日本化学会 第101春季年会 (2021)

アトムハイブリッド法と超周期表：量子サイズ物質の合成技術と設計理論の開発

（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○塚本 孝政[1,2]

Atom-hybridization method and super-periodic table: development of synthetic technique and design theory of quantum sized materials ([1]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*JST-PRESTO*) ○Takamasa Tsukamoto[1,2]

Although ‘atomic clusters’ known as extremely small nanoparticles with 1 nm particle size often exhibit exotic properties not found in conventional materials, their precise synthesis and molecular design have been technically difficult. To overcome these issues, applying both experimental and theoretical approaches, we have recently developed the new precise synthetic technique of clusters ‘atom-hybridization method’ and discovered new precise design theory of clusters ‘super-periodic table and super-degeneracy theory’ successfully.

Keywords : Atomic Cluster; Atom-Hybridization Method; Multimetallic Cluster; Super-Periodic Table; Super-Degeneracy

わずか数個～数十個の原子から成る極小のナノ粒子「クラスター物質」は、バルク材料やナノ粒子にはない特徴的な性質を持ち、次世代材料開発において重要な物質群の一つと位置付けられる。しかしながら、クラスターの精密合成が困難である点と分子設計が困難である点が問題となっており、当該分野の開拓は未だ十分に進展していない。近年、この課題の解決を目指し、実験・理論の双方のアプローチから検討を行い、クラスターの新規合成技術及び新規設計理論の開発に成功した。

【新規合成技術の開発】　本発表では、樹状高分子デンドリマーをナノカプセルとして用いる新規クラスター合成法「アトムハイブリッド法」[1)]について紹介する。この手法では、ルイス塩基性ユニットを多数有するデンドリマー内部に、原料となるルイス酸性金属塩を集積させた「多元素多核金属錯体」を原料としてクラスターの鋳型合成を行う（図１上）。錯体形成反応を自在にコントロールすることで、個数を厳密に規定した金属集積を可能とし、この錯体を化学的に還元することで目的のクラスターを精密に合成する。実際に、所望の原子数・組成を精密制御した最大で 6 元素を含む「多元合金クラスター」の合成を達成し、さらに同一条件下でのほぼ全ての実用元素（68 元素）の統一的な利用を実証した（図１下）。このように、超分子化学と錯体化学が融合した「分子の配列技術」を応用することで、これまで不可能であった自由自在なクラスター合成の実現に向けた基盤技術の開発を達成した。

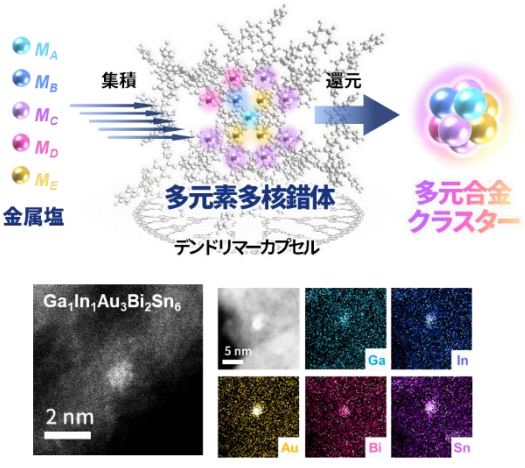

図１　アトムハイブリッド法の概略図

© The Chemical Society of Japan

この手法は実際に機能性クラスターの探索に応用することが可能で、特定の組成比において特殊な電子状態に由来した発光を呈するクラスター[2] や、従来触媒よりも低温・低圧で駆動し、強力な反応剤も必要としない極めて温和な条件で機能する高活性酸化触媒クラスター[3] などの発見に繋がっている。

【新規設計理論の開発】　本発表では、これまで主流であったクラスターを一つの球体と見做す近似的モデルを刷新し、実際のクラスターの形状（幾何学的対称性）に着目して電子状態を予測する新たなモデル「対称適合軌道モデル」について紹介する。このモデルは、原子の電子配置を制御するのと同じように、クラスターの価電子を対称適合軌道に配置することで、従来モデルよりもより精密に安定クラスターの機能予測・設計を可能とする。また、このモデルに基づいて、原子（元素）周期表と同じ様にクラスターを分類・探索できる「超周期表」[4] の理論提唱にも成功した（図２）。これは４つの軸を持つ多次元の「分子の周期表」であり、表のマスに配置された各クラスターが「高次の元素」に相当する。このように、目的の機能性クラスターを安定に得るために「どの元素が・どの比率で・何原子必要か」という指針を事前に知ることができる、クラスターの全く新しい分子設計理論を確立した。

また、対称適合軌道モデルを拡張することで、原子配列に特殊な数列を内在するクラスターが、球対称を超える性質を持つ「超縮退物質」[5] となることを理論的に見出した。化学物質における最も高い幾何学的対称性は原子の持つ球対称であり、これまでこの限界を超えることは不可能とされていた。この超縮退物質は、幾何学的には四面体対称のクラスターである一方、数学・素粒子物理学・量子系などの原子よりも小さな世界の高度な対称性（力学的対称性と呼ばれる、目に見えない数学的な対称性）を合わせ持ち、これに由来して、球対称の原子でさえ実現し得ない異常縮退した電子状態を発現する。このように、クラスターの内在数列という全く新しいパラメータに着目することで、既存の物理化学の枠組みを超えた材料設計の指針を確立した。

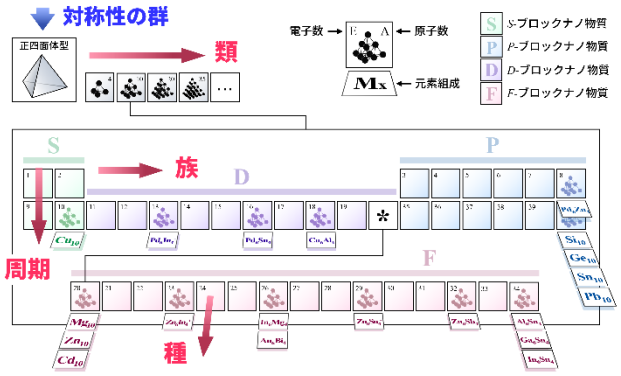

図２　超周期表（四面体型クラスターの場合）

1) T. Tsukamoto, K. Yamamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3873.
2) T. Tsukamoto, K. Yamamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19078.
3) T. Tsukamoto, K. Yamamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23051.
4) T. Tsukamoto*, N. Haruta*, K. Yamamoto, et al., *Nature Commun.* **2019**, *10*, 3727.
5) N. Haruta*, T. Tsukamoto*, K. Yamamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3758.
*cofirst author

© The Chemical Society of Japan