

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550032

研究課題名(和文) 複素座標法と解析的微分法で最適化した光イオン化断面積の理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study of photoionization cross sections optimized by the analytical derivative method within the complex coordinate approach.

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：原子や分子の光イオン化過程を理解するには、通常の電子束縛状態だけでなく連続状態も、定量的に記述する必要がある。この目的のために、解析的微分法で最適化した複素数軌道指数を持つスレーター型(cSTO)基底関数を数個用いることでクーロン関数を表現する計算手法を開発し、同時に最適化された軌道指数が、複素平面上で円弧上に分布するという面白い特徴を分析した。

分子への応用を目的に、cSTO基底関数をN項のガウス型基底関数で展開する方法(cSTO-NG基底関数)を開発し、He原子の自動イオン化過程や水素分子の2電子励起状態自動イオン化状態の複素エネルギーの計算に応用し高精度な結果を得た。

研究成果の概要(英文)：For the detailed understanding of photoionization of atoms and molecules, quantitative description is necessary not only for the electronic bound states but also for the continuum states. For this purpose, we have developed a computational method representing coulomb wave functions in terms of several Slater-type basis functions with the optimized complex orbital exponents with the analytical gradient method. The optimized orbital exponents show an interesting distribution on the complex plane, and the physical implication was analyzed.

We have constructed cSTO-NG basis sets by representing a cSTO by N term Gaussian-type orbitals, and applied them to the calculation of the lowest Feshbach resonance of H₂ and the photoionization cross section of the He atom including autoionization features due to doubly excited states.

研究分野：理論化学

キーワード：複素座標法 複素基底関数法 光イオン化 自動イオン化 解析的微分法 振動数依存分極率

1. 研究開始当初の背景

原子や分子の電子状態理論といえば、電子の束縛状態を指すように思われている。しかし、電子の連続状態が無視できるかといえば、それは否である。連続状態は、束縛状態に比べて理論的扱いが困難でありその進歩が遅いという単に歴史的な理由によって、あまり注目されなかつただけである。むしろ、最近の物理化学の実験分野では、高精度・超高速実験など、電子波束の運動の詳細、光イオン化の動的過程など、電子の散乱状態に関する情報が益々重要になっている。分子のイオン化エネルギーは容易に計算できるが、そのイオン化効率、イオン化断面積の評価はいまだに困難であり、連続電子状態に関する理論的評価は世界的に見ても限られたグループしか出来ないという不自然な状況は、早急に解決されなければならない。

電子連続状態の理論的手法には、大まかに散乱理論からと束縛状態理論からの2つのアプローチがある。前者は連続状態波動関数を数値的に求める正攻法であるが、特に多電子系では、電子相関や分極などのいわゆる多電子効果の取り扱いが複雑になるため、その精密な応用例は原子や簡単な分子系に限られている。一方、束縛状態理論を基礎にする方法は、多電子効果が量子化学の基底関数展開法で容易に克服できるため、主に量子化学者により発展されてきた。しかしこの手法は必ずしも散乱問題を適切な境界条件のもとで解いている訳ではないので、方法的にもその応用結果においても不満足な点が存在する。例えば、全断面積を求めることはできても微分断面積を得ることが困難であること、自動イオン化の場合に、連続状態と束縛状態間の相互作用が弱いとき、断面積に本来存在するはずの鋭い構造 (Fano profile) が表現できないなどの欠点がある。

これらの問題を解決するため、本研究代表者は複素座標法に注目した研究を行ってきた。複素座標法によって解析接続したハミルトニアンは、複素数固有値 $E = E_r - i/2$ を与え、その実部は共鳴位置を、虚部は寿命の逆数を直接与える。またハミルトニアンの解析性を明示的に含むために、上で述べたような、共鳴幅の短い自動イオン化状態の断面積でも定量的な情報を与えるという利点を持つ。これまでの継続した研究により、複素数の軌道指数を持つスレーター型 (cSTO) あるいはガウス型 (cGTO) 基底関数を最適化する工夫を行い、また新たな基底関数群を作成することで、この手法が過去に有していた様々な技術的な問題を解決してきた。さらに光子エネルギーにおける光イオン化断面積 () を、通常は実数値を持つ振動数依存分極率 () を c-STO あるいは c-GTO を用いて複素数関数に解析接続し、その虚部から断面積を効率よく得る計算手法を開発してきた。過去の同種の理論計算においては、各連続状態の対称性ごとに 5 ~ 10 個程度の基底関数を、そ

の軌道指数が等比級数をなす even-tempered 基底関数によって大規模な計算を行い、それでも電子相関の扱いは不十分であった。一方、我々の手法は、簡単な1電子原子、2電子原子、分子などで行ったテスト計算の結果、特に連続状態用の複素数基底関数をわずか1, 2個用いるだけでも、ごとに () を複素数の軌道指数に対して最適化すれば、非常に高精度な断面積を得ることが可能であることを明らかにし、さらに、Heの2電子励起自動イオン化状態においても、その Fano-profile を正確に評価することが可能であることを示した。

2. 研究の目的

上に述べた基礎研究により、以下の事柄が分かっていた。

始状態 $\varphi_0(\mathbf{r})$ からの光イオン化は、 $(h - \varepsilon)\varphi_\varepsilon(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r})$ の1次摂動波動関数 $\varphi_\varepsilon(\mathbf{r})$ の複素解を使って、 $\alpha(\varepsilon) = (\mu\varphi_0, \varphi_\varepsilon)$ の虚数部分から求められる。ここで $\varepsilon = \varepsilon_0 + \omega$ は始状態のエネルギーと光子エネルギーの和である。

上記の $\varphi_\varepsilon(\mathbf{r})$ を決定する摂動方程式の両辺の虚部を取ると、 $(h - \varepsilon)\text{Im}\varphi_\varepsilon = 0$ を得る。つまり、 $\text{Im}\varphi_\varepsilon$ はエネルギー ε を持つ正則な連続状態波動関数である。さらに () の軌道指数に関する最適化は、Hylleraas の摂動変分法を用いて1次摂動波動関数を最適化することと等価である。

このように複素座標法と解析的微分法を用いて最適化した波動関数をもつ変分的な意味が明確になったので、本研究では、その次のステップとして、これらの手法を実際的な多電子系や分子系に応用できるように拡張すること、および変分的に得た正則な連続状態波動関数を用いて、微分断面積や、従来の複素座標法では計算が困難であるといわれてきた、位相のずれや光電子の空間的分布を表現する異方性パラメータ () の計算を実行することを主目的とした。

3. 研究の方法

定常光照射によって生ずる一次摂動波動関数 $\psi^{(1)}$ は、以下の式(3.1)の非同次型シュレディンガー方程式を満たす。右辺の非斉次項は、双極子演算子 μ を光照射前の初期状態 φ_0 に演算したものである。 $\psi^{(1)}$ は式(3.2)(3.3)のHylleraasの摂動変分法により決定でき、さらに、その変分解を用いると汎関数 I は振動数依存分極率 α に等しくなり、その虚部は σ を与えるので、結局、ごとに $\alpha(\omega)$ を基底関数の複素軌道指数 $\{\zeta_r\}$ で最適化することは、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と等価である。 $\psi^{(1)}$ の虚部は散乱状態の正則波動関数を与えるので、 $\psi^{(1)}$ を複素基底関数を使って展開し、その関数をWKB法などで漸近領域まで補外し、位相のズレを得ることが可能である。

$$(H - E)\psi^{(1)} = \mu\phi_0 \quad (3.1)$$

$$I[\tilde{\psi}] = (\tilde{\psi}/E - H/\tilde{\psi}) + 2(\tilde{\psi}/\mu/\phi_0) \quad (3.2)$$

$$\delta I = 0 \Leftrightarrow \tilde{\psi} = \psi^{(1)} \quad (3.3)$$

(1) 以上の手法により、まず複素数軌道指数を持つ数個の cSTO 基底関数の線形結合で水素原子の問題を解くことで電荷が +1 の Coulomb 問題に対して基底関数の最適化を、解析的微分法を用いた Newton-Raphson 法で行った。さらにその最適化された複素軌道指数 $\{\zeta_r\}$ の分布、および最適解の敏感性などを調べた。

(2) 分子への応用を考えると、cSTO に比べ cGTO の方が有利である。cSTO について上で述べた最適化法は上手く機能したが、cGTO ではその収束は困難になり cSTO と同じ手法では意味のある結果は得られなかった。この大きな違いの原因は完全には理解できていないが、計算結果を見る限り cGTO で展開する場合には最適解の収束半径が極端に小さいためと考えている。そこで本研究は最終的には分子系への応用を目的としているため、正則クーロン波を直接 cGTO で展開することは断念し、まず cSTO を最小二乗法によって、 N 項の (N 数個 ~ 10 個) cGTO の線形結合で基底関数の組を準備し、それを cSTO-MG 基底関数と名付けた。そしてこの基底関数を分子系に対して cSTO 基底関数の代わりに用いることで数値計算を行った。

4. 研究成果

以下では先の「3. 研究の方法」における(1)(2)に合わせて、研究成果を説明する。

(1) cSTO 基底関数

水素原子 $1s \rightarrow kp$ チャンネルの光イオン化に対して、5 個の $2p$ -cSTO を用い 3 種類の光電子の波数 k に対して最適化された複素軌道指数を図 1 の複素平面上にプロットした。こ

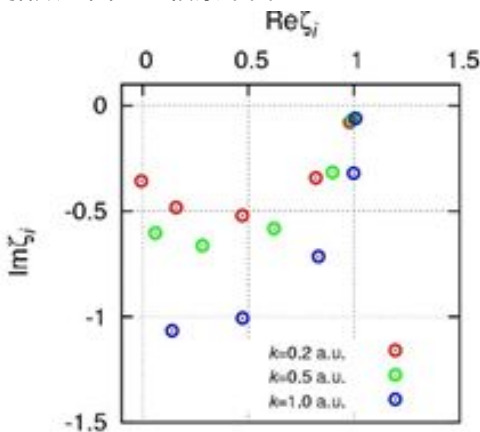


図 1 H 原子 $1s \rightarrow kp$ チャンネルについて最適化した $2p$ -cSTO 基底関数の複素軌道指数。

の結果から明らかなように、(i) 実軸付近の ζ_j は始状態 $1s$ の軌道指数 1 に集積し、(ii) 虚軸付近では光電子の波数に集積する。また、

(iii) 全体としては円弧の振る舞いをする。これらの特徴は、他の $2p \rightarrow ks, kd$ や $3d \rightarrow kp, kf$ チャンネルでも同様に見られた。(3.1) 式の解を、グリーン関数を使って表現して調べたところ、それぞれ、次のように理解することができた。(i) については、(3.1) 式の解である一次摂動波動関数 $\psi^{(1)}$ の実数部分は、実数の非同次項の影響を直接受ける。特に電子の動径座標 r が原点から数 bohr の領域では、初期波動関数が大きな強度を持つため、その動径関数の振舞いが非同次項を通じて $\psi^{(1)}$ の実数部分に伝搬する。一方、電子の動径座標が原点から離れるにしたがって、 $\psi^{(1)}$ は外向波 e^{ikr} の振舞いを示す。ここで k は始状態エネルギーと光子エネルギーから決定される光電子の波数である。このため、基底関数 cSTO の一つが $e^{-\zeta r} = e^{ikr}$ の役割を担うように、軌道指数の一つが $\zeta = -ik$ となり(ii)の特徴が生じる。このように(i)と(ii)は、それぞれ $\psi^{(1)}(r)$ の r が小さい領域と大きい領域の振舞いを反映したものである。一方(iii)の特徴は、さらに追加した基底関数により $\psi^{(1)}(r)$ をより精度よく表現する際に、関数空間において基底関数同士の重なりがほぼ等しくなるように振る舞うためと考えられる。つまり STO の場合、軌道指数が等比数列になると基底関数同士の重なりが等しくなるが、cSTO だと軌道指数は複素数なので、その値が複素等比数列に近い形に最適化されたために、図 1 のように複素平面上で円弧を描くことになる。

さらに(3.2) 式を複素軌道指数の関数ということで、 $I[\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_5]$ とおくと、すべての軌道指数が最適化されていればその 1 次変分は 0 である。さらにこの安定点付近の振る舞いを調べるために、次のような手順で Hessian の固有値解析を行った。 $\zeta_i = x_i + iy_i$, $l = v + iu$ とし、 $d^2u/dx_i dx_j$ および $d^2u/dx_i dy_j$ を成分とする 10×10 の行列の固有値問題を解いたところ、その固有値は $\pm \lambda_i$ ($i = 1, 2, \dots, 5$) の形に得られた。この特徴は l が、複素軌道指数を変数とする多変数解析関数であることを反映したものである。つまり l の実部および虚部はラプラス方程式を満たす調和関数であり、その安定点は鞍点になることが分かった。さらに各軌道指数を最適値から動かした時に、 l の 2 次変分の大きさ(敏感性)には大きな差があり、実軸と虚軸に近い軌道指数の変動に対しては敏感であるが、これらを等比級数的に補内する軌道指数の変動には、比較的鈍感であった。

(2) cSTO-MG 基底関数

複素基底関数(CBF)法においては、束縛状態を表現するための実基底関数と連続状態を表現するための複素基底関数からなる基底セットを用い、Hartree-Fock 法や配置間相互作用(CI)法など様々の電子状態計算法とすることで、共鳴状態の複素エネルギー固有値や、光イオン化断面積用に複素数の振動数依

存分極率を直接計算出来る。これまで連続状態用の複素基底関数として cGTO あるいは cSTO を用いてきたが、どのような複素基底関数セットを用いるべきかという点についてはほとんど議論されておらず、その選択の曖昧さが一般の分子系への応用を妨げる大きな原因であった。この点を、CBF 法の類似法の一つである複素 Kohn 変分法の視点から見ると、その連続状態用の基底関数としては、cSTO は連続状態を持つ外向波の漸近形を近似的に表現するなど cSTO の優位性があげられる。そこで分子系への展開を念頭に置き、計算効率と計算精度の両立を目指して cSTO を様々な種類の GTO で展開し、単純系に適用することでその有用性を議論した。cSTO-MG 基底を構築する際には、軌道指数 α の cSTO $\psi^s(\alpha)$ と GTO セット $\{\psi^g(\zeta_i)\}$ の線形結合の差の絶対値の二乗積分 $|\psi^s(\alpha) - \sum_i c_i \psi^g(\zeta_i)|^2$ の最小値を探索することで、展開係数 $\{c_i\}$ および GTO の軌道指数 $\{\zeta_i\}$ を Newton-Raphson 法を用いて決定した。特に N 個の $\{\zeta_i\}$ として複素数のものを cSTO-McG、実数に制限したものを cSTO-MrG とよぶ。また、primitive 関数の線形従属性を避ける目的でその軌道指数を実数等比数列に制限した cSTO-MreG も構築した。

cSTO-McG, cSTO-MrG および cSTO-MreG を用いて水素分子の $1^1\Sigma_g^+$ 自動イオン化状態の共鳴エネルギーの計算を行った。水素原子上に実数基底を、重心に cSTO-MG を設置し、CISD により計算し、共鳴エネルギー $E = \Delta E - i\Gamma/2$ を決定した。表 1 に今回の計算結果および過去の計算結果を比較した。

表 1. 計算結果の比較

Method	ΔE (eV)	Γ (a. u.)
CISD/cSTO-6cG	12.72	0.0234
CISD/cSTO-10cG	12.71	0.0260
CISD/cSTO-4rG	12.70	0.0217
CISD/cSTO-10reG	12.70	0.0261
CISD/cGTO[1]	12.62	0.0272
MCSCF/cGTO[1]	12.62	0.0270
RF-CAP/GTO[2]	12.56	0.0227
R-matrix[3]	12.80	0.0276

特に cSTO-10cG および cSTO-10reG 基底を用いた計算結果が過去の計算結果とよい一致を示した。

図 2 は実数基底に加えて cSTO-4cG または cSTO-10cG を用いて CISD により計算した He 原子の光イオン化断面積の計算値であるが、実験値[4]との一致は良好である。

先に述べたように複数の cGTO の複素軌道指数を最適化することで 1 次摂動波動関数を再現することはできなかった。これは、

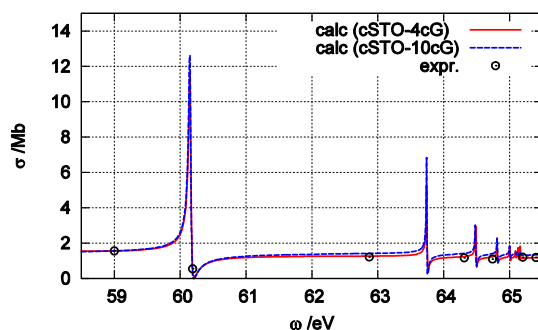


図 2. He の自動イオン化断面積の計算結果および実験値 (文献 4) との比較。

cSTO は $e^{-\zeta r}$ の軌道指数を複素数にすることで外向波の振る舞いをよく表現するが、cGTO の $e^{-\zeta r}$ の関数形では外向波を表現できない、あるいはその軌道指数の収束半径は極端に小さいためと考えている。特に分子に対する微分断面積の計算には cGTO を用いて位相シフトを評価する必要がある。cSTO の項で述べたように、その基底関数セットは (i) 始状態に強く依存する基底関数と (ii) 終状態の波数に強く依存する基底関数から構成される。(i)(ii)の振る舞いを cGTO で再現することを目指し、(i)用には、非同次項 ($\mu\phi_0$) が分子系に強く依存することを考慮して、Even-Tempered の実 GTO (ET-rGTO) を、また (ii) 用には、cSTO を cGTO で展開した cSTO-McG を用いた。cSTO-McG 3 個+ ET-rGTO 20 個の基底関数を用いて、水素原子の $2p \rightarrow ks$ チャネルの光イオン化を計算したところ、最適化された cSTO と同等の精度で位相シフトが得られた(表 2)。

表 2 位相シフトの計算結果

波数(a.u.)	計算値	解析解
0.5	6.130	6.128
1.0	0.303	0.310
1.5	0.287	0.276

以上の試行的研究成果を踏まえて、今後はより具体的な分子系への応用を計画している。さらに、分子のイオン化過程を含む精密理論計算として関連研究を実行した。研究分担者の岩田は、分子間相互作用を評価する理論として、局所射影分子軌道摂動論を構築し、さらに水素結合ネットワーク系において生じる非加成的相互作用の解析方法を開発した。

引用文献

- [1] S. Yabushita *et al.*, JCP **83**, 3547, (1985)
- [2] Y. Sajeed *et al.*, JCP **127**, 034105, (2007)
- [3] I. Shimamura *et al.*, PRA **41**, 3545 (1983)
- [4] J. Samson *et al.*, JPB **27**, 887 (1994)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14件)

Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Kaoru Onoe, Hidenori Matsuzawa, Hydrogen-Bonded Networks in Hydride Water Clusters, $F(H_2O)_n$ and $Cl(H_2O)_n$: Cubic Form of $F(H_2O)_7$ and $Cl(H_2O)_7$, J.Phys. Chem. A, 119 (2015) 10241-10233. DOI:1021/acs.jpca.5b07244 査読有

Takahide Matsuoka and Satoshi Yabushita, Quantum Interference Effects Theoretically Found in the Photodissociation Processes of the Second Absorption Bands of ICl and IBr Molecules, J.Phys.Chem, A 119, 9609-9620 (2015). DOI:1021/acs.jpca.5b05146 査読有

Hirokazu Takahashi, Kaito Takahashi, and Satoshi Yabushita, Interpretation of Semiclassical Transition Moments through Wave Function Expansion of Dipole Moment Functions with Applications to the OH Stretching Spectra of Simple Acids and Alcohols, J. Phys. Chem., A 119, 4834-4845 (2015). DOI:1021/acs.jpca.5b02050 査読有

Suehiro Iwata, Analysis of hydrogen bond energies and hydrogen bonded networks in water clusters $(H_2O)_n$, n = 25. Importance of cooperation of charge-transfer and dispersion terms, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014). 11310 – 11317, DOI:10.1039/C4CP01204F. 査読有

Rei Matsuzaki, Shigeko Asai, C. William McCurdy, Satoshi Yabushita, Construction of complex STO-NG basis sets by the method of least squares and their applications, Theor Chem Acc, 133, 1521-1528 pages (2014). DOI 10.1007/s00214-014-1521-6 査読有

M. Hatanaka, S. Yabushita, Mechanisms of f-f Hypersensitive Transition Intensities of Lanthanide Trihalide Molecules: A Spin-Orbit Configuration Interaction Study, Theor Chem Acc, 133, 1517-1528 pages (2014). DOI 10.1007/s00214-014-1517-2 査読有

Hirokazu Takahashi and Satoshi Yabushita, Theoretical Analysis of Weak Adjacent Substituent Effect on the Overtone Intensities of XH (X = C, O) Stretching Vibrations, J. Phys. Chem. A **117**, 5491-5502 (2013). DOI: 10.1021/jp312674r 査読有

Takahide Matsuoka and Satoshi Yabushita, Theoretical study on the photofragment

branching ratios and anisotropy parameters of ICl in the second absorption band, Chem. Phys. Lett., **504**, 193-198 (2013). DOI:1016/j.cpllett.2013.12.008 査読有

〔学会発表〕(計 44件)

Satoshi Yabushita, Calculations of Photoionization Cross Sections and Resonance State Energies with Optimized Complex Basis Functions, in The seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, (APCTCC7), Jan. 26, 2016, Kaohsiung (Taiwan).

Takahide Matsuoka and Satoshi Yabushita, Quantum interference effect observed in various properties of photofragments of simple molecules, in 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 19, 2015, Honolulu, (USA).

Suehiro Iwata, Non-additivity in Hydrogen Bond Strength: Analysis with Perturbation Theory based on Locally Projected Molecular Orbitals, Recent Advances in Electronic Structure Theory (RAEST2015), June 1- 6, 2015, Dong Yuan Hotel, Nanjing (China)

〔その他〕
ホームページ等
<http://sepia.chem.keio.ac.jp/index.html>
<http://home.n08.itscom.net/iwatasue/>

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

岩田 末廣 (IWATA, Suehiro)
慶應義塾大学・理工学部・訪問教授
研究者番号：20087505