

8. 励起状態理論の新展開

中辻 博

京都大学工学部合成・生物化学教室

要旨

SAC-CI法は幅広い分子の励起状態を高い精度で効率良く計算することが可能な理論である。最近、さらにこの理論の計算アルゴリズムやプログラムの改良を行い、他の方法では考えられなかった大規模分子の励起状態が精密に計算できるようになってきた。この成果を踏まえて、励起状態の理論を必要とする新たな応用分野、例えば、生物の光合成反応や固体表面の光化学現象、への展開を進めている。本報告では、光合成反応や生体機能に関連する化合物について、その電子スペクトルの系統的な帰属を行うとともに、その電子状態を解析し、機能との関連を議論する。対象とした化合物は、ポルフィリンや金属ポルフィリンであり、オキシヘムやカルボキシヘムなどである。計算した励起スペクトルは、可視から紫外領域に渡る幅広いエネルギー範囲で実験の励起スペクトルを再現しており、幾つかのバンドに対して新たな帰属を提案することができた。また、ポルフィリン環の π 共役系、中心金属や配位子の違いに伴う励起スペクトルの変化も良く再現された。また、色素として重要なフタロシアニンの骨格構造をもつテトラザポルフィンにおいて、可視光の吸収強度が増大する電子的メカニズムを明らかにした。オキシヘムについては、その基底状態の電子構造すら明確ではなく幾つかの説が存在したが、我々の計算によってPaulingモデルが妥当であることを明らかにした。

Hiroshi NAKATSUJI

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,
Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-01, Japan
New Development of Theory and Application on Excited State

1. はじめに

分子の電子励起状態は極めて多様な特性を備えており、これらを均一な精度で扱うには優れた理論が必要である。SAC-CI法はまさにそのような理論であり、分子の基底状態、励起状態、イオン化状態、及び電子付加状態の1重項から7重項までのスピン多重度に対する電子状態を、精度良く効率的に計算することができる。基本的な理論は1978年に発表されており、続いて計算アルゴリズムとそのソフトウェアが発表された。同時に、励起、イオン化スペクトル、ラジカル分子の超微細結合定数、励起分子のポテンシャル曲面とそのダイナミクス、固体表面の触媒反応や光化学反応など多くの異なる分野に適用した結果が報告され、理論と方法の有用性が証明された。さらに近年、この理論の計算アルゴリズムやソフトウェアの改良を進め、従来では考えられなかった大規模分子の励起状態が精密に解析できるようになってきた。この成果を踏まえて、励起状態の理論を必要とする新たな応用分野への展開を進めている。ここでは、その展開のひとつである生物の光合成反応および生体機能に関連した化合物であるポルフィリン類の励起状態及びスペクトロスコピーに関する最近の成果について報告する。

2. SAC-CI理論の概略

SAC(Symmetry Adapted Cluster)法¹⁾はクラスター展開法に基づき、電子相関を含んだ分子の基底状態の波動関数を効率的に記述する方法である。一方、SAC-CI法²⁾は励起状態を記述する理論であり、SAC法の波動関数を基にしてさまざまな励起状態の波動関数を系統的に高い精度で記述することができる。SAC-CI法は理論的にはexactな理論であり、同時に、必要なだけの活性軌道や配置関数を選択することができる柔軟な理論の枠組みをもっている。この特徴は大規模な分子を扱う上で極めて有利な点である。少し古いですが、そのレビューが書かれている。³⁾

励起状態を記述する他の理論としては、Roosらによって提案されたCASPT2法やBartlettによるEOM-CC法をあげることができる。以下にSAC-CI法とCASPT2法、およびEOM-CC法の簡単な比較を示した。CASPT2法は現在SAC-CI法と同程度の規模の計算が可能であり、その計算結果も十分定量的である。しか

しながら、CASPT2法は基本的にCAS法を前提としており、さらに大規模な分子の計算に対しては限界があるように思われる。EOM-CC法は理論的にはSAC-CI法と等価であり、オリジナリティーに欠ける。

理論	発表年	最大の分子
SAC-CI	1978	Oxyheme($\text{FeC}_{23}\text{N}_6\text{O}_2\text{H}_{16}$)
EOM-CC	1990	O_3
CAS-PT2	1990	Free Base Porphin($\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{14}$)

他の幾つかの方法については数値結果による比較が次節で示されるであろう。

以下に述べる我々の結果は一つの通過点であり、現在、より生体の反応系に近い大規模分子系の研究を進めている。

3-1 Free Base Porphin (FBP)⁴⁾

Free Base Porphin (FBP)、 $\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{14}$ 、はポルフィリン化合物が共通にもつ平面環状構造をもつ最も単純な化合物であり、ポルフィリン化合物に特有な基底状態や励起状態の特徴を備えている。それゆえ、種々のポルフィリン化合物における π 共役系の変化や置換基の効果を比較するための基本的な化合物として重要である。図1にFBPのnext-HOMO($5b_{1u}$)、HOMO($2a_u$)、LUMO($4b_{2g}$)、next-LUMO($4b_{3g}$)の分子軌道を示した。これらの π 軌道は「Goutermanの4軌道」と呼ばれ、軌道エネルギーが相互に近接している。低エネ

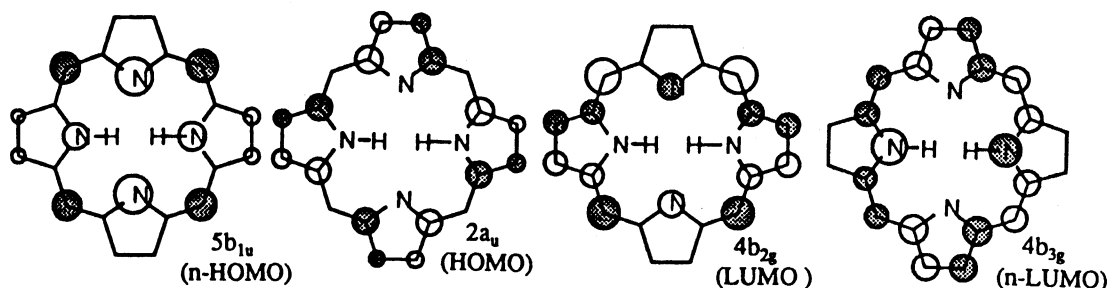


図1 HOMO-LUMO付近の分子軌道の概略

ルギーの励起スペクトルは定性的にこの4軌道でほぼ説明されると考えられてきた。

この化合物の実験およびSAC-CI法による電子スペクトルを図2に示す。広いエネルギー範囲において計算値と実験値は約0.2eVの範囲内で一致し、SAC-CI法がこの規模の分子に対しても定量的な結果を与えることが示された。

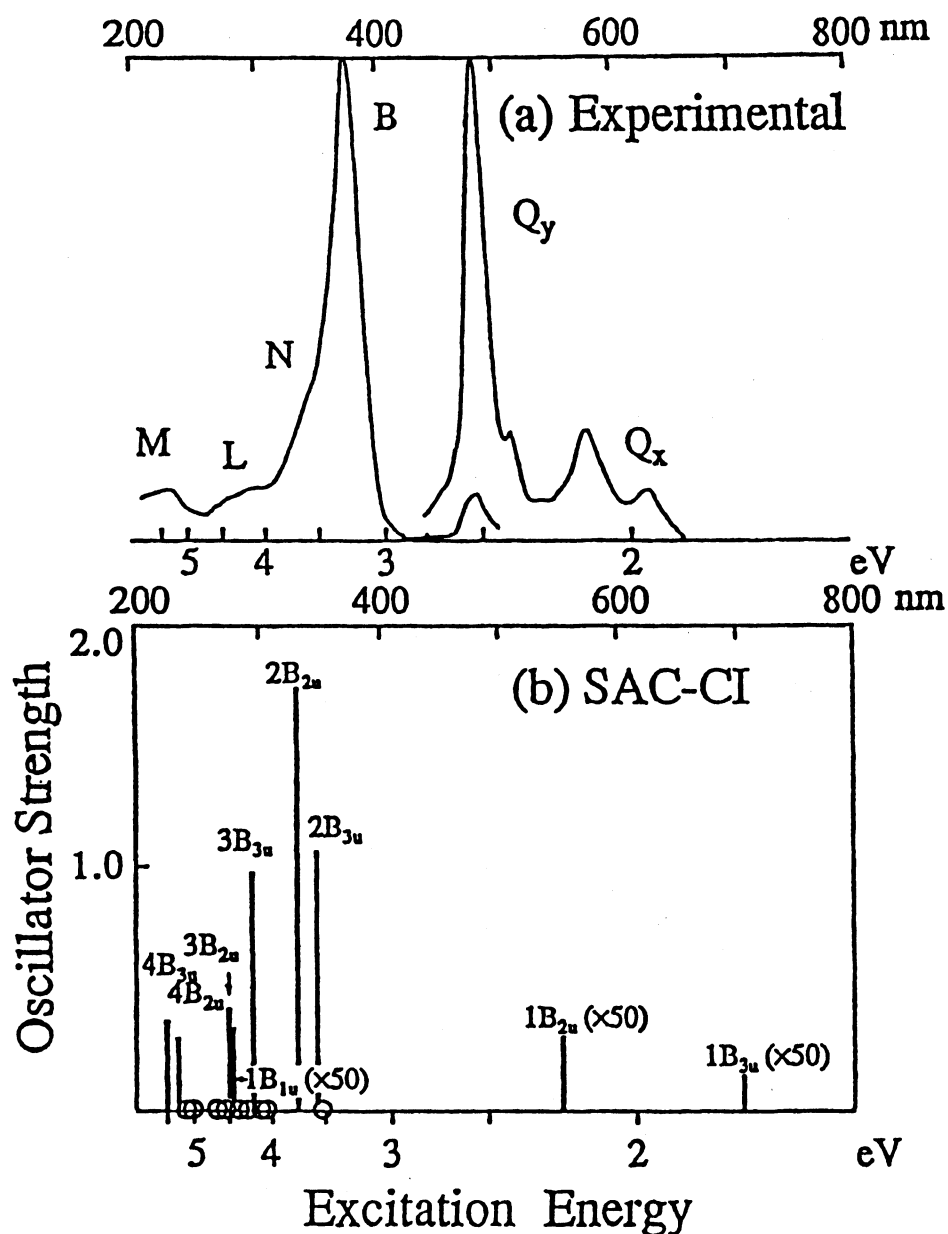


図2 FBPの電子スペクトル。上図はEdwardsらの真空中でのVUVスペクトル、
下図はSAC-CI法による計算値である。

FBPの許容遷移は B_{1u} 、 B_{2u} 、及び B_{3u} 状態への励起であり、そのうち B_{2u} 、 B_{3u} 状態は $\pi-\pi^*$ 遷移である。表1が示す様に、1.98eV、2.42eVに観測される Q_x 、 Q_y 帯はそれぞれ 1^1B_{3u} 、 1^1B_{2u} 状態に帰属することができ、Goutermanの4軌道モデルの範囲で記述されて

表1 FBPの励起状態。

state	SAC-CI				exptl.	
	main configuration ($C > 0.3$)	nature	excitation energy (eV)	polarization	oscillator strength	excitation energy (eV)
1B _{3u}	0.73 (5b _{1u} → 4b _{2g})-0.61 (2a _u → 4b _{3g})	π-π*	1.75	x	1.13×10 ⁻³	1.98 Q _x
1B _{2u}	-0.70 (2a _u → 4b _{2g})-0.66 (5b _{1u} → 4b _{3g})	π-π*	2.23	y	5.66×10 ⁻³	2.42 Q _y
1B _{1g}	0.93 (3b _{3g} → 4b _{2g})	π-π*	3.55		0.0	
2B _{3u}	-0.64 (2a _u → 4b _{3g})+0.52 (4b _{1u} → 4b _{2g}) -0.43 (5b _{1u} → 4b _{2g})	π-π*	3.56	x	1.03	3.33 B
2B _{2u}	0.66 (5b _{1u} → 4b _{3g})-0.63 (2a _u → 4b _{2g}) -0.25 (4b _{1u} → 4b _{3g})	π-π*	3.75	y	1.73	3.65 N
1B _{2g}	0.94 (8a _g → 3 4b _{2g})	n-π*	4.05		0.0	
1A _u	-0.93 (7b _{2u} → 4b _{2g})	n-π*	4.18		0.0	
3B _{3u}	0.76 (4b _{1u} → 4b _{2g})+0.33 (2a _u → 4b _{3g}) -0.40 (5b _{1u} → 4b _{2g})	π-π*	4.24	x	0.976	4.25 L
2A _g	0.88 (3b _{3g} → 4b _{3g})-0.32 (2a _u → 3a _u)	π-π*	4.25		0.0	
1B _{3g}	0.94 (8a _g → 4b _{3g})	π-π*	4.37		0.0	
1B _{1u}	0.93 (7b _{2u} → 4b _{3g})	n-π*	4.51	z	5.30×10 ⁻³	L
3B _{2u}	0.89 (4b _{1u} → 4b _{3g})	π-π*	4.52	y	0.350	4.67 L
2B _{1g}	0.91 (2a _u → 6b _{1u})	n-π*	4.62		0.0	
3A _g	-0.86 (2a _u → 3a _u)-0.35 (3b _{3g} → 4b _{3g})	π-π*	4.74		0.0	
3B _{1g}	0.66 (2b _{3g} → 4b _{2g})+0.65 (3b _{2g} → 4b _{3g})	π-π*	5.13		0.0	
4A _g	0.86 (3b _{2g} → 4b _{2g})-0.31 (2b _{3g} → 4b _{3g})	π-π*	5.28		0.0	
4B _{2u}	0.90 (3b _{1u} → 4b _{3g})	π-π*	5.31	y	0.280	M
4B _{3u}	-0.93 (3b _{1u} → 4b _{2g})	π-π*	5.45	x	0.351	5.50 M

いる。3.33eV、3.65eVに観測されるB(Soret)とN帯はそれぞれ2¹B_{3u}と2¹B_{2u}状態に帰属することができる。この帰属は我々が初めて提案したものであり、遷移の分極に関する実験結果も我々の帰属を支持している。これらの吸収帯では4軌道以外の4b_{1u}軌道からの励起配置が強く混ざっており、4軌道モデルの崩れが見られる。4.25、4.67eVで観測されるL帯、5.50eVで観測されるM帯についても新たな帰属を行うことができた、即ち、L、M帯はLUMO、next-LUMOへの励起である。また、n-π*励起状態(1¹B_{1u})は励起エネルギーが4.51eVと計算され、L帯付近に存在することが分かった。

FBPについては、他の理論による励起状態の計算結果も報告されており、各々の理論の計算精度を互いに比較することができる。図3に示すように、MRSDπCIやSC

1ではB帯の記述が不十分である。一方、MRSDCIやCASPT2では電子相関が十分考慮され定量的な記述に成功しているが、未だQ、B帯より高い励起状態についての計算は報告されていない。SAC-CI法は多くの励起状態を同時に解くことができ、高い励起状態まで定量的な結果を得ることに成功している。

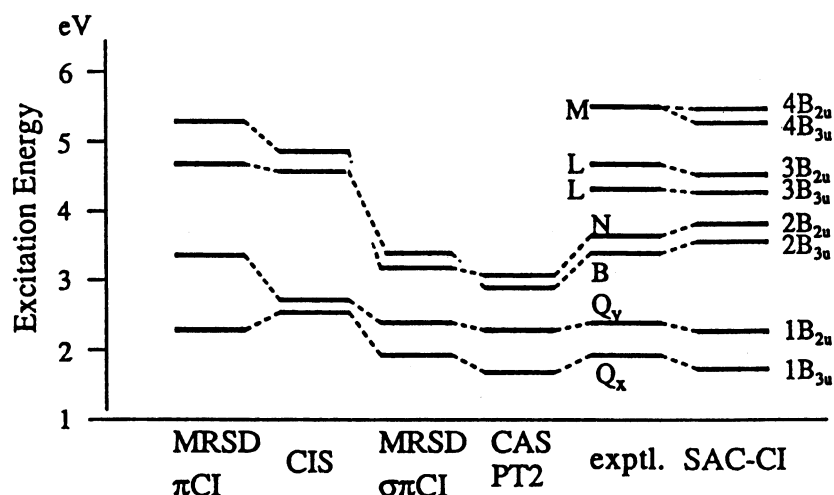


図3 非経験的分子軌道法によるFBPの励起状態の計算値

3-2 Mg porphin (MgP)⁵⁾

次に金属ポルフィリンのひとつであるマグネシウムポルフィリン、 $\text{MgC}_{20}\text{N}_4\text{H}_{12}$ (MgP)の励起状態について述べる。MgPは光合成反応中心における電子移動やアンテナ蛋白における光エネルギーの吸収やそのエネルギー移動など生体内光化学反応に深く関与している。我々はSAC-CI法でMgPの励起状態を精密に計算し、電子スペクトルの帰属と励起状態の解析を行い、同時にFBPとの比較を議論した

MgPのHOMO-LUMO近傍の4軌道は、Mgの3s3p軌道とFBPの π 軌道との相互作用が小さいため、軌道エネルギーおよび形状ともに図1に示したFBPの4軌道とほぼ同じである。但し、MgPでは分子の対称性が高くなるため、FBPの $4b_{3g}$ 、 $4b_{2g}$ 軌道が縮退してMgPの e_g 軌道を与える。この対称性の違いから図4に示すように、MgPとFBPのスペクト

ルはかなり異なる様相を示している。

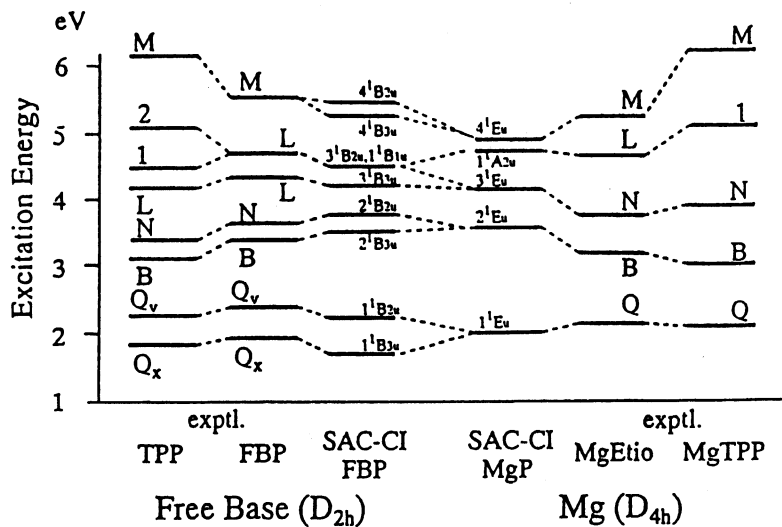


図4 MgPとFBPの励起エネルギーの比較

表2に許容遷移の励起エネルギーの実験値とSAC-CI法による計算値、及び各励起状態の特性を示している。実験値はMgPの類似化合物であるマグネシウムエチオポルフィン(MgEtio)とトリフェニルポルフィン(MgTPP)の電子スペクトルである。

表2 MgPの基底、励起状態。

state	SAC-CI				Exptl.		
	main configuration (C>0.3)	nature	excitation energy (eV)	oscillator strength	excitation energy(eV)		intensity
					MgEtio	MgTPP	
X ¹ A _{1g}	1.00(HF)		0.00	—			
1 ¹ E _g	0.68(1a _{1u} →4e _g) -0.67(3a _{2u} →4e _g)	π-π*	2.01	1.52×10 ⁻³	2.14	2.07	Q w
2 ¹ E _g	-0.67(1a _{1u} →4e _g) -0.61(3a _{2u} →4e _g) -0.27(2a _{2u} →4e _g)	π-π*	3.63	1.99	3.18	3.04	B s
3 ¹ E _g	-0.90(2b _{2u} →4e _g)	π-π*	4.15	0.069	3.82	3.96	N m
1 ¹ A _{2u}	0.96(3a _{2u} →7a _{1g})	π-Mg(3s)	4.75	4.46×10 ⁻³	4.7	5.16	L w
4 ¹ E _g	-0.88(2a _{2u} →4e _g)	π-π*	4.89	0.590	5.23	6.20	M ms

励起エネルギーの実験値との誤差は平均で0.26eVであり、計算された励起スペクトルは実験値を良く再現している。FBPでは2B_{2u}状態に帰属されていたN帯(3.82eV)の吸収はMgPでは3¹E_g状態と帰属される。この状態は2b_{2u}軌道から4e_g軌道への電子励起であ

り、4軌道モデルでは記述できない。一方、MgPにおけるN帯はFBPでのL帯に対応する。このことは実験スペクトルにおけるN帯の吸収強度が、FBPでは大きくMgPでは小さいことで裏付けられ、計算結果もこの強度の違いを再現している。また、M帯と呼ばれる5.23eVの吸収は $4E_u$ 状態に、L帯と呼ばれる4.7eVの吸収は $1A_{2u}$ 状態に帰属できた。 $1A_{2u}$ 状態は被占の4軌道からマグネシウム3s軌道への電荷移動型励起であり、ポルフィンの金属への配位により生じた励起状態である。FBPにおけるL帯は $\pi-\pi^*$ 励起状態であり、MgPのL帯とは全く性質が異なっている。また、FBPでみられた $n-\pi^*$ 励起状態は、n軌道がマグネシウムへの配位により安定化するため現われてこない。

このようにマグネシウムの配位によって生じるFBPとの励起状態との差異は、主に対称性が高まることや、ポルフィンの π 電子系からマグネシウムへの電荷移動型の励起状態が現われることに起因する。

3-3. テトラザポルフィン⁶⁾

Free Base Tetrazaporphin, $C_{16}N_8H_{10}$ (FBTAP)、はFBPの4つのメソ位CHがNに置換された化合物であり、青系統の色素として広く用いられているフタロシアニンと共通の構造をもつ。フタロシアニンと同様に、可視領域に非常に強い吸収帯(Qバンド)を有することが報告されており、その励起状態、特にQバンドにおける吸収強度の増大メカニズムには興味もたれる。FBTAPのHOMO-LUMO近傍の軌道を下図に示す。next-HOMO ($5b_{1u}$) がメソ位のNに軌道係数を持つためにHOMOに比べてエネルギー的に安定化し、前述した4軌道モデルが不完全になっている。図5に励起スペクトルの実験値とSAC-CI法による計算値を示す。上述した結果と同様に計算値と実験値の一致は良好である。特に、FBPとFBTAPを比較すると(図2と図5)、Qバンドの吸収強度の増大がよく再現されている。

Qバンドの強度が増大するメカニズムは以下のように説明される。図6にFBP、FBTAPのQバンドおよびBバンドについて、主な電子配置の係数と遷移双極子能率への寄与(括弧中)を示した。どちらの分子についてもこれらのバンドは2つの主な電子配置の重ね合せとして表わされる。FBTAPの Q_y バンドにあたる $1B_{2u}$ 状態は(HOMO ($2a_u$) \rightarrow next-LUMO ($4b_{2g}$)) および(next-HOMO ($5b_{1u}$) \rightarrow LUMO ($4b_{3g}$)) によって記述される。FBPにおいては2つの主配置の係数の絶対値は近似的に等しい(すなわち、

Q_y に対して0.70と0.66)。Qバンドの遷移双極子能率はこれら2つの主配置の逆符号の重ね合せで表わされるので、両者の重みが等しい場合には相殺される。これがFBPにおいてQバンドが極めて弱い理由である。一方FBTAPでは、next-HOMO ($5b_{1u}$) が安定化するため、2つの主配置の係数にアンバランスが生じる。このため、遷移双極子能率の相殺が不完全となり、結果として残る正味の値は大きなものになる。フタロシアニンのQバンドの強い強度も同様のメカニズムで説明されると予想される。また、幅広く大きな吸収強度をもつBバンド(Soretバンド)の領域には $2B_{3u}$ 、 $1B_{1u}$ (z成分)、 $2B_{2u}$ (y成分) の3つの遷移が存在し、y成分が最も優勢であることが分かった。Dvornikovらはfluorescence polarizationスペクトルを測定し、このバンドがxおよびy方向に分極した遷移の重ね合せであり、またy成分が優勢であること、z成分がさらに存在する可能性をも示唆しており、今回の結果はそれを支持する。Bバンドよりさらに高いエネルギー

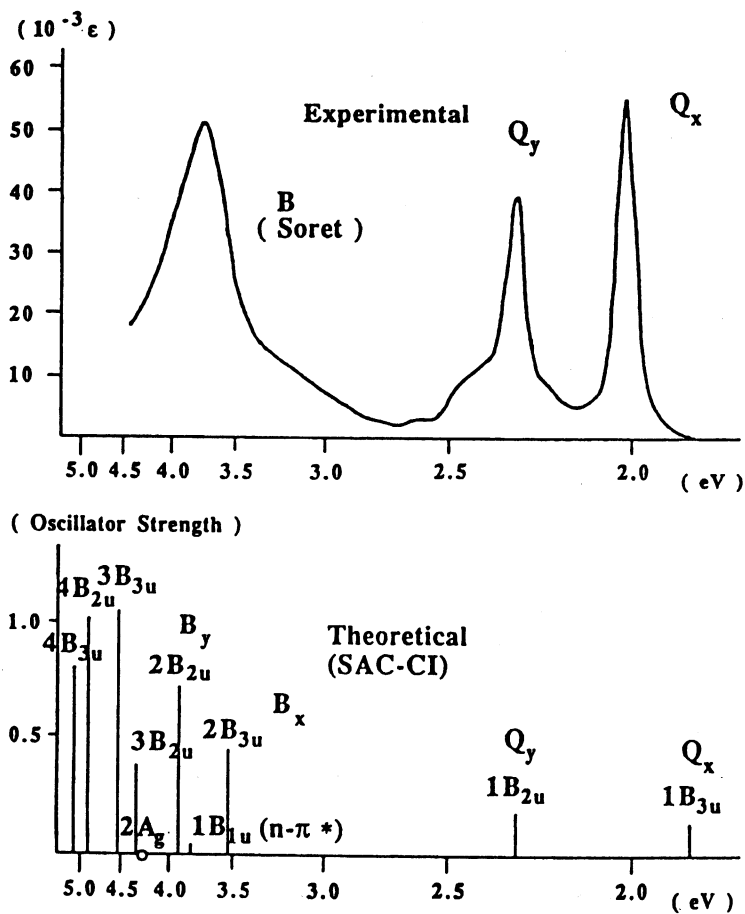
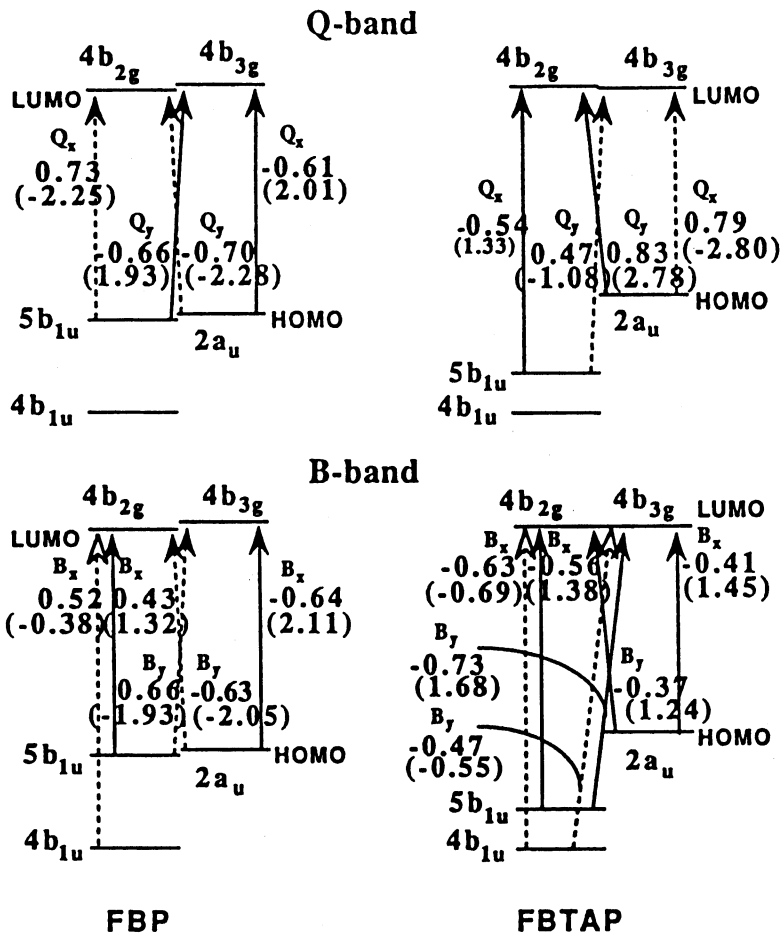


図5 FBTAPの吸収スペクトルの実験値(上)および計算値(下)



Net moments

$$Q_x : -0.24 \quad B_x : +3.1$$

$$Q_y : -0.35 \quad B_y : -4.0$$

Net moments

$$Q_x : -1.5 \quad B_x : +2.1$$

$$Q_y : +1.7 \quad B_y : +2.4$$

図6 FBP, FBTAPのQおよびBバンドにおける各主配置の係数
および遷移能率に対する寄与 (括弧中)

領域についても $3B_{2u}$ 、 $3B_{3u}$ 、 $4B_{2u}$ 、 $4B_{3u}$ の4つの励起状態が得られているが、4 eV以上の領域での吸収スペクトルの測定報告はない。これらは理論的に大きな振動子強度が予測されており、実験的な確認が待たれる所である。

3-3 オキシヘム⁷⁾とカルボキシヘム⁸⁾

ヘモグロビンやミオグロビンのような、酸素の運搬や貯蔵をする蛋白質は活性中心にヘムと呼ばれる鉄ポルフィリン錯体を持つことが知られており、このようなヘムを持つ蛋白質を総称してヘム蛋白質と呼ぶ。ヘム蛋白質はヘモグロビンやミオグロビン以外にも、過酸化水素を分解するペルオキシダーゼやアルカンの水酸化等を行うチトクロム P 4 5 0 など多数の酵素があり、昔から様々な分野で多くの研究がなされてきた。特にヘモグロビンは酸素呼吸を行う生物の呼吸をつかさどる中心物質であり、生物化学的な研究だけでなく、物理化学や理論化学の分野での研究例も多い。

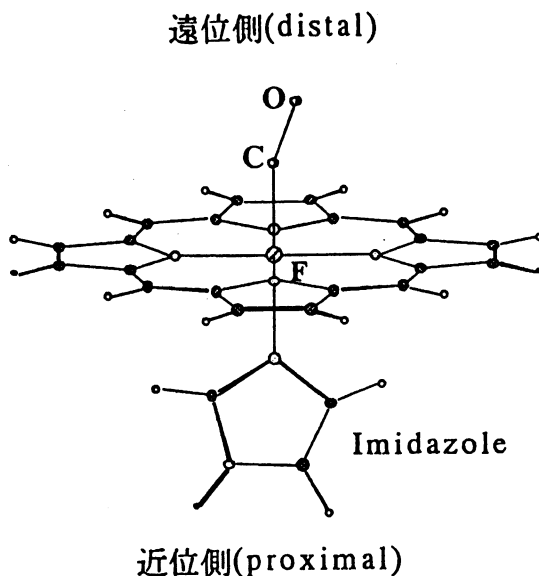


図7 カルボキシヘムの構造

ヘモグロビンでは、活性中心であるヘムは図7に示すように鉄ポルフィリン面に対して垂直に、ヒスチジンの残基であるイミダゾールが配位している。

オキシヘムおよびカルボキシヘムの基底状態

オキシヘムの基底状態に関して、図8に示すようなPaulingモデル、Weissモデル、Goddardモデルの3種類のモデルが提唱されている。しかし、これらのモデルの中でどの状態が基底状態を正しく記述しているかについては、現在に至るまで明確ではなかった。表3にSAC/SAC-CI法による基底状態と励起状態（一重項、及び三重項）の計算結果を示す。我々の結果は、閉殻一重項状態であるPaulingモデルが基底状態であ

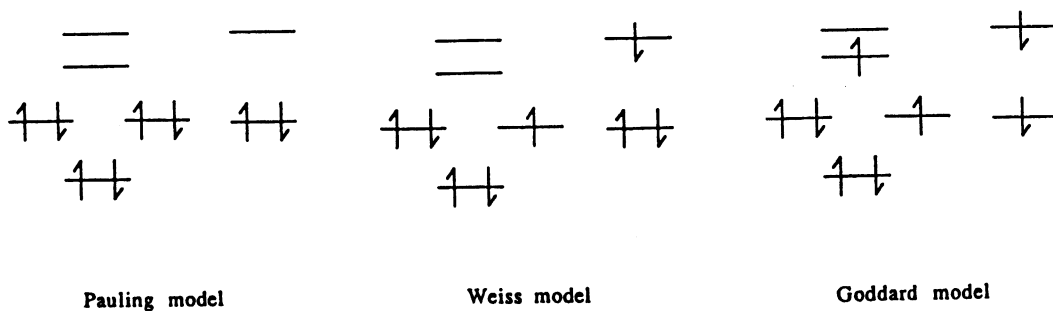


図8 オキシヘムの基底状態の電子構造

ることを示している。カルボキシヘムでも同様の計算を行い、オキシヘム同様に閉殻一重項状態が基底状態であることを示した。

オキシヘムの励起状態

オキシヘムの電子吸収スペクトルの特徴は、Qバンドよりも低い位置に弱い吸収が存在することである。オキシヘムの場合、カルボキシヘムと違って、鉄-酸素の反結合性 π 軌道がLUMOにあるために、4軌道モデルは崩れ、ポルフィリン $\pi-\pi^*$ 励起とは異なるLUMOへの励起が見えていると考えられる。表3の計算結果を見てみると、実際に1.54eV(実験値1.3eV)に計算された $1^1A''$ という状態は酸素内に局在した π 軌道間の励起であることが分かる。また、基底状態のすぐ上にある(0.47eV)三重項励起は対応する酸素内励起三重項状態である。このようなことから、小さな構造変化によって基底状態が3重項に移る可能性が示唆される。実際にデオキシ型のgeometryで同様の計算を行ったところ、基底状態は3重項状態になった。このことから、ヘモグロビンの酸素解離過程は、その構造変化により基底状態の多重度の変化(一重項 \rightarrow 三重項)が誘発され、それがきっかけになって起こることが予想される。

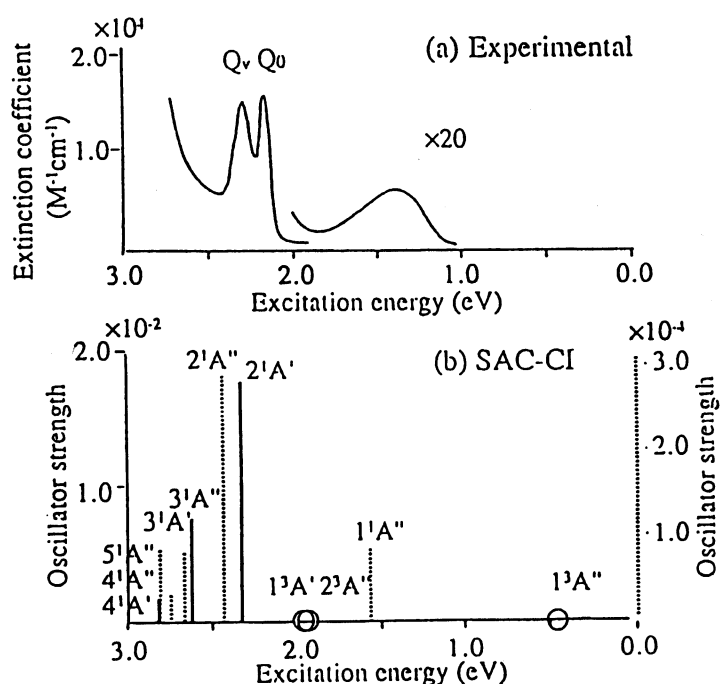


図9 オキシヘムの励起スペクトル

表3 Oxyhemeの基底状態と励起状態

state	oxy form				deoxy form		
	SAC/SAC-CI			Exptl.		SAC/SAC-CI	
	excitation energy (eV)	main configuration	nature	oscillator strength (direction)	excitation energy (eV)	oscillator strength ^a	excitation energy (eV)
ground state							
X ¹ A'	0.0	1.00(18e' ⁻ →22a' ⁻) -0.15(3a' ⁻ →22a' ⁻ , 3a' ⁻ →22a' ⁻) +0.11(3a' ⁻ →22a' ⁻ , 2a' ⁻ →22a' ⁻)					0.0 ^c
excited state							
1 ³ A"	0.47	0.66(17e' ⁻ →22a' ⁻) +0.42(18e' ⁻ →22a' ⁻) -0.37(15e' ⁻ →22a' ⁻)	O ₂ (π _g ⁻)→O ₂ (π _g ⁻)				-0.15 ^d
1 ¹ A'	1.54	0.63(17e' ⁻ →22a' ⁻) +0.40(18e' ⁻ →22a' ⁻) -0.34(15e' ⁻ →22a' ⁻)	O ₂ (π _g ⁻)→O ₂ (π _g ⁻)	8.2×10 ⁻³ (y)	1.29 ^b , 1.34 ^b	2.6×10 ⁻³	0.67
2 ³ A"	1.95	0.33(17e' ⁻ →38a' ⁻) -0.31(13a' ⁻ →38a' ⁻)	Fe(d _{xy})→Fe(d _{z²})				1.55
1 ³ A"	1.97	0.53(19e' ⁻ →43a' ⁻) +0.52(19e' ⁻ →38a' ⁻)	Fe(d _{xy})→Fe(d _{z²})				
2 ¹ A'(Q _v)	2.38	0.65(21a' ⁻ →23a' ⁻) +0.63(26a' ⁻ →27a' ⁻) -0.32(21a' ⁻ →22a' ⁻)	por(π)→por(π)	0.017 (x,z)	2.22 ^b	0.12 (Q _v)	
2 ¹ A"	2.44	-0.62(26a' ⁻ →22a' ⁻) -0.55(21a' ⁻ →27a' ⁻) +0.47(26a' ⁻ →23a' ⁻)	por(π)→ O ₂ (π _g ⁻), por(π)	2.9×10 ⁻⁴ (y)			
3 ¹ A'(Q _v)	2.64	0.69(26a' ⁻ →22a' ⁻) +0.50(26a' ⁻ →23a' ⁻) -0.39(21a' ⁻ →27a' ⁻)	por(π)→ O ₂ (π _g ⁻), por(π)	0.0073 (y)			
3 ¹ A'	2.71	0.88(21a' ⁻ →22a' ⁻) +0.34(21a' ⁻ →23a' ⁻)	por(π)→O ₂ (π _g ⁻)	8.7×10 ⁻⁴ (x,z)			
4 ¹ A'	2.75	-0.59(25e' ⁻ →22a' ⁻) -0.58(19e' ⁻ →22a' ⁻)	Fe(d _{xy})→O ₂ (π _g ⁻)	3.0×10 ⁻⁴ (y)			
5 ¹ A'	2.82	-0.31(17e' ⁻ →38a' ⁻)	Fe(d _{xy})→Fe(d _{z²})	9.0×10 ⁻⁴ (y)			
4 ¹ A"	2.83	0.51(19e' ⁻ →43a' ⁻) +0.48(19e' ⁻ →38a' ⁻) +0.31(19e' ⁻ →46e' ⁻)	Fe(d _{xy})→Fe(d _{z²})	0.0015 (x,z)			
5 ¹ A'	3.02	-0.68(20a' ⁻ →22a' ⁻) +0.32(17e' ⁻ →22a' ⁻)	Fe(d _{xy})→O ₂ (π _g ⁻)	0.022 (x,z)			
6 ¹ A'	3.08	0.88(16a' ⁻ →22a' ⁻)	Fe(d _{xy})→O ₂ (π _g ⁻)	0.0010 (x,z)			
6 ¹ A"	3.13	-0.56(16a' ⁻ →42a' ⁻) +0.51(16a' ⁻ →39a' ⁻) -0.40(16a' ⁻ →47a' ⁻)	Fe(d _{xy})→Fe(d _{z²})	5.0×10 ⁻⁴ (y)			

^a Solution spectrum for horse oxyhemoglobin[33].

^b Solution spectrum for horse oxyhemoglobin[32].

^c The lowest singlet state of the deoxy form is higher by 4.11 eV than the ground state of the oxy form.

^d Calculated lowest state of the deoxy form.

カルボキシヘムの励起状態

図8にカルボキシヘムの電子吸収スペクトルとSAC-CI計算の結果を示す。SAC-CI法の結果は、可視、紫外全体にわたって実験のスペクトルをよく再現している。カルボキシヘムはオキシヘムのO₂がCOに置き換わっており、O₂に局在していた低エネルギーのバンドは存在しない。Q₀バンドは1A'、2A''に帰属した。この励起の性質は表3より、4軌道モデル内のポルフィリンπ-π*であることが分かる。Q_vバンドについては、単結晶の分極率の実験やMCDスペクトルの結果から、Q₀、Q_vバンドがそれぞれ2重に擬縮退していることと、SAC-CI計算で妥当な解が存在しないことから、Q_vバンドはBバンドの振動電子結合によるピークであると帰属した。Bバンドについては3A'と5A''に帰属した。このバンドもQ₀バンド同様に4軌道モデル内のポルフィリンπ-π*励起である。更に高い励起状態であるN、Lバンドはそれぞれ6A'、9A''に帰属され、どちらもポルフィリンπ-π*の性質を持つことがわかった。

ポルフィリンπ-π*とは性質の異なる励起の多くは5 eVを越えたところに現われ

るが、d-d、CO^{*}励起は比較的低エネルギーであり、BバンドとQ_vバンドの間とBバンドの肩にそれぞれ現われる。しかしその吸収強度は小さい。4.7 eV以上、8 eVの領域についてもSAC-CI計算を行い、いくつかの強いピークの存在が予想された。実験スペクトルの待たれるところである。

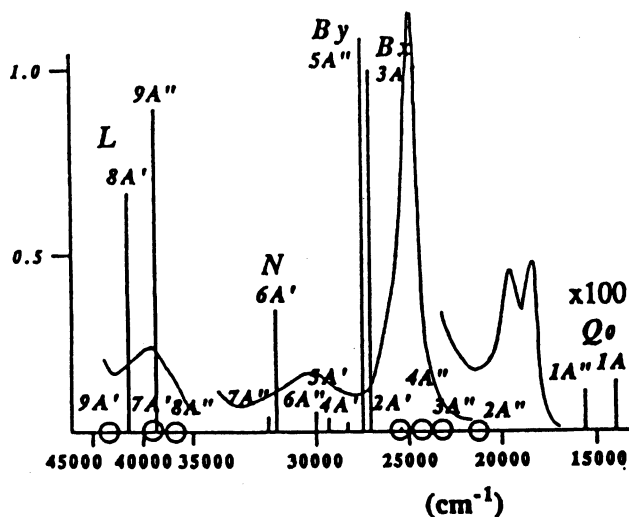


図10 Carboxyhemeの吸収スペクトルの実験値と計算値

表4 Carboxyhemeの励起状態。

State	Main configuration (CI > 0.25)	SAC-CI				Exptl
		Nature	Excitation energy (eV)	Polarization	Oscillator Strength	Excitation energy (eV)
1A'	-0.70(47a' - 48a') + 0.65(31a' - 32a')	$\pi-\pi^*$	1.84	x	0.00139	2.18 Q _v
1A''	0.70(47a' - 32a') + 0.65(31a' - 48a')	$\pi-\pi^*$	1.94	y	0.00110	2.18 Q _v
						2.30 Q _v
2A''	-0.86(46a' - 32a') - 0.27(40a' - 32a')	$\pi-\pi^*$	2.72	y	0.00144	
3A''	0.35(30a' - 48a') + 0.47(26a' - 59a') + 0.42(26a' - 63a') + 0.23(26a' - 68a')	d - d, CO [*]	2.96	y	0.00037	
4A''	-0.68(30a' - 48a') + 0.40(26a' - 59a') + 0.36(26a' - 63a')	$\pi-\pi^*$	3.00	y	0.00003	
2A'	0.64(46a' - 48a') - 0.58(30a' - 32a')	$\pi-\pi^*$	3.15	x	0.00742	
3A'	0.65(31a' - 32a') + 0.51(47a' - 48a') - 0.34(45a' - 49a') + 0.26(44a' - 48a')	$\pi-\pi^*$	3.36	x	1.04	2.96 B
5A''	0.66(31a' - 48a') - 0.53(47a' - 32a') - 0.39(44a' - 52a')	$\pi-\pi^*$	3.41	y	1.13	2.96 B
4A'	0.64(30a' - 32a') + 0.59(46a' - 48a')	$\pi-\pi^*$	3.52	x	0.0179	
5A'	-0.46(40a' - 58a') + 0.28(40a' - 67a') - 0.27(46a' - 58a') - 0.25(40a' - 66a')	d - d, CO [*]	3.63	x	0.0359	
6A''	0.39(23a' - 58a') - 0.32(27a' - 58a') + 0.29(30a' - 58a') - 0.27(24a' - 58a')	d - d, CO [*]	3.72	y	0.0544	
6A'	-0.85(45a' - 48a') - 0.35(47a' - 48a')	$\pi-\pi^*$	3.98	x	0.350	3.60 N
7A''	-0.86(45a' - 32a') - 0.35(44a' - 32a')	$\pi-\pi^*$	4.06	y	0.0397	
8A''	-0.72(26a' - 58a') + 0.34(26a' - 67a') - 0.29(26a' - 62a')	d - d, CO [*]	4.65	y	0.00043	
9A''	-0.77(44a' - 32a') + 0.39(45a' - 32a') + 0.33(47a' - 32a')	$\pi-\pi^*$	4.71	y	0.928	4.53 L

4. 結論

(1) SAC-CI法は励起状態の理論として優れた特性を有しており、さらに近年の計算アルゴリズムの改良等により、他の方法では考えられなかった大規模分子の励起状態が精密に計算できるようになってきた。我々は、この成果を踏まえて励起状態の理論的解析が必要な広い応用分野へ研究を展開している。

(2) 植物の光合成反応および生体機能に関連したポルフィリン類化合物の励起状態をSAC-CI法を用いて解析した。SAC-CI法はオキシヘム程度の分子の励起エネルギーを定量的に与えることが可能であり、この方法が従来の方法に比べて優れていることが示された。

(3) Free Base Porphinの励起スペクトルに対して新たな帰属を提案し、マグネシウムポルフィンとの励起スペクトルの相違を理論的に明らかにし、またその違いを定量的に再現した。

(4) テトラザポルフィンの可視光領域の吸収強度が、Free Base Porphinと比べて増大するメカニズムを明らかにした。このメカニズムは青色色素であるフタロシアニンにも適用できると考えられる。

(5) オキシヘムとカルポキシヘムの基底状態の電子構造を明確にするとともに、その励起スペクトルを解析した。また両者の相違を詳細に議論した。

参考文献

- 1) H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 68, 2053 (1978).
- 2) H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, 59, 362 (1978); 67, 329 (1979); 67, 334 (1979).
- 3) H. Nakatsuji, *Acta Chim. Hung.* 129, 719 (1992)
- 4) H. Nakatsuji, J. Hasegawa, and M. Hada, *J. Chem. Phys.*, in press
- 5) J. Hasegawa, M. Hada, M. Nonoguchi, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, in press
- 6) K. Toyota, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, in press
- 7) H. Nakatsuji, J. Hasegawa, M. Hada, and H. Ueda, *Chem. Phys. Letters*, in press
- 8) K. Tokita, J. Hasegawa, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, submitted