

4P-090

Elongation 法によるヘテロナノチューブの電子状態に関する理論的研究 (九大院・総理工¹、SCNU²、JST-CREST³)

筒井亮太¹、Liu Kai¹、折本裕一¹、Feng Long Gu^{2,3}、青木百合子^{1,3}

A theoretical study on electronic structures of heteronanotubes by elongation method

(Kyushu Univ¹., SCNU², JST-CREST³)

Ryota Tsutsui¹, Liu Kai¹, Yuuichi Orimoto¹, Feng Long Gu^{2,3}, Yuriko Aoki^{1,3}

【序】 カーボンナノチューブ(Carbon nanotubes:CNTs)をヘテロ元素で置換した構造を持つヘテロナノチューブは、CNTs とは違った物性を持つ。特に隣合う炭素原子を窒素とホウ素で交互に置換した構造を持つBNナノチューブ(Boron Nitride nanotubes:BNNTs, Figure 1)は、CNTs に比べて高い熱的安定性や化学的安定性を持ち、またその電気的特性は極めて異なっている。CNTs が金属及び半導体的な性質を示すのに対して、BNNTs は基本的に約 5.5eV のバンドギャップを持つ絶縁体である^[1]。このような特性の解析のために、量子化学的なアプローチが行われてきたが、軸方向長さがマイクロメートルオーダーにまで達する巨大系の電子状態解析は、従来の *ab initio* な方法では困難である。当研究室ではこのような巨大系に対する、高精度かつ高効率な計算手法として、*ab initio* 理論的重合法・Elongation 法を開発し、改良を重ねてきた^[2]。本研究では、Elongation 法を様々な構造のBNNTs のエネルギー計算に対して適用し、その電子状態の解析を試みた。

【理論】 Elongation 法は高分子の重合反応のアイデアを元としている。Figure 2 に Elongation 法の手続きの概略図を示す。まず、任意の大きさの出発クラスターに対して Hartree-Fock 方程式を解くことで、正準分子軌道(CMOs)を得る。次に得られた CMOs に対してユニタリー変換を行い、予め定めた Frozen 領域と Active 領域に軌道を局在化させて領域局在化軌道(RLMOs)を得る。Attacking monomer となるフラグメントは Frozen 領域から十分に離れているので、Active 領域とフラグメントの相互作用のみを考えても全エネルギーに影響を与えない。すなわち、Fock 行列の次元を落

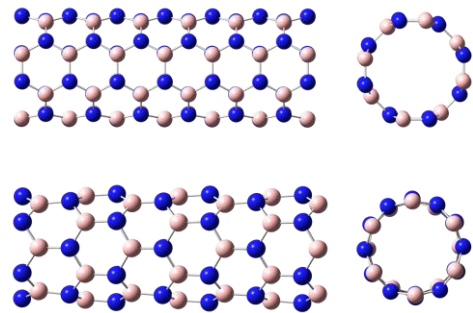


Fig. 1 (4,4) BNNT (armchair 型, 上) と (6,0) BNNT (zigzag 型, 下) の構造

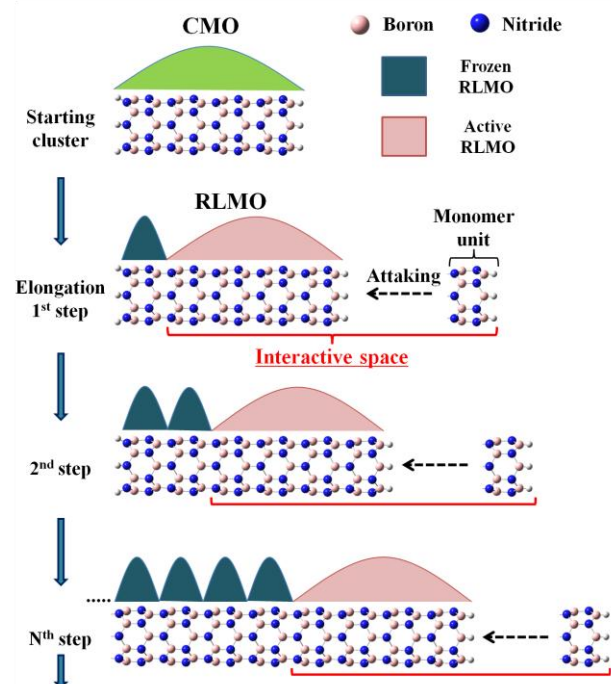


Fig. 2 Elongation 法における手続きの概略図。
CMO は正準分子軌道、RLMO は領域局在化軌道

とした計算が可能になり、計算が高速化する。伸長反応を進めていっても相互作用領域の大きさは変わらないので、サブ $O(N)$ スケールでの計算が可能となる。さらなる高速化の手法として、当グループで開発された Cutoff-Elongation 法がある^[3]。この方法では、フラグメントから一定以上距離の離れた Frozen 領域の軌道を Cutoff することで高速化を実現している。

【結果】 (4,4)と(6,0)のカイラリ
 ティを持つ2種の BNNT について
 計算を行った。電子状態計算は
 RHF/STO-3G レベルで行い、1 ユ
 ニットはそれぞれ B_8N_8 、 $B_{12}N_{12}$
 とした。出発クラスターを $N=6$ と
 し、ユニットを1つずつ増やして
 いき $N=19$ まで伸長させた。 $N=13$
 となった時点で軌道のカットオフ
 を行っている。Elongation 法の計
 算精度の検討のために、各ステッ
 プにおいて同様の設定で従来法に
 おける計算を行った。

Table 1 及び 2 にそれぞれの構造
 におけるエネルギー計算の結果を
 示した。 E_{ELG} は Elongation 法にお
 けるエネルギー、 E_{CONV} は従来法に
 おけるエネルギーで、 $\Delta E/atom$ を
 $(E_{ELG} - E_{CONV})/原子数$ と定義する
 ことで、計算精度の指標とした。
 (4,4)及び(6,0)の両構造において
 $\Delta E/atom$ の値は 10^{-8} から 10^{-10} のオ
 ーダーになっており、非常に高い
 精度で計算を実行できている事が
 分かる。このことから、BNNTs の

電子状態解析において、Elongation 法が信頼出来る計算手法であると言える。発表当日はより大きな基底関数での検討や、電場に対するエネルギーの応答を見る Finite-Field 法を当手法に応用した Elongation-FF 法により BNNTs の NLO 特性に関する解析を行った結果を示す予定である。

【参考文献】

- [1] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, and C. Zhi, *Adv. Mater.* **19**, 2413-2432 (2007)
- [2] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419-5431 (1991).
- [3] J. Korchowicz, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.* **102**, 785-794 (2005)
- [4] W. Chen, G. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki, *J. Phys. Chem. C* **113**, 8447-8454 (2009).

Table 1 (4,4)BNNT における
 Elongation 法と従来法のエネルギー計算の比較

Number of units	Number of atoms	Energy (a.u.)		$\Delta E/atom$ (a.u.)
		E_{ELG}	E_{CONV}	
6	112	-3765.7529734821	-3765.7529734821	0.000E+00
7	128	-4391.9389523269	-4391.9389523269	2.312E-10
8	144	-5018.1249306048	-5018.1249306711	4.604E-10
9	160	-5644.3109085639	-5644.3109086737	6.863E-10
10	176	-6270.4968863360	-6270.4968864941	8.985E-10
11	192	-6896.6828639944	-6896.6828642046	1.095E-09
12	208	-7522.8688415825	-7522.8688418462	1.268E-09
13	224	-8149.0548187888	-8149.0548194427	2.919E-09
14	240	-8775.2407962779	-8775.2407970087	3.045E-09
15	256	-9401.4267737676	-9401.4267745561	3.080E-09
16	272	-10027.6127512435	-10027.6127520897	3.111E-09
17	288	-10653.7987287080	-10653.7987296138	3.145E-09
18	304	-11279.9847061663	-11279.9847071314	3.175E-09
19	320	-11906.1706836192	-11906.1706846441	3.203E-09

*[4]

Table 2 (6,0)BNNT における
 Elongation 法と従来法のエネルギー計算の比較

Number of units	Number of atoms	Energy (a.u.)		$\Delta E/atom$ (a.u.)
		E_{ELG}	E_{CONV}	
6	156	-5641.7295638111	-5641.7295638111	0.000E+00
7	180	-6580.9347484942	-6580.9347487575	1.463E-09
8	204	-7520.1399627586	-7520.1399636792	4.513E-09
9	228	-8459.3451953119	-8459.3451972159	8.351E-09
10	252	-9398.5504396528	-9398.5504427921	1.246E-08
11	276	-10337.7556918767	-10337.7556964400	1.653E-08
12	300	-11276.9609495434	-11276.9609556746	2.044E-08
13	324	-12216.1662113133	-12216.1662188861	2.337E-08
14	348	-13155.3714756982	-13155.3714850069	2.675E-08
15	372	-14094.5767421727	-14094.5767532993	2.991E-08
16	396	-15033.7820102533	-15033.7820232522	3.283E-08
17	420	-15972.9872795850	-15972.9872944943	3.550E-08
18	444	-16912.1925498986	-16912.1925667532	3.796E-08
19	468	-17851.3978210053	-17851.3978398310	4.023E-08

*[4]