

4P100

芳香族アミノ酸分子の励起エネルギーとイオン化エネルギーの算定
(立教大¹, 東大生産研²) ○加藤 雄司¹, 中尾 豊¹, 田口 尚貴¹, 望月 祐志^{1,2}

【序論】

近年, 国立天文台による ALMA 計画に代表されるように, 宇宙空間でのアミノ酸の存在に関心が高まっている. 宇宙空間に存在する分子は, そのスペクトルを観測することで存在が確認できる. アミノ酸は生体タンパク質の構成ユニットであり, 宇宙空間での存在が確認されれば生命誕生の起源を探るための大きな 1 歩となるであろう. そこで, 本研究では芳香族アミノ酸 (Phenylalanine, Tyrosine, Tryptophan) に対して, 理論的なアプローチで励起エネルギー (Excitation Energy; EE) とイオン化エネルギー (Ionization Energy; IE) の評価を行った. IE を理論的に求める際, 量子化学計算の分野では Koopmans の定理に基づく値が実験値との第 1 近似として一般的に知られている. Koopmans の定理とは, 正準 HF 占有軌道エネルギーの値をそのまま IE 値とすることが出来るというものだが, 固定軌道近似で軌道の緩和を考慮していない上に, 電子相関を取り入れていない為に定量的議論を行うには十分ではない. したがって, IE の算定には, Koopmans の定理に基づく値を Green 関数[1]による二次の自己エネルギーシフト値で補正し, イオン化による軌道の緩和と電子相関を取り入れる方法を採用した. また, EE については, 最も簡便な手法に 1 電子励起配置間相互作用 (Configuration Interaction Singles; CIS) 法があるが, これも電子相関と励起による軌道の緩和の効果を無視している. CIS 法の EE 値に対して電子相関と緩和の効果をとり込んだ方法に, CIS(D)法[2]があり, この方法に実効的に高次相関を取り込んだ PR-CIS(D)法[3], さらに, 二次の自己エネルギーシフト値で補正した軌道エネルギーを用いた PR-CIS(D)_{ss}法[4]がある. EE はこれらの方法を用いて評価した. 本要旨では, Tyr の結果を示す. 残りの 2 分子の結果については当日詳細を示す.

【計算】

初めに, Gaussian03 により, MP2(FC)/6-31G*で Tyrosine の構造最適化計算を行った. 以後, IE, EE 計算では全てこの構造を用い, 我々が独自に開発しているプログラム, ABINIT-MPX を使用して評価した. IE 計算では基底関数は 6-31G*, 6-31+(C)G* (C 原子上だけに Diffuse 関数を追加), 6-31+G*を用いて, 第一イオン化エネルギー (1st IE) を求めた. 自己エネルギーシフト値による補正をした方法では経験的パラメータを導入しており, GF2, pGF2, pGW2 の 3 種[5]と, 当研究室で提案した pGF2' を用いた. EE 計算には, CIS, CIS(D), PR-CIS(D), PR-CIS(D)_{ss}法を使用した. PR-CIS(D)_{ss} 法は自己エネルギーシフト値を導入した方法であり, 1st IE 計算と同様に, GF2, pGF2, pGW2, pGF2' の 4 種を用いて計算を行った.

【結果・考察】

まず, HF/6-31G*の計算結果から得られた Tyr の HOMO と LUMO を Figure 1 に示す. この図から, HOMO は π 結合性の軌道で, LUMO は π^* 反結合性の分子軌道

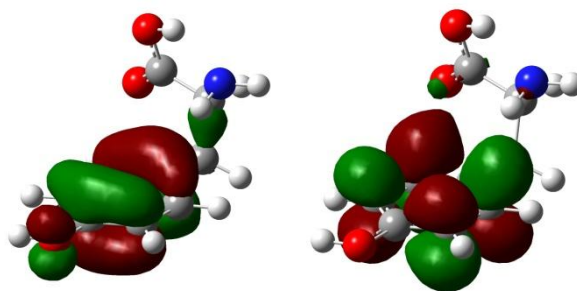


Figure 1: Tyr の HOMO (左) と LUMO (右)

であるとわかる. 得られた 1st IE 値を Table 1 に示す. Table 1 の結果から, Koopmans の 1st IE 値よりも自己エネルギーシフト値で補正した方法の結果は, 明らかに実験値に近い値を示した. したがって, これらの補正した方法の Tyr に対する方法論の有効性が示されたと言える. さらに, Figure 1 からわかるように, イオン化は π 結合性軌道から起こると言うことが分かった.

Table 1: 自己エネルギーシフト値による補正を用いた 1st IE の計算値と実験値

	Ionization Energies (eV)					Expt. [†]
	Koopmans	GF2	pGF2	pGW2	pGF2'	
6-31G*	8.540	7.890	7.994	8.206	8.135	8.00
6-31+(C)G*	8.707	8.015	8.121	8.343	8.272	
6-31+G*	8.725	8.031	8.138	8.360	8.289	

[†] S.Campbell et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, **117** (1992) 83.

一方, EE 値の計算結果を Table 2, 3 に示す. 1st IE 値の結果と同様に, 電子相関と緩和の効果を取り入れた方法のほうが実験値に近い値となっていることが見て取れる. PR-CIS(D)_{ss} 法では, Table 2 の結果よりもさらに, EE が下がり実験

Table 2: CIS, CIS(D), PR-CIS(D)法での EE の計算値 (括弧内の値は Oscillator Strength)

	Excitation Energies (eV)		
	CIS	CIS(D)	PR-CIS(D)
6-31G*	6.02 (0.045)	5.11	5.00
6-31+(C)G*	5.84 (0.049)	4.99	4.88
6-31+G*	5.84 (0.045)	4.98	4.88

値に近い値となっているが, 定量的であるとまでは言い難い. しかしながら, 基底数 N に対してコストが N^6 であり, 反復計算を必要とする EOM-CCSD 法の結果に近い値となっているので, N^5 のコストである CIS(D)系の有効性は示されたと言える. また, これらの励起は HOMO-LUMO 遷移が支配的であり, Figure 1 から励起のキャラクターは π - π^* であるとわかった.

Table 3: PR-CIS(D)_{ss} 法での EE の計算値と実験値, GAMESS での EOM-CCSD 計算値との比較

	Excitation Energies (eV)					Expt. [†]
	GF2	pGW2	pGF2	pGF2'	EOM-CCSD	
6-31G*	4.91	4.95	4.92	4.94	5.04	4.512
6-31+(C)G*	4.79	4.82	4.80	4.82		
6-31+G*	4.78	4.82	4.79	4.82		

[†] G. D. Fasman et al., Handbook of Biochemistry and Molecular Biology Proteins 3rd edition Vol.1, CRC Press, 1976.

【謝辞】

本研究は財団法人旭硝子奨学金並びに立教大学 SFR からの援助を受けている.

【参考文献】

- [1] A. Szabo et al., Modern Quantum Chemistry, MacMillan, New York, 1982. [2] M. Head-Gordon et al., Chem. Phys. Lett. **291** (1994) 21. [3] Y. Mochizuki et al., Chem. Phys. Lett. **443** (2007) 389. [4] Y. Mochizuki, Chem. Phys. Lett. **472** (2009) 143. [5] C. Hu et al., J. Elec. Spec. Rel. Phen. **85** (1997) 39.