

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04755

研究課題名(和文) 金属原子を含む新規XAS計算手法の開発

研究課題名(英文) Development of new XAS computational scheme including metal atoms

研究代表者

高橋 修 (TAKAHASHI, OSAMU)

広島大学・サステナブル・ディベロップメント実践研究センター・特任講師

研究者番号：60253051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年放射光利用技術の進歩により、X線領域における分光学が急速に進展した。X線照射後の放出電子や光の吸収、発光による情報は分子の局所構造や反応ダイナミクスを反映する。X線分光法は反応機構の解明のための有力なツールの1つとして注目されている。しかしその解釈は実験のみで行うにはまだ情報不足で、理論計算によるサポートが理解を加速するために必須である。本研究課題の目標は金属を含む系へのX線分光に対する新規理論計算手法の確立である。今回の申請で注目している分光法はK殻およびL殻励起のX線吸収スペクトル法(XAS)であり、非経験的分子軌道法および密度汎関数法に基づく計算手法を開発する。

研究成果の概要(英文)：Due to advances in synchrotron radiation technology in recent years spectroscopy in the X-ray region has progressed rapidly. Information due to emitted electrons, light absorption and emission after X-ray irradiation reflects the local structure of molecules and reaction dynamics. X-ray spectroscopy is drawing attention as one of the leading tools for elucidating the reaction mechanism. However, its interpretation is still insufficient to do experiments only, support by theoretical calculation is essential to accelerate understanding. The aim of this research project is establishment of a novel theoretical calculation method for X-ray spectroscopy into metal-containing systems. The spectroscopy focused on in this application is the X-ray absorption spectroscopy (XAS) of K- and L-shell excitations, and develops a computational scheme based on ab initio molecular orbital theory and density functional theory.

研究分野：軟X線光科学

キーワード：放射線、X線、粒子線 内殻励起 化学物理

1. 研究開始当初の背景

近年放射光利用技術の進歩により、X線領域における分光学が急速に進展した。X線照射後の放出電子や光の吸収、発光による情報は分子の局所構造や反応ダイナミクスを反映する。目で直接見ることのできない分子を手取るように観察する道具として、X線は科学者にとってまさに夢の光である。

波長の長いX線に分類される軟X線の重要な性質として、元素選択的励起があげられる。励起波長をうまく選択することで分子内のターゲットとする原子の内殻電子を直接励起し、その原子周辺の化学的環境を反映した電子状態を直接観測可能である。金属錯体の関与する触媒反応では活性中心にある金属原子が直接関与するため、X線分光法は反応機構の解明のための有力なツールの1つとして注目されている。

申請者はこれまでに密度汎関数法を用い、種々のX線分光法の計算手法を駆使し反応機構および電子状態の解明を行ってきた。例えば一連のジシリル化合物のサイト選択的結合解離機構、液体の構造および電子状態、分子クラスターの構造および電子状態、内殻二重正孔状態の理論および実験研究、分子変形を加味したオージェ崩壊スペクトルの理論計算、金属表面の吸着分子の構造および電子状態など多くの研究成果をあげてきた。

今までの経験をふまえ、申請者は遷移金属を含む系のX線分光法に対する計算手法の開発を新たに行う。鉄などの遷移金属は磁性材料、種々の反応触媒として利用されている。また多くの第四周期元素は微量ではあるが生命活動を維持して行く上で必須元素であることも古くからよく知られている。このように重要課題であるにもかかわらず、特に遷移金属を含む系の内殻領域の理論計算は意外に少なく、未解明な部分も多い。

2. 研究の目的

本研究課題の目標は金属を含む系へのX線分光に対する新規理論計算手法の確立である。今回の申請で注目している分光法はK殻およびL殻励起のX線吸収スペクトル法(XAS)であり、非経験的分子軌道法および密度汎関数法(DFT)に基づく計算手法を開発する。主に第四周期元素を含む系がターゲットであり、理論計算により実験では得られない電子状態と構造情報の詳細全てを記述することを目標とする。

3. 研究の方法

今まで使用していたK殻XASスペクトル計算コード”StoBe”は並列化されておらず、大規模計算には不向きであった。そこで親子関係にあるDFTコード”deMon”にX線分光計算コードを移植し、大規模計算を可能とした。

L殻XAS計算スキームについて、予備計算

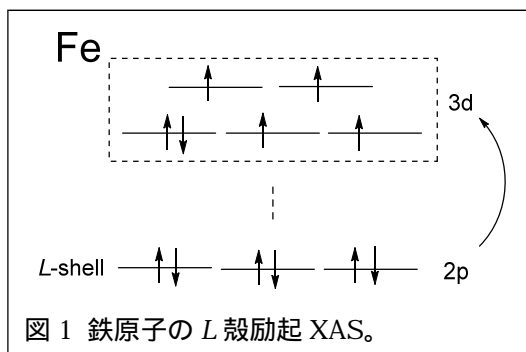


図1 鉄原子のL殻励起XAS。

によると、鉄原子1個の場合、2p軌道から3d軌道へ1電子励起するときを生じる電子状態の数は、一重項状態が120個、三重項状態が150個、五重項状態が30個ある。つまりスピン軌道空間において合計 $120+150 \times 3+30 \times 5=720$ 次元のハミルトニアンを構築し対角化しなければならず、しかもそれら全ての解が必要である(図1)。この時得られた励起状態と基底状態との間の遷移モーメントを同時に計算すればXASスペクトルを描く全ての情報が得られる。この考えに基づき、一般の分子に対する非経験的分子軌道法レベルによるXAS計算専用のスキームを構築する。

さらに、正確な内殻イオン化エネルギーを見積もるため、内殻軌道の相対論効果を見積もった。ここではスカラー相対論効果を6次のDouglas-Kroll-Hessハミルトニアンによって求めた。

4. 研究成果

a. 鉄触媒のXAS計算

高谷らによりFe-SciOPP触媒を用いたクロスカップリング反応の反応メカニズムの研究が報告された。図2に計算によるXASスペクトルを示す。第1, 2ピークはそれぞれ1s-3d, 1s-4p_z遷移に帰属される。それぞれの反応中間体のXASスペクトル, その他各種分光法による情報も手がかりとして、反応機構を決定することができた。

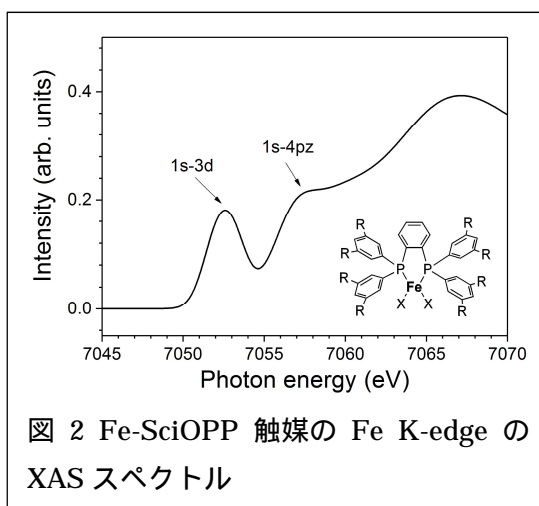


図2 Fe-SciOPP触媒のFe K-edgeのXASスペクトル

b. 相対論補正

金属原子を含む系の XAS 計算の準備のため、周期表内の広範囲の原子に対し、1s, 2s, 2p 電子のスピ軌道相互作用を除いた相対論効果補正値を 1 電子イオン化(SCH), 2 電子イオン化(DCH)状態に対して見積もった。波動関数は活性軌道を内殻軌道、価電子軌道に制限した RASSCF 法によって求め、相対論効果を含んだ場合と含まない場合に対しイオン化エネルギーを基底関数極限により決定し、それらの差分により相対論補正値を求めた。図 3 に Li から Kr までの相対論補正値を示す。それぞれの補正値は原子番号に対して指数関数的に増加している。以前 Niskanen らは Ne-Rn までの希ガスに対して相対論補正値を報告した。彼らに従い、得られた補正値を次式によってフィットした。

$$\text{corrections}(Z) = aZ^b,$$

ここで、 a, b はフィッティング係数、 Z は原子番号である。我々の計算値も同様に上式によってフィットでき、Niskanen らの値とよく一致する。つまり、本研究で求めた式はフィッティングに使用した範囲の原子以外の系に対しても適用できる。また基底関数に対して、本研究のように内殻軌道の振る舞いを計算するときには一般に流布されている基底関数系をそのまま使用するのは内殻軌道に対する基底関数が短縮されているため不適である。これらの短縮を解くことにより、Dunning らの基底関数系 (general contraction), Jensen らの基底関数系 (segmented contraction) どちらを用いても同様の傾向を示すことがわかった。

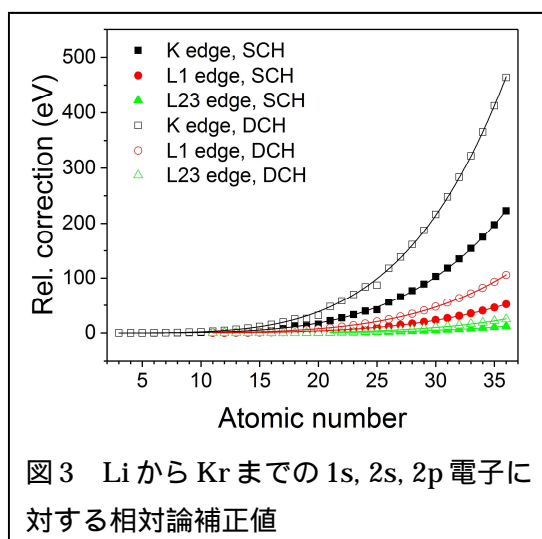


図 3 Li から Kr までの 1s, 2s, 2p 電子に対する相対論補正値

c. L 殻 XAS スペクトル計算

本研究で開発したスキームによって得られた Fe L-edge の XAS 吸収スペクトルを図 4 に示す。 $p_{1/2}, p_{3/2}$ の分裂、強度比は比較的实验をよく再現できた。

当初計画では、さまざまな鉄の酸化物の XAS を測定し、その解析を行う予定であったが、用意したサンプルでは酸化物の違いはみられず、ほぼ同様なスペクトルが得られた。これは測定していたサンプルが酸化鉄の粉

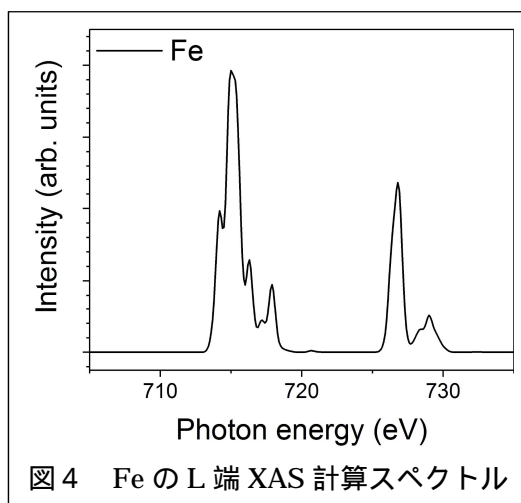


図 4 Fe の L 端 XAS 計算スペクトル

末であり、サンプルの表面状態にあまり違いがないことを示す。よって、現在のところ純粋な鉄の酸化物の XAS スペクトルの測定に成功していない。今後測定条件、測定方法を調整し、真の鉄の酸化物状態の XAS 測定を行い、さらに理論計算により解析を行う。

なお、このたび開発したスキームは鉄に限らず、他の遷移金属に対しても応用可能である。今後の幅広い応用が期待される。

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 28 件 主要 24 件のみ記載)

1. O. Takahashi, "Theoretical double-core-hole spectroscopy of cytosine tautomers", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, in press. 査読有 (2018).
2. "Site-selective bond scission of methylbenzoate following core excitation", O. Takahashi (他 6 名, 1 番目), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 9591-9599 (2018). 査読有, DOI: 10.1039/c7cp08428e.
3. "XANES spectra of forsterite in crystal, surface, and amorphous states", O. Takahashi, Y. Tamenori (他 4 名, 1 番目), *AIP Advances* **8**, 025107(10 pages) (2018). 査読有, DOI: 10.1063/1.5017245.
4. "X-ray emission spectrum of liquid ethanol – Origin of split peaks", O. Takahashi (他 2 名, 1 番目), *J. Phys. Chem. B*, **121**, 11163-11168 (2017). 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09262.
5. "Core-hole-induced dynamical effects in the X-ray emission spectrum of liquid methanol", M. P. Ljungberg, O. Takahashi (他 2 名, 3 番目), *J. Chem. Phys.*, **146**, 134506(9 pages) (2017). 査読有, DOI: 10.1063/1.4979656.
6. "Relativistic corrections for single- and double-core excitation at the K- and L-edges from Li to Kr", O. Takahashi, *Comp. Theo. Chem.*, **1102**, 80-86 (2017). 査読有, DOI: 10.1016/j.comptc.2017.01.007.
7. "Theoretical study on X-ray absorption spectra

and bond dynamics for core excitation from valence excited benzoic acids”, H. Inui, O. Takahashi, A. Hiraya, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **220**, 101-104 (2017). 査読有, DOI: 10.1016/j.elspec.2016.12.005.

8. “XAS and XES study of carbonate and bicarbonate in aqueous solution”, N. Nishida, O. Takahashi (他 2 名, 4 番目), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **220**, 96-100 (2017). 査読有, DOI: 10.1016/j.elspec.2016.12.006.

9. “Site-Specific Electron-Relaxation Caused by Si:2p Core-Level Photoionization: Comparison between $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ and $Cl_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ Vapors by Means of Photoelectron Auger-Electron Coincidence Spectroscopy”, S. Nagaoka, O. Takahashi (他 3 名, 4 番目), *J. Phys. Chem. A*, **120**(50), 9907-9915 (2016). 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b09399.

10. “Cooperative self-assembly of carbazole derivative driven by multiple dipole-dipole interactions”, T. Ikeda, O. Takahashi (他 3 名, 4 番目), *J. Org. Chem.*, **81**(15), 6832-6837 (2016). 査読有, DOI: 10.1021/acs.joc.6b01169.

11. “Correlation between soft X-ray absorption and emission spectra of the nitrogen atoms within imidazolium-based ionic liquids”, Y. Horikawa, O. Takahashi (他 3 名, 3 番目), *J. Phys. Chem. B*, **120**(30), 7480-7487 (2016). 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04132.

12. “XAS and RIXS study of acetic acid and methyl formate in liquid”, O. Takahashi (他 4 名, 1 番目), *J. Phys. Conf. Ser.*, **712**, 012040 (4 pages) (2016). 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/712/1/012040.

13. “Molecular dynamics and first-principles studies of structural change in 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) in crystalline state under high pressure: Comparison of hydrogen bond systems of TATB versus 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene (DATB)”, Y. Kohno, K. Mori, R. I. Hiyoshi, O. Takahashi (他 3 名, 4 番目), *Chem. Phys.*, **472**, 163-172 (2016). 査読有, DOI: 10.1016/j.chemphys.2016.04.002.

14. “Disentangling formation of multiple-core holes in aminophenol molecules exposed to bright X-FEL radiation”, V. Zhaunerchyk, O. Takahashi (他 30 名, 25 番目), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **48**(24), 244003 (9 pages) (2015). 査読有, DOI: 10.1088/0953-4075/48/24/244003.

15. “Double core-hole states in SiX_4 ($X = F, Cl, Br, \text{ and } CH_3$) molecules derived by photoelectron and *KLL* Auger spectroscopy”, R. Püttner, O. Takahashi (他 12 名, 11 番目), *J. Phys. Conf. Ser.*, **635**, 112057 (1 page) (2015). 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/635/11/112057.

16. “A theoretical study on the selective oxygen K-edge soft X-ray emission spectroscopy of liquid acetic acid”, N. Nishida, K. Kanai, T. Tokushima, Y. Horikawa, and O. Takahashi,

Chem. Phys. Lett., **640**, 55-60 (2015). 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2015.10.021.

17. “Core-excitation from excited triplet states of organic molecules: X-ray absorption spectra and doubly excited potential curves”, S. Nagashima, K. Yamamoto, O. Takahashi, and A. Hiraya, *J. Phys. Conf. Ser.*, **635**, 112058 (2015). 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/635/11/112058.

18. “Probing chemical environment with molecular double core-hole electron spectroscopy”, O. Takahashi, N. V. Kryzhevoi, and K. Ueda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **204 Part B**, 290-302 (2015). 査読有, DOI: 10.1016/j.elspec.2015.08.015.

19. “Theoretical study for geometry relaxation following core-excitation: H_2O , NH_3 , and CH_4 ”, O. Takahashi, N. Kunitake, S. Takaki, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **48**(20), 204001 (2015). 査読有, DOI: 10.1088/0953-4075/48/20/204001.

20. “Substituent electron push-pull interaction in intermolecular resonance-assisted hydrogen bonds: A case of thymine-adenine base pair”, K. Tabayashi and O. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **88**(10), 1466-1478 (2015). 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20150113.

21. “Covariance mapping of two-photon double core hole states in C_2H_2 and C_2H_6 produced by an X-ray free electron laser”, M. Mucke, O. Takahashi (他 33 名, 28 番目), *New J. Phys.*, **17**, 073002 (2015). 査読有, DOI: 10.1088/1367-2630/17/7/073002.

22. “Mg coordination in biogenic carbonates constrained by theoretical and experimental XANES”, T. Yoshimura, Y. Tamemori, O. Takahashi (他 6 名, 3 番目), *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **421**, 68-74 (2015). 査読有, DOI: 10.1016/j.epsl.2015.03.048.

23. “Theoretical study of the X-ray natural circular dichroism of some amino acids in crystal”, O. Takahashi, M. Kimoto, L. Pettersson, *Chem. Phys.*, **450-451**, 109-114 (2015). 査読有, DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.01.012.

24. “Investigation of organoiron catalysis in Kumada-Tamao-Corriu-type cross-coupling reaction assisted by solution-phase X-ray absorption spectroscopy”, H. Takaya, O. Takahashi (他 15 名, 15 番目), *Bull. Chem. Soc. Japan*, **88**(3), 410-418 (2015). 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20140376.

〔学会発表〕計 20 件〔主要 18 件のみ記載〕

1. 山村涼介, 末永太河, 徳島高, 高橋修, “水溶液中のシュウ酸の選択的軟X線発光分光実験と量子化学計算の直接比較による解析”, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018年1月8 - 10日, つくば

2. 松村準也, 徳島高, 高橋修, 堀川裕加, “軟X線分光によるリチウム-グライム錯体系溶液の電子状態観測”, 第 31 回日本放射光学

会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018年1月8 - 10日, つくば

3. 小林英一, 坂東恭子, 奥平幸司, 高橋修, 岡島敏浩, “Mg 水素化物中の Mg K 吸収端の XANES スペクトル”, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018年1月8 - 10日, つくば

4. 松村準也, 徳島高, 高橋修, 梅林泰宏, 堀川裕加, “軟 X 線分光によるリチウム-グライム錯体系溶液の電子状態観測”, 第 40 回溶液科学シンポジウム, 2017年10月18 - 20日, 姫路

5. 戸畑敦貴, 森山諒平, 徳島高, 高橋修, 梅林泰宏, 堀川裕加, “軟 X 線分光による二酸化炭素を吸収する酢酸系イオン液体の電子状態研究”, 第 40 回溶液科学シンポジウム, 2017年10月18 - 20日, 姫路

6. 末永太河, 高橋修, “赤外吸収スペクトル法と理論計算を用いた超高压下におけるトリハロメタンの構造変化の観測”, 第 11 回分子科学討論会, 2017年9月15 - 18日, 仙台

7. 山村涼介, 末永太河, 徳島高, 高橋修, “水溶液中のジカルボン酸の選択的軟 X 線発光分光”, 第 11 回分子科学討論会, 2017年9月15 - 18日, 仙台

8. 末永太河, 高橋修, “スペクトル解析法による固体有機結晶の新規振動スペクトル計算法の開発”, 2017年日本コンピュータ化学会春季年会, 2017年6月8 - 9日, 東京

9. O. Takahashi: “Simulations of H-bonded liquids”, Utö XES workshop, July 28 – August 4, 2017, Stockholm, Sweden, Oral presentation.

10. 末永太河, 高橋修, “ケイ酸塩鉱物の電子状態及び XANES 計算”, 第 30 回日本放射光学会年会放射光化学合同シンポジウム, 2017年1月7 - 9日, ポスター発表

11. 末永太河, 高橋修, “超高压下におけるエネルギー物質 TATB の理論的研究”, 2016年日本コンピュータ化学会秋季年会, 2016年10月30 - 31日, 松江

12. 高橋修, “ケイ酸塩鉱物の電子状態及び XANES 計算”, 2016年日本コンピュータ化学会秋季年会, 2016年10月30 - 31日, 松江

13. N. Nishida, Y. Horikawa, T. Tokushima, O. Takahashi, “XAS and XES study of carbonate in aqueous solution”, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), July 3-8, 2016, Zurich, Switzerland, poster presentation.

14. 西田尚大, 堀川裕加, 徳島高, 高橋修, “弱酸水溶液を対象とした軟 X 線発光分光の pH 依存性に対する理論研究”, 2015年日本コンピュータ化学会秋季年会, 2015年10月30 - 31日, 函館

15. 高橋修, “比較的大きな分子に対する内殻二重正孔分光”, 2015年日本コンピュータ化学会秋季年会, 2015年10月30 - 31日, 函館

16. 西田尚大, 金井清二, 徳島高, 堀川裕加, 高橋修, “液体状態における酢酸, ギ酸メチルの分子間相互作用依存性”, 2015年日本コンピュータ化学会春季年会, 2015年5月28 - 29日, 東京

17. N. Nishida, S. Kanai, Y. Horikawa, T. Tokushima, and O. Takahashi, “XAS and RIXS study of acetic acid and methyl formate in liquid”, 16th international conference on X-ray absorption fine structure, August 23-28, 2015, Karlsruhe, Germany.

18. O. Takahashi, “Theoretical Study on Core level spectroscopy with core-hole excited state dynamics”, 22nd WIEN2k workshop, June 24-27, 2015, Institute of high performance computing, Singapore, Poster presentation.

〔図書〕(計 2 件)

1. O. Takahashi, M. Nishio, “The CH... π hydrogen bond”, pp.453-477, J.J. Novoa (Ed.), Intermolecular Interactions in Crystals, The Royal Society of Chemistry (2018).

2. O. Takahashi, “CH... π Interaction in Organic Molecules”, pp.47-68, S. Scheiner (Ed.) Noncovalent Forces, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics 19, Springer (2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/shu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 修 (TAKAHASHI, OSAMU)

広島大学・サステナブル・ディベロップメント実践研究センター・特任講師

研究者番号: 60253051

(2) 研究協力者

小林 英一 (KOBAYASHI, EIICHI)

(3) 研究協力者

為則 雄祐 (TAMENORI, YUSUKE)