

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550024

研究課題名（和文） 複素座標法と解析的微分法を用いた共鳴状態およびイオン化過程の理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical study on resonance states and photoionization processes with the combination of complex coordinate method and analytical derivative method.

研究代表者

藪下 聡 (YABUSHITA SATOSHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：50210315

研究成果の概要（和文）：複素座標法は原子・分子の準安定状態である共鳴状態のエネルギーと寿命を直接決定する理論手法である。本研究はこの手法を原子や分子の光イオン化断面積の計算に効率よく応用するための方法論を開発する。特に従来法の問題点であった基底関数の選択の困難を解決するために、振動数依存分極率の基底関数に含まれる複素数軌道指数に関する1次微分と2次微分を解析的微分法によって評価し、それらを変分的に最適化する方法を開発し、有用な成果を得た。

研究成果の概要（英文）：

The complex coordinate method is a theoretical method to evaluate directly both the energy level and lifetime of resonance states. This study develops an efficient theoretical method to evaluate atomic and molecular photoionization cross sections. To solve a long-standing problem in the previous calculation scheme, which is the difficulty in selecting appropriate basis functions, we propose to variationally optimize the frequency-dependent polarizability with respect to complex orbital exponents, with using analytically evaluated first and second derivatives of the polarizability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：複素座標法、共鳴状態、光イオン化、自動イオン化、複素基底関数、振動数依存分極率、解析的微分法、軌道指数最適化

1. 研究開始当初の背景

量子力学的散乱問題において興味深い現象に共鳴現象がある。複素座標法は、共鳴位

置及び寿命を求めるために開発された手法であり、粒子の座標を $r \rightarrow r \exp(i\eta)$ と変換して系のハミルトニアンを非エルミート

化し、その複素数固有値の実部と虚部から準位と寿命を求める。しかし(1) 共鳴位置、寿命、あるいは光イオン化や光分解反応などの半衝突の断面積は、実際の計算に含まれる基底関数展開などの近似操作により 依存性を持ち、その最適値を求めるのが困難で、(2) 基底関数の選択には、複素座標法に習熟することが必要。さらに(3) 数値計算に複素数演算をかなり含み、数値的に不安定性が生じる場合がある、(4) 全断面積は計算可能であるが、漸近領域の波動関数の情報を必要とする微分断面積の計算に莫大な数の基底関数を必要とし、実質的に応用不可能とみなされてきた。このように複素座標法は本来の有用性にもかかわらず、あまり利用されてこなかった。実際、複素数基底関数の非線形最適化は非常に困難であると信じられ、もっぱら複素数の展開計算を線形変分法で最適化するのみで、結果も大きな誤差を含む場合があり、複素座標法の限界と考えられてきた。

2. 研究の目的

本研究では、上述した従来の複素座標法に含まれる問題点の本質を解析し、複素座標法に複素基底関数の軌道指数を自動的に最適化するための方法論を開発し、新しい型の複素座標法を構築し、更に種々の問題に応用することを目的とした。さらに複素 Kohn 変分法を用いた散乱問題においては、本質的に複素数にするべき基底関数は最小限の個数でも、その漸近形を満足することでかなり良好な結果が得られている。複素座標法の考え方によると、共鳴状態、および束縛 連続状態間の全断面積の計算に波動関数の漸近形は重要でない。遷移モーメントの計算に本質的に重要な配位空間の波動関数を高精度に評価する基底関数を準備することができると、その情報を用いて、漸近領域の波動関数は、WKB 法を用いて簡単に補外出来る可能性がある。こういった方法論を新たに開発することで、微分断面積や生成物の角度分布など従来複素座標法では計算不可能と考えられてきた物理量の計算可能性を調べることも本研究の重要な目的である。

3. 研究の方法

以下のように、光子エネルギー ω において解析接続した振動数依存分極率 $\alpha^-(\omega)$ を、光電子の軌道を表現するために、数個の複素数軌道指数 $\{\zeta_i\}$ を持つガウス型 (cGTO) またはスレーター型 (cSTO) 基底関数を加えて離散近似し、その虚部からイオン化全断面積 $\sigma(\omega)$ を求める。

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi}{c\omega} \text{Im}\alpha^-(\omega)$$

$$\alpha^-(\omega) \approx$$

$$\sum_k \frac{(\Phi_0 | \mu | \Phi_k(\zeta)) (\Phi_k(\zeta) | \mu | \Phi_0)}{E_k(\zeta) - E_0 - \omega}$$

ここで Φ_0 と E_0 は始状態、 Φ_k と E_k は終状態の波動関数とそのエネルギーを示す。丸括弧はブラケットルに対して動径成分の複素共役を取らないことを示す。 Φ_k と E_k は、cGTO に含まれる ζ に依存する。 $\alpha^-(\omega)$ に対する変

分原理から $\frac{\partial \alpha^-(\omega)}{\partial \zeta_i} = 0$ を満たす最適な

複素数軌道指数を、 ω 毎に Newton-Raphson 法により決定する。この際、 $\alpha^-(\omega)$ の軌道指数に対する 1 次微分と 2 次微分の表式を解析的に表現する。

4. 研究成果

(1) 自動イオン化断面積とその軌道指数の振舞い。

光子エネルギー毎に最適化された複素軌道指数を持つ 1, 2 個のガウス型基底関数を用いて、連続状態の情報が効率良く抽出できること、最適化された複素軌道指数は、自動イオン化領域で特異な振る舞いを示すことを見出した。さらに 共鳴状態において断面積がファノ・プロファイルを描いて 0 になる振動数領域や、クーパー極小によって 0 になる振動数領域において、分極率は基底関数依存性を全く示さなくなる。通常は実数値の軌道指数に対して分極率は特異性を示すが、の振る舞いを示す特別な振動数において、この特異性は消失し、分極率は軌道指数依存性を持たなくなり、このため最適化された軌道指数は特異な振る舞いを示すことを明らかにした。

(2) 振動数依存分極率の実部・虚部の解析性を用いた、新たな計算手法の開発。

分極率の実数部分も虚数部分も、それぞれ複素数軌道指数を変数とする調和関数として振る舞うため、ラプラス方程式の解となる。例えば基底関数が 1 個だけの場合、イオン化断面積を与える分極率の虚数部分は、複素数軌道指数 を変数とする調和関数として振る舞う。この性質に注目して Dirichlet 境界問題にしたがって、実軸上の (および虚軸上の) に対して の振る舞いをフィットし、必要な計算量を軽減するアルゴリズムを考案した。

(3) 複素 cSTO 基底関数を用いた全断面積。

水素原子の光イオン化に対して、複素軌道

指数を持ったSlater型基底関数を1~5個使用し、分極率が満たす変分原理に基づき、各光子エネルギー()毎にその軌道指数{ }を独立に最適化したところ、光イオン化断面積を相対誤差 10^{-10} 程度と非常に高精度に評価することができた。さらに、最適化した波動関数は次式を満足し

$$(H - E)\psi^{(1)} = \mu\phi_0$$

光子場を摂動として生じる1次の摂動波動関数であること、このためその実数部分は、原子核近傍では非同次項である双極子演算子×初期状態 $\mu\phi_0$ の項を反映して振舞い、漸近領域では非正則クーロン波に比例する。また虚数部分は正則クーロン波に比例する。このため最適化された軌道指数は、 $\mu\phi_0$ の項を反映した実数成分と、光電子の波数に対応した純虚数に近い値を持つ複素数成分を両端に持つ複素数等比級数の振舞いを示し、複素数 even-tempered 基底関数の組を形成することを明らかにした。さらに振動数依存分極率に対する変分原理は、Hylleraasの変分摂動法で用いる汎関数

$$I[\tilde{\psi}] = (\tilde{\psi} | E - H | \tilde{\psi}) + 2(\tilde{\psi} | \mu | \phi_0)$$

と同型であり、この汎関数Iは、変分条件が満足されるとき振動数依存分極率 α に等しくなり、その虚部は全断面積 σ を与える。結局、ごとに $\alpha(\omega)$ を $\{\zeta_r\}$ で最適化するのは、Hylleraasの変分摂動法を使って $\psi^{(1)}$ と $\sigma(\omega)$ を変分的に決定することに等しい。 $\psi^{(1)}$ の虚部は散乱状態の正則波動関数を与えるので、以上の解析により、 $\psi^{(1)}$ の漸近領域を表現する基底関数が含まれば位相のズレを得ることが本計算手法で可能であることを明らかにした。

(4) 複素 cSTO 基底関数を用いた異方性パラメータの計算。

水素原子の2p電子の光イオン化を考えると、散乱状態は $\psi = R_{k_s} Y_{00} + R_{k_d} Y_{20}$ と k_s 状態と k_d 状態の重ね合わせになる。全断面積 σ は光電子の動径fluxを全立体角で積分した量なので、 Y_{00}, Y_{20} の直交性より k_s と k_d の干渉項はなく、部分波ごとの遷移モーメントの二乗和で与えられ、さらに各部分波は、初期軌道2pの広がりと同程度の領域まで正確であれば良いので、基底関数の収束性は早い。一方、光電子の角度分布は、微分断面積と $d\sigma/d\Omega = (\sigma/4\pi)[1 + \beta(E)P_2(\cos\theta)]$ の関係にある異方性パラメータ β で表現されるが、この β には r の漸近領域における k_s と k_d 間の干渉項が重要な寄与をするため、漸近領域までの精度が必要である。

本研究で用いる手法(厳密には複素基底関

数法)は、散乱状態を基底関数展開によって表現する方法の1つであるが、従来、この方法で、連続波動関数を漸近領域まで表現するのは、実質的に不可能であるとみなされていた。しかしながら、(3)の で明らかにしたように、一次摂動波動関数を複素基底関数で展開し、Hylleraasの変分摂動法と解析的微分法を用いてその展開係数と指数部を最適化すると正則解が得られることが分かった。複素基底関数の個数を少なく抑えるためには、 r の小さい領域は正確に表現できても、漸近領域は不正確になる欠点を克服する必要がある。このために、基底関数展開法で精度が高い r の小さい領域において、その波動関数をWKB解に接続し、その関数を漸近領域まで補外して位相シフトを計算する手法を開発した。

図1に5個の独立に最適化された複素STOから構成された k_d の動径関数 $R_2(r)$ を赤線で示す。 $r < 30$ bohr程度まで正確である。さらにこの基底関数による解を $r = 9$ bohrでWKB解に接続した結果を青色で示す。

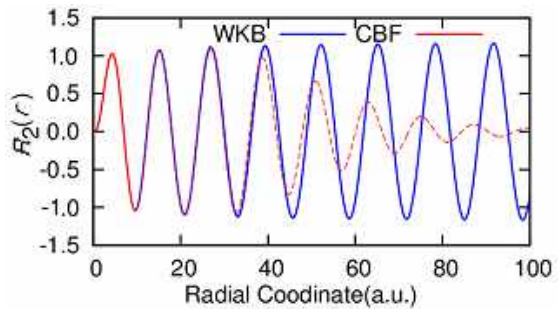


図1. k_d 動径関数の計算結果。実線は正確な波動関数に一致する。

このWKB解により位相のズレを求め、また k_s についても同様に計算して異方性パラメータを評価したものが図2である。

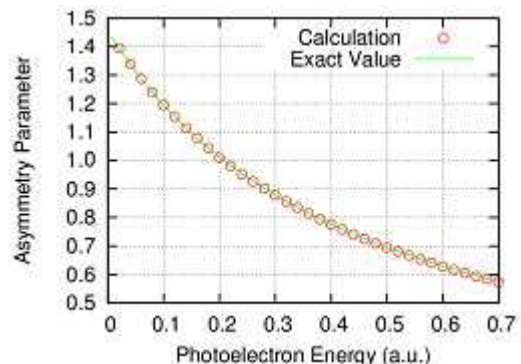


図2. 異方性パラメータの計算結果

k_s と k_d それぞれにわずか5個ずつのcSTO基底関数で、非常に高精度な結果を得ることに成功した。さらに3dからのイオン化チャンネル k_p と k_f についても同様に良好な結果を

得た。次に分子系の計算で重要である cGTO 基底関数を用いた計算も試行的に行った。表.1 に水素原子の 2p からの光イオン化の β の計算結果を示す。(a)は 5 個の cSTO を用いて複素軌道指数を独立最適化した結果で、(b)は 13 個の GTO の実軌道指数を固定して、さらに 2 個の cGTO の複素軌道指数を独立に最適化した結果である。

表 1 H 原子の異方性パラメータ。(a) 5 個の cSTO, (b) 13 個の実数 GTO + 2 個の cGTO を使用。

E (a.u.)	(a)	(b)	解析解
0.1	1.1939	1.1829	1.1940
0.4	0.7767	0.7632	0.7767
0.7	0.5808	0.5820	0.5755

cGTO 基底関数は、cSTO に比べて収束性は悪くなるが、それでも比較的少数の cSTO や cGTO といった複素基底関数を用いて、異方性パラメータを高精度に計算することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Takahide Matsuoka, Sayo Oonishi and Satoshi Yabushita, Theoretical Study on Angular Momentum Polarization Parameters, Branching Ratios, and Anisotropy Parameters of Chlorine Atoms from Photodissociation of Iodine Monochloride, International Journal of Quantum Chemistry, 2012 in press,

DOI: 10.1002/qua.24203 査読有

Miho Hatanaka, Satoshi Yabushita, An ab initio study on the f-f hypersensitive transition intensities of lanthanide tribromide molecules, Chemical Physics Letters, **504** (4-6), 193-198 (2011). 査読有

Miho Hatanaka, Satoshi Yabushita, Theoretical study on the f-f transition intensities of lanthanide trihalide systems,

Journal of Physical Chemistry, **A113** (45), 12615-12625 (2009). 査読有

[学会発表](計 14 件)

松崎黎、藪下 聡、「振動数依存分極率の複素軌道指数に関する解析的微分法の開発とその光イオン化断面積および異方性パラメータの理論計算への応用」日本化学会92春季年会、2012年3月25日、慶應義塾大学

松岡貴英、大西紗代、藪下 聡、「ICIの光解離過程とその解離生成物Cl($^2P_{3/2}$)が示す角運動量分極に関する理論的研究」日本化学会92春季年会、2012年3月25日、慶應義塾大学

S. Yabushita, "Electronic structure calculations for molecules containing heavy elements", in "Fundamental Physics Using Atoms 2011", Oct. 9, 2011, Okayama.

T. Yamamoto, S. Yabushita, "Calculation of rate constant for excitation energy transfer by Fermi's golden rule", in 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Sep. 4, 2011, Waseda univ.

T. Matsuoka, S. Oonishi, S. Yabushita, "Theoretical study on angular momentum polarization of photofragment of ICl", in 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Sep. 3, 2011, Waseda univ.

為村 篤、藪下 聡、「振動数依存分極率の複素軌道指数に関する解析的微分法とその光イオン化断面積の理論計算への応用」、日本化学会91春季年会、2011年3月27日、神奈川大学

高橋博一、藪下 聡、「OH伸縮振動に伴う分子内の電荷分布の変化と倍音吸収強度の置換基依存性に関する理論的研究」、日本化学会91春季年会、2011年3月27日、神奈川大学

畑中、藪下「ランタノイド三八ロゲン化合物のhypersensitive遷移に関する理論的研究」大阪、2010年9月14日

森田、藪下「光イオン化断面積の計算のために解析接続された振動数依存分極率と最適化された複素軌道指数の光子エネルギー依存性」札幌、2010年5月25日

藪下、森田 “On the use of complex optimized GTOs for the efficient calculations of resonance state energies and photoionization cross-sections”, The 69th Okazaki Conference on “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics”, Feb. 21, 2010, Okazaki

藪下 “Spin-orbit CI Studies on the Photoabsorption and Photodissociation of Simple Molecules”, in International Symposium on Molecular Theory for Real Systems”, Jan.8, 2010, Kyoto.

森田将人、藪下 聡、「光イオン化断面積について最適化された複素軌道指数が共鳴状態に関連して示す特異的な振る舞い」、第三回分子科学討論会、2009年9月21日、名古屋

藪下、畑中 “Theoretical study on the f-f transition intensities of lanthanide trihalide systems”, 諸熊博士誕生日記念シンポジウム、09年7月、京都大学

森田将人、藪下 聡、「光イオン化断面積の計算のために最適化された複素軌道指数の共鳴領域における振る舞い」、第

12回理論化学討論会、2009年5月30日、東京

〔図書〕(計 2 件)

藪下 聡「量子論はどのようにして生まれたのか」化学と教育、58, 418-421 (2010)

藪下 聡「シュレディンガー方程式をどう考えどう使うのか」化学と教育、58, 422-427 (2010)

〔その他〕

ホームページ等

http://sepia.chem.keio.ac.jp/theme_new/the_me4.html

http://sepia.chem.keio.ac.jp/theme_new/the_me10.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪下 聡 (YABUSHITA SATOSHI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：50210315

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし