

Ab initio 量子モンテカルロ法を用いた ポルフィリン金属錯体の理論的研究

(横浜市大*, 物材機構**, JSTさきがけ†) ○小関 準*, 前園 涼**,†, 立川 仁典*,†

【序】

ポルフィリン分子は生体内で主に金属錯体として存在し重要な役割を果す(Fig.1)。これら分子系につき電子相関の扱いが不十分な計算手法では理論予見に様々な支障をきたすことが報告されている[1,2]。したがって電子相関を高精度に記述する第一原理量子モンテカルロ(QMC)法をこの系に適用することは興味深い問題である。

QMC 法には変分モンテカルロ(VMC)法と拡散モンテカルロ(DMC)法の二つの手法が存在する。VMC 法では変分パラメータを含んだ試行関数を変分原理に従って最適化する。DMC 法は試行関数を虚時間発展させることによって、厳密な波動関数に近づけることができる。遷移金属元素のような重い元素を含む系では計算コストの緩和や計算安定性の確保のため擬ポテンシャルが広く用いられるが、原点に発散を持つ従来型の量子化学擬ポテンシャルでは QMC 計算の安定性に深刻な問題を引き起こすことが報告されている[3]。そこで近年、これらの問題を解消した第一原理 QMC 用途の擬ポテンシャルが開発されている [3,4]。軽元素系では、こうした擬ポテンシャルが信頼性の高い結果を与える事が報告されているが[5]、遷移金属元素に関する検証報告は未だにない。そこで本研究では、ポルフィリン金属錯体における金属イオンサイトの結合エネルギーを QMC 擬ポテンシャル、従来型擬ポテンシャル、および全電子計算で算出し比較検証することを目的とした。

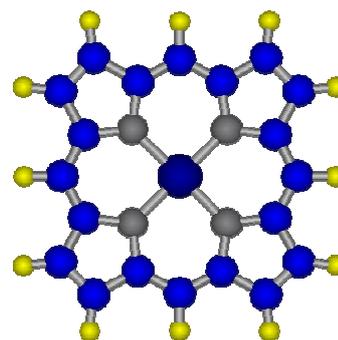


Fig.1. Metal-Porphyrin
with D_{4h} symmetry

【計算方法】

側鎖を持たないポルフィリン Ni 錯体を対象とし、従来型擬ポテンシャルには LANL1DZ、LANL2DZ を、QMC 擬ポテンシャルには Trail らによる擬ポテンシャル[3,4]を用いた。試行関数には通常のスレータ・ジャストロ型関数を採用し、スレータ部分の軌道関数は RHF 計算にて生成した。比較のため、HF 法、MP2 法、DFT(B3LYP)法による計算も実行した。

【結果と考察】

Table 1 に VMC によって算出された Ni 錯体の全エネルギーおよび分散値を示す。ジャストロ関数を持たない試行関数を用いた VMC(HFVMC/mc), これに電子-核カス

Table 1. Total energy of Ni-porphyrin

	All_electron		LANL1DZ		Trailian	
	Energy	Std.err	Energy	Std.err	Energy	Std.err
HFSCF	-2488.82994	—	-1021.20468	—	-1021.03633	—
HFVMC/nc	-2488.01939	5.79387	-1023.19200	1.56769	-1022.46252	2.89365
HFVMC/cc	-2489.91232	0.95625	-1021.29556	0.19002	-1021.14328	0.36815
OPTVMC	-2493.78138	0.48965	-1025.89772	0.14156	-1025.65407	0.06872
MP2	-2492.78138	—	-1024.62139	—	-1024.56097	—

プ補正を行ったもの(HFVMC/cc), 更にジャストロ関数を考慮した結果 (OPTVMC), がそれぞれ示されている。HFVMC/cc では、核-電子カスプが考慮される事により試行関数が改良された結果、HFVMC/nc と比較してより低い分散値を与える。OPTVMC 法ではジャストロ関数により電子相関が考慮され更に結果は改善されている。変分原理に従った OPTVMC 法は、摂動補正を行った MP2 法よりもエネルギーをより低く与えている。

DMC 計算における、問題点の一つとしてウォーカー数の不安定性(波動関数の規格化条件の非保存)の問題がある(Fig.2)。特に遷移金属元素を含む系ではウォーカー数を安定させることは容易なことではない。この問題を克服するために時間刻みやウォーカー数の初期値に関する最適な条件を探索している。その他の結果の詳細については当日発表することにする。

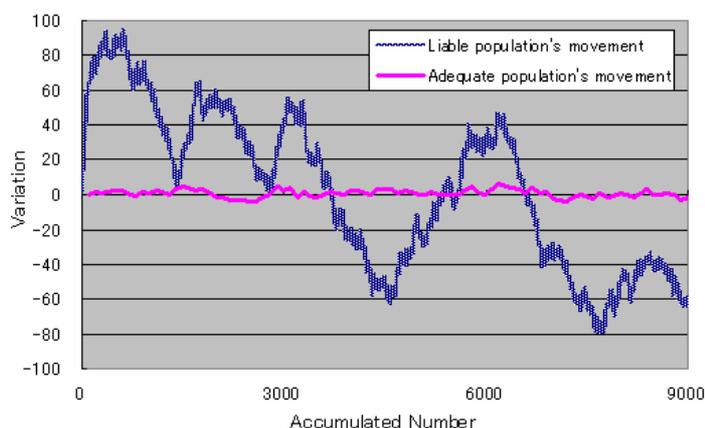


Fig.2. Schematic illustration of “Adequate” and “Liable” population’s movement”

- [1] J. Almlöf, et al. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 10964
- [2] A. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 189
- [3] J. R. Trail, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 014112
- [4] J. R. Trail, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 174109
- [5] I. G. Gurtubay, et al. *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 024318