

ELG 法による含金属 BN/C ヘテロナノチューブの電子状態と機能解析

(九大院・総理工¹, 九大情基セ², JST-CREST³)○筒井亮太¹, Liu Kai¹, 折本裕一¹, 本田宏明², 青木百合子^{1,3}

Functional properties and electronic states of metal included BN/C heteronanotubes by Elongation method

(Kyushu Univ¹, RIIT, Kyushu Univ², JST-CREST³)○Ryota Tsutsui¹, Liu Kai¹, Yuuichi Orimoto¹, Hiroaki Honda², Yuriko Aoki^{1,3}

【序】カーボンナノチューブ(Carbon NanoTubes: CNTs)や窒化ホウ素ナノチューブ(Boron Nitride NanoTubes: BNNTs)などのナノチューブはナノオプティクスやナノ電子デバイスなどの様々な分野から注目されている材料であり¹、その電子状態に基づく機能解析が盛んに行われてきた。しかし、その多くはチューブの一部を切り出したクラスター計算や周期境界条件を課したバンド計算であり、チューブへの不規則なドーピングや金属の複雑な配位パターンの効果などを検証する事は困難であった。一方でナノチューブは長さが μm オーダーにも達する巨大系であり、全電子をあらわに取り扱うような量子化学の手法は計算資源の面で問題がある。我々の研究グループが開発してきた Elongation(ELG)法²はこのような問題を解決し巨大系を計算するための手法である。本手法では適当なサイズの出発クラスターを用意し、これにモノマーユニットを次々と付加していく(Fig.1)。各々のステップにおいて、正準分子軌道(Canonical Molecular Orbitals: CMOs)のユニタリー変換を行い、付加ユニットに近い Active 領域と付加ユニットから離れた Frozen 領域に軌道を局在化させて領域局在化軌道(Region Localized Molecular Orbitals: RLMOs)を作る。付加ユニットは Active 部分としか相互作用しないため常に一定の領域の HF 方程式を解けばよく、従来法では到達不可能な巨大系の計算が可能になる。また ELG 法は分子(超)分極率を計算する方法の一つである

Finite-Field 法と結合されており(ELG-FF 法³)、対称な 5 点の電場の下でエネルギー計算を行う事によって非線形光学(Non-Linear Optics: NLO)特性を見積もる事ができる。本研究では ELG-FF 法を用いて、非周期的に金属を内包したヘテロナノチューブの(超)分極率に関する考察を行う。

【計算】 Li_2 を内包した(6,0)-BNNT を計算対象として ELG-FF 計算を行った。付加ユニットは偶数番目を $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ 、奇数番目を $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{Li}_2$ として交互に付加させた。FF 法における電場の刻み幅は $\Delta E_z = 0.001$ a.u. と設定し、 -0.002

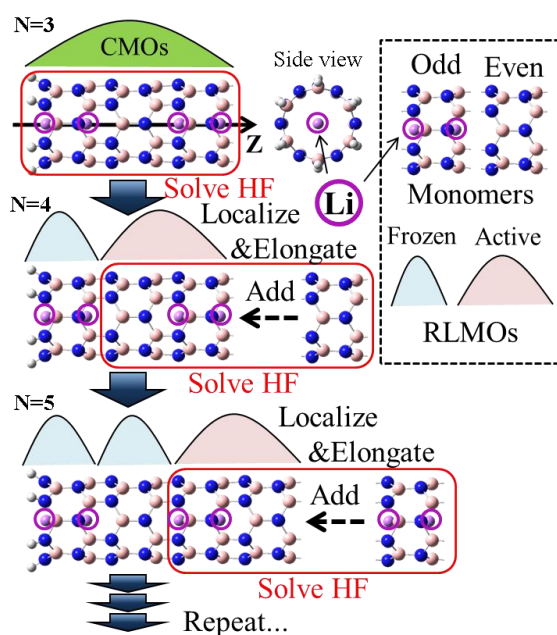


Fig.1 Elongation 法の手続き
(分子: (6,0)-BNNT- Li_2)

a.u.から 0.002 a.u.までの 5 点の電場の下で RHF/STO-3G レベルでエネルギー計算を行った。得られた電場の下でのエネルギーから以下の式を用いて伸長方向 (z 方向) における二次の超分極率 γ_{zzzz} を算出した。

$$\gamma_{zzzz} = \{-6W(0) + 4[W(+\Delta E_z) + W(-\Delta E_z)] - [W(+2\Delta E_z) + W(-2\Delta E_z)]\} / \Delta E_z^4 \quad (1)$$

ここで $W(E)$ は電場 E における全エネルギー、 ΔE_z は電場刻み幅である。

【結果】 Fig.2 に各々の電場における ELG 法と従来 (CONV) 法の誤差を示した。誤差

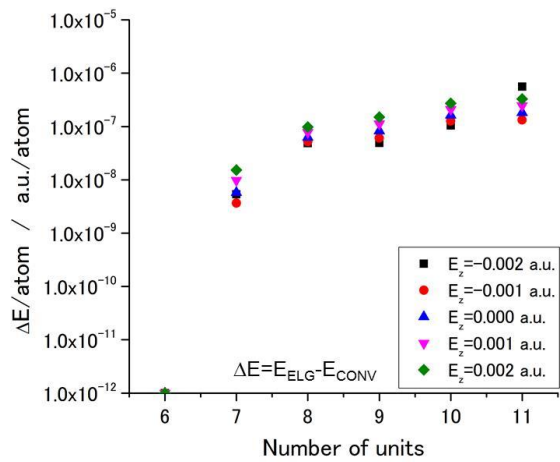


Fig.2 各電場での ELG 法と CONV 法の誤差

$\Delta E/\text{atom}$ は伸長に従って僅かに増加するものの徐々に一定値に収束する傾向が見られた。また 10 ユニット目までの伸長で誤差は最大 $4.5 \times 10^{-7} \text{a.u./atom}$ であり、ELG 法は CONV 法の電子状態を高い精度で再現していると言える。Fig.3 に式(1)によって求められた二次の超分極率 γ_{zzzz} の比較を示した。ELG 法と CONV 法の誤差は最大で 5.1% であり、超分極率の観点でも高い精度を示している事から ELG 法は NLO 特性の解析において有効な手法であると言える。 γ_{zzzz} の傾向を見ると全体としてチューブの伸長に従って増加する傾向がある。また、奇数番目のユニット (Li₂ 内包) が付加する場合と偶数番目のユニット (チューブのみ) が付加する場合で傾向に変化が現れている。この変化を解析するためにユニット付加に伴う γ_{zzzz} の変化量 $\Delta\gamma_{zzzz}$ をプロットし Fig.4 に示した。Li₂ を内包したユニットが付加するとき (図中赤の領域) γ_{zzzz} は大きく正に変化し、チューブのみが付加するとき (図中青の領域) γ_{zzzz} はほとんど変化していない事がわかる。またどちらの場合でもチューブの伸長に従ってその効果は徐々に一定値に収束する傾向が見られている。当日は違ったカイラリティのチューブや一次の超分極率 β_{zzz} についても考察を行う。

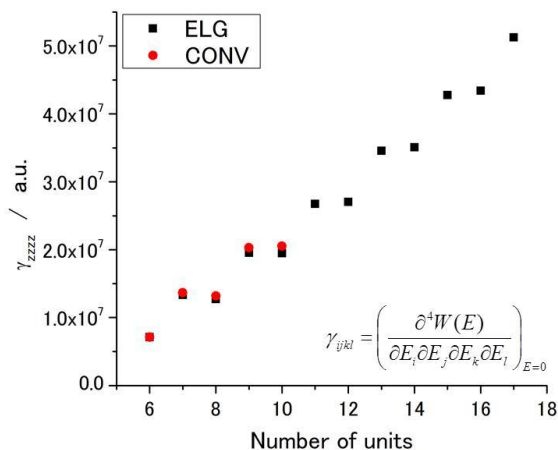


Fig.3 超分極率 γ_{zzzz} の計算結果

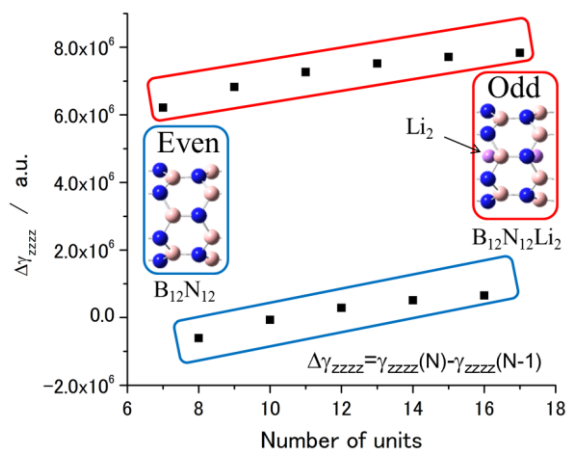


Fig.4 超分極率 γ_{zzzz} の変化量(ELG 法)

【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] F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, **101**(10), 1487-1494 (2003)