

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K20832

研究課題名(和文) 遷移金属元素の内殻励起・内殻イオン化スペクトルの精密計算解析

研究課題名(英文) Accurate computational analysis for core-ionized and core-excitation spectra of transition metal elements

研究代表者

中谷 直輝 (Nakatani, Naoki)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：00723529

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)：X線光電子スペクトルやX線吸収スペクトルの精密解析を目指し、内殻イオン化・内殻励起状態を正しく取り扱うための電子状態理論の開発および応用を行った。特に遷移金属元素のd電子に由来する強い電子相関効果を密度行列線込み群に基づく非経験的分子軌道計算により取り扱うことで、これまで解析が困難とされてきた常磁性錯体のXANES解析に利用できる計算手法の開発に成功した。開発した手法を、遷移金属錯体のXANES解析へと応用し、実験分野とも共同して遷移金属錯体の構造および電子状態の実践的な解析が行えるようになった。本成果は今後、触媒・材料設計のための有用な構造解析ツールとして利用できると期待される。

研究成果の概要(英文)：A new electronic structure theory has been developed and applied for core-ionized and core-excitation spectra, which is useful to computationally investigate the X-ray photo-electron and/or the X-ray absorption spectra of transition metal complexes. Based on the density matrix renormalization group algorithm, strong electron correlation originating from the d-electrons has been incorporated to the theory, very accurately. As a result, the theory enabled to computationally analyze the XANES spectra of paramagnetic transition metal complexes, which are often very complicated spectra. The theory has been utilized to practical analyses for structures and electronic states of transition metal complexes in collaboration with experimentalists. This will provide a useful tool to design new catalysts and/or materials from the viewpoint of structural analysis.

研究分野：量子化学

キーワード：量子化学計算 電子状態理論 X線吸収スペクトル 内殻励起状態 遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景

X線吸収・光電子分光法は、X線照射による内殻電子の励起やイオン化を利用した分光法であり、分子や固体表面における対象原子の電子状態や周辺構造を強く反映したスペクトルを与える。したがって、結晶構造解析が利用できないアモルファス固体や、NMRの解析が困難な常磁性錯体の構造解析のための非常に強力なツールとして確立されつつある。特にスペクトルの吸収端近傍に現れる微細構造(XANES)は、電子状態の指紋スペクトルとも呼べる重要な情報を与えているが、第一遷移周期金属元素やランタノイドなどを含む常磁性錯体では、励起電子と遷移金属のdないしf電子との強い電子相関によってピークが複雑に分裂し、これまで解析が出来ていなかった。したがって、計算に基づく精密なスペクトル解析から、これまで見逃されてきた構造や電子状態に関する有益な情報を取り出すことが出来れば、X線吸収・光電子分光法の高度化に繋がると期待される。

2. 研究の目的

第一遷移周期金属元素の内殻励起・内殻イオン化状態の計算には、3d電子に由来する強い電子相関効果、励起電子と3d電子との相互作用、内殻電子の相対論効果、の3つを取り込んだ手法が必要であった。しかし、従来から広く利用されている密度汎関数法では、これら3つを十分に取り込むことが出来ない。そこで、密度行列繰込み群をベースとして、遷移金属元素の内殻励起・内殻イオン化状態を正しく記述可能な計算手法の開発を行った。

開発した手法を利用して遷移金属元素を含む錯体の内殻励起・内殻イオン化スペクトルの計算解析を行った。これにより、錯体や触媒の構造・電子状態の情報を実験スペクトルから抽出し、より精度の高い反応解析や構造解析へと繋げるための基盤作りを行った。

3. 研究の方法

研究代表者が以前に開発した励起状態のための密度行列繰込み群を出発点として、内殻励起・内殻イオン化状態を計算するための手法開発とプログラムの実装を行った。また、プログラムを汎用量子化学計算パッケージへ実装することで、幅広いユーザに対して利用できる環境を整えることを目標とした。

開発した手法を利用した応用課題として、(a)遷移金属原子・イオンの内殻励起スペクトル、(b)均一系の遷移金属錯体、(c)不均一系の遷移金属触媒、(d)ランタノイドなどの重元素を含む錯体・固体材料等の内殻励起・内殻イオン化スペクトルの計算解析を考え、特に(a)、(b)については研究期間内に確実に達成したい応用課題、(c)、(d)については発展的な応用課題として設定し、研究を遂行した。

4. 研究成果

(1)密度行列繰込み群(DMRG)に基づく内殻イオン化・内殻励起状態の精密計算手法の開発:

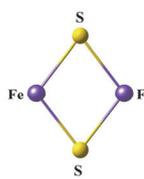
内殻イオン化・内殻励起状態は、高エネルギー状態であるため、それ以下に現れる多数の励起状態を取り除いて計算する必要がある。本研究ではまず、Harmonic Davidson アルゴリズムによる内部固有値の直接計算手法をDMRG法へ応用し、高エネルギー状態の波動関数の直接計算を試みたが、計算の収束性が非常に悪く、実用的ではなかった。そこで、内殻軌道に対してDMRG波動関数の物理状態を制限することで、内殻holeが存在する配置空間のみを探索できるような手法を開発することに成功した。開発したプログラムはGitHubを通してオンラインで無償公開している([その他]項目参照)。

(2)汎用量子化学計算パッケージMOLCASへの実装と実践的応用計算:

DMRG法の実践的な応用計算には、軌道の並べ替えや収束アルゴリズムの選択など、専門的な知識や経験が必要な部分が多く、これまで応用研究は限定的であった。そこで、DMRG法の計算条件の設定をほぼ全て自動化し、汎用量子化学計算パッケージMOLCASへ実装した(論文①)。これにより、より広いユーザが簡単に利用できる環境が整えられた。

また、従来の多参照型理論との組み合わせが容易であり、MOLCASに実装されているCASSCF法やCASPT2法と組み合わせることで、実用的な計算が可能となった。特にDMRG法を利用することで、構造最適化計算を高精度に行うことが可能となり、密度汎関数計算では難しいとされる遷移金属錯体の構造を比較的簡単に求めることが出来るようになった(表1)。この成果は分子構造を強く反映するX線吸収スペクトルの計算解析において今後、その重要性が高まると考えられる。

表1. MOLCASを利用して行ったDMRG-CASSCF法に基づくFe₂S₂クラスタの構造最適化



	¹ A _g	¹ B _{1g}	ΔE (eV)
BP86	2.635	2.939	1.00
10e in 10o (Fe 3d)	2.680	2.688	3.51
22e in 16o (+ S 3p)	3.144	3.188	0.02
22e in 28o (+ Fe 4s + Fe 4d)	2.692	3.071	0.41

(3)常磁性錯体の反応計算解析のための構造最適化手法の開発:

Fe錯体をはじめとする常磁性錯体では、反応中にスピン状態が変化するような系間交差を経由する反応がしばしば見られる。このような反応の計算解析では、系間交差点の構造や電子状態を議論する必要がある。そこで本研究では、モリブドセンへの配位子結合反応に見られるスピンプロック現象を取り上

げ、系間交差を経る反応の計算解析を行った。その結果、Cp-Mo-Cp 角の変化が系間交差に大きく寄与しており、錯体の反応性を決定づけていることを明らかにした (図 1、論文②)。

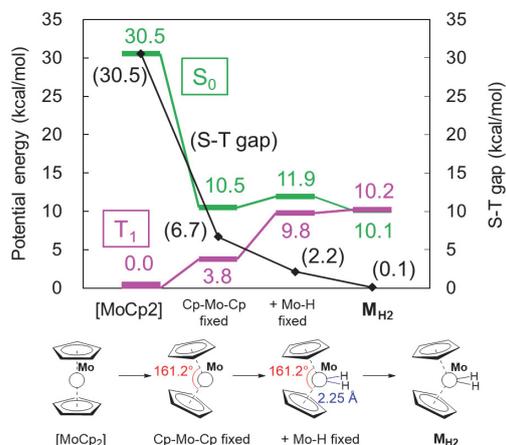


図 1. MoCp₂ 錯体と H₂ との反応の構造変化および一重項・三重項状態のエネルギー変化

本研究で行った常磁性錯体の反応解析は、スペクトルの計算解析と直接は結び付かないが、常磁性錯体でしばしばみられる系間交差を含む化学反応のモデルケースとして重要な意味を持つ。X 線吸収分光法が常磁性錯体の構造や電子状態の解析で利用されるため、本研究で取り上げたような計算解析を活用することで、実験と理論の協同による高度な反応解析が可能になると考えられる。

(4) Fe 錯体の L 端吸収スペクトルの非経験的計算解析:

本研究で開発した計算手法の実践的な応用研究課題として、常磁性 Fe 錯体触媒によるクロスカップリング反応の反応中間体の XANES スペクトル解析を行った。実験スペクトルでは解像度の限界から、数本のピークが確認されるのみであるが、計算では 20 eV 程度のエネルギー領域に約 1000 状態が存在することが確認され、その集合として実験スペクトルを定性的に再現・帰属することに成功した (論文準備中)。

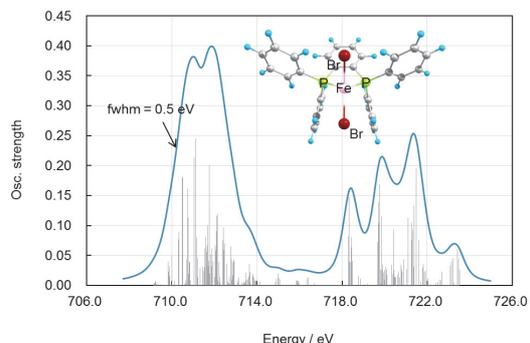


図 2. 常磁性 Fe 錯体の L 端吸収スペクトルの計算結果

今後、実験分野とも共同して X 線分光と計

算解析との高度な連携研究を推進し、本研究課題をさらに発展させることで、高精度な反応解析が可能になると期待される。

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 5 件)

- ① Naoki Nakatani and Sheng Guo
“Density matrix renormalization group (DMRG) method as a common tool for large active-space CASSCF/CASPT2 calculations”
The Journal of Chemical Physics, 査読有, 146 巻, 2017, 094102
DOI:10.1063/1.4976644
- ② K-jiro Watanabe, Naoki Nakatani, Akira Nakayama, Masahiro Higashi, and Jun-ya Hasegawa
“Spin-blocking effect in CO and H₂ binding reactions to molybdenocene and tungstenocene: a theoretical study on the reaction mechanism via the minimum energy intersystem crossing point”
Inorganic Chemistry, 査読有, 55 巻, 2016, 8082-8090
DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b01187
- ③ Yuya Kitagawa, Yue Chen, Naoki Nakatani, Akira Nakayama, and Jun-ya Hasegawa
“A DFT and multi-configurational perturbation theory study on O₂ binding to a model heme compound via the spin-change barrier”
Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 18 巻, 2016, 18137-18144
DOI:10.1039/C6CP02329K
- ④ Garnet Kin-Lic Chan, Anna Kaselman, Naoki Nakatani, Zhendong Li, and Steven R. White
“Matrix product operators, matrix product states, and ab initio density matrix renormalization group algorithms”
The Journal of Chemical Physics, 査読有, 44 巻, 2016, 014102
DOI:10.1063/1.4955108
- ⑤ Sundaram Arulmozhiraja, Naoki Nakatani, Akira Nakayama, and Jun-ya Hasegawa
“Energy dissipative photoprotective mechanism of carotenoid spheroidene from the photoreaction center of purple bacteria Rhodobacter sphaeroides”
Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 36 巻, 2015, 23468-23480
DOI:10.1039/C5CP03089G

[学会発表] (計 5件)

- ① Naoki Nakatani
“Density matrix renormalization group on the MOLCAS program package: Implementation and practical applications”
日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 16 日～19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県横浜市)
- ② Naoki Nakatani
“Ab Initio Quantum Chemistry for Iron Complexes”
Base Metal Catalysis Symposium, 招待講演, 2016 年 9 月 2 日～3 日, Princeton 大学 (米国)
- ③ Naoki Nakatani
“Matrix Product Multi-Linear Algebra Library”
International Workshop on Tensor Networks and Quantum Many-Body Problems, 招待講演, 2016 年 6 月 27 日, 東京大学物性研究所 (千葉県柏市)
- ④ Naoki Nakatani
“QC-DMRG Algorithm on the Tree Tensor Network States”
Tensor Network States: Algorithms and Applications, 招待講演, 2016 年 1 月 11 日～14 日, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)
- ⑤ Naoki Nakatani and Jun-ya Hasegawa
“On the Geometry and Electronic Structures of Iron-Sulfur Clusters: A Density Matrix Renormalization Group Study”
第 65 回錯体化学討論会, 2015 年 9 月 21 日～23 日, 奈良女子大学 (奈良県奈良市)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

http://researchmap.jp/nakatani_tcc_qc

開発したプログラム

<https://github.com/naokin/mpsxx>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中谷 直輝 (NAKATANI, Naoki)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00723529