

Elongation 法による擬一次元架橋金属錯体モデルの物性計算

(九大院総理工¹, JST-CREST²) ○田坂 清次¹, 吉澤 輝高¹, Gu Feng Long¹, 青木 百合子^{1,2}

【緒言】ハロゲンイオンにより架橋された擬一次元架橋金属錯体 MX (M = Pt, Ni; X = Cl, Br, I)は、大きな非線形光学効果をもつなど、興味深い物性を示すことから盛んに研究されている。本研究室では以前から高分子型の非線形光学材料の分子設計を実現するための理論的研究を Elongation 法を使ってして来たが、重原子金属を含む 1 次元系は相対論的計算が必要になるため、得られた結果の議論には注意が必要であった。しかしながら、スカラー相対論法と Elongation 法は容易に結合できることがわかった。そこで、相対論的 Elongation 法を用い、Fig 1 の示されているような擬一次元架橋金属錯体の分極率や超分極率を相対論的 Elongation 法で計算することを試みた。なお、分極率や超分極率の相対論効果は Spin-orbit (SO)相互作用よりもスカラー相対論補正の方が重要であることが知られている。

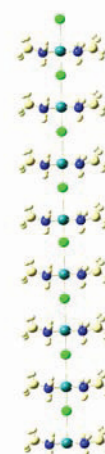


Fig 1. $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{4+}$

【理論】Elongation 法とは、小さなオリゴマーを出発クラスターとして、高分子の重合反応を追跡するようにしてセグメントを順次付加させながら、高分子鎖の電子状態を求めていく方法である。より具体的には、まず出発クラスターの系全体に広がった正準分子軌道(CMO)を、攻撃フラグメント M から離れた領域 A に局在化させた凍結局在化軌道(Frozen LMO)と、フラグメント M に近い領域 B に局在化させた活性局在化軌道(Active LMO)に分ける。次に、フラグメントを付加させるたびに、高分子鎖側の反応末端と付加するフラグメントの間の局所的な相互作用のみを取り扱う。このような手順をとることにより、全系をまともに扱う従来の計算に比べて、きわめて効率よく電子状態を求めることができる。この Elongation 法に我々は以下のように相対論法(Third-order Douglas-Kroll-Hess method (DKH3))を組み込んだ。

Elongation 法の本質的部分を数式で表すと次のようになる。まず、領域 A+B+M の Hartree-Fock (HF)方程式

$$(1) \quad \mathbf{F}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M}) = \mathbf{S}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M})\boldsymbol{\epsilon}_{\text{CMO}}^{\text{CMO}}$$

にユニタリ変換

$$(2) \quad \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M}) = \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M})$$

を代入し、領域 A 部分を分離することにより、領域 B+M の HF 方程式(3)を得る。

$$(3) \quad \begin{aligned} & \left[\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}\dagger}(\text{B+M})\mathbf{F}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{B+M}) \right] \mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M}) \\ & = \left[\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}\dagger}(\text{B+M})\mathbf{S}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{B+M}) \right] \mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M})\boldsymbol{\epsilon}_{\text{CMO}}^{\text{CMO}} \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{F}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})$ は通常の Fock 行列であり、その成分は次のように書ける。

$$(4) \quad F_{\mu\nu}(\text{A+B+M}) = H_{\mu\nu}(\text{A+B+M}) + \sum_{\lambda=1}^{\text{All}} \sum_{\sigma=1}^{\text{All}} P_{\lambda\sigma}(\text{A+B+M}) \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

ここで、非相対論的 1 電子行列 $H_{\mu\nu}(A+B+M)$ を DHK3 の相対論的 1 電子行列(5)に変える。

$$(5) \quad H_{\mu\nu}^{\text{DK3}}(A+B+M) = \sum_{p,k} \langle \chi_\mu | p \rangle \langle p | h_+^{\text{DK3}} | k \rangle \langle k | \chi_\nu \rangle$$

$$(6) \quad h_+^{\text{DK3}} = e - c^2 + V_{\text{eff}} - \frac{1}{2} [W_1, [W_1, e]_+]_+ + \frac{1}{2} [W_1, [W_1, V_{\text{eff}}]_+]_+$$

ここで、 c は光速、 V_{ext} は核のクーロンポテンシャル、

$$V_{\text{eff}} = A[V_{\text{ext}} + \mathbf{R}V_{\text{ext}}\mathbf{R}]A, \quad A = \left(\frac{e+c^2}{2e} \right)^{1/2}, \quad \mathbf{R} = \frac{-c\mathbf{p}}{e+c^2}, \quad W_1 e + e W_1 = A(\mathbf{R}V_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}\mathbf{R})A$$

であり、 $|p\rangle$ と $|k\rangle$ は運動量 2 乗演算子 p^2 の固有関数である。(本研究では spin-orbit (SO)相互作用のようなスピン依存項は考えない。)

方程式(3)を繰り返し解くことにより得られた $\mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B}+\text{M})$ を用いて、最終的に領域 B+M の CMO

$$(7) \quad \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{B}+\text{M}) = \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{B}+\text{M}) \cdot \mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B}+\text{M})$$

が得られる。

【結果】1次元金属錯体 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{X}_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)の最もシンプルなモデルとして図2のように Z 軸上に 7Å 間隔で Pt を並べた系を考える。Pt のような重原子を含む系で、相対論的 Elongation (ELG)法が従来の(CNV)計算法と比較して適切な値を算出しているかをまず確認した。Table 1 は基底関数 MIDI と MINI を用いた (Pt)₁₂ の全電子エネルギーの結果である。どちらの基底関数を用いた場合でも、CNV 法との差は 10^{-7} a.u. のオーダーであり、Pt のような重原子を含む系の計算も可能であることを示せた。また、ELG 法で算出した相対論効果の割合 Rel% も、CNV 法でのものと一致する。このことより、重原子を含む大規模系を CNV 法との比較なしに ELG 法のみで議論することも可能である。



図 2. (Pt)₁₂ モデル

Table 1. Total electronic energy E (a.u.) for (Pt)₁₂.

Basis set	Method	E	ΔE^a	Rel% ^b
MIDI	NR-CNV	-207385.49829197		
	NR-ELG	-207385.49829198	-1.0E-08	
	REL-CNV	-216864.40616009		4.57
	REL-ELG	-216864.40615996	1.3E-07	4.57
MINI	NR-CNV	-207385.49829197		
	NR-ELG	-207385.49829198	-1.0E-08	
	REL-CNV	-216864.40616009		4.57
	REL-ELG	-216864.40615996	1.3E-07	4.57

^a $\Delta E = \text{Elongation } E - \text{Conventional } E$.

^b Rel% = Percentage of relativistic correction.

当日は、より大きい基底関数を用いて、より現実的な系で計算した分極率や超分極率の結果を示す。