

1E03 多核遷移金属酵素の電子状態に関する理論的研究 (阪大極限¹, 阪大院理²) ○山口兆¹, 山中秀介¹, 磯部寛¹, 庄司光男²

生体内酵素は極めて優れた化学反応場を持っており、その反応機構や電子状態の解明は理学的のみならず、工学的応用分野からも非常に注目されている。特に多段階の酸化還元プロセスを担うような金属酵素は活性中心が多核金属中心で構成されているのが特徴的である。これらの活性サイトでは金属の持つスピンの互いに強く相互作用しており、物理的には強相関量子多体系に相当している。そのため豊富な量子状態を発現させることが可能であり、磁性や伝導性等の物性と深く関連している。

このような系は巨大であり、まともに第一原理計算することは困難である。そこで我々はスピン非制限分子軌道法による第一原理計算により多体効果を取り入れた電子状態を行い、その結果をモデルハミルトニアンに縮約することで、スピン構造や電子状態、磁性の解析を行ってきた。局在スピン系に対してはスピンの金属サイトに局在化しているとして以下のハイゼンベルグスピンハミルトニアンを用いる。

$$H = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (\text{or} \quad H = -2J_{ij} S_i \cdot S_j \pm t \left(S + \frac{1}{2} \right)) \quad (1)$$

ここで J_{ij} はサイト i, j 間に働く有効交換積分値である。(伝導電子が存在する混合原子価系においては電子移動 t を含む t - J モデルを用いる。) 2サイト系の J 値は以下のように2つのスピン状態(HS, LS)を計算することによって求められる(AP法) [1]。

$$J_{ij}^{(AP)} = \frac{{}^{LS}E_X - {}^{HS}E_X}{{}^{HS}\langle S^2 \rangle_X - {}^{LS}\langle S^2 \rangle_X} \quad (2)$$

多サイト系でも同様に、多くのスピン状態を計算することによって求められる [2]。

スピン間に働く結合の描像は自然軌道解析によって明確にすることができる。自然軌道描像に変換することによって多くの化学結合指数を求めることができる。Broken symmetry 法 (非制限分子軌道法) では自然軌道占有数が非整数となり、HONO と LUNO がペアーになる軌道が得られる。軌道占有数から有効結合指数 b は

$$b = \frac{n_{HONO} - n_{LUNO}}{2} = T \quad (3)$$

となる [3]。 b は局在スピン軌道間の重なり積分 T に等しくなる。スピン対称性を回復させる近似スピンプロジェクション方法(AP)では軌道占有数が以下のように補正される：

$$n_i^{AP} = \frac{4n_i^2}{4 + (n_{HONO} - n_{LUNO})^2} \quad (4)$$

AP 補正有効結合指数 B とジラジカル指数 Y は

$$B = \frac{n_{HONO}^{AP} - n_{LUNO}^{AP}}{2} = \frac{2T}{1+T^2} \quad (5)$$

$$Y = 1 - \frac{2T}{1+T^2} = 2W_D \quad (6)$$

となる。 Y は 2 電子励起配置の占有数($2W_D$)に等しいため、スピン分極しない制限解では 0 であり、完全にスピン分極した非制限解では 1 となる。この様にこれらの化学結合指数はスピン系の化学結合描像を特徴づけるのに非常に便利である。また、情報エントロピー I やスピン密度指数 Q 、unpaired electron density U はそれぞれ

$$I = -n \ln n \quad (7)$$

$$Q = \sqrt{1 - T^2} \quad (8)$$

$$U = 1 - T^2 = Q^2 \quad (9)$$

で与えられ、電子相関を見積もるのに便利である。

本発表では酵素活性中心に見られる多核金属中心([8Fe-7S])などの鉄硫黄クラスター等 [3])について自然軌道からの結合描像を与えると共に、磁氣的相互作用や基底スピン構造についての理論解析結果について議論を行う。

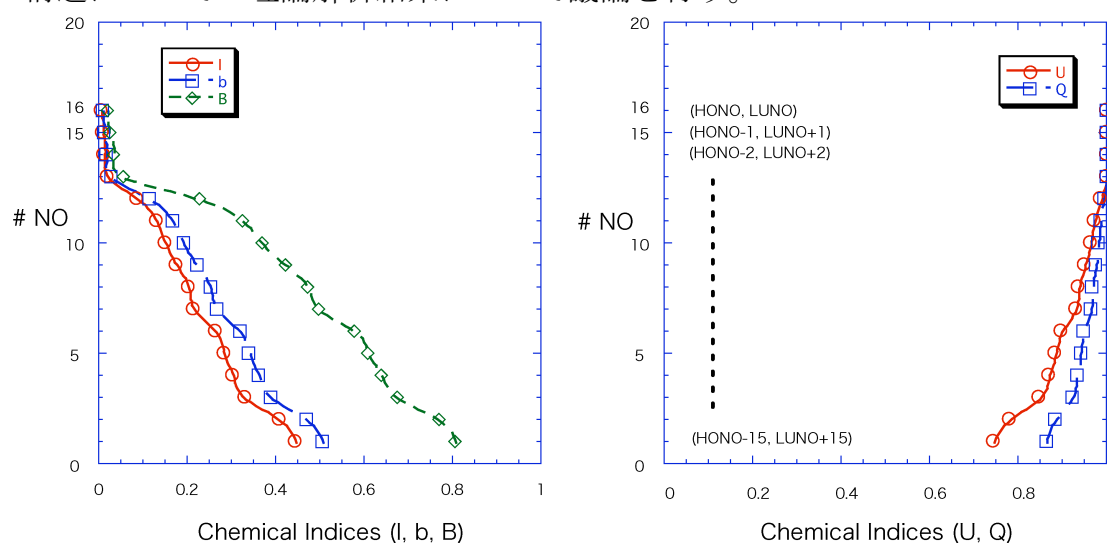


Fig1. ニトロゲナーゼ P^N -cluster ([8Fe-7S]) 最安定スピン状態での chemical indices.

【参考文献】

- [1] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, in: V.H. Smith Jr., H.F. Scheafer III., K. Morokuma (Eds.), *Applied Quantum Chemistry*, D. Reidel, Boston, 1986, p. 155.
- [2] M. Shoji, et al., *Chem. Phys. Lett.* 432, 343(2006).
- [3] (a) M. Shoji et al., *Int. J. Quantum Chem.* 106, 3288 (2006). (b) *ibid*, 100, 887 (2005). (c) *ibid*, 105, 628 (2006). (d) *ibid*, 107, 116 (2006). (e) *ibid*, 107, 609 (2007).