

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列と特性・機能

2021 年度採択研究代表者

加藤 大地

京都大学 大学院工学研究科

助教

ローンペアの自在配列制御による低次元性・低対称性物質の創成

## 研究成果の概要

$\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ のように  $d^{10}s^2p^0$  の電子配置を有するカチオンでは、 $s^2$  電子がローンペアとして振る舞い立体障害を有するため、例外的に非対称な配位環境をとりやすく、セラミクス材料において様々な物性発現の鍵を担っている。しかし、これらのローンペアカチオンの配列までも自在に制御することは困難である。本さきがけ研究は、これまでの単アニオン系から脱却し複数のアニオンと組み合わせることで、これまで難しかったローンペアの制御された新物質の開発を試みるものである。

本年度は、遺伝アルゴリズムを利用した新物質探索を試みた。本プロジェクトの主なターゲットはローンペアカチオンを含む複合アニオン系材料であるが、そもそもこれまで複合アニオン系に遺伝アルゴリズムを用いた新物質探索を行って成功した例が殆ど無かったため、ローンペア系を含まない、より簡単な複合アニオン系から適用を試みた。第一原理計算がアニオンの無秩序構造の扱いが苦手であることも考慮して、アニオンに大きなイオン半径差がある  $\text{LaF}_3\text{--LaX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の擬二元系の探索から検討した。その結果、遺伝アルゴリズムを用いた構造探索により  $\text{LaFX}_2$  および  $\text{LaF}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) の安定構造が見つかった。この理論予測に基づいて実験を行ったところ、 $\text{LaFI}_2$  および  $\text{LaF}_2\text{I}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) の合成に成功した。また、 $\text{LaF}_2\text{I}$  はフッ化物イオン伝導性を示し、 $\text{LaF}_3$  と同等のポテンシャルが期待できることを見出した。今後は、 $\text{La}$  と比較的性質に近いローンペアカチオンである  $\text{Bi}$  系を中心に、ローンペアカチオン含有の複合アニオン化合物の発見を目指す。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) Daichi Kato, Peng Song, Hiroki Ubukata, Haruki Taguro, Cédric Tassel, Kohei Miyazaki, Takeshi Abe, Kousuke Nakano, Kenta Hongo, Ryo Maezono, and Hiroshi Kageyama, “Evolutionary Algorithm Directed Synthesis of Mixed Anion Compounds  $\text{LaF}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) and  $\text{LaFI}_2$ ”, *Angewandte Chemie International Edition*, 62 (30), e202301416 (2023).
- 2) Chengchao Zhong, Cédric Tassel, Daichi Kato, Kanta Ogawa, Ken Niwa, Osamu Tomita, Yukino Ito, Shogo Kawaguchi, Masashi Hasegawa, Ryu Abe, and Hiroshi Kageyama, “Decompression-Induced In-Plane Lone Pair Electrons in  $\text{BiSF}$  Synthesized under High Pressure”, *Chemistry of Materials*, 36 (9), 4495-4501 (2024).