



本研究においては、電子非局在化ナノチューブの中でも比較的非局在性が弱いホウ素-窒素ナノチューブ (BNNT) に本手法を適用した。巨大系の電子状態や安定構造の高速探索が可能な局所 ELG 構造最適化(ELG-OPT)法を発展させ、着目領域を周囲より高い計算レベルで演算する多階層 ELG-OPT 法を開発し、解析すべき重要な相互作用領域の効率的計算に応用した。これにより周囲の電子状態の影響を取り込みつつ、重要部分の構造最適化計算が、効率よく高性能レベルで実行可能となる。

上記手法を組み合わせ、系の中央部相互作用領域以外については小さな基底関数による一点計算で効率化を図り、系を伸長する過程で注目部分の計算にさしかかると大きな基底関数による構造最適化へとグレードアップする T2C-HQM (高精度量子力学計算) -OPT/LQM (低精度量子力学計算) -ELG 法を構築した。本方法を BNNT の表面や内部の局所領域で起こる相互作用エネルギーの算出に適用し、ELG 法によるバンド構造[5]、不純物レベルが得られるように発展させた。

**【結果・考察】** Fig. 2 に BNNT を両末端から中心部に向けて伸長し、その際、中心リングの構造パラメータのみ Active 領域の領域局在化分子軌道のみを含めて構造最適化し(HF/6-31G(d))、末端から中心に達するまでは、既に一方向 ELG-OPT 法で決めた構造での一点計算としている。まだテスト段階であるため、DNA の計算のように基底関数を変えるところまでは進展していないが、中心部局所最適化のみで、反応前後の相互作用エネルギーが得られることを示した。C[N]などの表記は、元が N 原子であった部分を C 原子に置き換えたことを意味している。相互作用エネルギーから反応後の安定化エネルギーを比べると、本計算条件下においては、これら 4 種の置換反応で生じやすいのは Si へではなく C への置換であることが示唆される。

Fig.3 には、BNNT 表面から、末端に Li 原子が付加しているエチレンがグラフト伸長している系のエネルギーバンド構造を、ELG 法による電子状態から抽出した軌道(MO)係数と合わせて示す。BNNT 本体由来のエネルギーバンドとドーパントレベル両方の情報が得られており、特に触媒反応における、電子状態レベルでのナノ表面反応解析に有効と期待できる。

**【参考文献】**

[1] A. Imamura, Y. Aoki, K. Maekawa, J. Chem. Phys., 95, 5419 (1991).  
 [2] Y. Aoki, F. L. Gu, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 7640 (2012).  
 [3] F. L. Gu, Y. Aoki, M. Springborg, B. Kirtman, SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE, ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ATOMS, MOLECULES, AND CLUSTERS, Springer International Publishing, XVI, 93, 2015.  
 [4] Y. Orimoto, Y. Aoki, J. Chem. Phys., 145, 024107 (2016).  
 [5] A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, Y. Aoki, J. Chem. Phys., 130, 194106 (2009).

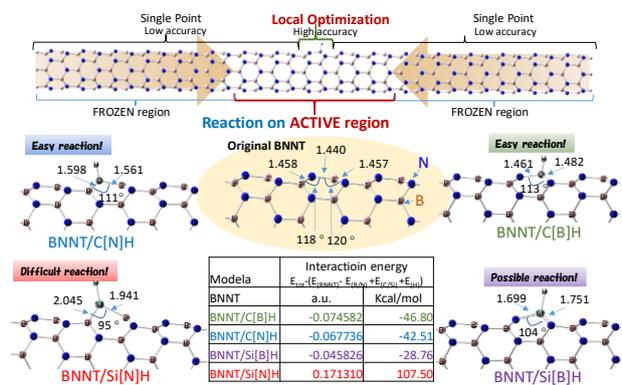


Fig. 2. Interaction energies of surface reactions by T2C-ELG method.

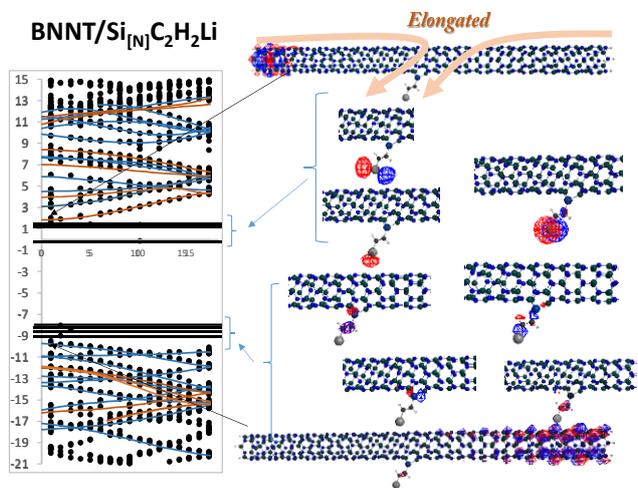


Fig. 3. Band structures and MOs of BNNT/Si[N]C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Li.