

露わに相関したグリーン関数法による高分子の イオン化ポテンシャルの高精度計算

(1. 神戸大院システム情報, 2. 神戸大院科学技術イノベーション)

○大西裕也¹, 天能精一郎^{1,2}

Highly Accurate Calculation of Ionization Potential of Polymers by Explicitly Correlated Green's Function

(Kobe Univ.) ○Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

【背景と目的】 イオン化ポテンシャル（イオン化エネルギー）は分子の特性を表す重要な物性値の一つであり、有機電子デバイスの正孔輸送材料や有機薄膜太陽電池のドナー分子の性能など様々な現象に直接かかわるため、これを正確に測定あるいは算出することで新規デバイスの設計に寄与することができる。これらのデバイスでは高分子材料が用いられることが多いため、それらの物性値が必要とされるが、高分子はその長さによって物性値が変化することが知られている一方で、長いオリゴマーの物性値を真空中で測定することが困難であるために、鎖長と物性値の相関に対して十分な知見が実験から得られているわけではない。量子化学計算に基づいたアプローチでは、計算コストの制約から、密度汎関数理論（DFT）を用いて高分子鎖の物性値を計算することが多い。しかしながら、後述するようにDFT法では用いる汎関数によって、鎖長と物性値の相関が大きく異なるために、どの汎関数を用いればよいのか判断に困ることが多い。そこで、最近我々が開発し、大規模並列実装した露わに相関した二次のグリーン関数法[1]を用いて、100原子程度の高分子鎖のイオン化ポテンシャルを高精度に算出することで、高分子鎖の長さとの関係について明らかにすることを目的にして研究を行った。

【理論】 対角近似と周波数に依存しない近似を施した場合、二次のグリーン関数法のDyson自己エネルギーは、 N 電子系と $N-1$ 電子系の二次の摂動エネルギーの差として表すことができ、その起源に基づけば、さらに軌道緩和の効果（Orbital Relaxation, Σ^{OR} ）と相関エネルギー差（Correlation energy Difference, Σ^{CD} ）に分類することができる。

$$\epsilon_k^{\text{GF2}} = \epsilon_k^{\text{HF}} + \Sigma_k^{\text{OR}} + \Sigma_k^{\text{CD}} \quad (1)$$

$$\Sigma_k^{\text{OR}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{vir.}} \frac{\langle ij || ka \rangle \langle ka || ij \rangle}{\epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_a^{\text{HF}} - \epsilon_i^{\text{HF}} - \epsilon_j^{\text{HF}}} \quad (2)$$

$$\Sigma_k^{\text{CD}} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ.}} \sum_{a,b}^{\text{vir.}} \frac{\langle ab || ki \rangle \langle ki || ab \rangle}{\epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_i^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}} - \epsilon_b^{\text{HF}}} \quad (3)$$

また、式(3)の相関エネルギー差は通常の二次の摂動論のペアエネルギーの単純な差としても表すことができる。相関エネルギー差は、基底関数に対する収束性が通常の二次の摂動論と同様に遅いが、これに露わに相関したF12補正を加えたもの（ $\Sigma^{\text{CD-F12}}$ ）にすることで、その収束性を改善することができる。

$$\epsilon_k^{\text{GF2}} = \epsilon_k^{\text{HF}} + \Sigma_k^{\text{OR}} + \Sigma_k^{\text{CD-F12}} \quad (4)$$

Table 1. Ionization energies (eV) of thiophene, pyrrole, furan monomers evaluated by experimental and computational methods.

	Exptl.	RHF	GF2-F12	PBE (KT)	PBE (Δ SCF)	B3LYP (KT)	B3LYP (Δ SCF)	ω B97X-D (KT)	ω B97X-D (Δ SCF)
Thiophene	8.86(2)	8.965	8.914	5.802	8.917	6.610	8.914	8.669	9.369
Pyrrole	8.207(5)	8.128	8.256	4.976	8.229	5.785	8.212	7.833	8.219
Furan	8.88(1)	8.730	8.961	5.544	8.884	6.383	8.887	8.443	8.890

F12 補正を加えた相関エネルギー差は、露わに相関した二次の摂動論のペアエネルギーの差から定義することができる。[1]

【計算の詳細】 本手法は GELLAN プログラムに超並列実装し、RHF および GF2-F12 計算は京コンピュータを用いて行った。構造最適化および DFT 計算は、研究室保有のワークステーション上で Gaussian09 プログラムを用いて行った。計算対象の分子は、様々な長さのオリゴフラン、オリゴピロール、オリゴチオフエンである。構造最適化は ω B97X-D/6-31G(d) レベルで行い、一点計算は DFT 法では 6-311G(d,p) 基底を、GF2-F12 計算では aug-cc-pVTZ 基底を用いた。DFT 法でのイオン化ポテンシャルは、Koopmans の定理に基づいて軌道エネルギーの符号を変えたもの (KT) と、 N 電子系の構造を用いて N 電子系と $N-1$ 電子系のエネルギー差 (Δ SCF) の二つの方法で算出した。

【結果と考察】 様々な計算手法を用いて得られたモノマーのイオン化ポテンシャルと実験値を比較したものが、Table 1 である。PBE と B3LYP では、 Δ SCF の場合のみ良好な結果が得られ、

ω B97X-D では KT と Δ SCF のいずれでも比較的良好な結果が得られている。GF2-F12 は最大でも 0.08 eV の誤差となっており、最もよい結果を与えることがわかる。また、Figure 1 は様々な手法で得られたオリゴフランの最高被占軌道 (HOMO) のイオン化ポテンシャルをモノマーユニット数 (n) の逆数に対してプロットしたものである。PBE と B3LYP では KT と Δ SCF の間に値と振る舞いの両方で大きな違いがみられ、 Δ SCF では高分子鎖が伸びてもイオン化ポテンシャルが収束しないという不合理な結果となっている。KT では n が無限大の極限で一定値に近づくという合理的な振る舞いであるが、Table 1 に示されているように $n=1$ のときの結果から値そのものが信頼できない。 ω B97X-D は KT と Δ SCF の値の差は小さく、どちらも一定値に近づくという合理的な結果となることがわかる。GF2-F12 法は、DFT の KT とよく似た振る舞いをし、一定値に収束する。オリゴマーからポリマーの物性値を予測するためには、様々な外挿法が提案されているが、GF2-F12 の結果は単純ヒュッケル法に基づいた外挿式とよい一致が得られた。

理論の詳細や他の外挿式との比較などの詳細な結果については、当日発表を行う。

【参考文献】

[1] Y.-y. Ohnishi, S. Ten-no, *J. Comput. Chem.* Accepted.

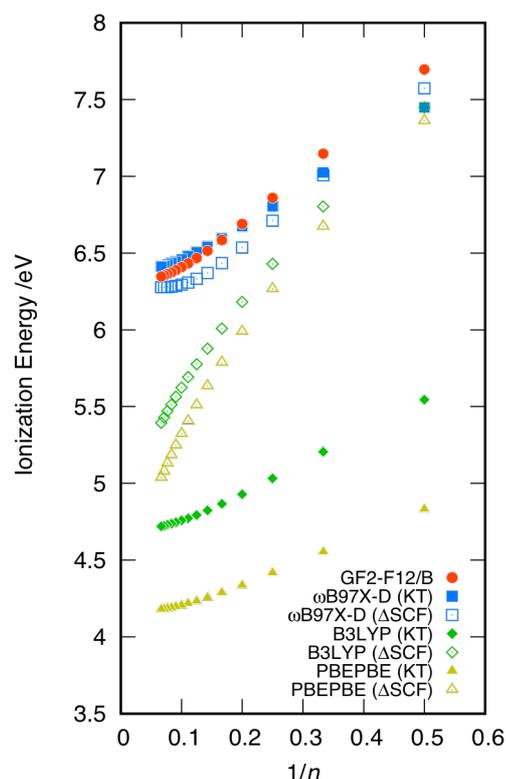


Figure 1. Ionization energies (eV) of oligofuran evaluated by various methods as a function of the inverse of number of monomer unit (n).