

リチウム内包フラーレン結晶の電子構造と 細孔内環境に関する理論的研究

[1] 組織

代表者：安東 秀峰

(山形大学理学部)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

山田 昇 (山形大学理学部)

[2] 研究経過

さまざまな金属イオン M を内包するフラーレン $M@C_{60}$ は分野横断的な重要性をもち、ドラッグ・デリバリーや MRI 造影剤, Diels-Alder 反応付加物, 有機薄膜太陽電池, 単分子メモリ等への応用が期待されている。多彩な機能の起源は $M@C_{60}$ の特異な電子・分子構造と細孔内環境にあり, これらの高度制御がさらなる機能開発に繋がる。細孔内環境の制御の一例として, C_{60} を取り囲むアニオン X^- の存在が細孔内環境に影響し, ひいては金属イオンの内部運動を顕著に変える $[Li^+@C_{60}]X^-$ が近年注目されている (周辺環境のセンシング機能)。 Li^+ が細孔内で局在化・遍在化して生じる電気双極子モーメント (マクロには誘電率) が, 分子センサーや分子メモリへの応用を可能にすると期待されている。アニオン種 X^- を変更した結晶がこれまで多数作製され, 放射光 X 線回折法や誘電率測定により, 結晶構造の詳細やアニオン種による Li^+ の内部運動 (量子トンネリングや熱揺らぎ) の違いが系統的に整理・検討されてきた。非極性対イオンを含む $[Li^+@C_{60}]SbCl_6^-$ 結晶と $[Li^+@C_{60}]PF_6^-$ 結晶の構造はとりわけ詳しく調べられ, 前者では隣接する二つの吸着サイトに Li^+ が局在するのに対し, 後者では細孔の中心をまたいで離れた二つの吸着サイトに Li^+ が局在する。Fig. 1 に $[Li^+@C_{60}]PF_6^-$ 結晶の局所構造として, 六つの PF_6^- に囲まれた $Li^+@C_{60}$ を示した。黄色の二つの 6 員環が吸着サイトにあたり, 上方のサイトに局在化した場合の構造を示している。X 線構造からアニオン X^- による静電相互作用の重要性が示唆されているものの, 柔軟な電子系をもつ C_{60} ケージと内包 Li^+ の量子力学的なトンネリングがいかに関連し, この関係性に周囲のアニオン X^- の相互作用がいかなる影響を

もたらすか, 未だ明らかでない。そこで本研究では $[Li^+@C_{60}]PF_6^-$ 結晶を対象に, 電子波動関数と核波動関数の双方に着目した理論的研究を推し進め, 量子力学的に絡みあった複雑なメカニズムの整理・解明を目指してきた。

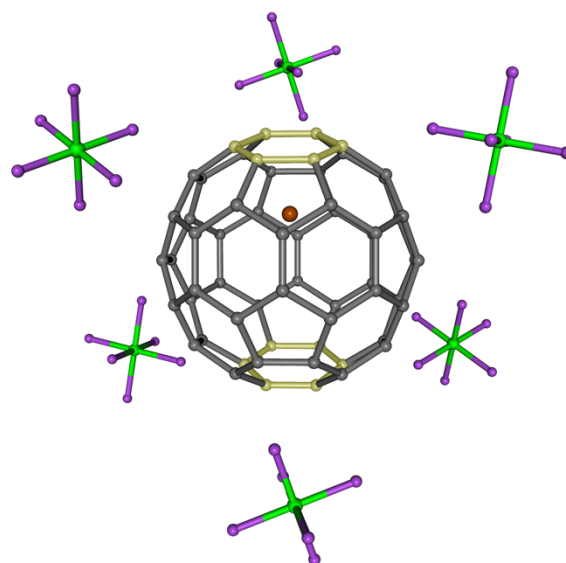


Fig. 1 $[Li^+@C_{60}]PF_6^-$ 結晶の部分構造

C_{60} には 12 個の 5 員環と 20 個の 6 員環があり, 一般に 6 員環上のサイトが安定とされる。黄色の 6 員環サイト二つ (Fig. 1) は PF_6^- からの静電相互作用のために最安定と考えられており, 24 K から 100 K までの低温領域では熱揺らぎが抑制されて, これら二つの吸着サイト間の量子トンネリングが X 線解析構造の動的ディスオーダーとして表れる (S. Aoyagi, A. Tokumitsu, K. Sugimoto, H. Okada, N. Hoshino, T. Akutagawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **85**, 094605 (2016)). 本プロジェクトではこの低温領域に注目し, 六つの PF_6^- を含む結晶の部分構造モデル (Fig. 1) を構築した。周囲の Li^+ を点電荷で模したモデルも検討したが, 計算結果にはほぼ影響しなかった。Fig. 1 のモデルの詳しい電子状態と Li^+ の三次元的な内部運動に伴うエネルギー変化を電子相関理論 (Møller–Plesset 二次摂動法と DFT(M06-2X)法, cc-pVDZ 基底) で検討した。また Li^+ の核波動関数を計算するため, プログラム開発にも取り組んだ。

本プロジェクトは本年度が初年度であった。これまで当研究室では、分子やイオンの細孔内運動と細孔を形づくる骨格の電子状態がいかに関連しているかに注目して理論研究を展開してきた。昨年度は多孔性配位高分子のプルシアンブルーについて、ジャングルジム状骨格の電子・スピン状態と Li^+ , K^+ 伝導がいかに関連しているか検討し、*J. Mater. Chem. A* 誌の HOT Paper に選出された (2018 年度機能強化共同研究)。この研究では、イオンの運動をあくまで古典的に捉えていた。しかしながら近年、プロトン共役電子移動など、電子状態の変化 (電子移動や電子遷移, 断熱的变化) と軽元素イオンの量子力学的運動がカップルする現象が化学や生物学, 物理学, 材料工学分野で注目され, 今後, 益々重要になると考えられる。こうした現象の理論研究は将来, 混合伝導等の一層複雑なプロセスを理解する際の理論的基盤を与える。そこで本プロジェクトでは, 骨格の電子状態のみならず, イオンの原子核まで量子力学的に取り扱うことで, C_{60} の柔軟な電子波動関数と Li^+ の核波動関数の量子力学的な絡み合いの本質に肉薄すべく研究を展開した。

以下, 研究活動状況の概要を記す。本プロジェクトは $[\text{Li}^+@C_{60}]\text{PF}_6^-$ の理論計算を主とし, 代表者 (安東 秀峰) の専門分野にあたる。量子化学計算の汎用プログラム (Gaussian, GAMESS) と独自のプログラム, 科学技術用計算機を活用しながら, 代表者が主体となって研究を遂行した。分担者 (山田 昇) は, 代表者が研究指導にあたっている修士課程二年生である。理論計算の成果について議論・報告するため, 令和 2 年度早々に原 和彦 教授 (対応者) の研究室を代表者が訪問する予定である。材料工学の見地からアドバイスとコメントを頂くほか, Li^+ 内包フラーレン結晶に関する今後の研究展開について情報共有する。本プロジェクトの研究費は主に数値解析ソフトウェア Matlab のライセンス購入にあてた。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は, 以下に示す研究成果を得た。まず第一に, Li^+ の三次元的な内部運動に伴うポテンシャルエネルギー面を Møller-Plesset 二次摂動 (MP2) 法と DFT(M06-2X)法で評価した。その際, 部分構造モデルの点群を考慮して細孔内の空間を分割することで, 量子化学計算のコストを大きく低減した。MP2 法のエネルギー面と DFT(M06-2X)法のエネルギー面はよく似ており, いずれの計算結果も X 線構造解析の実験結果と整合的であった。すなわち, 実験でディスプレイオーダーが指摘されていた二つの 6 員環サイトにおいてエネルギーが最安定であった。また 5 員環と

6 員環では, 6 員環サイトのほうが安定であることが確かめられた。 Li^+ の吸着サイトの特性 (例えば分散力の強弱) をより詳細に明らかにするため, 現在, 相互作用の定量的解析と電子状態への影響評価に注力している。

第二に, ポテンシャルエネルギー面を 31 個のパラメータを含むモデル関数でフィッティングした。最急降下法と Gauss-Newton 法, Levenberg-Marquardt 法の三つのアルゴリズムに基づくプログラムを作成し, 非線形最小二乗問題を解いた。Levenberg-Marquardt 法が最も効率的だが, damp 項の決定方法次第で収束解が変わり得るため, 方法論依存性を慎重に検討しつつ, 高精度なモデルハミルトニアンを構築した。得られたハミルトニアンは, 次年度プロジェクトの核波動関数計算に不可欠となる。

第三に, 内包 Li^+ の量子力学的な運動 (トンネリング等) の解明に必須となる核波動関数計算プログラムの開発を進めた。 C_{60} 内部における Li^+ の核波動関数計算には, 凡そ百万次元のハミルトニアン行列の対角化が必要である。大規模対角化問題でも大域的直交性を失わず, 基底・励起状態を高精度に記述できる方法としてリスタート付き Lanczos 法のプログラムを実装した。テスト計算を通してプログラムの検証も済ませた。次年度に, ハミルトニアン構築の自作ルーチンを拡張することで, 実際の核波動関数計算が可能になる。

(3-2) 波及効果と発展性など

本年度に作成したプログラムを次年度に応用することで, 柔軟な電子系をもつ C_{60} ケージと内包 Li^+ の量子力学的なトンネリングの関連が明らかになる。アニオン種 X^- の違いがもたらす Li^+ の運動への影響も, 同様に検討できる。本研究の理論的アプローチは, 金属内包フラーレンのみならず, 多様な幾何学的形状や化学組成, 電子状態をもつ細孔全般におけるイオン伝導・分子運動に一貫した理解をもたらすものである。本プロジェクトを推進するなかで, 次元性の異なる細孔をもつ化合物系 (ナノチューブ等) についてイオン伝導性を調べている若手研究者と議論する機会をもち, 今後, 共同研究へつながる可能性もある。材料工学や化学のみならず, ドラッグ・デリバリー・システムにおけるマイクロカプセルの基礎的物性評価など, 医学や生物学で重要とされる様々な細孔研究に資するものと期待される。

[4] 成果資料

核波動関数の計算結果まで合わせて, 次年度の論文発表を見込んでいる。

3ページ目：1段組

出張報告（共同研究プロジェクトの予算を使用した場合について、全員分記載して下さい。）

氏名：

所属：

期間：

用務先：

用務内容：

主たる対応者：