高精度かつ効率的ナノチューブ表面反応の電子状態解析法

¹九大院総理工,²サンクトペテルブルク大学 Pomogaeva Anna^{1,2}, 折本裕一¹, 〇青木百合子¹

Accurate & Efficient analysis of electronic states for the reaction on nanotube surfaces

OAnna Pomogaeva^{1,2}, Yuuichi Orimoto¹, Yuriko Aoki¹
¹ Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan
² Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Russia

[Abstract] To avoid huge computational time of $N^{3\sim4}$ (N: number of the bases functions) at Hartree-Fock (HF) level and $N^{5\sim7}$ at post-HF level by quantum chemistry calculations, we developed Elongation (ELG) method as a tool for the large-scale complex system for which conventional method cannot handle. In this report, the electronic states of the tube are elongated from both the terminals to the central to treat local reactions on the nanotube surface. This treatment is suitable for such systems where some atoms are replaced in the tube, chemical reaction occurs on the tube surface, a polymer is grown from the central part on the nanotube, and so on. In this case, the terminal area where the tube doesn't make an effect on the targeted interaction is treated with small basis set and then locally perturbed central area can automatically be introduced with large basis set together with some effect (for examples, electron correlation and/or relativistic effect) in the process of elongation calculations.

【序】 ナノ表面やナノチューブ上での反応解析を行うには、たとえ反応部位が局所 的であっても、電子が系全体に非局在化していることから、母体となるナノ系全体の 電子状態を反映させる必要があるという意味で、量子化学計算は困難を極める。これ まで、電子があまり非局在化していないバイオ系などを中心に、大規模系の電子状態 の効率的計算方法として、一次元系を想定した Elongation(ELG)法および三次元系のた めの 3D-Elongation (3D-ELG)法を開発してきた[1-4]。しかし、軌道をある領域に局在 化させる方法に基づいた本手法の枠内だけでは、非局在電子を含むナノ系への適用は 困難となる。そこでまず擬一次元系に注目し、ナノチューブ表面上での局所反応や相 互作用を効率的かつ正確に扱うために、十分な長さをもつナノチューブにおいて、両 末端(T)から反応中心部(C)に向かって系を伸長する T2C-ELG 法に発展させた (Fig.1)。 このような扱いにより、反応部から遠い部分については小さな基底関数で扱い、大事 な中心部においては大きな基底関数で扱う方法が自動化しやすくなる。さらに、反応 中心部においては電子相関効果や、重元素が絡む場合の相対論効果等の付加的な効果 を系に渡ってシームレスかつ自動的に実行できる。

【方法 (理論)】GAMESS-2012 版に独自 T2C-ELG 法を組み込んだプログラムおよび GAMESS-2017 を使用した。本手法の適用として、最初から扱い が難しい電子非局在化系を扱うのではなく、まず 局在化学結合系としてミスマッチ DNA 特異構造 への適用を試みている(口頭発表:2D04)。



Fig. 1. Elongation direction for nanotube.

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。 CINI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。



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



Fig. 3. Band structures and MOs of BNNT/Si[N]C₂H₂Li.

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).