

令和元年5月21日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05647

研究課題名(和文)多参照系を用いた新規二電子伝播関数の開発

研究課題名(英文)Development of two-electron propagator using multi-reference system

研究代表者

井田 朋智 (IDA, TOMONORI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：30345607

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年の超短パルス高強度レーザー技術の向上により、多価イオン状態の分子が実験室レベルで生成可能となった。そこで本研究は多価イオン状態を高精度かつ容易に計算可能とする、多参照系を用いた新規二電子伝播関数の開発を行った。研究機関内において、計算手法の妥当性、計算効率の向上、新たな多参照系の利用が検討され、それぞれに研究成果が得られた。このことから、本研究課題はおおむね順調に進展したと結論付ける。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多参照系を用いた多電子伝播関数の開発および、多価イオン状態分子の物性解析は、理論的研究として急務の課題である。本研究は伝播関数法を基礎としたシステムの大きな一歩となり、今後の発展によっては多価イオン状態のみならず、分子の多電子励起状態を計算する際の強力なアイテムになる。実験技術の向上は日々進歩しており、新たな伝播関数法の発展と共に実験・理論の両面からパルスレーザーを用いた研究分野の大きな発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Recent advances in ultra-short pulse high-intensity laser technology have made it possible to generate molecules in the multi-ionized state at the laboratory level. Therefore, in this study, we developed a new two-electron propagator using a multi-reference system that enables highly accurate and easy calculation of multi-ionized states. Within the research institute, the validity of the calculation method, improvement of the calculation efficiency, and the use of a new multi-reference system were examined, and these results were reported respectively. From the facts, we conclude that this research subject has progressed generally well.

研究分野：理論化学

キーワード：電子伝播関数 多参照系 スピン対称化 スピン成分補正近似

1. 研究開始当初の背景

近年のフェムト秒レベルの超短パルス高強度レーザー技術の向上により、多価イオン状態の分子が比較的容易に生成できるようになった。ここで多価イオン状態とは、基底状態から多電子が同時に開放されたイオン状態を指し、多価イオン基底状態だけではない。特に2価イオン分子は分子内クーロン反発により自動的に解離することは古くから知られており、最近では超短パルスを用いて気体2価イオン分子を生成し、分子内の特定の結合のみを切断する試みがなされている(JCP, 120(2004)1223.およびJCP, 135(2011)064303.)。また、準安定な2価および3価のフラーレンが超短パルスにより生成・分離され、クーロン爆発を伴う高効率な物質表面分析に応用されている。加えて、現在では多価イオン分子の高い反応性から、新規な化学反応経路開拓へ期待されている。よって理論的に分子の多価イオン状態を解析し、パルスレーザーを用いた新たな反応経路を予言することは急務の課題であるが、従来の計算方法ではある困難に直面する。

ここで多価イオン状態について2価イオン分子を例として説明する。2価イオン状態は図1に示すように、任意の分子軌道上の二電子が失われた複数の状態を含んでいる。よって実験によるパルスレーザーでは、これら多くの状態が混在して生成される。一方、従来の配置間相互作用(CI)法で2価イオンを再現すると、非常に多くの励起状態を計算し、図2に示すように、不必要な電子構造が多数出現する。図3にCI法で計算される状態中における、必要な多価イオン状態を模式的に示す。この様に従来の計算手法では多価イオンの価数が上がるほど不必要な計算量が増加し、実際の分子物性解析において必要な状態が得られないことがある。よって、ほとんどの量子化学計算では、効率的に分子の多価イオン状態を計算することが困難である。

我々が新しく用いようとする伝播関数法は Schrödinger 方程式ではなく Dyson 方程式を基礎として展開するため、物理学的側面が強く、主として伝播関数を用いる化学系研究者は少ない。世界的にはアメリカの Ortiz グループ、ドイツの Cederbaum グループ、デンマークの Jørgensen グループなどに限られる。

申請者はこれまで XPS や XES スペクトルシミュレーションにより、様々なイオン分子の電子構造を解析してきた。2006年から Auburn 大学 (USA) の Ortiz 教授の下に赴き共同研究に着手し、分子の2価イオン状態に関する新規伝播関数を構築し、投稿論文として発表した(J.Chem.Phys.129(2008)084105)。帰国後も新たな伝播関数を国内外の学会等で発表している。この伝播関数を利用することで、イオンに含まれる多くの励起状態の中から対象となる状態を絞り込み、2価のみならず3価や4価イオン状態の分子が効率的に計算可能となる。

2. 研究の目的

近年の超短パルス高強度レーザー技術の向上により、多価イオン状態の分子が実験室レベルで生成され、その興味ある分子物性が様々な研究対象となっている。例えばパルスレーザーを用いて気体2価イオン分子を生成し、分子内の特定の結合を切断する試みが行われている。これら興味ある分子を理論的に解析することは、パルスレーザー研究の発展には必要不可欠であるが、従来の計算方法では多価イオン状態を再現することは非常に困難である。そこで本研究の最終目標は、伝播関数法を用いた大規模系に対しても有効な多価イオン状態計算プログラムの開発と、多価イオン状態の分子物性解析および新規な化学反応経路開拓である。

申請者は平成24年度から平成26年度まで「電子伝播関数を用いた分子の多価イオン状態の計算手法開発」(基盤研究(C))として、主に二電子伝播関数を用いた分子物性解析を行ってきた。この研究において分子の安定構造に対する2価イオン化状態が正確に記述できる伝播関数の構築に成功したが、結合解離過程では計算が破たんする状況になった。これは2価イオン状態ではスピン状態が重要な因子となり、スピン汚染が深刻な状態では単参照系の計算結果が実験値を全く反映しないことに気付いた。そこで、本研究期間内では、スピン状態を正確に記

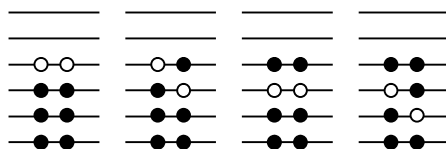


図1. 左から多価イオン基底状態およびパルス照射によって生成される多価イオン状態の電子配置を示す。黒丸が電子、白丸が正孔を表す。

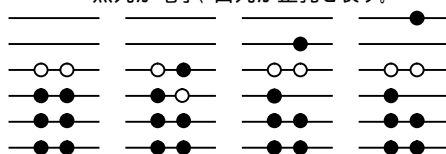


図2. 左から多価イオン基底状態および CI 法で計算される励起状態を示す。左の二つは上図と同じ状態だが、3つ目以降は不必要な状態である。

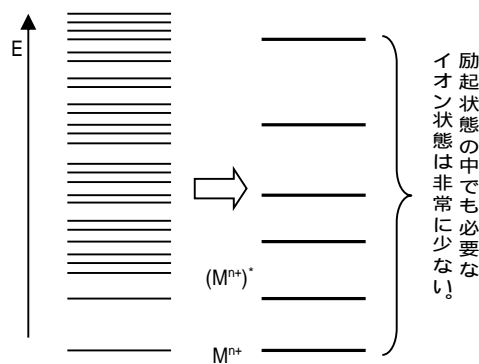


図3. 左は CI 法で計算される多価イオン基底状態 ( $M^{n+}$ ) と励起状態をエネルギー準位で示す。右が実験で生成される多価イオン状態のエネルギー準位である。つまり解析に必要な多価イオン状態はごく少数に限られている。

述できる多参照系を用いた二電子伝播関数の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

上述した目的を達成するために、以下に示す三課題を研究期間内に解決する。

- (1) 多参照系を用いた二電子伝播関数の導出
- (2) 電子伝播関数計算プログラムの並列化
- (3) 2価イオン状態の分子物性解析

課題(1)は研究協力者として Auburn 大学の Ortiz 教授と連携し、新規二電子伝播関数法の理論展開を行う。課題(2)は多参照系への展開によって増大した計算量を克服するため、新規伝播関数の導出を試みる。具体的には伝播関数の分離方法を理論的に幾つか導出し、計算効率の向上を目指す。課題(3)は課題(1)や(2)と並行して実施し、幾つかの実験結果が、我々の提案する新規多電子伝播関数を用いて再現可能か検討する。

以上の三課題を達成することで、高精度多価イオン状態計算手法を確立し、その電子構造解析と新たな化学反応系への応用を目指す。

### 4. 研究成果

研究成果は研究開始初年度から特に関連のある業績を取り上げて説明する。

#### 【平成 28 年度】

今年度から研究開始の為、これまでに作成した新規伝播関数がどれだけ実験結果を再現できるか検討した。つまり課題(3)の解決の第一歩として「アミノ酸および水和アミノ酸のオージェ電子スペクトルシミュレーション」の研究を行った。従来までの計算結果は比較的小さな分子(水分子、一酸化炭素分子など)の二電子イオン化エネルギーを高精度に再現できるか研究してきた。しかし、この研究では化学的に興味ある対象分子に適用可能か、また再現された電子密度分布が実際の系に即しているか、についての知見は得られない。よって、アミノ酸の一つであるグリシンのオージェ電子スペクトルシミュレーションを行うことによって、イオン化エネルギーおよび波動関数の妥当性を検討した。

計算手法は申請者が考案した新規二電子伝播関数を用い、ピーク強度は Cederbaum グループによって提案された計算手法を、申請者の伝播関数法に活用できるように改良した。結果を図 4 に示す。図上部はグリシン分子と水和したグリシンの構造であり、下部はそれぞれのオージェ電子スペクトルシミュレーションと実験結果である。シミュレーションは実験結果とよく一致していることが分かる。アミノ酸単分子における各ピークが水和によりブロード化し実験スペクトルの様に変化していることが分かる。各ピーク強度が電子密度に起因していることから、計算結果はイオン化エネルギー値のみならず波動関数も十分研究に値すると判断した。これらの研究成果は業績[9]に示すように、投稿論文として雑誌に掲載された。

#### 【平成 29 年度】

この年度は課題(2)に関して計算効率の向上を目指し研究を行った。特に特筆すべき内容として「拡張型スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数法の開発」が挙げられる。一般に計算精度の向上には高次の補正項を導入することが多い。しかし、本研究の多参照系への展開において、高次の補正項は計算の煩雑化および計算量の甚大な増加を引き起こす。そこで、2 次の補正項のみで計算精度の向上が見込めないか検討した。

2003 年に Grimme によってスピン成分補正近似が提案された。これは Hartree-Fock 法で得られた波動関数を基底状態とし、2 次のエネルギー摂動補正(MP2 法)の中で通常 1:1 で加算されるスピン平行項とスピン反平行項を、1/3 : 6/5 で加えるという経験則からなる手法である。もちろん、この経験則には理論的指針は無く賞賛と批判の両方に支えられているが、非常に計算コストの低減が期待される。申請者が用いている電子伝播関数の 2 次の補正項も MP2 法と似た構造になっているため、このスピン成分補正近似を電子伝播関数に適用すること試みた。その結果、予想に反し計算精度の向上はごく僅かであった(学会発表[19]にて発表)。種々の検討を行った結果、伝播関数と摂動補正の構造の違いに注目し、スピン平行項および反平行項をそれぞれ二つに分割し、全 4 項に異なるパラメータを適用した際に計算精度の大幅な向上を得た。

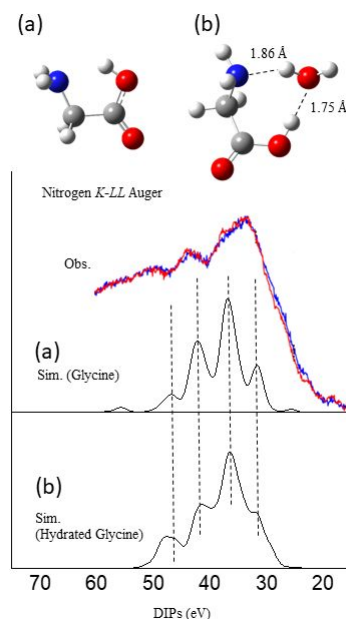


図 4 グリシンのオージェ電子スペクトルシミュレーション結果。(a)単分子、(b)水和グリシンの構造とスペクトル

計算精度向上の例として、比較的小さな 30 分子のイオン化エネルギーの実験値と計算値の比較をした。2 次の電子伝播関数と実験値との誤差平均を 100%とすると、我々の研究分野で高精度計算に属する P3 法では誤差を 35%に抑えることができるのに対し、申請者の提案するスピン成分補正近似では誤差を 20%まで低減した。計算コストは 2 次の補正項と変わらず、計算精度は 3 次の補正項を含む P3 法を上回ることに成功した。これらの研究成果は学会発表[16]にて報告し、業績[7]に示すように投稿論文として雑誌に掲載された。

この年度はスピン成分補正近似のみならず、様々な化学反応系への適用も検討し、特にプロトン移動反応について研究を進めた。化学反応における電子状態変化やそれに伴う構造変化を詳細に計算することで、電子伝播関数開発における問題点を明確にすることができた。この研究成果は業績[6]に示すように投稿論文として雑誌に掲載された。

#### 【平成 30 年度】

この年度は最後に残る課題(1)の解決に向け、多参照系という計算手法の再検討から始めた。申請者が用いてきた電子伝播関数は Hartree-Fock 法で得られた波動関数を基底状態として扱う単参照系の計算である。この単参照では、そもそも Hartree-Fock 法の欠点である分子の解離過程を扱うことができない、つまり化学反応の計算において致命的な欠点がある。申請者は必要最小限の拡張で Hartree-Fock 法が改良できないか模索したところ、スピンとスピンを入れ替えた波動関数を元の波動関数に加え、二参照系にすることで改善できると思い至った。類似した展開として一般化原子価結合法(GVB)が存在するが、GVB では軌道毎にスピン対を形成するのに対し、この手法は占有軌道の集合を丸ごとスピン対にするため、計算量が Hartree-Fock 法とほとんど変化しないという利点がある。ただし過去の文献を調べたところ、1985 年にロシアの Luzanov によってスピン対称化 Hartree-Fock 方程式(SSHF)と称して、ほぼ同一の提案がなされていた(A. V. Luzanov, *J. Struct. Chem.*, **25**, 837 (1985).)しかし、Luzanov の理論展開には幾つかの誤謬があり、また数値的検証もほとんどなされていない。そのお陰で Luzanov の提案は全く注目されておらず、この案を再検討する価値は十分であると判断した。

申請者はまず理論展開を厳密に行い、水素分子の解離ポテンシャルを計算した。その結果を図 5 に示す。ここで Full-CI の結果を正解とする。まず制限 Hartree-Fock (RHF) 解はとても正解とは言い難い。非制限 Hartree-Fock (UHF) 解は解離極限が良いが解離過程の曲率が急すぎる。これらの結果に対して SSHF 解は解離過程の挙動も Full-CI と似た結果を示している。さらに驚くことに平衡核間距離において、つまり安定な分子構造において、UHF 解より安定だけでなく、Hartree-Fock 限界より安定なエネルギーを示していたのである。これらの成果は学会発表[14, 17]にて報告した。

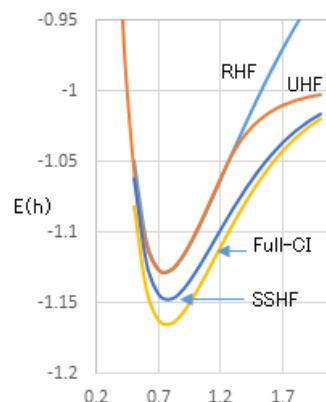


図 5 RHF, UHF, SSHF および Full-CI で計算した水素分子の解離ポテンシャル。

この研究結果は多参照系を用いる多電子伝播関数にとって飛躍の一步と成り得る成果である。しかし、実際にこのスピン対称化参照系を用いて電子伝播関数を開発した際に、幾つかの問題が発生し(特に SCF 収束が非常に悪い点であるが)未だ新規多電子伝播関数の完成に至っていない。ただしこれまで報告したように、計算手法の妥当性、計算効率の向上、新たな多参照系の利用が検討され、それぞれに研究成果が得られていることから、本研究課題はおおむね順調に進展したと結論付ける。

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件：全て査読有)

- [1] H. Sugisawa, T. Ida, S. Miura, “Quantum structure fluctuations of protonated water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  ( $n=2-4$ ) studies by variational molecular dynamics method”, *J. Mol. Liq.*, **284**, 157-162 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.170.
- [2] H. Sugisawa, Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno, “A novel approach to Bohmian mechanics using an uncompressed particle method”, *Phys. E*, **104**, 320-326 (2018). DOI 10.1016/j.physe.2018.08.007.
- [3] Y. Suzuki, T. Ida, K. Endo, M. Tadokoro, M. Mizuno, “Nanoscope structure of hydrophilic molecules in artificial clathrate hydrates”, *J. Mol. Struct.*, **1170**, 131-140 (2018). DOI:10.1016/j.molstruc.2018.05.038.
- [4] Y. Hori, T. Chikai, T. Ida, M. Mizuno, “Local structure and hydrogen bond characteristics of imidazole molecules for proton conduction in acid and base proton-conducting composite materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 10311-10318 (2018). DOI:10.1039/C7CP08396C.
- [5] T. Ida, “Electron Propagator Theory”, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and

- Chemical Engineering, (2017). DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.11466-0.
- [6] Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno, “Potential energy construction in the diabatic picture for quantum mechanical rate constants of intermolecular proton transfer”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 16857-16866 (2017). DOI:10.1039/C7CP03024J.
- [7] F. H. Lim, M. Nishida, Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno, “Optimization of the spin-component-scaled factor for electron propagator method”, *Chem. Phys. Lett.*, **678**, 159-166 (2017). DOI:10.1016/j.cplett.2017.04.044.
- [8] M. Nishida, F. H. Lim, Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno, “Complete spin contamination-free MP2 method”, *Chem. Phys. Lett.*, **669**, 224-229 (2017). DOI:10.1016/j.cplett.2016.12.039.
- [9] Y. Hori, M. Nishida, F. H. Lim, T. Ida, and M. Mizuno, “Simulation of molecular Auger spectra using a two-electron Dyson propagator”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **207**, 60-64 (2016). DOI:10.1016/j.elspec.2016.01.002.

〔学会発表〕(計 11 件 / 国内学会 8 件および国際学会 3 件)

- [10] H. Sugisawa, T. Ida, S. Miura, “Variational path integral molecular dynamics study on protonated water clusters”, Joint conference of EMLG/JMLG meeting 2018 and 41st symposium on solution chemistry of Japan, Nagoya, Japan. 2018 年 11 月 (国際学会)
- [11] 杉澤 宏樹、井田 朋智、三浦 伸一、「変分経路積分分子動力学法を用いたプロトン化水クラスターの同位体効果に関する研究」、第 12 回分子科学討論会、福岡、2018 年 10 月 (国内学会)
- [12] 茂木 眞智、林 方漢、西田 愛美、井田 朋智、水野 元博、「スピン対称化 Hartree-Fock 法による等核分子の解離ポテンシャル」、第 12 回分子科学討論会、福岡、2018 年 10 月 (国内学会)
- [13] H. Sugisawa, T. Suetake, T. Ida, S. Miura, “Variational path integral molecular dynamics study for quantum properties of protonated water clusters”, 16th International congress of quantum chemistry, Menton, France. 2018 年 6 月 (国際学会)
- [14] M. Mogi, F.H. Lim, M. Nishida, T. Ida, M. Mizuno, “Dissociation potential curve of homonuclear molecules by spin-symmetrized Hartree-Fock”, 16th International congress of quantum chemistry, Menton, France. 2018 年 6 月 (国際学会)
- [15] 杉澤 宏樹、井田 朋智、三浦 伸一、「変分経路積分分子動力学法を用いたプロトン化水クラスターの量子構造ゆらぎに関する研究」、第 31 回分子シミュレーション討論会、金沢、2017 年 11 月 (国内学会)
- [16] 林 方漢、西田 愛美、堀 優太、井田 朋智、水野 元博、「拡張型スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数法の妥当性」、第 11 回分子科学討論会、仙台、2017 年 10 月 (国内学会)
- [17] 茂木 眞智、杉澤 宏樹、井田 朋智、水野 元博、「スピン対称化 Hartree-Fock 法による等核二原子分子の解離ポテンシャル」、第 11 回分子科学討論会、仙台、2017 年 10 月 (国内学会)
- [18] 杉澤 宏樹、堀 優太、井田 朋智、水野 元博、「量子ポアソン方程式を用いた量子動力学シミュレーション」、第 11 回分子科学討論会、仙台、2017 年 10 月 (国内学会)
- [19] 林 方漢、西田 愛美、堀 優太、井田 朋智、水野 元博、「スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数の最適化」、第 10 回分子科学討論会、神戸、2016 年 10 月 (国内学会)
- [20] 西田 愛美、林 方漢、堀 優太、井田 朋智、水野 元博、「スピン対称性を考慮した MP2 法の開発」、第 10 回分子科学討論会、神戸、2016 年 10 月 (国内学会)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者のみ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。