

4P113

生体分子に対する X 線二重内殻正孔分光理論計算

(広島大院・理¹,分子研²),計算科学研究センター³,JST-CREST⁴,東北大多元研⁵)

○高橋 修¹,田代 基慶^{2,3},江原 正博^{2,3,4},山崎 勝義¹,上田 潔⁵

<序>近年利用可能となった新しい光源である X 線自由電子レーザーの原子・分子への応用の 1 つとして二重内殻光電子分光法がある。従来の一電子 X 線光電子分光法 (XPS) では分子の化学的環境が異なるにもかかわらず同じエネルギー領域にピークが観測されることがしばしばあるが、二重内殻励起では正孔間の反発、相関緩和エネルギーの違いなどにより、より豊かな化学的情報を提供できる。我々は以前多配置 SCF(CASSCF)法[1,2]および密度汎関数(DFT)法[3]を用い、二重内殻正孔状態に対する理論計算を行ってきた。CASSCF 法は正確に二正孔状態を記述できる半面、系のサイズを大きくすると現在の計算機性能ではたちまち破綻してしまう。そのため精度は落ちるものの DFT 法に利が生まれる。本研究ではターゲットを生体分子とし、まずモデル分子としてホルムアミドに対して CASSCF, DFT 法で二重正孔状態計算を行い、DFT 法の妥当性についてチェックした。次に生体分子として 7 つの DNA, RNA 核酸分子(pyrimidine, cytosine, thymine, uracil, purine, adenine, guanine)を選び、励起エネルギーの算出及び緩和相関エネルギーの詳細な解析を行った。

<計算方法>各分子の構造は MP2/cc-pVTZ レベルで構造最適化した。cytosine, guanine については気相中でいくつかの互変異生体が存在することが知られているが、本研究では最安定配座のみ考慮した。ホルムアミドについて、内殻二重正孔状態を CASSCF/aug-cc-pVTZ レベルによって求めた。活性空間は内殻電子を除く原子価軌道とその反結合軌道で張る空間とした。計算は MOLPRO2006.1 を用いた。また DFT 法では一正孔状態の算出にすでに広く使われている Δ KS 法を二重正孔状態の算出に適用した。基底関数は IGLO-III を用い、Perdew-Wang の交換相関汎関数(PW86-PW91)を用いた。計算は StoBe-DeMon を用いた。

<解析方法>すでにいくつかの文献において解析方法を述べたので[1-3]、ここでは簡単に述べる。一正孔、二重正孔イオン化エネルギー IP, DIP は次式で与えられる。

$$IP = -\epsilon_a - RC(a^{-1})$$

$$DIP = -\epsilon_a - \epsilon_b - RC(a^{-1}b^{-1}) + RE(a^{-1}b^{-1})$$

ここで ϵ_a は軌道 a の Hartree-Fock 軌道エネルギー、 $RC(a^{-1})$, $RC(a^{-1}b^{-1})$ は一正孔、二正孔状態の緩和相関エネルギー、 $RE(a^{-1}b^{-1})$ は 2 つの正孔間の反発エネルギーである。 $RC(a^{-1}b^{-1})$ はさらに 3 項に分解することができる。

$$RC(a^{-1}b^{-1}) = RC(a^{-1}) + RC(b^{-1}) + ERC(a^{-1}b^{-1})$$

ここで $ERC(a^{-1}b^{-1})$ は過剰相関緩和エネルギーである。二正孔が同じ原子上に生じる場合 $ERC(a^{-1}b^{-1})$ は内殻イオン化された原子周辺の結合情報を反映する。また二正孔が異なる原子上に生じる場合は $IRC(a^{-1}b^{-1})$ と呼び、これらを区別する。実験的には IP, DIP は観測可能であり、IP, DIP のエネルギー差 ΔE と二正孔間反発エネルギーより緩和相関エネルギーを算出することができる。

$$\Delta E(a^{-1}b^{-1}) = DIP(a^{-1}b^{-1}) - IP(a^{-1}) - IP(b^{-1})$$

$$ERC(a^{-2}) = RE(a^{-2}) - \Delta E1(a^{-2})$$

$$IRC(a^{-1}b^{-1}) = RE(a^{-1}b^{-1}) - \Delta E2(a^{-1}b^{-1})$$

ここで同種、異種正孔エネルギー差を $\Delta E1$, $\Delta E2$ と区別した。また摂動論により $ERC(a^2)/2$ が $RC(a^1)$ と近似的に等しいことを示すことができる。なお $RE(a^{-1}b^{-1})$ の $1s$ 正孔に対する解析解はすでに知られており [1]、 ERC, IRC は実験と比較できる物理量であることを注意しておく。

<結果>ホルムアミドについて結果の一部を表 1 に示す。CASSCF, DFT の対応は非常によく、DFT により定量的に二正孔状態の記述が可能である。次に DFT による核酸の二正孔状態の励起エネルギーを図 1 に示す。分子の違いを反映し励起サイトは異なる。また詳細な解析により、各励起サイトのエネルギーは分子の化学的環境を反映し変化することがわかる。さらに図 2 に上の解析によって得られた $\Delta E, ERC, IRC$ を示す。 ERC は CC 二重正孔状態において正孔上の電荷に対して広く分布しているのに対し、 NN, OO 二重正孔状態では正孔上の電荷の増加とともに増加する。また IRC は正孔間距離と相関があり、特に IRC は正孔間距離により図中の 3 グループに分類できる。このように分子内の相関緩和エネルギーを用いて二重内殻正孔分光法により化学分析が可能である。発表ではより詳細な解析結果を報告する。

[1]M. Tashiro *et al.*, JCP **132**, 184302 (2010).

[2]M. Tashiro *et al.*, CPL **496**, 217 (2010).

[3]O. Takahashi *et al.*, CP **384**, 28 (2011).

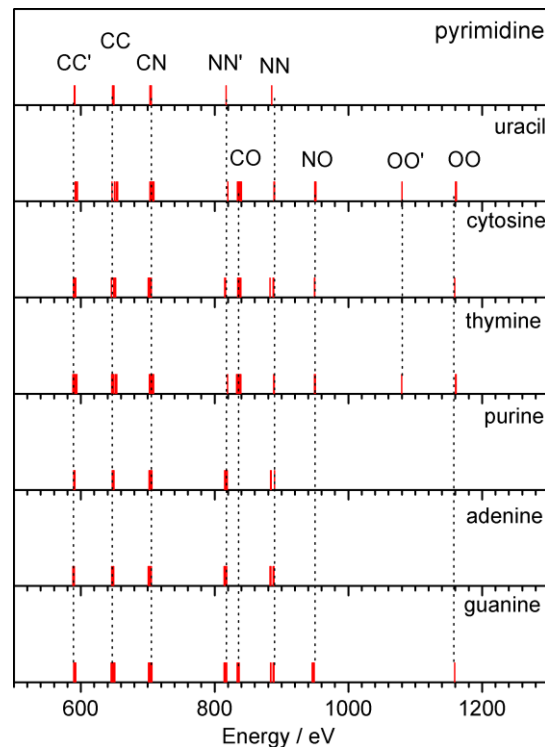


図 1: 核酸の内殻二重正孔励起エネルギー

表 1:ホルムアミドの IP, DIP, ERC, IRC (単位 eV)

	CASSCF	DFT
$-\varepsilon(C)$	309.23	309.35
$IP^{(a)}$	294.71	294.93
$RC(C)$	14.52	14.42
$DIP(CC)$	656.64	656.7
$\Delta E1(CC)$	67.22	66.85
$ERC/2(CC)$	14.08	14.27
$DIP(CN)$	709.84	709.48
$\Delta E2(CN)$	8.66	8.22
$IRC(CN)$	1.37	1.81

(a) 実験値 294.44 eV

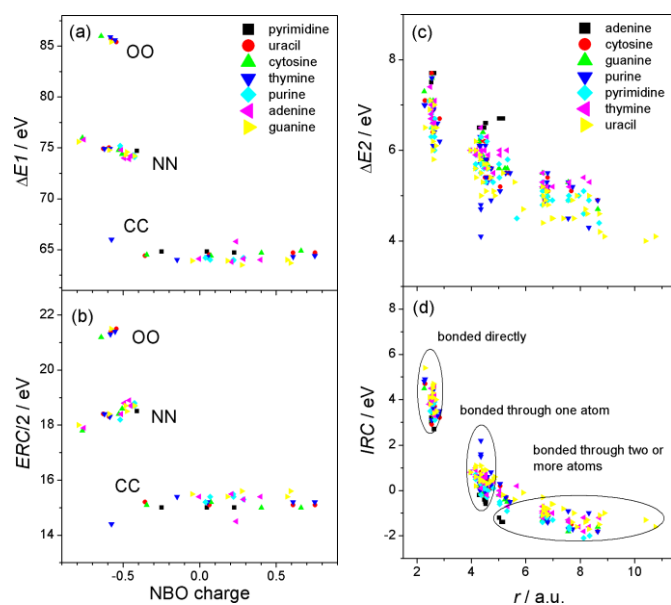


図 2:核酸の $\Delta E, ERC, IRC$