

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05565

研究課題名(和文) 内殻電子励起スペクトルの全電子第一原理計算手法の確立

研究課題名(英文) Development of all-electron first-principles method for core electron excitation spectra

研究代表者

野口 良史 (Noguchi, Yoshifumi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：60450293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、内殻電子励起スペクトルを高精度に第一原理から計算することのできる手法の開発を目指した。本研究課題では3カ年計画で、まず既存のグリーン関数法を分子の内殻電子励起スペクトル計算に適応し、計算精度の確認を行うことから始めた。その後、さらなる計算精度の向上を目指し、本研究課題では新たに、self-consistent GW(SCGW)法を開発した。さらに、SCGW法で必要となる膨大な計算コストを処理するために、該当部分のプログラムのGPU化を行った。最終年度には、本プログラムを用いて実際にいくつかの分子に対して内殻電子励起スペクトルの計算を行い、一定の計算精度向上が確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

内殻電子励起スペクトルは物性を理解する際には欠かすことのできない重要な情報を含んでいる。内殻電子励起を第一原理から正確に計算することのできる手法の確立が待ち望まれている。既存のグリーン関数法では数百eVにも及ぶ内殻電子励起エネルギーを数eV程度の誤差が生じることが報告されている。本研究課題では3カ年計画で、この数eVの誤差を改善する新たな第一原理計算手法の開発およびプログラム開発を行った。既存の手法から一定の改善を確認することができた一方で、計算精度の面では改善の余地があることも確認できた。さらなる手法開発の必要性を感じる結果となった。

研究成果の概要(英文)：In this project, we developed a first-principles methods, which is capable in simulating accurate core-electron excited spectra such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray photoabsorption spectra (XAS), X-ray emission spectra (XES), and Auger electron spectra (AES). Conventional Green's function methods based on the many-body perturbation theory beyond framework of the density functional theory (DFT) shows an error of a few electron volts in estimating core electron excited energies up to several hundreds electron volts in comparison with the experimental values.

In the rest terms, we newly implemented fully self-consistent GW (SCGW) method into our original program, named as all-electron mixed basis program, and applied it to some small sized molecules. SCGW successfully improved the accuracy confirmed in the conventional methods.

研究分野：計算物理

キーワード：第一原理 グリーン関数法 励起スペクトル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の第一原理計算手法の発達により、現実物質の基底状態計算のみならず、励起状態計算も行われるようになってきている。中でも、主に価電子が励起される(逆)光電子分光や UV-vis 吸収スペクトルの計算には従来の密度汎関数理論(DFT)の枠組みを超えた新たな手法がいくつか提案されており、高精度な第一原理計算が可能になりつつある。本研究課題で提案する第一原理グリーン関数法は孤立系から結晶系まで幅広い物質を取り扱うことのできる世界最高精度の第一原理計算手法である。グリーン関数法では、励起エネルギースペクトルはグリーン関数の極から求めることができる。グリーン関数の極を求める際には近似を用いる必要があるものの、研究代表者はこれまで 1 粒子励起スペクトルは GW 法、電子-ホール 2 粒子励起スペクトルは GW+Bethe-Salpeter 法、そして電子-電子(あるいはホール-ホール) 2 粒子励起スペクトルは GW+T 行列法を用いて高精度に計算ができることを示してきた。その一例として図 1 には最近計算した、最も短いアームチェア型カーボンナノチューブとして知られる CPP 分子の UV-vis 吸収スペクトルを示す。Bethe-Salpeter 法で計算したスペクトルは実験をほぼ完璧に再現することができており、本手法の計算精度の高さを示している。この結果は近く論文に投稿予定である。

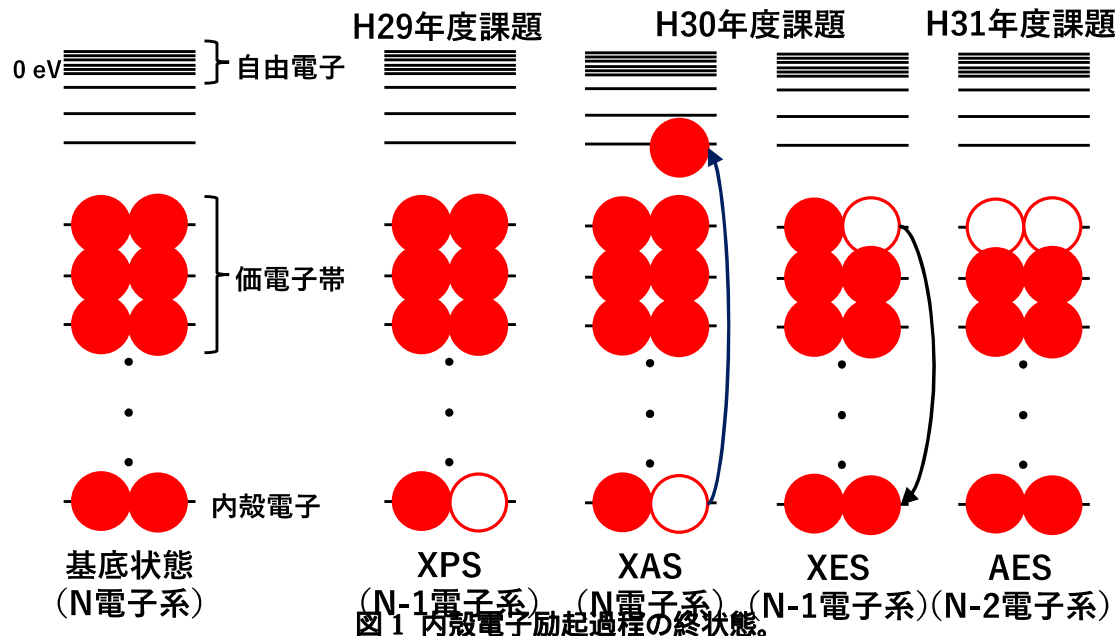
一方、第一原理グリーン関数法が内殻電子励起スペクトルの計算へ適応された例は世界的にもまだない(注: 経験的パラメータを使用したグリーン関数計算はいくつか存在する)。そればかりか内殻電子励起スペクトル計算には未だに独立粒子近似に基づき、DFT の範囲で基底状態と励起状態の全エネルギー差をとる手法が主流であり、長年にわたって手法開発の面では大きな進展が見られていない。しかし手法開発が停滞している要因は、決して内殻電子励起スペクトルの重要性が軽視され、開発努力がなされてこなかったからではない。

2. 研究の目的

X 線光電子分光(XPS)、X 線吸収(XAS)、X 線発光(XES)、オージェ電子(AES)といった内殻電子励起スペクトルを高信頼性かつ高精度に計算することが可能な第一原理計算手法を確立することは物性を理解する上で極めて強力なツールを手に入れることになる。第一原理グリーン関数法は、孤立系や結晶系を問わず幅広い物質の価電子励起スペクトルを計算することのできるおそらく世界最高精度の手法である。本研究では世界に先駆けて、研究代表者が開発してきた全電子第一原理グリーン関数法(特に GW 法、Bethe-Salpeter 法、T 行列法)を内殻電子励起状態計算に応用し、XPS、XAS、XES、そして AES を「真の第一原理」から求めることのできる手法の確立ならびにプログラム開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究課題では 3 カ年計画で内殻電子励起スペクトル(特に XPS、XAS、XES、AES)を計算できる全電子第一原理グリーン関数法の確立を目指した。1 粒子励起である XPS に対しては GW 法、電子-ホール 2 粒子励起である XAS と XES に対しては GW+Bethe-Salpeter 法、そしてホール-ホール 2 粒子励起である AES に対しては GW+T 行列法を用いた。これらの手法を全電子混合基底法プログラムに実装し、計算した。これらの試みはいずれも世界初であり、結果の検証は多数のテ



スト計算を繰り返し行い、慎重に進めた。本研究課題では分子・クラスターなどの孤立系を計算対象とし、相対論効果があまり効かない第2周期系 (B, C, N, O, F) の内殻電子励起 (~1000 eV) を中心に調査した。

#### 4. 研究成果

本研究課題では内殻電子励起エネルギーを高精度に求めることのできる全電子第一原理計算手法の開発およびプログラム開発を行った。計画通りプログラムは完成し、実際にいくつかの少数原子系に適応した。収集可能な実験結果や、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) などの他の量子化学計算手法と比較を行い、本手法の有効性および問題点を明らかにした。以下では、図2に示す3つの分子 (Formamide, Formic acid, Formyl fluoride) のCとOの1sのXASを計算した結果を掲載する。これら分子の構造はGaussian09を用いて、B3LYP/aug-cc-pVTZで構造最適化を行った。

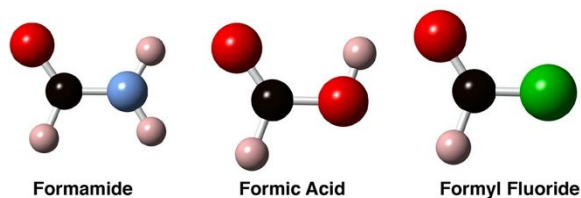


図2 分子構造。

図3では本手法で計算をした結果 (BSE) を実験 や TDDFT の計算結果と比較を行っている。まずC1sではFormamideのCはOと二重結合及びHと一重結合をした状態にあるのに対して、Formic AcidではOと二重結合、OHと一重結合した状態、Formyl fluorideのCはOと二重結合、Fと一重結合した状態にある。つまりこれら分子のCはすべてOと二重結合を持っていることは共通しているが、もう片方の結合相手がNかOかFの違いがある。つまり異なる化学結合状態にあるために、これらの化学結合状態の違いを反映してXASピークに違いが見られることが予想される分子である。実際に、これら分子の実験値は286-289eVと約3 eV程度の幅があることがわかる。計算でもピークの絶対値評価に加えて、この違いを評価できることが重要である。TDDFTでは使用する汎関数により大きく値が異なっていることがわかる。TD-HFを除いてDFTレベルの計算はどの汎関数でも実験値を10 eV以上過小評価する傾向が見られる。とくにpure汎関数のTD-LDA計算ではこの傾向が顕著であり、30 eV程度の誤差が確認できる。今回評価した3つのハイブリッド汎関数 (B3LYP, CAM-B3LYP, HSE) では大きな違いが見られないことも特徴的である。つまり価電子励起が関与するUV-visの評価とは異なり、長距離補正の有無はXASピークにはあまり影響を及ぼさないことがわかる。一方、BSEはTDDFTよりも明らかに実験値に近い値を評価することができている。その誤差は大きい分子でせいぜい5 eV程度である。このことから本手法の有効性を確認することができる。今回確認することのできたBSE-実験の誤差は今後の手法開発で改善を目指す予定である。

次にO1sについて実験と比較を行う。ここではCと二重結合しているO1s励起エネルギーをプロットしている。これらは3つの分子で全て同じ化学結合状態であるためにXASピークに分裂が見られない。実際に実験値はすべて531 eVで一定である。BSEもほぼ一定の値となっており、実験値との誤差はFormamideに対して1 eV程度とCより精度よく評価することができている。TDDFTでも分子によらない一定の値を評価することができているものの、やはり10 eV以上の誤差を持っていることがわかる。

以上の比較から、本計算手法の優位性を確認することができた一方で、実験値との (数 eV 程度の) 誤差を持つことも明らかになった。今後、本手法を用いて応用計算をする際にはこの点を注意する必要がある。またさらなる計算精度向上を目指した際には、GW近似を超える根本的な手法開発が必要となることが明らかになった。今後の手法開発で改善を目指す予定である。

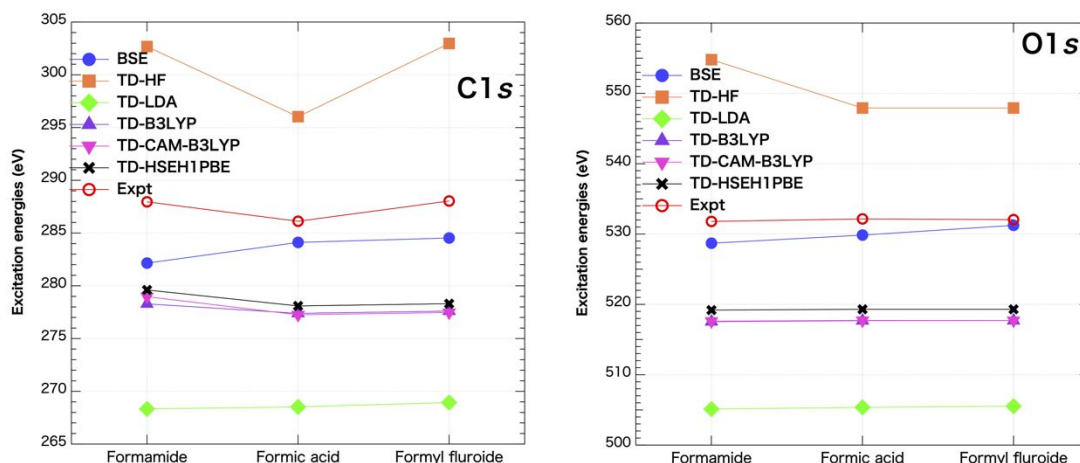


図3 CとO1sのXAS。

I. Ishii and A. P. Hitchcock, J. Chem. Phys., 87, 830 (1987).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshifumi Noguchi, Daichi Hirose, and Osamu Sugino	4. 巻 91
2. 論文標題 Optical properties of six isomers of three dimensionally delocalized $\pi$ -conjugated carbon nanocage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The European Physical Journal B	6. 最初と最後の頁 125/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1140/ep_jb/e2018-90112-y.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takatoshi Fujita and Yoshifumi Noguchi	4. 巻 98
2. 論文標題 Development of the fragment-based COHSEX method for large and complex molecular systems	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205140/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.98.205140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 野口良史、杉野修	4. 巻 52
2. 論文標題 GW+BSE法による励起スペクトル計算	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 133-140
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyabi Hiyama, Motoyuki Shiga, Nobuaki Koga, Osamu Sugino, Hidefumi Akiyama, and Yoshifumi Noguchi	4. 巻 19
2. 論文標題 The effect of dynamical fluctuations of hydration structures on the absorption spectra of oxyluciferin anions in an aqueous solution	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 10028-10035
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c7cp01067b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino	4. 巻 121
2. 論文標題 High-Lying Triplet Excitons of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20687-20695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b06913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino	4. 巻 146
2. 論文標題 Molecular size insensitivity of optical gap of [n]cycloparaphenylenes (n = 3-16)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 144304/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4979911	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daichi Hirose, Yoshifumi Noguchi, and Osamu Sugino	4. 巻 146
2. 論文標題 Quantitative characterization of exciton from GW+Bethe-Salpeter calculation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 044303/1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4974320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 野口良史、杉野修
2. 発表標題 Carbon nanocage異性体の安定性と光吸収スペクトル
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino
2. 発表標題 First-Principles GW+Bethe-Salpeter Simulations for Hot Excitons
3. 学会等名 2nd International TADF Workshop (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino
2. 発表標題 Large-Scale First-Principles GW+Bethe-Salpeter Simulations Targeting 200 Atom Systems
3. 学会等名 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野口良史、杉野修
2. 発表標題 [n]CPP分子の光学特性
3. 学会等名 物性研究所パソコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の今と未来」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野口良史、杉野修
2. 発表標題 [n]Cycloparaphenylene (n = 3-16)の光学特性にみられる分子サイズ依存性
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野口良史、杉野修
2. 発表標題 熱活性遅延蛍光分子のsinglet-triplet分裂
3. 学会等名 第11回分子化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考