

第一原理計算によるナノテクノロジー研究

横浜国大・院・工 大野 かおる、石井 聰

理化学研究所・中央研究所 飯高 敏晃

東京大学・院・応用化学、筑波大学・院・数理物質科学 重田 育照

東北大学・多元研 Pichierri, Fabio

東北大・金研 川添 良幸、水閔 博志、佐原 亮二、Belosludov, R. V.

1. はじめに

本共同研究では、我々が開発してきた新しい計算技術とスーパーコンピュータを駆使して、ナノテクノロジー技術の基盤をなす新しい有用な機能性新素材の理論設計を目指す。具体的には、

- 電子線照射によって形成される分子融合型 C₆₀ポリマー
- ⁷Beなどの放射性同位体を内包する C₆₀の原子核反応の加速
- 高圧下での C₆₀の新しい結晶構造
- Be 内包 C₆₀への水素分子内包
- 星型や櫛型などの様々なトポロジーを持つ高分子ネットワーク溶液
- 溶液中で向かい合う高分子ブラシ
- デンドリマーの光捕集機能
- ナノクラスターの光電子分光スペクトル

などに関する第一原理計算やシミュレーションを行い、ナノテクノロジーの発展に寄与する成果を生み出すことを目標とする。

2. 研究経過

我々は我が国希少の純国産の第一原理計算手法として「全電子混合基底法」TOMBO (TOhoku Mixed Basis Orbitals method) を開発し、それを C₆₀への異種原子内包に関する第一原理分子動力学シミュレーションなどに応用してきた。全電子混合基底法は1粒子波動関数を数値原子軌道関数と平面波の線形結合で表現するもので、芯電子のような空間的に局在した状態から真空準位よりも上の自由電子状態までを記述することができる。我々は、この方法をさらに電子励起状態の取り扱いにも応用し、時間依存密度汎関数理論に基づくダイナミクス・シミュレーションや多体摂動論に基づく光電子分光スペクトルの GW 計算などを行っている。また、我々は良溶媒中でフレキシブルな高分子ネットワークのコンフォメーションを効率的に生成し、そのエントロピーを勘定できるエンリッチメント・モンテカルロ・アルゴリズムを開発し、それを用いて星型や櫛形の高分子や高分子ブラシなどのシミュレーションを行っている。さらに、いろいろな計算手法を用いて、最新ナノ物質の構造や電子状態に関する計算を行っている。

3. 研究成果

主な研究成果は以下の通りである。

最近、東北大学大学院理学研究科附属原子核理学研究施設の大槻勉准教授の実験により、⁷BeがC₆₀に内包されると、極低温では電子捕獲崩壊 (electron capture (EC) decay) による放射性半減期が1.5%短くなることをつきとめた。我々は、Beを内包したC₆₀に対して、Beの原子核位置での電子密度を全電子混合基底法による第一原理計算により計算し、その電子密度がどのようにC₆₀空洞内部におけるBeの吸着位置に依存するかを詳細に解析した。それにより、この系を極低温に冷やすと、Beが最安定位置であるC₆₀の中心に固定されることにより、⁷Beの放射性半減期がさらに短くなるという大槻助教授の実験を説明することに成功した。これは川添研究室で博士課程を修了した森里嗣生氏（現：アクセラリス株式会社勤務）との共同研究の成果である。

また、東京工業大学原子炉研究所の尾上順准教授らはC₆₀結晶パウダーに電子線照射した物質の電気伝導度測定を行い、それが電気伝導性を示すことを見出している。我々は、C₆₀同士が分子融合してポリマー状の構造になったものとして（図1）、その電子状態を計算し、半金属的なバンド構造が得られる可能性を示した。

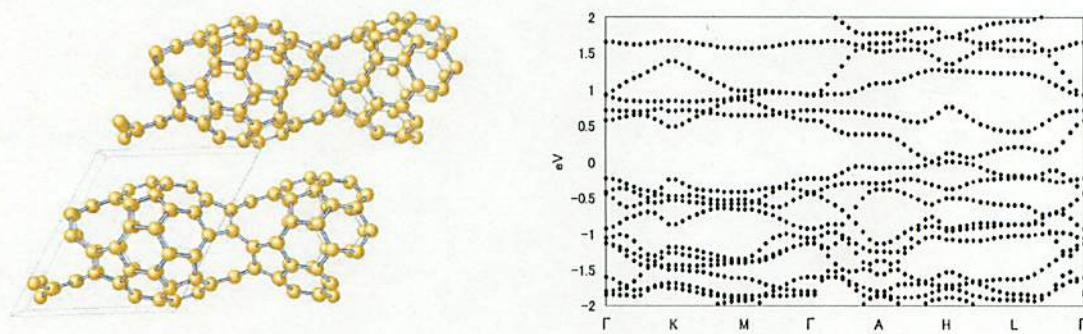


図1. 分子融合型C₆₀ポリマーの構造と半金属的な電子状態

飯高らは、C₆₀結晶が15 GPa, 600°Cの条件下では図2のような連結した構造となり、1次元的な電気伝導性が生ずることを明らかにした。

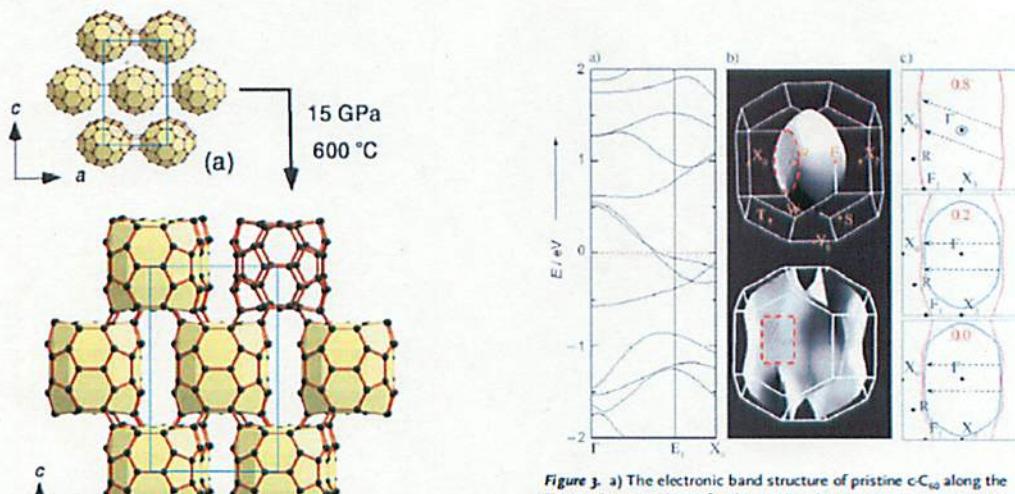


Figure 3. a) The electronic band structure of pristine c-C₆₀ along the Γ -E_y-X_y direction. b) FS for the two bands crossing E_F . c) 2D cross sections of FS at different k_z values (planes perpendicular to Γ -Y_y and parallel to the Γ -X_y-X_y plane) in the first BZ. The extrema $k_z=0.0$ and $k_z=1.0$ indicate planes cutting through the Γ and Y_y point, respectively. Arrows indicate possible nesting vectors.

図2. 高温高圧下でのC₆₀の結晶構造とその電子状態

重田らは、 C_{60} 中のBe原子の有効電荷が、同時に内包される水素分子の数によって変化する現象を温度一定の分子動力学シミュレーションと第一原理計算により調べ（図3）、温度による水素分子の運動とともに、Be原子の位置が C_{60} 中心から離れることに原因があり、Beの有効電荷に分布があることを見出した（図4）。

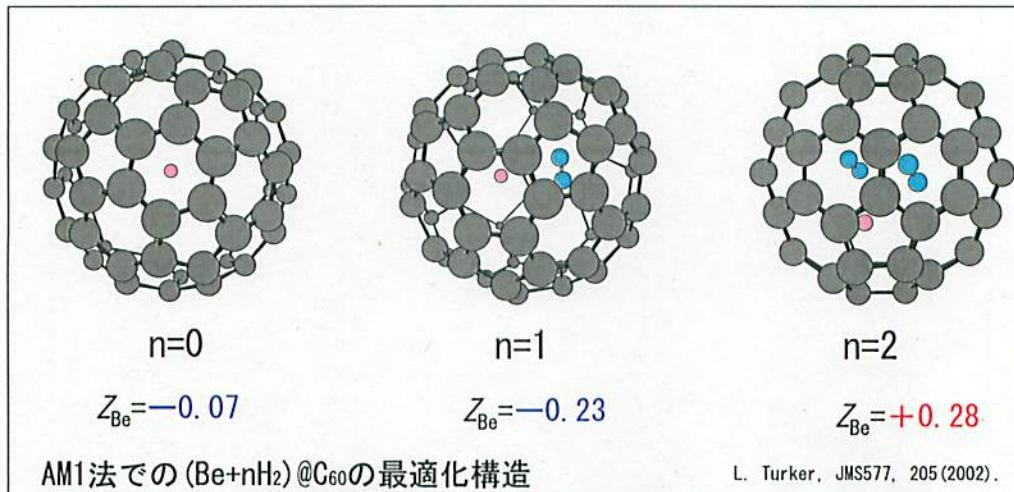


図3. $(\text{Be} + n\text{H}_2)@\text{C}_{60}$ の最適化構造とBeの有効電荷

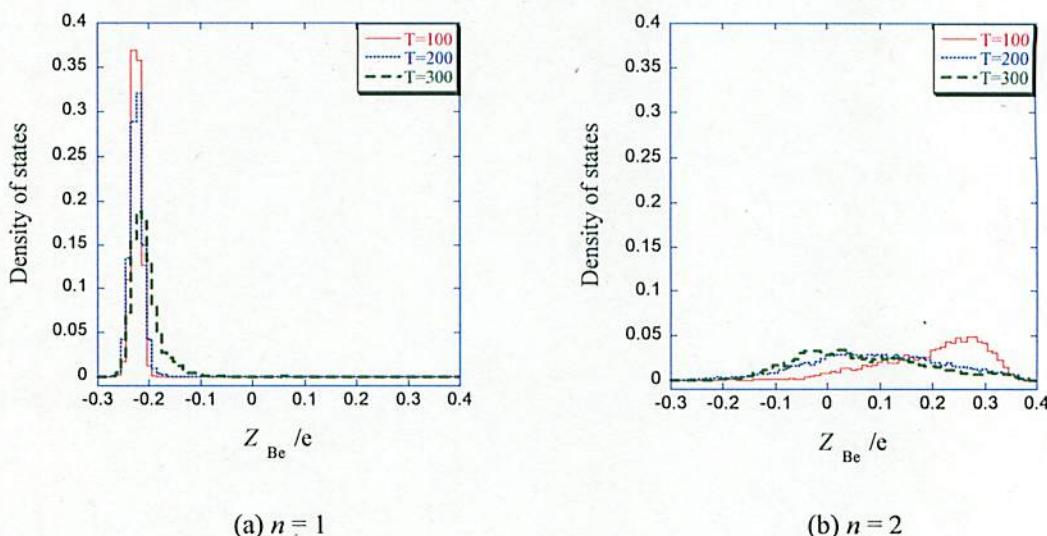


図4. 水素分子を(a) $n = 1$ 個、(b) $n = 2$ 個内包した C_{60} 中のBe原子の有効電荷分布

Pichierriらは、カーボンナノチューブが端同士で共有結合した構造を第一原理計算により調べ、特に、比較的簡単に合成できる2硫化結合($-\text{S}-\text{S}-$)、ペプチド結合($-\text{CONH}-$)、2酸化エチレン($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)、エチニル結合($-\text{C}\equiv\text{C}-$)による構造と電子状態を調べた。

4. まとめ

本共同研究成果の一部は平成20年2月にドイツ・シュプリンガー社から出版された、Kaoru Ohno, Masatoshi Tanaka, Jun Takeda, and Yoshiyuki Kawazoe (Editors) "Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) pp.1-337.にまとめられた（図5）。また、2008年1月26-28日に主催した金研ワークショップ・アジア計算材料科学コンソーシアムVO会議では数十名の外国人を含む80名を超える参加者があった。

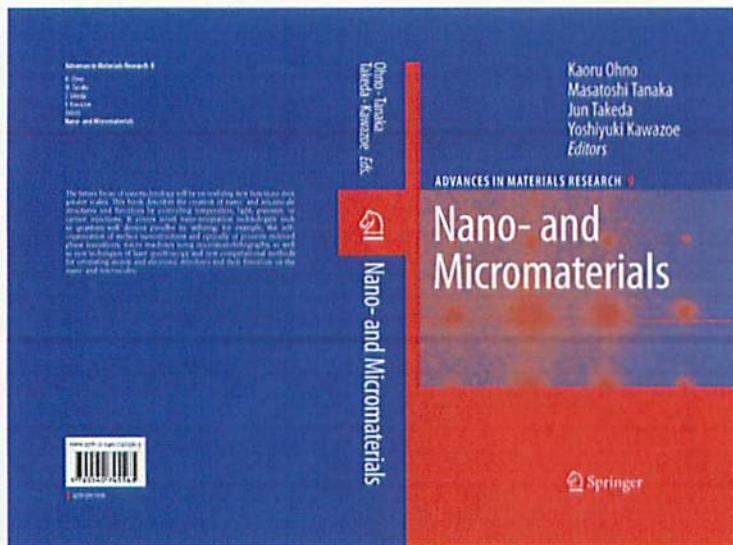


図5. 平成20年2月にSpringerから出版されたAdvances in Materials Research, Vol. 9 “Nano- and Micromaterials”的表紙(編者は大野、田中、武田、川添)。

5. 発表(投稿)論文

- Y. Kudo, T. Hira, S. Ishii, T. Morisato, and K. Ohno, “Interaction between single-walled carbon nanotube and an Fe atom”, *J. Phys.: Conference Series* **61**, 633-637 (2007)..
- Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, “First Principles Calculations of Double Ionization Energy Spectra and Two-electron Distribution Function Using T-matrix Theory”, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **156-158**, 155-157 (2007).
- K. Ohno, Y. Noguchi, S. Ueda, and J. Onoe, “Optimized 3D structures and energy bands of peanut-shaped C₆₀ polymers”, *Eur. Phys. J. D* **43**, 137-140 (2007).
- J. Onoe, T. Ito, S. Kimura, and K. Ohno, “In situ high-resolution valence photoelectron spectra of a peanut-shaped C₆₀ polymer”, *Eur. Phys. J. D* **43**, 141-142 (2007).
- K. Ohno, T. Sakamoto, T. Minagawa, and Y. Okabe, “Entropy of Polymer Brushes in Good Solvents: A Monte Carlo Study”, *Macromolecules* **40**, 723-730 (2007).
- K. Ohno, “Time-dependent Schrodinger equation approach and Bethe-Salpeter equation approach”, *Mater. Trans.* **48**, 649-652 (2007).
- Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, “Short-range electron correlations of CO₂ molecule by first principles T-matrix calculations”, *Mater. Trans.* **48**, 638-640 (2007).
- T. Ohtsuki, K. Ohno, T. Morisato, and K. Hirose, “Lifetime Measurement of ⁷Be in Beryllium Metal Crystal”, *Mater. Trans.* **48**, 646-648 (2007).
- N. Nakagawa, S. Maeda, S. Ishii, and K. Ohno, “A Monte Carlo Simulation of the Formation of Micelles in a Ternary System of Water, Oil and Amphiphilic Polymers”, *Mater. Trans.* **48**, 653-657 (2007).
- J. Onoe, Y. Ochiai, T. Ito, S. Kimura, S. Ueda, Y. Noguchi, and K. Ohno, “Electronic and electron-transport properties of peanut-shaped C₆₀ polymers”, *J. Phys.: Conference Series* **61**, 899-903 (2007).
- T. Ohtsuki, K. Ohno, T. Morisato, T. Mitsugashira, K. Hirose, H. Yuki, and J. Kasagi, “Radioactive decay speed-up at T=5K: The electron-capture decay rate of ⁷Be encapsulated in C₆₀”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 252501;1-4 (2007).
- J. Onoe, T. Ito, S. Kimura, K. Ohno, Y. Noguchi, and S. Ueda, “The valence electronic structure of cross-linked C₆₀ polymers: In situ high-resolution photoelectroscopic and density-functional

- studies”, Phys. Rev. B **75**, 233410;1-4 (2007).
13. E. Kikuchi, S. Iwata, S. Ishii, and K. Ohno, “First-principles *GW* calculations of GaAs clusters and crystal using an all-electron mixed basis approach”, Phys. Rev. B **76**, 075325;1-9 (2007).
 14. Y. Kodama, S. Ishii, and K. Ohno, “Dynamics simulation of a π -conjugated light-harvesting dendrimer”, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 365242;1-8 (2007).
 15. H. Suzuki, S. Oguri, T. Kon, T. Yokoi, S. Ishii, K. Ohno, and J. Takeda, “Luminescence properties and relaxation processes of strongly correlated organic radical TTTA crystals and molecules”, J. Lumin. **128**, 789-791 (2008).
 16. T. Ohtsuki, K. Hirose, and K. Ohno, “Electron-Capture Decay Rate of ^7Be Encapsulated in C_{60} Cages”, J. Nucl. Radiochem. Sci. **8**, A1-A7 (2007).
 17. K. Shida, A. Kasuya, K. Ohno, Y. Kawazoe, and Y. Nakamura, “Monte Carlo calculation of second and third virial coefficients of small-scale comb polymers on lattice”, J. Chem. Phys. **126**, 154901;1-7 (2007).
 18. K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (edited) “Nano- and Micromaterials”, Series on Advances in Materials Research, Vol. 9 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) pp.1-337.
 19. K. Ohno, “General Introduction”, in “Nano- and Micromaterials”, Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 1: pp.1-17.
 20. J. Takeda, Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, “Organic radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) as strongly correlated electronic systems”, in “Nano- and Micromaterials”, Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 5: pp.144-169.
 21. S. Ishii, K. Ohno, and Y. Kawazoe, “Ab-initio *GW* calculations using an all-electron approach”, in “Nano- and Micromaterials”, Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 6: pp.171-188.
 22. Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, “First principles calculations involving two-particle excited states of atoms and molecules using T-matrix theory”, in “Nano- and Micromaterials”, Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 7: pp.189-217.
 23. A. A. Farajian, O. V. Pupysheva, B. I. Yakobson, and Y. Kawazoe, “Green’s Function Formulation of Electronic Transport at Nanoscale”, Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 8: pp.219-241.
 24. R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, and Y. Kawazoe, “Thermodynamic Properties of Materials Using Lattice-Gas Models with Renormalized Potentials”, in “Nano- and Micromaterials”, Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 11: pp.275-290.
 25. Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, I. Solovyev, and T. Sasaki, “First principles *T*-matrix calculations for Auger spectra of hydrocarbon systems”, Phys. Rev. B **77**, 035132;1-7 (2008).
 26. K. Maruyama, T. Itaka, and F. Nori, “Enhancement of entanglement transfer in a spin chain by phase-shift control”, Phys. Rev. A **75**, 012325;1-6 (2007).

27. T. Iitaka, "Pressure-induced isostructural phase transition of metal-doped silicon clathrates", Phys. Rev. B **75**, 012106;1-4 (2007).
28. H. Shimizu, T. Iitaka, T. Fukushima, and et al., "Raman and x-ray diffraction studies of Ba doped germanium clathrate Ba₈Ge₄₃ at high pressures", J. Appl. Phys. **101**, 063549;1-7 (2007).
29. J. J. Yang, J. S. Tse, Y. Yao, and T. Iitaka, "Structural and electronic properties of pristine and Ba-doped clathrate-like carbon fullerenes", Angewandte Chemie-International Edition **46**, 6275-6277 (2007).
30. S. Nomura and T. Iitaka, "Linear scaling calculation of an n-type GaAs quantum dot", Phys. Rev. E **76**, 037701;1-4 (2007).
31. J. J. Yang, J. S. Tse, and T. Iitaka, "First-principles investigation on the geometry and electronic structure of the three-dimensional cuboidal C-60 polymer", J. Chem. Phys. **127**, 134906;1-4 (2007).
32. J. S. Tse, R. Flacau, S. Desgreniers, T. Iitaka, and J. Z. Jiang, "Electron density topology of high-pressure Ba₈Si₄₆ from a combined Rietveld and maximum-entropy analysis", Phys. Rev. B **76**, 174109;1-8 (2007).
33. F. Pichierri and Y. Yamamoto, "Mechanism and chemoselectivity of the Pd(II)-catalyzed allylation of aldehydes: A density functional theory study", J. Organic Chem. **72**, 861-869 (2007).
34. K. Ohta K, T. Goto, H. Yamazaki, F. Pichierri, and Y. Endo, "Facile and efficient synthesis of C-hydroxycarboranes and C,C'-dihydroxycarboranes", Inorganic Chem. **46**, 3966-3970 (2007).
35. F. Pichierri, "Polyhedral heteroborane clusters for nanotechnology", Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications **109**, 256-274 (2007).
36. F. Pichierri and V. Galasso, "DFT study of conformational and spectroscopic properties of yatakemycin", J. Phys. Chem. A **111**, 5898-5906 (2007).
37. K. Ohta, H. Yamazaki, M. Kawahata, K. Yamaguchi, F. Pichierri, and Y. Endo, "Proton-driven conformational change in a 2-aryl-p-carborane constrained by an intramolecular C-H center dot center dot O hydrogen bond", Tetrahedron Lett. **48**, 5231-5234 (2007).
38. M. Khazaei, S. U. Lee, F. Pichierri, and Y. Kawazoe, "Computational design of a rectifying diode made by interconnecting carbon nanotubes with peptide linkages", J. Phys. Chem. C **111**, 12175-12180 (2007).
39. F. Pichierri, M. Khazaei, and Y. Kawazoe, "Quantum-chemical design of covalent linkages for interconnecting carbon nanotubes", Mater. Trans. **48**, 2148-2151 (2007).
40. M. Yamaki, K. Hoki, T. Teranishi, W. C. Chung, F. Pichierri, H. Kono, and Y. Fujimura, "Theoretical design of an aromatic hydrocarbon rotor driven by a circularly polarized electric field", J. Phys. Chem. A **111**, 9374-9378 (2007).
41. K. Ohta, H. Yamazaki, F. Pichierri, M. Kawahata, K. Yamaguchi, and Y. Endo, "Solid-state supramolecular array through cooperative pi-pi interactions of 1-(2-methoxyphenyl)-o-carborane", Tetrahedron **63**, 12160-12165 (2007).