有結合性相互作用 (NCI) 法やエネルギー分割 (EDA) 法により、イオン-結晶骨格間相互作用を可視化した。(1)~(3)の結果を踏まえて、イオン伝導経路とエネルギー変化、結晶骨格の電子・スピン状態、分子間相互作用の全てを互に関連づけた理解につなげた。

(4) 結晶の細孔内に束縛されたイオンの運動はしばしば量子化される。細孔の電子状態を記述する高精度電子相関理論とイオンの原子核の運動を記述する核波動関数理論を組み合わせた理論プログラムを開発した。具体的には、RI-MP2法でイオンの細孔内運動のポテンシャル・エネルギー面を計算し、修正 Morse 関数と Levenberg-Marquardt 法でモデル化した後、Fourier grid Hamiltonian 法と Thick-restart Lanczos 法によりイオンの核波動関数 (基底・励起状態) を計算できる (図2)。Li⁺内包フラーレンをテスト計算の対象に選び、EDA法の核波動関数への拡張やテラヘルツ (THz) 吸収スペクトル計算も実施した。

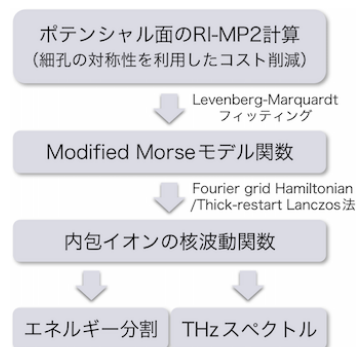


図2. 開発した理論計算プログラム

4. 研究成果

(1) 【PB, PW の Li⁺, K⁺伝導】 PB とその還元体 (プルシアンホワイト, PW) の細孔内を Li⁺ および K⁺ が伝導する過程に注目した。この過程の理解は、イオン二次電池の次世代正極活物質として PB を応用する際に鍵となる (図1)。イオン半径の大きな K⁺ は直線上に拘束されたイオン伝導経路をたどり、高いエネルギー障壁のため伝導に不利と分かった。一方、イオン半径の小さな Li⁺ は細孔内に複雑な三次元的イオン伝導ネットワークをはり巡らせ、エネルギー障壁も低いため、伝導に有利である。これらの結果はサイクリック・ボルタンメトリー実験の結果と合致する。また、PB, PW 骨格の電子・スピン状態が Li⁺ 伝導に伴い変化する様子を、差スピン密度マップで明瞭

に可視化して示した。一般に鉄錯体結晶は多様な電子・スピン状態を取りうることで知られ、電子・スピン状態の解明には部分状態密度や多数の一電子占有自然軌道を丹念に解析する必要があったのに対し、我々のアプローチでは単一の差スピン密度マップから直感的に論じることが可能になる。本アプローチにより、PB, PW 骨格ではFe(II)イオンの t_{2g} 対電子が原子価間電荷移動 (図1の中央) または軌道回転することで Li^+ 伝導を促すことが明らかになった。本研究は、結晶構造のみならず $3d$ 電子構造の詳細まで考慮した材料設計が重要であることを示唆し、内包イオンの運動とPB, PW 骨格の電子・スピン状態の協同的な変化を初めて突きとめた研究と位置づけられる。原子価間電荷移動は従来、可視光 (波長 約 700 nm) の吸収と関連づけて議論されてきたが、イオン伝導でも誘起される点は興味深い。本成果は英国王立化学会 (RSC) の *J. Mater. Chem. A* 誌 (現在のインパクトファクター, 12.732) に掲載され、HOT Paper にも選出された。

(2) 【銅置換 PB 類似体 (CuHCF) の Li^+ 伝導】 CuHCF は Fe イオンと Cu イオンを 1 : 1 の量論比で含む PB 類似体であり、特に双方のイオンが二価となる還元体の Li^+ 伝導に着目した。(1)の研究では構造歪みの無い立方体状骨格を検討したのに対し、CuHCF は、Cu(II)イオンのヤーン・テラー歪みにより直方体状骨格を形成する。このヤーン・テラー歪みが Li^+ 伝導にいかに関与するか、理論的に検討した。得られた Li^+ 伝導ネットワークはヤーン・テラー歪みのエクアトリアル方向に擬二次元的に広がり、エネルギー障壁が低い。一方、アキシアル方向への Li^+ 伝導のエネルギー障壁は高い。この結果は、一見すると三次元的なジャングルジム状骨格であっても、微小な構造歪みが Li^+ 伝導ネットワークの次元性を低下させ得ることを示す。差電子・差スピン密度マップを作成することで、 Li^+ 伝導に伴う電子・スピン状態の変化は小さいことが明らかになった。この結果は(1)の結果と対照的で、その違いはヤーン・テラー歪みの有無に由来する。また、 Li^+ -CuHCF 間相互作用を NCI 法で可視化し、 Li^+ 伝導経路とポテンシャル・エネルギー変化、 Li^+ -CuHCF 間の立体反発および静電相互作用の関連性を明らかにした。本研究は、細孔内の立体反発や静電相互作用の強弱を骨格の構造歪みの制御により調整でき、ひいてはイオン伝導度の向上につながる可能性を指摘するものである。本成果は論文に取り纏め、現在、査読中である。

(3) 【PW の Mg^{2+} , Ca^{2+} 伝導】 PW の Mg^{2+} , Ca^{2+} 伝導に注目した。二価のアルカリ土類金属イオンの利用はイオン二次電池の大容量化が見込める一方、細孔骨格との強いクーロン相互作用のため、拡散と充放電速度が遅くなると考えられている。(1)の研究と同様の手法でイオン伝導経路やポテンシャル・エネルギー変化を求め、比較した。その結果、 Mg^{2+} は Li^+ と同様に容易に伝導すると示唆された。 Mg^{2+} が電解液から正極内へ移動する際に必要な脱溶媒和の効率化が、今後の課題となる。大きなイオン半径のため、 Ca^{2+} は伝導に不利である。本成果は現在、論文に取り纏め中である。

(4) 【電子状態計算と核波動関数計算を組み合わせたプログラムの開発】 汎用プログラムでは解明が困難であった細孔中の内包イオンの核波動関数を計算するため、図2に示したプログラム群を開発した。群論的アプローチにより、任意形状 (対称性) の細孔骨格について、イオンの内部運動のポテンシャル・エネルギー面の計算とそのモデル化を効率的に実施できる。また、縮退系に強い Thick-restart Lanczos 法を利用することで、対称性の高い細孔中の核波動関数も安定して計算できる。プログラムの検証のため、結晶骨格が比較的単純でポテンシャル・エネルギー面をモデル化しやすい系として、 PF_6^- 対イオンを含む Li^+ 内包フラーレン結晶を取り上げた。この系は 24 K 以上の温度で、フラーレン内部の二点に Li^+ が局在化することが知られている (*J. Phys. Soc. Jpn* **85**, 094605 (2016))。計算の結果、この局在化を再現できた。また、これまで Li^+ - PF_6^- 間静電相互作用が局在化の主要因と考えられてきたが、理論計算の結果、ごく僅かなフラーレンの構造歪み (10^{-2} Å 程度) が Li^+ 核波動関数の局在化をもたらすことが明らかになった。さらに、ポテンシャル・エネルギー面と核波動関数の双方をエネルギー分割することで、種々の Li^+ -細孔骨格間相互作用の役割を明らかにした。本成果は *Phys. Chem. Chem. Phys.* 誌に掲載された。6 K の構造でも同様の検討を行い、 Li^+ の細孔内運動を反映する THz 吸収スペクトルを計算した。その結果、実験のスペクトルを定性的に再現でき、プログラムの有用性に確かな手応えを得た。24 K 以下では Li^+ が無秩序-秩序転移を示し、この転移が THz 吸収スペクトルに明瞭に表れた。この成果は現在、論文に取り纏め中である。

(5) 【まとめと今後の展望】 本研究により、細孔骨格の電子・スピン状態や構造歪みが内包イオンの運動と密接に結びつくことを理論的に示した。本研究で開発・応用した理論手法やプログラムを活用し、様々な金属錯体結晶へ適用することで今後、金属錯体結晶の協同性の理解が深まるものと期待される。ただし、(4)の研究で開発した理論プログラムを一般の金属錯体結晶へ応用できるよう拡張するには、幾つかの課題がある。特に、任意の金属錯体結晶で溶媒分子やイオンの細孔内運動のポテンシャル面を再現するモデル関数構築は容易でない。本年度から開始した科研費基盤C課題では、三つのフェーズのうち一つで、より一般的な細孔構造を検討できるようにプログラム拡張に取り組む。また、時間発展を考慮できるように核波動関数計算プログラムを拡張する必要があるが、単原子分子・イオンの細孔内運動についてはこの拡張は容易である。多原子分子・イオンについても拡張の目処は立っており、引き続きプログラムの改良に取り組む。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hideo Ando, Yoshihide Nakao	4. 巻 23
2. 論文標題 Quantum States of the Endohedral Fullerene Li+@C60 Surrounded by Anions: Energy Decomposition Analysis of Nuclear Wave Functions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 9785 ~ 9803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cp00056j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Manabu Ishizaki, Hideo Ando, Noboru Yamada, Kai Tsumoto, Kenta Ono, Hikaru Sutoh, Takashi Nakamura, Yoshihide Nakao, Masato Kurihara	4. 巻 7
2. 論文標題 Redox-Coupled Alkali-Metal Ion Transport Mechanism in Binder-Free Films of Prussian Blue Nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4777 ~ 4787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TA11776D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hideo Ando, Yoshihide Nakao
2. 発表標題 Quantum States of the Endohedral Fullerene Crystal [Li+@C60]PF6-
3. 学会等名 第60回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hideo Ando, Noboru Yamada, Kai Tsumoto, Yoshihide Nakao, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara
2. 発表標題 Theoretical Study on Electrochemical Ion Intercalation in Prussian Blue Films: The Roles of Ion Transport Paths and Electronic States
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabu Ishizaki、Noboru Yamada、Kai Tsumoto、Hideo Ando、Masato Kurihara
2. 発表標題 Electrochemical Abilities of Prussian Blue on Uptake/Release of Alkali Ions
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安東秀峰、山田昇、津本海、中尾嘉秀、石崎学、栗原正人
2. 発表標題 プルシアンブルーの電気化学的イオン挿入に関する理論研究：イオン伝導経路と電子状態の役割
3. 学会等名 電気化学会 第86回大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石崎学、安東秀峰、山田昇、須藤輝、栗原正人、中尾嘉秀
2. 発表標題 プルシアンブルーナノ結晶の内部構造がイオン脱挿入挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 ナノ学会 第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤暖、中尾嘉秀、石崎学、栗原正人、安東秀峰
2. 発表標題 プルシアンブルー類似系におけるリチウムイオン伝導経路とJahn-Teller歪みの関連性
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武藤匠海、中尾嘉秀、石崎学、栗原正人、安東秀峰
2. 発表標題 プルシアンホワイトにおけるアルカリ土類金属イオンの伝導経路
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安東秀峰、中尾嘉秀
2. 発表標題 [Li+@C60]PF6-の量子状態：リチウムの核波動関数の局在化とエネルギー分割
3. 学会等名 第15回 分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀江淳也、中尾嘉秀、安東秀峰
2. 発表標題 リチウム内包フラーレンの細孔内ポテンシャルと核波動関数
3. 学会等名 第15回 分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Dan Ito, Yoshihide Nakao, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara, Hideo Ando
2. 発表標題 Lithium-Ion Transport and Jahn-Teller Distortion of a Prussian Blue Analogue
3. 学会等名 9th International Conference on Smart Systems Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Dan Ito、Yoshihide Nakao、Manabu Ishizaki、Masato Kurihara、Hideo Ando
2. 発表標題 Effect of Jahn-Teller Distortion on the Li ⁺ Transport in a Copper Hexacyanoferrate Framework
3. 学会等名 11th ECS Yamagata University Student Chapter Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>山形大学理学部 研究ニュース「フラーレン結晶に閉じ込められたリチウムの量子力学的運動を探究する」 https://www.sci.yamagata-u.ac.jp/news/detail/713/</p> <p>山形大学理学部 研究ニュース「プルシアンブルー薄膜の電気化学的なイオン挿入メカニズムを解明」 https://www.sci.yamagata-u.ac.jp/news/?y=2018</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------