

SAC/SAC-CI法による 励起スペクトルの研究例

(特非) 量子化学研究協会 中辻 博・宮原 友夫

1. はじめに： 基底・励起状態理論： SAC/SAC-CI法

SAC (Symmetry Adapted Cluster) 法が基底状態を、SAC-CI (Configuration Interaction) 法が励起状態やイオン化状態などを計算するための理論として、筆者である中辻博が1978年に提案した^{(1)~(4)}。この方法は電子相関を正確に取り込むことで、基底状態と励起状態のエネルギーや波動関数を精度よく求めることができる。本稿では、このSAC/SAC-CI法を励起スペクトルやイオン化スペクトルに応用した例を中心に紹介する。

2. 励起スペクトル

図1は、フランとピロールの真空紫外 (VUV) スペクトルをSAC-CI理論スペクトルと比較している⁽⁵⁾。SAC-CI計算から、観測されたピークには、価電子励起状態、リドベルグ励起状態、両者が混合した状態があることが分かり、フランとピロールの励起状態の類似点と相違点も明らかにした。

図2は、chromyl chloride (CrO_2Cl_2) のVUVスペクトルとSAC-CI理論スペクトルを比較している⁽⁶⁾。SAC-CI法により、配位子から金属への電荷移動型励起、結合性軌道から反結合性軌道への励起などの帰属を行い、色々な励起状態の性質を明らかにした。

図3は、 MoO_4^{2-} のSAC-CIスペクトルを実験と比較している⁽⁷⁾。殆どの励起は、配位子から金属への電荷

移動型励起であり、励起状態の帰属が以前の研究とは異なることを示した。

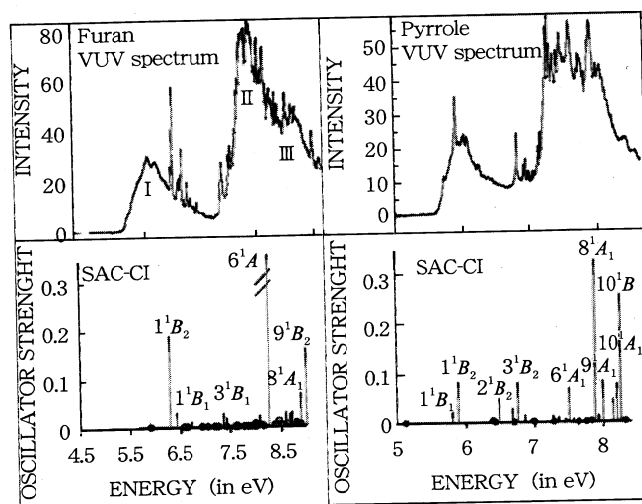


図1 フランとピロールのVUVスペクトルとSAC-CIスペクトル

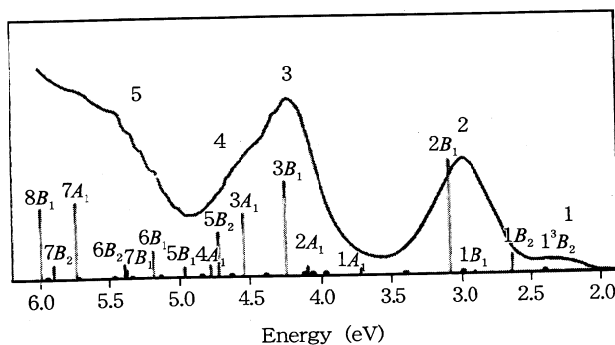


図2 chromyl chloride (CrO_2Cl_2) のVUVスペクトルとSAC-CIスペクトル

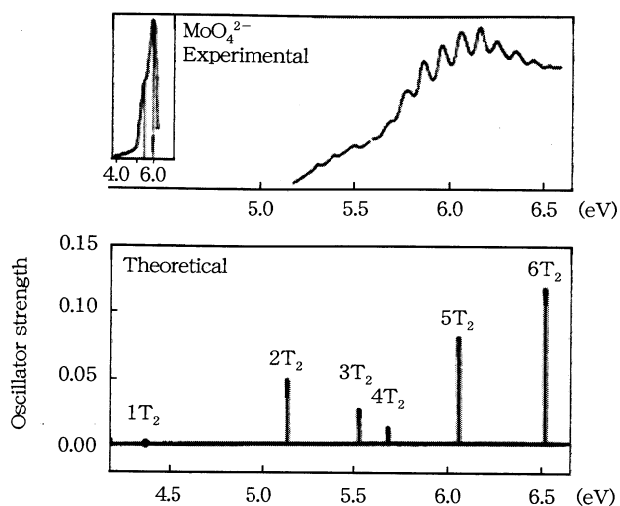


図3 MoO_4^{2-} のVUVスペクトルとSAC-CIスペクトル

3. イオン化スペクトル

図4は、HClの光電子スペクトルをSAC-CI general-RとSD-Rの結果と比較している⁽⁸⁾。SAC-CI SD-R法は、1電子過程を精度よく記述できるが、20 eV以上の2電子以上が関与する状態には不十分であるが、SAC-CI general-R法により高エネルギーのイオン化状態を明らかにすることができた。

図5は、一酸化炭素(CO)の炭素の内殻電子(C 1s)のサテライトの光電子スペクトルと振動構造スペクトルを示している⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。SAC-CI general-R法を用いることで、見事に実験スペクトルを再現し、その振動構造の解析にも成功した。

図6は、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ の紫外光電子スペクトル(UPS)、ペニングイオン化(PIES)、

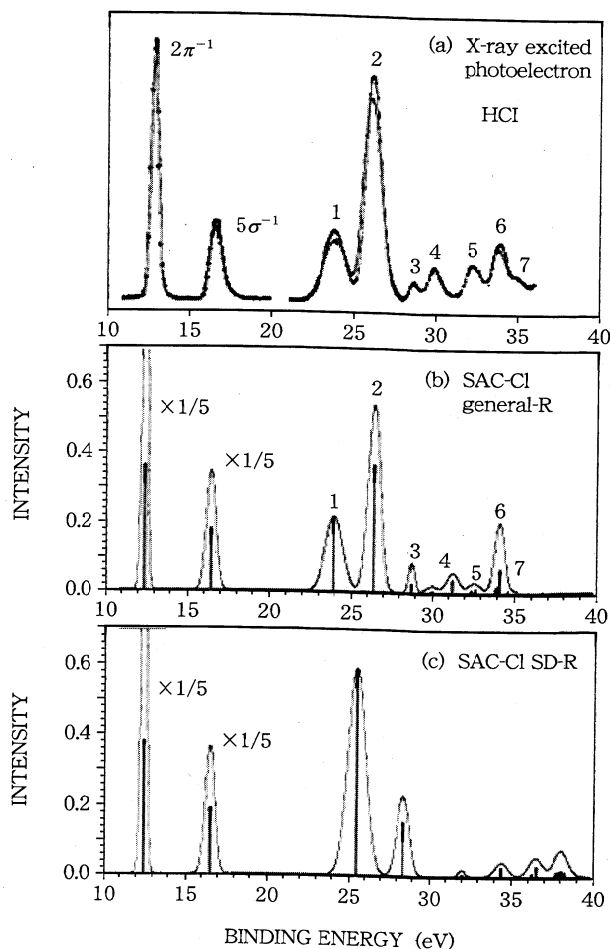


図4 HClの光電子スペクトルとSAC-CI general-RおよびSAC-CI SD-Rスペクトル

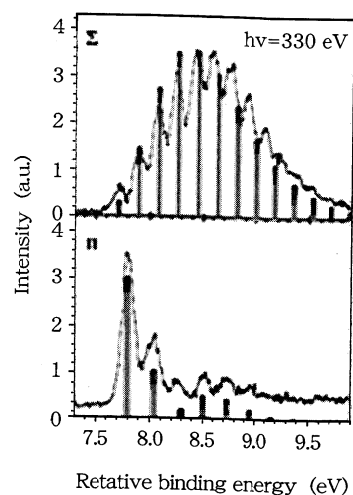
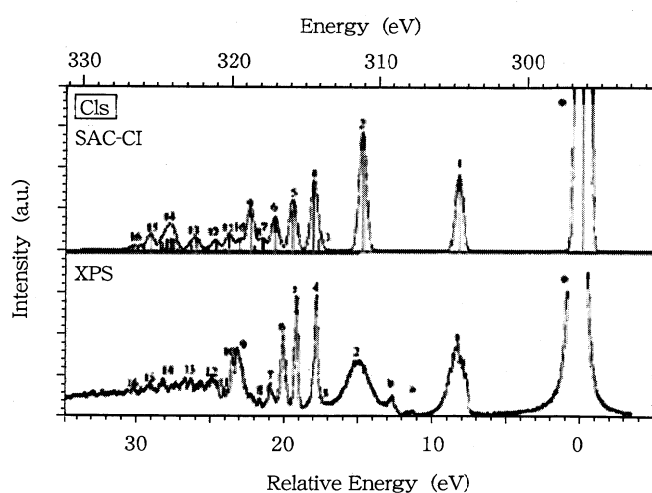


図5 一酸化炭素の炭素の内殻イオン化サテライトスペクトル(左)と振動構造スペクトル(右)

SAC-CIスペクトルを比較している⁽¹¹⁾。金属錯体の複雑なイオン化スペクトルを高精度に帰属することができた。

図7は、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ の光電子スペクトルとSAC-CIスペクトルを比較している⁽¹²⁾。特に

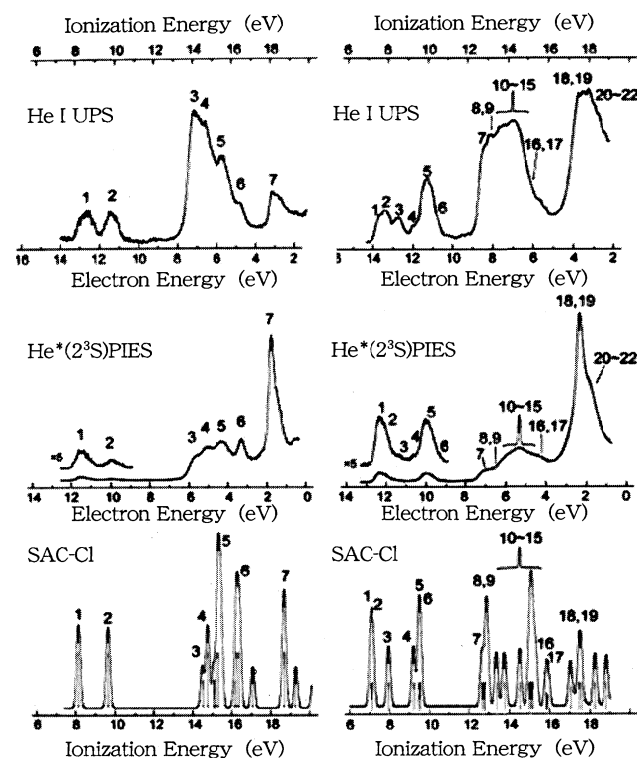


図6 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (左) と $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (右) の紫外光電子スペクトル (UPS)、ペンディングイオン化スペクトル (PIES)、SAC-CIスペクトル

$\text{W}(\text{CO})_6$ で、スピン起動相互作用 (SO) が重要であることが示されている。

4. 材料系・生物系への応用

図8は、白金表面に吸着した一酸化窒素 (NO) の内殻イオン化スペクトルである⁽¹³⁾。金属表面上で電子が金属から吸着分子に流入する効果を取り扱うことのできるDAM (Dipped Adcluster Model) 法を用いることで、光電子スペクトルを再現することができた。これにより、排ガスに含まれる一酸化窒素の金属表面上における吸着状態の電子状態を明らかにすることができた。

図9は、有機LEDの発光剤のフルオレンーチオフェンオリゴマー (FM、FMT) のUVスペクトルと熱平

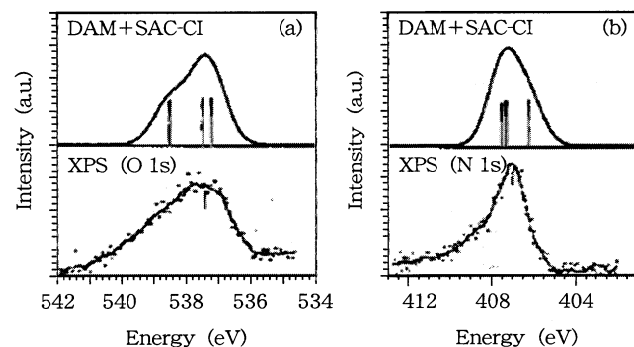


図8 白金表面 (Pt(111)) に吸着した一酸化窒素 (NO) の O 1s(a)とN 1s(b)のDAM+SAC-CIスペクトルと光電子スペクトル

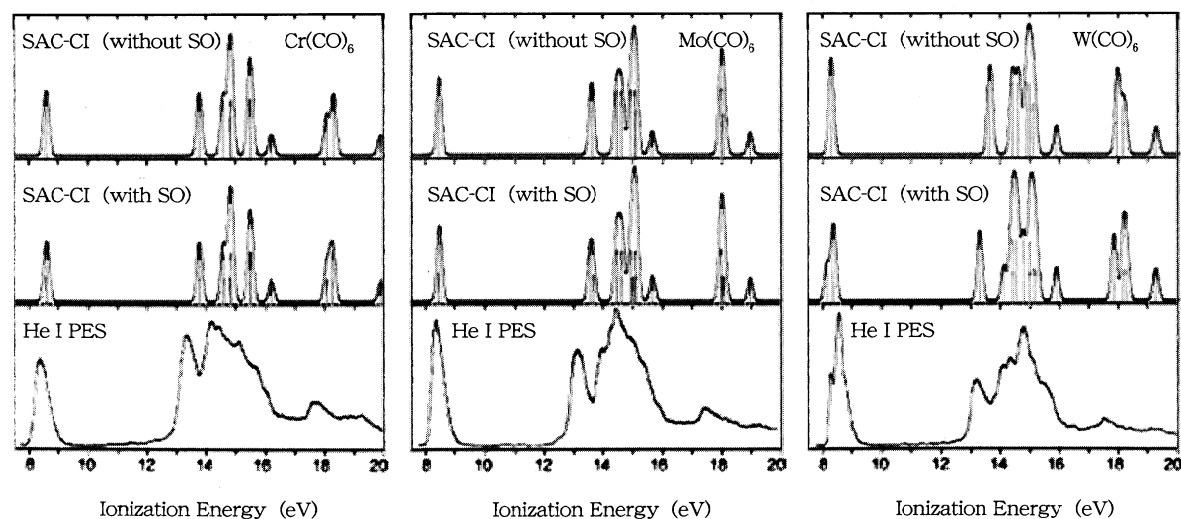


図7 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ の光電子スペクトルとSAC-CIスペクトル

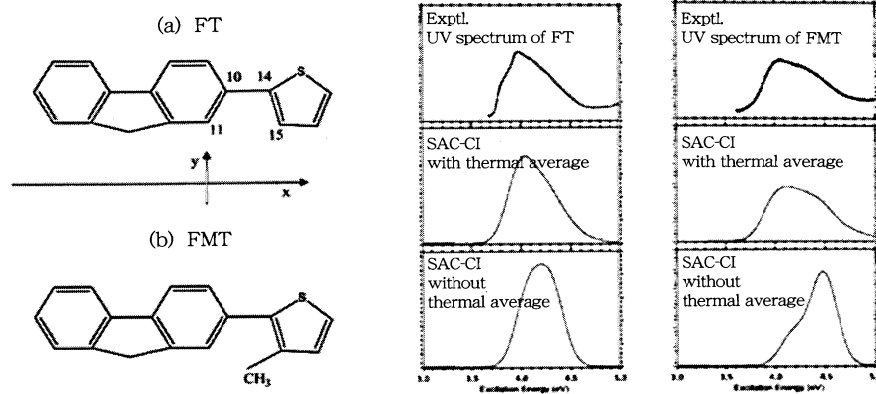


図9 フルオレンーチオフェンオリゴマー (FT, FMT) の構造 (左) とその実験UVスペクトルと熱平均あり・なしのSAC-CIスペクトル

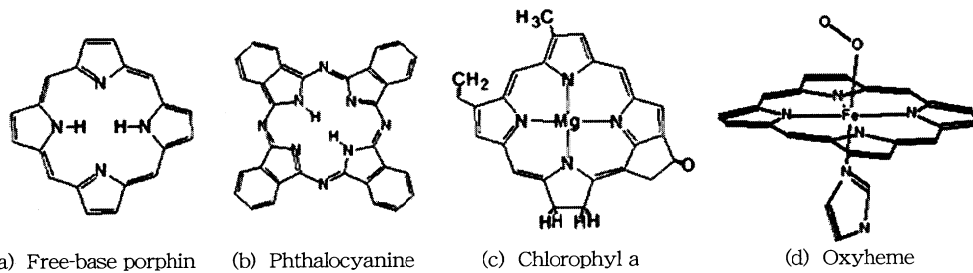


図10 ポルフィリン類の構造

均あり・なしのSAC-CIスペクトルを比較している⁽¹⁴⁾。FM、FMTの安定構造のスペクトルは、実験と一致しなかったが、熱平均をとることにより、実験を再現することに成功し、分子のコンフォメーションの運動が重要であることが明らかになった。

図10に典型的なポルフィリン類の構造を示している。ポルフィリン類の一種である銅フタロシアニン、フタロシアニンブルーと呼ばれ、道路標識や新幹線の車体に使われている。また、葉緑体に含まれるクロロフィルやヘモグロビンに含まれるヘムも、ポルフィリン骨格をもっている。

図11は、ポルフィリン類の構造変化と、吸収スペクトルの変化を示している⁽¹⁵⁾。SAC-CIスペクトルは、ポルフィリンの構造変化に従って変化する実験スペクトルの変化を見事に再現し、このような違いが何故起こるのかについて明らかにした。

図12は、*Rhodospseudomonas (Rps.) viridis*の光合成反応中心に含まれる色素群を示している⁽¹⁶⁾。太陽の光エネルギーは、光捕集アンテナ分子などを経て、スペシャルペアPを励起する。この光励起過程を明らかにするために、光合成反応中心全体の励起スペクトルとLDスペクトルを計算した結果を図13に示している⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。シトクロムcサブユニット4個とP、 B_M 、 B_L 、 H_M 、 H_L

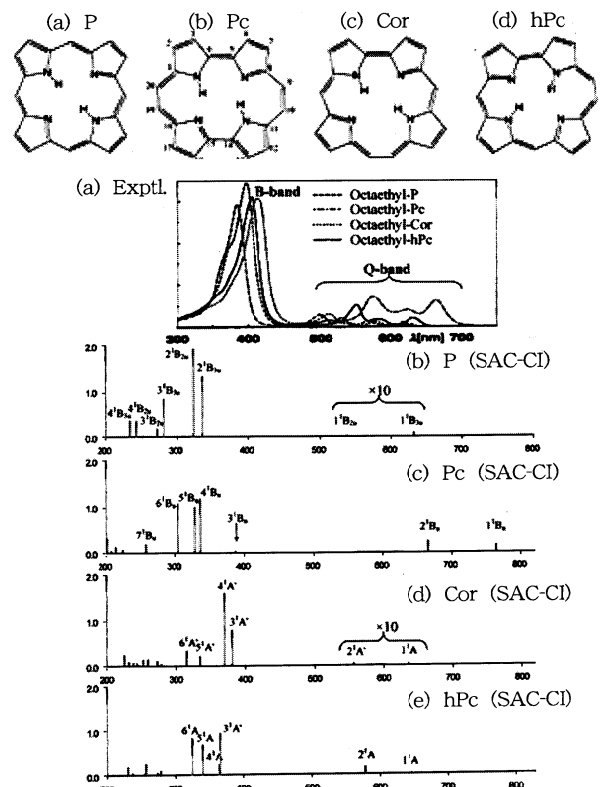


図11 ポルフィリン類の構造 (上) と、その実験・SAC-CI吸収スペクトル (下)

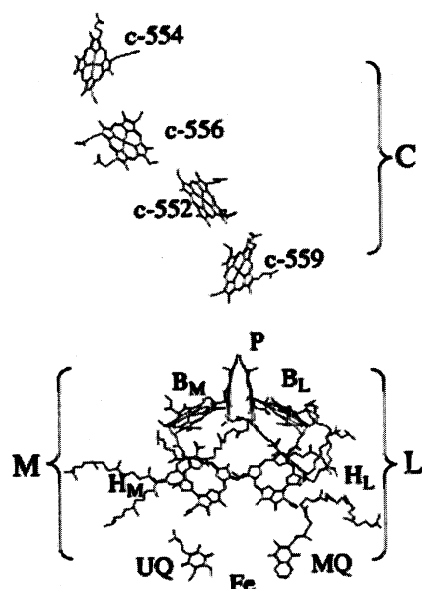


図12 *Rps. Viridis*の光合成反応中心に含まれる色素群

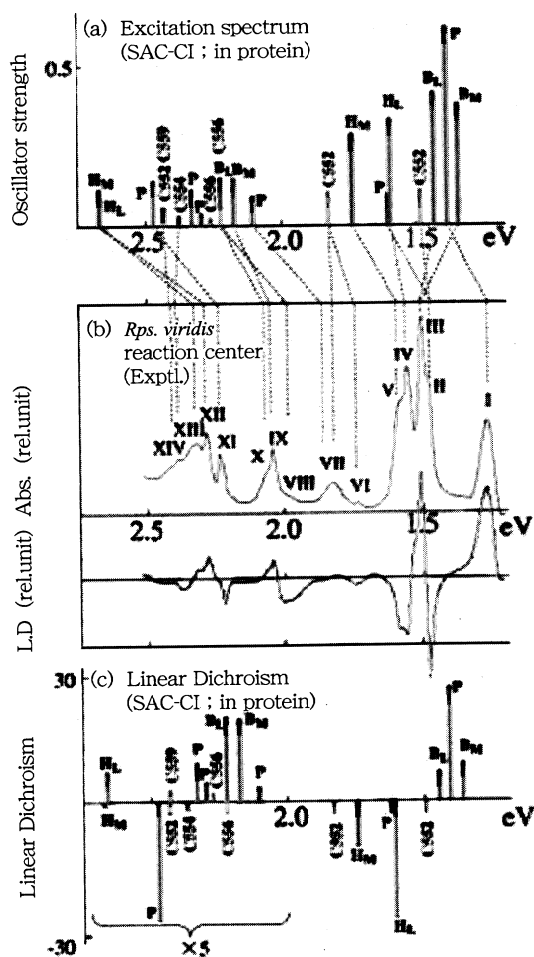


図13 *Rps. Viridis*の光合成反応中心の励起スペクトルとLDスペクトル

の励起状態から構成される14個のピークが1.5 eVの範囲にあるが、SAC-CI法は信頼性の高い理論的帰属を与えることができた。同時に、光合成の鍵ステップである光励起電子の電子移動過程を研究し、なぜ右領域(L鎖)のみが電子移動に係るのかも明らかにした⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

ヒトの網膜には、視物質である4種類のレチナール蛋白質(HB、Rh、HG、HR)が存在し、異なる波長の光を吸収するが、色素であるレチナールは共通である。図14は、SAC-CI法で計算したレチナールの構造を、表1にSAC-CIの結果を示している⁽¹⁹⁾。レチナール色素とそれを取り巻くオプシン蛋白質との相互作用を詳細に研究することにより、その構造変化と蛋白質環境により、1つの色素が異なる波長の光を吸収していることが明らかになった⁽¹⁹⁾。

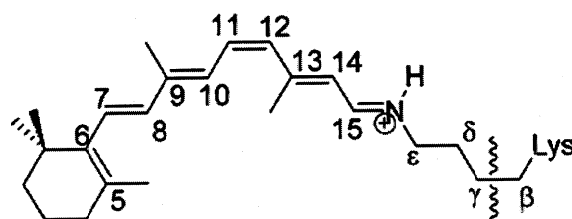


図14 レチナール

表1 Excitation energies of retinal calculated by the SAC-CI and QM/MM methods (eV)

	SAC-CI	Exptl.
HB	2.94	2.99
Rh	2.45	2.49
HG	2.32	2.33
HR	2.08	2.20

図15に示すホタルのルシフェリンは、ルシフェラーゼ酵素中では黄緑色発光するが、DMSO中では赤色発光を示す。表2はSAC-CI計算による化学発光と生物発光の計算値と実験値を示している⁽²⁰⁾。SAC-CI計算から、生物発光でのルシフェリンの構造および、蛋白質の効果をも明らかにし、生物構造設計によって赤色ホ

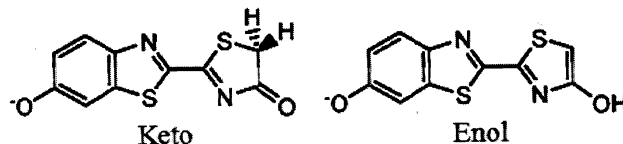


図15 ルシフェリンの構造異性体

表2 Excitation energies of oxyluciferin calculated by the SAC-CI and QM/MM methods (eV)

	Gas	Chemiluminescence (in DMSO)	
	SAC-CI	SAC-CI	Exptl
Keto	1.96	2.08	1.97
Enol	2.02	2.25	2.20
	Gas	Bioluminescence (in Protein)	
	SAC-CI	SAC-CI	Exptl
Keto	1.73	2.33	2.23

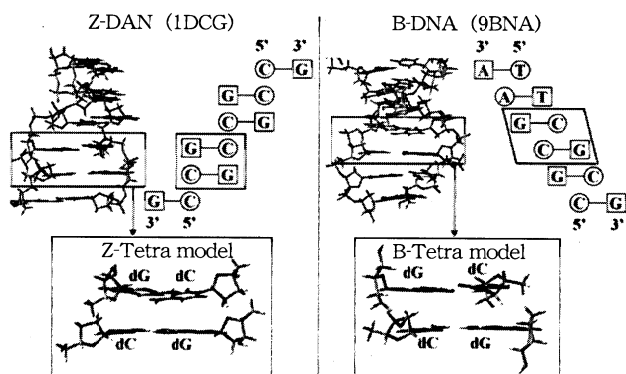


図16 Z-DNAとB-DNAの構造と計算モデル

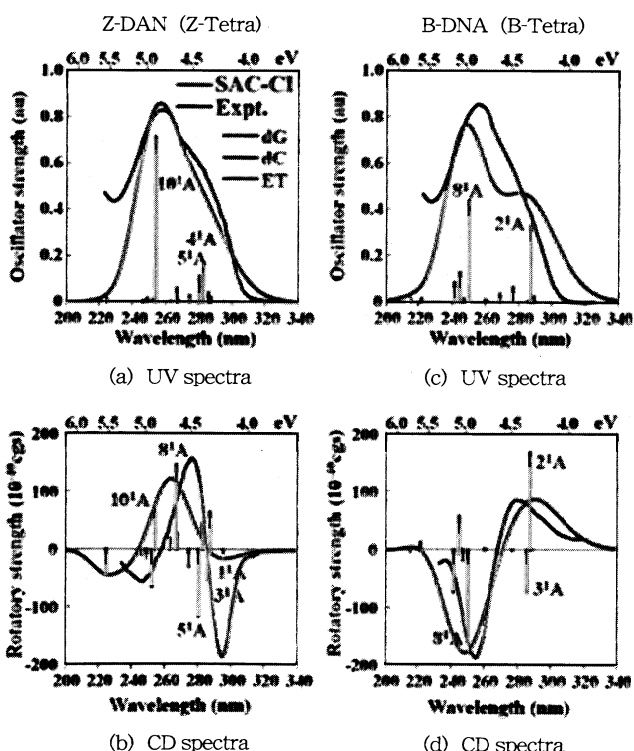


図17 Z-DNAとB-DNAの吸収 (UV)・円二色性 (CD) スペクトル

タルも作れることも示した⁽²¹⁾。

図16に示すようにDNAには、左巻きのZ-DNAと右巻きのB-DNAが存在する。図17は、DNAから取り出した4量体モデルにより計算した吸収 (UV)・円二色性 (CD) スペクトルを示している⁽²²⁾。SAC-CI計算はUV・CDスペクトルの特徴を再現し、Z-DNAとB-DNAの類似点と相違点、およびその理由を明らかにした。

5. おわりに

本稿の内容に興味を持たれた方は、量子化学研究協会研究所のホームページ (<http://www.qcri.or.jp/>) にある論文リストをご覧ください。

<参考文献>

- (1) H. Nakatsuji and K. Hirao: "Cluster Expansion of the Wavefunction. Symmetry-Adapted-Cluster Expansion, Its Variational Determination, and Extension of Open-Shell Orbital Theory", J. Chem. Phys. 68(5), pp.2053-2065 (1978)
- (2) H. Nakatsuji: "Cluster Expansion of the Wavefunction. Excited States", Chem. Phys. Lett. 59(2), pp.362-364 (1978)
- (3) H. Nakatsuji: "Cluster Expansion of the Wavefunction. Electron Correlations in Ground and Excited States by SAC (Symmetry-Adapted-Cluster) and SAC-CI Theories", Chem. Phys. Lett. 67(2,3), pp.329-333 (1979)
- (4) H. Nakatsuji: "Cluster Expansion of the Wavefunction. Calculation of Electron Correlations in Ground and Excited States by SAC and SAC-CI Theories", Chem. Phys. Lett. 67(2,3), pp.334-342 (1979)
- (5) J. Wan, J. Meller, M. Hada, M. Ehara and H. Nakatsuji: "Electronic excitation spectra of furan and pyrrole: Revisited by the symmetry adapted cluster-configuration interaction method", J. Chem. Phys. 113(18), pp.7853-7866 (2000)
- (6) K. Yasuda and H. Nakatsuji: "Theoretical study of the visible and ultraviolet spectra of chromyl chloride (CrO_2Cl_2)", J. Chem. Phys. 99(3), pp.1945-1951 (1993)
- (7) H. Nakatsuji and S. Saito: "Theoretical Study for the Excited States of MoO_4^{2-} ($n=0-4$) and MoSe_4^{2-} ", J. Chem. Phys., 93(3), pp.1865-1875 (1990)
- (8) M. Ehara, P. Tomasello, J. Hasegawa and H. Nakatsuji: "SAC-CI General-R Study of the Ionization Spectrum of HCl", Theor. Chem. Acc., 102 (1-6), pp.161-164 (1999)
- (9) K. Ueda, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Ehara, F. Oyagi, K. Kuramoto and H. Nakatsuji: "Symmetry-Resolved Vibrational Spectra of Carbon K-shell Photoelectron Satellites in Carbon Monoxide: Experiment and Theory", Phys. Rev. Lett., 94, 243004-1-4 (2005)
- (10) M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori and K. Ueda: "C1s and O1s photoelectron satellite spectra of CO with symmetry-dependent vibrational excitations", J. Chem. Phys. 125, 114304-1-10 (2006)
- (11) R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, N. Kishimoto and K. Ohno: "Valence ionized states of iron pentacarbonyl and η^5 -cyclopentadienyl cobalt dicarbonyl studied by symmetry-adapted cluster-configuration interaction calculation and collision-energy resolv-

- ed Penning ionization electron spectroscopy", J. Chem. Phys. 132, 084302-1-12 (2010)
- (12) R. Fukuda, S. Hayaki and H. Nakatsuji: "Valence ionization spectra of group six metal hexacarbonyls studied by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method", J. Chem. Phys. 131, 174303-1-10 (2009)
- (13) H. Nakatsuji, N. Matsumune and K. Kuramoto: "Theoretical Surface Spectroscopy of NO on the Pt (111) Surface with the DAM (Dipped Adcluster Model) and the SAC-CI (Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction) Method", J. Chem. Theory Comput. 1, pp.239-247 (2005)
- (14) P. Poolmee, M. Ehara, S. Hannongbua and H. Nakatsuji: "SAC-CI Theoretical Investigation on Electronic Structure of Fluorene-Thiophene Oligomers", Polymer, 46, pp.6474-6481 (2005)
- (15) J. Hasegawa, K. Takata, T. Miyahara, S. Neya, M. J. Frisch and H. Nakatsuji: "Excited States of Porphyrin Isomers and Porphycene Derivatives: A SAC-CI Study", J. Phys. Chem. A, 109 (14), pp.3187-3200 (2005)
- (16) J. Hasegawa, K. Ohkawa and H. Nakatsuji: "Excited States of the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas Viridis*: SAC-CI Study", J. Phys. Chem. B, 102 (50), pp.10410-10419 (1998)
- (17) H. Nakatsuji, J. Hasegawa and K. Ohkawa: "Excited States and Electron Transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas Viridis*: SAC-CI Study", Chem. Phys. Lett. 296 (5,6), pp.499-504 (1998)
- (18) J. Hasegawa and H. Nakatsuji: "Mechanism and Unidirectionality of the Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas Viridis*: SAC-CI Theoretical Study", J. Phys. Chem. B, 102 (50), pp.10420-10430 (1998)
- (19) K. Fujimoto, J. Hasegawa and H. Nakatsuji: "Color Tuning Mechanism of Human Red, Green, and Blue Cone Pigments: SAC-CI Theoretical Study", Bull. Chem. Soc. Japan, 82(9), pp.1140-1148 (2009)
- (20) N. Nakatani, J. Hasegawa, H. Nakatsuji: "Red Light in Chemiluminescence and Yellow-green Light in Bioluminescence: Color-tuning Mechanism of Firefly, *Photinus pyralis*, studied by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction method", J. Am. Chem. Soc. 129, pp.8756-8765 (2007)
- (21) N. Nakatani, J. Hasegawa and H. Nakatsuji: "Artificial color tuning of firefly luminescence: Theoretical mutation by tuning electrostatic interactions between protein and luciferin", Chem. Phys. Lett. 496, pp.191-194 (2009)
- (22) T. Miyahara, H. Nakatsuji and H. Sugiyama: "Helical Structure and Circular Dichroism Spectra of DNA: A Theoretical Study", J. Phys. Chem. A, 117, pp.42-55 (2013)

【筆者紹介】

中辻 博

特定非営利活動法人 量子化学研究協会 理事長
同研究所 所長

宮原友夫

特定非営利活動法人 量子化学研究協会研究所
第三部門 部門長

Web講座

情報セキュリティ入門講座 講師:瀬戸 洋一

受講料:10,300円(税込) 単行本「情報セキュリティ概論」(3,800円+税)を教材として一冊進呈
ウェブ&メールベースのオンライン講座です。暗号技術、電子透かし、バイオメトリクス、コンピュータウイルス、情報セキュリティマネジメントなど、基礎から応用、理論から実務、広範囲にわたる情報セキュリティについて、必要な技術を登録後6ヶ月の間、効率よく学ぶことができます。修了後、理解度テストに合格した方には、修了証を発行いたします。

日本工業出版(株)

フリーコール 0120-974-250 netsale@nikko-pb.co.jp/

広告製品のカatalog等の資料は、本誌の「カatalog・資料請求用紙」
または「www.nikko-pb.co.jp」お問い合わせ よりご請求下さい。

編集部では、10日毎に処理し、広告主へお知らせします。
広告主より直接読者へその資料が送られますが、お急ぎの場合は直接広告主へご連絡下さい。