

4P120

Ab initio propagator calculation for the excited states of zinc-porphyrin;

The practical use of self-energy

(* 立教大院理, ** 金沢大院自然) ○齋藤雅明*, 井田朋智**, 望月祐志*

[序]

ポルフィリンは代表的なテトラピロール化合物であり、中心に2価の金属が配位する事に依り安定な錯体を形成する事が知られている(図1). またポルフィリン類及びその金属錯体は450nm付近に量子収率が100%近い、B帯と呼ばれる強い吸収を示し、また600nm付近にもQ帯と呼ばれる吸収を持つ. これらの特徴的な吸収挙動は配位子や周囲のタンパク場の影響に敏感である為に、生体中に存在するこれら化学種は太陽輻射のほぼ全域を効率良く捕集する事が可能である. この性質の為にポルフィン誘導体はまた、太陽電池の光捕集材料としても関心を集めている.

こういった背景から、ポルフィリンの励起状態の高精度な理論計算には非常に関心が寄せられているが[1,2], 安定な共役電子系を有する為に2, 3電子励起が強く混入し、更には励起状態が非常に近接して存在する為に単配置理論での正確な計算には高次の寄与までの繰り込みが必須である事が知られている[3]. そこで本発表では分極伝播関数法の一つである2次の代数的作図伝播関数(ADC(2))に部分規格化を施す事で、相関の取り扱いを改良しポルフィリン及びその亜鉛錯体の励起状態の正確な再現を試みる. この方法は単配置に基づく擬縮退的摂動論である為に、CIS(D)といったエネルギーにのみ相関を導入するアプローチと比してより適していると考えられる.

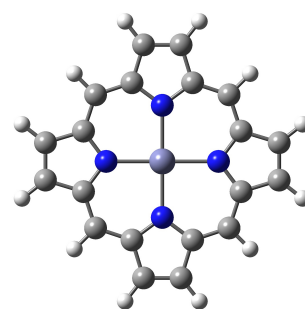


図1: ポルフィリン金属錯体

[理論]

2次の代数的作図伝播関数とは、2次のMøller-Plesset摂動(MP2)のレベルで励起エネルギー及び波動関数をwell-balancedに取り扱う処方であり、次のエネルギーに依存した応答行列に関する固有値方程式として与えられる:

$$A_{ia,jb}(\omega) = \frac{1}{2}(1 + P_{ij}P_{ab})\langle\Phi_0|[\tau_i^{\dagger a}, H(1 + T^{(1)})]\tau_j^b|\Phi_0\rangle + \frac{1}{4}\sum_{klcd}\frac{\langle\Phi_i^a|H|\Phi_{kl}^{cd}\rangle\langle\Phi_{kl}^{cd}|H|\Phi_j^b\rangle}{\langle\Phi_{kl}^{cd}|\omega + H^{(0)} - E^{(0)}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle} \quad (1)$$

ここで τ は一電子置換演算子であり、 Φ , T はそれぞれハートリーフック軌道より作られる行列式、1次の波動演算子を表す. 式(1)で与えられる応答行列の固有値はNewton-Raphson法で高速に求める事が可能であり、CC2-LRと比して、応答行列が対称である事から励起エネルギーに虚部が表れる懸念も無い[4]. 式(1)の右辺第一項は基底-励起状態間の相関補正の差分(DC)を与え、第二項は電子遷移に伴う軌道緩和(OR)の寄与を表す.

部分規格化(PR)に基づくADC(2)の改良はDC部分に表れる1次の2電子励起振幅を、部分規格化を施した振幅で置き換える事により成される. 部分規格化の目的はMP2波動関数におい

て、電子対毎の相関を記述する対相関関数を規格化する事で対相関エネルギーを補正する事にある。この際にトポロジカルファクターを用いる事で大きさに関する無矛盾性、ユニタリー変換不変性を保持する事が可能である。MP2では相関エネルギーは、単に対相関エネルギーの総和としてのみ与えられ、対同士の相関やより多体の効果は考慮されない為に相関が過大評価される傾向がある事が知られている。部分規格化を施したPR-MP2では、正にこういった振る舞いが幾分是正される事が知られている [5]。またPR振幅を用いたCIS(D)法は既に望月らにより開発されており、従来のCIS(D)法による値と比して実測値と良好な一致を見せる [6]。

[計算]

ポルフィリン (H₂P) 及び亜鉛錯体 (ZnP), マグネシウム錯体 (MgP) について B3LYP/6-31G* レベルで構造最適化し、同じ基底関数を用いて CIS, CIS(D), ADC(2), PR-ADC(2) 計算を行い Grimme らによる DFT/MRCI[2] 及び SAC-CI[1] との比較を行った。構造最適化には Gaussian09 プログラムを用い、励起エネルギー計算には PSI3, 及び開発バージョンの PSI4 プログラムを用いた。ポルフィリン類に特徴的に見られる Q, B 帯は (HOMO, HOMO-1)→(LUMO, LUMO+1) の遷移であり典型的な $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起である為、基底関数としては 6-31G* で十分と考えられる。

[結果]

ADC(2) は CIS(D) と同様に 2 次の理論である為に、2 電子励起は 0 次で記述するが CIS(D) と比してより実測値及び DFT/MRCI と近い値となる事が言える。更に部分規格化を施した PR-ADC(2) では更に実測値と近い値が得られ、確かに相関の記述が改善されている事が分かる。部分規格化の導入は高々 $O(N^4)$ コストで可能であるため、擬縮退を含む系に対して ab initio に励起エネルギーを計算する非常にリーズナブルな手法であると言える。当日には更に自己エネルギーシフトを施した値も示し、ポルフィリン類の励起エネルギーの正確な再現を試みる。

The excitation energies for ZnP and MgP calculated by various methodologies and the observed values.

| | CIS | CIS(D) | ADC(2) | PR-ADC(2) | DFT/MRCI* | SAC-CI** | Obs.*,** |
|-----|------|--------|--------|-----------|-----------|----------|------------------|
| ZnP | | | | | | | |
| Q | 2.54 | 2.79 | 2.53 | 2.33 | 2.21 | 1.84 | 2.28 |
| B | 4.70 | 3.47 | 3.59 | 3.43 | 3.28 | 3.50 | 3.04, 3.22, 3.05 |
| MgP | | | | | | | |
| Q | 2.49 | 2.75 | 2.47 | 2.26 | 2.16 | 2.01 | 2.07, 2.14 |
| B | 4.70 | 3.49 | 3.56 | 3.39 | 3.25 | 3.63 | 3.05, 3.18 |

*, ** These are from Ref.[2] and [1], respectively, and references therein.

[文献]

[1] T. Miyahara, H. Nakatsuji, J. Hasegawa, *et. al.*, J. Chem. Phys. **117**, 11196 (2002). [2] A. B. J. Parusel, and S. Grimme, J. Porph. Phthal. **5**, 225 (2001). [3] P.-D. Fan, M. Valiev, and K. Kowalski, Chem. Phys. Lett. **458**, 205 (2008). [4] C. Hättig, Adv. Quantum Chem. **50**, 37 (2005). [5] C. E. Dykstra, and E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. **78**, 226 (2000). [6] Y. Mochizuki, and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **443**, 389 (2007).