

4E10

カーボンナノチューブの熱伝導特性における積層構造依存性

(東大院・工) ○畑 智行, 河合 宏樹, 城野 亮太, 山下 晃一

Multi-wall effects on the thermal transport properties of nanotube structures

(Graduate School of Engineering, the University of Tokyo)

○Tomoyuki Hata, Hiroki Kawai, Ryota Jono, and Koichi Yamashita

背景・目的

カーボンナノチューブ(CNTs)は, その高比表面積及び高指向性からナノスケール伝導材料として有望視されている. ナノデバイスにおいては回路の安定性や熱効率が重要となるため, CNTsの熱伝導特性に関する研究が求められている. CNTsについてはこれまで, 比熱に着目した研究が主に行われてきた. 実験的に, 単層CNTs(SWCNTs)の比熱は低温で温度に比例する一方, 多層CNTs(MWCNTs)の場合は二次関数的な温度依存性を示すことが明らかになっている[1]. そのような積層構造と比熱の温度依存性の関係は, デバイモデルによる理論的研究によって, 半径方向の振動自由度の変化に起因するものであると示唆されている[2]. 本研究は, 非平衡 Green 関数(NEGF)法による二層CNTs(DWCNTs)の熱伝導計算を通して, 熱伝導率と積層構造の関係を解明することを目的とした.

手法

熱伝導率計算のため, NEGF 法によるフォノン輸送計算を行った[3]. NEGF 計算に必要な force constant matrix 及び最適構造は, GROMACS を用いて計算した. 力場は OPLS 力場を採用した. DWCNT, 及びその構成要素である 2 つの SWCNT について計算し比較することで, 積層化による影響を調べた. Figure I に示した DWCNT (7, 7)@(12, 12) 及び DWCNT (3, 3)@(7, 7) の二種類のモデルについて計算を行ったが, それらの積層化の影響は定性的に同じであったため, 以下では DWCNT (7, 7)@(12, 12) の結果のみについて議論を行う.

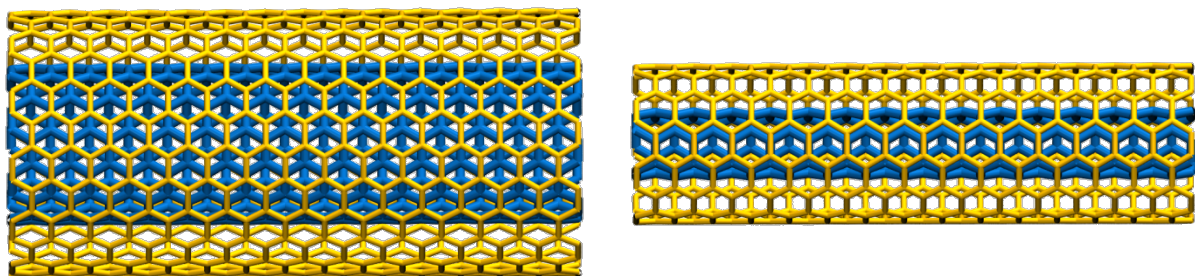


Figure I. DWCNT (7, 7)@(12, 12), DWCNT (3, 3)@(7, 7)の構造

結果

NEGF 計算から得られた, 各モデルにおける熱伝導率を Figure II に示す[4]. ここで, SWCNTs (7, 7)+(12, 12)とは SWCNT (7, 7)と(12, 12)の熱伝導率を加算したものであり, 二つの SWCNT により形成される並列回路の熱伝導率を表している. そのため, DWCNT (7, 7)@(12, 12)と SWCNTs (7, 7)+(12, 12)の熱伝導率の差異が積層化の影響を現している. 0-50 K の低温領域では, DWCNT (7, 7)@(12, 12)の熱伝導率は SWCNT(12, 12)とほぼ等しく, SWCNTs (7, 7)+(12, 12)と比べて(7, 7)に起因する分の熱伝導率が失われることが明らかになった. それに伴い, 50K 以上の温度領域においても DWCNT では熱伝導率が抑制されるという結果となった.

考察

積層による熱伝導率抑制の原因を特定するため, 振動モードの分布を調べた. その結果, 積層することにより低エネルギー領域(0-50 meV)の振動モードが高エネルギー側にシフトし, それによって熱伝導率が抑制されていることが分かった. シフトが発生しているエネルギー領域について基準振動解析を行ったところ, DWCNT の内外それぞれの CNT の振動が, 同位相もしくは逆位相で同期して振動しているモードが多く見つかった(Fig. III).

内外のレイヤーの振動のカップリングをモデル化するため, 連成振動モデルを用いて, DWCNT におけるエネルギーシフトについて考察した. その結果, 逆位相にカップルしたモードが高エネルギー側にシフトすることが分かった. これは, DWCNT の熱伝導率が抑制されるという結果をよく説明するものである. また, 同位相にカップルしたモードの振動エネルギーは, 外側のレイヤーに近い値に収束することが明らかになった. この結果より, 外側のレイヤーによって, 低温での積層構造の熱伝導率を制御できる可能性を示すことができた.

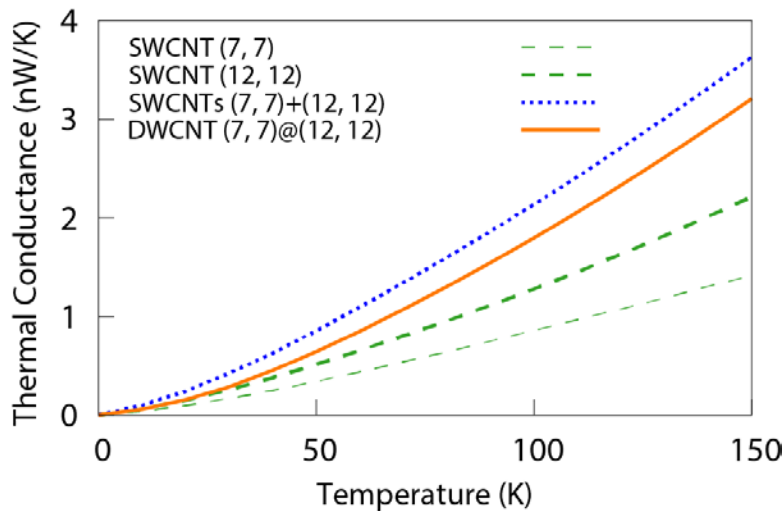


Figure II. NEGF 計算により得られた熱伝導率

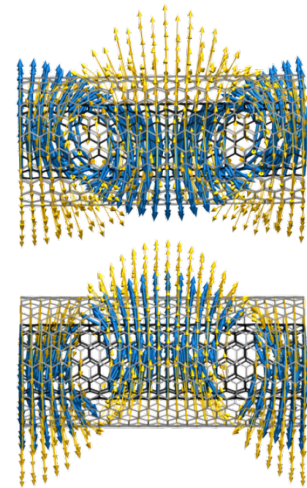


Figure III. 同期した振動

- [1] A. Mizel, L. X. Benedict, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, N. K. Budraa, W. P. Beyermann, *Phys. Rev. B* **60** 3264 (1999)
- [2] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Solid State Comm.* **100** 177 (1996).
- [3] T. Hata, H. Kawai, T. Ohto and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **139** 044711 (2013)
- [4] T. Hata, H. Kawai, R. Jono and K. Yamashita, *Nanotechnology* **25** 245703 (2014)

4E11

分子ベアリングの動力学シミュレーション —有限ナノチューブ中のフラーレンの回転—

(東北大院・理¹、和歌山大院・システム工²、和歌山大・システム工³、
IQCE 特別研究員⁴、量子化学探索研究所⁵)

○中村 公亮¹、磯部 寛之¹、佐藤 宗太¹、一杉 俊平¹、時子山 宏明^{2,4}、
山門 英雄³、大野 公一^{1,5}、河野 裕彦¹

Simulation of the dynamics of nanocarbon bearings:
Rotation of a fullerene in a finite nanotube

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.¹
Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.²
Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.³
Institute for Quantum Chemical Exploration⁴)

○Kosuke Nakamura¹, Hiroyuki Isobe¹, Sota Sato¹, Syunpei Hitosugi¹,
Hiroaki Tokoyama^{2,4}, Hideo Yamakado³, Koichi Ohno⁴, Hirohiko Kono¹

【背景】近年、多くの研究者によって機械的な運動を行なう分子デバイスの研究が行なわれている。例としては液性によって会合位置を変えるロタキサン、分子シャトル[1]や光に応答し一部が回転する分子モーター[2]などが挙げられる。また、2013年には磯部らのグループによってピロリジニウムを軸として付加したフラーレン誘導体（回転子）を内包した有限ナノチューブ（分子ベアリング、図1）の大量合成が実現した[3,4]。この分子ベアリングの回転運動を調べるため低温域から室温（-60°C~25°C）での温度可変 NMR スペクトルを観測したところ、低温（~-60°C）で NMR タイムスケール（~μs）より速い回転に加え、温度を室温に上げるとさらに別の回転運動も NMR タイムスケールを超えるスピードで起こっていることがわかった。

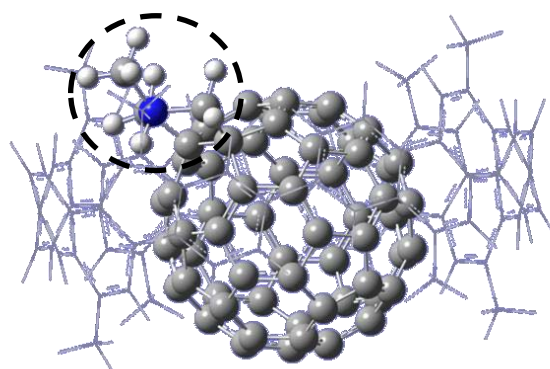


図1 分子ベアリングの模式図、中央のフラーレン誘導体が外側の有限ナノチューブに内包されている。点線で囲んだ部分が軸部位のピロリジニウム。

図1 分子ベアリングの模式図、中央のフラーレン誘導体が外側の有限ナノチューブに内包されている。点線で囲んだ部分が軸部位のピロリジニウム。

【研究目的】本研究ではこの分子ベアリングのアルキル基を簡略化などモデル化した分子の構造や分子内回転運動の温度特性、および回転運動の反応障壁を第一原理計算や密度汎関数強束縛法（DFTB）により明らかにする。

【結果】M06-2X/6-311(d)レベルの電子状態計算により図1に示すような会合構造が得られた。この構造から、会合の駆動力は π - π スタッキングに加えて、軸部位のカチオンとナノチューブの π 平面との相互作用によるものと考えられる。また、GRRM法[5]による探索により会合位置の異なる異性体6つ、およびそれらをつなぐ遷移状態9つを確認した。またDFTB法を用いて200 K~700 KのMDシミュレーションを行い、図2に示すような速度の違う2種類の回転運動を見出した。一つは回転子の軸がナノチューブ内部を旋回する歳差運動で、もう一つは回転子が軸を中心に回る自転運動であった。さらにMDシミュレーションから図3に示すアレニウスプロットを作成し、歳差運動の障壁が約4 kcal/mol、自転運動の障壁が約5 kcal/molという結果を得た。ただし、自転運動の障壁はDFTでは7 kcal/mol程度となっており、その回転速度は図3の結果より遅くなると考えられる。この結果により温度可変NMRスペクトルにより得られた二つの回転運動は、低温でも起こっているものが歳差運動、室温で起こり始めるものが自転運動であると帰属できた。

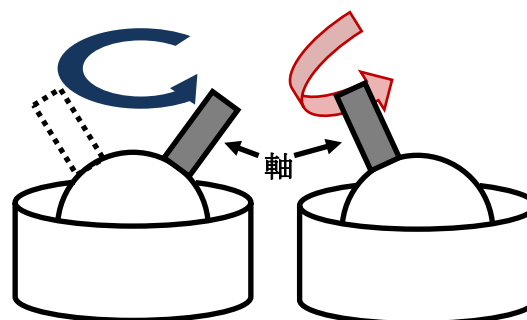


図2 分子ベアリングの運動模式図
左：歳差運動、右：自転運動。

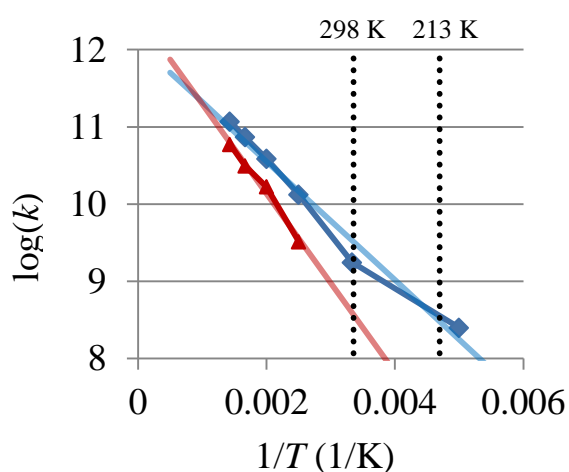


図3 回転運動のアレニウスプロット
それぞれの線は
青：歳差運動、赤：自転運動、
薄い色の直線：回帰直線
を表している。

[1] P. R. Ashton, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932.

[2] M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 1662.

[3] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki and R. Iizuka *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1293.

[4] S. Hitosugi, R. Iizuka, T. Yamasaki, R. Zhang, Y. Murata, and H. Isobe *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3199.

[5] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *384*, 277; *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 8933.

4E12

ポリチオフェン・カーボンナノチューブ界面における電荷分離過程

(東大院・工) ○西村 亮彦, 藤井 幹也, 山下 晃一

Charge separation process at interface of polythiophene/carbonnanotube
(Univ. of Tokyo, Eng.) ○Nishimura Katsuhiko, Fujii Mikiya, Yamashita Koichi

【緒言】

近年、有機薄膜太陽電池はその大量生産可能性や製造時のエネルギー消費が比較的少ないこと、また素材の柔軟性などから、次世代の太陽電池として開発が進められている。その中でも、P3HT/PCBM バルクヘテロ接合太陽電池は比較的確立した成果が得られており、様々な研究がこれまでになされている¹。PCBM と同じナノ炭素材料であるカーボンナノチューブは、PCBM と比べてキャリア移動度が高い^{2,3} ことや、その高い比表面積から接合面積が大きくなり、励起子の解離が起きやすいことなどから、バルクヘテロ接合太陽電池材料としてより適していると考えられる。また、通常 SWNT は非常に分散性が低く、バンドル状に凝集してしまうため、バルクヘテロ接合を形成することは難しいとされてきたが、regio-regular な P3AT に分散させた場合、非常に分散性が向上し、また半導体性の SWNT を選択的に分散させることが報告されている⁴。加えて、SWNT と P3AT などの半導体性ポリマーは界面において安定な単分子層を形成し、単分子層にコーティングされた SWNT を異種の半導体性ポリマーに分散することによって、Ternary 形のバルクヘテロ接合を容易に形成することができることも報告されている⁵。

P3HT/SWNT 系において課題であったのは非常に短寿命であった電荷分離状態の長寿命化であったが、P3HT/SWNT 界面に生じる P3HT 単分子層における HOMO 準位が、バルクの P3HT と比較して安定化しており、これを正孔移動の駆動力として電荷再結合を抑制する機構が生じうることを示唆する実験結果が報告された⁶。

本研究の目的は、P3HT/SWNT 接合面における P3HT の分子構造・電子状態を解析し、P3HT 結晶の電子状態と比較することで、P3HT/SWNT 系のみならず、ポリマー/SWNT 系太陽電池へ広く応用可能な知見を獲得することである。

【方法】

P3HT および SWNT はそれぞれ周期構造をもつ巨大分子であるが、それらの周期は大きく異なる。また、P3HT/SWNT 界面においては、螺旋状の P3HT 単分子層が SWNT の周りに生じることが知られており⁷、周期系によるシミュレーションではこれら三つの周期の間に拘束を課してしまう。本研究では SWNT/P3HT 接合面における P3HT 単分子層のモデル系として孤立系のモデル分子を使用することとし、実在系における構造をより忠実に再現することを狙った。

モデル系の初期構造としては水素終端した SWNT およびそのまわりに P3HT 単分子層 (18 量体) を螺旋状に形成した孤立系を作成し、PM3-D 半経験的分子軌道法を用いて構造最適化して得られた安定構造を電子状態の評価に用いるモデル系とした。

電子状態の評価については、孤立系の下での計算から実際の巨大分子系の電子状態を外挿して求めるために、モデル系の P3HT から様々な長さの部分分子鎖を切り出して水素終端したものについて、B3LYP/6-31G*レベルの電子状態計算により HOMO 準位の主鎖の長さへの依存性を計算し、実際の単分子層の HOMO 準位を外挿した。

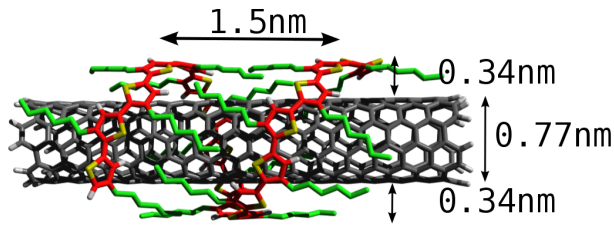


図 1: SWNT 界面の P3HT 単分子層

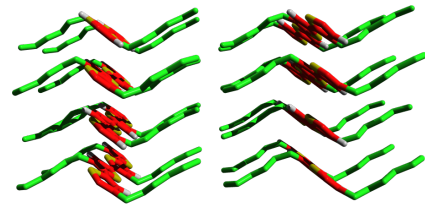


図 2: P3HT の結晶構造

また、P3HT 結晶のモデル系として、電子線回折により得られた結晶構造を半経験的分子軌道法により周期的境界条件の下で構造最適化した構造を用意した。電子状態計算については、単分子層モデルと同じように複数の長さの部分分子鎖を抽出し、かつ分子鎖のスタック数を様々に変化させたモデル系について密度汎関数法により HOMO 準位を計算した。得られた HOMO 準位の主鎖の長さおよび主鎖のスタック数への依存性を外挿して、P3HT 結晶における HOMO 準位を算出した。

【結果】

PM3-D を用いた構造最適化により、P3HT/SWNT 系の界面構造における特徴的な螺旋構造をモデル化した (図 1)。側鎖の無い系の安定構造との比較から、螺旋構造の形成に側鎖が大きな役割を果たしていることが明らかになった。実験的に観測された単分子層⁷の構造 (直径 2.5nm、ピッチ 1.7nm) と比べると、直径は SWNT の直径の違いを反映して大きく変化しているが、ピッチはあまり変化しておらず、これはピッチの決定に側鎖が大きな役割をはたしていることを反映するものと思われる。これによって得られた構造の P3HT 部分分子鎖について電子状態計算を行ない、得られた HOMO 準位を外挿することにより P3HT が界面において持つ HOMO 準位を算出した。また、PM6-D3 による構造最適化により P3HT 結晶系をモデル化し (図 2)、電子状態計算の結果を主鎖の長さ及びスタック数で外挿することで P3HT 結晶の HOMO 準位を算出した。

二つのモデル系の HOMO 準位を比較したところ、界面における P3HT 単分子層は、単分子レベルでは歪みのために HOMO 準位が不安定化していることがわかった。しかし、結晶 P3HT ではスタッキングにより弱いバンド構造が形成されており、単分子層の歪みによる不安定化以上に HOMO 準位が不安定化していることもわかった。よって、P3HT 単分子層は界面に存在することでバンド構造が崩れ、バルクと比べると相対的に HOMO 準位が安定になっているものと考えられる。このことは、広くポリマー/SWNT 系太陽電池の実現に向けて重要な知見であると考えられる。

参考文献

- | | |
|--|--|
| [1] Hauch, J. A. et al. <i>Sol. Energ. Mat. Sol. C.</i> 2008 , <i>92</i> , 727 – 731. | [4] Lee, H. W. et al. <i>Nat Commun</i> 2011 , <i>2</i> , 541. |
| [2] Fuhrer, M. S. et al. <i>Nano Lett.</i> 2002 , <i>2</i> , 755–759. | [5] Stranks, S. D. et al. <i>Advanced Materials</i> 2013 , <i>25</i> , 4365–4371. |
| [3] Mihailetchi, V. et al. <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2003 , <i>13</i> , 43–46. | [6] Stranks, S. D. et al. <i>Nano Lett.</i> 2011 , <i>11</i> , 66–72. |
| | [7] Goh, R. G. S. et al. <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2006 , <i>88</i> , 053101. |

主量子数が非整数の Slater 軌道に対する分子積分プログラムの開発

(所属なし) 石田和弘 E-mail: k-ishida@fancy.ocn.ne.jp

Development of the computer programs for molecular integrals over the non-integer n Slater-type orbitals

(No affiliation) Kazuhiro Ishida

緒言) 相対論的 Dirac 方程式の厳密解は水素様原子の場合求められていて、主量子数が非整数の Slater 軌道(NInSTO)であることが知られている。有限の原子核を考慮する場合でも原子核外部の厳密解はまったく同じである。さて相対論効果の起源は電子が原子核近傍で光速度に比べて遅くない速度で運動する事と考えられている。従って相対論効果の計算には原子核近傍を正しく記述する基底関数を用いるのが適当と考えられる。しかしながら現実には原子核近傍を正しく記述できない Gauss 型軌道(GTO)を用いた計算が行われている現状である。これは NInSTO に対する分子積分公式および計算プログラムが未開発のためと考えられる。そこで NInSTO に対する分子積分公式および計算プログラムの開発を行ったので報告する。

定義) 本研究で用いる NInSTO は次の表式とする。

$$NInSTO = \chi_A(\vec{r}_A) = r_A^{\nu_A - \ell_A - 1} \exp[-\zeta_A r_A] S_{\ell_A m_A}(\vec{r}_A) \quad (1)$$

ただし $0 \leq n_A - 1 < \nu_A \leq n_A$ とする。ここで n_A は通常の主量子数 (整数) である。Dirac 方程式の厳密解では Z_A を核電荷 C を光速度定数 ($C = 137.0388$) として

$$r_A^{\nu_A - 1} \sum_{n=0}^{n_A - 1} c_n r_A^n \quad (\nu_A = \sqrt{1 - (Z_A / C)^2}; \text{多項式部分は } n_A - 1 \text{ 次}) \quad (2)$$

であるが本研究では(2)式に限定せず広い範囲の Slater 軌道を網羅できるようにした。また Solid Harmonics は

$$S_{\ell_A m_A}(\vec{r}_A) = r_A^{\ell_A} P_{\ell_A}^{|m_A|}(\cos \theta_A) \begin{cases} \sqrt{2} \cos |m_A| \phi_A & (m_A > 0) \\ 1 & (m_A = 0) \\ \sqrt{2} \sin |m_A| \phi_A & (m_A < 0) \end{cases} \quad (3)$$

とし分子積分なので厳密解の複素関数を実関数化したものを用いる。なお本研究では原子単位系を用いる。

分子積分) さて求めるべき分子積分であるが、一電子積分の多くは

$$OEI = \int d\vec{r} \chi_A(\vec{r}_A) \frac{S_{Lm}(\vec{r}_C)}{r_C^{2\ell+1}} \chi_B(\vec{r}_B) \quad (4)$$

二電子積分は

$$TEI = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_A(\vec{r}_{1A}) \chi_C(\vec{r}_{2C}) \frac{S_{Lm}(\vec{r}_{12})}{r_{12}^{2\ell+1}} \chi_B(\vec{r}_{1B}) \chi_D(\vec{r}_{2D}) \quad (5)$$

の形式をしているものを考える。例えば (L, ℓ) の値で分類すると

$(L = \ell = 0)$ のとき OEI = 核引力積分、 TEI = 電子反撥積分

$(L = \ell = 1)$ のとき OEI = Field integral, TEI = スピン軌道相互作用積分

$(L = 2, \ell = 1)$ のとき TEI = Breit 相互作用積分

$(L = \ell = 2)$ のとき OEI = Field Gradient integral, TEI = スピン-スピン相互作用積分等々である。いまもし基底関数が GTO であったとき(4)式および(5)式の積分が収束する必要十分条件は $0 \leq \ell \leq L$ である[文献 1]。さて基底関数が NInSTO であるとき(4)式および(5)式の積分が収束する十分条件が $0 \leq \ell \leq L$ であることが簡単に証明できる。それは(4)式および(5)式の積分の近似値を常にいわゆる STO-NG 展開近似により計算できることを意味する。ただしひとつの主量子数 ν_A に対応して展開係数および軌道指数(exponent)を個々に定めねばならない。STO-NG 展開の電子反撥積分に対する近似精度は主量子数が整数の場合 $N=23$ で相対誤差 $10^{**}(-15)$ (有効桁数 15) が得られている。また必要な積分公式は三次元 Fourier 変換[文献 1]を用いて容易に求まる。

最小自乗法) STO-NG 展開の係数および軌道指数を定めるには最小自乗法を用いるがこれは線形計画法および非線形計画法となる。すなわち展開係数を定めるのには線形計画法を用いて連立一次方程式 $\sum_{q=1}^N C_q S_{pq} = F_p$ を解けばよい。こ

ここで C_q は展開係数 $S_{pq} = \int d\vec{r} |S_{\ell_A m_A}(\vec{r})|^2 \exp[-\alpha_p r^2 - \alpha_q r^2]$

$F_p = \int d\vec{r} |S_{\ell_A m_A}(\vec{r})|^2 r^{\nu_A - \ell_A - 1} \exp[-\alpha_p r^2 - \zeta_A r]$ である。exponents $\{\alpha_p\}$ をさだめる

には $f(\{\alpha_p\}) = \sum_p \sum_q C_p S_{pq} C_q - 2 \sum_p F_p C_p$ を非線形関数として最小化すればよい

(非線形計画法) [文献 2]

計算プログラム) 現在作成済みのプログラムは一電子積分が(1)重なり積分(2)運動エネルギー積分(3)運動量積分(4)核引力積分(点電荷核および数種の有限核モデル)(5)双極子能率積分(6)Field integral(7)Field gradient integral である。二電子積分は現在電子反撥積分のみである。今後はその他の二電子積分プログラムの順次作成を予定している。

[文献 1] K. Ishida, J. Comput. Chem. **33**, 924-936 (2012)

[文献 2] R. Fletcher, "Practical methods of optimization", Vol. 2 (1981)

誘電率依存の遮蔽 Hartree-Fock および

Slater 交換ポテンシャルの理論的研究

(理研・計算機構) ○島崎智実、中嶋隆人

Theoretical study on dielectric-dependent Hartree-Fock and Slater exchange potential

(RIKEN・AICS) ○Tomomi Shimazaki, Takahito Nakajima

第一原理計算法は様々なマテリアルの物理・化学的性質を調べるために使われている。特に材料の研究では、密度汎関数理論(DFT)の枠組みの中で局所密度近似(LDA)に基づいた手法が広く用いられているが、LDA はバンドギャップを過小評価することが知られている。この点を改善するために、以前に 遮蔽 Hartree-Fock (HF) 交換ポテンシャルの提案を行った[1-3]。本発表では、遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャルに加えて、Coulomb-hole (COH)相互作用および遮蔽交換ポテンシャルについての議論を行う。本発表では、我々の理論の妥当性を検証するために、ダイヤモンド、シリコン、AlAs、AlP、GaAs、GaP や InP といった基本的な半導体のバンド構造を遮蔽ポテンシャルによって計算を行った。また、遮蔽 HF および Slater 交換ポテンシャルは簡略化された誘電関数より導出されており、そのため、それらのポテンシャルは次のように表式の中に露わに誘電定数を持つ。

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = -\xi \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q_{TF}(\mathbf{r})}{\sqrt{\beta}} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) F\left(\frac{\tilde{q}_{TF}(\mathbf{r})}{q_F(\mathbf{r})}\right) V_{Slater}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon_s} \frac{1}{r_{12}}$$

$$F(x) = 1 - \frac{1}{6}x^2 - \frac{4}{3}x \tan^{-1} 2x^{-1} + \frac{1}{2}x \log(1 + 4x^{-2}) + \frac{1}{24}x^4 \log(1 + 4x^{-2})$$

$$q_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}$$

$$q_{TF}(\mathbf{r}) = (2/\sqrt{\pi})(3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/6}$$

$$\tilde{q}_{TF}(\mathbf{r}) = q_{TF}(\mathbf{r}) \sqrt{\beta^{-1}(1 + (\epsilon_s - 1)^{-1})}$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度、 $q_F(\mathbf{r})$ はフェルミ波数、 $q_{TF}(\mathbf{r})$ は Thomas-Fermi 遮蔽長である。上式は COH 相互作用をもった遮蔽 HF および Slater 交換ポテンシャルであり、誘電定数 ϵ_s を材料依存パラメータとして使っている。我々は、誘電定数 ϵ_s を自動的に決定するために、SCF ループ中に誘電定数を決定するための式を組み込む手法の検討も行

った。図 1 は遮蔽ポテンシャル法によって計算されたバンドギャップを実験結果と比較して記載したものである。図中の直線に近づくほど、実験と理論の結果が一致する。図から、LDA はバンドギャップを過小評価していることが分かる。一方、B3LYP 法はダイヤモンドの場合は良い一致を示すが、バンドギャップの小さな半導体では過大評価する傾向がある。遮蔽ポテンシャル法の理論によれば、ポテンシャルに組み込まれる HF 交換項は誘電定数 ϵ_s の逆数に比例する。バンドギャップの小さな材料では誘電定数 ϵ_s が大きく、HF 交換項の割合は小さくなる。一方、B3LYP 法ではすべての半導体で HF 交換項に対して同一の割合を用いていることが、バンドギャップの小さな材料で B3LYP 法がバンドギャップを過大評価する原因であると考えられる。遮蔽ポテンシャルは実験と良い一致を示すことを確認できる。

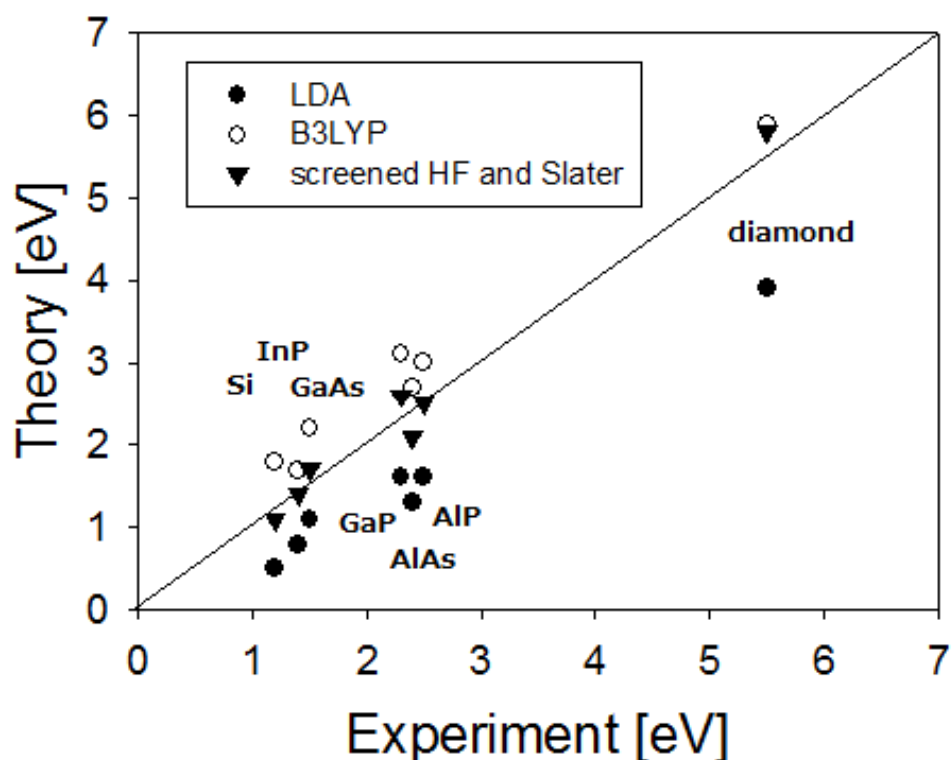


図 1 実験・理論のバンドギャップの対比

当日は、誘電率に依存した遮蔽交換ポテンシャルの導出に加えて、誘電率依存の遮蔽ポテンシャルを用いた計算結果の詳細についても議論を行う。

- [1] T. Shimazaki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **466**, 91, 2008.
- [2] T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **130**, 164702, 2009.
- [3] T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **132**, 224105, 2010.

4E16

原子核の量子効果を考慮した硫化水素イオンクラスター における水素結合の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ¹, 東大院・総文²)

○緒方勇大¹、河津励^{1,2}、立川仁典¹

Theoretical investigation of the intra-cluster hydrogen bond in hydrogen sulfide cluster ion with nuclear quantum effect

(Yokohama City Univ.¹, The Univ. of Tokyo²)

○Yudai Ogata¹, Tsutomu Kawatsu^{1,2}, Masanori Tachikawa¹

【序論】 低障壁水素結合 (LBHB) では二つの原子間で水素原子が共有されるため、水素結合を成す二つの重原子の距離が非常に短いこと、水素結合を成す水素原子が重原子間の中央に位置すること、また相対的に水素結合エネルギーが大きいことが特徴である。現実の系では Fig. 1 (i)(ii)に示した H_3O_2^- や N_2H_7^+ のような小さなイオンクラスター内に存在することが示唆されている [1-4]。実際、 H_3O_2^- と N_2H_7^+ の重原子間距離と反応障壁の高さは 2.463 \AA , 0.2 kcal/mol と 2.785 \AA , 2.2 kcal/mol となり、上記の条件に適合する。さらに近年の研究から、LBHBはプロトン化リシン[5]や Photoactive Yellow Protein[6]のような生体分子中にも存在することが示唆されており、生体分子全体の構造・機能に対して LBHB が与える影響も議論されはじめている。

本研究では、新たに LBHB の候補として Fig. 1 (iii)に示した硫化水素イオンクラスター (H_3S_2^-) に着目する。 H_3S_2^- は重原子間距離こそ 3.383 \AA と比較的長いものの、反応障壁は 1.1 kcal/mol と、 H_3O_2^- や N_2H_7^+ と同様に低い。一方で、硫化水素イオンクラスターは実験的に扱うことが困難なため、理論的アプローチで構造を明らかにすることが期待されている [7,8]。

このような特異的な水素結合である LBHB を理論的に解析するためには、電子状態計算だけでなく、原子核の量子効果と温度効果を考慮した計算が不可欠である [2-5]。そこで本研究では、 H_3S_2^- に対して原子核の量子効果と温度効果を共に考慮できる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を適用し、クラスター内の水素結合構造を精密に解析した。あわせて温度依存性も含めた計算も行った。

【手法・計算条件】 経路積分法は N 個の量子的な原子核を $N \times P$ 個の古典質点 (ビーズ) として展開することで、原子核の量子性を表現する手法である。配置生成には温度制御法として massive Nosé-Hoover chain 法を用

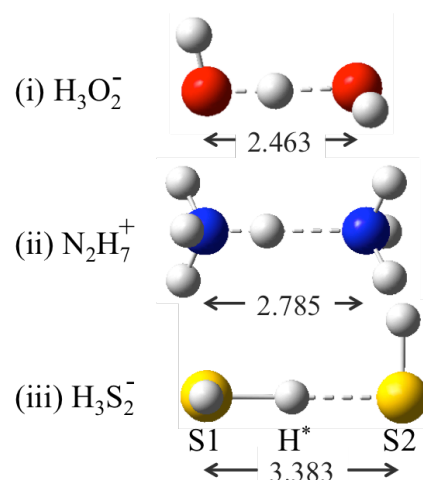


Fig. 1: Schematic illustrations of small ion clusters (i) H_3O_2^- , (ii) N_2H_7^+ , (iii) S_2H_3^- .

いた分子動力学法を採用した。本研究では 50 K、150 K、300 K の三種類の温度で PIMD シミュレーションを実行し、ビーズ数 P をそれぞれ 96、32、16 とした。すべての温度のシミュレーションにおいて、ステップ数 100,000 step、ステップ幅 0.1 fs とした。また、原子核の量子性を考慮しない従来の分子動力学法 (CLMD) も、同様の温度で 800,000 step ずつ行った。これらのシミュレーションにおける全ての原子間相互作用は電子状態計算を用いて RI-BHLYP/ def2-TZVP により評価した。

【結果・考察】 H_3S_2^- の水素結合における水素原子の位置を相対的に評価するために、パラメータ $\delta_{\text{H}^*} = R_{\text{S}_1\text{H}^*} - R_{\text{S}_2\text{H}^*}$ を定義した。各温度における PIMD と CLMD から得られた δ_{H^*} の一次元分布を Fig. 2 に示す。(a), (b), (c) はそれぞれ 50 K と 150 K、300 K の CLMD と PIMD から得られた分布である。まず(a) 50 K に着目すると、CLMD において $\delta_{\text{H}^*} = \pm 0.7 \text{ \AA}$ ほどにピークをもつのにに対し、PIMD においては $\delta_{\text{H}^*} = 0 \text{ \AA}$ に分布が多く存在し、全体に PIMD では非局在化していることがわかる。これは 50 K において、水素原子が重原子間の中央付近に多く位置することを意味し、LBHB の特徴と一致する。このことから 50 K という低温では H_3S_2^- クラスタではその内部に LBHB をもつことが示唆される。また、(b) 150 K においても、PIMD における $\delta_{\text{H}^*} = 0 \text{ \AA}$ の分布がわずかに減少するが依然水素原子が中央にいるという傾向が強い。一方で、(c) 300 K まで温度が上昇すると CLMD と同様に PIMD でも明確にダブルピークとなり、LBHB の特徴を失うことがわかった。さらに、高温領域では PIMD と CLMD の両方の分布が、熱揺らぎにより低温時より広域に分布をもつことがわかる。以上の結果から、 H_3S_2^- は低温においては LBHB をクラスタ内にも有するが、温度上昇に伴い室温においては水素結合水素が重原子近傍に局在化する、温度依存性の強いイオンクラスタであることを見出した。

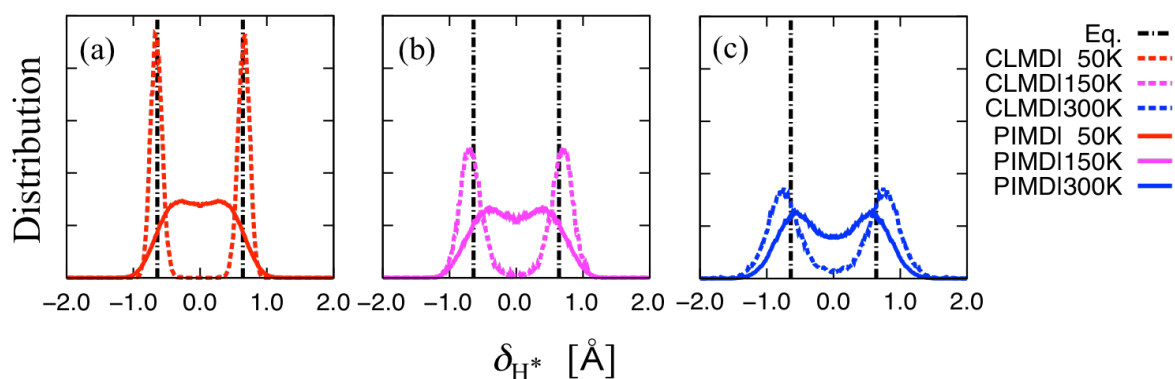


Fig. 2: One-dimensional distributions with respect to δ_{H^*} at (a) 50 K, (b) 150 K, and (c) 300 K. Black dashed-dotted, red dash, purple dash, blue dash, red solid, purple solid, blue solid lines show equilibrium structure, CLMD at 50 K, CLMD at 150 K, CLMD at 300 K, PIMD at 50 K, PIMD at 150 K, PIMD at 300 K, respectively.

Reference: [1] G. A. Jefferey, Oxford University Press (1997). [2] M. Tachikawa, *et al.* JACS, 127, 11908 (2005). [3] K. Suzuki, *et al.* JCP, 129, 144310 (2008). [4] H. Ishibashi, *et al.* CPC, 9, 383 (2008). [5] Y. Ogata, *et al.* RSC Advances, 3, 25252 (2013). [6] S. Yamaguchi, *et al.* PNAS, 106, 440 (2009). [7] J. A. Tossell, *et al.* Geochem. Trans. 4, 28 (2003). [8] M. Meot-Ner, *et al.* Chem. Rev. 105, 213 (2005).

4E17

高精度相対論的量子化学法による遷移金属錯体の生成エンタルピー計算

(早大先進理工¹、早大理工研²、JST-CREST³、京大 ESICB⁴)

○清野淳司¹、中嶋裕也¹、中井浩巳^{1,2,3,4}

Calculations of enthalpies of formation of transition-metal complexes by highly accurate relativistic quantum-chemical method

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB, Kyoto Univ.⁴)

○Junji Seino¹, Yuya Nakajima¹, and Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】 遷移金属錯体など重原子を含む系では相対論効果の重要性がしばしば指摘されてきた。しかし、相対論効果をどの程度厳密に取り扱う必要があるかは必ずしも明確な指針は示されてこなかった。そのため、通常は相対論効果を簡便に考慮し、内殻電子を有効ポテンシャルで表する擬ポテンシャル (PP) 法 (有効内殻ポテンシャル (ECP) 法やモデル内殻ポテンシャル (MCP) 法など) が広く用いられている。我々はこれまでに実用的な全電子 (AE) 相対論的量子化学計算手法の開発に取り組んできた。具体的には、4 成分 Dirac 法と同等の精度で電子状態の記述が可能な 2 成分相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH/IODKH) 変換法[1,2]を基盤に、局所ユニタリー変換 (LUT) 法の開発[3,4]および分割統治法への拡張[5]、そして、その解析的微分法の開発[6]を完了した。そこで本研究では、開発した手法を用いて遷移金属錯体の気相中における生成エンタルピーを算出し、どのような相対論効果が高精度予測に必要な系統的に議論する。

【全電子計算手法と擬ポテンシャル法の関係】 AE と PP の関係を図 1 にまとめる。上位ほど相対論効果の精度が良いことを示している。価電子のみの Huzinaga-Cantu (HC) 方程式に基づいた MCP や凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法[8]では、AE であらわに扱う内殻電子を、原子で決定された内殻ポテンシャルとして近似する。また Phillips-Kleinman (PK) 方程式に基づいた ECP では価電子軌道の代わりに、内殻部分に節を持たない擬価電子軌道を用いる。また通常の ECP/MCP 計算ではスピン軌道相互作用などのスピンに依存した内部磁場 (SD) 効果を考慮されない。

【計算方法】 まず構造、ゼロ点補正、並進・振動・回転エネルギーを LUT-IODKH/C- MP2 レベルで得た。電子エネルギーの算出には AE では DKH4 ハミルトニアンを、ECP では LANL と SDD を採用した。基底関数は

第 4 周期以上の重元素に quadruple-zeta を、軽元素に triple-zeta レベル (ともに分極関数を含む) を用いた。計算手法として MP2 を使い、さらに高次電子相関効果として、一段低いレベルの基底関数 (重元素に triple-zeta、軽元素に double-zeta) による CCSD(T) と MP2 の差を加えた。LANL

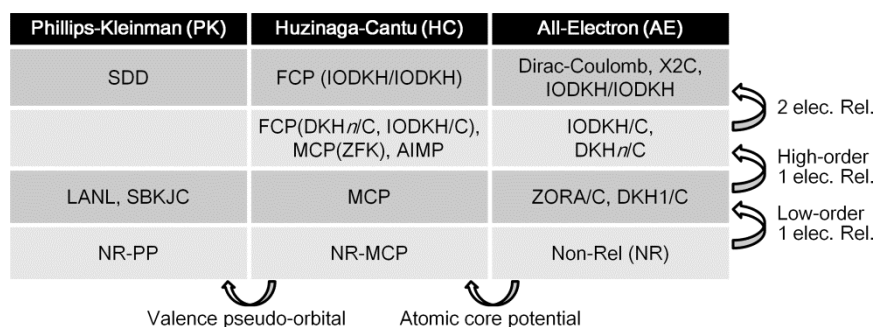


Figure 1. Relationship between PPs and AE in terms of accuracy of relativistic effect and PP treatment.

と SDD は SD 効果を含まないスピンプリー (SF) レベルで計算し、AE は IODKH/C による一般化 MP2 計算で SD 効果を考慮した。

【結果と考察】図 2 に第 4~6 周期元素を含む 8 つの遷移金属錯体の生成エンタルピーにおける実験値からの差 (kcal/mol) を示す。この結果、AE は平均絶対誤差 (MAE) が 6.4 kcal/mol と LANL や SDD に比べて非常に小さく、実験値を高精度に再現することが確認された。

図 1 で示したように LANL や SDD と AE との差は主に、相対論効果の精度の違い、凍結内殻 (FZC) 近似であり、本計算ではさらに SD 効果も加わる。表 1 に生成エネルギーにおける MP2 の FZC 効果 (最外殻軌道のみをあらわに考慮し、それ以外の化学内殻軌道を固定) と SD 効果の Hartree-Fock (HF) と MP2 レベルでの寄与をまとめた。用いたハミルトニアンはすべて IODKH/C である。この結果、FZC は 7-59 kcal/mol の寄与があり、無視できないことがわかる。また CdEt₂ で SD は約 100 kcal/mol と大きく、LANL や SDD の約-80 kcal/mol の誤差の主な原因となる。OsO₄ で SD は約 51 kcal/mol であり、FZC は逆符号の約-31 kcal/mol である。つまり、LANL や SDD では両効果の相殺により AE や実験値に近づくことがわかる。

このように遷移金属錯体の生成エンタルピー計算には通常 ECP 計算で無視された内殻電子の寄与が重要であり、SD 効果も大きく関与する。当日は他の遷移金属錯体も含めた精度、各手法での最適構造における相違、相対論効果の寄与、HF/MP2 計算における各内殻電子の寄与などを精査することで、より詳細な議論を行う。

【参考文献】 [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244108 (2012). [4] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [5] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [6] Y. Nakajima, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 244107 (2013). [7] H. Mori, T. Zeng, and M. Klobukowski, *Chem. Phys. Lett.* **521**, 150 (2012). [8] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014).

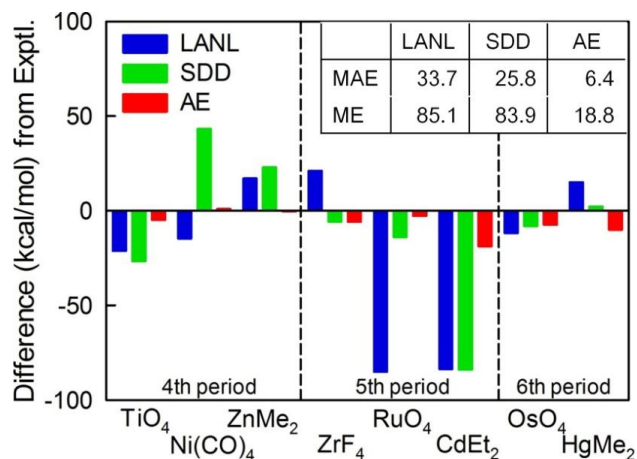


Figure 2. Differences of gas-phase enthalpies of formation from experimental values (kcal/mol).

Table 1. Frozen core (FZC) effect in MP2 and spin-dependent (SD) effect in HF and MP2 (kcal/mol).

Period	Mole.	FZC	SD	
		MP2	HF	MP2
4	TiF ₄	-19.1	0.1	0.2
	Ni(CO) ₄	-58.4	1.5	0.3
	ZnMe ₂	-14.8	0.0	0.0
5	ZrF ₄	-13.1	0.7	1.0
	RuO ₄	-19.2	1.6	6.3
	CdEt ₂	-14.8	67.8	32.3
6	OsO ₄	-31.4	43.2	8.3
	HgMe ₂	-7.7	-2.5	0.0