

振電相互作用に関する理論研究

大田 航

京都大学福井謙一記念研究センター
京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

1 Pd/Sr₃Ti₂O₇の触媒機構 [3]

Sr₃Ti₂O₇表面に担持したPdO触媒(PdO/ST-32)は、触媒と担体の間の電荷移動相互作用に起因する強いアンカー効果により、PdO触媒の凝集が抑制され、自動車触媒としての高い活性を示すことが報告されている。さらに、走査透過電子顕微鏡(STEM)により、担持されたPdOは疎密の縞模様が周期的に繰り返される超周期構造を形成することが分かった。本研究では、密度汎関数理論(DFT)計算に基づき、超周期構造が強い振電相互作用により発現することを示した。また、超周期構造の発現と触媒活性の関係について検討した。

DFT計算における汎関数には、PBE+U法を用いた。PBE+UのU値はHSE06汎関数によって求められたPdO 3次元結晶のバンドギャップを再現するように決定した。

岩塩層で切り出したST-32基板上にPdOをエピタキシャル接合させた(5×1)PdO/ST-32スラブモデルを構築した。ST-32およびPdO層の数は三層とした。計算によって得られた(5×1)PdO/ST-32スラブモデルの最適化構造は、実験で観測された超周期構造の原子変位をよく再現した。(5×1)PdO/ST-32スラブモデルの射影状態密度から、ST-32からPdOへの電子移動が生じることが分かった。したがって、ST-32担体とPdO触媒間の強い電荷移動相互作用と、それに伴う構造緩和により、強いアンカー効果が引き起こされることが分かった。

次にNOの2分子をPdO触媒の上に配置して、構造最適化を行った。その結果、NOはPdO触媒の超周期構造上で近接して吸着し、二量体を形成することが分かった。PdO触媒から(NO)₂への電子移動によって生じる電荷移動相互作用の結果、

(NO)₂におけるN-N結合に対しては結合性、N-O結合に対しては反結合性を示す結晶軌道が部分的に占有されることが分かった。一方、PdOの超周期構造がない場合は、ある場合と比べて、PdO触媒から(NO)₂への電子移動量は少ないことが分かった。すなわち、超周期構造の出現はNO還元を促進することが分かった。

2 酸化パラジウムの電子構造 [6]

酸化パラジウム(PdO)は常温で正方晶系の構造を持ち、0.8-2.2 eVのバンドギャップを持つ半導体である。Pdは窒素酸化物の還元や一酸化炭素および炭化水素の酸化を行う自動車触媒として用いられており、その電子構造を理解することは触媒機構を考える上で重要である。従来の局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)を用いた密度汎関数理論(DFT)計算では、PdOの電子構造は誤って金属的であると予測される[3]。この問題の解決策の一つはハイブリッド汎関数HSE06を用いることであるが、計算コストが高く、自動車触媒等の大きな系に適用することは困難である。DFT+U法およびDFT+U+V法は、低い計算コストで、従来のDFT計算では考慮できない電子相関を補正することが可能である。本研究では、第一原理DFT+U法とDFT+U+V法をPdOに適用し、自動車触媒の理論研究への応用に向けて、その基本的な電子構造を理解することを目的とした。汎関数PBEを用いたDFT計算ではバンドギャップはゼロとなった。一方、HSE, PBE+U, PBE+U+Vを用いたDFT計算では、M点でそれぞれ0.95、1.41、1.51 eVのバンドギャップが得られ、実験結果の0.8-2.2 eVを概ね再現した。伝導帯のDOSは全ての計算手法で同様で

あった一方、PBE および HSE06 汎関数と比較すると、PBE+U および PBE+U+V は価電子帯における Pd-O 相互作用の度合いが大きくなることが分かった。

3 発光ラジカルの劣化機構 [5]

一般にラジカル発光分子は光耐久性が低く、有機 EL 素子等への応用上において大きな問題となる。カルバゾールを置換した TTM ラジカルは、無置換体と比較して高い光耐久性を持つことが知られている。本研究では、カルバゾール置換体と無置換体の励起状態計算において、ラジカル発光分子の光劣化反応に寄与する電子構造を検討した。その結果、Cz-TTM の場合、安定化された $D_1(CT)$ 状態によって TTM 部分での環化の活性化障壁が上昇し、光安定性が向上することが分かった。すなわち、CT 性の付与により励起状態が安定化することで、環化反応が抑制されたと考えられる。

4 有機無機ハイブリッド材料の二光子吸収 [2]

近赤外光に応答する二光子吸収 (TPA) はバイオイメージングへの応用が期待されている。本研究では、理論計算を用いて金クラスターの TPA 増強メカニズムを解明した。24 個のナフタレンチオール (NP) 配位子を有する原子精密 Au_{36} コアは、800 nm 励起下で 6000 GM の大きな TPA 断面積を示す一方、シクロペンタンチオール (Cy) 配位子体はその 3 分の 1 に留まる。状態密度 (DOS) 計算の結果、 $Au_{36}(NP)_{24}$ では配位した 24 個のナフタレンの LUMO および LUMO+1 が、TPA の中間・最終状態として機能し断面積を増強させていることが判明した。対照的に、 $Au_{36}(Cy)_{24}$ ではシクロペンタンの LUMO が Au コアと混成しないため、低い TPA 断面積を示すことが明らかとなった。

5 文献

[1] K. Matsuda, W. Ota, K. Yamaoka, K. Anraku, E. Fujiwara, K. Nakamura, T. Hosokai, T. Sato, K. Albrecht, The Journal of Chemical

Physics 162(16) 164305 (2025).

[2] M. Sakamoto, Y. Mizuhata, W. Ota, T. Konishi, H. Tahara, K. Kamada, T. Sato, Journal of the American Chemical Society 147(27) 23451-23457 (2025).

[3] S. Hosokawa, W. Ota, T. Tanabe, K. Shingai, C. Watanabe, H. Asakura, S. Onishi, L.-E. Xerri, H. Yoshida, M. Machida, K. Teramura, T. Sato, T. Tanaka, Journal of Materials Chemistry A 13(34) 28574-28582 (2025).

[4] K. Matsuda, W. Ota, K. Yamaoka, K. Anraku, E. Fujiwara, K. Nakamura, T. Hosokai, T. Sato, K. Albrecht, Advanced Optical Materials 14(7) e03832 (2026).

[5] T. Hosokai, W. Ota, K. Matsuda, H. Ishii, A. Niwa, Y. Nakayama, K. Nakamura, D. Asakawa, E. Fujiwara, T. Sato, K. Albrecht, Advanced Optical Materials 14(7) e03832 (2026).

[6] A. Ishikawa, W. Ota, T. Sato, Journal of Computer Chemistry, Japan -International Edition 12 8 (2026).

[7] T. Zaima, W. Ota, T. Kato, T. Sato, The Journal of Chemical Physics 164(10) 104307 (2026).

[8] 大田 航, 振電相互作用理論の基礎から応用, 産業応用のための基礎化学講座 2026 年 2 月 4 日

[9] W. Ota, M. Sakamoto, T. Sato, Two-Photon Absorption of an Atomically Precise Gold Cluster Coordinated by Naphthalenethiol Ligand, Optical Probes 2025 2025 年 9 月 22 日.

[10] 大田 航, 細貝 拓也, 藤原 絵美子, アルブレヒト 建, 佐藤 徹, カルバゾール置換 TTM ラジカルの光劣化反応における電子構造, 日本化学会第 106 春季年会 2026 年 3 月 19 日.

[11] 大田 航, 細川 三郎, 大西 駿也, XERRI Laetitia-Eiko, 田邊 豊和, 寺村 謙太郎, 田中 庸裕, 佐藤 徹, 環境浄化触媒 Pd/Sr3Ti2O7 における超周期構造の発現と NO 還元活性, 公益社団法人日本セラミックス協会 第38回秋季シンポジウム 2026 年 9 月 17 日.

[12] 佐藤 徹, 坂本 雅典, 大田 航, 二光子吸収材料, 特開 2025-176641 (公開日 2025 年 12 月 4 日).