

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540476

研究課題名(和文) 生体分子系に対する軟エックス線分光理論計算

研究課題名(英文) Theoretical soft X-ray spectroscopy calculations for biomolecules

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) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では生体分子系に軟X線分光計算を応用する。生体分子系に特徴的な物性の1つであるX線自然円二色性分光法(XNCD)と、近年新しい光源であるX線自由電子レーザーを使った研究のうち特に注目されている内殻二重イオン化状態(DCH)の計算手法を構築する。

XNCD法について、新規コードを開発し、いくつかのアミノ酸に対しクラスタモデルを用いて理論計算を行った。アラニンについて実験スペクトルをよく再現した。DCH状態の計算では、核酸分子に適用し、分子の化学的環境を反映した情報を引き出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, soft X-ray spectroscopy calculations are applied to biomolecular systems. Two computational methods are constructed; one is X-ray natural circular dichroism (XNCD) which is one of specific for biomolecules, the other is double core hole (DCH) spectroscopy which is specially for cus in the use of X-ray free electron laser. For XNCD, a new code has been developed and is applied to several amino acid using cluster models. Our calculations for alanine are consistent with the experiments. For DCH state calculations, we performed calculations for nucleobases, and our calculations can be induced information reflected with chemical environment of molecules.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：放射線、X線、粒子線 生体分子 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、軟 X 線領域における分光学が急速に進展した。また新たな光源として軟 X 線領域の自由電子レーザーの建設が国家プロジェクトとして進行中である。このような新規実験的研究に対し理論的研究は結果の解釈および予測を行うために必須である。

今まで培ってきた経験を生体分子系の研究に応用する。一般に生体分子系は今まで私がターゲットとしてきた分子系より分子サイズが大きく、高速かつ正確な計算手法である密度汎関数(DFT)法のよいターゲットの一つである。生体系において特徴的な物理量として円二色性があげられる。X 線による円二色性(X 線自然円二色性(XNCD))は信号が微弱であるためなかなか観測できなかったが、近年産総研田中らが生体分子系において世界で唯一観測に成功した。一方 XNCD の理論計算は Ågren ら、小杉らの数報しかない。また近年実験技術の向上により内殻軌道に二正孔状態を生成する X 線二重光電子分光法(XTPPS)が現実化してきた。従来の X 線光電子分光法(XPS)と比べより豊かな化学的情報が提供でき、今まで研究対象としてきた小さな分子より複雑な生体分子系への応用が期待される。

2. 研究の目的

生体分子系への軟 X 線分光に対する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 XNCD と XTPPS であり、これら新規分光法に対する DFT 法に基づく計算手法を開発する。

3. 研究の方法

XNCD スペクトル強度は右旋性、左旋性の光による強度差で定義される。さらに導出をすすめていくことにより、基底状態と内殻正孔状態間の遷移モーメントと角運動量演算子の期待値との内積によって表わされることが知られている。この物理量を DFT 法レベルで計算するコードを新たに開発した。新規コードは DFT 法計算プログラムコード”StoBe”に組み込んだ。

DFT 法による内殻一正孔状態(SCH)の計算手法はすでに確立されている。これを内殻二正孔状態(DCH)の理論計算へ応用する。

4. 研究成果

a. XNCD

図 1 にアラニンモノマーによる XNCD スペクトルを示す。気相孤立分子をターゲットとし、構造は MP2/cc-pVTZ レベルで構造最適化を行った。基底関数は内殻正孔原子に III-IGLO を、他の原子には TZ クラスのものを用いた。内殻正孔原子にはこのような内殻

部分を強化した基底関数を用いないと定量的な算出は不可能である。また遷移モーメントは定式化により length form, velocity form の 2 種類存在するが、大きな違いは見られなかった。分子の光学反転にしたがいスペクトル

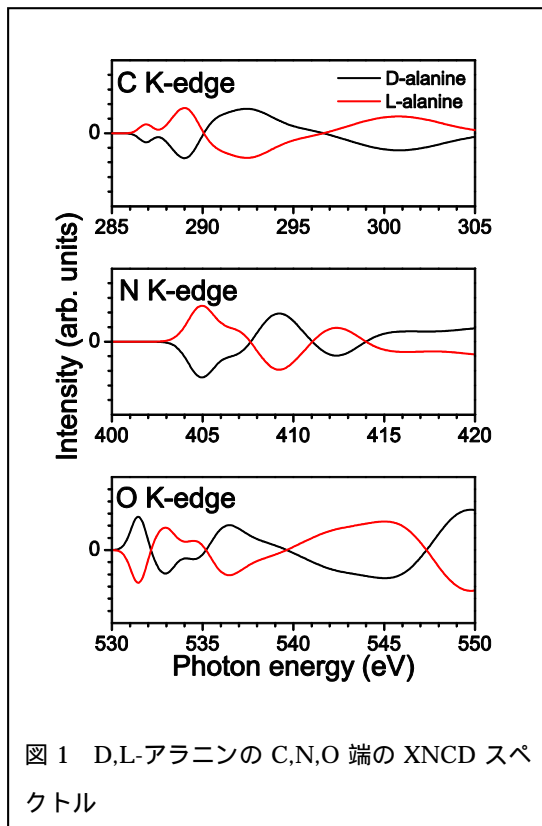


図 1 D,L-アラニンの C,N,O 端の XNCD スペクトル

の符号は逆転し、我々の理論計算が妥当であることを示す。不斉中心は炭素にしかないが、C,N,O 端どのエネルギー領域においても XNCD 信号は観測しうることがわかる。

XNCD スペクトル強度は非常に微弱であり、現在観測されているのは固体試料である。固体中では分子は凝縮しており、隣接分子からの影響を受けているはずである。そこで報告されているアミノ酸の X 線結晶構造データをもとにクラスタ構造を切り出し、うえと同様の理論計算を行った。ここではアラニンの計算例を示す。アラニンは単位格子中に 4 分子あり例えばダイマーであっても分子配向により数種類存在する。XNCD スペクトルの分子配向依存性も同時に調べた。

図 2 に酸素端の結果を示す。ここでは得られたスペクトルのうち、平均したもののみを記す。クラスタサイズによってスペクトルの形が変化するが、注目すべきは XAS における第一ピークに相当する 531eV 付近の強度である。実験では負になっていたが、我々の計算ではどのクラスタサイズでも負になり、実験スペクトルの傾向をよく再現する。

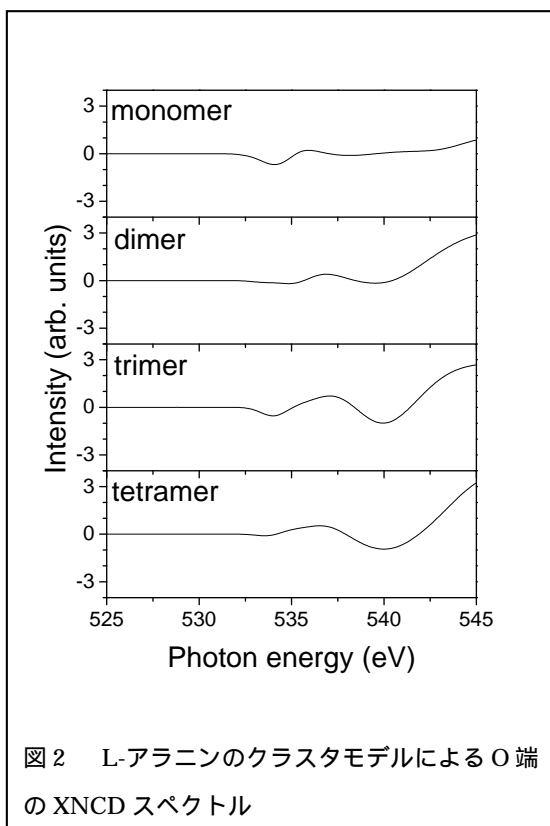


図2 L-アラニンのクラスタモデルによるO端のXNCDスペクトル

ただクラスタサイズによる検討は計算コードの制限により十分に行うことができなかった。今後はコードの並列化を含め大規模化を目指し、クラスタサイズに依存しないスペクトル計算を目指す。

b. XTPPS

はじめに生体系への応用として formamide の結果を示す。表1にSCHイオン化エネルギーを、表2にDCHイオン化エネルギーを示す。CASSCFと比較し、DFTは十分適用可能であることがわかる。またいくつかの汎関数依存性も調べた。汎関数の選択により、イオン化エネルギーは大きく変化する。我々が調べた限り、C,N,O全てのエネルギー領域において定量的に計算できる汎関数はいまだ存在しない。これは原子核近傍の電子密度の表現が汎関数によって依存し、SCH,DCHイオン化エネルギーに影響を与えるものと解釈できる。イオン化エネルギーを定量的に算出可能な汎関数の開発が待たれる。

Table 1. ホルムアミドに対する SCH イオン化エネルギー (単位 eV).

	CASSCF	DFT1 ^(a)	DFT2 ^(b)	DFT3 ^(c)	exp. ^(d)
C	294.71	294.93	294.24	293.91	294.44
N	406.47	406.33	405.51	405.17	406.36
O	537.67	539.16	538.23	537.85	537.6

^(a) PD86-PD91 汎関数. ^(b) PD91-PD91 汎関数. ^(c) PBE-PBE 汎関数. ^(d) 実験値.

Table 2. ホルムアミドの DCH イオン化エネルギー (単位 eV).

	CASSCF	DFT1 ^(a)	DFT2 ^(b)	DFT3 ^(c)
CC	656.64	656.70	655.37	654.74
NN	891.05	889.56	888.00	887.32
OO	1163.61	1165.59	1163.86	1163.07
CN	709.84	709.48	707.98	707.30
CO	842.28	843.99	842.37	841.67
NO	952.54	953.23	951.49	950.76

^(a) PD86-PD91 汎関数. ^(b) PD91-PD91 汎関数. ^(c) PBE-PBE 汎関数.

同様の計算を核酸分子に対し行った。以下の図の縦軸 ΔE はDCH,SCH状態のエネルギー差である。図3にNBO電荷に対するsingle site DCH状態における ΔE を示す。 ΔE は励起原子の電荷にかかわらずほぼ一定である。一方、励起原子間距離に対するtwo site DCH状態の ΔE を図4に示す。大雑把に分けて3つの領域に分類できる。2.5 Bohr付近の島は直接結合しているもの、4-5 Bohr付近の島は1つの原子を間に有しているもの、それ以上の領

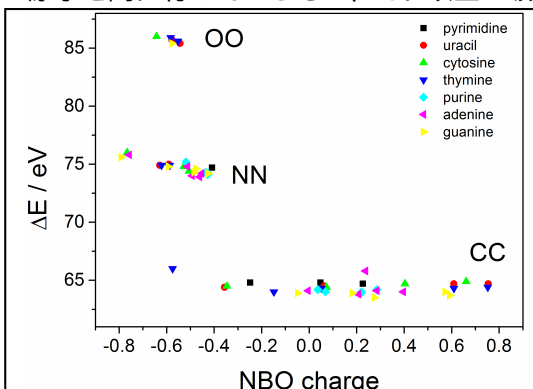


図3 NBO電荷に対するsingle site DCH状態の ΔE

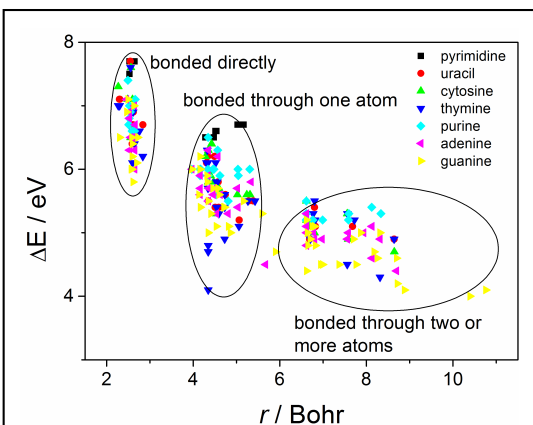


図4 正孔間距離に対するtwo site DCH状態の ΔE

域の島は2つ以上の原子を間に有しているものである。さらに我々の論文に刺激され、Thomas は Wagner 図を適用し、励起エネルギー変化の起源を図示し表現できることを示した。本研究に続き、我々は two site DCH 状態の内殻正孔距離依存性を調べるために disilyl 化合物に本手法を適用した。詳しくは文献 13.を参照されたい。我々の理論研究により XTPPS 法は分子の化学的情報を引き出すのに有用であることがわかった。

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 24 件 (主要 19 件のみ記載)

1. “Site-dependent Si $KL_{23}L_{23}$ resonant Auger electron spectra following inner-shell excitation of $Cl_3SiSi(CH_3)_3$ ”, I. H. Suzuki, O. Takahashi (他 4 名, 4 番目), *J. Chem. Phys.*, **139**, 174314 (7pages) (2013). 査読有 doi:dx.doi.org/10.1063/1.4827860.
2. “Selective Probing of OH-OD stretch vibrations in liquid water using resonant inelastic soft-X-ray scattering”, Y. Harada, O. Takahashi, (他 11 名, 4 番目), *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 193001 (2013). 査読有 doi:10.1103/PhysRevLett.111.193001.
3. “Using covariance mapping to investigate the dynamics of multi-photon ionization processes of Ne atoms exposed to X-FEL pulses”, V. Zhaunerchyk, O. Takahashi (他 32 名, 29 番目), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **46**, 164034 (2013). 査読有 doi:10.1088/0953-4075/46/16/164034.
4. “Dynamics of hollow atom formation in intense X-ray pulses mapped by partial covariance”, L. J. Fransinski, O. Takahashi (他 31 名, 28 番目), *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 073002 (2013). 査読有 doi:10.1103/PhysRevLett.111.073002.
5. “A variety of characteristic behavior of resonant $KL_{23}L_{23}$ Auger decays following Si K -shell photoexcitation of $SiCl_4$ ”, I. H. Suzuki, O. Takahashi (他 6 名, 7 番目), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **46(7)**, 075101(9 pages) (2013). 査読有 doi:10.1088/0953-4075/46/7/075101.
6. “Formation and decay of core-orbital vacancies in the water molecules”, M. Mucke, O. Takahashi (他 5 名, 3 番目), *Chem. Phys. Lett.*, **558**, 82-87 (2013). 査読有 doi:dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.094.
7. “Substituent R -effects on the core-electron excitation spectra of hydrogen bonded carboxylic-acid (R -COOH) clusters: Comparison between acetic-acid and formic-acid clusters”, K. Tabayashi, O. Takahashi (他 2 名, 2 番目), *Chem. Phys. Lett.*, **557**, 1 (2013). 査読有 doi:dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.043.
8. “Cascade Auger decays following Si $KL_{23}L_{23}$ Auger transitions in SiF_4 ”, I. H. Suzuki, O. Takahashi (他 7 名, 8 番目), *J. Chem. Phys.*, **138(2)**, 024302(7 pages) (2013). 査読有 doi:dx.doi.org/10.1063/1.4773344.
9. “Site-specific ion desorption from condensed $F_3SiCD_2CH_2Si(CH_3)_3$ induced by Si- $2p$ core-level ionizations studied with photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectroscopy, Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and Auger electron photoion coincidence (AEPICO) spectroscopy”, K. Mase, O. Takahashi (他 7 名, 5 番目), *Surf. Sci.*, **607**, 174-180 (2013). 査読有 doi:10.1016/j.susc.2012.09.003.
10. “Extracting chemical information of free molecules from K -shell double core-hole spectroscopy”, K. Ueda and O. Takahashi, *J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **185**, 301-311 (2012). 査読有 doi:10.1016/j.elspec.2012.04.003.
11. “Polarization dependent resonant X-ray emission spectroscopy of D_2O and H_2O water: Assignment of the local molecular orbital symmetry”, T. Tokushima, O. Takahashi (他 6 名, 5 番目), *J. Chem. Phys.*, **136(4)**, 044517-7 (2012). 査読有 doi: dx.doi.org/10.1063/1.3678443.
12. “Core-to-Rydberg band-shift and -broadening of hydrogen bonded ammonia clusters studied with nitrogen K -edge excitation spectroscopy”, T. Yamanaka, O. Takahashi (他 4 名, 3 番目), *J. Chem. Phys.*, **136(1)**, 014308-11 (2012). 査読有 doi: dx.doi.org/10.1063/1.3673778.
13. “Molecular double core-hole electron spectroscopy of large molecules for probing molecular size: A series of bridged trihalosilyl-trimethylsilyl molecules”, O. Takahashi (他 3 名, 1 番目), *Chem. Phys. Lett.*, **518(1-3)**, 44-48 (2011). 査読有 doi: 10.1016/j.cplett.2011.11.006.
14. “Molecular double core hole electron spectroscopy of nucleobases”, O. Takahashi (他 4 名, 1 番目), *J. Phys. Chem. A*, **115(44)**, 12070-12082 (2011). 査読有 doi: 10.1021/jp205923m.
15. “A study to control chemical reactions using Si- $2p$ core ionization -Site-specific fragmentation-”, S. Nagaoka, O. Takahashi (他 10 名, 5 番目), *J. Phys. Chem. A*, **115(32)**, 8822-8831 (2011). 査読有 doi:10.1021/jp203664r.
16. “Theoretical spectroscopy on K^{-2} , $K^{-1}L^{-1}$, and L^{-2} double core hole states of SiX_4 ($X=H, F, Cl$, and CH_3) molecules”, O. Takahashi (他 4 名, 1 番目), *Chem. Phys.*, **384**, 28-35 (2011). 査読有 doi: 10.1016/j.chemphys.2011.04.015.
17. “Site- and geometry-specific CH...O interaction in small acetaldehyde clusters studied with core-electron excitation spectroscopy in the carbon K -edge region”, K. Tabayashi, O. Takahashi (他 8 名, 4 番目), *J. Phys. Conf. Ser.*, **288**, 012022-11 (2011). 査読有 doi:10.1088/1742-6596/288/1/012022.
18. “Projection of Si $1s$ photoexcited orbitals into resonant Auger electron spectra in KLL decays of $Si(CH_3)_4$ and SiF_4 ”, I. H. Suzuki, O. Takahashi (他 7 名, 5 番目), *J. Chem. Phys.*, **134**, 084312-7

(2011). 査読有 doi:dx.doi.org/10.1063/1.3556942.
19. “Structure sensitivity of double inner-shell holes in sulfur-containing molecules”, P. Linusson, O. Takahashi (他 3 名, 2 番目), *Phys. Rev. A*, **83**, 022506-4 (2011). 査読有 doi:10.1103/PhysRevA.83.022506.

〔学会発表〕(計 17 件)(主要 16 件のみ記載)

1. O. Takahashi, S. Takaki, N. Kunitake, K. Yamasaki, “Auger decay spectra calculations for some small molecules”, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 3 December, 2013, Nara, Japan, (invited poster).
2. 高橋修, “軟 X 線分光に関する理論計算”, 平成 25 年度研究集会, 2013 年 11 月 28 日, 札幌
3. 高橋修, “金属原子を含む軟 X 線吸収分光スペクトルの理論計算”, 2013 年日本化学会中国四国支部大会, 2013 年 11 月 16 日, 東広島
4. 高橋修, 高木沙弥, 国武尚登, 山崎勝義, “核の運動を含んだオージェ電子分光スペクトルの理論計算”, 日本コンピュータ化学会 2013 秋季年会, 2013 年 10 月 18 日, 福岡
5. 高橋修, Lars Pettersson, “液体エタノールの X 線発光分光に対する理論計算”, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日, 京都
6. O. Takahashi, S. Takaki, N. Kunitake, K. Yamasaki, “Auger decay spectra calculations for some small molecules”, XXVIII ICPEAC, 29 July, 2013, Lanzhou, China.
7. 高橋修, Lars G. M. Pettersson, “液体アルコールの X 線発光分光に対する理論計算”, 日本コンピュータ化学会 2013 春季年会, 2013 年 5 月 31 日, 東京
8. 高橋修, 谷哲龍, 山崎勝義, 上田潔, “内殻二重正孔状態におけるダイナミクス”, 第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2013 年 1 月 13 日, 名古屋
9. 大久保康裕, 河野明男, 高橋修, 山崎勝義, “QCT 法を用いた N_2+O_2 系の振動緩和過程の理論計算”, 日本コンピュータ化学会 2012 秋季年会, 2012 年 10 月 13 日, 山形
10. 高橋修, 上田潔, “分子の二重内殻正孔状態の理論的研究”, 第 35 回情報化学討論会, 2012 年 10 月 5 日, 東広島
11. 高橋修, T. Arion, U. Hergenbahn, “Theoretical study of photoelectron-Auger electron coincidence spectroscopy of CF_4 ”, 第 28 回化学反応討論会, 2012 年 6 月 7 日, 福岡
12. O. Takahashi and K. Ueda, “Extracting chemical information of free molecules from K-shell double core-hole spectroscopy”, The 12th international conference on electron spectroscopy and structure (ICESS12), Saint-Malo, France, September 20, 2012.
13. 国武尚登, 木元麻衣, 高橋修, 山崎勝義, “軟 X 線分光法に対する理論計算手法の開発”, 第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 8 日, 鳥栖

14. 谷哲龍, 高橋修, 山崎勝義, “アンモニアの光刺激脱離反応に関する理論的研究”, 第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 8 日, 鳥栖
15. 高橋修, 田代基慶, 江原正博, 山崎勝義, 上田 潔, “生体分子に対する X 線二重内殻正孔分光理論計算”, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 23 日, 札幌
16. 大久保泰裕, 高橋修, 山崎勝義, “Theoretical Calculations of Vibrational Relaxation in O_2+N_2 System” 第 27 回化学反応討論会, 2011 年 6 月 8 日, 東京

〔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