

## フラグメント分子軌道法によるポリシラン類の物性に関する理論的研究

○田口尚貴<sup>1</sup>、望月祐志<sup>1,2</sup>、石川岳志<sup>3</sup>、中野達也<sup>2,4</sup>、森寛敏<sup>2,5</sup>、三好永作<sup>2,6</sup>、田中成典<sup>2,7</sup>  
(立教大<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>、岐阜大<sup>3</sup>、国立衛生研<sup>4</sup>、お茶大<sup>5</sup>、九大院<sup>6</sup>、神戸大院<sup>7</sup>)

## 【序】

近年、大規模分子系の電子状態の実用的な計算手法の一つとして、フラグメント分子軌道 (FMO: Fragment Molecular Orbital) 法が注目を集めている<sup>1</sup>。本手法を採用する意義は、標的分子を並列処理が可能なフラグメント単位に分割し、環境静電ポテンシャル下における全系の第一原理的計算が可能であるということだけではなく、分子の局所的な相互作用も容易に解析出来る点にある。ここで、 $sp^3$ 炭素に相当する BDA (Bond detached atom) によって、水素原子のキャップを導入しなくても分割可能なこともメリットである。それ故 FMO 法は、これまで特にタンパク質や DNA などの生体分子に対して、様々な応用計算がなされてきた<sup>2</sup>。しかしながら、ナノテクノロジーやポリマーサイエンスには未だ本格的に導入されてはいない。そこで本研究では、非炭素系エンジニアリングポリマーとして、シリコンを含む鎖状ポリシラン類 ( $Si_nH_{2n+2}$ ) について、FMO 法の適用可能性を検討することにした。

## 【計算方法】

ポリシランに対する FMO 計算の適用事例としては石川らによる報告<sup>3</sup>があるが、本研究ではサイズをより大型化させた系について、FMO-HF、ならびに FMO-MP2 のエネルギー計算<sup>4,5</sup>を行った。更に、線形応答 (LR: Linear Response) に基づく動的分極率 ( $\alpha_{(\omega)}$ )<sup>6</sup>や電子励起エネルギーなどの物性値の計算も行い、フラグメント化がもたらす影響について考察した。併せて、鎖内の BDA の位置を系統的に変化させ、応じた計算値の変化から Si 系ポリマーに関する BDA 設定レシピの確立を行った。

電子遷移エネルギーを求める計算手法は、CIS、および電子相関を含めた CIS(D)系の方法を採用した<sup>7-9</sup>。イオン化ポテンシャルについては、Koopmans の定理に基づく値に対し、自己エネルギー補正を行ったものも評価した<sup>9</sup>。なお、プログラムは ABINIT-MP<sup>10</sup> に対して種々の計算機能を拡張した開発用の ABINIT-MPX、基底関数は 6-31G\*\* と MCP-dzp を用いた。計算に用いた分子構造は、 $C_{2h}$  対称性を課し、HF/6-31G\*\* レベルで Gaussian03<sup>11</sup> により最適化したものとした。

## 【結果と考察】

$Si_{24}H_{50}$  に対して、フラグメント分割していないもの (Regular)、及び N 分割したもの (FMO#N {N=3,4,6,8}) について、全エネルギーと分極率の計算値を Table に示す。この表には、既に先行報告<sup>3</sup>のある 6-31G\*\* によるものに、新たに MCP-dzp の結果も加えてある。HF や MP2 のエネルギーだけではなく、動的な分極率においても、フラグメント単位が大きい系 (N=3,4) では分割による精度の劣化が小さく、8 分割したものについては誤差が大きいという傾向はどちらの基底関数も同じである。ここで、MCP-dzp の方が 6-31G\*\* よりも原子価電子の記述能が高く設計されている分、分極率の値は大きめになり、小フラグメントでの劣化も顕在化することがわかる。現在、励起エネルギーやイオン化ポテンシャルについての解析も進めており、これらの結果を併せた考察については、当日報告する予定である。

本研究を通じ、ポリシランの物理化学的な諸量を FMO 法により高い信頼度で評価出来たことから、機能性分子への適用可能性の証左が得られた。今後は、Si 系分子に対する分割化の手順に関する更なる改良を行い、 dendritic 様の形状状態といった実在系に対する適用を行っていきたいと考えている。

【謝辞】

本研究は、JST-CREST プロジェクト「フラグメント分子軌道法による生体分子計算システムの開発」の一環として行っている。

**Table** Calculated energies and polarizabilities of Si<sub>24</sub>H<sub>50</sub> with and without FMO scheme (in a.u.) \*

Frag. Unit	Regular	FMO#3 Si <sub>8</sub>	FMO#4 Si <sub>6</sub>	FMO#6 Si <sub>4</sub>	FMO#8 Si <sub>3</sub>
6-31G**					
HF energy	-6963.16966	-6963.16950 (0.00016)	-6963.16895 (0.00071)	-6963.16488 (0.00478)	-6963.15139 (0.01827)
MP2 energy	-2.24101	-2.24097 (0.00004)	-2.24091 (0.00010)	-2.24073 (0.00028)	-2.23918 (0.00183)
$\alpha_{zz}(0)$	1232.7	1227.5 [1.00]	1218.7 [0.99]	1196.9 [0.97]	1169.6 [0.95]
$\alpha_{zz}(0.02)$	1240.9	1235.7 [1.00]	1226.8 [0.99]	1204.8 [0.97]	1178.0 [0.95]
$\alpha_{zz}(0.04)$	1266.4	1261.1 [1.00]	1252.0 [0.99]	1229.5 [0.97]	1204.5 [0.95]
$\alpha_{zz}(0.06)$	1311.7	1306.4 [1.00]	1297.0 [0.99]	1273.6 [0.97]	1252.9 [0.96]
$\alpha_{zz}(0.08)$	1382.4	1377.1 [1.00]	1367.4 [0.99]	1342.4 [0.97]	1331.4 [0.96]
$\alpha_{zz}(0.1)$	1487.9	1483.6 [1.00]	1474.0 [0.99]	1445.2 [0.97]	1458.9 [0.98]
MCP-dzp					
HF energy	-120.82147	-120.82135 (0.00012)	-120.82084 (0.00063)	-120.81723 (0.00424)	-120.80877 (0.01270)
MP2 energy	-2.28278	-2.28274 (0.00004)	-2.28263 (0.00015)	-2.28231 (0.00043)	-2.28302 (-0.00024)
$\alpha_{zz}(0)$	1259.5	1251.4 [0.99]	1235.6 [0.98]	1194.0 [0.95]	1154.2 [0.92]
$\alpha_{zz}(0.02)$	1268.0	1259.8 [0.99]	1243.7 [0.98]	1201.6 [0.95]	1161.0 [0.92]
$\alpha_{zz}(0.04)$	1294.4	1285.8 [0.99]	1269.0 [0.98]	1225.4 [0.95]	1182.3 [0.91]
$\alpha_{zz}(0.06)$	1341.5	1332.2 [0.99]	1314.2 [0.98]	1267.7 [0.95]	1219.8 [0.91]
$\alpha_{zz}(0.08)$	1415.2	1404.6 [0.99]	1384.6 [0.98]	1333.7 [0.94]	1277.5 [0.90]
$\alpha_{zz}(0.1)$	1526.3	1513.8 [0.99]	1490.5 [0.98]	1432.9 [0.94]	1362.0 [0.89]

\* Differences from the regular energy are denoted in parenthesis for HF and MP2 calculations. Ratios between the regular and FMO values are given in square bracket for LR calculations.

【参考文献】

1. K. Kitaura et al. *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 701.
2. D. G. Fedorov et al. *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 6904.
3. T. Ishikawa et al. *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 361.
4. Y. Mochizuki et al. *Theor. Chem. Acc.* 112 (2004) 442.
5. Y. Mochizuki et al. *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 473.
6. Y. Mochizuki et al. *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 418.
7. Y. Mochizuki et al. *Theor. Chem. Acc.* 117 (2007) 541.
8. Y. Mochizuki et al. *Chem. Phys. Lett.* 443 (2007) 389.
9. Y. Mochizuki *Chem. Phys. Lett.* 453 (2008) 109.
10. T. Nakano et al. *Chem. Phys. Lett.* 351 (2002) 475.
11. <http://www.gaussian.com/>