

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

構成原子数の精密に揃った貨幣金属クラスターはエネルギー材料や触媒としての応用に有望な新規物質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、大きさは金属状態であるナノ粒子よりも小さい。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おり、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利用し DFT 計算を行うことで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、正二十面体を構成する 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 計算できるようにした Gauge Including Projected Augmented Wave (GIPAW) 法を用いた。

まず最適な 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。 $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ は硬い 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、実験でも相関 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。

本研究は第 64 回 固体 NMR・材料フォーラムにてポスター発表(謝辞あり)を行ったが論文投稿まで至っていない。今後は実験データを充実させて論文を投稿する予定である。