

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手スタートアップ
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19850027
 研究課題名(和文) 内殻励起反応におけるマルチタイムスケールシミュレーション
 研究課題名(英文) Multi time scale simulation on chemical reactions by core excitations

研究代表者
 今村 穰 (IMAMURA, Yutaka)
 早稲田大学・理工学術院・助教
 研究者番号：60454063

研究成果の概要：

内殻励起反応を効率的に取り扱うことが可能な計算手法 CV-B3LYP 汎関数と組み合わせた時間依存密度汎関数理論(TDDFT)の高速化に成功し、大規模なモデルでも内殻励起状態計算が可能となった。また、その CV-B3LYP を生体分子シチジンに適用し、分子内の局所的情報の抽出に成功した。更に、内殻励起反応の追跡には必要不可欠なエネルギー移動の解析が可能な手法(エネルギー密度解析)の開発も行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,350,000	0	1,350,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：内殻励起、CVR-B3LYP、高速化、エネルギー分割、時間発展

1. 研究開始当初の背景

光による化学反応の制御は科学者の永年のテーマであり、分子の結合を選択的に切断する研究などが盛んに行われている。特に、最近、軟 X 線領域の放射光を用いた内殻共鳴励起による選択的な化学結合切断に関する研究が活発に行われている。一方、理論的アプローチは詳細な反応機構の解明には必要不可欠と考えられるが、電子相関の考慮の困難さなどからあまり行われおらず、低コスト

高精度な計算が可能な計算手法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、内殻励起及びその後の反応過程の追跡が可能となる低コスト高精度な計算手法の開発を行い、今まで実験では得られなかった内殻励起による局所的な情報の抽出を理論的に可能とする。具体的には、今まで開発を行ってきた core-valence-B3LYP

(CV-B3LYP)汎関数を組み合わせた時間依存密度汎関数理論(TDDFT)法の高速度化、及び、エネルギー変化の解析可能な手法の開発を行い、それを生体分子に適用する。

3. 研究の方法

この研究では、内殻励起状態計算に CV-B3LYP 汎関数を用いて研究を行った。この CV-B3LYP は、内殻電子の記述には BHHLYP を用い、価電子の記述には B3LYP を用いる新しい hybrid 汎関数である。表 1 に窒素分子の励起エネルギーの計算結果を示す。基底関数には cc-pCVTZ を用いた。CV-B3LYP を用いた場合、内殻励起エネルギーの誤差は 0.3 eV であり、BHHLYP と比較しても大きく改善されている。また、価電子励起に関しても B3LYP と同程度の精度を維持している。このように、内殻、価電子励起とも高精度に記述する CV-B3LYP を用いて、より大規模な計算が可能となるように高速度化、及び、生体分子への応用を行った。また、エネルギー解析手法の開発も独立に行った。

表 1. 窒素分子の励起エネルギー [eV].

	BHHLYP	CV-B3LYP	B3LYP	Exptl.
1s→2pπ*	398.0 (-3.0)	401.3 (+0.3)	388.5 (-12.5)	401.0
2pσ→2pπ* (¹ Π _g)	9.63 (+0.32)	9.47 (+0.16)	9.42 (+0.11)	9.31
2pπ→2pπ* (¹ Σ _u ⁻)	9.05 (-0.87)	9.53 (-0.39)	9.52 (-0.40)	9.92
2pπ→2pπ* (¹ Δ _g)	9.59 (-0.68)	9.93 (-0.34)	9.92 (-0.35)	10.27

4. 研究成果

(1) 櫻井-杉浦法を用いた TDDFT 計算の高速度化

CIS 法や TDDFT で現れる大規模固有値問題を解く効率的な手法として、Davidson の対角化が知られている。しかし、この手法は価電子の低励起状態を求めるには有効であるが、内殻励起状態のような高励起状態を求めることは困難である。そこで、櫻井と杉浦により最近提案された射影法を TDDFT 計算に用いて、内殻励起状態を効率的に求める手法を開発した。

櫻井-杉浦法では、与えられた固有値問題に対して指定した領域内の固有値のみを求めることができ、問題を効率的に解くことが可

能である。内殻励起エネルギーに関しては固有値の範囲の予測が立てやすいため、櫻井-杉浦法を効果的に適用することが可能である。さらに、TDDFT ハミルトニアン要素のスクリーニングを行い、疎行列線形ソルバを用いることで計算時間を大幅に短縮することが可能である。本検討では、スクリーニングの閾値を定数 θ として計算を行った。また、疎行列ソルバには PARDISO を用いた。

櫻井-杉浦法を用いた TDDFT コードを GAMESS に実装し、これを用いてシトシン分子の N1s 内殻励起エネルギー計算を行った。交換相関汎関数として、内殻励起の記述に適した CV-B3LYP を、基底関数として cc-pVDZ を用いた。TDDFT ハミルトニアン行列の次元数は 3364 である。直接法では、N1s 内殻励起エネルギーは 2885 番目より上の準位として求まる。一方、櫻井-杉浦法においてエネルギー範囲 398-403 eV、解の個 $m = 10$ とすることで励起状態が求まる。CPU 時間はスクリーニング閾値 θ が、 $\theta \geq 8 \times 10^{-3}$ au で直接法よりも高速になった。特に、 $\theta \geq 2 \times 10^{-2}$ au では 30 倍以上高速度化された。さらに、励起エネルギーの誤差は、 $\theta = 2 \times 10^{-2}$ au でも 10^{-3} eV 以下であり、高精度に求められことがわかった。しかし、より大きな閾値を用いた場合は定性的にも正しくない結果を与えることもわかった。適切な θ を選ぶことで、内殻励起状態を高速かつ高精度に求めることができることが示された。

(2) 自然結合軌道(NBO)に基づくエネルギー密度解析の開発

今まで開発してきたエネルギー密度解析は、得られた系のエネルギーを詳細に解析する手法であり、局所的なエネルギー変化の解析に特に有用である。本研究では、エネルギー密度を NBO 基底に投射する解析手法(NBO-EDA)の開発を行った。これを用いて、従来化学的な解析が困難であった CCSD 法の相関エネルギーの解析を行った。対象は、CO 分子であり、基底関数として cc-pVDZ 基底を用いた。適用した結果から、同じ軌道を占める電子間の相関の寄与が大きい、 σ 軌道同士電子相関は π 軌道に比べ小さいことがわかった。また、 σ 軌道と π 軌道の電子間の相関も大きく、 σ 軌道同士の相関と同程度であった。酸素の電子相関の寄与が大きくなっており、これは σ や π 軌道が酸素側に局在している

ためと考えられる。このように本手法を用いると電子相関に対する化学的な解釈が可能になる。

更に、この解析手法を用いて MP2 法と CCSD 法の電子相関の違いを検討した。具体的には、エチレンとブタジエンとの Diels-Alder(DA)反応における MP2 法と CCSD 法の活性化エネルギー差の原因に関する説明を行った。MP2 法と CCSD 法で、エチレンとブタジエン内の軌道の電子相関に大きな差が見られなかったが、DA 反応で生成される軌道においては異なる振る舞いが見られた。これにより、活性化エネルギーが CCSD 法に比べ MP2 法では過小評価されることがわかった。この手法により化学的直感に矛盾しないエネルギー移動の解析が可能になると考えられる。

(3) 電子相関法に対するエネルギー密度解析

ファンデルワールス(vdW)相互作用のような弱い相互作用を正確に取り扱うためには MP2 法や結合クラスター理論(CC)等の波動関数理論を用いる必要がある。また、その相互作用エネルギーの由来や内容についての解析はあまり行われていない。そこで、空間的に相関エネルギーを解析する方法を開発し、実際にメタン - エチレン錯体 (図 1) における C-H \cdots π 間の弱い相互作用を検討した。2 分子間の相互作用エネルギーを MP2/6-311G レベルで計算したところ、0.203 kcal/mol と斥力的であった。基底関数を aug-6-311G** (6-311G** に水素: $\zeta_p = 0.1875$ 、炭素: $\zeta_d = 0.1565$ の分散関数を加えたもの) に変えたところ、-0.401 kcal/mol と引力的となり、分極および分散関数が重要であることが分かる。そこで、今回開発した電子相関エネルギー密度解析を用いて、2 つの基底関数の差相関エ

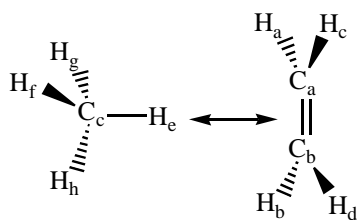


図 1. メタン - エチレン錯体

ギー密度を検討した。図 2 は C_a 、 C_b 、 H_e 、 C_c を含む面での差相関エネルギーの等高線図であり、薄い部分が MP2 法の相関エネルギーにより不安定化、濃い部分が安定化したことを表している。炭素、水素原子の周辺が特に濃くなっており、相関エネルギーが比較的局在化していることが分かる。さらに、 H_e から C_a 、 C_b に対して比較的弱い安定化寄与の相関エネルギーが広がっていることが分かる。さらに詳細な検討を行ったところ、これらは、原子周りの挙動は分極関数による電子相関であり、分子間の挙動は分散関数によるものであることを明らかにした。この手法により空間的なエネルギー変化を視覚的に確認可能となった。

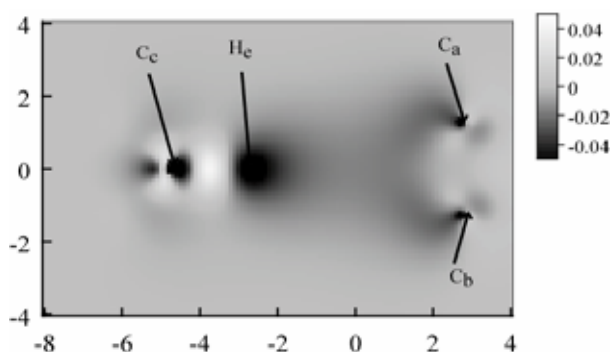


図 2. 相関差エネルギー密度図

(4) 生体分子への CV-B3LYP の適用

これまで開発を行ってきた CV-B3LYP に基づく密度汎関数理論(DFT)を用いて、シチジン分子の内殻の電子構造の検討を行った。具体的には、シチジン分子におけるシトシンとデオキシリボース分子部分の役割に関して詳細に調べた。シチジン分子中のシトシンとデオキシリボースの分子部分の構造は、元々の単分子構造からあまり変化してないことがわかり、X 線などによる構造解析から分子内の局所的な情報を抽出することが困難なことが示唆された。一方、酸素、窒素、炭素の内殻イオン化スペクトルを検討したところ、単分子と比較すると、塩基の 6 員環は変化が少ないのに対し、糖の 5 員環は大きな変化を受けていることがわかった。これは、シトシン分子部分は芳香性が高く、安定で影響を受けにくかったのに対し、デオキシリボース分子部分の糖の 5 員環はフレキシブルで変化しやすかったためと考えられる。このように内殻電子状態の情報を詳細に解析するこ

とで分子内における局所的な情報を得ることに成功した。

本研究において、内殻励起状態を高速に計算する手法、内殻の情報を抽出する解析手法(エネルギー密度解析)の確立に成功し、内殻励起をトリガーとした化学反応を扱える理論枠組みを提案した。

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 5 件)

“One-body Energy Decomposition Schemes Revisited: Assessment of Mulliken-, Grid-, and Conventional Energy Density Analyses”, 菊地那明, 今村穰, 中井浩巳, *Int. J. Quant. Chem. in press.*, 査読あり.

“Density Functional Study on Core Ionization Spectra of Cytidine and Its Fragments”, A. Thompson, S. Saha, F. Wang, 土持崇嗣, 中田彩子, 今村穰, 中井浩巳, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* vol.82, pp.187-195, 2009, 査読あり.

“Application of the Sakurai-Sugiura Projection Method to Core-Excited-State Calculation by Time-Dependent Density Functional Theory”, 土持崇嗣, 小林正人, 中田彩子, 今村穰, 中井浩巳, *J. Comput. Chem.* vol. 29, pp.2311-2316, 2008, 査読あり.

“Natural Bond Orbital Based Energy Density Analysis for Correlated Methods: Second-Order Møller-Plesset and Coupled-Cluster Singles and Doubles”, 今村穰, 馬場健, 中井浩巳, *Int. J. Quant. Chem.* vol.108, pp.1316-1325, 2008, 査読あり.

“Energy Density Analysis for Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory and Coupled-Cluster Theory with Singles and Doubles: Application to C₂H₄-CH₄ Complexes”, 今村穰, 中井浩巳, *J. Comput. Chem.* vol.29, pp.1555-1563, 2008, 査読あり.

[学会発表](計 3 件)

“グリッドを用いたエネルギー密度解析手法の開発”, 今村穰, 中井浩巳, 「実在系の分子理論」成果報告会, 北海道, 2008年12月17日 (ポスター発表)

“平面波基底におけるエネルギー密度解析: PW-EDA”, 今村穰, 高橋明日香, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2008 春季年会, 東京, 2008年5月23日 (口頭発表)

“櫻井-杉浦法を用いたTDDFTによる内殻励起状態の高速計算”, 小林正人, 土持崇嗣, 中田彩子, 今村穰, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2008 春季年会, 東京, 2008年5月23日 (ポスター発表)

[図書](計 1 件)

“エネルギー密度解析による表面モデルの検証および触媒作用の解明”, 中井浩巳, 菊池那明, 今村穰, 触媒, **50**, 601 (2008).

6. 研究組織

(1)研究代表者

今村 穰 (IMAMURA YUTAKA)
早稲田大学・理工学術院・助教
研究者番号: 60454063

(2)研究分担者

無し

(3)連携研究者

無し