

平成 21 年 4 月 22 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ～ 2009

課題番号：18066017

研究課題名（和文）ナノサイズ分子がもたらす複合的電子系の構造と機能

研究課題名（英文）Structures and Functionalization of Composite Electronic Systems based on Nanomolecules

研究代表者

永瀬 茂 (NAGASE SHIGERU)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・教授

研究者番号：30134901

研究分野：理論化学・計算化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノ複合電子系、構造、機能、量子化学計算、高速化と高精度化

## 1. 研究計画の概要

ナノサイズの複合的電子系がもたらす構造、電子状態、機能の解明のための研究方法は急速に変化している。これまでは実験を主体とする試行錯誤的な方法に頼ることが相当に大きかったが、理論と計算によるアプローチが強く望まれている。現在、小規模な分子の理論と計算は実験に並ぶあるいはそれ以上に有力な方法として進展してきているが、ナノサイズの複合的電子系への適用拡大と実用汎用化は重要な課題となっている。本研究では、ナノ複合的電子系の分子理論を進展させると同時に精度の高い量子化学計算シミュレーションを高速に実行できる計算アルゴリズムとプログラムを開発して、理論と計算に先導された研究法を確立する。そして、理論計算から実験へという研究の流れを日常化する。このために、フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノグラフェン、分子カプセル、酵素反応等を取り上げて、ナノ複合電子系がもたらす新しい構造と機能を開拓する。

## 2. 研究の進捗状況

(1) **ナノサイズ分子の量子化学計算の高速化と高精度化**：ナノサイズの複合電子系で重要になる非共有結合相互作用を計算コストが小さくて精度高く計算できる量子化学法は2次のMøller-Plesset摂動(MP2)法であるが、分子が大きくなると計算負荷が急激に増大してしまうという問題がある。このために、MP2エネルギー計算の高速・高並列アルゴリズムを開発し、現時点で最高速のプログラムを作成した。また、MP2エネルギーの核座標に関する微分計算の新しいアルゴリズムの開発とプログラム作成を行い、ナノ分子の構

造を決定できるようした。しかし、分子が巨大になると計算コストおよび必要なメモリ量とディスク量が急激に増大するので、RI (resolution of the identity) を用いたRI-MP2法の高速・並列アルゴリズムおよびプログラムを開発して超並列化を達成した。RI-MP2法では計算に必要なメモリ量とディスク量はMP2法より格段に少ないので、標準的なPCクラスターでも相当に大きい複合電子系の大規模計算を可能にした。極めて高精度な計算には、電子配置をウォーカーに用いたプロジェクトモンテカルロ(CSF-PMC)法を考案して、比較的大きな分子でもfull-CI法に匹敵する精度の計算を高速に行えるプログラムの作成を開始している。

(2) **ナノ複合電子系の構造と機能**：高周期典型元素の三重結合化合物、芳香族化合物、超原子価化合物の構造と反応、金属内包フラーレンの構造と反応および化学修飾による機能化、孤立5員環則を満足しない金属内包フラーレンの構造と反応、化学修飾による内包金属の運動制、フラーレン骨格に空孔を作ることによる分子の貯蔵、化学修飾による金属性カーボンナノチューブの選択的分離、カーボンナノチューブの内径とサイズ変化による電子特性、ボロンと窒素を骨格にもつナノチューブのフッ素ドーピングカーボンナノチューブへのカチオンやドナー分子の選択的吸着とサイズ効果、炭素およびBNナノグラフェンの端構造に由来する電子特性とバンドギャップ制御、(ZnO)<sub>n</sub>クラスターのかご構造とチューブ構造、AlNナノワイヤーとカーボンナノチューブあるいはBNナノチューブからなるナノケーブルの構造と電子特性等を理論計算で明らかにして実験と共同し

て解明してきている。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

ナノサイズ分子の量子化学計算の高速化と高精度化の方法論の開発が計画に従って進行している。また、新しい構造や機能をもつナノ複合電子系を見いだしている。

### 4. 今後の研究の推進方策

(1) RI-MP2 法の核座標に関するエネルギー微分計算の高速化と高並列化のためのアルゴリズムの開発とプログラムを作成して、ナノ複合的電子系の構造や反応の計算を日常的に行えるようにする。周期系のバンド計算は、計算コストが低いとプログラムが容易なので、ほとんど例外なく密度汎関数理論法によっているのが現状である。しかし、ナノ複合的電子系で重要な非共有結合相互作用を取り扱うことができないので、RI-MP2 法の周期境界条件計算の高速並列プログラムを完成する。

(2) 極めて高精度な計算には、電子配置をウォーカーに用いたプロジェクタモンテカルロ(CSF-PMC)法を完成させて、比較的大きな分子でも full-CI 計算に匹敵する正確な計算を高速に行えるようにする。

(3) 高周期典型元素を骨格にもつナノ分子の構造と反応性、金属内包フラーレン、カーボンナノチューブ、ナノグラフェンの化学修飾による機能化等を取り上げて、ナノ複合電子系がもたらす構造と機能を内外の実験グループとも共同して明らかにする。

### 5. 代表的な研究成果

(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 55 件)

- ① M. Katouda and S. Nagase, “Efficient Parallel Algorithm of Second-Order Møller Plesset Perturbation Theory with Resolution-Identity Approximation (RI-MP2)”, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2121-2130(2009). 査読有
- ② Y. Ohtsuka and S. Nagase, “Projector Monte Carlo Method Based on Configuration State Functions. Test Applications to the H<sub>4</sub> System and Dissociation to LiH”, *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 431-434 (2008). 査読有
- ③ X. Gao, Z. Zhou, Y. Zhao, S. Nagase, S. B. Zhang, and Z. Chen, “Comparative Study of Carbon and BN Nanographenes: Ground Electronic States and Energy Gap

Engineering”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12677-12682 (2008). 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① S. Nagase, “The Important Interplay between Theoretical Calculations and Experiment”, The 8<sup>th</sup> International Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 19, 2008. (Plenary lecture)

[図書] (計 2 件)

- ① Z. Slanina, F. Uhlik, S. -. Lee, and S. Nagase, “Fullerenic Structures: Computational Concepts of Their Stability”, In *DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes*, V. A. Basiuk and S. Irle, Eds., Research Signpost, Trivandrum, India, pp. 1-29 (2008).