

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350064

研究課題名(和文)少数原子クラスター内包系のスピン・構造状態制御による物性発現機構の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical investigation for the generation of the properties by the control of spin and geometry of a small number atom containing cluster materials

研究代表者

奥村 光隆 (OKUMURA, Mitsutaka)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40356712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,300,000円、(間接経費) 3,090,000円

研究成果の概要(和文)：少数の金属原子からなるサブナノおよびナノクラスター等の擬縮重多電子系の電子状態に由来する磁性、伝導性、光物性及び触媒特性の構造と物性の相関関係を第一原理量子化学計算に立脚した手法により、物性の発現機構とそれらの物性発現に向けた作業仮説の確立を目指して研究を行った。その結果、金などの複合ナノクラスターの触媒特性における電荷分極の重要性、多核金クラスター錯体における光吸収発光特性の解明と高効率化に向けた作業仮説、そして大きな多核金属錯体の零磁場分裂定数D値の小さなモデルクラスターを用いた算出方法などの有用な情報を理論計算から得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Sub nano and nano scale molecules and cluster containing complexes were investigated theoretically in order to examine the origin of the unique properties, such as magnetism related to ZFS, catalysis, conductivity and optical property. A small number of metal atom. Consequently, we found the following theoretical fruits, such as the importance of the charge polarization in mixed precious metal clusters in catalysis, the reproduction of the optical properties and the working hypothesis of the generation of the highly efficient optical property for the cluster containing complexes and the importance of the less bulky substituent for the conductive organic materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：擬縮重多電子系 コロイド・超微粒子 金属錯体 磁性 伝導性 光物性 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

少数の原子から構成されるクラスター等を内包する金属クラスター錯体、金属原子を多数内包する多核金属錯体、電荷スピン分極を伴うナノサイズの巨大分子などが磁性、光物性、伝導性などにおいて特異な特性を発現するという研究成果が徐々に報告されつつあったが、それらの根源的理解や機構解明などはまだまだ困難な状況であった。そこで、これらの物性発現機構を計算科学から理解する必要性が高まっていた。

2. 研究の目的

分子レベルの構造が主要因となり、電子スピン(磁性)と導電性などの物性が発現する物質系は応用面からも、物性発現機構の解明という基礎研究分野からも非常に注目される研究対象である。特に、ナノ磁性体、複核遷移金属錯体、分子磁性超伝導体等の物質は、構造とスピン状態、そして反応性、導電性、光物性といった物性が密接に関連している為、興味深い系である。理論研究の側面から見ると、これらのスピンと他の物性が協奏する系を電子状態のレベルから解明して、巨視的な物性を予測すると言うことは、新しい物質材料の設計と実測から得られた実験結果の相互理解という基礎及び応用研究の両面に資することの出来るチャレンジングな課題といえる。そこで、このようなサブナノおよびナノサイズの分子系の持つ特異な物性の発現機構を理論研究で明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

我々は、分子磁性体の理論的研究を一貫して行ってきた。そして、一連の研究を通じて、(1)大規模強相関電子系にも適用可能なBSハイブリッド密度汎関数法とそれらのスピン混合を除去する方法、(2)ハイゼンベルグハミルトニアンの有効交換積分J値を導出し、小分子系のD, E値も導出する手法、(3)弾性散乱グリーン関数法を基に開殻電子系の電気伝導性を計算する手法を開発するとともに、それらを用いて、分子構造決定、磁気的相互作用、電気伝導性、そして光吸収発光過程を対象とする物質系で検討して、それらの機能発現機構の解明を行った。また、上述の方法以外にも、スピン軌道相互作用を考慮したSO-TD-ZORA-DFT法や非平衡Green関数法を用いた電気伝導性の計算パッケージなども一部の問題に対しては適応した。

4. 研究成果

金属クラスターに対して、ヘテロな金属を導入することにより、クラスター全体の電子状態が大きく変化し、触媒活性が著しく変化することを明らかにすることが出来た。特に、金、白金、銀の三元貴金属複合クラスターでの触媒活性は非常に高いということを実験家との共同研究で明らかにし、電荷分極の効

果を立証することが達成できた。

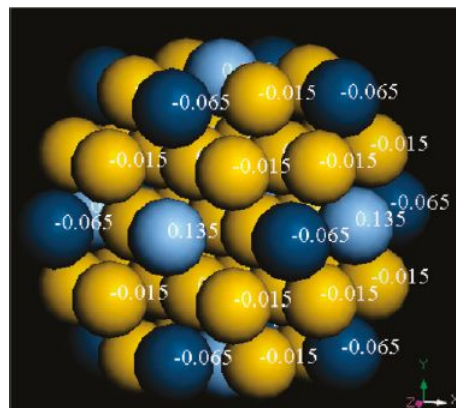


図1 AuPtAg三元貴金属クラスターのモデル構造と電荷分布

次に、Mnを分散して保持するMn₁₂核クラスターの零磁場分裂定数D値を理論計算から求めるとほぼ定量的に求めることに成功した。また、この錯体において局所のMnサイトのD値の総和を取ることにより錯体全体のD値を再現できることが明らかとなり、零磁場分裂定数D値の加減則が成り立つことを理論計算から明らかにした。

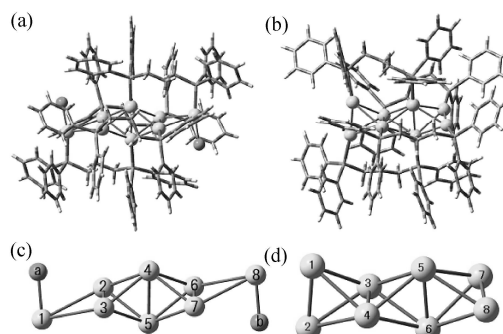


図2 異なる構造を有するAu₈クラスター錯体と内包クラスターの構造

表1 計算した発光エネルギー

| System | PCM | Emission, nm | |
|--|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | S ₁ →S ₀ | T ₁ →S ₀ |
| [Au ₈ (dppp) ₄ Cl ₂] ²⁺ | CH ₂ Cl ₂ | 591.1 | 759.0 |
| [Au ₈ (dppp) ₄] ²⁺ | CH ₂ Cl ₂ | 640.6 | 851.6 |

実験値：600nm

金八核クラスターをジフォスフィン配位子で固定化した金クラスター錯体において金クラスターの構造が全く異なる二種の錯体が合成されており、この錯体が発示する光吸収及び発光特性は全く異なることが実験的に示されていたが、その原理は明快には解析されていなかった。この2つの金クラスター錯体の基底状態と励起状態の構造を第一原理的に決定するとともに、光吸収波長を算出した。その結果、得られた計算結果は実験結果を定量的に再現するものであった。また、こ

の光吸収は、金クラスターで構成される HOMO と LUMO の間の励起過程であることが明らかとなった。この際、LUMO には、HOMO では分子軌道の腹である場所が節に変化する軌道間での励起であるため、クラスターの構造変化が、この LUMO の分子軌道構造を色濃く反映した変化であることを突き止めた。また、この構造変化には、クラスターを固定化している配位子の立体反発の効果もさらに影響されることが明らかとなった。さらに、発光過程が燐光であるか蛍光であるかを検討したところ、実験結果が蛍光の計算結果と定性的に相関していることから蛍光であると断定した。この際、一重項励起状態と三重項状態 S_1 と T の構造を基底状態の S_0 状態の分子構造を比較したところ、 S_1 状態の構造変化の大きさが、発光強度と相関していることから、従来から実験で想定されていた S_0 と S_1 状態の構造変化の小ささが発光強度の増大に相関するという規則を金クラスター錯体においても成立することが立証出来た。

最後に、伝導性についての検討結果を示す。フェナレニルを主な構成単位として二つのフェナレニルをベンゼン環で接合した一次元構造を有する平面分子は、一重項開殻状態を有することが理論計算から明らかになっている。一方、榎木らの実験によるとグラフェンの伝導性が酸素分子の吸着により変化することが報告されている。そこで、この系をグラフェンのモデル構造として、酸素分子を吸着させるとフェナレニルの末端部位に酸素分子が吸着し準安定状態として酸素分子と結合した状態が生成することを明らかにするとともに、電気伝導性が変化することを明らかにした。

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 19 件)

S. Yamanaka, K. kanda, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Ehara, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, Does B3LYP correctly describe magnetism of manganese complexes with various oxidation numbers and various structural motifs?, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, **519-20**, pp134-140 (2012).

DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.025

Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Electron Conductivity in Modified Models of Artificial Metal-DNA Using Green's Function-Based Elastic Scattering Theory, *Bull. Chem. Soc. J.*, **84**, pp366-375 (2011). DOI: 10.1246/bcsj.20100207

H.J.Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, Catalytically highly

active top gold atom on palladium nanocluster, *Nature Materials*, **11**, pp49-52 (2012).

DOI: 10.1038/NMAT3143

H.J.Zhang, M. Okumura, N. Toshima, Stable Dispersions of PVP-Protected Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles as Highly Active Colloidal Catalysts for Aerobic Glucose Oxidation, *J. Phys. Chem.C*, **115**, pp14883-14891 (2011).

DOI: 10.1021/jp203457f

Y. Kitagawa, N. Yasuda, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Combination of approximate spin-projection and spin-restricted calculations based on ONIOM method for geometry optimization of large biradical systems, *Int. J. Quant. Chem*, **113**, pp290-295 (2013).

DOI: 10.1002/qua.24018

K. Tada, K. Sakata, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, DFT calculations for chlorine elimination from chlorine-adsorbed gold clusters by hydrogen, *Chem. Phys. Lett.*, **579**, 94-99, 2013.

DOI: 10.1016/j.cplett.2013.06.023

K. Tada, K. Sakata, S. Yamada, K. Okazaki, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, DFT calculations for Au adsorption onto a reduced TiO₂ (110) surface with the coexistence of Cl, *Mol. Phys.*, **112**, pp365-378, 2013.

DOI: 10.1080/00268976.2013.822113

K. Sakata, K. Tada, S. Yamada, K. Okazaki, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, DFT calculations for aerobic oxidation of alcohols over neutral Au-6 cluster, *Mol. Phys.*, **112**, pp385-392, 2013.

DOI: 10.1080/00268976.2013.828857

M. Okumura, Y. Nakanishi, K. Kinoshita, S. Yamada, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, T. Amaya, T. Hirao, Theoretical investigation for the stability of the concave-bound cyclopentadienyl iron complex of sumanene, *Int. J. Quant. Chem.*, **113** pp437-442, 2013.

DOI: 10.1002/qua.24057

S. Hayashi, M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, Theoretical Investigation for the Optical Properties of Diphosphine Protected Au₈ Cluster Complexes, *Chem. Lett.* in press.

[学会発表](計 26 件)

奥村光隆, Theoretical investigation of the hetero-junction effect in polymer stabilized precious metal clusters, GRI

Symposium III on Cluster Science, 2012.2.8,
トヨタコンポ研(愛知)

奥村光隆、DFT Calculations for the
Hetero-Junction Effect for Precious Metal
Cluster catalysts, 2011.9-9、石川県立美
術館(石川県)

奥村光隆、Theoretical investigation for
the stability of the Concave-Bound
Cyclopentadienyl Iron Complex of Sumanene,
ISTCP-VII, 2011.9.6, 早稲田大学(東京都)

奥村光隆、理論計算によるナノクラスター
触媒の触媒特性解明、触媒・電池材料元素戦
略研究拠点第二回公開シンポジウム、
2013.3.18, 京都大学桂キャンパス

奥村光隆、Theoretical Investigation of
the characteristics of Polymer Stabilized
Gold Cluster, Gold 2012, 2013.9.5~8, 新
宿京王プラザホテル

川上貴資、零磁場分裂定数Dの分子軌道法
による産出と新規単分子磁石への指針、日本
化学会第94春季年会 2014年3月27日~30
日、名古屋大学

木下啓二、弾性散乱 Green 関数法を用いた
開殻一重項分子系の化学修飾による電子物
性の変化に関する理論的研究、日本化学会第
94春季年会 2014年3月27日~30日、名古
屋大学

林祥生、多核金クラスター錯体の光学的性
質に関する理論的研究、第7回分子科学討論
会、2013年9月24日~27日、京都テルサ

植田洸生、線形応答関数による塩素原子吸
着金クラスターの電子構造解析第7回分子科
学討論会、2013年9月24日~27日、京都テ
ルサ

奥村光隆、理論計算による貴金属クラスタ
ー触媒の機能解明を目指して、触媒討論会、
2013年9月18日~20日、秋田大学

〔図書〕(計2件)

T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T.
Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki,
J. H. Huan, T. Ishida, M. Haruta,
ELSEVIER ACADEMIC PRESS
INC, Heterogeneous Catalysis by Gold,
Advances in Catalysis Vol.55, 26, 2013

山中秀介、川上貴資、奥村光隆、山峡出版、
錯体選書(10)金属錯体の量子計算化学、2014、
20

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥村 光隆 (OKUMURA MITSUTAKA)

大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 40356712

(2) 研究分担者

川上 貴資 (KAWAKAMI TAKASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 30321748

北河 康隆 (KITAGAWA YASUTAKA)

大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 60362612

山中 秀介 (YAMANAKA SYUUSUKE)

大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 10324865

長尾 秀実 (NAGAO HIDEMI)

金沢大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号: 30291892