

(北大院工、京大VBL[#]) ○田地川浩人、井山哲二、川畑弘[#]

【緒言】

最近、新規な機能を持つ分子をコンピュータの力を借りて理論分子設計する手法が行われつつある。これらの手法は、基本的には分子軌道法をベースとして行われているが、分子軌道法では時間と温度を含まないという本質的な欠点をもつため、現実的な分子設計をするためには、更なる方法論の開発が必要となる。我々は、機能性分子設計のための計算方法（ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法）を開発し、いくつかの系について理論分子設計を行っている [1-4]。この方法は、従来のダイナミクス計算で用いられている手法（解析関数にフィッティング、および次元数の還元）をすることなしに反応軌跡および拡散過程を計算する方法である。この方法により、これまでに理論的取り扱いが困難であったナノ機能性分子設計および動的現象（時間・温度）を、ダイレクトにかつ厳密に取り扱い可能となる。特に、基底状態だけでなく、励起状態での反応も同様に取り扱うことができるため、機能性分子の光物性も取り扱える利点を持つ。本研究では、ダイレクト・アブイニシオ MD 法により、有限温度でのグラファイトおよびフラーレン表面のリチウムイオンおよびナトリウムイオンの拡散ダイナミクスを明らかにし、新規な機能をもつ分子素子の開発を行う。

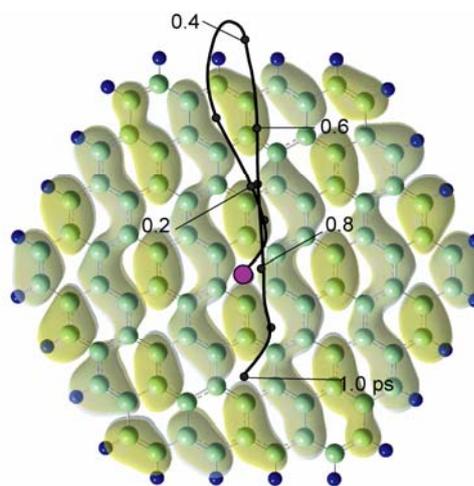


図1. ダイレクト・アブイニシオ MD 法によって計算した「グラファイト・ナノシート上のリチウムイオンの拡散のトラジェクトリー (600 K)」。リチウムイオンは、グラファイト・ナノシートの HOMO の節に沿って移動する。通常の古典的 MD 計算でのリチウムの拡散は、特異な方向性を持たないのに対し、ダイレクトダイナミクス法では、拡散の方向性が明確にされている。このことは、これまでの古典的 MD 法では得られない情報である。

【結果と考察】 フラーレン (C_{60}) および $C_{96}H_{24}$ からなるグラファイトモデル分子上のリチウムイオンの拡散過程をダイレクト・ダイナミクス法により研究した。計算は、B3LYP/LANL2MB および AM1

レベルで行い、拡散は 50–600K までの温度範囲で時間 2ps まで追尾した。まず、 Li^+C_{60} 系をエネルギー勾配法で最適化した。リチウムイオンは、ヘキサゴナルサイトから、 2.194\AA の高さの位置にトラップされた。このトラップにより、リチウムイオンの電荷は +1.0 から +0.7 へ低下した。この構造を初期構造にとり、ダイナミクス計算を行った。300K でのダイナミクス計算の結果、リチウムイオンは、およそ 1.30ps の周期で C_{60} の周りを回転していることが明らかになった。温度範囲 50–300K で得られた拡散定数 (D) の値をアレニウスプロットの形で図3に示した。50 および 300K での拡散定数として、 $D=1.51\times 10^{-11}$ および $1.67\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。また、 Li^+ は、 C_{60} の

最高被占軌道(HOMO)の節面に沿って移動した。このことは、炭素面の位相を制御することにより、リチウムイオンの拡散ダイナミクスを制御できることを示している。通常の古典動力学(MD)計算では、リチウムは炭素面をランダムに拡散するため、このような制限された拡散過程は得られない。今回のダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法による研究で、初めて明らかにされたものである。

また、得られたグラファイトおよびC₆₀上のリチウムイオンの拡散定数は、次のことを示唆している。(1)低温でのリチウムの拡散定数は、グラファイトに比べてC₆₀のほうが非常に大きく、(2)300Kを境に、グラファイト上の拡散定数が大きくなる。これらの結果をもとにして設計したイオンスイッチング素子を理論設計した。C₆₀の一次元鎖をグラファイト面が羽状についた構造を持つ。250K以下の低温では、リチウムイオンは、C₆₀の上のみを移動し、一次元的のイオン電流が観測される。300K程度の温度に上昇させると、リチウムイオンは、C₆₀およびグラファイト面の両方を自由に移動するようになり、一次元から二次元的にスイッチする。さらに高温にすると、グラファイト面のみをリチウムイオンが移動し、温度制御によるイオン電流のスイッチング素子となる。このように、ダイレクト・アブイニシオ MD 法は温度および拡散過程を含む有機デバイス開発に有力な手段となる。

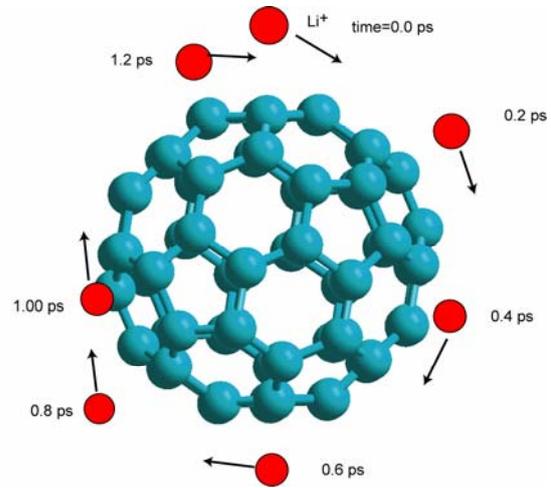


図2 ダイレクト・アブイニシオ MD 法で計算した C₆₀ 上のリチウムイオンの拡散定数ダイナミクス (300K)

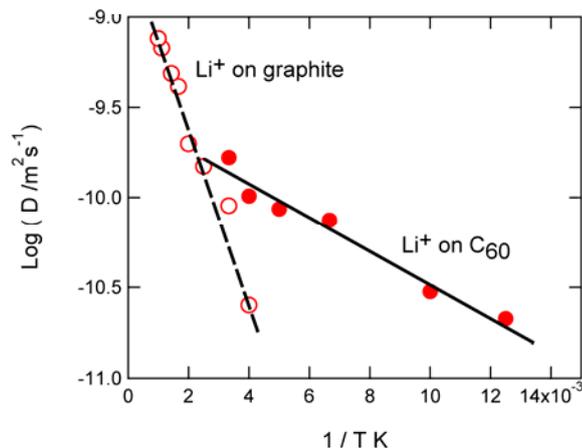


図3 ダイレクト・アブイニシオ MD 法で計算したリチウムイオンの拡散定数のアレニウスプロット。C₆₀およびグラファイト面の数値を示している。

【参考文献】

- (1) H. Tachikawa and A. Shimizu, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13255 (2005)
- (2) H. Tachikawa and A. Shimizu, *J. Phys. Chem. B*, 110, 20450 (2006)
- (3) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007) (in press).
- (4) H. Tachikawa and H. Kawabata, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1113 (2003)