



講演会 @北海道大学

2016.7.21 16:30~

新らしい炭素単体ナノ構造の可能性

Novel Carbon Nano-Structures

量子化学探索研究所 大野公一

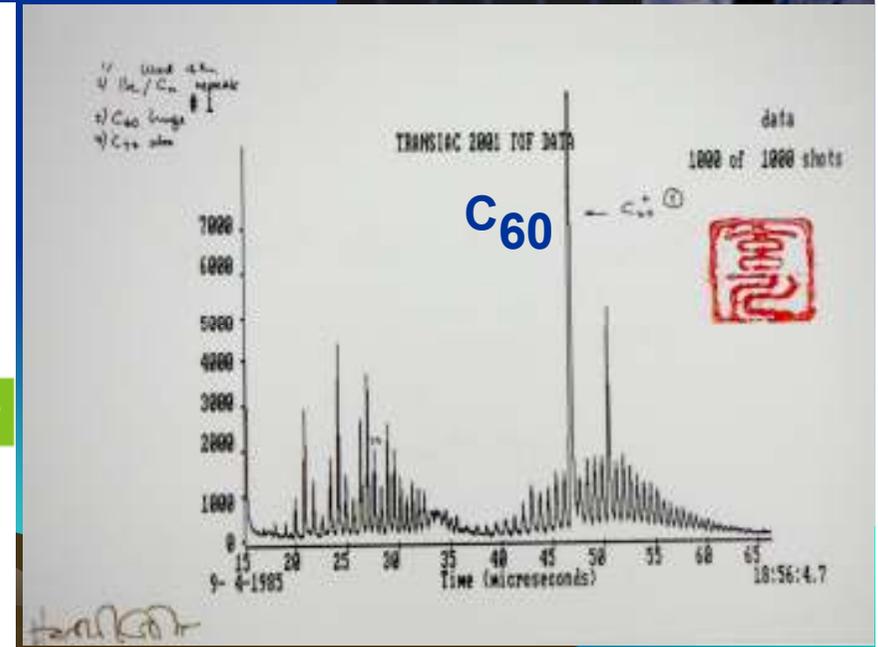
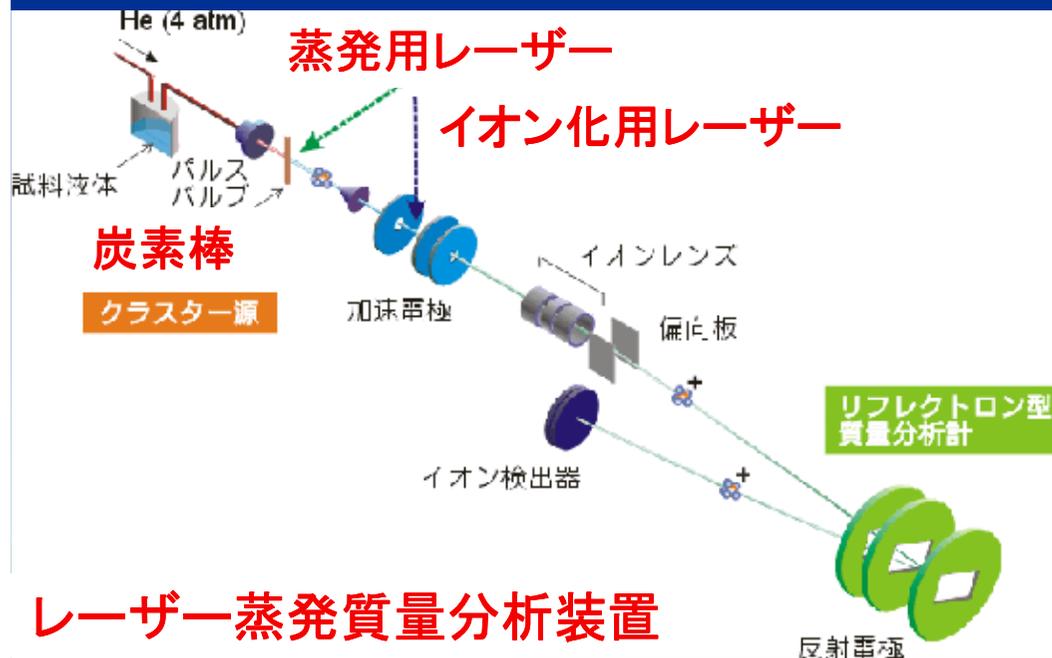
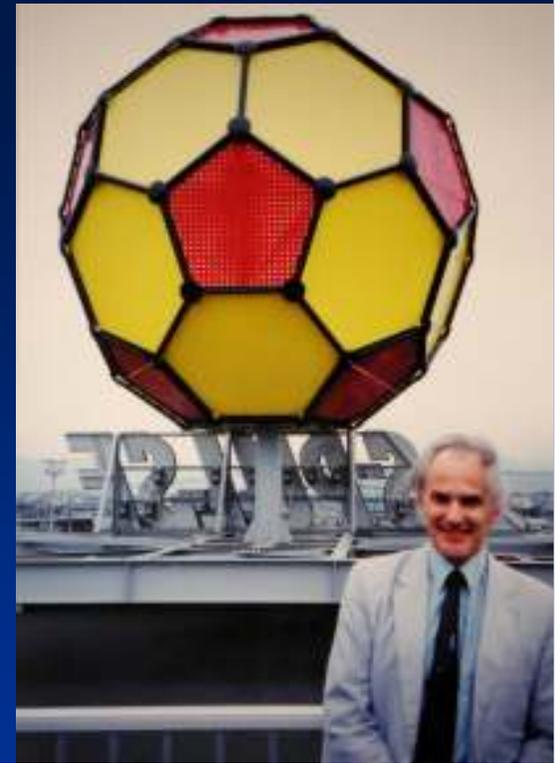
炭素 Cの単体（同素体）？

- 石墨（グラファイト）
- ダイヤモンド



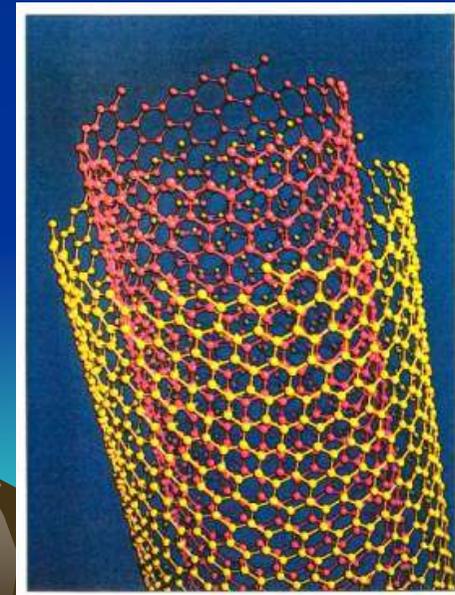
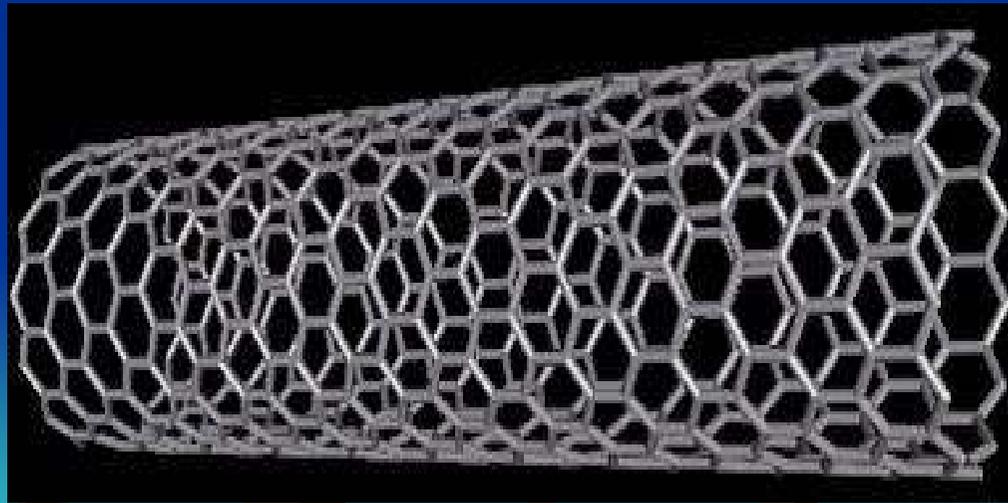
サッカーボール状炭素の発見 H.W. Kroto博士

宇宙から来る電波の謎を解くため
地上で炭素の反応実験 1985年



チューブ状炭素の発見 飯島澄男博士

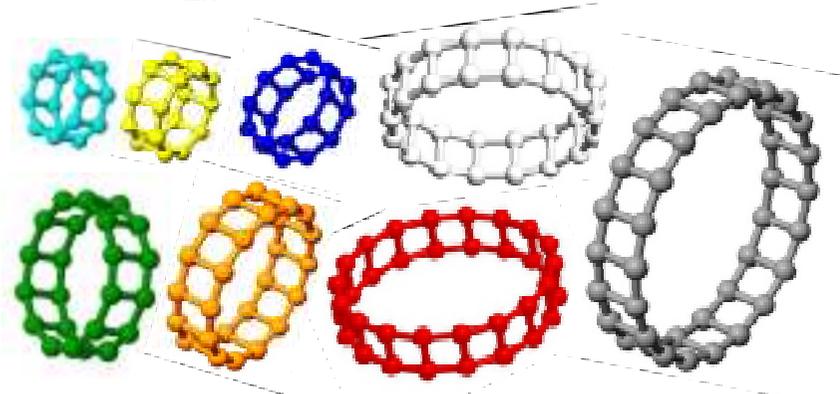
電子顕微鏡で原子の並び方を直接見よ
うとしてカーボン ナノチューブ を発見
1991年



- 黒鉛(グラファイト)
- ダイヤモンド
- フラーレン
- カーボンナノチューブ
- グラフェン

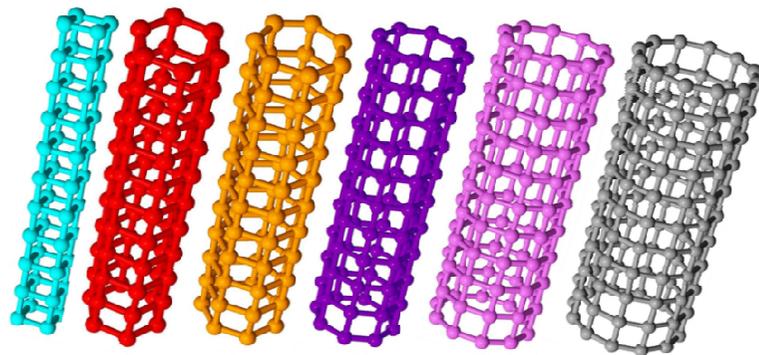
炭素構造の理論探索

Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)



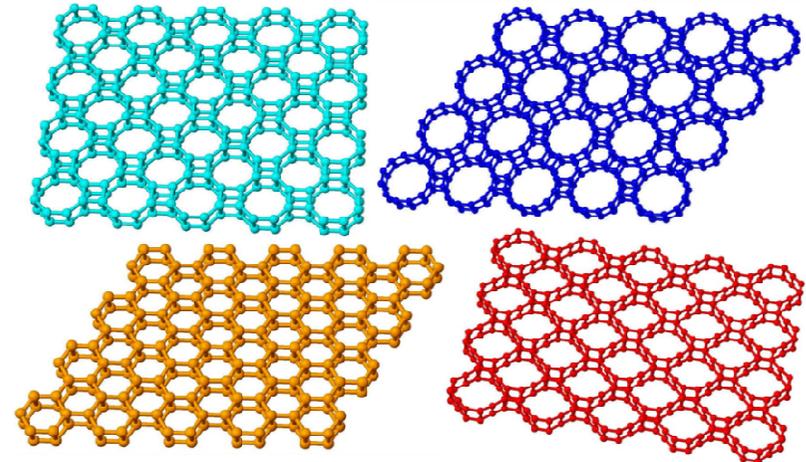
Chem. Lett. 44, 712 (2015).

Prism-Carbon Tube



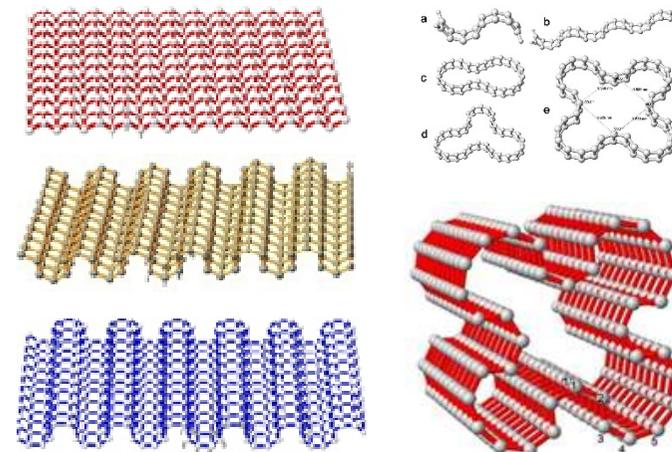
Chem. Phys. Lett. 635, 180 (2015).

Prism-Carbon Sheet



Chem. Phys. Lett. 633, 120 (2015).

Wavy Carbons



Chem. Phys. Lett. 639, 178 (2015).

- 化学の可能性？

化合物の現在数 (CAS registry): 1億種類

12種の原子の鎖: $12!/2 = 2$ 億4千万種類

①-②-③-④-⑤-⑥-⑦-⑧-⑨-⑩-⑪-⑫



膨大な数の 未知物質が 発見されず眠っている。

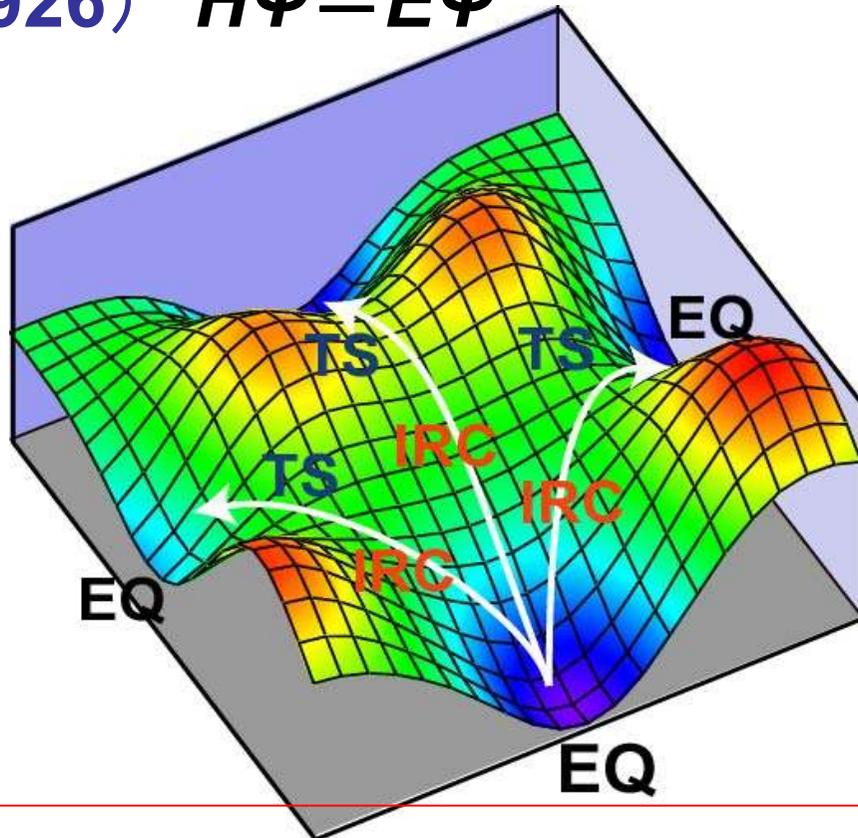
- 未知物質の理論探索

- 結合モデル (MOLGEN等) に基づく探索
- 半経験的量子化学計算 (PM6等) に基づく探索
- 非経験的量子化学計算に基づく探索

ポテンシャル表面の理論探索

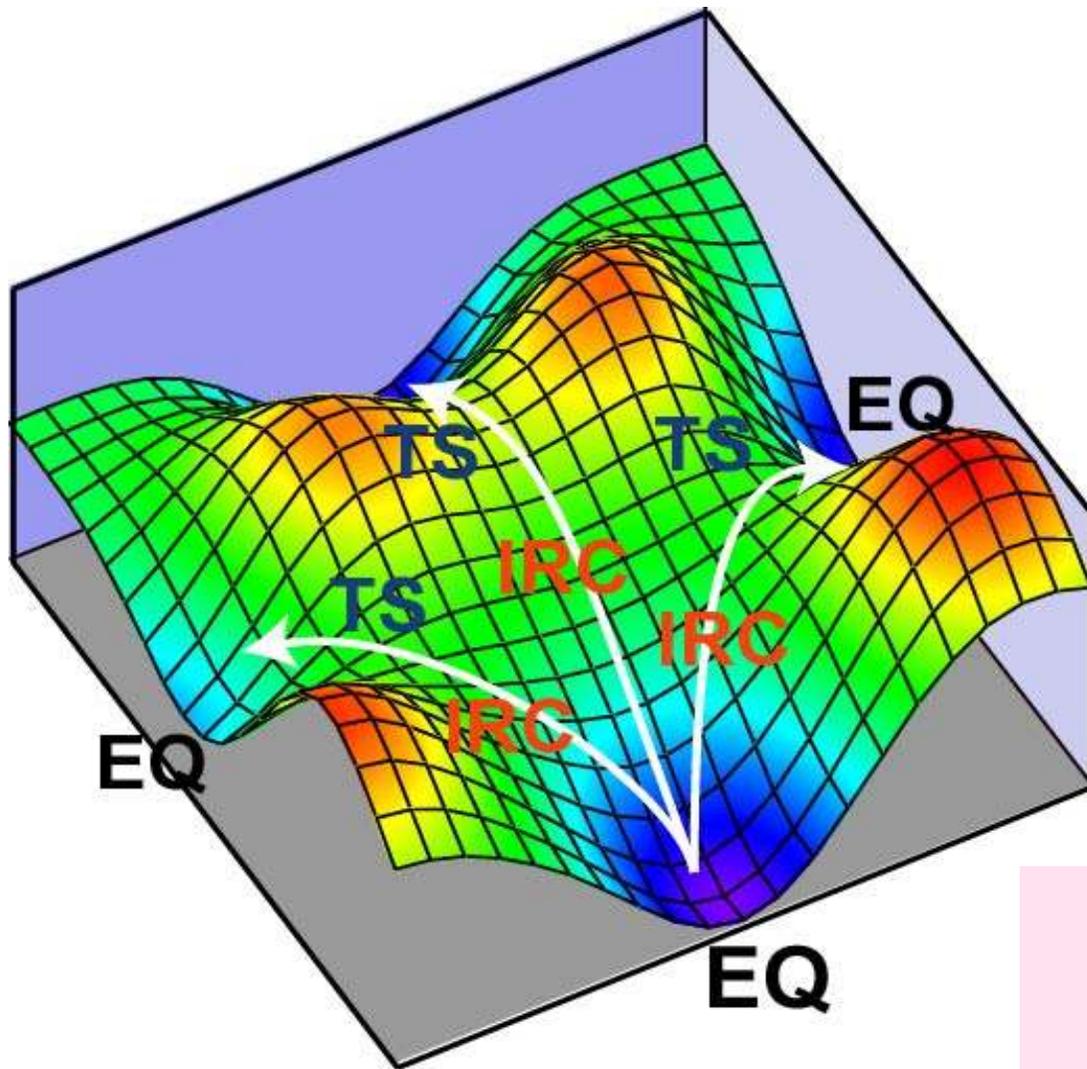
原理的に可能

(1926) $H\Psi = E\Psi$



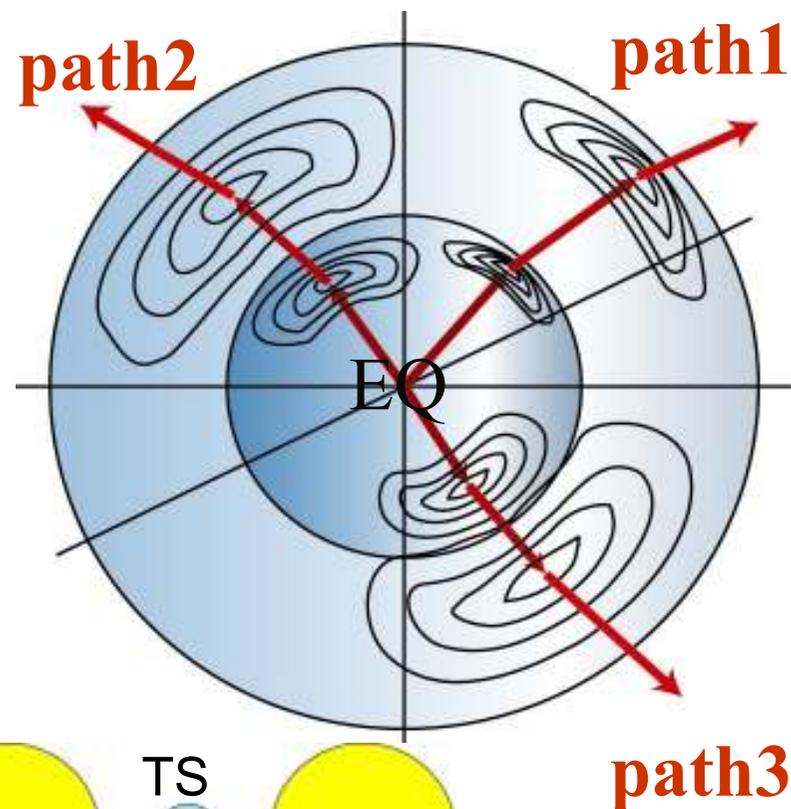
- 極小点：平衡構造 (EQ)
- 鞍点：遷移状態 (TS)
- 最大傾斜線：固有反応経路 (IRC)

サンプリング(格子点)法は
莫大な無駄(無意味な調査)をする！



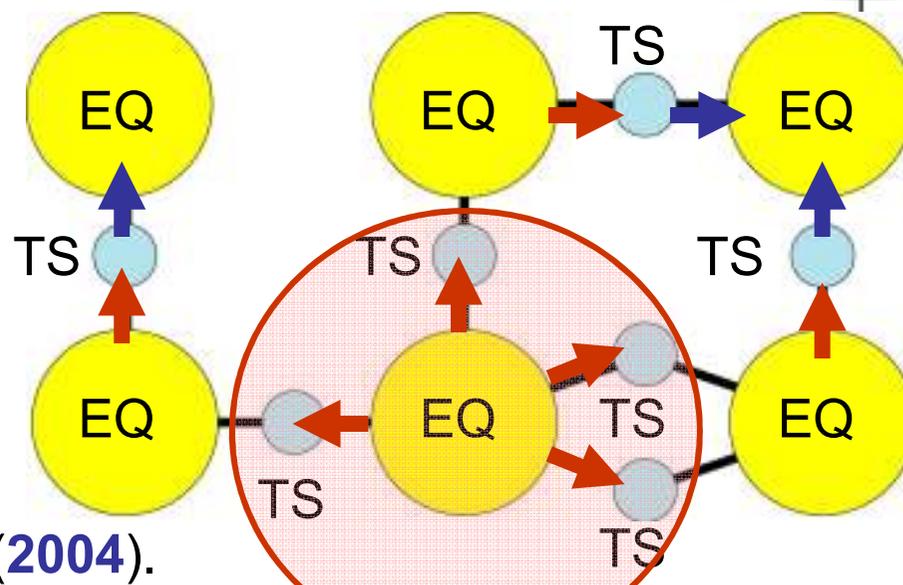
無駄をなくせば
解決する！

平衡点(EQ)から、如何にして反応経路を見つけるか？



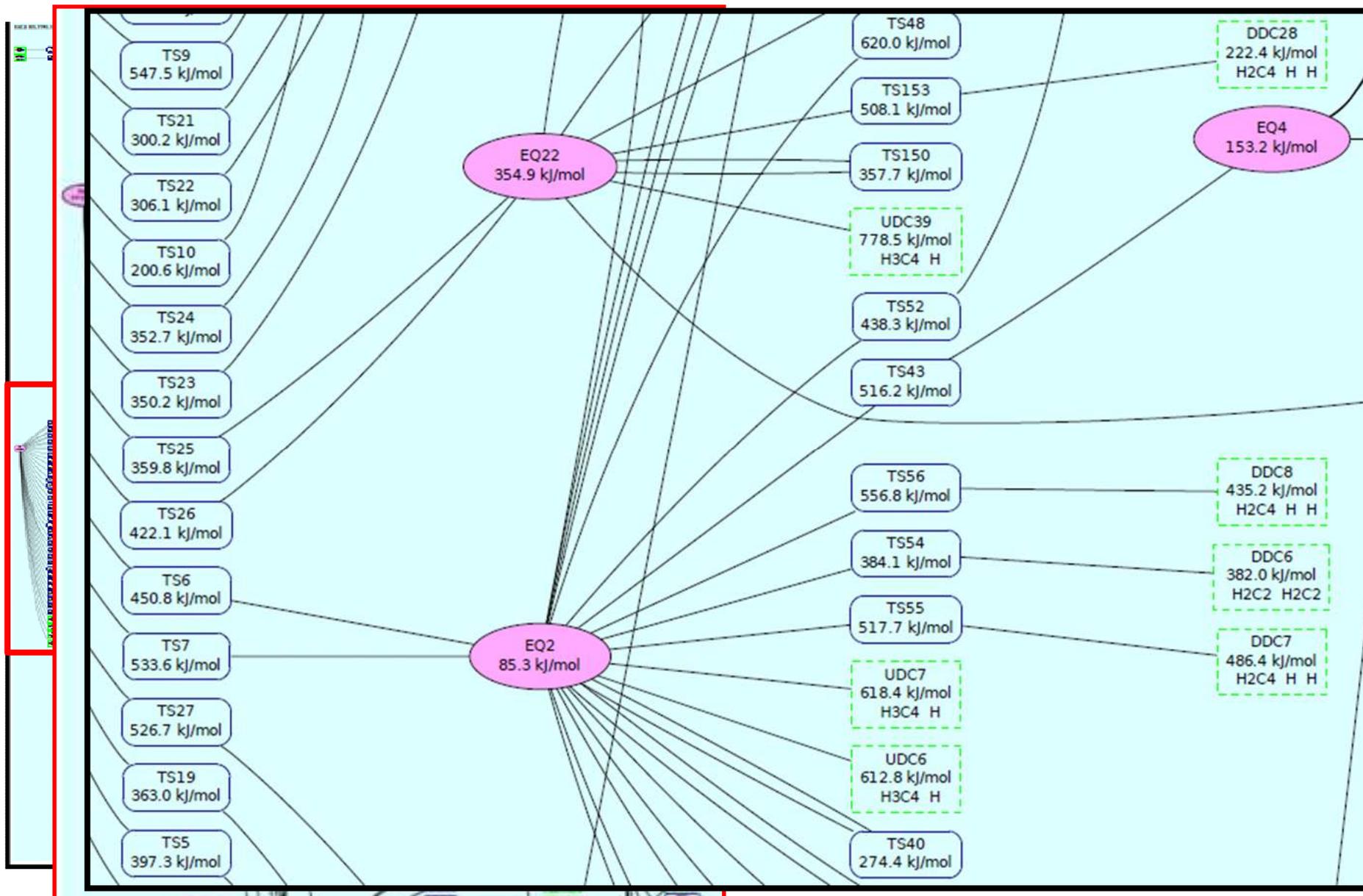
ポテンシャルの非調和下方歪み
(↓ *Anharmonic Downward Distortion, ADD*
が、反応経路の方向を指し示す「羅針盤」となる!

Global Reaction
Route Mapping
GRRM

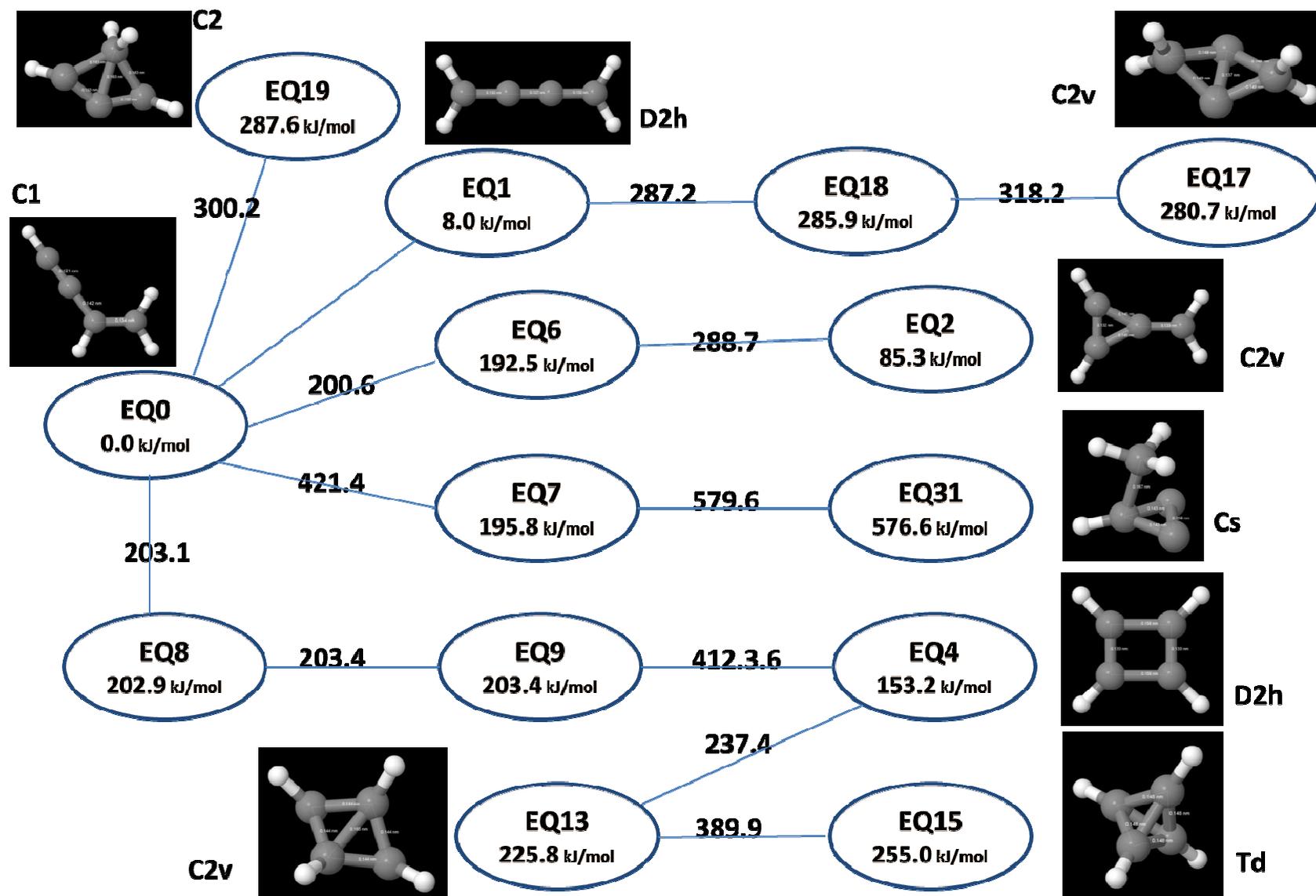


K.Ohno & S.Maeda,
*Chem. Phys. Lett.*384,277(2004).

H4C4 32 EQ & 171 TS @ B3LYP/6-31G*

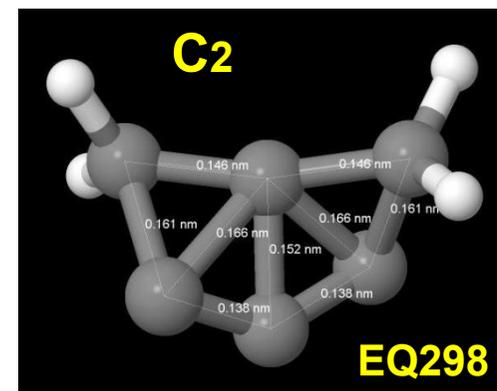
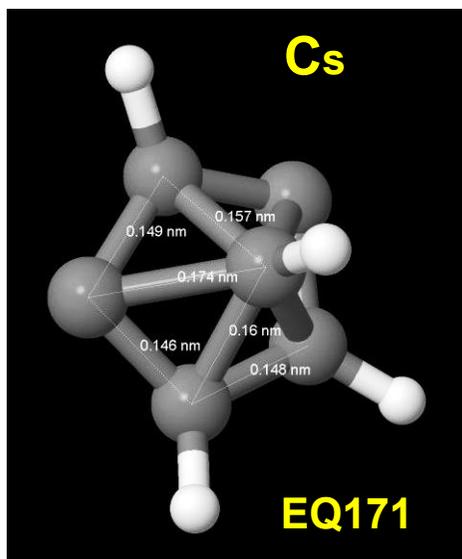
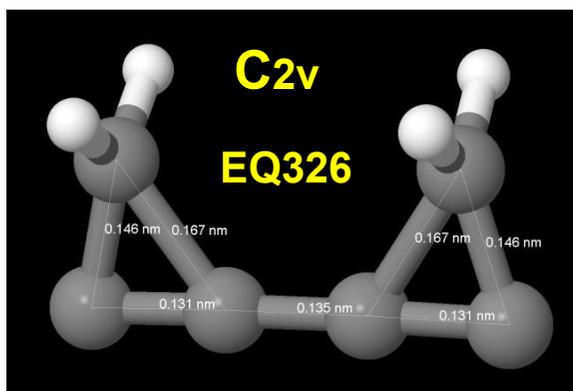
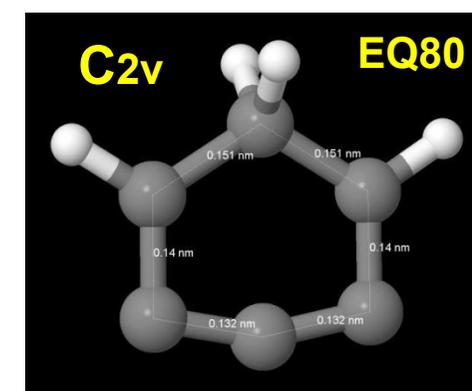
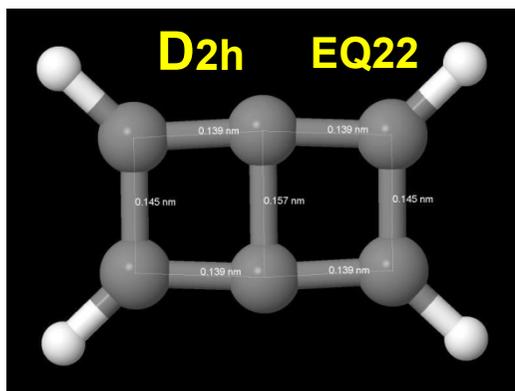
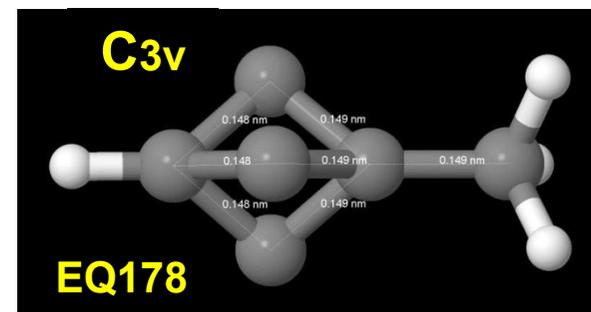
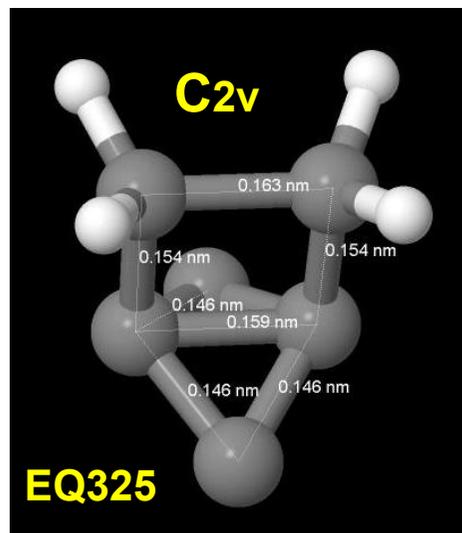
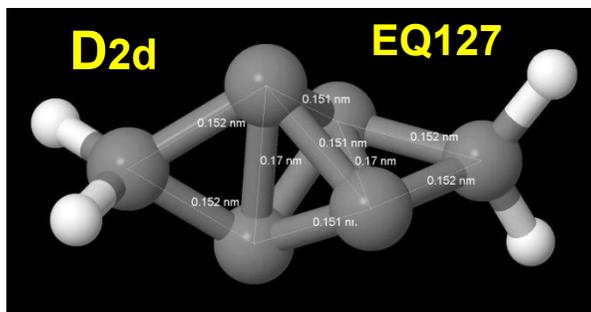


H₄C₄ : 探索された構造の例



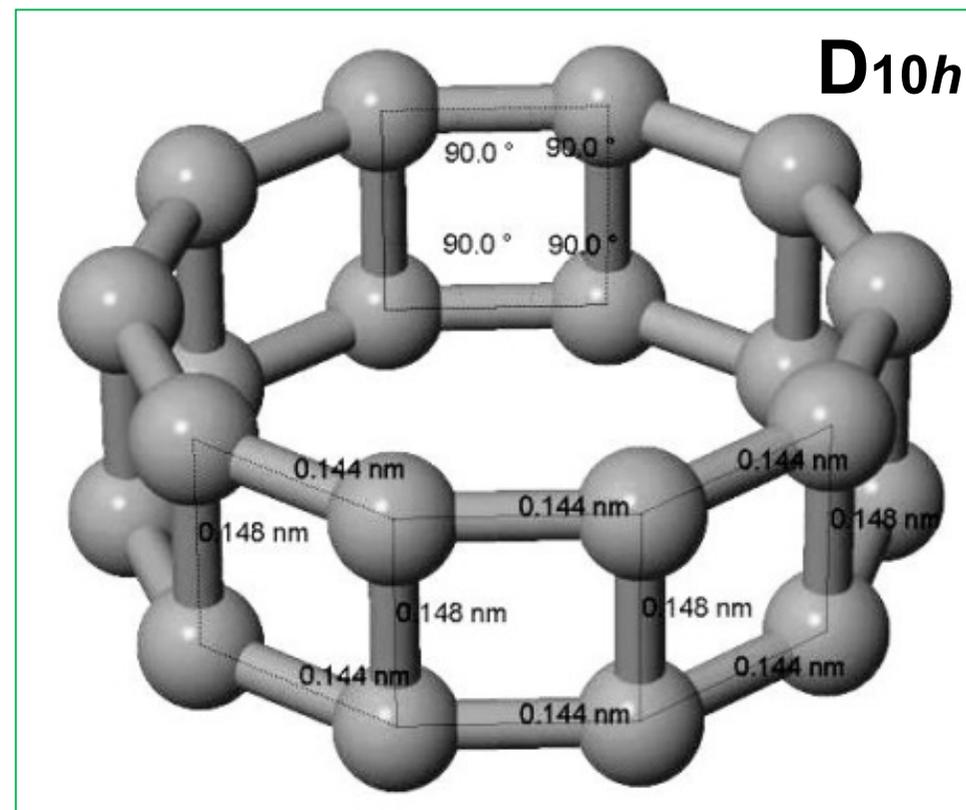
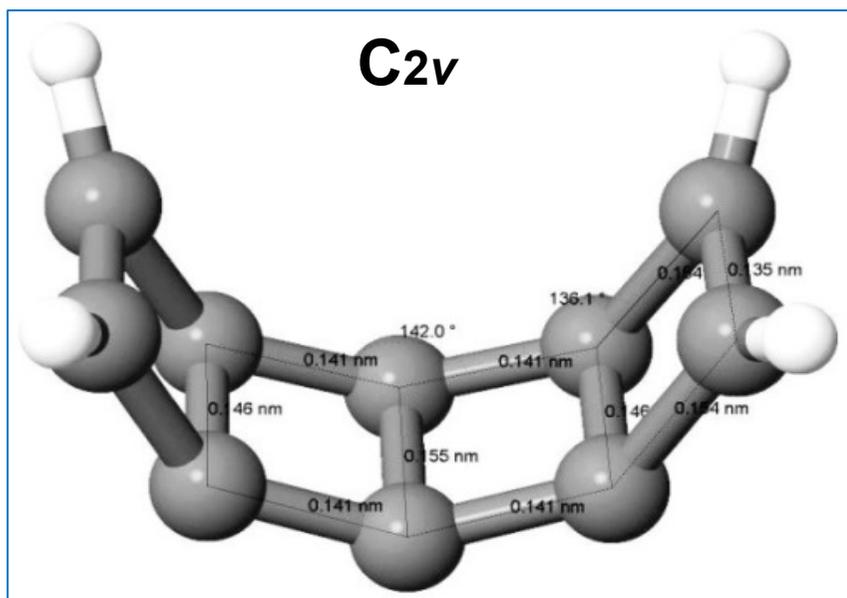
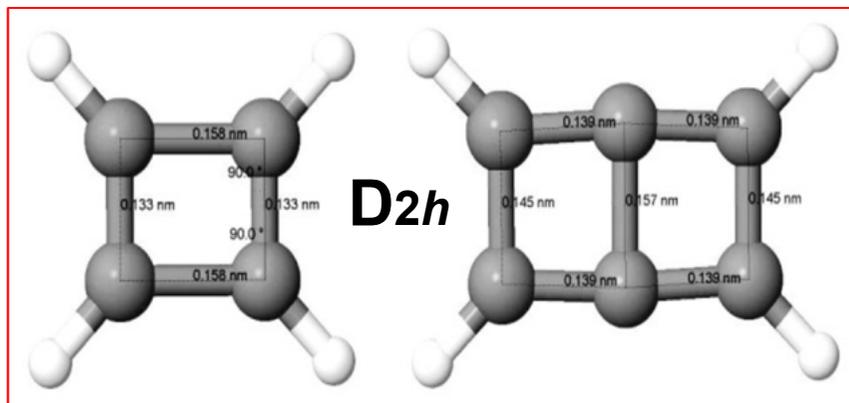
H₄C₆ : 興味深い異性体

EQ数: 356 TS数 1061



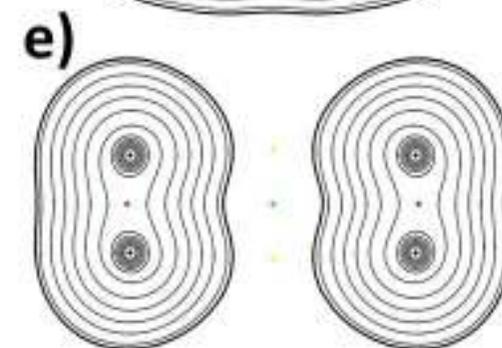
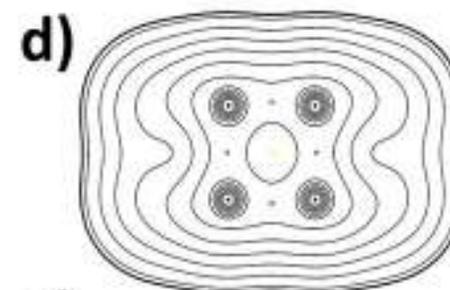
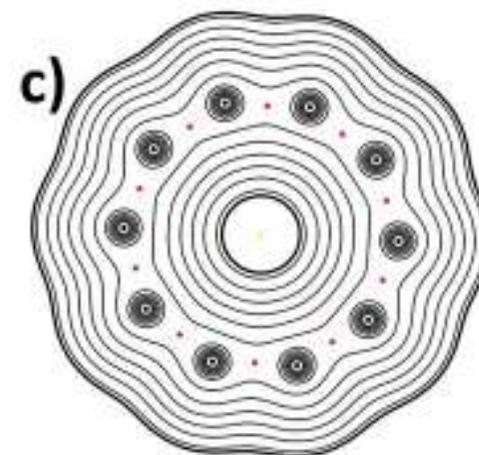
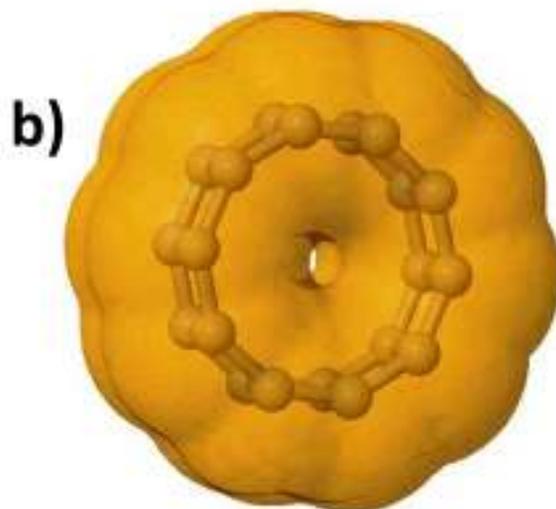
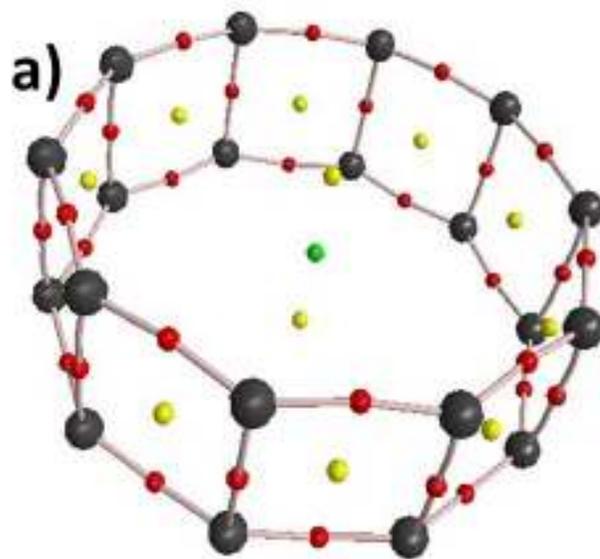
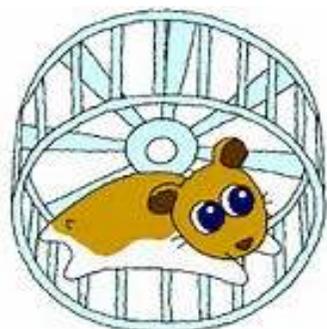
新型炭素 Prism-C_{2n} の発見

GRRMプログラムで探索・
構造最適化（電子状態は1重項）
探索計算レベル: B3LYP/6-31G(d)
確認計算レベル: B3LYP/cc-pVTZ



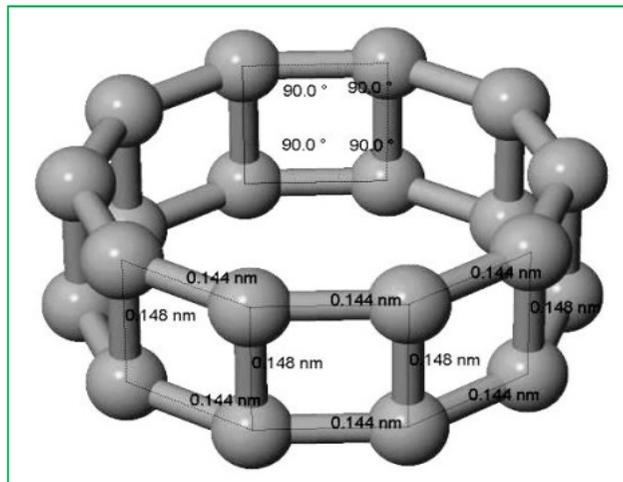
Prism-C₂₀ AIM 電子密度解析

- Bond Critical Point
- Ring Critical Point
- Cage Critical Point

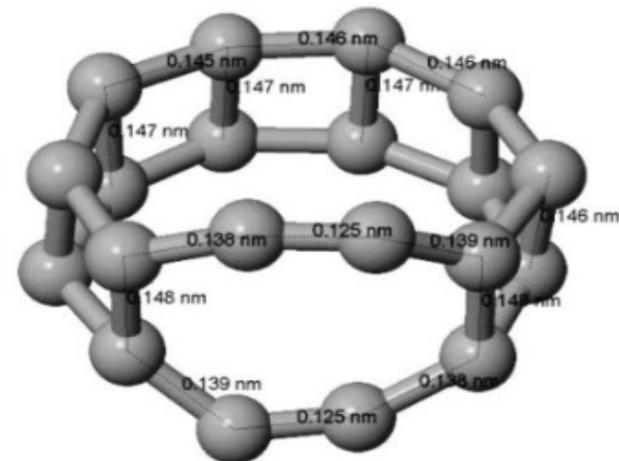


安定性 : 最小エネルギー障壁

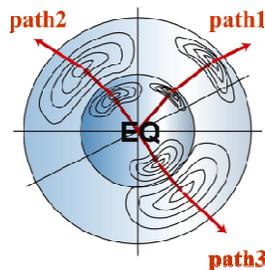
Minimum Barrier = 158.0 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d))
(GRRM/FirstOnly) ZPVE補正済



Stabilization Energy
= 309.2 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d))

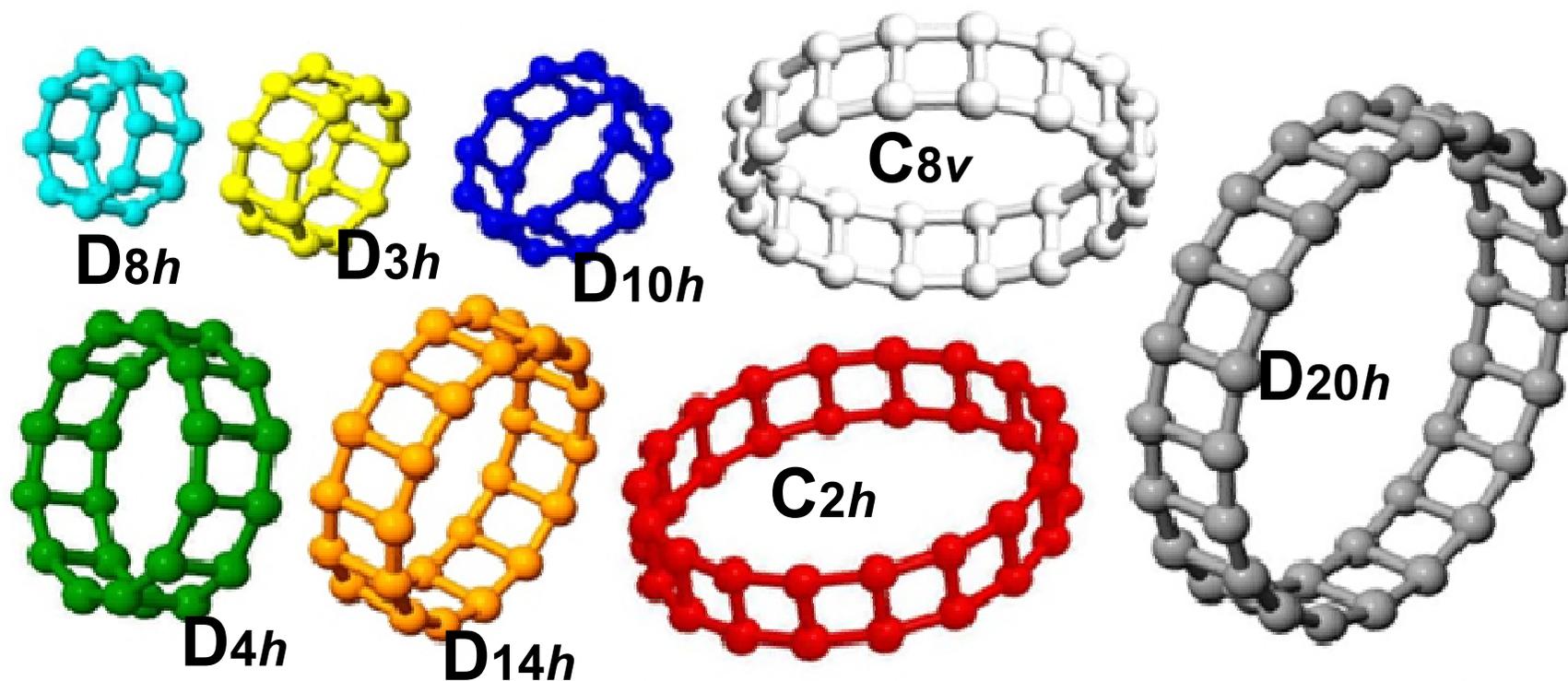


**Anharmonic Downward
Distortion Following**

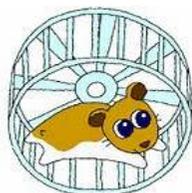


多角柱型炭素: *Hamster Wheel Carbon*

Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)



Chem. Lett. 44, 712 (2015).



Prism- C_{2n} 2量体 ($n=8$)

探索計算レベル:

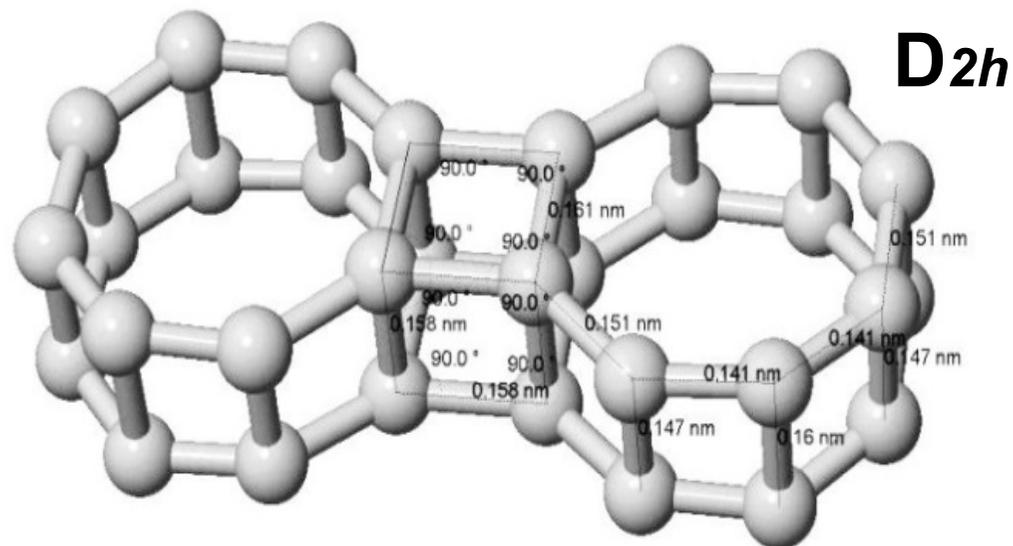
B3LYP/6-31G(d)

確認計算レベル:

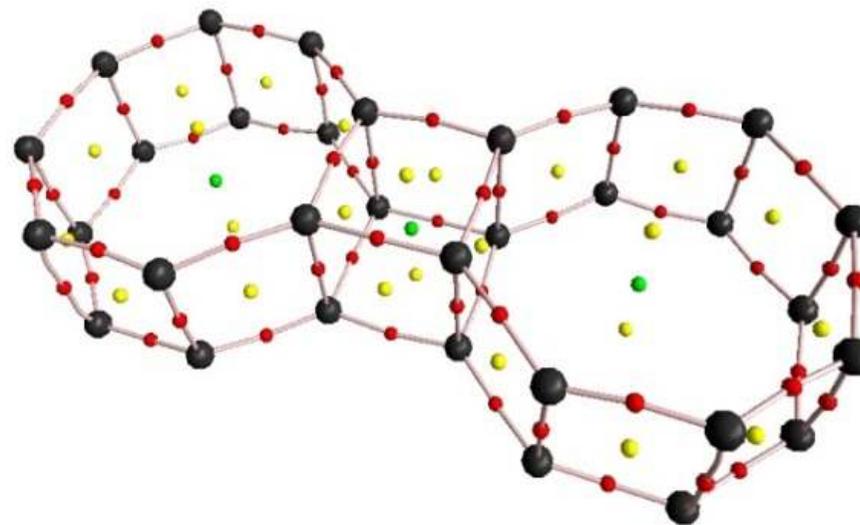
B3LYP/6-311++G(2d,2p)

B3LYP/cc-pVDZ

B3LYP/cc-pVTZ



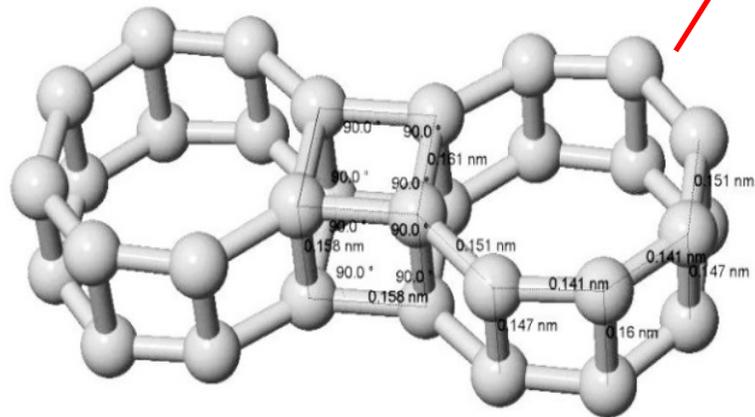
- Bond Critical Point
- Ring Critical Point
- Cage Critical Point



安定性 : 最小エネルギー障壁

Minimum Barrier = 34.3 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d))
(GRRM/FirstOnly) 33.4 kJ/mol (B3LYP/cc-pVDZ)

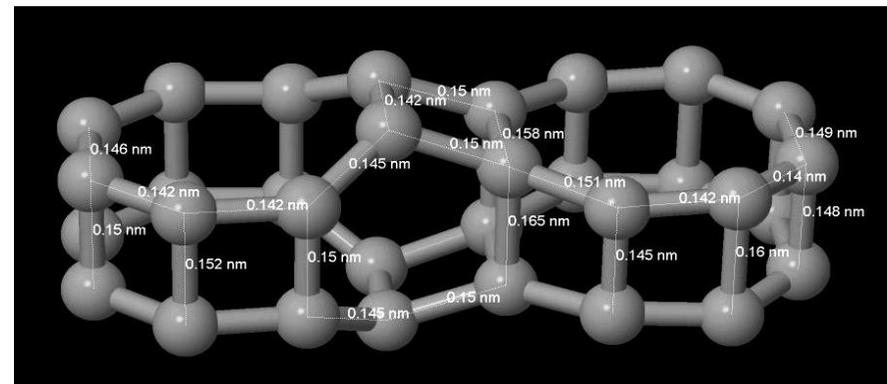
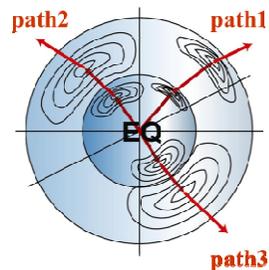
ZPVE補正済



Stabilization Energy

= 632.5 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d))
625.8 kJ/mol (B3LYP/cc-pVDZ)

**Anharmonic Downward
Distortion Following**



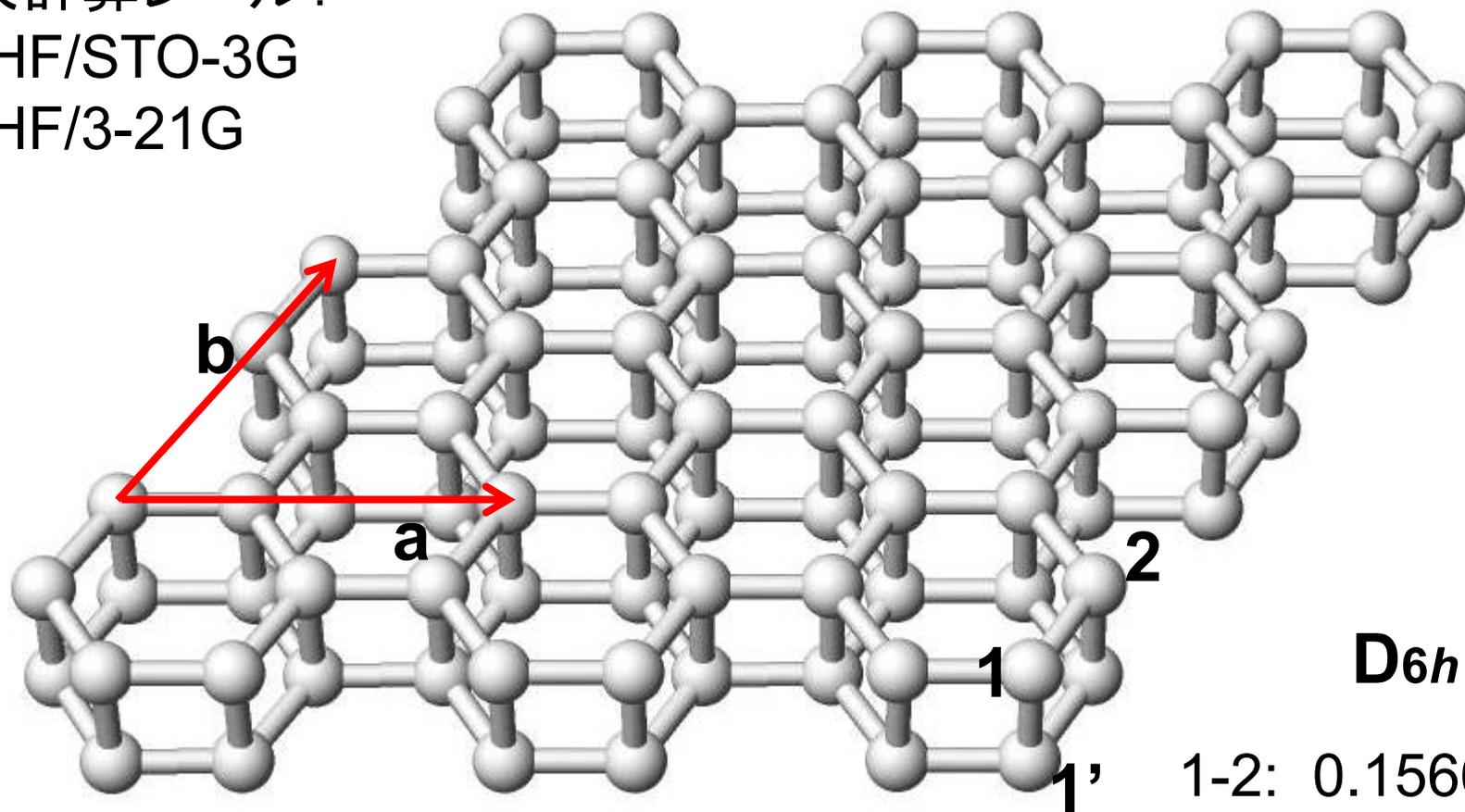
Prism Carbon Sheet (PCS)

PBC計算: g09

探索計算レベル:

RHF/STO-3G

RHF/3-21G

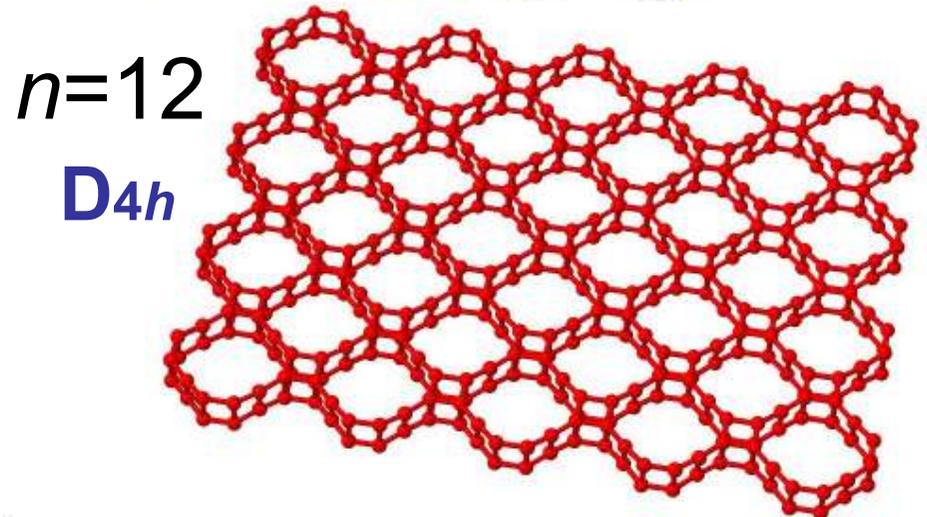
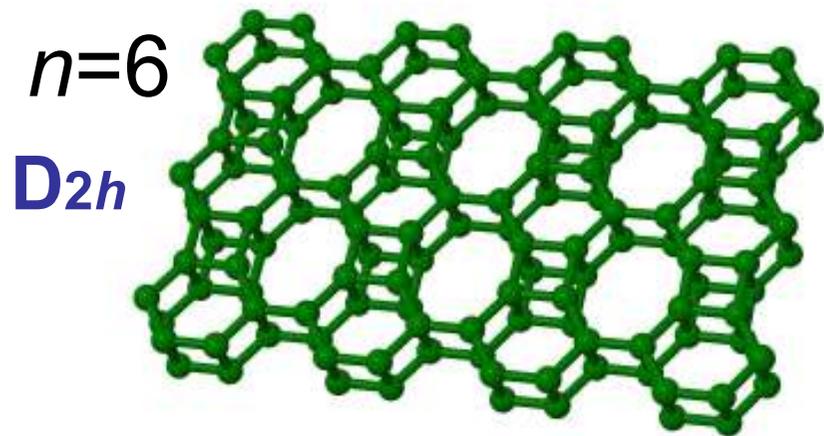
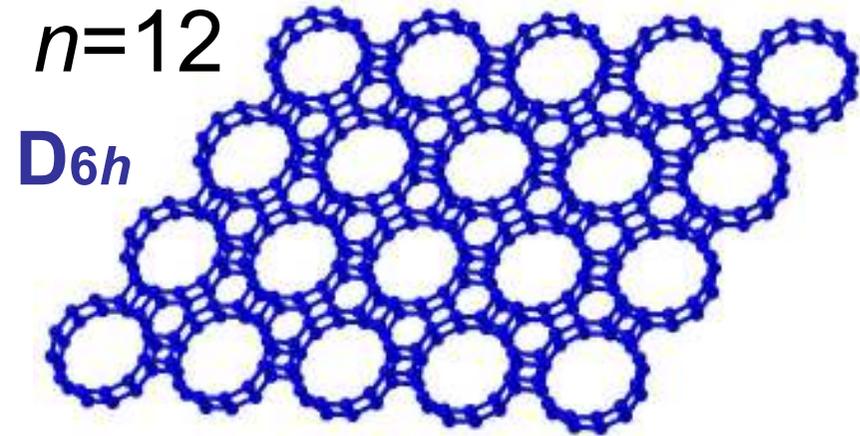
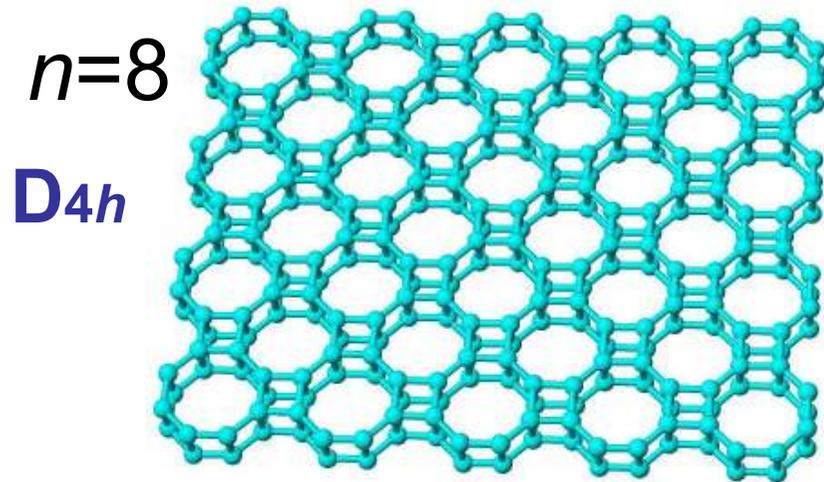


D_{6h}

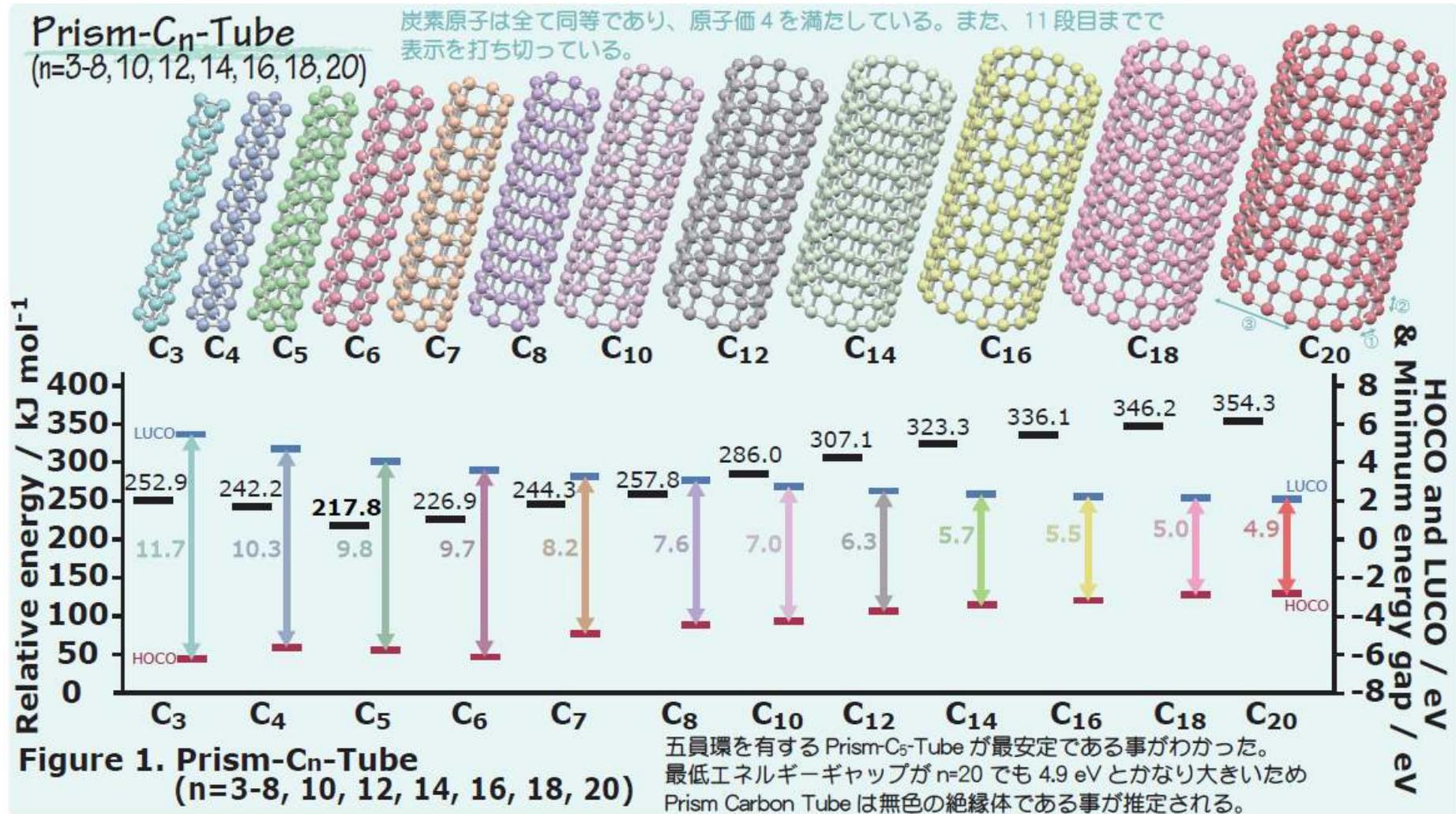
1-2: 0.1566 nm

1-1': 0.1562 nm

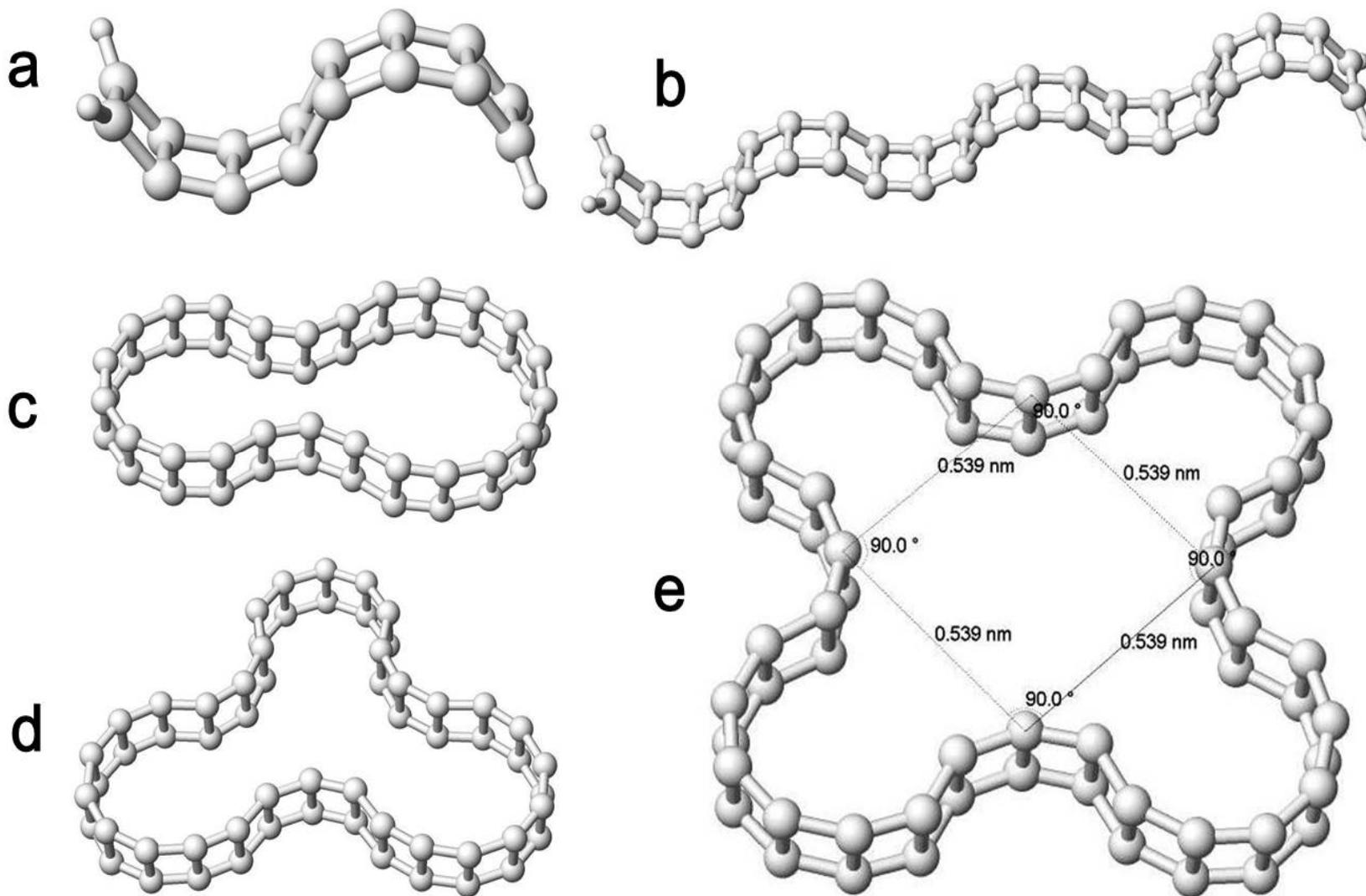
Prism- C_{2n} Sheets



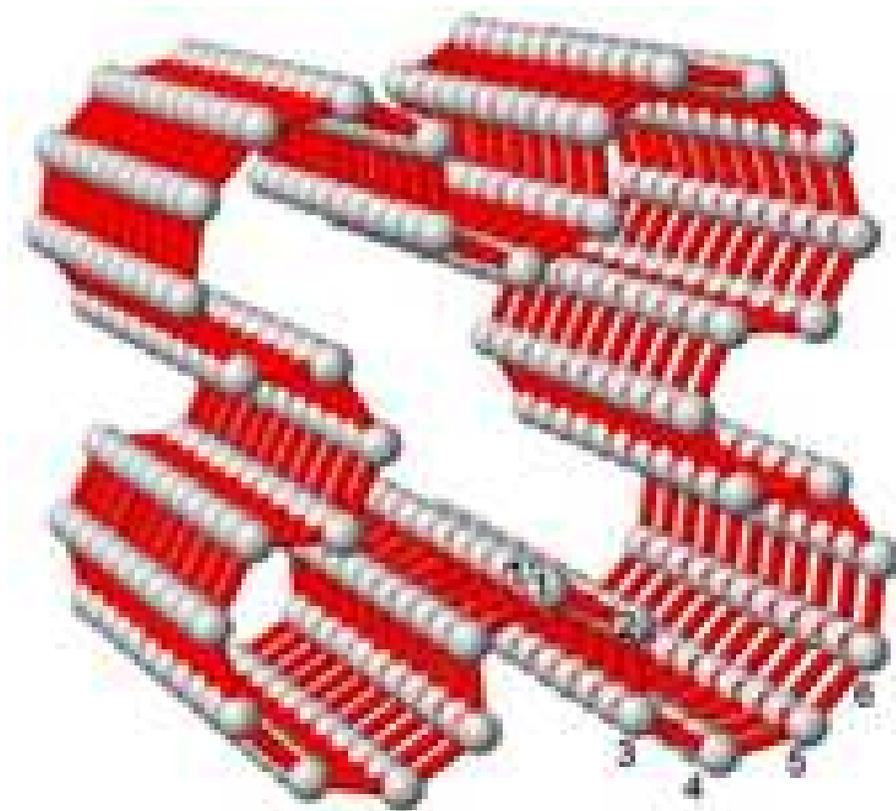
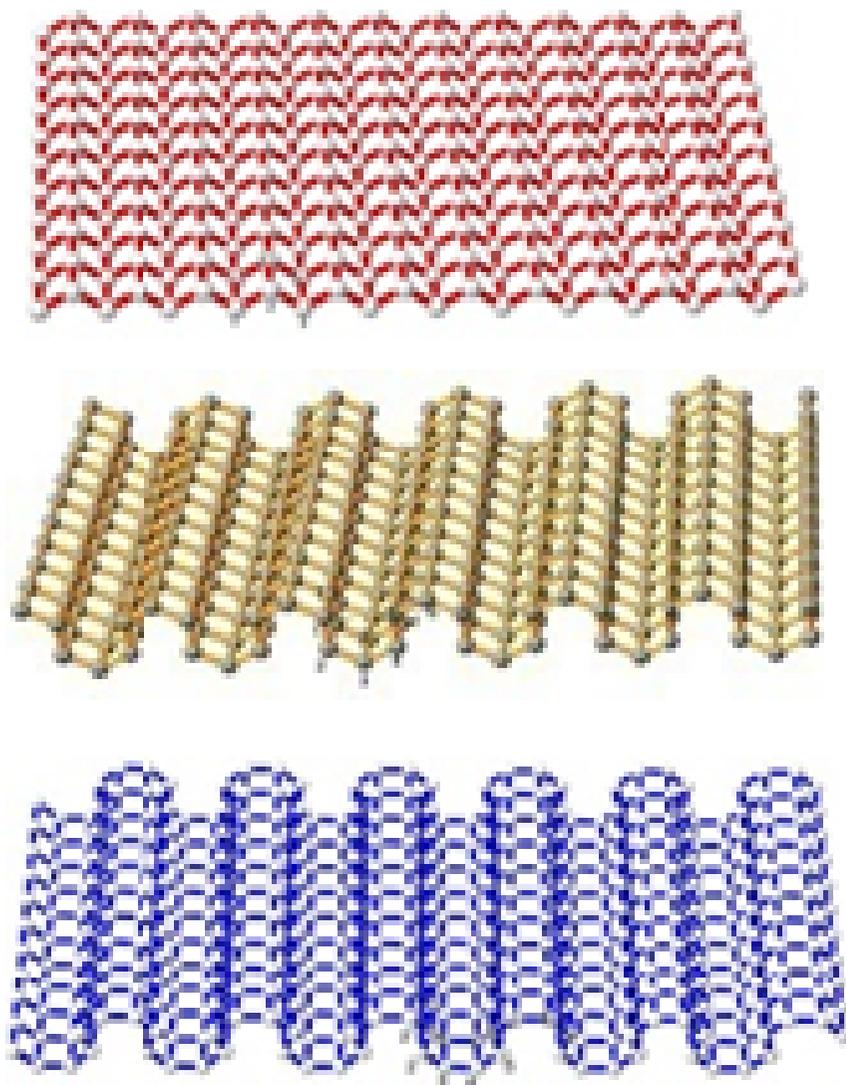
Prism-Tubeの探索



四角形型 炭素構造 の 追及



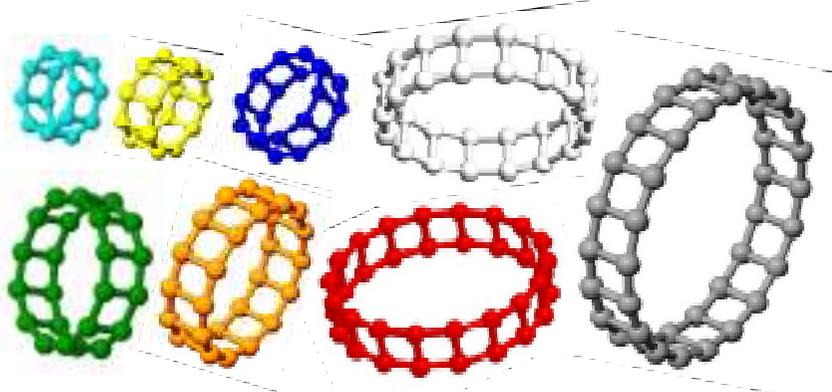
Wavy Carbon



Chem. Phys. Lett. 639, 178-182 (2015).

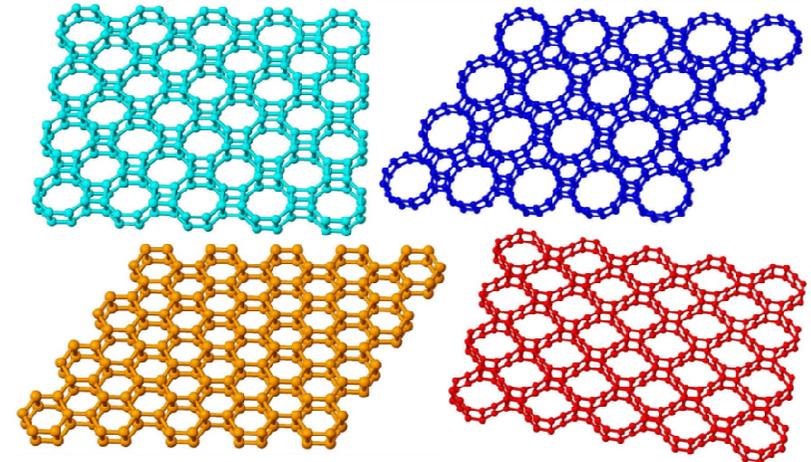
探索された 新型炭素構造

Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)



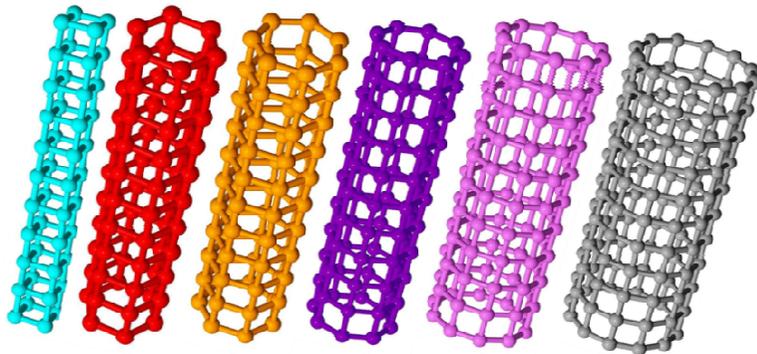
Chem. Lett. 44, 712 (2015).

Prism-Carbon Sheet



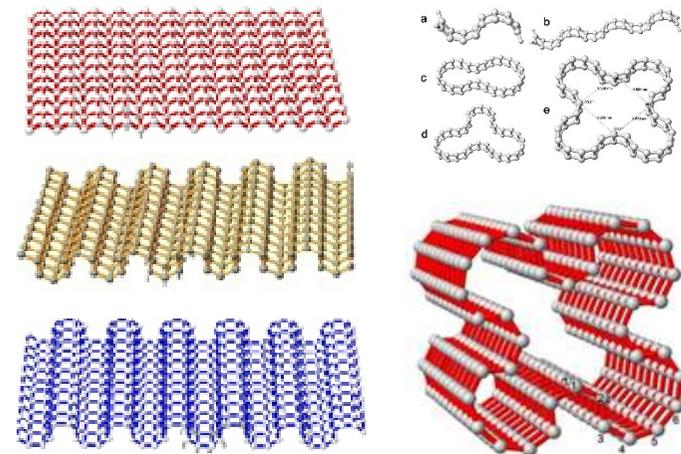
Chem. Phys. Lett. 633, 120 (2015).

Prism-Carbon Tube



Chem. Phys. Lett. 635, 180 (2015).

Wavy Carbons



Chem. Phys. Lett. 639, 178 (2015).

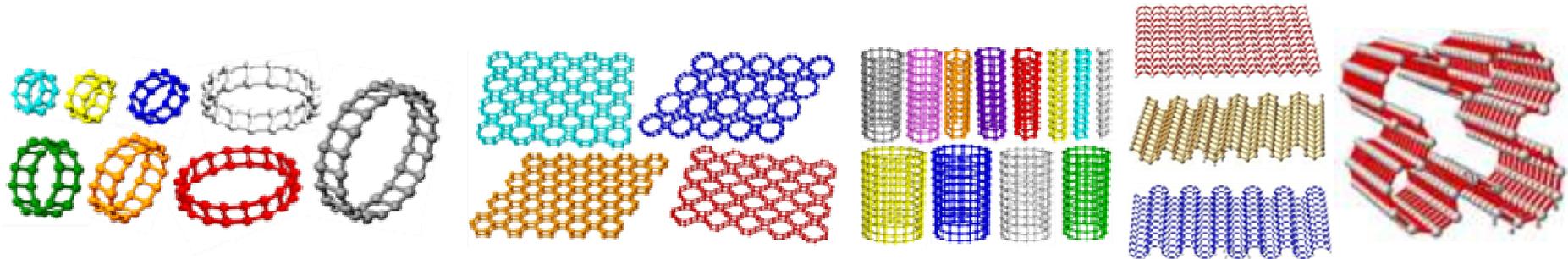
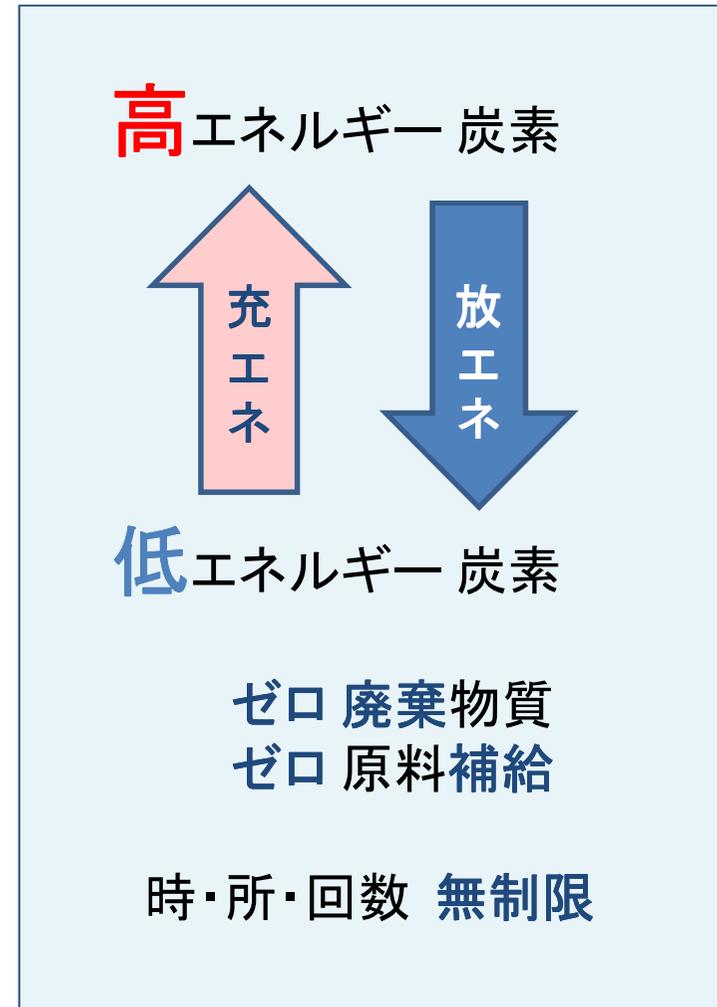
高エネルギー炭素

C 原子 1個当たり

200-350 kJ/mol 程度
のエネルギーを貯蔵

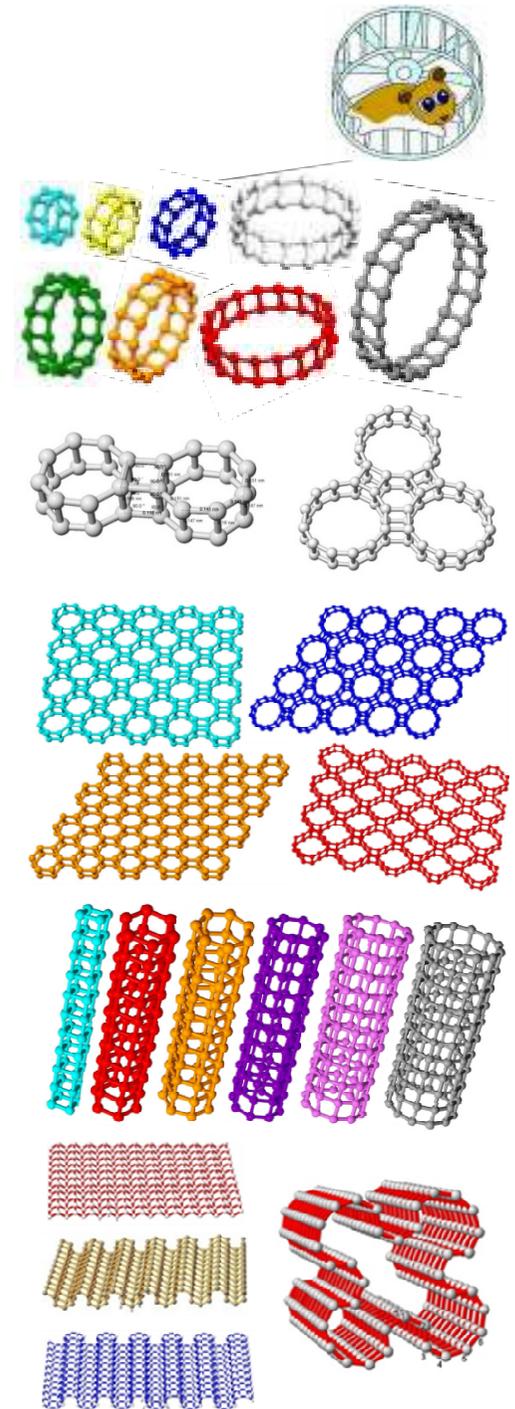
→ 可能性

夢のエネルギー貯蔵物質



まとめ

- 炭素の新構造として多角柱型のPrism- C_{2n} が見つかった。
- Prism- C_{2n} は各C原子が3個のC原子と単結合より短い結合で結ばれており、4個目のC原子との結合形成が示唆された。
- Prism- C_{2n} が平面上に並んだ2量体・3量や周期的に並んだPrism Carbon Sheetが見つかった。
- Prism- C_n が1軸方向に積み重なったPrism Carbon Tubeが見つかった。
- PCS・PCTのC原子は4個の単結合でネットワークを構成していることがわかった。
- 波打つ構造をもつWavy-Carbonが見つかった。
- 新型炭素構造は燃焼熱に匹敵するエネルギーを貯蔵していることがわかった。



謝 辞

- 佐藤 寛子^{1, 2}
- 岩本 武明³
- 時子山 宏明^{2, 4}
- 山門 英雄⁴

¹情報システム・研究機構

²量子化学探索研究所

³東北大学大学院理学研究科

⁴和歌山大学大学院システム工

Thank you!



*A View From a Saddle Point
in Sapporo!*

