

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550015

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Improved electron propagator method for multi-ionic states of molecule

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年のフェムト秒レーザー技術の進歩により、多価イオン状態の分子物性について多くの情報が得られるようになった。本研究は電子伝播関数プログラムを改良することで、2価の1-クロロ-2-ブロモエタンのC-C結合自動解離過程を研究することを目的とする。結果として多価イオン状態を計算する電子伝播関数プログラムの改良に成功し、従来用いられるADC(2)法と遜色ない結果を効率的に得られることが分かった。このプログラムを用いて2価の1-クロロ-2-ブロモエタンのC-C結合解離過程を探索したが、単純な解離過程はほとんど存在せず、結合解離には振動-電子相互作用といった量子効果の考慮が必要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The recent advances in femtosecond laser technology has given us a lot of information of the molecular properties with multi-ionic states. This study will be to improve the two-electron propagator program, it is intended to study the C-C bonds automatic dissociation process on the double-ionic 1-chloro-2-bromoethane. As a result succeeded in improving the two-electron propagator program, it was found that the multi-ionic states of molecule were able to calculate more efficient than the conventional ADC(2) method and not inferior results. Although the program has been exploring the C-C bond dissociation process of the double-ionic 1-chloro-2-bromoethane with a simple dissociation process hardly exist, it was found to be necessary consideration of quantum effects such as the vibration-electron interaction of molecule.

研究分野：理論化学

キーワード：電子伝播関数

## 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。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、不必要な電子構造が多数出現する。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。この問題を解決する方法として電子伝播関数法がある。

伝播関数は特定の電子状態を個別に計算することが可能であり、得られた結果には電子相関や軌道緩和の効果が含まれるため、高精度な結果が得られる。また参照系として正準軌道だけではなく、密度汎関数法(DFT)が使えるので、純粋な理論的な研究に留まらず、実際の分子系への適応が可能である。一方、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。

研究代表者はこれまで 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、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。

この様に伝播関数を基礎としたプログラムの開発および、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。加えて多くの研究者の努力により、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。

## 2. 研究の目的

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。本研究期間内では、一電子および二電子イオン化状態が計算できる並列プログラムの開発と、密度汎関数法(DFT)の応用に注目する。また、気体の2価イオン状態分子の自動解離過程を解析する。この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) 電子伝播関数計算プログラムの並列化
- (2) 密度汎関数法による多価イオン状態計算方法の開発
- (3) 2価イオン状態の分子物性解析

課題(1)は理論的側面から分散・並列処理に適した関数の導出を試みる。現在、報告されている伝播関数は分散処理に適しているとはいえ、どの段階で分散化すると効率的に計算できるかは検討されていない。従って可能な伝播関数の分離方法を理論的に幾つか導出し、コード化する。

課題(2)は大規模系を見据えて、DFTを参照系とした伝播関数の導出について検討する。

課題(3)は課題(1)や(2)と並行して実施し、具体的にはハロゲン化炭化水素の実験結果(JCP, 135(2011)064303.)をもとに、2価イオン化状態分子の自動解離過程について研究する。

以上の三課題を達成することで、フラーレンサイズの分子(基底関数が千程度)の高精度多価イオン状態計算を行い、その電子構造解析と新たな化学反応系への応用を目的とする。

電子状態理論のほとんどは Schrödinger 方程式から出発し Full-CI 法を如何に近似的に解くかが問題であり、この方法では効率的な多価イオン状態の計算が困難である。一方、

伝播関数法は Dyson 方程式から対象となる状態を目的として展開できるため、不必要な状態を計算することなく、目的の電子状態のみを高精度に計算することが可能である。

上述したように多価イオン状態はパルスレーザーの発達により実験室レベルで生成できるようになり、また伝播関数の基本形は申請者や Ortiz 教授らによって提案されている。よって計算機に最適なプログラムを構築することで、誰でも使え、かつ、従来の方法に比べ格段に効率的な解析手法が得られる。

以上述べてきたように、伝播関数を基礎とした並列計算プログラムの開発および、多価イオン状態分子の物性解析は、新たな電子状態理論を伴う研究発展が期待される。

### 3. 研究の方法

研究目的で述べたように、電子伝播関数を用いた分子の多価イオン状態計算手法の開発のため、以下の三点を中心課題として研究を遂行する。

- (1) 電子伝播関数計算プログラムの並列化
- (2) 密度汎関数法による多価イオン状態計算方法の開発
- (3) 2価イオン状態の分子物性解析

課題(1)は具体的に「複数コア内におけるプログラムの最適化」を主題として、対象とする電子状態別の計算プログラムの開発と、各々の計算内部の並列化を比較検討し、伝播関数計算に最適なプログラムを作成する。加えて、Resolution of Identity(RI)近似を導入することで計算効率を上げることにも検討する。この課題の研究準備として研究初度に複数コアを持つCPUを搭載した計算機を用意し、並列計算用プログラムツールを用いて初年度中の解決を目指す。これらの課題は数値的な評価が容易なので学部生および院生と連携して研究を推進する。

課題(3)は、研究初年度から学部生および大学院生の課題として実行する。具体的にはパルスレーザーを用いたハロゲン化炭化水素の実験結果(JCP, 120(2004)1223.およびJCP, 135(2011)064303.)をもとに、「2価イオン化状態分子の自動解離過程の解析」研究課題として遂行する。この課題は全研究期間を通して行う。

研究次年度以降は課題(2)に着手し、「TD-DFTを用いた2電子イオン化状態の計算手法の開発」を主題として、研究協力者である Auburn 大学の Ortiz 教授と連携しながら、DFTを用いた伝播関数の導出および並列化を検討する。ここでは課題(1)で検討したプログラムが援用可能であることから、研究代表者を中心に電子伝播関数の導出に注視する。研究終了年度までにDFTを用いた電子伝播関数プログラムの構築を目標とする。

### 4. 研究成果

本研究の研究計画および研究方法に沿って進行した研究課題の進捗について、(1)電子伝播関数法による分子の多価イオン状態の研究成果として報告する。加えて、研究課題の解決において副次的に進んだ研究として、(2)電子伝播関数法におけるスピンスケール補正についても報告する。

#### (1) 電子伝播関数法による分子の多価イオン状態の研究成果

研究課題(1)に挙げる電子伝播関数計算プログラムの並列化について、研究費により購入した並列計算機によって並列化が可能であることが判明し、水、エチレン、ホルムアルデヒドに対し二電子イオン化状態の計算を行った。計算結果は従来用いられているADC(2)法と比較しても遜色は無く、更に電子伝播関数法による計算効率の向上を実現できた。この結果を受け、更なる効率化を図るため NVIDIA 社製 TITAN GPU を購入しプログラムの最適化を試みた。しかし、GPU 内部の変更に伴う CUDA バージョンの変化より、以前のプログラムは効率的に動作しないことが判明した。これに伴い、研究課題(2)の密度汎関数法による多価イオン状態計算手法の開発の進捗も芳しくなく、実質的に課題(2)は頓挫している状態となった。

研究課題(3)の2価イオン状態の分子物性解析については、CUDA を用いない研究環境によって1-クロロ2-プロモエタンの2価イオン状態における炭素間結合の解離過程の探索を行った。2価イオン状態として最も高い占有軌道(HOMO)から5つ下の軌道まで計10電子の中から二つの電子を失った状態を対象として、一重項2価イオン状態は15種類、三重項2価イオン状態を10種類選択し、それぞれC-C間距離またはC-Br間距離に対する全電子エネルギーポテンシャルを計算した。この中に、基底状態のC-Br解離エネルギー(約260 kJ/mol)より低い活性化エネルギー(約160 kJ/mol)によってC-C結合が解離する過程を発見した。この時のC-Br解離エネルギーは約190 kJ/molであることから、この解離過程を制御することでC-Br結合よりC-C結合を優先して解離させることが可能であることが示唆された。ただし、その他のほとんどの2価イオン状態におけるC-Br結合はC-C結合より弱く、実験で示されたようなC-C結合が優先解離する実験結果を得ることは困難だと推測される。この実験事実を解釈するためには分子内振動を含めた計算結果を解析することが必須だと考えられるが、未だ当該計算手法には幾つか問題があり、計算の効率化を進められないため、分子内振動を考慮した理論的解析には至っていない。

## (2) 電子伝播関数法におけるスピンスケール補正

2003年に Grimme によって提唱された二次の Møller-Plesset (MP2) 摂動項にスピン成分別の補正係数をかけるというアイデア (SCS-MP2) は、これまで議論的となりながらも電子相関に関する多くの成果を示した。さらに CI-Singles や Coupled Cluster 法へも適用され、ある種の密度汎関数法に似た広がりを見せつつある。補正の簡便さの割に計算精度の向上は著しく、計算方法や対象によって平行スピン ( $c_{ss}$ ) および反平行スピン ( $c_{os}$ ) の補正係数を変えるだけで、様々な系に対応可能という魅力も備えている。Grimme の Review (S. Grimme, L. Goerigk, R. Fink, WIREs Comput. Mol. Sci., 2012, 2, 886 - 906.) では、「Hartree-Fock 参照系を用いて電子相関を導入する際、スピン平行部分と反平行部分のバランスを取ることで精度が上がる」とあるが、本当なのか、また本当なら対象により係数が変わるのは何故か、など疑問も残った。そこで研究代表者は、MP2 法に似た二次の電子伝播関数法 (EP2) にスピンスケール補正を適用することで、電子伝播関数法の新たな展開を模索した。

まず、フッ化水素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、エチレン、窒素の 6 分子の価電子帯全 20 軌道について、 $c_{ss}$  と  $c_{os}$  の係数を少しずつ変化させながらイオン化ポテンシャルの計算を行った。得られた計算値と実験値との差の絶対値の平均値 (絶対平均誤差: AAE) を見積もった。図 1 に AAE の  $c_{ss}$  と  $c_{os}$  依存性を 3 次元的に示す。

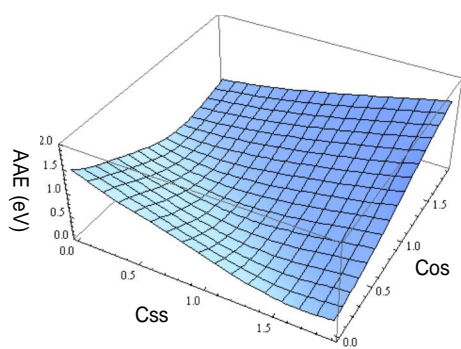


図 1 AAE の  $C_{ss}$  と  $C_{os}$  依存性

ここで得られた AAE 曲面を  $c_{ss}$  と  $c_{os}$  の 8 次多項式としてフィッティングし極小点を探索したところ、 $c_{ss} = 1.4$ 、 $c_{os} = 0.2$  において AAE が 0.263 eV となった。これはオリジナル EP2 の AAE が 0.444 eV であることと比較して、計算誤差がほぼ半減したことを意味している。この結果のみを考慮した場合、スピンスケール補正は MP2 法のみならず、電子伝播関数法においても大きな成果を示すかと考えられるが、計算結果の解析において、そう短絡的な判断は下せないことに気付いた。

表 1 に水分子とエチレン分子の価電子帯のイオン化ポテンシャル計算結果だけ抜粋して示す。SCS として示す結果は  $c_{ss} = 1.4$ 、 $c_{os} = 0.2$  の場合である。

表 1 水分子とエチレン分子のイオン化ポテンシャル (eV) の計算結果と実験値

Mol.	MO	Koopmans	$\Delta$ MP2	EP2	SCS		Exp.
					$\Delta$ MP2	EP2	
H <sub>2</sub> O	1b <sub>1</sub>	13.904	11.541	11.853	12.334	12.461	12.62
	3a <sub>1</sub>	15.956	13.827	14.061	14.448	14.558	14.74
	1b <sub>2</sub>	19.573	18.270	18.418	18.420	18.500	18.51
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1b <sub>2u</sub>	10.129	10.556	10.510	10.149	10.147	10.51
	1b <sub>2g</sub>	14.126	13.068	13.177	13.050	13.125	12.85
	3a <sub>g</sub>	15.765	14.411	14.570	14.506	14.612	14.66
	1b <sub>3u</sub>	17.736	15.966	16.231	16.320	16.468	15.87
	1b <sub>1u</sub>	21.676	19.223	19.634	20.055	20.240	19.23
AAE		1.447	0.630	0.444	0.305	0.263	

ここで計算手法の違いを考慮するため EP2 法に加え、MP2 法による計算結果も示す。MP2 法とは Koopmans の定理に電子相関を含める最も単純な近似である。水分子の結果に注目すると SCS-EP2 は Koopmans の定理やオリジナル EP2 法を大きく改善しており、ほとんど実験値に近い値を示していることがわかる。一方、エチレン分子の計算結果は実験値に最も近い値を示すのは MP2 法であり、EP2 法どころかスピンスケール補正が寧ろ計算を改悪した結果を示すこととなる。このような状況はパラメトリックな補正計算において最も忌避すべき状況であり、全体として計算結果が良くなっても、そもそも理論的に意味のない状況を作り出していると結論付けられるだろう。

更に AAE 曲面の等高線図を図 2 に示す。当初 Grimme らが提案した SCS-MP2 では  $c_{ss} = 0.33$ 、 $c_{os} = 1.20$  であり、他の研究者の報告ではおおよそ  $c_{ss} = 4 - 3c_{os}$  の関係を満たす係数によって計算結果は改善されるとした共通認識がある。この関係は図中では黒実線で示されている。

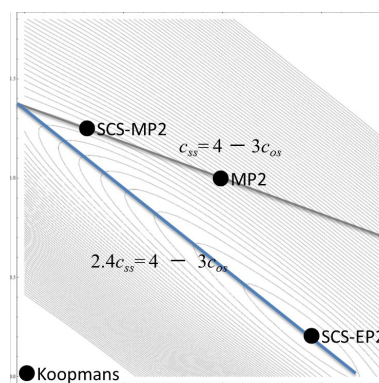


図 2 AAE の  $C_{ss}$  と  $C_{os}$  依存性の等高線図

一方、今回の計算結果による最適化係数は、 $c_{ss} = 1.4$ 、 $c_{os} = 0.2$  であり、傾向として Grimme らと逆であり、また今後データ数の増加や何らかの改良を加えたとしても、各係数の関係

は、 $2.4 c_{ss} = 4 - 3 c_{os}$  上で変化すると考えられる。この状況は単に MP2 法と EP2 法との違いだけでは説明できず、スピンスケール補正における根本的な課題となり得るであろう。

まとめとして、研究代表者は電子伝播関数法の新たな展開として研究を進めることで、また違った電子相関に関する研究課題の構築を行うに至った。今後の展開によっては、本研究による成果は、電子伝播関数法に留まらず、Møller-Plesset 法や Coupled Cluster 法へも新たな提言を投げかける切っ掛けになったと確信する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Saitow, T. Ida, Y. Mochizuki, "Improved description of the orbital relaxation effect by practical use of self-energy" Int. J. Quantum Chem. Vol. 114, 2014, 577-586. (査読有)

〔学会発表〕(計 5 件)

「電子伝播関数法におけるスピンスケール補正」井田朋智、分子科学若手夏の学校(招待講演) 石川県志賀町、2014 年 8 月 20 日。

「2 価イオン状態の 1-ブロモ-2-クロロエタンにおける C-C 結合解離過程の理論的研究」谷内成太、堀優太、井田朋智、北陸地区化学会(ポスター発表)、北陸先端技術大学院大学、2013 年 11 月 22 日。

「電子伝播関数法におけるスピンスケール補正」井田朋智、理論化学討論会(ポスター発表)、福岡県福岡市、2013 年 5 月 15 日。

「1 電子 Green 関数における SCS 近似の可能性」島田咲彩、井田朋智、北陸地区化学会(ポスター発表)、福井大学、2012 年 11 月 17 日。

「量子波束ダイナミクスによるイミダゾール間のプロトン移動シミュレーション」堀優太、井田朋智、水野元博、分子科学討論会(ポスター発表)、東京大学、2012 年 9 月 19 日。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井田 朋智 (IDA TOMONORI)

金沢大学・理工研究域物質化学系・准教授  
研究者番号：30345607

以上