

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550034

研究課題名(和文) X線自由電子レーザー(XFEL)により拓かれる新しい科学に関する理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study on new science by X-ray free-electron laser (XFEL)

研究代表者

今村 穰 (Imamura, Yutaka)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：60454063

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)：従来では困難であった、化学反応の追跡、単分子構造解析、新奇物性の発現、の実験ができるX線自由電子レーザー(XFEL)に関して理論的に検討した。XFELの実験においては特徴的に生成される内殻励起・内殻イオン化の情報が重要である。そこで、我々が開発している軌道特定汎関数に基づく密度汎関数理論を用いて、XFELで生成される内殻励起・内殻イオン化を検討し、重要な知見を得た。この検討を通して、現在XFELで検討されている増感太陽電池材料である色素なども検討することが可能になってきた。また、理論計算の結果に基づき、アニリン分子を用いたXFELのパルス幅測定スキームも提案した。

研究成果の概要(英文)：We theoretically explored potential of XFEL that enables us to investigate real-time observation of chemical reactions, single molecular structure analysis and novel physical properties. Information about core excitations and ionizations, which inevitably and uniquely occur for XFEL experiments, is important for future XFEL experiments. Therefore, density functional theory with orbital-specific exchange-correlation functionals was applied to core excitations and ionizations for small molecules. The density functional calculations assure that we are almost prepared to investigate different target such as dye-sensitizers used for solar cells. Based on theoretical calculations, we also proposed a new scheme to measure pulse width of XFEL using aniline.

研究分野：理論化学

キーワード：X線自由電子レーザー 内殻励起 内殻イオン化 密度汎関数理論

1. 研究開始当初の背景

現在日米欧で開発中の X 線自由電子レーザー(XFEL)は、これまでの X 線と比較し高強度という特徴を有する。そのため、これまで困難な(A)化学反応の追跡、(B)単分子構造解析、(C)新奇物性の発現、を可能にする。それぞれの詳細を以下に述べる。(A)原子・分子サイズの波長を有する強度の強い X 線により、化学反応・構造相転移の原子ダイナミクスを追跡することができる。しかし、従来の X 線では強度が弱く構造を特定することが困難であった。一方、XFEL では強度も強く原子ダイナミクスの追跡が可能となり、化学反応追跡は新たな局面を迎える。(B) XFEL の強度により結晶化に捉われず膜蛋白質、ナノ新奇材料の単分子構造が得られ、X 線構造解析を根本的に変化させる。(C) XFEL の短波長の特徴から内殻電子や内部価電子を含む非線形応答が起こり、従来とは異なる化学・物理現象が起こりうる。以上の(A)-(C)は、新しい XFEL 科学の創成を期待させる。

一方で、その高強度により多くの電子がイオン化されるため、クーロン反発による構造崩壊(クーロン爆発)が起こることが予想されており、その点に関して検討が必要である。また、XFEL は世界で 3 箇所でのみ建設されており、事前に十分吟味された研究プロジェクトだけが実施されるべきである。以上から XFEL 科学の発展には理論的なアプローチによる研究課題の詳細な検討が必要不可欠である。

2. 研究の目的

最近研究代表者が提案した軌道特定(OS)汎関数は、従来の密度汎関数理論(DFT)では再現が困難な反応障壁・イオン化ポテンシャルを精度良く見積もることを確認してきた。本研究では OS 汎関数を XFEL 科学の検証に適用し、有用性を確認する。

また、OS-DFT を用いて、XFEL により拓かれる新しい科学の根幹となる 3 つのテーマ、(A)化学反応の追跡、(B)単分子構造解析、(C)新奇物性の発現、に関して理論的に検討する。XFEL の問題点を克服して実験が可能となるようにアプローチを検討する。

3. 研究の方法

計算手法の開発では、OS 汎関数を用いた DFT による内殻イオン化状態・内殻励起状態の記述への適用・改良を行う。具体的には OS 汎関数を用いた DFT に基づく計算手法プログラムの実装を行い、非線形応答状態の記述を検証し、必要に応じ改良を加え、研究スキームを確立させる。

XFEL により拓かれる新しい科学の根幹と

なる 3 つのテーマ、(A)化学反応の追跡、(B)単分子構造解析、(C)新奇物性の発現、に関して、内殻イオン化・内殻励起の電子状態を求め、実験可能性を検討する。さらに、(A)-(C)の検討では、理化学研究所の初井宇記博士に協力を仰ぎながら研究を遂行する。以上の研究から XFEL のポテンシャルを明らかにする。

4. 研究成果

XFEL の実験のパルス幅測定法の提案

XFEL は、高強度の X 線フェムト秒パルスが生成可能ため、X 線損傷が起こる前に回折データを取得でき場合、(B)単分子構造解析することができる。このことは、難結晶性タンパク質・タンパク質単粒子の構造が解析出来ることを意味し、薬剤標的膜タンパク質等の研究で大きな発展が期待される。上述の実験スキームを実用化するためには、XFEL の時間幅をフェムト秒オーダーで精密にモニターし、XFEL 発生条件を最適化することが求められる。しかし光学領域で使用されているパルス幅測定手法は、X 線領域での非線形感受率が極めて小さいため適用が困難である。そこで、我々は内殻イオン化が同一分子に逐次的に起こることに注目したパルス幅計測手法を理論計算から提案した(図 1)。具体的には、アニリン分子の 2 価イオン化($N1s^{-2}$)状態において、価電子励起吸収帯が可視光帯まで大幅に長波長シフトすることを利用した実験スキームである。さらに、実現可能な実験条件において目的とする光学応答が測定可能かどうか、反応速度論の観点から定量的検討も行った。レート方程式から得られたアニリン分子の中性状態、 $N1s^{-1}$ 状態および $N1s^{-2}$ 状態の存在確率を検討した。照射した光は、 10^{12} フォトン/有する 20 fs に中心を持つガウス型パルスである。光が照射されると、 $N1s^{-1}$ がまず生成され、その後 $N1s^{-2}$ 状態が生成されることがわかった。光の強度が弱くなると、オージェ過程で速やかに存在確率が減っていくことがわかる。基本的に照射されている間のみ $N1s^{-2}$ 状態の存在確率のピークがあらわれるため、 $N1s^{-2}$ 状態の存在確率と XFEL レーザーのパルス幅が対応することがわかる。このことから、これまで困難であった XFEL パルス幅が、 $N1s^{-2}$ 状態による可視光吸収を測定することで見積もれることを明らかにした。

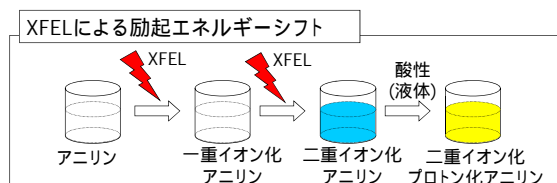


図 1 XFEL による可視光吸収

さらにそれを発展させる研究も行った。具体的には、XFEL のパルス幅の測定に用いる分子としてフェノールなどの新たな芳香族

分子の検討を行った。また、それらの分子の多価イオン状態が示す電子物性について議論を行った。アニリン分子の多価イオン化状態において起こる電荷移動型価電子励起エネルギーの可視光領域へのシフトは、フェノール分子などでも確認できた。また、これらの芳香族分子のイオン化状態が、2価から4価になるにつれて、赤方遷移のシフトが大きくなることがわかった。つまり、これらのイオン化状態が、励起エネルギーの吸収ピークのシフトとしてマッピングされることがわかった。これは、今後の分子デバイスとしての応用が期待される(C)新奇物性の発現である。また、これまで得られた成果およびこれからの研究方向性について XFEL の実験研究者と打ち合わせも行った。実験スキームの実現に向けて、レーザーの精密な制御が必要不可欠なことがわかり、今度も更なる検討が必要不可欠なことがわかった。

内殻イオン化状態・内殻励起状態を高精度に記述する計算手法の開発

XFEL で特徴的に生成される内殻励起・内殻イオン化を高精度に記述する手法の検証を行った。波動関数理論は、高精度に内殻励起・内殻イオン化を記述可能であるが、計算コストが高く、対象系が大規模な場合は実行不可能となる。そのため、計算コストが比較的少なく、精度良く内殻励起・内殻イオン化を記述する DFT の手法を用いた。具体的には、DFT で用いる OS 汎関数において、(1)クーロン演算子を領域毎の分割、(2)複数軌道の直線性条件(LCOE)からそれぞれの領域の Hartree-Fock 交換項の割合の決定、のスキームを用いて、内殻励起・内殻イオン化の検証を行った。実際に、一酸化炭素分子や窒素分子などの分子において数値的に検証したところ、価電子励起・リドベルグ励起のみならず内殻励起状態も高精度に記述可能なことがわかった(図2)。また、内殻イオン化ポテンシャルエネルギーに関して高精度に記述することがわかった。高強度の XFEL の多光子過程におよび生じる多価イオン化状態に関しても LCOE を適切に課すことで記述が可能ながわっている。以上により、XFEL で生じる電子状態を計算する準備が整った。

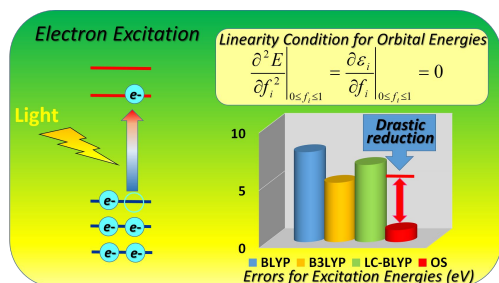


図2 OS 汎関数により励起状態の記述に

最近、XFEL を用いて電荷移動反応のダイナミクスの検討(J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 2753; 図3)が行われた。対象は、色素増感太陽電池で用いられる、酸化物半導体 ZnO に吸

着したルテニウム色素(N3)である。色素の中心金属である Ru の光電子スペクトルの変化を追跡する予定であったが、対象系は色素のみならず酸化物半導体を含んでおり大規模なため、開発した手法では、計算コストなどの点から十分な計算精度の結果を得ることが困難であることがわかった。今後、大規模系も取り扱える計算プログラムの開発が望まれる。

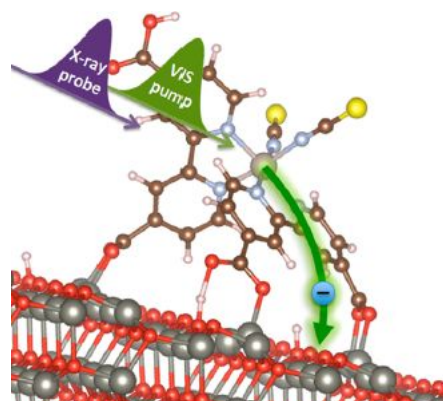


図3 XFEL の実験スキーム
J. Phys. Chem. Lett 5 (2014) 2753

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 11件)

"Correlating Magnetic Exchange in Dinuclear Bis(phenolate)-bridged Complexes: A Computational Perspective"
Archana Velloth, Yutaka Imamura, Hiroshi Sakiyama, and Masahiko Hada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 89 (4), 447-454 (2016). (査読あり)
DOI: 10.1246/bcsj.20150393

"Analyses on Thiophene-Based Donor-Acceptor Semiconducting Polymers toward Designing Optical and Conductive Properties: A Theoretical Perspective"
Toru Matsui, Yutaka Imamura, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, and Takahito Nakajima, J. Phys. Chem. C, 120 (15), 8305-8314 (2016). (査読あり)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05794

"Theoretical Study on Spin-Forbidden Transitions of Osmium Complexes by Two-component Relativistic Time-dependent Density Functional Theory"
Yutaka Imamura, Muneaki Kamiya, and Takahito Nakajima, Chem. Phys. Lett. 648, 60-65 (2016). (査読あり)
DOI:10.1016/j.cplett.2016.01.018

"Two-Component Relativistic Time-Dependent

Density Functional Theory Study on Spin-Forbidden Transitions for Metal Polypyridyl Complexes"

Yutaka Imamura, Muneaki Kamiya, and Takahito Nakajima, Chem. Phys. Lett. 635, 152-156 (2015). (査読あり)
DOI:10.1016/j.cplett.2015.06.057

"Local Response Dispersion Method in Periodic Systems: Implementation and Assessment"

Yasuhiro Ikabata, Yusuke Tsukamoto, Yutaka Imamura, and Hiromi Nakai, J. Comput. Chem. 36 (5) 303-311 (2015). (査読あり)
DOI:10.1002/jcc.23807

"Linearity Condition for Orbital Energies in Density Functional Theory (V): Extension to Excited State Calculations"

Yutaka Imamura, Kensei Suzuki, Tsuyoshi Iizuka and Hiromi Nakai, Chem. Phys. Lett. 618, 30-36 (2015). (査読あり)
DOI:10.1016/j.cplett.2014.10.065

"Kinetic Energy Decomposition Scheme Based on Information Theory"

Yutaka Imamura, Jun Suzuki and Hiromi Nakai, J. Comput. Chem. 34 (32), 2787-2795 (2013). (査読あり)
DOI: 10.1002/jcc.23457

"Theoretical Study on Valence Excitations of Multiply Ionized States for Envelope Measurement of X-Ray Free-Electron-Laser Pulses"

Yutaka Imamura and Takaki Hatsui, Phys. Rev. A., 87 (4), 043413 1-5 (2013). (査読あり)
DOI: 10.1103/PhysRevA.87.043413

"Direct Alkoxylation of Alkoxysilanes for the Synthesis of Explicit Alkoxysiloxane Oligomers"

Ryutaro Wakabayashi, Misa Tamai, Kazufumi Kawahara, Hiroki Tachibana, Yutaka Imamura, Hiromi Nakai, Kazuyuki Kuroda, J. Org. Chem., 716 (1), 26-31 (2012). (査読あり)
DOI: 10.1016/j.jorgchem.2012.05.033

"Development of the Explicitly Correlated Gaussian-Nuclear Orbital plus Molecular Orbital Theory: Incorporation of Electron-Electron Correlation"

Hiroaki Nishizawa, Yutaka Imamura, Yasuhiro Ikabata, and Hiromi Nakai, Chem. Phys. Lett., 533, 100-105 (2012). (査読あり)
DOI: 10.1016/j.cplett.2012.02.070

"Linearity Condition for Orbital Energies in Density Functional Theory (IV): Determination of Range-Determining Parameter"

Yutaka Imamura, Rie Kobayashi, and Hiromi Nakai, Int. J. Quant. Chem., 113 (3), 245-251 (2013). (査読あり)
DOI: 10.1002/qua.24088

[学会発表](計 21件)

"Theoretical Study on π Materials for Solar Cells"

Yutaka Imamura, the Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON 2016), Bangkok (Thailand), 2016年2月11日 (招待講演)

"Theoretical Study on Organic Materials for Next Generation Solar Cells"

Yutaka Imamura, 6th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, Bratislava (Slovakia), 2015年10月12日 (招待講演)

"次世代有機太陽電池に関する理論的研究"
今村穰, 松井亨, 神谷宗明, 菅野翔平, 尾坂格, 瀧宮和男, 中嶋隆人, 波田雅彦, 第9回分子科学討論会 2015 東京工業大学, 東京工業大学(東京・目黒区), 2015年9月18日 (ポスター発表)

"有機薄膜太陽電池に関する理論的研究"
今村穰, 松井亨, 尾坂格, 瀧宮和男, 中嶋隆人, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市), 2015年9月15日 (口頭発表)

"増感色素のスピン禁制励起に関する理論的研究"

今村穰, 神谷宗明, 中嶋隆人, 2015年電気化学秋季大会, 埼玉工業大学(埼玉県・深谷市), 2015年9月11日 (口頭発表)

"Theoretical Investigation on Dye Sensitizer Solar Cell: Spin-forbidden Transition"

Yutaka Imamura, 11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2015), Athens (Greece), 2015年3月20日 (招待講演)

"NTChem を用いた色素増感太陽電池に関する理論的検討: スピン禁制励起"

今村穰, 第3回 NTChem ワークショップ, 理研 AICS (兵庫県・神戸市), 2015年3月12日 (招待講演)

"量子化学計算プログラムの紹介"

今村穰, 元素戦略 CREST 合同研究会「物性理論と量子化学の接点~相対論の視点を中心として」, メーブル有馬 (兵庫県・神戸市), 2014年12月26日 (招待講演)

"Theoretical Study on Spin Forbidden Transition of Solar Cell Sensitizers:"

Two-component Relativistic Time-dependent Density Functional Theory Study"

Yutaka Imamura, Muneaki Kamiya, and Takahito Nakajima, The 5th AICS international Symposium, Kobe (Japan), 2014 年 12 月 8 日 (ポスター発表)

"Theoretical Study on Solar Cell Sensitizers by Two-component Relativistic Time-dependent Density Functional Theory"

Yutaka Imamura, Muneaki Kamiya, and Takahito Nakajima, the 19th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XIX), Taipei (Taiwan), 2014 年 11 月 13 日 (口頭発表)

"高効率な色素増感太陽電池材料の設計に向けた理論的研究"

今村穰, 神谷宗明, 中嶋隆人, 第 7 回分子科学討論会 2014 東広島, 広島大学(広島県・東広島市), 2014 年 9 月 23 日 (口頭発表)

"光機能材料に対する 2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論の応用"

今村穰, 神谷宗明, 中嶋隆人, 第 17 回理論化学討論会, 名古屋大学(愛知県・名古屋市), 2014 年 5 月 23 日 (口頭発表)

"京を用いた次世代太陽電池の材料設計へ向けて"

今村穰, 次世代太陽電池の動向と展望～京を用いた新材料設計に向けて～, 理研 AICS (兵庫県・神戸市), 2014 年 3 月 4 日 (招待講演)

"Two-component Relativistic Time-dependent Density Functional Theory: Development and Applications"

Yutaka Imamura, Muneaki Kamiya, and Takahito Nakajima, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, 2013 年 12 月 4 日. (招待ポスター発表)

"X 線自由電子レーザーの拓く科学: 計算科学からのアプローチ"

今村穰, 早稲田大学高等研究所 トップランナーズ レクチャー コレクション オフ サイエンス, 早稲田大学高等研究所(東京都・新宿区), 2012 年 11 月 22 日 (招待講演)

"軌道特定型密度汎関数理論の発展: SCF スキームの提案"

鈴木健生, 飯塚壮, 今村穰, 中井浩巳, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 東京大学(東京都・文京区), 2012 年 9 月 18 日 (ポスター発表)

"Orbital-free 密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数に関する研究(2): 分子系における数値検証"

今村穰, 中井浩巳, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 東京大学(東京都・文京区), 2012

年 9 月 18 日 (口頭発表)

"Recent Development Toward Rigorous Exchange-correlation Functionals"

Yutaka Imamura, China-Japan-Korea tripartite workshops on theoretical and computational chemistry (CJK-WTCC), Beijing (China), 2012 年 7 月 21 日 (招待講演)

"多重内殻イオン化状態の理論的研究: XFEL の時間構造測定の実現可能性"

今村穰, 初井宇記, 第 15 回理論化学討論会, 仙台市福祉プラザ(宮城県・仙台市), 2012 年 5 月 25 日 (ポスター発表)

"領域分割・スピンスケーリングを用いた RPA 相関エネルギーの開発と数値検証"

鈴木健生, 今村穰, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会, 仙台市福祉プラザ(宮城県・仙台市), 2012 年 5 月 24 日 (ポスター発表)

21 "Orbital-free 密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数に関する研究"

今村穰, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会, 仙台市福祉プラザ(宮城県・仙台市), 2012 年 5 月 24 日 (口頭発表)

〔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

6 . 研究組織

(1)研究代表者

今村 穰 (IMAMURA, Yutaka)

首都大学東京・理工学研究科・特任教授

研究者番号: 60454063