

1P111

Elongation 法によるポルフィリンワイヤーの効率的物性計算

(九大院・総理工¹, SCNU², JST-CREST³)

阿部 真也¹, Liu Kai¹, 折本 裕一¹, Gu Feng Long^{2,3}, 青木 百合子^{1,3}

Theoretical study on metalloporphyrin array by elongation method

(Kyushu Univ.¹, SCNU², JST-CREST³)

Shinya Abe¹, Liu Kai¹, Yuuichi Orimoto¹, Gu Feng Long^{2,3}, Yuriko Aoki^{1,3}

【序】ポルフィリンの金属錯体を含む骨格は生体系において光合成の促進、および電子伝達に関して重要な役割を果たしている。そのような優れた電子的・光化学的特性を示すことから新規機能性材料を目指したポルフィリン多量体の合成が盛んに行われており、ポルフィリン同士がメゾ位において直接結合した多量体についてはこれまでに最長で亜鉛(II)ポルフィリン 1024 量体が報告されている。¹⁾ また、ポルフィリンは大きく広がった共役系 π 電子と1次元に非局在化した電子の存在から、3次の高分子非線形光学(NLO)材料として注目されている。一方当研究室では、局在化と相互作用を繰り返しながら計算機上で高分子の重合反応を模倣することにより電子状態を効率的に得るための新規な手法・Elongation(ELG)法を開発してきた。しかし、系全体に非局在化した π 軌道等を有する系については、領域局在化軌道を作る際に攻撃フラグメントに近い領域へと十分に局在化されないことにより、計算誤差が大きくなることが問題となっていた。この問題点を踏まえて ELG 法を改良し、様々なポルフィリンアレイに適用することで、非線形光学材料および導電性材料の設計に向けての物性計算を試みた。

【理論】ELG 法とは、適当な大きさの出発クラスターに対して、任意のフラグメントを付加して系を次々と伸長させながら高分子鎖の電子状態を効率的に求める方法である。具体的には、まず出発クラスターの Hartree-Fock 方程式を解いて、系全体に広がった正準分子軌道(CMO)を得る。次に、出発クラスターに対して Frozen(A)領域、Active(B)領域を定義し、CMO に対するユニタリ変換によって、A 領域、B 領域それぞれに局在化した領域局在化分子軌道(RLMO)をつくる。続いて、新しいモノマーを B 領域の末端から付加させて、高分子鎖を伸長させる。この際、攻撃分子を B 領域に局在化している RLMO とのみ相互作用させることにより、対角化させる Fock 行列の次元を減らすことができる。A 領域と攻撃分子の間の距離は十分離れているため相互作用せず、計算結果には影響しない。その結果、高分子鎖を伸長しても対角化に要する次元の大きさは常に一定となり、全系をまともに扱う従来の計算手法と比べて、極めて効率良く電子状態を求めることができる。しかしながら、HOMO、LUMO を構成する π 軌道が分子鎖全体にかけて強く非局在化した系においては特定の領域への局在化が満足に達成されず、本質的に局在化できないいくつかの軌道が Frozen 領域に残ってしまう。そこで我々は、ELG 法において以下のような Orbital Shift(OS)法を導入した(OS-ELG 法)。²⁾ ここで、領域局在化において Frozen 領域中の軌道を拾い出して Active 軌道として付加分子と相互作用させるかどうかを選択するための Frozen RLMO と Active RLMO の重なり積分の値は次のように定義される。

$$Q_{ij} = \langle \phi_i^{\text{Frozen RLMO}}(A) | \phi_j^{\text{Active RLMO}}(B) \rangle$$

設定したある閾値よりも大きな Q_{ij} をもつ Frozen RLMO が存在するとき、それらの軌道は Active RLMO に帰属され、付加分子との相互作用に含まれる。この手法を全ての伸長ステップを通して続けることで、非局在化軌道は常に Active 空間へとシフトする。さらに各ステップにおいて分子(超)分極率を得るために、鎖長方向にかけた電場による摂動を含めた全系の効率的な計算が可能な Elongation-Finite Field (ELG-FF)法³⁾をポルフィリンアレイに適用した。ここで、分子(超)分極率は各電場で得られた全エネルギーを電場(E)で数値微分し、 $E=0$ における微分係数から求められる。(Fig.1)

【結果と考察】ポルフィリンの隣り合う平面ユニット間の二面角を 45° とした系に対し、ELG法により1次元方向に伸長させて RHF/6-31G** レベルで計算した場合の、旧方法(ELG)と OS-ELG 法($Q_{ij}=10^{-4}$)それぞれの全エネルギー誤差の比較を Table.1 に示す。OS-ELG 法では 3~4 桁ほど精度が向上しており、従来法との誤差は 10^{-9} a.u./atom と極めて小さい。OS-ELG 法によって大きな π 電子系でも非局在化した π 軌道に由来する誤差が大幅に改善されることが分かった。ELG-FF 法から得られた鎖長方向の 3 次の超分極率 γ_{zzz} とその各伸長ステップ毎の増分 $\Delta\gamma_{zzz}$ を Fig.2 に示す。従来法(CONV)に対しては全エネルギーの高次微分に起因する数値的不安定性が見られるが、OS-ELG に対しては SCF 計算の収束性も良好で、なおかつ γ 値においても旧 ELG 法と比較してより全系計算と一致する結果が得られている。また、非局在化した π 軌道の NLO 特性への影響の大きさを示しているとも言える。今後は平面縮環型ポルフィリンアレイや中心金属を含む系についても本手法の有効性を検討し、バンド構造から導電性と分子構造の関係についても調べていく。

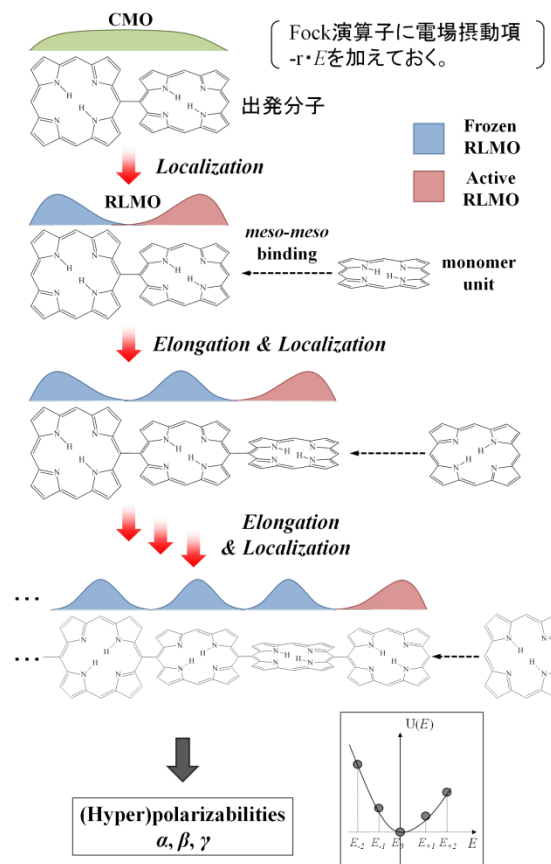


Fig. 1 Elongation-FF method

N	(a.u./atom)	
	Error(ELG)	Error(OS-ELG)
2	1.35×10^{-12}	0
3	7.07×10^{-06}	1.37×10^{-09}
4	1.01×10^{-05}	3.67×10^{-09}
5	1.17×10^{-05}	4.29×10^{-09}
6	1.30×10^{-05}	4.02×10^{-09}
7	1.37×10^{-05}	6.08×10^{-09}
8	1.44×10^{-05}	6.27×10^{-09}
9	1.49×10^{-05}	8.85×10^{-09}
10	1.53×10^{-05}	9.69×10^{-09}

Table. 1 全エネルギーの誤差

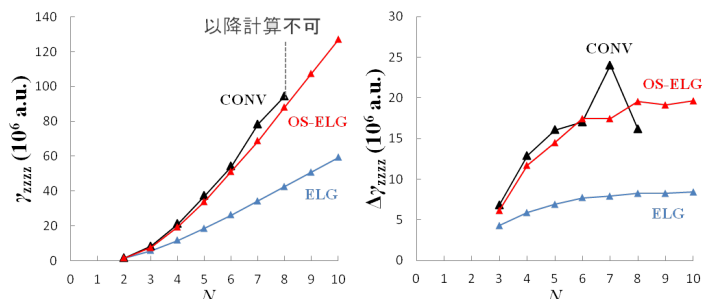


Fig. 2 γ_{zzz} , $\Delta\gamma_{zzz}$ の鎖長依存性

【参考文献】 1) A. Osuka, et.al. *Chem.Eur.J.*,11,3389-3404 (2005)

2) Y. Aoki, O. Loboda, K. Liu, M. A. Makowski, and F.L. Gu, *Theor. Chem. Acc.*, 130, 595-608 (2011)

3) F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, 101, 1487-1494 (2003)