

デンドリマー分子の線形及び非線形物性算定
(豊橋技科大・工) 宮原忍、澤田寛明、関野秀男

【序】

近年の計算機の発展により、*ab-initio* 法による数百原子程度の高分子の量子化学計算が、ルーチンワークとして行われるようになってきた。しかし、生体高分子などは数千～数万原子のさらに巨大な系であり、*ab-initio* 法による計算は困難である。そのため、*ab-initio* 法の近似手法として、フラグメント分子軌道 (FMO) 法が開発された[1]。

FMO 法は、分子をフラグメントに分割して効率的に計算を行う方法である。FMO 法による全エネルギーの近似誤差は、*ab-initio* 法と比較して数 kcal/mol 程度であることが知られている。一方で、直接の観測量である、分極率や超分極率などの諸物性に関する計算報告は少ない。

そこで、本研究では、FMO 法より分極率 及び超分極率 を算定する。研究対象としては、世代増加による超分極率の増幅効果が報告されている[2]、分子配向型アゾベンゼンデンドリマーを選んだ。アゾベンゼンデンドリマーの、分極率及び超分極率の加算性などの解析を、FMO 法を用いて行った。

【理論】

FMO 法の理論について Hartree-Fock (HF) の場合を例に用いて説明する。

はじめに、分子を N 個のフラグメントに分割する。次にフラグメント単体をそれぞれ独立に SCF 計算する。この際、計算するフラグメント I 以外の ($N-1$) 個のフラグメント K からの静電ポテンシャルをフラグメント I のハミルトニアン H_I に足しこむ。

$$H^I = -\frac{1}{2}\nabla^2 - u^I + \sum_{K(\neq I)}^N \{v^K - u^K\} + \sum_c B_c |q_c\rangle\langle q_c| \quad (1)$$

$$u_{mm}^K = \sum_{A \in K} \langle m | (-Z_A / |r - r_A|) | n \rangle$$

$$n_{mm}^K = \sum_{l \in K} D_{ls}^K (m | l s)$$

周囲のフラグメントからの静電ポテンシャルは、周囲のフラグメントの原子核からの静電ポテンシャル u^K と電子からの静電ポテンシャル v^K からなる。そして、全てのフラグメントについて電子分布が self consistent になるまで繰り返し計算を行う。

次にフラグメントペアの計算を行う。フラグメントペアの計算は、フラグメント単体の計算と同様に周囲のフラグメントからの静電ポテンシャルを足しこむ。なお、フラグメントペアの計算は一回のみ行う。

$$H^{IJ} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - u^I + \sum_{K(\neq I, J)}^N \{v^K - u^K\} + \sum_c B_c |q_c\rangle\langle q_c| \quad (2)$$

式(1)、(2)を用いてフラグメント、フラグメントペアのエネルギー E_I 、 E_{IJ} を求める。そして、分子全体のトータルエネルギー E_{total} を下式で求める。

$$E_{total} = \sum_{I > J}^N E_{IJ} - (N-2) \sum_I^N E_I$$

FMO 法において分子全体の密度行列は下式で求められる。

$$\mathbf{r}_{total} = \sum_I \mathbf{r}_I \oplus \sum_{I < J} \Delta \mathbf{r}_{IJ}$$

$$\Delta \mathbf{r}_{IJ} = \mathbf{r}_{IJ} - \mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J$$

上式の第 1 項が各フラグメント単体に関する項、第 2 項がフラグメントペアによる補正項になる。これにより、フラグメントとフラグメントペアの計算のみで物性を算出できる。

外部電場 内での分子の双極子モーメント μ を により展開すると、以下の式で表される。

$$m(e) = m_0 + ae + \frac{1}{2!} be^2 + \frac{1}{3!} ge^3 + \Lambda$$

上式で、 μ_0 を 0 次の双極子モーメント、 を分極率、 及び を第 1 及び第 2 超分極率という。

【近似手法の導入】

FMO 法においても、従来の *ab-initio* 法と同様に、最も計算コストがかかるのは 2 電子積分の計算である。そのため、FMO 法を高速化するためには、ハミルトニアンに含まれている静電ポテンシャル v^K を近似することが非常に有効である[3]。

近距離のフラグメントからの電子の静電ポテンシャル v^K は、Mulliken AO population を用いて、

$$n_{mm}^K \cong \sum_{I \in K} (D^K S^K)_{II} (mm | II)$$

と近似する。(esp-aoc 近似) また、遠距離のフラグメントからの静電ポテンシャルは、Mulliken の原子電荷 Q_A を用いて、

$$n_{mm}^K \cong \sum_{A \in K} \langle m | (-Q_A / |r - r_A|) | n \rangle$$

と近似する。(esp-ptc 近似)

静電ポテンシャルの近似を導入することの妥当性は、エネルギーレベルでは検証されているが、より高次の物性に関してはあまり行われていない。そのため、今回は、静電ポテンシャルの近似を導入することにより、FMO 法の高速化をはかるとともに、近似が分極率や超分極率にどのように影響を与えるのかを検証する。

【計算方法】

FMO-HF 法を用いての全エネルギーを算出する。次に、FMO 近似による Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF) 法[4][5]により、分極率 を算出する。超分極率 については、Finite-Field 法を用い、分極率の 1 次微分により算定する。

なお、計算プログラムパッケージには NWChem[6] を用いた。

【結果】

アゾベンゼン dendrimer についての計算結果を表 1 に示す。

表 1: アゾベンゼン dendrimer の計算結果

第 1 世代			第 2 世代		
Full HF	FMO-HF	error	Full HF	FMO-HF	error
Energy (a.u.)	-955.210	-	Energy (a.u.)	-2865.036	-2865.036
		(%)			(%)
(a.u.)	142	-	(a.u.)	441	405
(a.u.)	3806	-	(a.u.)	1826	1850
第 3 世代			第 4 世代		
Full HF	FMO-HF	error	Full HF	FMO-HF	error
Energy (a.u.)	-6683.248	-6683.250	Energy (a.u.)	-14319.946	-14319.950
		(%)			(%)
(a.u.)	1039	995	(a.u.)	2221	2134
(a.u.)	2273	2214	(a.u.)	3179	3114
		-4.235			-3.930
		-2.596			-2.045

- [1] K.Kitaura, S. Sugiki, T. Nakano, Y. Komeiji, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 336 (2001)
- [2] 横山士吉, 益子信郎, アゾベンゼン dendrimer の分子組織性と非線形光学特性の解析, 高分子論文集 (2000)
- [3] T.Nakano, T.Kaminuma, T.Sato, K.Fukuzawa, Y.Akiyama, M.Uebayasi, K.Kitaura, Chem. Phys. Lett. 351 (2002)
- [4] H.Sekino and R.J.Bartlett, J.Chem.Phys.85 (1986)
- [5] 澤田寛明 平成 16 年度豊橋技術科学大学修士論文 (2004)
- [6] Richland, Washington, Pacific Northwest National Laboratory, USA.