

# 量子化学計算を用いたモノづくり支援に向けた 汎関数および基底関数の特性検討

兵庫県立工業技術センター

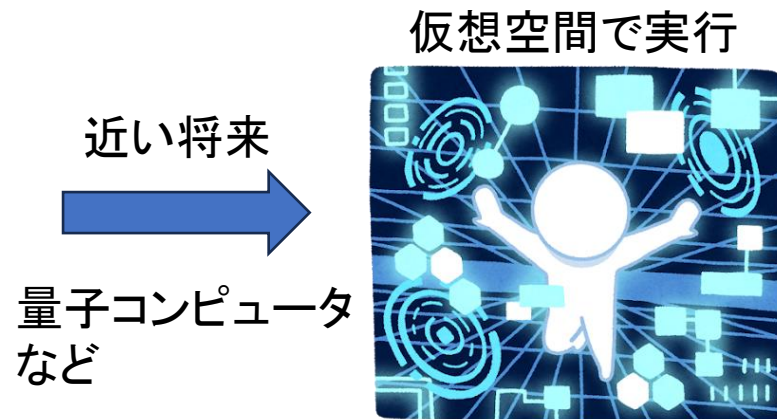
材料・分析技術部 無機材料グループ

河野 雅博

# 量子化学計算を用いたモノづくりとは？

## 近い将来のモノづくり

- ・仮想空間での計画立案、シミュレーションとフィードバック



量子コンピュータやAIなど、計算技術の発達により、**材料の試作・分析を仮想空間での実験に置き換える**ことが可能になりつつある。

ただし、万能な計算方法は今のところないので  
目的に合った計算方法を検討する必要がある

# 何を“計算”するのか？

分子の性質は主に電子に支配されている

例えば・・・

- 構造
- 磁性
- 電気的特性
- 色
- 反応性 など

計算によって電子の振る舞いを明らかにすることで、これらの性質をシミュレーションすることができる。

# 密度汎関数理論(DFT)の特徴

## ○計算手法の種類と精度および計算コストの比較

ハートリーフォック(HF)、それを改善したポストハートリーフォック(Post-HF)、密度汎関数理論(DFT)に分類される。

	HF	Post-HF	DFT
精度	低	高	中
計算コスト	低	高	低

DFTはコストが低く比較的精度が高い、いわゆるコスパの高い方法

## ○DFTの概要と課題

DFTは、「**基底状態の電子エネルギーは電子密度によって決まる**」という理論を基にしている。

しかし、電子密度とエネルギーの**関係式はわかっておらず**、様々な汎関数が作られており、**適切なものを選ぶのが難しい**。

# 計算の流れ

## ○一連の計算スキーム



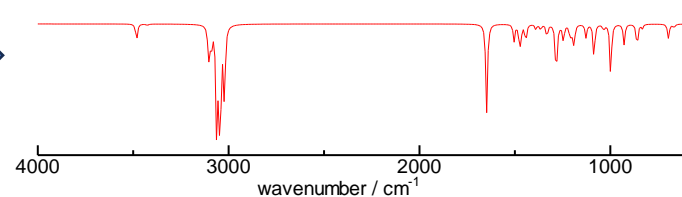
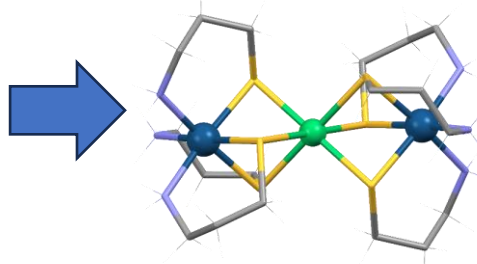
- ・ 汎関数
- ・ 基底関数
- ・ 溶媒効果

- ・ optimization
- ・ 基底状態の安定構造

- ・ Frequency
- ・ Hessian
- ・ IRスペクトル

- ・ Energy
- ・ 酸化還元電位
- ・ TDDFT
- ・ 吸収スペクトル

```
%chk=G:\Gaussian\Ni [Rh (apt) 3] 2\Ni IV\Ni IV.chk
%nprocshared=6
%mem=5GB
#p opt freq rb3lyp/lan12dz scrf=(solvent=water) nosymm p
optIrNiIV
4 1
C      1. 55547047   2. 48361813  -1. 507425
H      0. 64903925   2. 90557914  -1. 125470
H      2. 36771484   2. 72233877  -0. 856348
C      0. 45180247   2. 89143829  -3. 795751
H      -0. 37770611   3. 17319300  -3. 172855
H      0. 54514748   3. 56282202  -4. 621799
C      1. 37320138  -2. 58823406  -1. 507179
H      2. 19253329  -2. 01355228  -1. 123981
H      1. 17646615  -3. 41155326  -0. 854064
C      -2. 92942373   0. 10594710  -1. 510751
H      -2. 84013702  -0. 88866607  -1. 126604
H      -3. 54359086   0. 69034268  -0. 858725
```



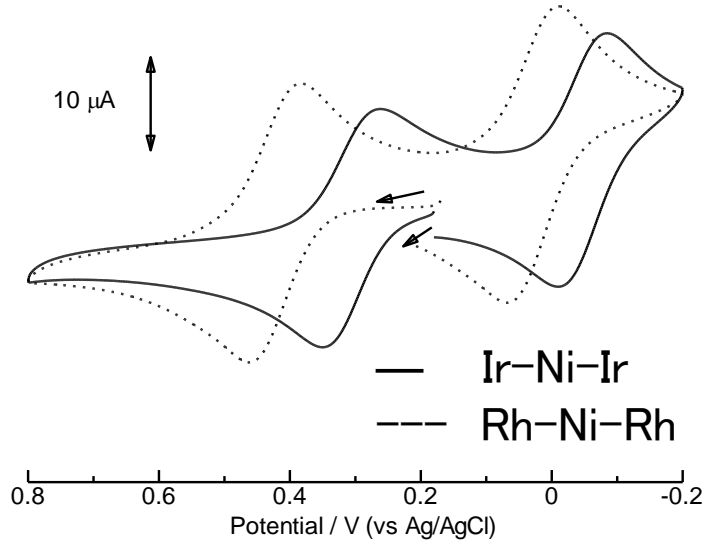
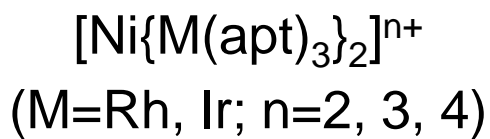
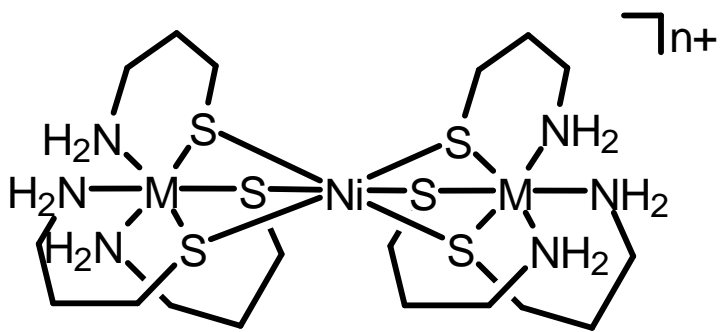
Gaussview等を使って  
インプットファイルを作成

安定構造を計算

ログファイルを見て負の振動数  
がないことを確認  
(振動数解析)

# 計算事例: 金属多核錯体の酸化還元電位の計算

○シミュレーション対象に用いる系 (M-Ni-M三核錯体 M: Rh, Ir)



サイクリックボルタンメトリー

## 酸化還元電位の計算方法:

振動数計算で得られた熱力学エネルギーを基に酸化還元電位を計算した。

$$E_{red/ox} = -\left(\frac{G(reduced) - G(oxidized)}{n_e F}\right) - E_{ABS}(REF)$$

- G**: Gaussianログファイルの「Sum of electronic and thermal Free Energies」
- ※2価と3価の酸化還元電位を知りたい場合、2価がreduced、3価がoxidizedに相当する。
- n<sub>e</sub>**: 移動した電子の総数
- F**: ファラデー定数(96485.33289[C/mol])
- E<sub>ABS</sub>(REF)**: Ag/AgCl参照電極 (+0.199V(vs SHE、25°C)) 4.639[V] (25°C)
- E<sub>red/ox</sub>**: 酸化還元電位

# 計算事例：汎関数/基底関数による計算値の比較

ORCA5.0.4を使用して、各汎関数/基底関数での酸化還元電位の比較を行った。  
計算にはdef2/J補助関数を用い、RIJCOSX近似を使用した。

汎関数/基底関数	Rh-Ni-Rh		Ir-Ni-Ir	
	2+/3+	3+/4+	2+/3+	3+/4+
<b>実測値</b>	<b>0.03</b>	<b>0.42</b>	<b>-0.05</b>	<b>0.30</b>
B3LYP/def2svp	0.18	0.69	0.13	0.62
B3LYP/def2tzvp	0.14	0.60	0.09	0.51
M06L/def2svp	<b>-0.06</b>	<b>0.49</b>	<b>-0.15</b>	0.43
M06L/def2tzvp	-0.18	0.31	-0.21	<b>0.21</b>
PBE0/def2svp	0.34	0.83	0.30	0.77
PBE0/def2tzvp	0.26	0.67	0.17	0.58
TPSSh/def2svp	-0.10	<b>0.44</b>	<b>-0.13</b>	<b>0.37</b>
TPSSh/def2tzvp	-0.20	0.30	-0.28	<b>0.21</b>

汎関数/基底関数の組み合わせにより、値が大きく変わることが分かった。

→ **物性予測のツールとして何も考えずに使うのは危険！**

# まとめ

## ○計算化学のメリットと課題

メリット:

- ・吸収スペクトルの解析など**実験結果の解釈**に役立つ
- ・直接観測できないスピン密度や分子軌道などを**可視化**できる

課題:

- ・適切な汎関数や基底関数を選択するのが難しい
- ・出てきた結果が実測値と**一致するとは限らない**
- ・初期構造(モデル)によっても結果は異なる場合がある

計算化学は、実験ではわからない様々な要素を可視化し、解析して新たな知見を与えてくれる便利なツールであるが、**得られた結果が妥当なものかどうかは、しっかりと検討する必要がある。**

→本研究テーマでは、計算化学を**物性予測のツールとして使えるよう**、DFTで計算したデータの各種補正方法を研究していく。