

Elongation 法による高分子の導電性・強磁性・NLO 特性の効率的物性予測と機能設計への展開

(九大・高等研*、九大院・総理工**、JST, さきがけ***) 折本裕一*、Feng Long Gu**、青木百合子**、***

【はじめに】近年、急速に発展を遂げた量子化学計算だが、高分子などの巨大系を取り扱うことは未だに困難である。そのため、比較的容易に巨大系が扱える古典力学に基づくシミュレーションが従来の材料設計の主流であった。しかし、シミュレーションによる定性的材料設計にも限界がきており、今後は原子レベルからの高精度な電子状態計算に基づいた定量的議論が必須になると思われる。導電性・強磁性・非線形光学(NLO)特性などの機能は全て、ミクロな電子状態に起因する現象であり、マクロな取り扱いではその物性を真に理解したとはいえない。そこで本研究の目的は、高分子系の電子状態を研究室レベルのコンピュータで効率的かつ高精度に求めるための方法論を確立させ、高分子材料の物性予測、および機能設計を目指すものである。

【方法】高分子の理論的重合法(Elongation 法)は、Fig. 1 上図のように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フラグメントを順次付加させつつ、高分子の電子状態を求めていく方法である[1]。

クラスター側の分子軌道を、付加するフラグメントから離れた“Frozen”局在化領域軌道(RLMO)とフラグメントに近い“Active”RLMOに分け、フラグメントをActive RLMOとのみ相互作用させる。フラグメント付加ごとに、クラスターの反応末端と付加フラグメント間の局所的な相互作用領域のみを取り扱うため、全系をDirectに計算する場合に比べて、極めて効率よく電子状態が得られる。付加フラグメントを任意に選ぶことで、あらゆるランダムな系に適用できる。また、反応末端から遠い領域の基底関数を順次計算から外していくAO-Cutoffの手法により、高分子鎖を伸長させるのに必要な計算時間、メモリ使用量、ディスク使用量がほぼ一定となり、1CPUで理想的なオーダーN計算を実現できる (Fig.1 下グラフ参照)。さらに計算精度は、全系のDirect計算との誤差が $10^{-6} \sim 10^{-9}$ hartree(a.u.)、つまり1cal/molの誤差内で演算が可能であり、様々な化学現象に対して十分な精度をもっている。

【結果と考察】A. 有機強磁性高分子への応用 有機強磁性高分子の設計方針として、「分子間の結合において、分子軌道係数のない“0”の部分と係数の値がある“*”の部分で結合させると、高スピン型が有利になる」という 0-*ルールを数学的に証明し、その高スピン度を簡便に定義する方法とともに既に提出している[2]。0-*ルールに基づいて設計した高分子が強磁性をもつ可能性を、全系をまともに扱わずに調べるためには、効率的かつ高精度計算が可能な Elongation 法が有効である。相互作用領域内を高スピン状態を保ちつつ解いてスピン量子数 $S =$ まで計算できる UHF-Elongation 法によ

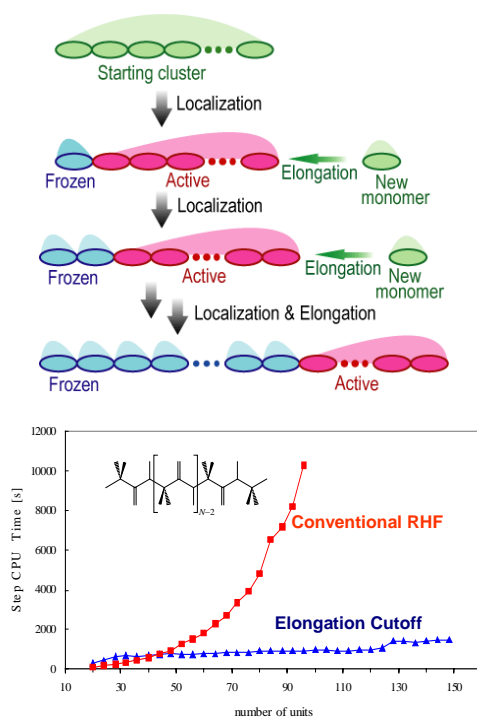


Fig. 1 (上)Elongation 法の概念、(下)ポリグリシン 150 残基に対する計算時間 [RHF/STO-3G]

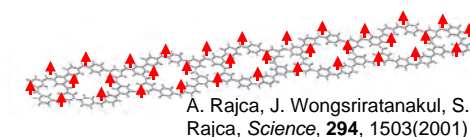
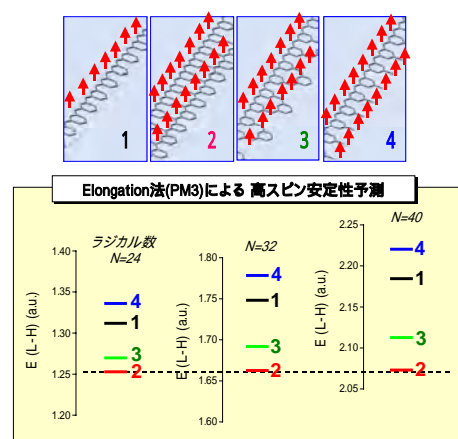


Fig. 2 有機強磁性高分子への応用 (上)高スピン安定性予測、(下)Rajca 型超高スピン系

り、種々のスピン多重度に対して演算が可能である。Fig.2 上 はベンジルラジカルタイプの擬一次元系モデル 1~4 について高スピン安定性を PM3 レベルで調べたものである。ここで、高スピン安定性 $E(L-H)$ を低スピン状態と高スピン状態のエネルギー差と定義した。例えば、ラジカル数 $N=40$ という同条件で比較するとモデル4が最も高スピンの安定であり、強磁性を示す可能性が高いことを予測している。これは、モデル4で非結合性分子軌道(NBMO)同士が最も重なることができ、大きな交換相互作用が期待できるためと分かった。また近年、Fig.2 下に示す超高スピンポリマーが合成され、 $S>5000$ という物性が注目されている。Elongation 法の適用により、そのはしご状構造と高スピン安定性の関係、鎖長依存性などを調べる。

B. 非線形光学(NLO)材料への応用 分子のNLO現象である分子超分極率を求める方法のひとつにFinite Field (FF)法があるが、小さな分子ですら膨大な計算時間がかかるため、高分子全系の超分極率を直接得ることは難しい。そこで、Elongation法にFF法を組み込んだElongation-FF法の開発を行った。FF法による超分極率の計算は通常のSCF収束条件よりも厳しいエネルギー精度が求められるため、効率性と高精度を兼ね備えた本方法はNLO特性の予測に大きなアドバンテージを持つ。Fig.3 に、オリゴチオフェンの両末端を $=CH_2$ で置換した誘導体についてHOMO-LUMOギャップの鎖長依存性を示した。構造は平面固定下でRHF/6-311G**で最適化した。チオフェン環数が $m=10$ になると突然HOMOとLUMOが接近する。オリゴチオフェン自体が大きな超分極率 値を示すことが知られているが、このような $=CH_2$ 末端構造がエネルギーバンド構造に与える影響[3]と超分極率の関係について今後Elongation-FF法で調べていく。

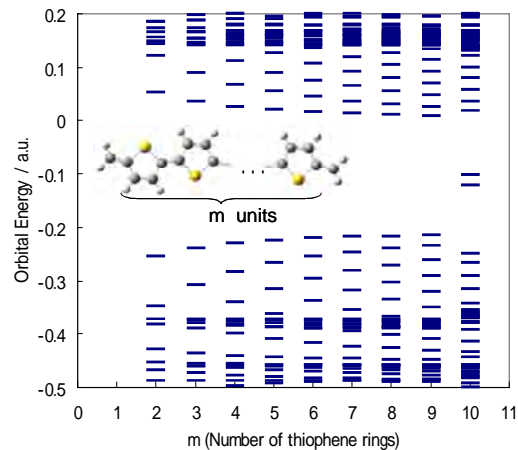


Fig. 3 非線形光学材料への応用. オリゴチオフェン誘導体のHOMO-LUMOギャップ [RHF/6-311G**]

C. 局所状態密度(LDOS)の効率的計算 Elongation 法を有機 EL 素子の発光材料に適用した例を Fig.4 に示す。ユニット数 $n=6$ の系において、系の中央部分の LDOS を Elongation 法で求めたものと全系 Direct 計算のものを RHF/ STO-3G レベルで比較した。グラフは、ユニット中の破線で示したチオフェン環に対する LDOS であり、Elongation 法の局所領域軌道から算出された LDOS が Direct 計算をよく再現していることが分かる。実験によれば、チオフェン環の比率と発光色の関係性が報告されているため、今後さらに Elongation 法によって LDOS に対するチオフェン環の比率や配置の影響を調べる。

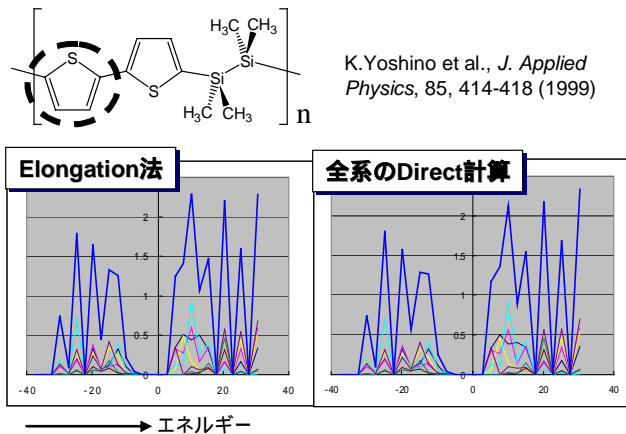


Fig. 4 有機 EL 発光材料の局所状態密度 [RHF/STO-3G]

Elongation 法による効率的物性予測に加え、基底関数の人為的軌道収縮を利用して特定の軌道相互作用をカットする *ab initio* CI/MP Through-Space/Bond (TS/TB) 解析法[4]によって構造と物性の関係をさらに明らかにし、機能性高分子の理論的設計を目指していく。

参考文献: [1] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5419 (1991); F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **121**, 10385 (2004); 特開 2006-092421, 青木他; 特開 2006-089435, 青木他; PCT/JP2005/016767, 青木他; M. Makowski, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *J. Comp. Chem.*, in press, 2006. [2] Y. Aoki and A. Imamura, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 491 (1999). [3] 特開 2003-040982, 青木他; Y. Aoki, T. Tada, and Y. Orimoto, *Phys. Rev. B* **66**, 193104 (2002). [4] A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 761 (1999); 特開 2005-242563, 青木他; Y. Orimoto, T. Imai, K. Naka, and Y. Aoki, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5803 (2006).