

有機機能性材料の分子設計における スーパーコンピュータの利用 —非線形光学材料への応用—

Application of Supercomputers to Molecular Design of Functional Organic Materials : Application to Nonlinear Optical Materials

有機非線形光学材料などの機能性有機材料の開発には、スーパーコンピュータなどの高性能大形コンピュータによる理論化学計算がきわめて有効である。有機非線形光学材料を具体例として次の3点にポイントを絞り、有機材料での大規模理論化学計算の現状を述べた。すなわち、

(1) 分子単独の光非線形性の定量的見積もり、(2) 経験的ポテンシャルを用いた結晶構造の推定、(3) 分子間相互作用の光非線形性に及ぼす影響の定量的評価、である。

これらの諸点は高性能材料開発にはきわめて重要な要素であり、上述の大規模計算によって初めて可能となったものである。

伊藤雄三* Yuzō Itō
浜田智之* Tomoyuki Hamada
大野佳代* Kayo Ōno
角田 敦* Atsushi Kakuta

1 緒 言

従来、有機材料は半導体などの高機能性材料とは異なり、低機能ではあるが安価であるという理由により、大部分用いられてきた。汎(はん)用高分子材料(プラスチック)はその典型例である。近年、有機材料の持つ多様性、特異な物性などが注目を集め、それらを利用した高機能性有機材料が次代の新材料として期待されている。本稿で詳述する有機非線形光学材料もその具体例として挙げられるが、これら高機能性有機材料の開発には、理論化学計算による分子設計が非常に有効となる。なぜならば、これら材料に要求される高機能性は、構成分子の電子状態などの量子化学的諸特性に直接関係し、従来の化学者の直感に頼った試行錯誤的な方法では予測が困難だからである。一方、スーパーコンピュータなどのハード面および種々の量子化学計算手法などのソフト面での急速な発展により、従来困難であったこれら分子の諸物性を、かなり正確に計算可能となってきた。

本稿では、スーパーコンピュータによる大規模理論化学計算が、機能性有機材料の開発に有効に利用されている例として、有機非線形光学材料での例を述べる。

2 機能性有機材料の分子設計およびスーパーコンピュータの利用

有機材料は、大部分弱いvan der Waals力によって凝集した分子性結晶を形成する。すなわち、他の材料と違い、分子

固有の性質が、非線形光学特性をはじめとする結晶物性に比較的よく反映される。したがって、結晶(材料)としての機能物性を理論計算によって求めようとするときも、まず、分子単独の特性を計算し、次いで単位格子内の各分子の寄与を、配向を考慮して総和することによって結晶物性を求める手法が採られる。いわゆる配向ガスモデル近似であり、有機材料の場合、一般によく成立する。分子単独の諸物性は、分子軌道法によってかなり正確に計算することができ、また、結晶構造の推定および解析には、経験的ポテンシャル関数を用いたエネルギー計算の手法が採られる。

両計算とも膨大な計算量を要し、スーパーコンピュータの利用はきわめて有効である。特に、非経験的分子軌道計算(ab initio法)は、分子での電子間および原子核、電子間の相互作用を数値的に評価するため、その計算量は非常に大きなものとなる。前者は電子積分と呼ばれるが、その数は中程度の分子でも容易に 10^8 のオーダーとなり、必要とされるファイル容量もギガバイトのオーダーとなる。また、変分法を用いて波動関数を決定する段階では、上記の電子積分を用いて構成される大次元行列(フォック行列)を含む一般化固有値問題を、多数回解かなければならない〔自己無撞着(どうちゃく)場の方法〕。このように、高精度の量子化学計算ではスーパーコンピュータの利用は不可欠といっても過言ではない。

一例として、汎用非経験分子軌道ソフト〔HONDO-7,

* 日立製作所 日立研究所

QCPE(Quantum Chemistry Program Exchange) No.544)による水分子の計算時間の高速化を図1に示す。

3 有機非線形光学材料の分子設計

物質は電場印加によって分極する。この誘起分極はおおむね電場に比例し比例定数を電気感受率と呼ぶ。しかし、値は小さいが電場の二乗、三乗などに比例する部分があり、それぞれ二次および三次の非線形性、それらの係数を非線形電気感受率、またこの非線形性の大きな材料を非線形光学材料と呼ぶ。この光学的非線形性によってさまざまな応用上魅力的な現象が現れる。

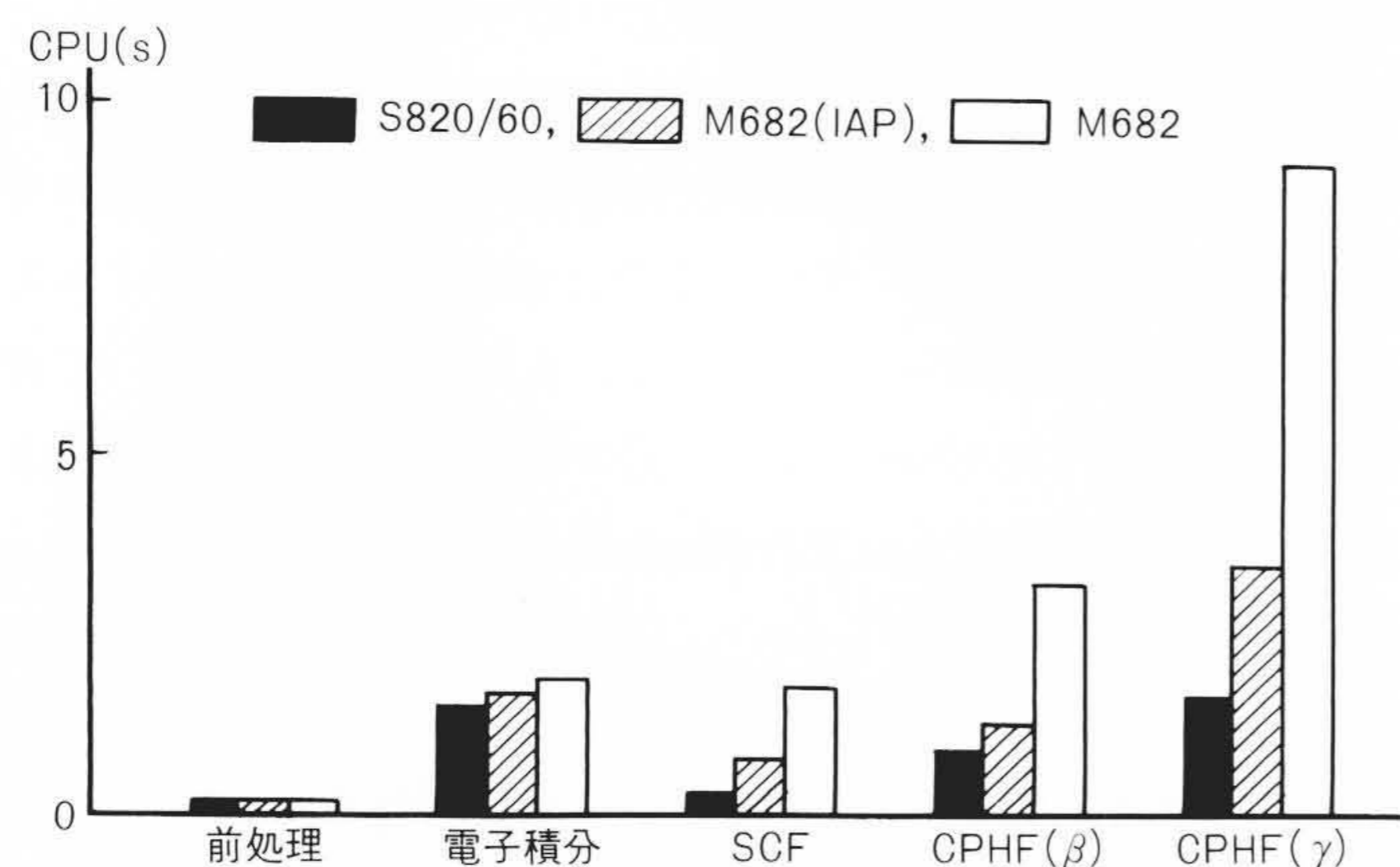
有機材料ではこの非線形性にも2章で述べた配向ガスモデルがよく成立する。すなわち、分子の非線形性(超分極率)の総和として結晶(材料)としての非線形性が表される。

3.1 分子超分極率の計算

分子の超分極率を計算するためには、まずその電子状態を求めなければならない。これは、通常分子軌道法によって計算される。分子軌道法の詳細に関しては多くの優れた成書^{1)~6)}があり、それらを参照されたいが、超分極率の計算、特に摂動法を用いた計算では、電子相関の取り扱いが特に重要となる。通常分子軌道法(Hartree-Fockレベル)では、多電子系(分子)の波動関数を一電子軌道(分子軌道)の積で表しており、この近似で無視しているのが電子相関の効果である。この補正として、配置間相互作用⁷⁾、Moller-Plessetの多体摂動法⁸⁾、クラスター展開法⁹⁾などがあり、多くのバンド計算がこの効果が無視している(例外:密度汎関数法など)のとよい対照をなす。

現在、有機非線形光学材料に対して行われている分子軌道法による超分極率の計算法として、以下に示す三方法が挙げられる。

- (1) CPHF(Coupled-Perturbed Hartree-Fock)法
- (2) 非時間依存摂動法(Rayleigh-Schrodingerの多体摂動法)



注: 略語説明 IAP (Integrated Array Processor), SCF (Self-Consistent Field), CPHF (Coupled-Perturbed Hartree-Fock)

図1 各計算機による超分極率の計算 汎(はん)用大形機M682H, 同(IAP使用), スーパーコンピュータS820/60による水分子の計算時間の比較を示す。使用ソフトはHONDO-7(QCPE544)である。

(3) 時間依存摂動法

(1)の方法では、電場の存在下でHartree-Fock-Roothannの式をself-consistentに解き、得られた分子のエネルギーを電場の二次、三次、四次で微分することにより、それぞれ、線形分極率 α 、一次の超分極率 β 、二次の超分極率 γ を求めることができる。微分を数値的に行う場合をCHF(Coupled Hartree-Fock)法、解析的に行う場合をCPHF法と言う。前者は、有限の電場下での計算を行うことから、FF(Finite-Field)法とも言う。通常静電場下での計算を行うため、振動数0の極限の値しか求まらない。CHF法が一般的によく用いられるが、微分を数値的に行うため、得られた値が印加電場強度に依存し、また、精度の点でもCPHF法に劣る。(2)の方法では、電場印加による摂動エネルギーを通常分子軌道法で求めた分子軌道で展開し、これを(1)と同様に電場で微分することにより、超分極率を計算する。これもやはり入射光振動数0の極限での値である。また(3)の方法は、最もよく行われている方法であり、線形分極率に対する式は、有名なKramers-Heisenbergの式であり、摂動の次数を挙げれば超分極率が求まる。この方法では、励起状態の分子のエネルギーおよび固有状態を求めなければならない、計算時間を要するが超分極率の振動数分散を求めることができる。

上記(1)、(2)の方法は、計算時間が速いことから主としてパラメータをまったく用いないab initio分子軌道法によって、(3)の方法は、2電子積分を経験式で表す半経験的分子軌道法によって計算される。また、前者は大規模な計算となるが信頼性が高いため、主として発現機構などのより厳密な解析に、後者は精度に劣るが小規模な計算であるため、主として新規材料開発のための材料探索シミュレーションなどに用いられる。

以下に日立製作所が行った計算例を述べる。上記(3)の方法を用いて、半経験的分子軌道法(CNDO/S3-CI)により超分極率 β を計算し、後述の分子間相互作用エネルギー計算と併用して半導体SHG素子用の材料探索に応用した例を図2に示す。横軸は最低励起エネルギーの、縦軸は β の値であり、短カットオフ波長でかつ大きな β を持つ材料を見いだした¹⁰⁾。この計算の場合も、配置間相互作用(CI)の計算によって電子相関の効果を取り入れている。

次により厳密な解析を行うためab initio法による超分極率 β の計算を行った。ab initio法による超分極率計算は、Zyssなど¹¹⁾、Andreなど¹²⁾およびClementiなど¹³⁾によるものがあるだけである。(1)のCPHF法および(2)の多体摂動法によって計算した、典型的非線形光学材料である尿素およびp-ニトロアニリン(p-NA)の超分極率 β の値を基底関数依存性ととも表1に比較して示す¹⁴⁾。まずab initio法による計算では、分子軌道を展開する基底関数の選択が非常に重要となる。同表中右にいくほど(LP-31Gは除く)より自由度の大きな、したがってよ

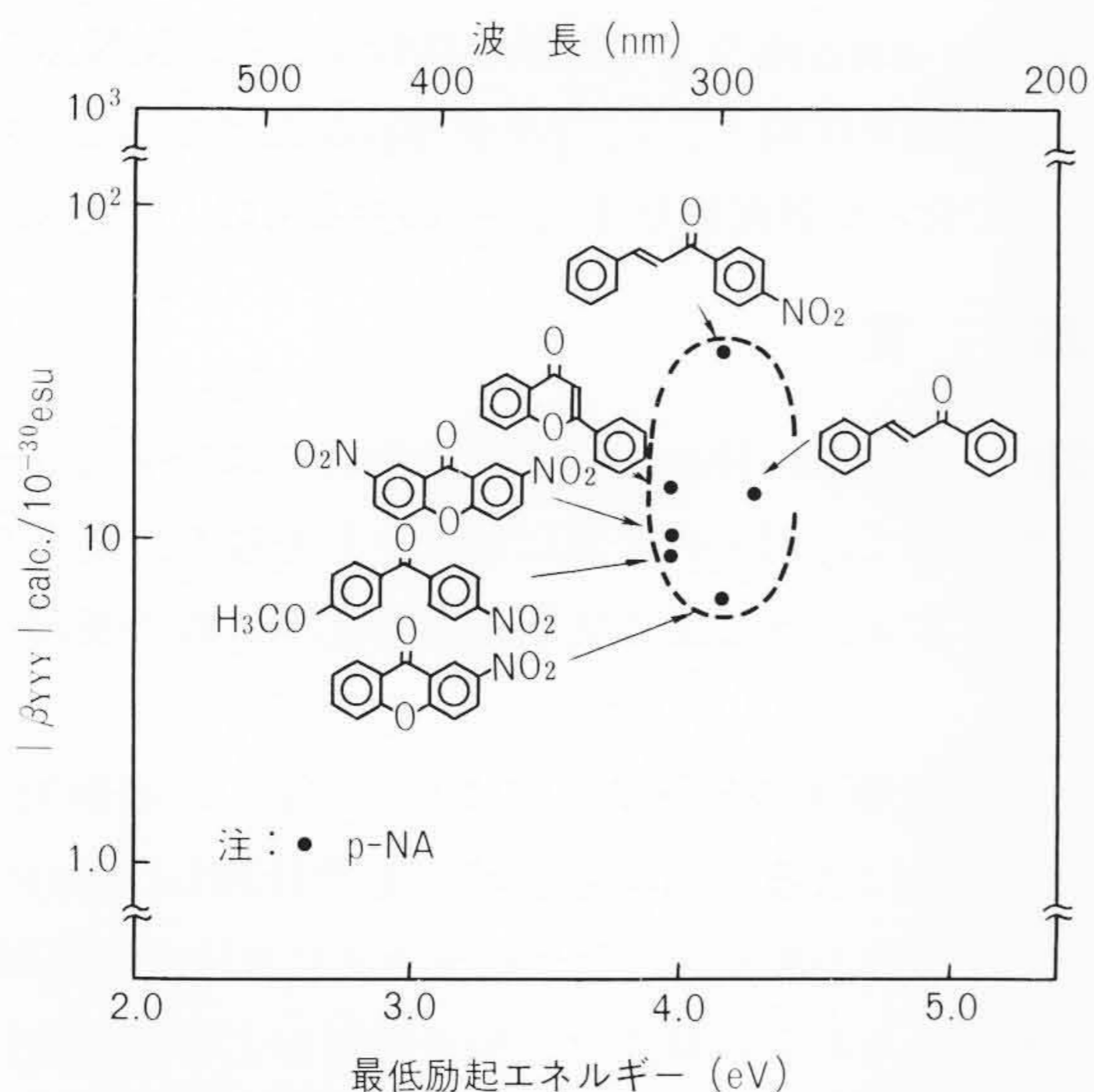


図2 透明性および大きな非線形性を兼ね備えた有機材料 横軸は最低励起エネルギーを、縦軸は分子超分極率βを示す。

り大きな基底関数である。同表から、最小基底(STO-3G)では不十分で、少なくとも3-21G以上のsplit-valence形基底が必須(す)であることがわかる。また、内殻電子の計算を陽には行わない有効殻ポテンシャル法(LP-31G)でも値をよく再現しており、超分極率は大部分価電子の寄与によるものと結論できる。CPHF法と多体摂動法を比較すると、前者のほうがより高精度に値を再現する。またこれは、より分極しやすいπ電子が多数存在するp-NAで顕著である。Andreなども線形分極率αに関して、同様の指摘を行っている¹²⁾。この原因として、多体摂動法の場合摂動展開に用いる分子軌道が電場が存在しない状態での計算によって得られたもので、電場下での電子間相互作用を十分反映していないためと考えられる。

3.2 経験的ポテンシャル関数法による結晶構造予測^{10),14)}

前章では分子軌道法による単分子の超分極率計算について述べた。次に結晶構造がわかれば、前述の配向ガスモデル近似によって結晶の非線形感受率を計算することができる。また、二次の非線形光学特性は、3階のテンソル量で表され、したがって、結晶に対称心を持つ場合、その非線形性は厳密

表1 非経験分子軌道法による超分極率β/10⁻³⁰esuの計算値

典型的有機非線形光学材料である尿素およびp-NAの超分極率を、基底関数を変えて非経験的分子軌道法によって計算した。

基底関数		STO-3G	3-21G	4-31G	6-31G	6-31G*	LP-31G (ECP)	実測値 ¹⁵⁾
尿素	CPHF法	0.177	0.501	0.555	0.559	0.485	0.522	0.45 (波長: 1.06μm)
	多体摂動法	0.163	0.451	0.460	0.530	0.473	0.495	
p-NA	CPHF法	4.210	8.038	9.994	10.194	—	9.202	9.6 (波長: 1.907μm)
	多体摂動法	2.503	3.641	4.013	4.200	—	3.930	

注：略語説明：ECP(Effective Core Potential Method)
CPHF(Coupled-Perturbed Hartree-Fock Method)
p-NA(p-ニトロアニリン)

に0となる。ある限られた条件下では、2分子の相互作用エネルギーを経験的ポテンシャル関数を用いて計算することにより、結晶での対称心の有無を推測することができる¹⁰⁾。より厳密にある結晶形の安定性を議論するには、結晶エネルギーの計算を行わなければならない(絶対零度での安定性、有限温度では、自由エネルギー計算が必要)。

結晶エネルギーは次式によって計算できる。

$$V_T = U_V + U_E \dots \dots \dots (1)$$

$$U_V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (-A_{ij}/r_{ij}^6 + B_{ij}/r_{ij}^{12}) \dots \dots \dots (2)$$

$$U_E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j Q_i Q_j / r_{ij} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 U_V は軌道の重なりによる反発項も含んだvan der Waals相互作用であり、いわゆるLennard-Jones形ポテンシャル関数である。 U_E は静電相互作用であり、点電荷Coulombポテンシャルで表される。また、 A_{ij} 、 B_{ij} はポテンシャルパラメータであり、 r_{ij} は*i*、*j*原子間の距離であり、 Q_i は*i*原子の部分電荷である。*i*は単位格子内のすべての原子について、*j*は結晶内のすべての原子について理想的には無限遠の距離まで総和を求める。実際にはエネルギーが十分収束する距離で総和を打ち切るが、(3)式のCoulomb相互作用は長距離相互作用であり、非常に収束性が悪い。したがって、次式(4)~(6)でEwald^{16),17)}の高速収束化の方法を適用した。

$$U_E = \frac{1}{2} \sum_{ij} Q_i Q_j r_{ij}^{-1} ERFC(a) + \frac{1}{2\pi V} \sum_{h_\lambda \neq 0} |F(h_\lambda)|^2 h_\lambda^{-2} \exp(-b^2) - \frac{K}{C_{BLL}} \sum Q_i^2 \dots (4)$$

$$F(h_\lambda) = \sum_{C_{BLL}} Q_j \exp(-2\pi j h_\lambda \cdot r_{ij}) \dots \dots \dots (5)$$

$$b^2 = \pi \cdot h_\lambda^2 / K^2 \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 V は単位格子の体積、 h_λ は逆格子ベクトル、 K はパラメータ、 $ERFC$ は誤差関数である。本手法を用いて、典型的な有機非線形光学材料に対して、実測の空間群を仮定して、最小エネルギー構造を求めて、実測構造と比較して表2に示す。本手法により、実測構造をよく再現する。

3.3 分子間相互作用の超分極率に及ぼす影響の定量的評価

配向ガスモデル近似では、分子超分極率は結晶充てんによる分子間相互作用の影響を受けないと仮定している。この影響を理論的に検討した唯一の例として、Zyssaら¹¹⁾の尿素に対する計算が挙げられる。Zyssaらは分子間相互作用として静電相互作用だけを扱い、point chargeによってこれを近似的に考慮したCHF(FF)法で超分極率(β)を計算し、実測値をよりよく再現することを示した。日立製作所は分子間相互作用の影響をより定量的に見積もるため、すべての相互作用を考慮した超分子(super molecule)の計算をab initio法でCPHF法によって行った。超分子としてはMNA(2-メチル-4-ニトロアニリ

表2 実測構造および極小エネルギー構造 経験的ポテンシャル関数を用いて、極小エネルギー構造を求めた。なお、実測の空間群を仮定した。

化合物		格子定数				結晶エネルギー
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (度)	E_T (kJ/mol)
MNA	実測構造	0.82525	1.162	0.7585	94.08	-431.32
	計算構造	0.82	1.16	0.76	94.1	-444.42
p-NA	実測構造	1.2336	0.607	0.8592	91.45	-445.99
	計算構造	1.25	0.61	0.88	91.5	-451.22
キサントン	実測構造	1.363	1.411	0.486	90.0	-428.45
	計算構造	1.38	1.43	0.49	90.0	-435.74
2-7-ジニトロ-キサントン	実測構造	0.6136	3.6892	0.5089	90.0	-682.03
	計算構造	0.65	3.61	0.53	90.0	-703.38

注：略語説明 MNA(2-メチル-4-ニトロアニリン)

結晶の最近接2分子¹⁸⁾(図3)を採用した¹⁹⁾。超分子の計算を行う場合、変分自由度の違いに基づく誤差、BSSE(Basis Set Superposition Error)の補正^{15),20)}を行わなければならない。また、信頼できる値を得るためには、十分大きな基底を用いなければならない。2種の基底を用いた計算結果を表3に示す。BSSE補正は、単分子の計算に超分子と同じ自由度を持つ基底を用いることによって行った。同表中、zおよびz'はそれぞれ分子および結晶の極性軸であり、左の欄が単分子、真ん中が配向ガスモデルによる値、右端が超分子による値である。超分子と配ガスモデルの値を比べると、分子間相互作用の影響により超分極率 β は約25%低下することがわかる。ここでは詳細には述べないが、point dipole近似による計算、

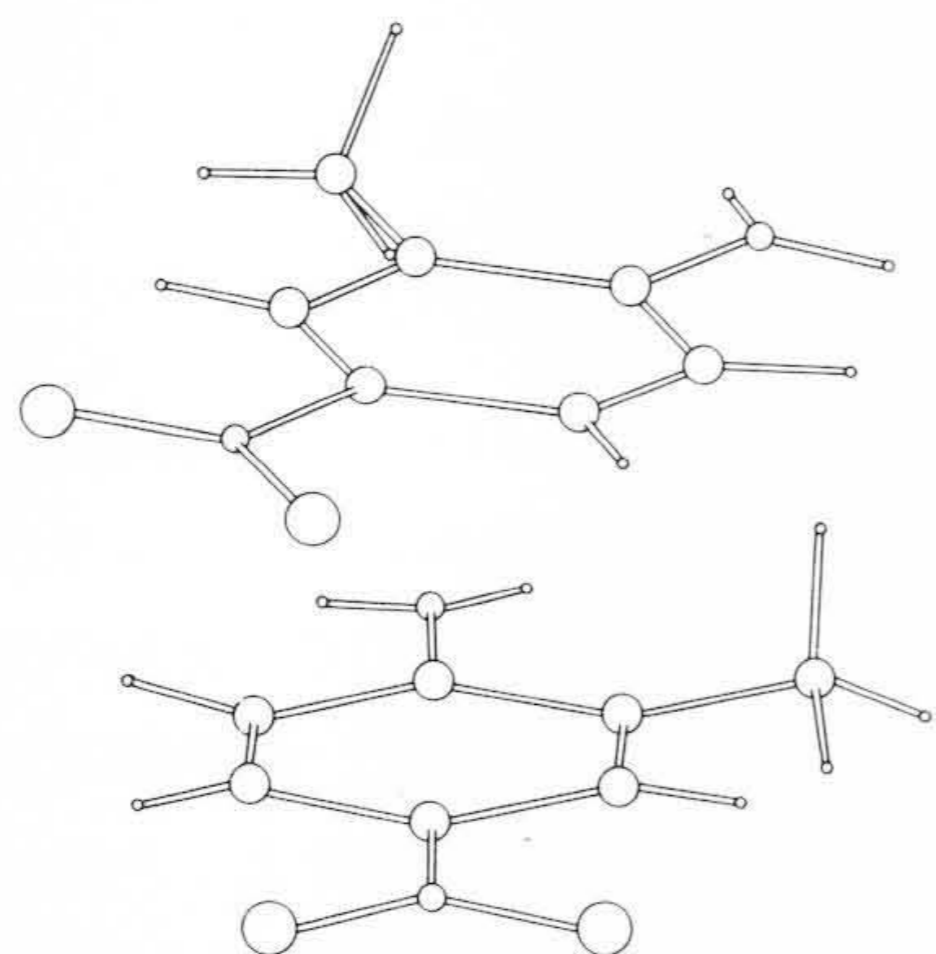


図3 MNA結晶中の最近接2分子 MNA結晶中の最近接2分子を用いて、分子間相互作用の分子超分極率に及ぼす影響を定量的に見積もるため、超分子のab initio分子軌道計算を行った。

表3 MNA 1分子および超分子の超分極率 $\beta/10^{-30}$ esu MNA結晶中の最近接2分子を取り出し、超分子の手法により、分子間相互作用の超分極率への影響を定量的に計算した。Z, Z'はそれぞれ単分子および結晶での極性軸である。

	単分子	配向ガスモデル	超分子
	β_{zzz}	$\beta_{z'z'z'}(2 \times \text{Monomer})$	$\beta_{z'z'z'}(\text{Super Molecule})$
STO-3G	4.219	5.942	5.215
4-31G	9.991	13.814	11.032

Morokuma analysisなどの結果と比較すると、MNAの場合、この分子間相互作用として、point dipoleだけでは表せない高次の項まで含んだ静電相互作用がその主なものと考えられる¹⁹⁾。

4 結 言

機能性有機材料、特に、非線形光学材料の分子設計への適用を目的として、以下の3点にポイントを絞り、主としてスーパーコンピュータによる大規模理論化学計算の現状を紹介した。

(1) 分子超分極率の分子軌道法による計算、(2) 経験的ポテンシャル関数法による結晶構造推定、(3) 非経験(ab initio)分子軌道法による分子間相互作用が超分極率に及ぼす影響の評価、以上である。これらの諸点は、分子設計および高性能材料開発で本質的に重要な要素であるが、信頼に足る値を得るためには、スーパーコンピュータの利用が不可欠である。特に、(3)の計算はきわめて大規模なものであり、スーパーコンピュータの登場で初めて可能となったものである。

参考文献

- 1) 米沢, 外: 量子化学入門(上), (下), 化学同人社(1988)
- 2) 福井: 量子化学(近代工業化学2), 朝倉書店(1968)
- 3) 藤永: 分子軌道法, 岩波書店(1980)
- 4) A. Szabo, et al.: Modern Quantum Chemistry, MacMillan Pub. Co., New York(1982)
- 5) H. F. Schaefer III ed.: Method of Electronic Structure Theory(Modern Theoretical Chemistry Vol.3), Plenum Press, New York(1977)
- 6) H. F. Schaefer III ed.: Application of Electronic Structure Theory(Modern Theoretical Chemistry Vol.4), Plenum Press, New York(1977)
- 7) P. O. Lowdin: Phys. Rev., 97(1955)1474
- 8) C. Moller, et al.: Phys. Rev., 46(1934)618
- 9) J. Cizek: J. Chem. Phys., 45(1966)4256
- 10) Y. Itoh, et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 170(1989)259
- 11) J. Zyss, et al.: J. Chem. Phys., 77(1982)3635
- 12) J. M. Andre, et al.: Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol.2, Academic Press, New York(1987)
- 13) J. B. Graham, et al.: J. Chem. Phys. 89, 385(1988)
- 14) K. Ohno, et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
- 15) J. Nicoud, et al.: Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol.2, Academic Press, New York(1987)
- 16) P. P. Ewald: Ann. Physik., 64(1952)253
- 17) D. E. Williams: Acta Cryst., 27(1978)133
- 18) G. F. Lipscomb, et al.: J. Chem. Phys., 75(1981)1509
- 19) T. Hamada, et al.: J. Chem. Phys., to be published.
- 20) J. A. Sordo, et al.: J. Chem. Phys., 90(1989)6361