

ホタルルシフェリン分子の光吸収スペクトル計算

野口良史、樋山みやび、秋山英文 (物性研究所)

古賀伸明 (名古屋大学)

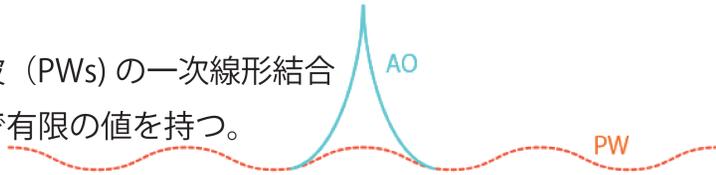
背景と目的

ホタルルシフェリン (以下、ルシフェリンとする) は、ホタル生物発光の基質であり、かつ、その発光起源であるオキシルシフェリンの関連物質である。ホタル生物発光の理解のため、ルシフェリンの分光的性質にも古くから興味を持たれ研究がなされてきた。その吸収・蛍光スペクトルには、ルシフェリンだけではなく、その共役酸・塩基の励起状態が関与していることや何らかの溶媒効果が働いていることが分かっている⁵。しかし一方で、理論の面からこの問題を考えると特に第一原理的には溶媒効果の取り扱いと、励起スペクトルの高精度計算はチャレンジングな問題でありこれらを両立させることは難しい。そこで本研究では、ホタル生物発光メカニズムの解明に向けた第一歩として、第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法を用いてルシフェリン分子の光吸収スペクトルなどを計算する。また近年 Stöckel らによって真空中で測定された光吸収の実験結果 (J. Phys. Chem. A, **115**, 2155 (2011)) などと比較を行いつつ、その光学特性を詳細に議論する。

全電子混合基底法

全電子混合基底法では一電子波動関数は原子核に局在した原子基底関数 (AOs) と平面波 (PWs) の一次線形結合で表される。AOs はそれぞれの孤立原子に対して生成され、重なりのない原子球内のみで有限の値を持つ。GW 法や Bethe-Salpeter 法などの Green 関数法では、原子核に局在した芯電子準位から真空準位よりも上の無限に広がった自由電子状態まであらゆる電子状態の情報が必要になる。全電子混合基底法はこれらの要求に完全に応えることのできる手法である。

全電子混合基底法による 1 電子波動関数



多体摂動論に基づいた第一原理グリーン関数法

1, 局所密度近似 (LDA) : 基底状態計算 (無摂動ハミルトニアン)

- recursive blocking Gram-Schmidt を用いた共役勾配法
- block Davidson 法 (試験運用中)
- RMM-DIIS 電荷密度混合法

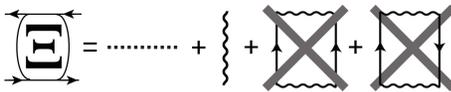
Intel Xeon E5-2690 × 4
(= 172.8GFlops × 4)

孤立 C ₆₀	LDA	GWA	BSE
計算時間 (h)	0.6	5.4	>48



2, GW 近似 (GWA) : 一粒子励起スペクトル計算

- ダイソン方程式: $G_1 = G_1^0 + G_1^0 \Sigma G_1$
- 自己エネルギー演算子: $\Sigma^{GW} = iG_1^0 W^0$
- GW 準粒子エネルギー: $E_\nu^{GW} = E_\nu^{LDA} + Z_\nu \langle \nu | \Sigma^{GW} - \mu_\nu^{LDA} | \nu \rangle$

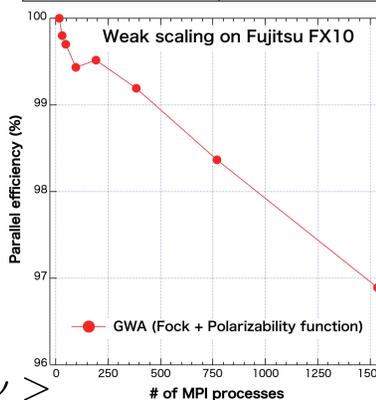


3, GW+Bethe-Salpeter 法 : 光吸収スペクトル計算

- Bethe-Salpeter 方程式: $G_2 = G_2^0 + G_2^0 \Xi G_2$
- 電子-ホール相互作用核: $\Xi^{GW} = \partial \Sigma^{GW} / \partial G_1^0$
- Tamm-Dancoff 近似を用いない full BSE 計算

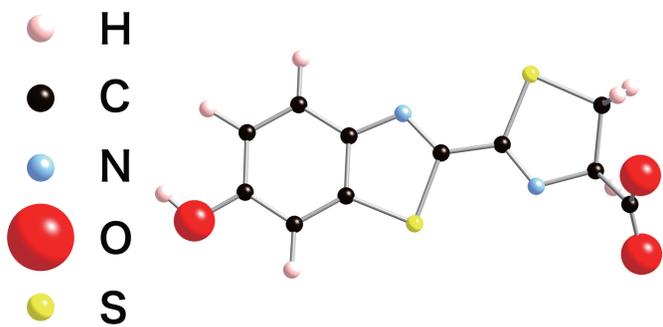
27617 次元エルミート行列の対角化: 9600 個の固有値固有ベクトルの求解

	ScaLAPACK (PZHEEVX)	MRRR	Conjugate Gradient
Fujitsu FX10 24ノード	8307秒	240秒	5828秒

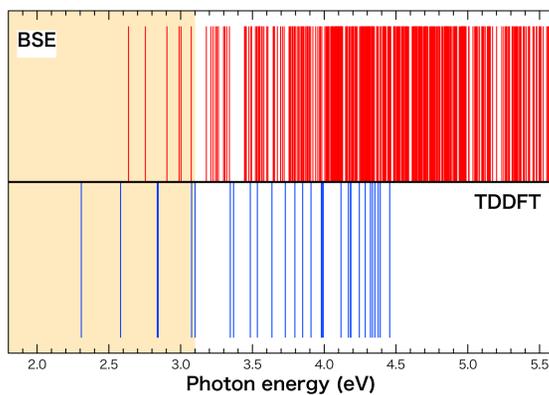


多体摂動論に基づいた第一原理グリーン関数法は現実物質の励起スペクトルを高精度に求めることができる。一方で膨大な計算量そのが必要になるために取り扱うことのできる系は少数原子系に限られている (孤立 C60 分子の例では GWA は LDA の約 9 倍、BSE は 80 倍以上の計算時間がかかる)。本プログラムでは超大規模並列計算向けに開発を行い、Fujitsu FX10 上で 1536MPI 並列実行時に約 97%(Weak scaling) の並列効率を出すことができる。現在では 100 原子を超える系の取り扱いが可能になっている。

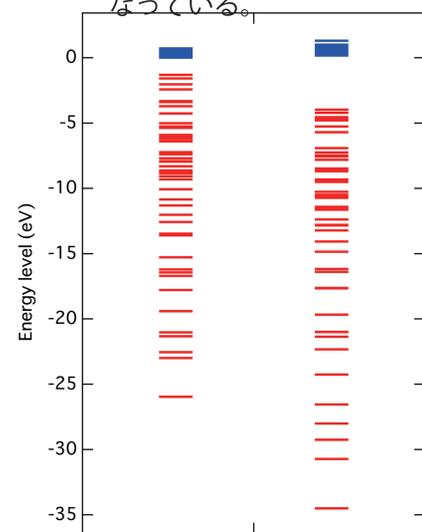
計算結果と考察



B3LYP/aug-cc-pVTZ で構造最適化を行ったホタルルシフェリン分子。

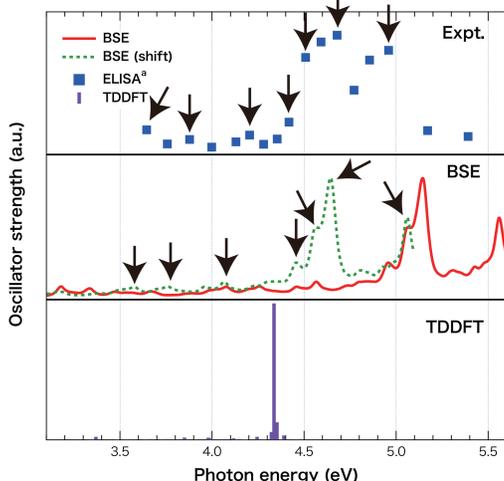
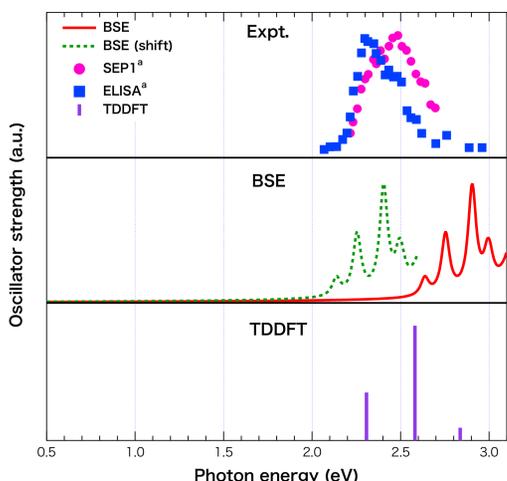


励起子の状態密度。



LDA と GWA のエネルギーダイアグラム。

右上の図には LDA と GWA の軌道エネルギーを示している。ホタルルシフェリン分子の LUMO レベルは正の値であり、非占有軌道はすべて自由電子状態である。全電子混合基底法を用いた BSE 計算と局在原子軌道関数を用いた TDDFT 計算では Rydberg 励起に大きな違いが現れる。励起子の状態密度では、全電子混合基底法では密な状態が現れているのに対して、局在基底では自由電子状態への記述が不十分なために励起子の状態が粗になる。この違いは光吸収スペクトル (左図) でも確認できる。局在基底を用いた TDDFT 計算では 3.1eV 以上の領域において一つの大きなピークがあるのに対して実験のスペクトルはそれよりもかなり複雑な形状を持っている。BSE 計算ではこの状態をよく再現することができている。一方、低エネルギー側では TDDFT のピーク位置は実験のスペクトルとかなりよく一致をしているのに対して、BSE のスペクトルはピークの位置や形状も含めて実験をあまりよく再現できていない。



BSE により計算をした光吸収スペクトル (赤線)。緑線は BSE を 0.5eV 低エネルギー側に移動させたスペクトル。

Expt. K. Stöckel, B. F. Milne, and S. B. Nielsen, J. Phys. Chem. A, **115**, 2155 (2010).