

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15501

研究課題名(和文) 超縮退の制御に向けた新たな数理化学の開拓と次世代材料設計

研究課題名(英文) Mathematical chemistry for controlling super-degeneracy and its application to next-generation materials design

研究代表者

春田 直毅 (Haruta, Naoki)

京都大学・福井謙一記念研究センター・特定助教

研究者番号：90784009

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)：多原子クラスターの形状ごとの軌道の分裂やシフトに基づく新たなシェルモデルを構築した。この理論モデルにより、様々な安定クラスターの予測が可能になるとともに、それらがある特定の周期律に従うことが明らかとなった。また、四面体型クラスターの研究 [Nat. Commun. 9, 3758 (2018)] と同様の方法論を用いて、新たなタイプの超縮退物質を見つけることに成功した。この中には非四面体型クラスターX8が含まれるほか、2次元などの低次元物質も存在する。こうした一連の超縮退物質に対するリー代数を用いた数理的アプローチにも着手し、その起源が明らかになりつつある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回見出したクラスターの周期律は、元素よりも高次の物質における基本原理を明らかにしたものであり、メンデレーエフの元素周期表とも比肩しうる成果と考えられる。またこれは基礎的に重要なだけでなく、クラスター材料の自在設計につながるという意味で応用的にも重要である。特に、超縮退を発現するクラスターは、電気伝導性や磁性など、縮退度の制御が鍵となる電子物性分野で多大なインパクトを与えるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We constructed a novel type of shell model based on orbital splittings and shifts according to the shapes of polyatomic clusters. This theoretical model enables us to predict various stable clusters and unveils a certain periodicity behind clusters. Additionally, we succeeded in finding some super-degenerate substances, including non-tetrahedral cluster X8 and two-dimensional ones. We are now applying a mathematical approach based on Lie algebra to a series of super-degenerate substances.

研究分野：理論化学

キーワード：縮退 力学的対称性 数理化学 密度汎関数理論 金属クラスター

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、金属クラスターは次世代材料のビルディングブロックとして精力的に研究されている。Roy らは金属クラスターとフラーレンの共結晶化を実現し [Science **341**, 157 (2013)]、また研究代表者らのグループでも白金クラスターの触媒活性に関する精密な検討 [Nat. Commun. **8**, 688 (2017)] や Al_{13} の液相合成プロジェクトを進めてきた [Nat. Commun. **8**, 2046 (2017)]。このように、金属クラスターを材料として取り出す技術は急速に進歩している。そうした中で、次の課題は「どのようなクラスターを作るべきか」を理論的に提案することであった。

研究代表者は最近、特定の金属元素からなる四面体型クラスターが、球対称の縮退をも超える異常な縮退度の擬縮退(超縮退)をなすことを示し、その原因が力学的対称性とと呼ばれる非幾何学的対称性にあることを突き止めた[Nat. Commun. **9**, 3758 (2018)]。高い電気伝導性や磁性の原因となる軌道の縮退や擬縮退は、一般に電子材料設計の鍵とされている。超縮退を自在に制御できれば、既存物質の限界を超える電子物性の発現につながる。しかし、超縮退クラスターのみならず、一般の安定クラスターの系統的探索法もこれまで確立されておらず、トライアルアンドエラーによる探索が続けられてきた。

2. 研究の目的

本研究では、まず安定な多原子クラスターの系統的予測法を確立し、そこで見出されるクラスターの中から超縮退を発現するものを明らかにする。さらに、数理化学的アプローチを適用することで、超縮退を記述する新たな高次対称性理論の構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) 旧来の球対称シェルモデルでは、クラスターが仮想的に球形であると仮定し、その軌道が閉殻になる価電子数で安定と考える。しかしこの方法では、構造安定性までは議論できない。そこで本研究では、クラスターの形状ごとにシェルモデルを考え、安定種を推定しながら、DFT 計算で安定クラスターを効率的に探索する方法論を構築する。

(2) (1)で得られた安定クラスターの中から、軌道が超縮退するものを探索し、四面体型クラスター X_{10} , X_{20} , X_{35} の研究 [Nat. Commun. **9**, 3758 (2018)]と同様の方法を用いることで、その力学的対称性を議論する。

4. 研究成果

(1) 球対称ジェリウムモデルによって導かれる電子軌道は、原子軌道と類似した形状を有するため、超原子軌道と呼ばれている。超原子軌道がちょうど閉殻となるとき、クラスターは安定になると考えられる。しかし実際には、クラスターの構造対称性は球対称よりも必ず低く、軌道準位は分裂とシフトを起こすため、球対称モデルでは様々なクラスターの安定性を説明できない。本研究では、この対称性低下による分裂とシフトを露わに考慮した対称適合軌道モデルを用いる。分裂の仕方は群論によって定まる一方、シフトの大きさは決まらないが、我々の量子化学計算によれば、分裂した軌道の順序も構造対称性ごとにある一定の法則に従う(図1)。本研究では、構造対称性ごとに定まる準位パターンから予測されるクラスターの安定性について、DFT 計算により網羅的に検討を行った。

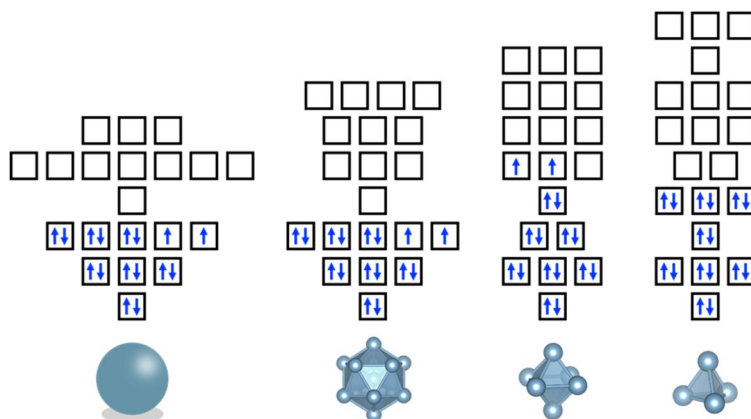


図1 対称適合軌道モデルに基づく電子配置

様々な典型元素クラスターについて、対称適合軌道モデルに基づく軌道準位が閉殻となるように、 I_h , O_h , T_d 対称クラスターの構成元素を選択して、DFT 計算を行ったところ、いずれも安定となることが分かった。一方、閉殻とならないときには、Jahn-Teller 不安定性が見られた。これは、軌道の順序の入れ替わりが顕著ではなく、対称適合軌道モデルに基づく軌道準位をベースにクラスターの理論設計が可能であることを示している。同時に、天然リン化合物や Zintl イオン

をはじめとする現実に存在するクラスターもこのモデルを満たすことが分かった。さらに、これら全てのクラスターは構造対称性ごとに、元素周期表と類似したフレームワークに配置されることも明らかとなった(図2)。この高次の周期表は、電子配置から定まる group と period だけでなく、構成原子数や構成元素を区別する family や species といった4種類の軸を有する。

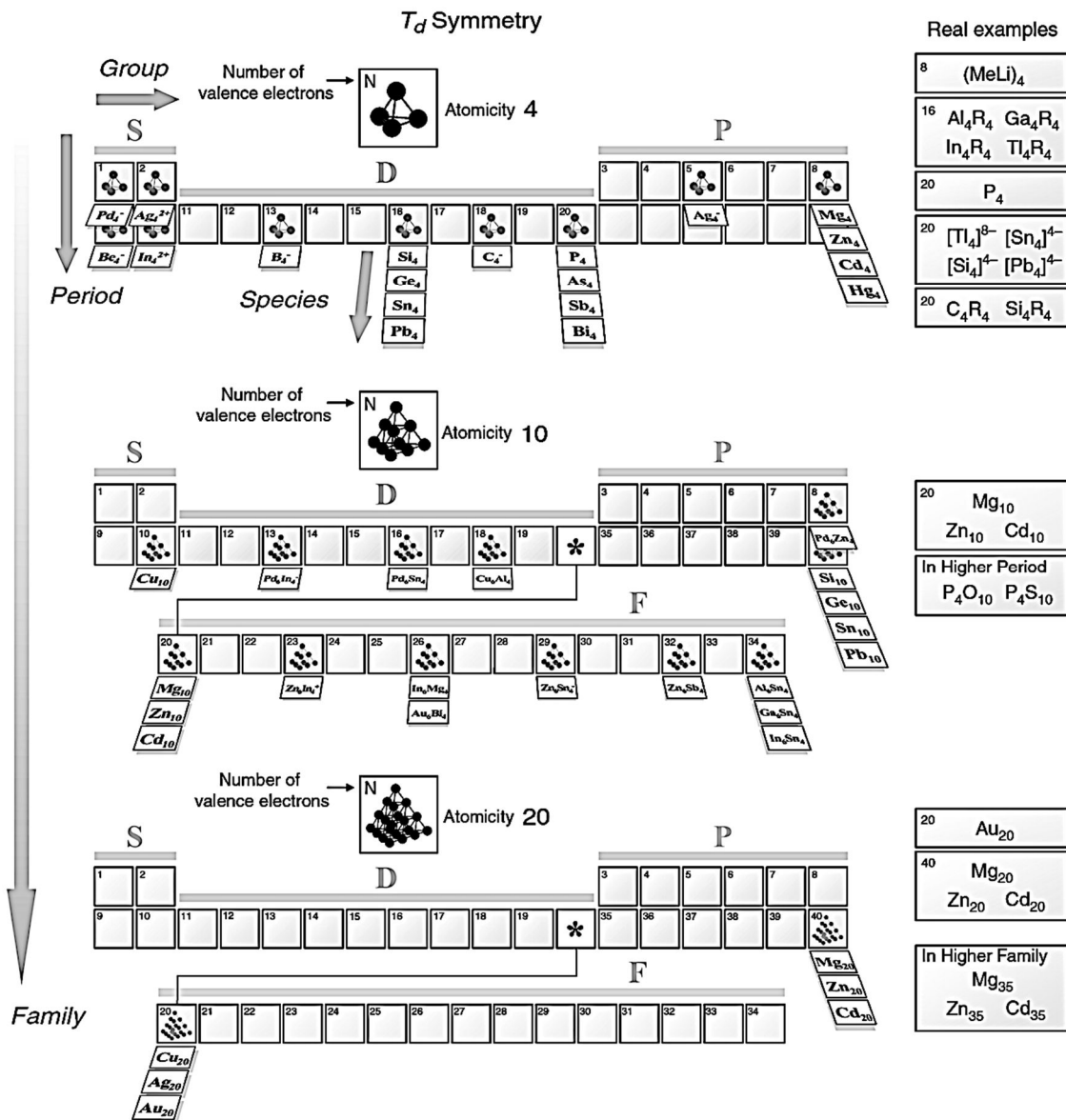


図2 T_d型の対称適合軌道モデルに基づく周期的フレームワーク

(2) (1)で得られた安定クラスターの中から、超縮退を起こす新たなタイプの非四面体型クラスターX₈を見出した(図3)。このクラスターの軌道は、T_d対称ではあり得ない4重縮退を示す。驚くべきことに、既にこの超縮退フレームワークを有する配位子保護クラスター(CuCNtBu)₄(ZnCp*)₄, (CuCNtBu)₄(ZnCp*)₃(ZnCp)は合成されており、単結晶X線構造解析まで行われていることが分かった[Chem. Commun. 50, 8681 (2014)]。これは、超縮退物質が現実の材料として利用可能であることを強く示唆するものである。本研究では、このX₈に加えて、二次元の超縮退物質の発見にも成功している。現在、Lie代数に基づく新たな数理的アプローチによって、その超縮退の原因の解明に取り組んでいる。

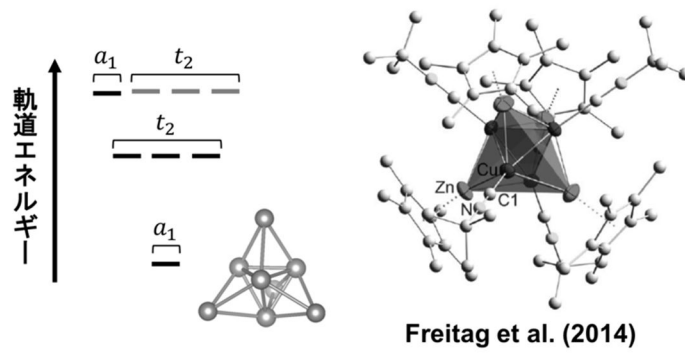


図3 非四面体型超縮退クラスター X_8 (右図はより)

<引用文献>

K. Freitag *et al.*, Chem. Commun. **50**, 8681-8684 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Naoki Haruta, Paulo Filho Marques de Oliveira, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Michel Baron	4. 巻 123
2. 論文標題 Force-Induced Dissolution of Imaginary Mode in Mechanochemical Reaction: Dibenzophenazine Synthesis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21581-21587
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b05582	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 該当する
1. 著者名 Takamasa Tsukamoto, Naoki Haruta, Tetsuya Kambe, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3727
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-019-11649-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yusuke Inomata, Ken Albrecht, Naoki Haruta, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 31
2. 論文標題 Dendrimer-Templated Synthesis and Characterization of Tin Oxide Quantum Dots Deposited on a Silica Glass Substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8373 ~ 8382
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.9b01925	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 Akiyoshi Kuzume, Miyu Ozawa, Yuansen Tang, Yuki Yamada, Naoki Haruta, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 5
2. 論文標題 Ultrahigh sensitive Raman spectroscopy for subnanoscience: Direct observation of tin oxide clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaax6455
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aax6455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

[学会発表] 計16件(うち招待講演 4件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 春田 直毅, 塚本 孝政, 葛目 陽義, 神戸 徹也, 山元 公寿
2. 発表標題 金属クラスターの異常な軌道縮退とハミルトニアンの方学的対称性
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川 智裕, 佐藤 徹, 春田 直毅, 兒玉 健, 阿知波 洋次
2. 発表標題 (6,5)カーボンナノチューブの成長機構: エッジ構造と領域選択性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田 直毅, 塚本 孝政, 葛目 陽義, 神戸 徹也, 山元 公寿
2. 発表標題 金属クラスターの異常な軌道縮退とその起源としての方学的対称性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田 直毅, Paulo Filho Marques de Oliveira, Alain Chamayou, 佐藤 徹, 田中 一義, Michel Baron
2. 発表標題 ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における特異な反応経路の発現メカニズム
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊奈 稚菜, Lori Gonnet, 春田 直毅, Michel Baron, 佐藤 徹
2. 発表標題 メカノケミカル反応の発現条件に関する理論的研究
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田 直毅, 塚本 孝政, 神戸 徹也, 葛目 陽義, 山元 公寿
2. 発表標題 対称適合軌道モデルと金属クラスターの周期律
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2019秋季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊奈 稚菜, Lori Gonnet, 春田 直毅, 佐藤 徹, Michel Baron
2. 発表標題 ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2019秋季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Haruta, Sho Fukushima, Wataru Ota, Tohru Sato
2. 発表標題 Why Does Not Only the Rh13+ Cluster Reduce Nitrogen Oxides?
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田 直毅, Paulo Filho Marques de Oliveira, Alain Chamayou, 佐藤 徹, 田中 一義
2. 発表標題 ジベンゾフェナジンのメカノケミカル合成における特異な反応経路の発現メカニズム
3. 学会等名 第17回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊奈 稚菜, Lori Gonnet, 春田 直毅, 佐藤 徹, Michel Baron
2. 発表標題 ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源
3. 学会等名 第17回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春田 直毅
2. 発表標題 対称性を利用した新たな分子材料設計を目指す理論化学
3. 学会等名 ハイブリッドマテリアルの新展開を目指した異分野融合シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoki Haruta
2. 発表標題 Nanomaterials Design Based on Symmetry and Periodicity of Molecular Clusters
3. 学会等名 MANA International Symposium 2020 Jointly with ICYS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊奈 稚菜, Lori Gonnet, 春田 直毅, 佐藤 徹, Michel Baron
2. 発表標題 ジフェニルフルベンとマレイミドのメカノケミカル反応における立体選択性の起源
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春田 直毅
2. 発表標題 縮退と擬縮退の包括的理解に向けた新たな理論化学の開拓
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoki Haruta
2. 発表標題 Theoretical Design of Molecular Functional Materials Based on Symmetry and Periodicity
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 徹, 春田 直毅
2. 発表標題 四面体対称クラスターA10における動的対称性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------