

[共同研究成果]

グリーン関数法を用いた有機分子における

紫外光電子スペクトルの理論計算

山崎 馨, 河野 裕彦

東北大学 大学院理学研究科 化学専攻

有機分子は、適切な置換基を導入することによってその光・電子物性を幅広く制御できるため、次世代の光・電子デバイスとしての利用が提案されており、その応用研究が進められている。一般に、有機デバイスの性能など有機分子の性質はその分子軌道の形状やエネルギーによって支配されている。分子軌道のエネルギー準位の実験的な決定には紫外光電子分光法（UPS）が有用であるが、その帰属と解釈には量子力学に基づく理論計算を必要とする。そこで本稿では、有機分子の UPS スペクトルを帰属するために有用な量子力学的手法である一電子グリーン関数法について、その第 0 次近似となる Koopmans の定理から電子相関を考慮した高精度な手法である Outer valance Green's function 法まで、実際の計算例も交えながら概説する。

1. 序論：有機分子の光・電子物性と紫外光電子スペクトル

有機分子は、適切な置換基を導入することによってその光・電子物性を幅広く制御できるため^{1,2}、色素増感型太陽電池や有機 EL ディスプレー等の光・電子デバイスへの応用が積極的に進められている^{4,5}。有機電子デバイスの動作においては有機分子・電極間で電子の受け渡し（酸化・還元）がおきる。有機分子が電子を電極に渡す（酸化される）場合には、電子が詰まっている最高エネルギー準位（最高被占有軌道 HOMO）から電子が受け渡される。また、有機分子が電子を受け取る（還元される）場合には電子が詰まっていない最低エネルギー準位（最低空軌道 LUMO）に電子が収容される。このため、これらの酸化と還元反応は、それぞれ、分子の HOMO と電極の伝導帯及び分子の LUMO と電極の価電子帯の相対的なエネルギーが小さくなると起こりやすくなる。このため、デバイスに使用する機能性有機分子の HOMO や LUMO 等のエネルギー準位を実験的・理論的に決定することは、優れた有機デバイスを作成するための第一歩となる。

有機分子の占有エネルギー準位を実験的に決定する有用な方法の 1 つが紫外光電子分光法（UPS）である。UPS では、図 2 に示す様に分子にエネルギー $\hbar\omega$ の紫外光を照射すると、その紫外光と i 番目のエネルギー準位のイオン化エネルギー I_i の差に相当する電子が

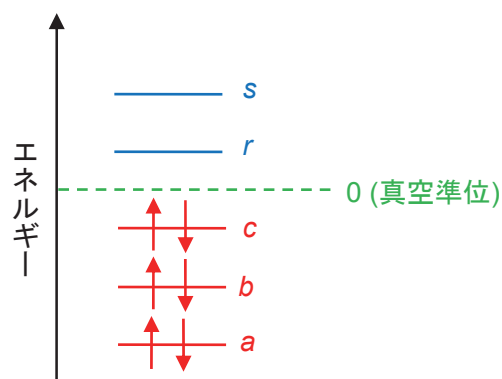


図 1：有機分子中のエネルギー準位の模式図。電子のイオン化エネルギーが 0 になる真空準位をエネルギーの原点とした。Koopmans の定理によれば、占有準位 c から一電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギー I_c は占有準位 c の軌道エネルギー ε_c の -1 倍と近似できる。

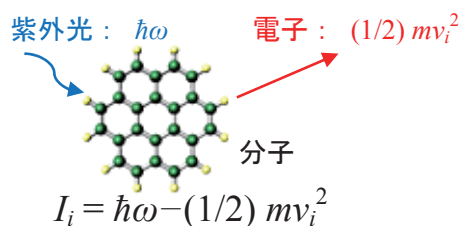


図 2：UPS の原理。振動数 ω の紫外光を分子に入射すると速度 v_i の電子が放出される。このときの光子と電子のエネルギー差がイオン化エネルギー I_i である。

放出されることを利用して I_i を求める。しかし、後述するように、有機デバイスに利用されるような比較的大型の有機分子における UPS では近接するエネルギーを持つ複数ピークが重なり合ってバンド状のスペクトルを形成する。このため、実験のみではそれぞれのピークがどのエネルギー準位に由来するのかを帰属するのは困難な場合が多く、量子力学に基づく理論計算が必須となる。それでは、有機分子の UPS スペクトルを理論的に予測・帰属するためにはどのような手法を用いれば良いのであろうか。本稿では、分子のエネルギー準位とイオン化エネルギーを結びつける基本定理である Koopmans の定理を解説した後、有機分子の UPS スペクトルを比較的低い計算コストで定量的に再現できる一電子グリーン関数法の基礎について解説する。そして、実際の有機分子の計算例をとおして、一電子グリーン関数法の有用性について述べる。

2. Hartree-Fock 方程式と Koopmans の定理

本章では、 N 電子を持つ原子・分子のエネルギー E_N を量子力学に基づいて計算する最も基本的な方程式である Hartree-Fock (HF) 方程式及び HF 方程式を解いて得られるエネルギー準位（軌道エネルギー） ε_i とイオン化エネルギー I_i の関係を表す Koopmans の定理について概説する。

2.1 Hartree-Fock 方程式: 原子・分子の電子状態の基礎方程式⁶⁻⁸

量子化学において分子のエネルギーや電子の分布を計算する際には、分子を構成する ν 個の原子核は空間上に固定されており（Born-Oppenheimer 近似）、その周りを N 個の電子が一定のエネルギー $E_{N,n}$ を持って束縛運動しているとする描像をとる。分子内の電子は量子力学に従うため、分子内の電子がどのように分布しているかを表す電子状態のエネルギー E_n は飛び飛びの離散的な値をとる。この電子状態を記述する波動関数 $|\Psi_n\rangle$ は Schrödinger 方程式

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_{N,n} |\Psi_n\rangle \quad (1)$$

に従う。ここで $\hat{H}$ は、電子が持つ全エネルギーを表すハミルトニアン演算子（関数）であり、

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i,\alpha}^{\nu} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

と書ける。この(2)式の第 1 項は電子のもつ運動エネルギー、第 2 項は原子核と電子の間に働くクーロンポテンシャル、第 3 項は電子の間に働くクーロンポテンシャルを表す。 Z_α は α 番目の原子核が持つ電荷、 $r_{i\alpha}$ は α 番目の原子核と i 番目の電子との距離、 r_{ij} は i 番目と j 番目の電子の距離を表す。なおここでは $e = \hbar = m_e = 1$ なる原子単位系を用いた。(1) 式を厳密に解くことができれば、その固有値や波動関数から正確な物理量が得られるが、そのような分子はまだごく一部に限られている。⁹ このため、原子や分子の持つエネルギーを求めるためには近似的な解法が必要であり、その中で最も単純で基本的な方程式が Hartree-Fock (HF) 方程式である。HF 方程式は次の 3 つの仮定に基づいて導出される：

- 各電子の確率的な空間分布を特徴付ける 1 電子波動関数を分子軌道 ϕ_i ($i = 1, 2, \dots, a, b, c, \dots, N, \dots, r, s, \dots$) といい、それぞれ軌道エネルギー ε_i ($\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$) を持つ。この時、 ϕ_i は規格直交化されるように選ぶ。
- 各電子がそれぞれ独立に運動しているとして、一つの電子とその周りの $N-1$ 個の電子との相互作用を平均的に扱う。分子の電子基底状態 $|\Psi_0\rangle$ はエネルギーの低い分子軌道から順に N 個の電子を詰めていくことで構築できる最も低いエネルギーを持つ電子配置 ψ_0 (図 2) のみで記述できる。

- ψ_0 は 2 つの電子の自由度 (空間位置とスピン) を入れ替えたときに符号が反転するように決められる (Pauli の禁制原理)。

以上の仮定を満たすように基底状態の軌道エネルギー (エネルギー準位) ε_i を求める次の HF 方程式を変分法によって決めると,

$$\hat{F} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (3)$$

と表される。ここで $\hat{F}$ はフォック演算子と呼ばれ、分子軌道 ϕ_i に収容されている 1 つの電子がそれ以外の分子軌道に収容されている電子が作る「平均的な」クーロンポテンシャルの中での運動を表す。(3)式の方方程式は正準形の HF 方程式とよばれ、その解を正準軌道という。

2.2 Koopmans の定理：垂直イオン化エネルギー I_i と軌道エネルギー ε_i の関係

分子の構造を変化させないで軌道 ϕ_i から電子を 1 つ引き抜くために必要な垂直イオン化エネルギー I_i は、HF 方程式を数値的に解いて得られる軌道 ϕ_i の形状がイオン化前後で変化しないと仮定すると (N 電子系の正準軌道を使って、 $N-1$ 電子系の HF 方程式を解いた場合に対応)、 N 電子系の軌道エネルギー ε_i を用いて次の様に評価できる。

$$I_i = -\varepsilon_i \quad (4)$$

この定理を Koopmans の定理と呼ぶ。この HF 方程式に基づいた手続きで求めた(4)式を、第一次近似とし、UPS スペクトル帰属の出発点として利用することが多い。表 1 に炭素の 1 枚のシートであるグラフェンのモデル系として注目されている多環芳香族分子コロネン¹⁰ (図 3)の I_i の実験値(UPS)と Koopman の定理(HF/6-311G(2d,p)法)によって求めた理論値の比較を示す。Koopmans の定理によって求められた垂直イオン化エネルギー理論値は、UPS によって測定された実験値と 9 eV 程度の得られるエネルギー領域までは 0.3 eV 程度の誤差で一致しており、実験をよく再現しているといえる。しかし、9 eV 以上の領域になると、実験値と Koopmans の定理の値は 1 eV 以上乖離してしまい、定性的な一致しか示さない。これは、

- **電子相関**：「分子に含まれる N 個の電子はそれぞれ独立に運動している」という HF 方程式の基本仮定が完全には成り立っていないこと
- **軌道緩和**：Koopmans の定理が考慮していないイオン化による分子軌道の変形が顕著になっていること

の 2 つの効果に由来する。⁶ この 2 つの効果を取り込ん

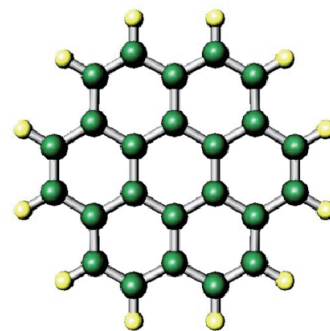


図 3：多環芳香族分子コロネン (C₂₄H₁₂) の分子構造

表 1：コロネンの UPS 実験による垂直イオン化エネルギーと Koopmans の定理による理論値の比較。

UPS/eV ^{*1}	Koopmans / eV ^{*2}
7.29	6.99
8.62	8.97
9.13	9.42
	9.93
10.20	11.48
10.55	12.12
10.55	12.50

^{*1} 文献 3

^{*2} HF/6-311G(2d,p)法による結果

で UPS スペクトルの理論計算を行う代表的な手法の一つが一電子グリーン関数法である。

3. 一電子グリーン関数法の基礎

一電子グリーン関数法では、分子軌道のエネルギー変化や変形は、図 4 に示す様に、HF 方程式を解いて得られる分子軌道 ϕ_i の平均場ポテンシャル中を運動する電子が、 ϕ_i 以外の分子軌道に収容されている電子からの電子相関エネルギーを表す自己エネルギーポテンシャル Σ_i によって散乱されることで起こると考える。¹¹ Koopmans の定理が(少なくとも定性的には) 垂直イオン化エネルギーの良い 0 次近似となるような場合は、

$$I_i = -\varepsilon_i' = -\varepsilon_i + \Sigma_i(\varepsilon_i') \quad (5)$$

という具合に Σ_i を適切に取り込めば I_i を高精度に計算できる。⁶ ここで、 ε_i' は図 4 に示す電子相関の効果を取り込んだ ϕ_i' の軌道エネルギーである。ただし、 Σ_i の解析解を厳密に求めることは非常に困難であるため、通常は Σ_i を ε_i' のべき級数で展開して主要項のみを取り入れる摂動法によって Σ_i を近似的に計算する。例えば、代表的な量子化学計算パッケージである Gaussian 09¹² に実装されている Outer-valance Green's function (OVGF) 法では、 $\Sigma_i(\varepsilon_i')$ の計算において 3 次の項までは摂動法に基づいて厳密に数値計算し、4 次以上の高次項の効果も繰り込みによって評価することで、精度の高い計算を比較的低い計算コストで可能にしている。¹³

また、 ϕ_i からのイオン化確率を評価する Pole strength P_i は OVGF 法では次式で表される。¹⁴

$$P_i \equiv |\langle \Psi^{N-1} | c_i | \Psi^N \rangle|^2 = \left[1 - \frac{\partial \Sigma_i(\varepsilon_i')}{\partial \varepsilon_i'} \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$0 \leq P_i \leq 1.$$

ここで Ψ^N は N 電子系全体の波動関数、 c_i は Ψ^N を構成する i 番目の分子軌道 ϕ_i から 1 電子をイオン化させることを表す消滅演算子である。実際の数値計算では (6) 式を (5) 式と連立させ、 P_i と Σ_i が十分収束するまで反復計算をすることで I_i と P_i を求める (軌道エネルギーの初期値には ε_i を採用する)。¹⁴ P_i はイオン化前後の波動関数の重なり(類似度)を表しており、イオン化の前後における波動関数の変化が小さいほどイオン化が起こりやすいことを示している。仮に Koopmans の定理が完全に成り立つとすると、イオン化の前後で軌道の形状の変化は起こらず $P_i = 1$ となる。逆に電子相関や軌道緩和の効果が非常に大きく Koopmans の定理が著しく破綻する場合は $P_i < 0.80$ となり、OVGF 法で求められた I_i が十分に正確であるかは保証できない。¹⁴ この様な電子相関が強く寄与する UPS の計算をする際には、電子相関の効果をより厳密に取り入れた ADC(3)法¹⁴や SAC-CI 法¹⁵を用いることが望ましい。

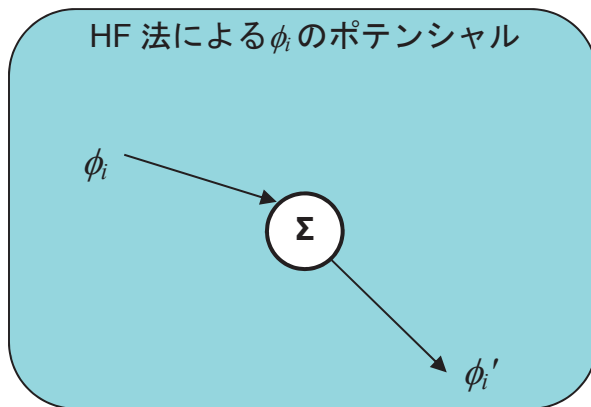


図 4: グリーン関数法に基づく分子軌道 ϕ_i の変形
の概念図。 ϕ_i に収容されている電子に対する他の
電子からの電子相関を表す自己エネルギーポ
テンシャル Σ_i によって ϕ_i が散乱され、 ϕ_i' へと
変形する。

4. 一電子グリーン関数法による UPS スペクトルの計算例

それでは、一電子グリーン関数法に基づく UPS スペクトルの理論計算を第2章で取り上げたコロネンを例に見ていこう。今回は、OVGF 法にガウス型基底関数 6-311G(2d,p) を組み合わせて用いた (OVGF/6-311G(2d,p) 法)。

図5にClarらによるコロネン分子の気相中における UPS の実験スペクトル³と筆者が計算した OVGF/6-311G(2d,p) 法による理論スペクトルの比較を示す。図5に示すように、OVGF 法は実験スペクトルのピーク位置を良く再現している。また表2に示す様に、Koopmans の定理による結果と比較すると、全体的に実験値との誤差が縮小し、実験値との誤差が Koopmans の定理では 1–2 eV にもなっていたバンド c も OVGF 法では 0.3 eV 以内の誤差で定量的に再現することができた。この様に、一電子グリーン関数法を用いて電子相関や軌道緩和の効果を取り入れることで、有機分子の UPS スペクトルを定量的に再現し、実験で得られるスペクトルを正確に帰属することが可能である。

5. 結論

本稿では、有機分子の UPS スペクトルを帰属するために有用な量子力学的手法である Koopmans の定理や一電子グリーン関数法 (特に OVGF 法) について、実際の計算例

も交えながら概説した。東北大学サイバーサイエンスセンターの並列コンピュータ等にインストールされている *Gaussian 09* では、コロネンなどの大型の有機分子でも比較的短時間で OVGF 法による UPS スペクトルのシミュレーションを実行することが可能である。機能性有機分子の光・電子物性を研究対象としている利用者の方には是非有効に活用していただければ幸いである。

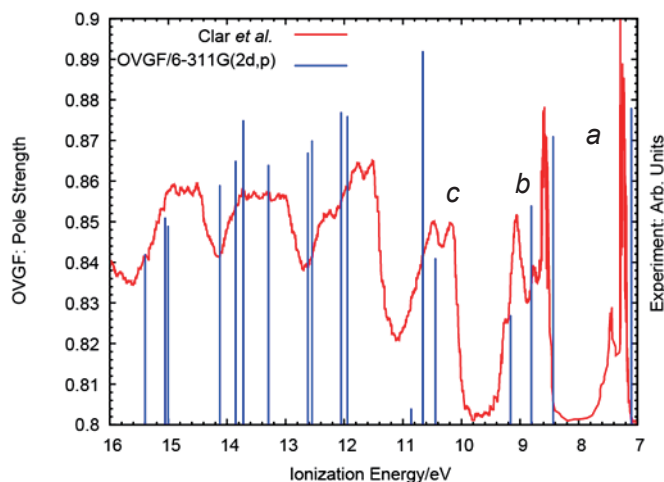


図5：コロネン分子の気相中における UPS. Clar らによる実験スペクトル(赤線)³と OVGF/6-311G(2d,p) 法(青線)によるピーク位置・ピーク強度との比較. イオン化エネルギーが低いバンドから *a*, *b*, *c*,...と命名した。

表2：コロネン分子の気相中における UPS の実験ピークと Koopmans の定理と OVGF 法による各占有軌道のイオン化エネルギーの理論値の比較。

Peak	UPS/eV	Koopmans/eV	OVGF/eV	Pole strength	Band
1, 2	7.29	6.99	7.10	0.88	a
3, 4	8.62	8.97	8.44	0.87	b
5	9.13	9.42	8.81	0.85	b
6		9.93	9.16	0.83	b
7	10.20	11.48	10.45	0.84	c
8, 9	10.55	12.12	10.86	0.80	c
10, 11	10.55	12.50	10.66	0.89	c

*1 文献 3

*2 HF/6-311G(2d,p) 法による結果

謝辞

本稿で取り上げた OVGF 法によるコロネンの計算例はサイバーサイエンスセンターの並列コンピュータを用いて得られた。また、本研究は日本学術振興会特別研究員特別奨励費 (No. 251672) の支援を受けて行われた。

参考文献

1. J. Tibbelin, A. Wallner, R. Emanuelsson, F. Heijkskjold, M. Rosenberg, K. Yamazaki, D. Nauroozi, L. Karlsson, R. Feifel, R. Pettersson, J. Baumgartner, S. Ott and H. Ottosson, *Chem. Sci.* **5**, 360-371(2014).
2. C. Dahlstrand, K. Yamazaki, K. Kilsa and H. Ottosson, *J. Org. Chem.* **75**, 8060-8068 (2010).
3. E. Clar, J. M. Robertson, R. Schloegl and W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1320-1328 (1981).
4. S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911-918 (2004).
5. W. Brütting and C. Adachi (ed.), *Physics of organic semiconductors*, 2nd, Completely New Revised ed. (Wiley-VCH, 2012).
6. A. Szabo. and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. (Dover, New York, 1996).
7. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed. (Wiley, 2006).
8. 藤永茂, 「分子軌道法」. (岩波書店, 1980).
9. H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **127** (22), 224104 (2007).
10. J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, *Chem. Rev.* **107** (3), 718-747 (2007).
11. 高田康民, 「多体問題特論」. (朝倉書店, 2009).
12. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, (Wallingford CT, 2009).
13. L. S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8**, 290-303 (1975).
14. W. von Niessen, J. Schirmer and L. S. Cederbaum, *Comput. Phys. Rep.* **1**, 57-125 (1984).
15. M. Ehara, J. Hasegawa and H. Nakatsuji, in *Theory and Applications of Computational Chemistry*, edited by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. E. Scuseria (Elsevier, Amsterdam, 2005), pp. 1099-1141.