

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14587

研究課題名(和文)超縮退物質の自在設計とその励起子ダイナミクスへの展開

研究課題名(英文)Design of super-degenerate substances and elucidation of their excitation dynamics

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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：多原子クラスターの系統的予測法を拡張することに成功した。旧来の球対称シェルモデルは、クラスターが仮想的に球形であると仮定するため、構造ごとの安定性までは議論できない。我々はこれまでに、クラスターの形状ごとの軌道の分裂やシフトに基づいて、安定クラスターを効率的に探索する対称適合軌道モデルを構築してきた。今回さらに、クラスター間に広がる電子共役の概念を導入することで、大きなサイズの安定クラスターを系統的に生成する新たな方法論を導入した。また、発光性Agドープ無機ガラスや発光性Snドープ無機ガラスにおいて、発光性ユニットとなるクラスターが埋め込まれていることを見出した。

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間に広がる電子共役の概念は、従来の有機化学で確立されている炭素骨格の理解の仕方がそのままクラスターにも応用できることを示唆しており、クラスター科学の新たな基本原理となると考えられる。これは、クラスターをビルディングブロックとする新たな高次材料を創製する上で重要な成果といえる。また、ガラス中に基本単位クラスターを見出したことについても、ガラスという無秩序にも見える構造が実はクラスターの集合体とみなせる可能性があることを示唆しており、ガラス材料科学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in extending the systematic prediction method for polyatomic clusters. Since the conventional shell model assumes that the cluster is virtually spherical, the stability of each structure cannot be discussed. We have so far constructed a symmetry-adapted orbital model that efficiently searches for stable clusters based on orbital splitting and level shift for each cluster shape. In addition, by introducing the concept of electronic conjugation that spreads between clusters, we here introduced a new methodology to generate stable clusters of large size systematically. We also found that clusters which are luminescent units are embedded in luminescent Ag-doped inorganic glasses and luminescent Sn-doped inorganic glasses.

研究分野：理論化学

キーワード：クラスター 電子共役 混成軌道 ガラス 発光

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 [Nature Commun. 8, 688 (2017)] や Al_{13} の液相合成プロジェクトを進めてきた [Nature 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。

研究代表者は近年、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 [Nature Commun. 9, 3758 (2018)]。最近では、こうしたクラスターの自在設計につながる高次周期表を構築し [Nature Commun. 10, 3727 (2019)]、複数種の超縮退の発見にも成功した。しかし、クラスターをビルディングブロックとした高次材料を理論設計するための指針は提案されてこなかった。

2. 研究の目的

本研究では、クラスターをビルディングブロックとする高次材料を理論設計するための一般理論の構築を行う。また、発光性無機ガラス材料を例として、ガラス中に埋め込まれた発光性クラスターの励起子ダイナミクスを解明し、新たな光機能性材料の創出を目指す。

3. 研究の方法

(1) 四面体型の典型元素クラスターの分子軌道を超原子軌道へと帰属し、超原子軌道に基づく混成軌道を構成した。通常の炭素原子の混成軌道に基づいて、エタン、エチレン、アセチレンを作るように、超原子軌道に基づく混成軌道に基づいて、クラスターを結合して得られる高次構造体を求め、その電子状態と安定性を議論した。

(2) 発光が観測される Ag ドープ無機ガラス材料[2]を例として、ガラス中に埋め込まれた発光性クラスターの励起子ダイナミクスを検討した。逆 Monte Carlo 法を用いて、EXAFS などの測定結果を再現するようにシミュレートした Ag ドープ後の亜鉛リン酸塩ガラス構造から、Ag を中心とするモデルクラスターを切り出し、水素終端して構造最適化し、励起状態一点計算を行って、吸収スペクトルをシミュレートした。

(3) 高効率青色発光が観測される Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラス[3,4]をターゲットとし、発光メカニズムを検討した。酸素イオンが配位した Sn^{2+} 錯体の HOMO 準位及び HOMO-LUMO ギャップを計算することで、2 価で安定となる配位構造を特定した。逆 Monte Carlo 法を用いて、EXAFS などの測定結果を再現するようにシミュレートした Sn ドープ前の亜鉛リン酸塩ガラス構造[5]の中から、2 価で安定となりやすい配位構造を持つ Zn を特定し、それを Sn に置換した。Sn を中心として、Lewis 構造式を描き、ダングリングボンドが生じず、形式酸化数の和が 0 となるように QM 領域を設定して、ONIOM モデルを構築した。QM 領域及び近接の MM 領域のみを構造最適化し、励起状態一点計算を行って、吸収スペクトルをシミュレートした。

4. 研究成果

(1) 四面体型の典型元素クラスターの価電子の分子軌道は、エネルギーの低い方から、s, p, d, ... 原子軌道に類似した S, P, D, ... 超原子軌道となる。通常の炭素原子における混成軌道と同様に、超原子軌道の混成軌道を構成した。これを用いて、エタン、エチレン、アセチレンのように高次構造体を組み上げるには、クラスターどうしを点共有、辺共有、面共有させればよいことが分かった (図 1)。こうして出来た高次構造体について、密度汎関数法を用いて構造最適化を行、分子軌道を求めたところ、エタン、エチレン、アセチレンと同様の形状になることが確かめられた [1]。

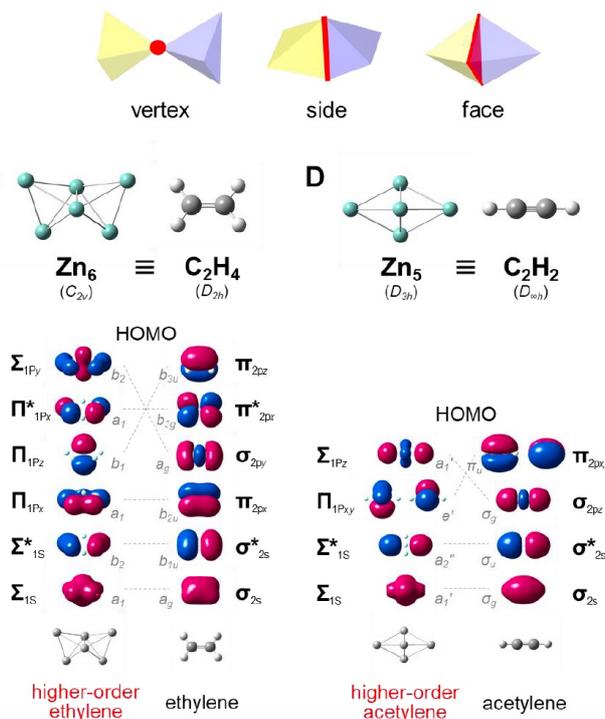


図1 Zn₄クラスターから構築される高次構造体とその分子軌道

(2) 逆 Monte Carlo 法でシミュレートされた構造に基づき、Ag(III)リン酸塩クラスターを構築し (図 2)、水素終端して、時間依存密度汎関数法を用いて、構造最適化、振動解析及び励起状態一点計算を行った。計算で得られた吸収スペクトルは 250 nm 以上の波長領域で観測されるピークをよく再現した (図 3)。355 nm 付近の主要なピークは S₁₉←S₀ に帰属された。この遷移は主に Ag-d_{z²} (HOMO-18) を含む分子軌道から Ag-d_{x²-y²} (LUMO) を含む分子軌道への遷移であった。従って、この吸収は Ag(III)の d-d 遷移だが、ただし、分子軌道は Ag(III)だけでなく周辺のリン酸基にまで非局在化している。一般に、遷移に関与する軌道どうしの重なり密度 (遷移密度) が非局在化していて双極子型に分布するとき、振動子強度は大きくなる。S₁₉←S₀ の大きな吸収強度は、HOMO-18 と LUMO の間の非局在化した双極子型の重なり密度に由来する。さらに、S₁₉からの発光波長を計算したところ、659 nm となり、実験値の約 640 nm と近い値となった [2]。

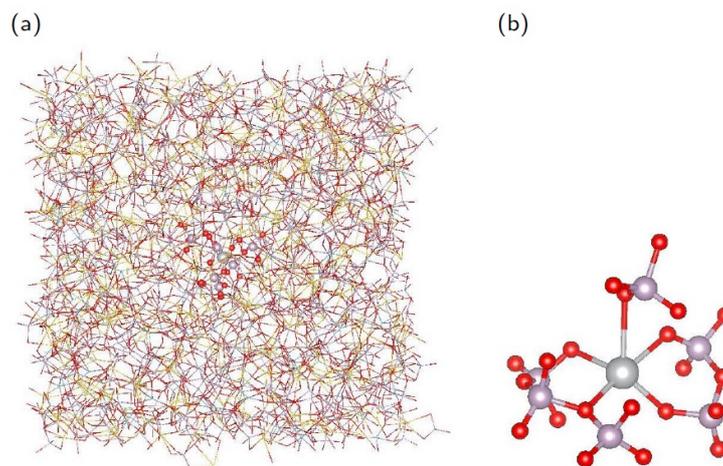


図2 Ag(III)リン酸塩クラスター：(a) ガラスに埋め込まれた状態、(b) 孤立状態

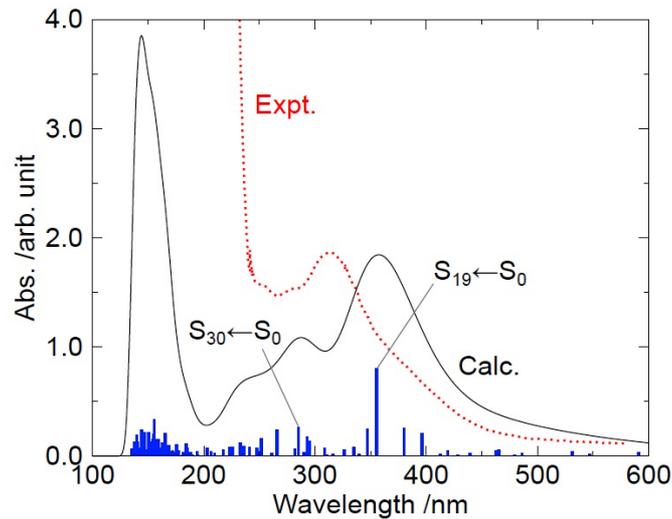


図3 水素終端されたAg(III)リン酸塩クラスターの吸収スペクトル (実験値 : [2])

(3) 酸素イオンが配位した Sn^{2+} 錯体を計算したところ、三角錐型 3 配位、四角錐型 4 配位の場合には、HOMO 準位が低く、4 価になりにくいこと、HOMO-LUMO ギャップが大きく、安定であることが分かった (図 4)。一方、八面体型 6 配位の場合には、HOMO 準位が高く、4 価になりやすいことが分かった。次に、逆 Monte Carlo 法でシミュレートされた亜鉛リン酸塩ガラス構造の中から、2 価で安定となりやすい配位構造を持つ Zn を特定し、それを Sn に置換した。Sn を中心として、Lewis 構造式を描き、ダングリングボンドが生じず、形式酸化数の和が 0 となるように QM 領域を設定して、ONIOM モデルを構築した (図 5)。QM 領域及び近接の MM 領域のみを構造最適化し、時間依存密度汎関数法を用いて、励起状態一点計算を行って、吸収スペクトルをシミュレートしたところ、実験で観測される吸収ピークと同じエネルギー領域 (4–5 eV) に s-p 遷移に由来する吸収が現れた (図 6)。これは孤立した Sn^{2+} イオンの s-p 遷移の励起エネルギー (10 eV) よりも低く、分子軌道が Sn^{2+} イオンの周囲にまで非局在化したことが原因と考えられる [6]。

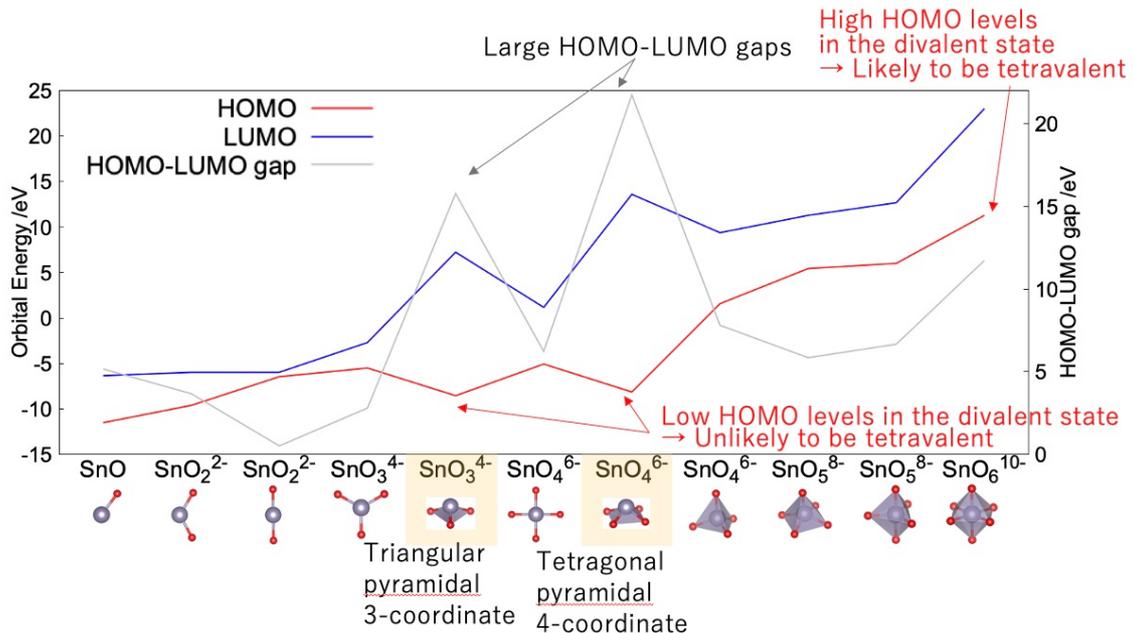


図4 Sn^{2+} 錯体のフロンティア軌道準位

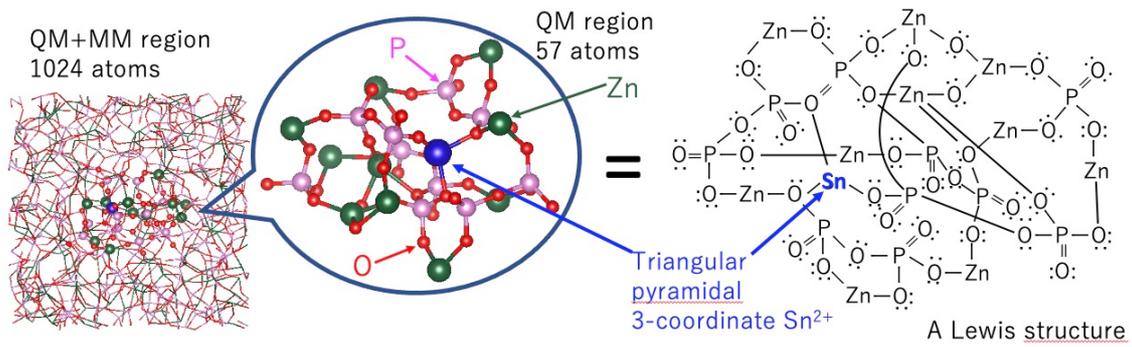


図5 Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスの ONIOM モデルの構築

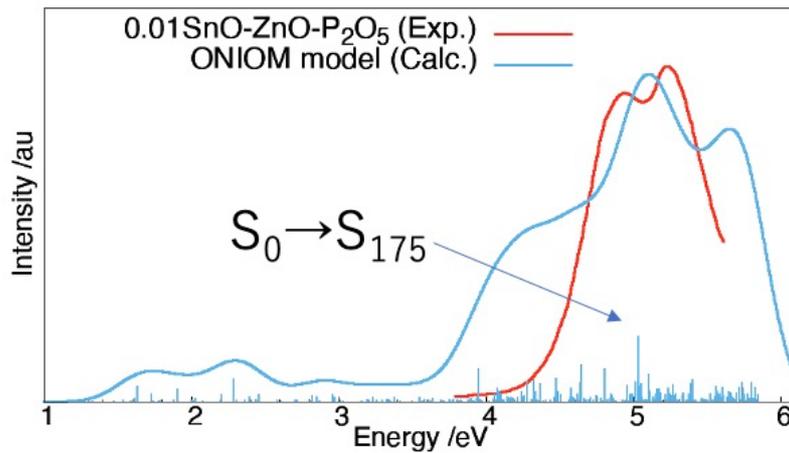


図6 四角錐型 4 配位スズを含む ONIOM モデルの吸収スペクトル (実験値 : [4])

<引用文献>

- [1] T. Tsukamoto, N. Haruta, K. Yamamoto, to be submitted.
- [2] H. Masai, M. Koshimizu, H. Kawamoto, H. Setoyama, Y. Onodera, K. Ikeda, S. Maruyama, N. Haruta, T. Sato, Y. Matsumoto, C. Takahashi, T. Mizoguchi, submitted.
- [3] H. Masai et al., Phys. Status Solidi B **257**, 2000186 (2020).
- [4] H. Masai et al., Opt. Express **20**, 27319 (2012).
- [5] H. Masai et al., Opt. Lett. **36**, 2868 (2011).
- [6] Y. Kouno, N. Haruta, T. Sato, H. Masai, in preparation.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 2件）

1. 著者名 Yuansen Tang, Naoki Haruta, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto	4. 巻 26
2. 論文標題 Development of Highly Sensitive Raman Spectroscopy for Subnano and Single-Atom Detection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5099
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules26165099	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 Masaki Takahashi, Nozomu Ito, Naoki Haruta, Hayato Ninagawa, Kohei Yazaki, Yoshihisa Sei, Tohru Sato, Makoto Obata	4. 巻 4
2. 論文標題 Environment-sensitive emission of anionic hydrogen-bonded urea-derivative?acetate-ion complexes and their aggregation-induced emission enhancement	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 168
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-021-00601-3	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 塚本 孝政, 春田 直毅, 山元 公寿	4. 巻 20
2. 論文標題 対称適合軌道モデルを基盤とした原子クラスターの電子状態予測	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Bulletin of the Nano Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 矢田 達寛, 春田 直毅, 佐藤 徹
2. 発表標題 化学反応における領域同位体効果
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021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23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢田 達寛, 春田 直毅, 佐藤 徹
2. 発表標題 化学反応における領域同位体効果
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021春季年会
4. 発表年 2021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 メカノケミカル条件に特有な反応経路の発現機構
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021札幌
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢田 達寛, 春田 直毅, 佐藤 徹
2. 発表標題 置換位置に依存した同位体効果の理論予測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021札幌
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢田 達寛, 春田 直毅, 佐藤 徹
2. 発表標題 置換位置に依存した同位体効果の理論予測
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 春田 直毅
2. 発表標題 縮退と擬縮退の数理に立脚した新たな金属クラスターの科学
3. 学会等名 第17回分子性固体オンラインセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢田 達寛, 春田 直毅, 佐藤 徹
2. 発表標題 化学反応における領域同位体効果
3. 学会等名 京都大学福井謙一記念研究センターオンラインシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大西 駿也, 大田 航, 高倉 陸, 春田 直毅, 細川 三郎, 寺村 謙太郎, 田中 庸裕, 佐藤 徹
2. 発表標題 Sr-Ti 系複合酸化物担持 Pd 触媒の超周期構造とNO吸着の領域選択性
3. 学会等名 京都大学福井謙一記念研究センターオンラインシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春田 直毅
2. 発表標題 金属クラスターの理論化学から高密度共役の科学に向けて
3. 学会等名 高密度共役の科学 第2回公開シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tatsuhisa Kato, Naoki Haruta, Tohru Sato	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 128
3. 書名 Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 1. 同位体効果の評価方法、プログラム、分子設計方法、分子設計プログラム、化学反応設計方法および化学反応設計プログラム	発明者 佐藤 徹, 春田 直毅, 矢田 達寛	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-033073	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------