

2E17

導電性分子性結晶のための *ab initio* 解析的分子軌道法の開発

(九大院・総理工¹、九大・高等研²、JST, さきがけ³) 三浦雅典¹、折本裕一²、青木百合子^{1,3}

【序】次世代高機能材料として注目されている高導電性高分子・分子性結晶は大規模及び複雑な単位構造が障害となり *ab initio* 分子軌道法を用いた電子状態計算は著しく困難となる。多くの場合、このような大規模系の計算において支配的なプロセスとなるのは $O(N^3)$ に scaling された Fock matrix 及び Overlap matrix の対角化である。この困難を回避するために、我々は特殊な行列に対して得られる固有解の解析式と摂動論を組み合わせて全系の近似固有解を計算するアプローチを提案してきた。さらに本手法を分子性結晶系に対して適応し、導電性を担う Peierls instability に関する物理の解明及び機能性物質設計への応用を行ってきた。しかし適応可能な系がある程度限定されてしまう事や、得られる近似固有値の精度に問題があり、精密で高度な新高機能材料の設計に対していまひとつ実用的な手法でなかった。本研究では、より高精度・高効率に近似固有解を計算可能にするための新たな方法を開発し、*ab initio* 分子軌道法レベルでの巨大結晶系における構造転移の予測方法の確立を目指している。

【理論】モデル系として 2 倍周期性を有し n 個のユニットから成る 1 次元有限系の分離積層型分子性結晶を考える。分子性結晶における電子状態は stack 方向の分子間相互作用と column 間の比較的弱い相互作用から特徴付けられ、多くの場合、構成分子の i 番目の分子軌道 (i -th MO) と隣接分子の i -th MO 間相互作用が i 番目のエネルギー準位に位置する結晶軌道を決定する支配的な因子となる。このような物理モデルに基づき、本方法は次のような手法で全系の Total energy に対する解析式を導出し、それを用いた数値計算を行うことにより近似固有解を求める。

上記のような分子性結晶系モデルにおいて AO-Fock matrix、AO-Overlap matrix は良い近似で交替三重ブロック対角の構造を有し、系の電子状態計算はこれらの行列に関する固有値問題を解かねばならない。大規模系ではこのプロセスは困難となるため次のような取り扱いを行なう。1) まず AO-Fock matrix、AO-Overlap matrix を Fig. 1 のように結晶を構成する 1 分子の分子軌道を用いて変換する。この行列の内、各構成分子の i -th MO と i -th MO 間相互作用からなる部分行列を非摂動項、それ以外を摂動項と定義する。非摂動項はブロック対角の構造を有し、各ブロックは固有解が解析的に導出可能な Tridiagonal 2-Toeplitz matrix となる。我々はこの行列に対する標準固有値問題の解析解を Table. 1 のように導出した。 H_a, H_b 及び H_c は Tridiagonal 2-Toeplitz 行列の対角項と非対角項の element である。また θ は方程式 $U(x)=0$ を数値的に解くことで得られる。 $U(x)$ は chebyshev 多項式と同型の漸化式を有する多項式である。重なり行列を含む一般化固有値問題についても類似の式が得

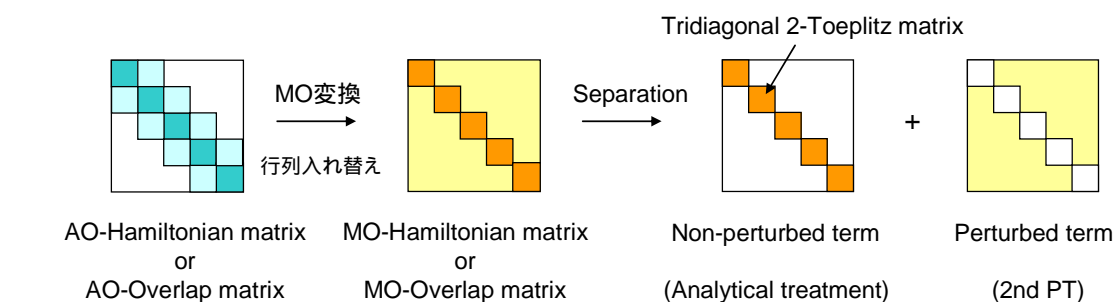


Fig. 1. 近似対角化における非摂動項、摂動項の定義

られる。2) 高次摂動エネルギーの表式を非摂動解の解析式を用いて展開する。通常の摂動論を用いた energy 及び MO coefficient の計算は多くの多重和を含み、それに伴い計算労力が飛躍的に増加する。しかし Tridiagonal 2-Toeplitz matrix に対する固有解の解析式を用いて摂動エネルギーの表式を展開すると、多重和のいくつかを消去でき、結果として摂動計算が高速に行なえる。最終的に得られる全系の固有解の解析的な表式を用いて計算を行なうことにより、効率的に近似固有解が計算可能となる。

【結果】Ttrathiofulvalene-tetracyanoquinodimethane(TTF-TCNQ)は空間群 $P2_1/c$ に属する単斜晶系の分子性結晶である。高温層ではTTFとTCNQ間の部分電荷移動相互作用のためにstack方向にキャリア伝導経路を有する有機導電体となり、一方で低温層ではPeierls transitionにより2量量化しhalf-filledのHighest Occupied Crystal Orbitalを有する絶縁体となる。本手法による近似対角化の精度及び効率性を検証するために、このTTF-TCNQをモデル系として計算を行った結果をFig. 3及びFig. 4に示す。但し簡単化のためにモデル系は2D stack (Fig. 2) とし、Extended-Hückel法の枠内で計算した。また摂動補正は2次までを考慮した。Fig. 3はstack方向の最近接分子間距離 $R_0 \pm \Delta R$ の関数として表した全系のTotal energyを示す。このモデルにおいてTotal energyは正確に対角化を行なって得られた値(厳密EHMO解)と 1.0^{-4} eV以下の精度で一致し、TTF-TCNQにおいて見られるPeierls instabilityも非常に良く再現出来る。両者の誤差は2量量化が大きくなるに従い増加するが、平衡構造を予測するためには良い精度であると言える。Fig. 4に本手法と正確な対角化に要する計算時間の比較を示す。 $O(N^3)$ でscalingされる対角化のプロセスを、本手法では $O(N^2)$ で計算可能であり、またそのscaling factorは著しく小さい。

当日は本手法の詳細、またいくつかの分子性結晶の応用、現在行なっている*ab initio*分子軌道法への理論の展開等について発表予定である。

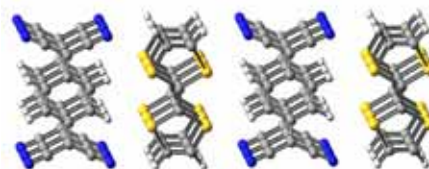


Fig. 2. The TTF-TCNQ 2D-stacks

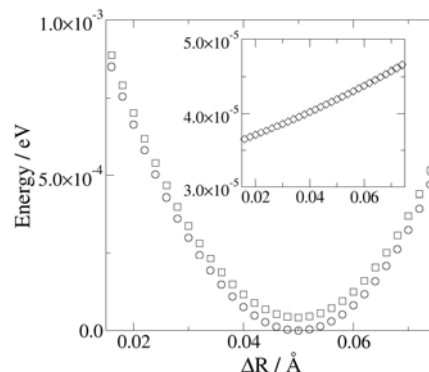


Fig. 3. 隣接分子間距離 $R_0 \pm \Delta R$ の関数として表した TTF-TCNQ 2D-stacks における 1 ユニット当たりの Total energy。Energy の最小値を基準として表した。図中の枠内に両者の差を示す。(○ : 解析的な取り扱いを用いた近似解、□ : 厳密 EHMO 解)

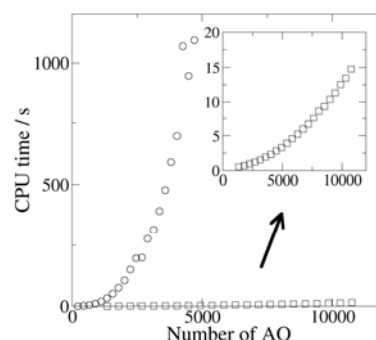


Fig. 4. TTF-TCNQ を用いたモデル計算内の対角化に要する計算時間 (○ : 解析的な取り扱い、□ : EHMO)

Table. 1 The analytical expression for eigenvalues and eigenvectors of tridiagonal 2-Toeplitz matrix.

x	$U(x)$	ε_i	C_{2r}	C_{2r-1}
$ x < 1$	$\cos \theta \frac{c \sin(\frac{n}{2}\theta) + b \sin(\frac{n}{2} + 1)\theta}{b \sin(\theta)}$	$H_a \pm [H_b^2 + H_c^2 + 2H_b H_c \cos \theta]^{1/2}$	$\alpha(\theta) \sin(k\theta)$	$\pm \alpha(\theta) \sin(\frac{n}{2} - k + 1)\theta$
$x > 1$	$\cosh \theta \frac{c \sinh(\frac{n}{2}\theta) + b \sinh(\frac{n}{2} + 1)\theta}{b \sinh(\theta)}$	$H_a \pm [H_b^2 + H_c^2 + 2H_b H_c \cosh \theta]^{1/2}$	$\beta(\theta) \sinh(k\theta)$	$\pm \beta(\theta) \sinh(\frac{n}{2} - k + 1)\theta$
$x < -1$	$-\cosh \theta \frac{c \sinh(\frac{n}{2}\theta) - b \sinh(\frac{n}{2} + 1)\theta}{b \sinh(\theta)}$	$H_a \pm [H_b^2 + H_c^2 - 2H_b H_c \cosh \theta]^{1/2}$	$\beta(\theta)(-1)^k \sin(k\theta)$	$\pm \beta(\theta)(-1)^k \sin(\frac{n}{2} - k + 1)\theta$