

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750018

研究課題名(和文)作用誘導型量子分子動力学法による窒化ホウ素フラーレン成長機構の理論的研究

研究課題名(英文)Theoretical study of growth mechanism of boron nitride fullerene-like cluster using action derived molecular dynamics method

研究代表者

太田 靖人(Ohta, Yasuhito)

奈良女子大学・自然科学系・准教授

研究者番号：30447916

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ホウ素(BN)フラーレンは1998年に発見されたかご状物質であるが、その詳しい成長機構は不明な点が多いままとなっている。そこで本研究では量子化学計算法と最小作用の原理に基づいてダイナミックなトラジェクトリ-を計算する作用誘導型分子動力学計算(ADMD)法を組み合わせ、化学結合の断続的な切断、再結合を伴う複雑な分子ダイナミクスを効率的に追跡することのできる量子化学ADMD法を開発した。この計算方法を用いて、窒化ホウ素クラスターの分子シミュレーションを行い、窒化ホウ素フラーレンが生成される機構に関する解析を行った。

研究成果の概要(英文)：Boron nitride (BN) fullerene-like cluster is a cage-formed material which is discovered in 1998. However, the detail of its growth mechanism still remains unclear. In this study, we have developed a quantum chemistry action derived molecular dynamics method by combining quantum chemistry calculation with the action derived molecular dynamics method. The newly developed method facilitates to obtain dynamic trajectory of complex reaction systems involving intermittent bond breaking and recombination. We implemented molecular dynamics simulations of BN cluster with the newly developed ADMD method to analyze the reaction mechanism of the growth process of the BN fullerene-like cluster.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：作用誘導型分子動力学 窒化ホウ素 ADMD

1. 研究開始当初の背景

フラーレン C_{60} が 1985 年に発見されて以来、カーボンナノチューブやグラフェンなど炭素原子の網目状ネットワークで構成されたナノ物質を母体とした物質の合成および物性研究が、新機能材料の可能性を追求する試みとして急速に拡大してきた。

このような新規ナノ物質設計の展開の一つとして、無機材料研究所(つくば市)の坂東らは窒素原子とホウ素原子からなる BN フラーレンを発見した(図 1 参照)。BN フラーレンは窒素原子とホウ素原子が交互に結合することによって構成される二元系籠状物質である。BN フラーレンは 8 面体様籠構造をとり、原子配列には孤立四員環則が適用されるなど、カーボンフラーレンの構造様式と大きく異なる。その独特の幾何構造により高い学術的関心が持たれ、最近では BN グラフェンや BN ナノチューブ等とともに電子状態計算に基づく物性計算などが数多く行われている。一般に BN 化合物は絶縁体であり、耐熱性が極めて強く、高い熱伝導性・化学的安定性を有するため、半導体基板の放熱材料や表面処理剤、切削素材や金属溶解用つばなどその用途は多岐にわたる。BN フラーレンは BN 材料の特性を生かし、その独特の広い内部空間を利用して無毒性ドラッグデリバリーシステムや安定水素吸蔵材料といった様々な応用展開への可能性を秘めた物質として注目を集めている。

申請者はこれまで多分子系の自己組織化過程に興味を持ち、電子状態計算と古典分子動力学計算を結合させた量子分子動力学計算法を用いて、カーボンナノチューブの成長シミュレーションを手掛けてきた(ACS NANO (2008, 2009))。この研究によって、カーボンナノチューブの核形成や側壁の成長過程の詳細を明らかにするなど、炭素系の自己組織化過程の理解に貢献してきた。

一方、窒化ホウ素系のフラーレンやナノチューブの自己組織化過程はその重要性にも関わらず、炭素系のそれに比べて不明な点が多い。特に理論計算分野では炭素系に比べて分子ダイナミクスシミュレーションに関する報告がほとんどなされていない。これは二元系物質の複雑な相互作用や周期系である固体ダイナミクスの取り扱いの難しさによるものと推察される。そこで、本研究では窒化ホウ素系の自己組織化過程に対処する新しい理論計算法を開発することにより現在ほとんど未開拓となっている窒化ホウ素フラーレンの成長機構の解明を目指す研究を提案するに至った。

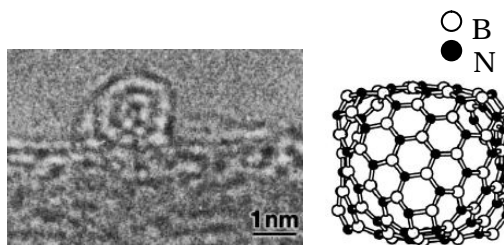


図 1 (a) BN フラーレンの HRTEM 画像
(b) BN フラーレンの構造
(Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2441)

2. 研究の目的

窒化ホウ素(BN)フラーレンは 1998 年に発見された比較的新しい籠状物質である。窒化ホウ素化合物は一般に耐熱性、耐食性、潤滑性、絶縁性など様々な物理化学特性に秀でているため窒化ホウ素フラーレンもまた医療や産業分野での多様な用途への応用が期待できる物質となっている。BN フラーレンの合成法は独特で、BN 六方晶への電子線照射や、BN 粉末のアーク溶融によって成長することが報告されている。しかしながら、その詳しい成長機構は不明な点が多いままとなっている。そこで本研究では新しく開発する作用誘導型量子分子動力学(ADMD)法を窒化ホウ素系の自己組織化ダイナミクスに適用し BN フラーレン成長のメカニズムを原子レベルで解明することを目指す。

3. 研究の方法

BN 結晶に 300 kV の高エネルギーの電子線を照射すると、結晶表面には孤立した籠状クラスターが形成され、周囲とはファンデアワールス力で弱く結合した状態をとることが報告されている(Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2441)。これは BN 結晶への電子線照射によって生じた多数の構造空孔が主に表層部の瞬間的非平衡状態の生成に大きく関与し、高エネルギー状態から低エネルギー状態への構造緩和を経て BN フラーレンが形成されることを示唆している。

この点を踏まえ、本研究では平面型 BN クラスターが欠損の発生によって、かご状 BN クラスターへ変換する過程をモデル化し、ADMD 計算法によるシミュレーションを実施した。

モデル分子として $B_{12}N_{12}$ クラスターを取り扱った。平面型のかご状 BN クラスターを始状態(図 2 $t=0$) かご状クラスター $B_{12}N_{12}$ (図 2 $t=500$ fs)を終状態とした。かご状クラスターは 4 員環と 6 員環から形成されており、Th 対称性を持つ(J. Phys. Chem. A 104, 3364 (2000))。ADMD 計算のシミュレーション時間は 500 fs とし、分割数は 64 とした。また、束縛条件として全エネルギーを -41.0

a.u.とした。電子状態計算には Density Functional Tight Binding (DFTB) 法を用いた。

4. 研究成果

化学結合の切断・再結合を伴う反応ダイナミクスを追跡するためのツールとして作用誘導型分子動力学(ADMD)法に電子状態計算法のパッケージ(Gaussian03, MOPAC2012, DFTB)を組み込んだ量子 ADMD プログラムを開発した。この量子 ADMD 計算法を窒化ホウ素(BN)クラスターに適用し、平面状クラスターから籠状クラスターへの構造変換ダイナミクスを調べた。今回の研究では半経験的電子状態計算(DFTB 法)をベースにした ADMD を用いた。

図2にDFTB-ADMDシミュレーションで計算した平面型BNクラスターからかご状クラスターへの変形過程におけるポテンシャルエネルギーと全エネルギーの時間変化、図3にトラジェクトリ-の一例を示す。図より、全エネルギーが良好に保存されているのがわかる。

図3の $t = 31$ fs では、ホウ素の欠損によって窒素原子間の結合が誘起され、N-N 結合を介して五員環が形成されているのがわかる。

$t = 148$ fs では6員環と5員環からなる部分のひずみが大きくなり、平面構造からのずれが顕著になり始めているのがわかる。

$t = 156$ fs では6員環を構成していた窒素原子同士が新たに結合を作り、新しい5員環を形成し、ホウ素原子がダングリングボンド化しているのがわかる。

$t = 172$ fs では、クラスターを構成する骨格の変形がさらに促進され、窒素原子とホウ素原子が交互に配列した4員環が生成している。この4員環の形成が核となり、4員環から伸びている窒化ホウ素の側鎖により三次元的構造が構築され始めている様子が見られる。

$t = 218$ fs では、平面構造から3次元的な立体構造に移り始めている。この構造変化の際にはホウ素と窒素が交互に交代する結合パターンだけでなく、窒素原子とホウ素原子の配列の置き換えりが断続的に起こり、B-B-B-やN-N-Nといった同種原子が連続して連なる配列パターンが生じているのがわかる。

$t = 320$ fs では、3次元アモルファス構造の度合いがさらに顕著になり、依然として同種原子が連続して結合するパターンが混在しているのがわかる。

$t = 406$ fs ではボウル型の構造が表れ始めて、-B-N-B-N-の構造パターンの再構成が進行し、 $t = 500$ fs でかご状クラスターの形成が完了している。 $t = 31$ fs から 406 fs にかけて

N-N 結合が断続的に生成しているが、これらは高温の環境下で N_2 分子として解離していく可能性が考えられる。また、気相中の窒素原子がBNクラスターに吸着される過程も十分考えられ、かご状クラスターの形成過程にはこうした N_2 分子の脱離とN原子の吸着が関与している可能性がある。

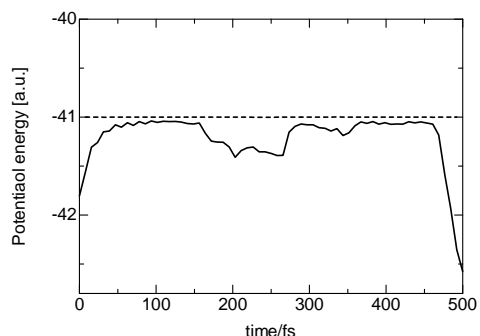
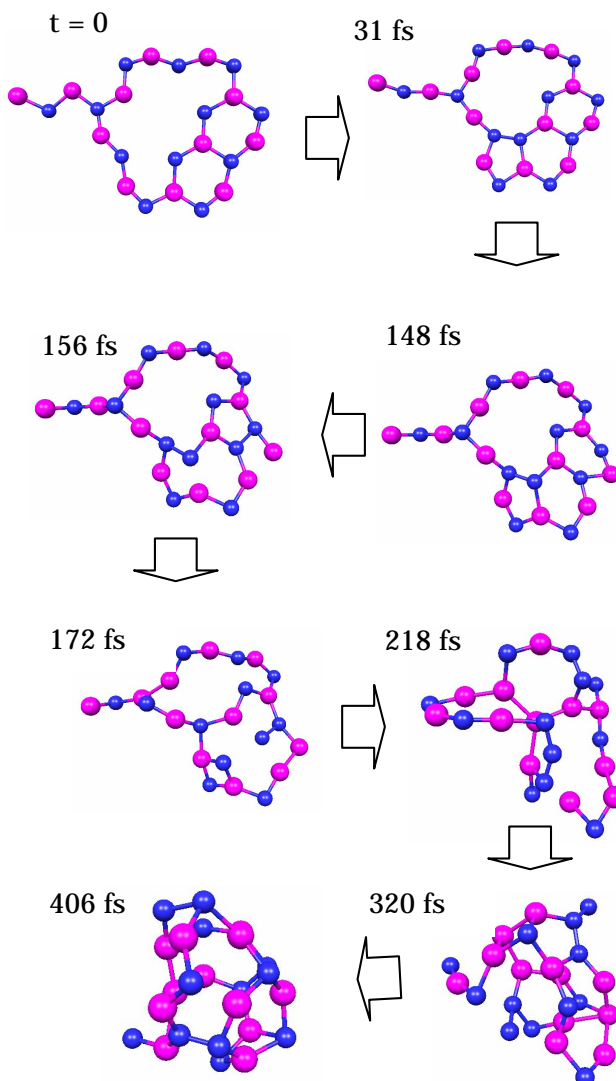


図2 ポテンシャルエネルギー(実線)と全エネルギー(破線)の時間変化



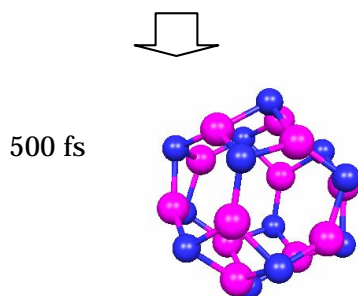


図3 平面型クラスターからかご状クラスターへの変換過程

本研究では量子化学計算法と変分法に基づいた分子動力学計算法を組み合わせることにより、量子 ADMD 法という新しい計算法を開発した。この方法を窒化ホウ素のかご状クラスター形成ダイナミクスシミュレーションに応用した。本シミュレーションにより、かご状クラスターが形成される過程では4員環や5員環などが断続的に出現・消滅することや窒素とホウ素が連続して結合するパターンが現れることがわかった。このような特徴はこれまで全く報告されていない新しい発見であり、本研究で開発した量子 ADMD 法の有用性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者 太田靖人 (Yasuhito Ohta)
奈良女子大学・自然科学系・准教授