

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2006～2008
課題番号：18550023
研究課題名（和文） 複素座標法を用いた原子・分子の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 studies on atomic and molecular resonance states and photoionization processes with the complex coordinate 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： 複素座標法は、量子力学的準安定状態である共鳴状態の位置と寿命を、非エルミートな固有値問題を解くことで直接決定する理論的手法であるが、実際の応用に際して、基底関数の選択など技術的に困難な側面を持つ。本研究は、複素数軌道指数を含む基底関数を用いてそれをエネルギー勾配法で最適化するなど、いくつかの計算科学的な技法の開発によってその問題点を解決するとともに、具体的な系に応用するものである。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,200,000	0	2,200,000
2007 年度	700,000	210,000	910,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	420,000	4,020,000

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

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 $r = r \exp(i\theta)$ 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、あるいは断面積などは、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。また(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、などの欠点のため、その本来の有用性にもかかわらず、あまり利用されていなかった。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ていて、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ため、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、前章に記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、複素座標法用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断面積の計算には漸近形は重要でない。したがって含める複素基底関数は最小数で良い可能性がある。この点を調べることも本研究の重要な目的の一つである。

3. 研究の方法

まず1で述べた、(1)計算結果の回転角 依存性についてあるが、これが計算量増大の主要因である。本研究ではこの問題に対する最良の解決策として、軌道指数に関するエネルギー勾配法の適用を検討する。つまり通常の複素座標法では、座標変換により、ハミルトニアンを $H(r) H(r \exp(i \theta))$ と 依存にして、その固有値や断面積の 依存性が最も小さいエネルギーを共鳴エネルギーとする (に関する変分原理)。ところが解析的なハミルトニアンと基底関数を使用する限り、等価な行列要素は通常の $H(r)$ と基底関数を逆に座標回転 ($r \exp(-i \theta)$) しても得られる。この考え方によると、座標の 依存性を基底関数の軌道指数に含めることになる。

(2) 軌道指数を最適化する方法とは別に、出来るだけ 依存性の小さい基底関数の構築方法を確立する。つまり基底関数が完全になる極限では、そこに含まれるパラメータへの依存性は無くなるはずで、その様な基底関数では、あえて を変化させる必要はない。一つの可能性として、ある 依存の基底関数を で一回、二回、三回と微分して得る高次の微分基底関数を用いることである。

(1) (2)の方法が成功すれば、前述の問題点を同時に解決することが出来る。

4. 研究成果

(1) 複素 MCSCF 法とエネルギー勾配法を併用した電子共鳴状態の計算プログラムの作製。

MCSCF 法に用いる基底関数の一部を複素数軌道指数を持った Gauss 型基底関数とし、複素数共鳴状態エネルギー固有値を1電子軌道関数の展開係数、N 電子配置関数の CI 係数だけでなく、複素数の軌道指数について

も変分的に最適化するプログラムを作製した。このプログラムを、 H_2 の形状共鳴状態や H_2 の2電子励起 Feshbach 共鳴状態に応用した。

図1、2に H_2 の結果を示すが、複素数基底として、分子中心に $2p_z$ 型関数を2個置き、その複素数基底の軌道指数を独立に最適化した。配置空間は、 $3\sigma_g, 3\sigma_u, 3\pi_u, 3\pi_g$ であるが、以前の非常に多くの複素数基底関数を用いた結果とほぼ同等な結果を得た。

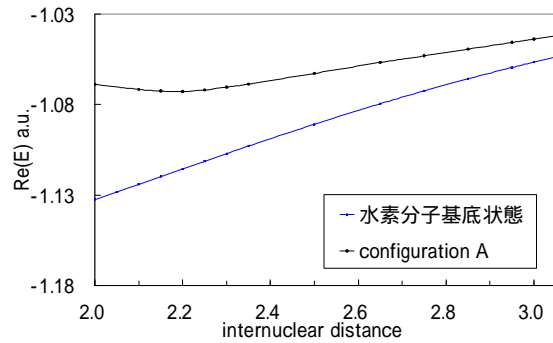


図1. H_2 の共鳴エネルギーの実部

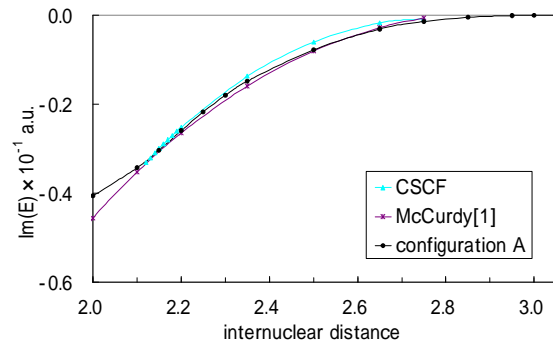


図2. H_2 の共鳴エネルギーの虚部

また、図3は、 H_2 の $1^1\Sigma_g^+ (2p\sigma_u)^2$ 状態用に、複素数基底として、分子中心に $3d$ 型関数を1個用いた結果を示すが、この基底関数がよく最適化されている様子が分かる。

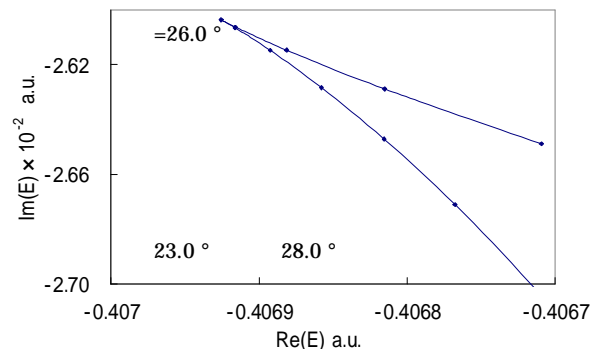


図3. $H_2 (2p\sigma_u)^2$ 状態の θ -trajectory

以上のように、解析的微分法を用いることで、従来10個程度の複素基底関数を要した共鳴状態のエネルギーを、非常に少ない個数で精度を落とさずに求めることが可能となった。今後の応用を可能にするものと期待できる。

(2) 振動数依存分極率に対する変分原理を用いた光イオン化断面積の理論計算。

光イオン化断面積 $\sigma(\omega)$ と振動数依存分極率 $\alpha^-(\omega)$ の虚部の間には

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

の関係が成立する。展開近似を用いて $\alpha^-(\omega)$ の虚部を求める方法として、本研究では、複素基底関数法による表式

$$\alpha^-(\omega) \approx \sum_i \frac{(\Phi_0, \mu \Phi_i)(\Phi_i, \mu \Phi_0)}{E_i - E_0 - \omega} \quad (ii)$$

を用いた。ここで丸括弧は、動径座標に関して複素共役を取らないことを示す。また Φ_i を表現するための基底関数として、その軌道指数が複素数のものを用いる。この(ii)の表式を用いることで、通常量子化学計算と同様に自乗可積分関数のみを用いて $\sigma(\omega)$ を計算することができる。

さらに本研究では $\alpha^-(\omega)$ の変分的安定性に注目した。(ii)の $\alpha^-(\omega)$ は、以下の汎関数 $\alpha[\chi, \chi'] = (\mu\Phi_0, \chi) + (\chi', \mu\Phi_0) - (\chi', (H - E_0 - \omega)\chi)$ の停留値の表現としても与えられる。ここで χ と χ' は試行関数である。この性質により $\alpha^-(\omega)$ を表現する基底関数の複素軌道指数を各 ω 毎に最適化することができる。ここで最適化とは複素軌道指数に対する $\alpha^-(\omega)$ の1次の微分係数が0となるような複素軌道指数の値を用いることを意味する。

水素原子の光イオン化断面積と He の直接イオン化への応用

水素原子の様々な光イオン化チャンネルに対する断面積の計算を行い Stobbe の解析解[1]との比較を行った。ここでは、1s kp に対する結果を図4に示す。kp に対して Slater 型の複素2p基底関数(2p-cSTO)或いはは

Gauss 型の2p基底関数(2p-cGTO)を1個用いた場合、共に広い光子エネルギーの領域で解析解と良く一致する結果を得た。

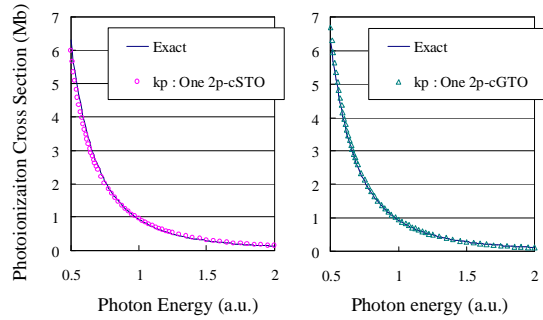


図4. H : (1s kp) (左) Slater 型 (右) Gauss 型 2p 基底を kp 用に 1 個

他のチャンネルに対しても1,2個の複素基底関数を用いるだけで解析解とよく一致し、最適化計算により連続状態 kp の波動関数の情報を光子エネルギー依存性も含めて効果的に抽出できることが分かった。また、図4の結果と同様に cSTO、cGTO のどちらを用いても同程度の精度が得られた。cSTO の持つ正しい cusp 条件や一定波長で振動する性質は、この場合重要ではなく、一般分子への適用が容易な cGTO を個数を増やすことなく用いることができる。これは波動関数の形そのものよりも、光イオン化断面積に関係する振動数依存分極率の変分原理に注目した本手法の特徴である。

さらに He の直接光イオン化 ($1S: (1s)^2 1P(1s)1(kp)^1$) に応用し、kp を表現するための2個の2p-cGTOを同時に最適化することで広い光子エネルギー領域で正確な断面積を得た。

He, Be の自動イオン化

多電子励起状態からの自動イオン化は、電子相関と連続状態の取り扱いが本質的に重要で、従来の複素座標法では、断面積が負になるなど困難な問題であった。その例として図5に示した He の2電子励起状態が存在する領域での、光イオン化断面積を示す。

始状態と2電子励起状態を記述するために実数基底関数 18s16p4d1f GTOs を用いた。さらに連続状態を記述するために2p-cGTOを1個加えた。電子状態はSDCI計算により求め、

2p-cGTOの複素軌道指数1個のみ最適化した。その結果、図5に示したように60eV付近でのRydberg系列に対応したピークを得ることができ、良く知られた非対称なピーク(Fano profile)まで再現することができた。

狭いエネルギー領域に自動イオン化のピークが密集している場合は、従来の複素基底関数法による正確な計算は困難であるとされてきたが、今回 Gauss 型基底関数のみを用いた計算としては初めて、Rydberg 系列から生じる自動イオン化のピーク列を定量的に得ることに成功した。その成功の理由は、光子エネルギー毎に複素軌道指数を最適化することにより、連続状態波動関数の持つエネルギー依存性を適切に表現したことにある。これは本方法が複素基底関数の数を減らすという点において有用であるのみならず、従来の方法では正確に計算できなかった Rydberg 系列の問題に対しても非常に有効であることを示している。

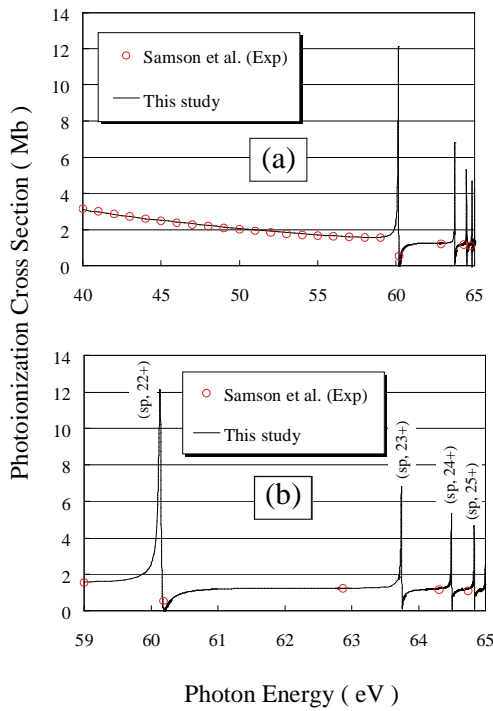


図5. He : Rydberg 系列の自動イオン化ピーク (a) 光子エネルギー40-65 eV (b) 光子エネルギー59-65 eV

この最適化計算で得られた複素軌道指数は、自動イオン化のピークが生じるエネルギー領域に近づくとき大きく変化し(図6) 共鳴状態の波動関数の性質がこの領域で急激に

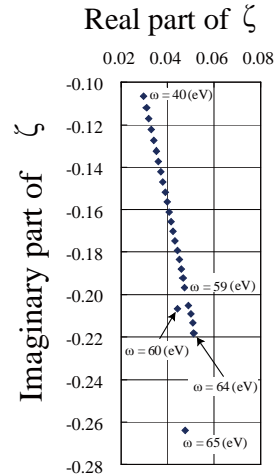


図6. He : 最適化された複素軌道指数の光子エネルギー依存性

大きく変化することに対応している。

また、Be についても He と同様に基底関数として始状態と2電子励起状態を記述するための実数基底関数と連続状態を記述するための1個の2p-cGTOを用いてSDCI計算を行った。

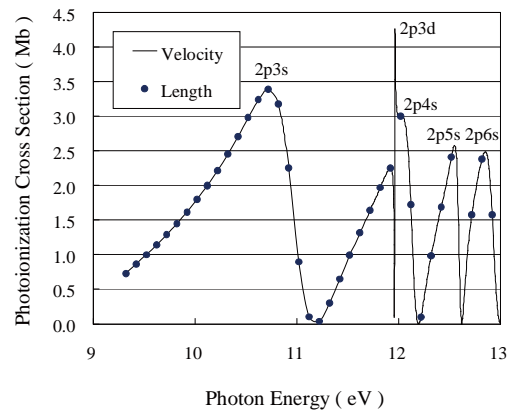


図7. Be : 光イオン化断面積

複素軌道指数の最適化の結果、幅の広い $(2p)^1(ns)^1$ のピーク列と非常に狭い $(2p)^1(nd)^3$ による2つのRydberg系列によるピークが得られた(図7)。また、双極子演算子としてvelocity gauge、length gaugeどちらを用いてもほぼ同精度の結果が得られた。これはkp軌道の記述に2p-cGTOだけでなく、実数基底の2p-GTOsも寄与した結果、連続状態の波動関数が非常に良い精度で表現できたためだと考えられる。

H_2^+ , H_2 の光イオン化断面積
分子への応用としてまず H_2^+ (核間距離 2.0 a.u.)の光イオン化断面積の計算を行った。 ${}^2\Sigma_g^+:(1\sigma_g)^1 \rightarrow {}^2\Pi_u^+:(k\pi_u)^1$ 過程に対して $k\pi_u$ を表現するための複素基底関数 (2p-cGTO)を各 H 上に置いて最適化計算を行った(図 8)。2p-cGTO が 1 個の場合でも既に Bates や Richards の解析解[7,8]にほぼ完全に一致し、分子に対しても同様にこの

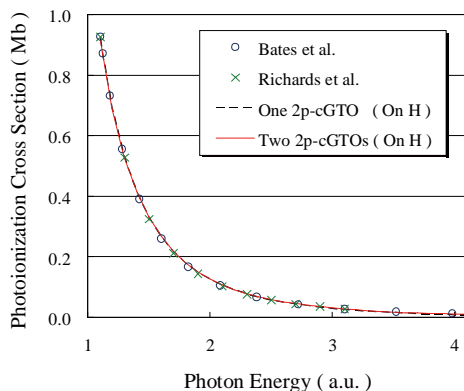


図 8. $H_2^+ : {}^2\Sigma_g^+:(1\sigma_g)^1 \rightarrow {}^2\Pi_u^+:(k\pi_u)^1$

方法が有効であることが示唆された。

他方、 ${}^2\Sigma_g^+:(1\sigma_g)^1 \rightarrow {}^2\Sigma_u^+:(k\sigma_u)^1$ に対する計算では、上の場合と異なり複数の基底関数が必要であることが分かった。図 9 は、 $k\sigma_u$ 用

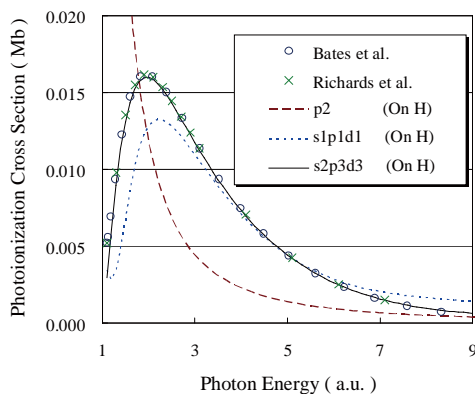


図 9. $H_2^+ : {}^2\Sigma_g^+:(1\sigma_g)^1 \rightarrow {}^2\Sigma_u^+:(k\sigma_u)^1$

基底関数として各H上に、2p-cGTOを2個(p2)、1s,2p,3dのcGTOを1個ずつ(s1p1d1)、1s-cGTOを2個と2p,3dのcGTOを3個ずつ(s2p3d3)用いた場合を比較している。特に重要なのは、同じ角運動量を持つ基底関数を増やすだけでなく、異なる角運動量を持つ基底関数を加え

る必要があることである。分子の計算では π_u や σ_u などの分子軌道の既約表現が決まっても、それを表現できる異なる角運動量を持つ基底関数が複数存在する。どの角運動量を持った基底関数を選択すべきかを計算する前から判断することは難しく、分子への応用に際して重要になる。

図 10 に示す H_2 の全断面積の計算では、複素基底関数をH上に置いた場合の他に分子中心に置いた場合の結果もあわせて示した(核間距離 1.4 a.u.)。どちらの場合でも 2p-cGTO を 2 個用いるだけで実験値[9]とよく対応した結果が得られた。また、この場合は $1\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$ に対しても 2p-cGTO だけで精度の良い結果が得られ、異なる角運動量を持つ基底関数は重要ではなかった。このことから $1\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$ に対しては計算の収束性に注意しなければならないことが分かった。

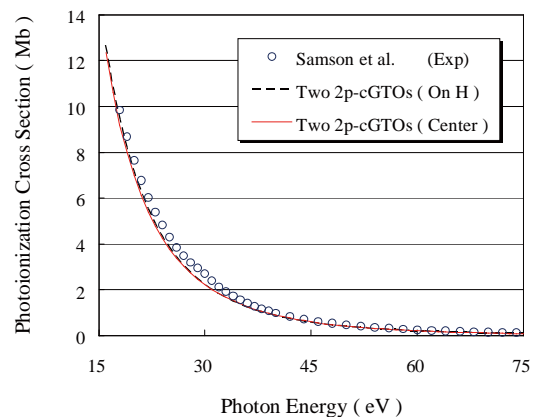


図 10. H_2 : 光イオン化断面積

まとめ。本研究では、光イオン化断面積と直接的な関係を持つ振動数依存分極率の変分的安定性に注目した最適化計算により、これまでの常識を覆し、わずか 1, 2 個の連続状態用の複素基底関数を用いることで光イオン化断面積の計算が可能であることを示した。

また、cGTO と cSTO が同程度の精度を与えることがわかり、cGTO を用いた一般分子への応用が基底関数の数を増やすことなく可能であることを示した。

本手法により、複素基底関数法ではたとえ膨大な数の基底関数を用いても計算することが難しいと考えられてきた 2 電子励起状態の Rydberg 系列から生じる自動イオン化ピーク列を適切に取り扱うことができた。これは本

方法が基底関数の数の削減に役立つだけでなく、連続状態波動関数のエネルギー依存性が重要になる局面で、精度の面でも有利であることを示している。

分子系への応用も可能であり、従来の複素基底関数法による計算よりも大幅に複素基底関数の数を削減することができた。また、分子への応用では様々な角運動量を持つ基底関数の重ね合わせが重要になる場合があり、基底関数を徐々に増やしながらかかれる結果の収束を確認する必要があることを明らかにした。

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)

M. Morita, S. Yabushita,
Photoionization cross sections of H_2^+ and H_2 with complex Gaussian-type basis functions optimized for the frequency-dependent polarizabilities", *J. Comp. Chem.*, **29**, 2471-2478 (2008). 査読有

M. Morita, S. Yabushita,
"Photoionization cross sections with optimized orbital exponents within the complex basis function method", *Chem. Phys.*, **454**, 382-386 (2008). 査読有

M. Masato, S. Yabushita,
Calculations of photoionization cross sections with variationally optimized complex Gaussian-type basis functions", *J. Comp. Chem.*, **29**, 2317-2329 (2008). 査読有

[学会発表](計8件)

森田将人、藪下聡、自動イオン化領域で変分的に最適化された複素軌道指数の振る舞いの解析、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、船橋

森田将人、藪下聡、光イオン化断面積の計算に最適化された複素軌道指数の振る舞い、次世代ナノ統合シミュレーション第3回公開シンポジウム、2009年3月5日、岡崎

藪下聡、共鳴状態、光イオン化過程の理論研究のための複素座標法の開発、計算科学ワークショップ2009、2009年1月20日、岡崎

森田将人、藪下聡、光イオン化断面積の計算に最適化された複素GT0の講師エネルギー依存性、第2回分子科学討論会、2008年9月25日、福岡

前川智亮、藪下聡、複素座標法による電子共鳴状態の計算における計算における解析的微分法を用いた複素数基底関数の最適化、2008年9月25日、福岡

M. Morita, S. Yabushita,
Optimization of complex orbital exponents for efficient calculation of photoionization cross section, The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, June, 6, 2008, Tokyo.

前川智亮、藪下聡、複素座標法計算における基底関数に対する解析的微分法による共鳴状態の独立最適化、2008年5月22日、横浜

S. Yabushita, Calculations of photoionization cross sections with the variationally optimized gaussian-type complex basis functions, The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Dec. 8, 2007, Kyoto.

[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

(4) 研究協力者

森田将人 (MORITA MASATO)

分子科学研究所・専門研究職員

(慶應義塾大学理工学部共同研究員)