

閉殻系および開殻系 Elongation 法の展開と 機能性ナノワイヤへの応用

(九大院総理工¹, JST-CREST²) ○青木百合子^{1,2}, 水上 渉¹, 折本 裕一¹, Liu Kai¹

Development of closed- and open-shell elongation method and its applications to functional nanowires
(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Yuriko Aoki^{1,2}, Wataru Mizukami¹, Yuuichi Orimoto¹, Liu Kai¹

【序】近年の高性能スーパーコンピュータをもってしても、精密な量子化学計算による大規模系の計算は依然として容易ではなく、高分子・表面・固体への適用性は限られている。基底関数を用いて周期性境界条件の下で周期系を扱う手法は発展してきたが、特に π 電子非局在化系や重原子を含む系において大きな基底関数を要する場合には演算困難となる。よって、周期系については主に平面波基底が広く用いられているが、局所的現象を扱う場合には Repeated slab model で回避しているのが現状である。そこで我々は非周期系に注目し、従来法（既存の量子化学計算法で全系をまともに扱う通常計算）と同じ計算条件下で同じ結果を与え、従来法では扱い困難な複雑系を扱うための方法として Elongation (ELG) 法を開発してきた[1, 2]。本方法は高分子を念頭にした方法であったが、近年、三次元系用にも拡張し[2, 3]、重金属が含まれる系にも相対論効果を導入して高精度で従来法を再現することを確認している。さらに、本計算方法は、高分子や固体のもつ様々な物性（導電性、強磁性、非線形光学特性など）を抽出するための物性計算法を組み合わせることにより、機能材料設計に向けた実用化を試みている。そのため、閉殻系のみならず開殻系にも適用しうるように開発を進めている。非局在化系の NLO 特性を高効率および高精度で評価する ELG Finite Field (ELG-FF) 法や有機磁性を予測するための Minimized Mixing ELG (MMELG) 法を構築したので、比較的大きめのナノワイヤへの適用を通してその妥当性を紹介する。

【方法】ELG 法では、高分子重合を模倣して小さな高分子の電子状態計算から出発するが、その正準軌道 (CMO) の形を特定の領域に局在化するように変換し、直交化原子軌道 (OAO) 基底の密度行列を用いて作成した領域軌道 (RO) を介して領域局在化分子軌道 (RLMO) を作成することが基本にある。小さなオリゴマーに反応分子が接近することを想定し、オリゴマー側の軌道を、反応分子から遠く離れた部分に局在化した Frozen RLMO と反応分子に近い Active RLMO に分ける。次に Active RLMO のみを反応分子と相互作用させる。系の伸長毎に末端部のみの SCF を繰り返し行なうことにより $O(N)$ 計算時間が達成される。開殻系については、開殻軌道部分が系とともに増大するため、その部分のみを Minimized Mixing Molecular Orbital (MMMO) localization 法で扱うことにより、効率的に特定の領域への局在化が実現できることを示した [4, 5]。

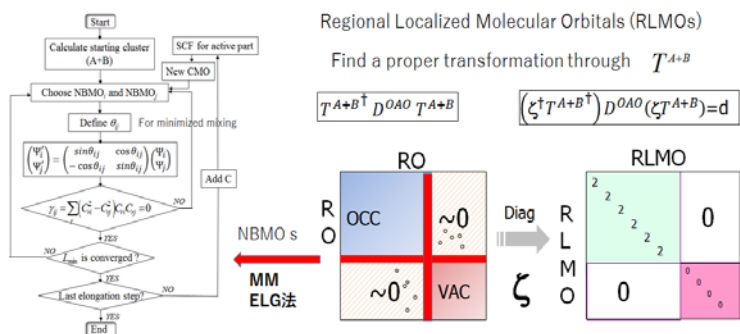


図1 開殻系用 MMMO 局在化法と RLMO 法のハイブリッド法

【結果】まず、閉殻系として DNA に対して計測した従来 (CONV) 法と ELG 法の計算時間を図 2 に示す。各タスク別では、CONV 法では Initial Guess に多くの時間を要しているのに対し、ELG 法では前ステ

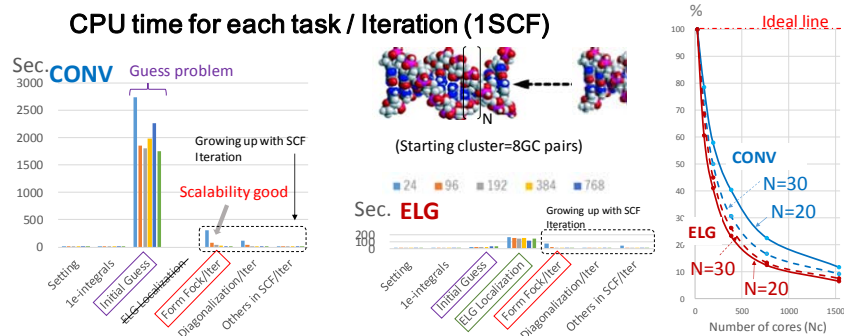


図 2 DNA に対する SCF あたり計算時間 左: CONV 法と中央: ELG 法、右: Scalability の比較

ップで得られた電子状態を Initial Guess に用いるため、その部分の計算時間は少ないが、局在化部分が他のタスクに比べて相対的に計算時間を要している。なお、ELG 法の SCF 回数は少なく安定しているため、全体の計算時間は、使用するコア数が少なければ少ないほど ELG 法の有利性は高くなる。逆に、そのことが Scalability を落とす要因となっている (図 2 右)。しかし、DNA のサイズが大きくなれば ELG 法は有利に、CONV 法は不利に働く傾向にあるため、むしろ大規模系における ELG 法の Scalability 優位性は期待できる。

閉殻系に対しては、構造最適化や電子相関効果の一部導入は終えており、導電性や NLO 特性などを評価する手法も導入している。図 3 には、ポルフィリンワイヤに対し、ポルフィリン環間の様々な角度 (θ) で計算した二次超分極率 (γ) を示す。従来法、従来の ELG 法、非局在化 π 軌道を取り込んだ Orbital-shift (OS-ELG) 法それぞれに対して、 γ 値の環 (unit) 数依存性を示しているが、従来法では θ の減少と共に非局在性が大きくなり、4 units より系が大きくなると SCF の収束が得られなくなるのに対して、OS-ELG 法においては、従来法の値を再現しつつ、系が大きくなっても引続き問題なく収束していることを示している [6]。

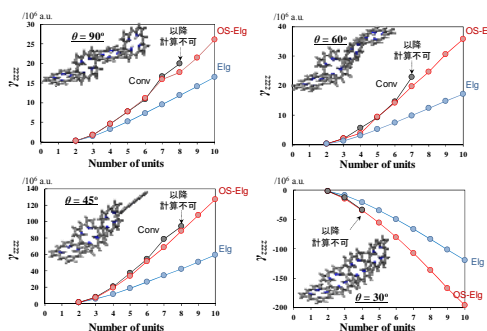


図 3 ポルフィリンワイヤの γ と unit 数の関係

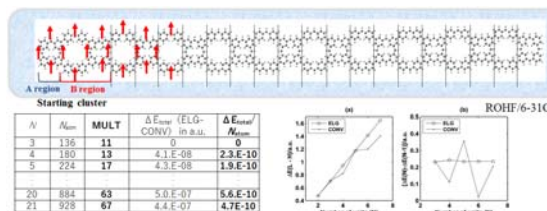


図 4 Rajca モデルの最高スピン状態の開殻系 ELG 法による計算

一方、ELG 法の開殻系への拡張の第一歩として、Rajca モデルの最高スピン状態に適用したところ、従来法による計算との誤差は $\sim 10^{-10}$ au/atom とほぼ完璧な一致を示した (図 4 左下表)。また溶媒効果として ELG 法に PCM 法を導入した ELG-PCM 法による高スピン安定性の unit 数依存性を示す (図 4 右下グラフ)。PCM 法による従来法 (CONV-PCM) 法の結果にはふらつきが存在するが、ELG-PCM 法においては安定した解が得られている。ここでの低スピン型は閉殻系としたので、高スピン型の誤差がほぼゼロであったことから CONV-PCM 法の閉殻低スピン型の計算に問題があることを示唆している。本手法に Spin-restrained DFT 法を導入し、任意の中間スピン状態を自由自在に得ることが可能となるよう現在展開中である。

[1] A. Imamura, Y. Aoki, K. Maekawa, J. Chem. Phys., 95, 5419 (1991) [2] Y. Aoki, F. L. Gu, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 7640 (2012) [3] K. Liu, Y. Yan, F. L. Gu, Y. Aoki, Chem. Phys. Lett., 560, 66 (2013) [4] X. Zhu, Y. Aoki, J. Comput. Chem., 36, 1232 (2015) [5] X. Zhu, Y. Aoki, Chem. Phys. Lett., 637, 143 (2015) [6] F. L. Gu, Y. Aoki, M. Springborg, B. Kirtman, "Calculations on nonlinear optical properties for large systems. The elongation method", SpringerBriefs in Molecular Science.