

量子化学計算と固体 NMR を用いた新規無機物質の構造解析

Structure analysis of novel inorganic materials by using quantum chemical computing and solid-state NMR

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 分子構造化学研究室 野田 泰斗

研究成果概要

構成原子数が精密に揃った貨幣金属クラスターは、原子と金属ナノ粒子の中間に位置し、新規物質群として注目を集めている。これらのクラスターは有機配位子により保護され、バルクでは実現し得ない特異な構造をとっていることが同一元素や同一配位子で合成された花柄金属クラスターで明らかにされてきた。近年、合金化や配位子交換により新機能付加を目的とした研究が行われているが、単結晶ができないなど構造解析が難しく、原子交換による原子配置の変化を知ることが強く求められている。固体高分解能 NMR は結晶・アモルファスを問わず原子レベルで物質の局所構造の情報を引き出すことができる一方で、新規無機物質に対しては信号の帰属が困難である。そこで本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを用いた DFT 計算により NMR 信号の帰属を目指した。

対象物質は最も基本的な銀クラスターである  $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$  (Ph = phenyl 基、Me = methyl 基)である。正二十面体を構成する  $\text{Ag}_{13}$  コアを 6 個の SR-Ag-SR-Ag-SR 配位子の両端が各頂点に結合することで有機分子が保護している。クラスターを構成する原子数は 385 個と非常に多く分子軌道を用いた計算は困難であると予想されることから、並進対称性を活用し低計算コストで固体の NMR 化学シフトを精度よく DFT 計算できる Gauge Including Projected Augmented Wave (GIPAW) 法を用いた。

これまで最適な cut-off エネルギーの検討や構造最適化の方法を検討してきた。cut-off エネルギーの検討を行ったところ、700 eV 程度で十分なことが判明した。次に構造最適化を試みたが拘束条件を入れない場合は計算が収束しなかった。 $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$  は、硬い  $\text{Ag}_{13}$  コアと柔らかい有機配位子から成る複合材料であるため構造最適化が難しく、コアと配位子を交互に固定化してそれぞれを異なる条件で最適化することで計算コストの低減を試みた。以上の検討を行い、NMR の化学シフト計算を行った。また、実験でも関連 NMR を用いて信号の帰属を試みた。両者を比較した結果、計算値は実験から予想される帰属と定性的には一致した。一方で、化学シフト異方性の大きさや軸性パラメータは定量的に一致しなかった。これは数値計算に相対論効果を取り入れていないなどの効果によるものと考えられるが、今回行った検討に要したコストを鑑みると、相対論効果を取り入れた計算はコストが膨れ上がり非現実的であると予想される。