

## グラフェンやカルビンを含む低次元炭素の構造予測

(和歌山大システム工<sup>1</sup>, 和歌山大院システム工<sup>2</sup>, 量子化学探索研究所<sup>3</sup>,  
東北大院理<sup>4</sup>) ○山門 英雄<sup>1</sup>, 澤田 裕<sup>2</sup>, 大野 公一<sup>3,4</sup>

### Structure prediction of low dimensional carbon materials including graphene and carbyne

(Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>2</sup>, Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>3</sup>, Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>4</sup>) ○Hideo Yamakado<sup>1</sup>, Yu Sawada<sup>2</sup>, Koichi Ohno<sup>3,4</sup>

【序】量子化学計算によって、原子や分子を構成要素とする結晶の構造を、予め何の構造情報も与えずに多形も含めて予測できれば、新物質の設計やその物性予測に、非常に有益な手段が提供される。しかし構造を仮定するやり方では、試行回数が膨大となるため、原子の組み換えに対応できる一般的な結晶構造予測法は確立されていない。我々は結晶構造予測に超球面探索法(Scaled Hypersphere Search method: SHS 法)<sup>[1]</sup>を適用し、炭素結晶やイオン結晶について、多形を含んだ探索を行ってきた<sup>[2]</sup>。近年、一般的な3次元結晶構造に対して、無限に広がった2次元、および1次元物質はその低次元性をもつ特異な物性から注目されている。またそれらがどのような構造を取り得るかといった問題は、新規材料の開拓の観点からも興味深い。低次元物質の例として、炭素の無限平面構造から成るグラフェン、同じく炭素の直線状ポリマーのカルビン等が挙げられる。今回、一般化した超球面探索法<sup>[3]</sup>を構造予測に用いることにより、炭素の1次元および2次元構造の探索を行い、また炭素の3次元結晶構造予測の結果とも比較した。

【方法】探索の速度を向上させるために半経験的なパラメーターを用いる SCC-DFTB 法でエネルギー値の計算を行った。パラメーターには固体用の pbc-3-0 を使用した。1次元構造の探索は原子 3,4,5 個を1単位とした構造探索をそれぞれ行い、また2次元構造の探索は 2,3,4 個を1単位とした構造探索をそれぞれ行った。以下では、得られた平衡構造を EQ と呼び、得られたエネルギー値の安定な方から(最安定構造を0番として)通し番号を割り当てた。

【結果と考察】1次元 C<sub>3</sub>/chain の探索では3種類の構造が得られ、EQ0 は均一な一次元鎖で、他の2つは3個単位の炭素が並んだ構造であった(図1)。一方 C<sub>4</sub>/chain では均一な一次元鎖ではなく、原子間距離が交互に変化する構造が得られている。これは C<sub>3</sub> では2原子周期の交代が表現できないが、C<sub>4</sub> でそれが可能になるためであると考えられる。

続いて、2次元 C<sub>2</sub>/sheet ではグラフェンが最安定となり、現実の結果と一致した。また、その他の EQ としては、1次元鎖同士が一定間隔で並ぶ構造が見られた。

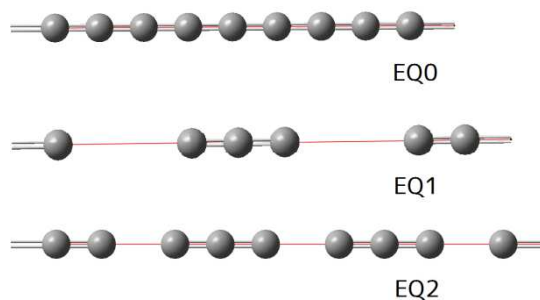


図 1 C<sub>3</sub>/chain で得られた 1 次元構造

次に、平面単位格子内に3個の炭素原子を置く計算 ( $C_3/\text{sheet}$ )を行った (図2)。炭素原子8個で構成される、変形した六角形がグラフェンのように無限につながる構造が最安定であった。類似の構造が2種類独立に見つかり、ジグザグ部分の結合長が均一になっているものがエネルギー的に安定

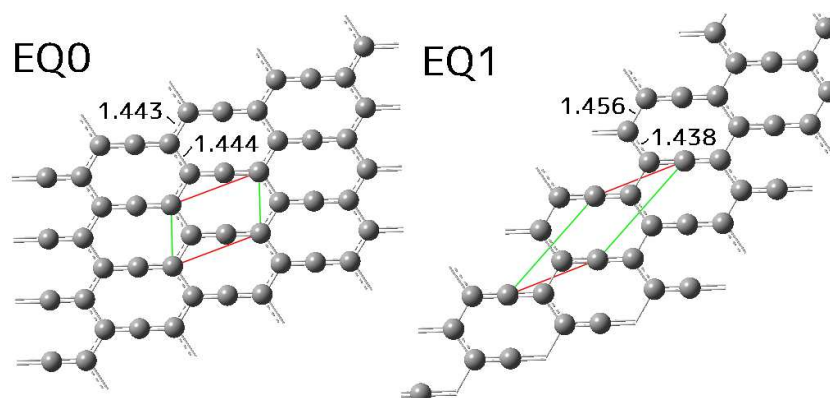


図2  $C_3/\text{sheet}$  の探索で得た、8員環を持つ2つの構造 (数字は結合距離(Å))。ジグザグ部の結合長EQ0: 均一; EQ1:不均一

(EQ0) で、交互に長さの異なる結合長を持つものがエネルギー的に不安定(EQ1)である。これは $\pi$ 電子が構造全体に非局在化した事によって、全エネルギーが安定となっているためと考えられる。また単位格子に3原子を入れた場合はグラフェンを表現できないため、この構造が安定構造として出てくるものと考えられる。よりエネルギー的に不安定な構造として  $C_2/\text{sheet}$  と同様に、直線状ポリマーが面内で平行に並ぶ構造も得られた。

$C_4/\text{sheet}$  では図3のような特徴的な4員環-8員環及び3員環-9員環構造が得られた。既に行った炭素の3次元結晶構造予測において、4員環-8員環の層状構造が見つかり、その構造は8員環の真上に4員環が、4員環の真上に8員環が来るように平行に重なっていた。この構造は最安定構造のグラファイトよりも相対的に高エネルギーであり、他の多形と比べてより不安定であった。一方で3員環-9員環構造は3次元結晶構造の探索では類似構造を含め見つかっておらず、2次元平面構造探索での特徴的な構造であるといえる。

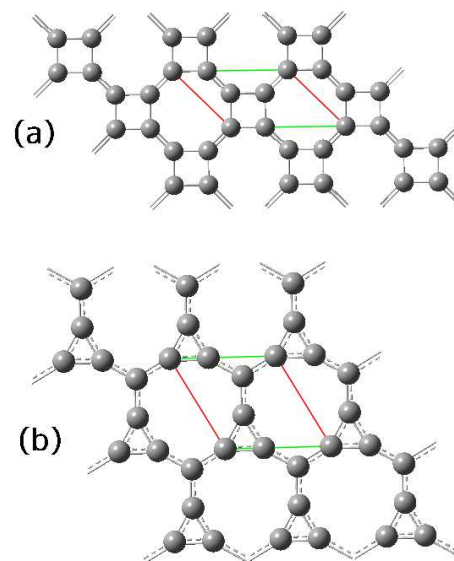


図3  $C_4/\text{sheet}$  の探索で得た特徴的な2つの構造 (a)4員環-8員環 (b)3員環-9員環

【結論】SHS法を用いて炭素の低次元構造を探索した。単位構造として与える原子の数によって、表現できない構造も存在することが見いだされた。また、6員環構造だけでなく、4員環-8員環及び3員環-9員環といった特徴的な構造も取り得る事がわかった。

[1] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett., 348, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A109, 5724 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A110, 8933 (2006).

[2] 山門英雄、時子山宏明、前田理、大野公一、分子科学討論会 2009、2P133; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, WATOC2011 (17-22 July 2011, Santiago de Compostela, Spain) PIII-065; Yu Sawada, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, 14<sup>th</sup> ICQC (25-30 June, 2012, Boulder, Colorado, USA), IV.63 他

[3] 大野公一、長田有人、前田理、分子科学討論会 2010、1 E15