

量子化学計算と固体 NMR を用いた新規無機物質の構造解析

Structure analysis of novel inorganic materials by using quantum chemical computing and solid-state NMR

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 分子構造化学研究室 野田 泰斗

固体界面・表面は物質が外界とエネルギーや原子や分子・イオンをやり取りする通路であるばかりでなく化学反応の場としても機能している。このような界面・表面の機能はその構造に強く依存すると考えられ、現在様々な解析手法が開発されている。

申請者はこれまで固体 NMR を用いた界面・表面構造解析手法の開発に携わってきた。固体 NMR では、化学的環境を反映する化学シフトだけではなく、距離や化学結合の相関を用いて構造の候補を絞れるが最終的な候補はいくつか残ってしまう。具体的な対象物質は、化合物半導体である CdSe のクラスター物質である。実験では ^{113}Cd NMR の信号はほぼ同じ化学シフトを持つことが観察されている。この実験だけから、CdSe クラスターがフラーレンのような籠状構造なのか、ナノチューブのような 1 次元物質なのか、グラフェンのような層状なのか判別することは難しい。

そこで本研究では、絞られた候補の化学シフトや相関を特に Material Studio を用いて DFT 法により計算し、最終的に界面・表面構造を決定することを目指してきた。結晶系における NMR パラメータを高効率に計算できる手法として GIPAW 法があるが、取り扱える汎関数の近似レベルが低いという欠点があるものの軽い元素系では実験と良い一致を見せている手法である。本系では Cd と Se という比較的重い元素が入っており、他の Cd が入っている系では相対論効果を考慮する必要があるという報告がある。^[1]そこで、まず切断エネルギーと擬ポテンシャルの種類(ウルトラソフト擬ポテンシャル(USPP)とノルム保存擬ポテンシャル(NCPP))、相対論効果の取り込みの必要性を検討した。

まず切断エネルギーの検討をバルク CdSe 上で行ったところ、USPP では 500 eV 以上、NCPP では 1000 eV 以上で ^{113}Cd NMR の信号が収束した。次に擬ポテンシャルの種類と相対論効果を取り込む/取り込まないで 2×2 のマトリックスを作成し、それぞれのマトリックスで様々なカドミウム化合物の化学シフトの計算値を実験値に対してプロットして相関関係から適切な擬ポテンシャルと相対論効果の取り込みを検討した。結果として、どれも傾きが大きく 1 から外れ、GIPAW 法では ^{113}Cd NMR を正確に計算するのは困難であると結論づけた。今後は分子軌道を基底関数に使い、さらに相対論効果をスピン軌道相互作用のレベルで取り込めるソフトウェア(例えば ADF)を用いて化学シフト計算を進めていく。

参考文献

- [1] S. T. Holmes and R. W. Schurko, *J. Chem. Theory Comput.* **15** (2019) 1785-1797.