

SAC-CI Gaussian による光化学研究： 精密分子分光学から分子生物学

(京大院工・Gaussian Inc.) 中辻博、波田雅彦、江原正博、豊田和男、福田良一、
長谷川淳也、石田真弓、中嶋隆人、本田康、北尾修、中井浩巳、M. J. Frisch

【序】SAC-CI 法は 1978 年理論とプログラムの初版が出されて以来、多くの発展と改良があり、2003 年春に Gaussian プログラムに組み込まれリリースされた。この理論は exact な理論を包含しながら簡潔であり、そのため理論の一般化とそれと平行したプログラムの改良により、計算精度を上げるとともに、その計算対象をより大きな系に広げていくことができる。とくに近年の理論とプログラムの発展により、この方法によって面白い光化学研究をすることができるようになった。ここでは、SAC-CI 法の最近の展開とその成果について述べ、実験家の方々に利用していただく契機としたい。

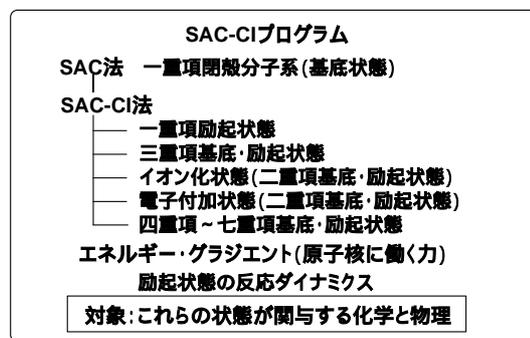
【SAC-CI 法の特徴】SAC-CI 理論は次のような特徴をもっている。1. 単一の理論で非常に広い範囲の電子状態を精度良く研究できる。2. 基底状態からみて一電子的な過程はもちろん、多電子的な過程も精度良く研究できる。3. これらのすべての状態（基底状態も任意の励起状態も）に対してエネルギー・グラジエントを計算できる。また、その構造を optimize によって決めることもできる。4. 小さな分子から大きな分子系にいたるまで、その目的に応じた精度で、その化学と物理を研究できる。図 1 に SAC-CI の G03 版で計算できる電子状態を示したが、一重項から 7 重項状態の基底・励起状態を対象にそれらのエネルギーや性質を直接比較することができ、多様な化学現象の研究に大変有用である。

【Fine Theoretical Spectroscopy】分子の spectroscopy を精度良く研究するためには、一電子的な主ピークは勿論、多電子的なサテライト・ピークも共に精度良く計算できなければならない。このプログラムでは、SAC-CI SD-R 法と general-R 法があり、特に多電子的なプロセスも含む場合、後者を用いて大変 fine な結果を得ることができる。図 2 は CS₂ 分子の価電子内殻イオン化スペクトルであり、理論スペクトルは実験スペクトルを、それを上回る精度で再現し 17 - 30 eV の領域に多数の多電子過程からなるイオン化状態が存在していることを示している。我々はこのような精緻な理論計算 fine theoretical spectroscopy と称して、最先端の実験家と spectroscopy の frontier の開拓研究をしている。

【励起状態の構造と反応 原子核に働く力と構造最適化】分子構造や化学反応の研究には、その状態にある系の原子核に働く‘力’つまりエネルギー・グラジエントの計算は大変有用である。SAC-CI G03 プログラムでは、図 1 の全ての状態についてこれを計算することが可能であり、励起状態の分子構造の

図 1 . SAC-CI法

分子の全ての電子状態を記述できる電子相関理論: 世界で最も進んだ有用な理論
home page: www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab



2003年2月、Gaussianより公開: 理論もプログラムもmade-in-Japan

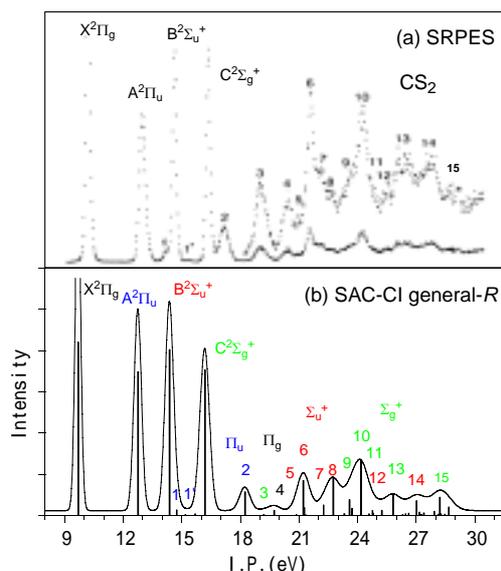


図 2 . CS₂ の価電子内殻イオン化スペクトル

決定、振動状態の研究、反応の研究に大きな威力が期待される。表1はアセチレンの基底状態、一電子励起状態、二電子励起状態の構造と断熱励起エネルギーを示している。General-R法により一電子的励起状態も二電子的励起状態とともに、精度よく計算されている。

【比較的大きな系の光化学】また、SAC-CIプログラムでは、配置選択法を採用し、計算にかかる負担を問題に応じて調節できる。これにより、極めて精度の高い計算から、それほど

精度は要求されないが本質は理解したいというような問題、大きな系の絡む科学などにも、すべて同じ方法論で計算することができる。図2にポルフィリン類のSAC-CI計算の大きさの変遷を示した。ここ2年ほどの間に計算対象の大きさ(active spaceの大きさ)が格段に大きくなっていることがわかる。これによってヘムなどの生化学的に面白い系だけでなく、色素設計としてのポルフィリン類やフタロシアンニン類の研究もルーチン的に行うことが可能になった。また、「光るたんぱく質」として応用性のたかい色素の研究も行っている。

【生物量子化学】比較的大きな系に対するSAC-CI計算の実績と成果を基にして、我々は紅色光合成細菌の反応中心の丸ごとスペクトルの同定をSAC-CI法を用いて行った。その結果0.1eVの精度で測定されている吸収ピークを同定することが出来、そのオリジンを明らかにすることができた。これは、今後の光合成細菌の光化学の出発点となるデータといえる。また、この研究で得られたSAC-CI波動関数を用いて、反応中心の電子移動のL鎖選択性、高効率性、径路、タンパク質の役割などを、その電子的因子の立場から解明した。図4にその成果を模式的にまとめたが、L鎖選択性における構造生物化学的要因、高効率性におけるスペシャルペアのHOMO,LUMO分子軌道の局所性の巧妙な役割、シトクロムcからスペシャルペア、フェオフィチンからユビキノンの電子移動におけるタンパク質残基の重要な役割と、そのミュウテーションによる調節の可能性などを明らかにした。この成果は現代量子化学が達しうる最高峰の成果といえる。

Table 1. The optimized geometries, total energies and adiabatic excitation energies (T_e) for the ground and singlet excited states of acetylene.

State	Method	Excitation level	Total energy (a.u.)	$r(CH)$ ()	$r(CC)$ ()	(CCH) (degree)	T_e (eV)
X^1A_g	SAC	---	-77.12725	1.068	1.219	180	---
	exptl. ^a			1.063	1.203	180	---
A^1A_u (trans-acetylene)	SD-R	1	-76.92568	1.098	1.377	122.6	5.485
	general-R exptl. ^b	1	-76.93140	1.097	1.385	121.7	5.329
C^1A_g (trans-acetylene)	SD-R	2	-76.75615	1.105	1.634	103.8	10.098
	general-R exptl. ^c	2	-76.83897	1.111	1.643	103.0	7.844
				1.14	1.65	103	7.723

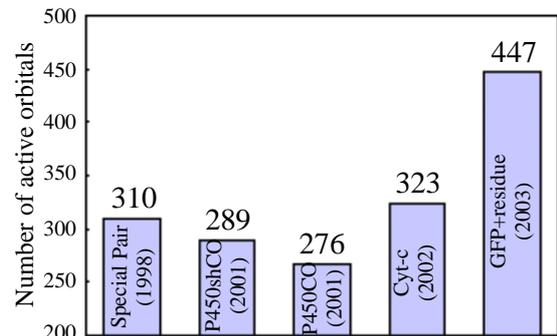


図3. 大きな系のSAC-CI計算の変遷

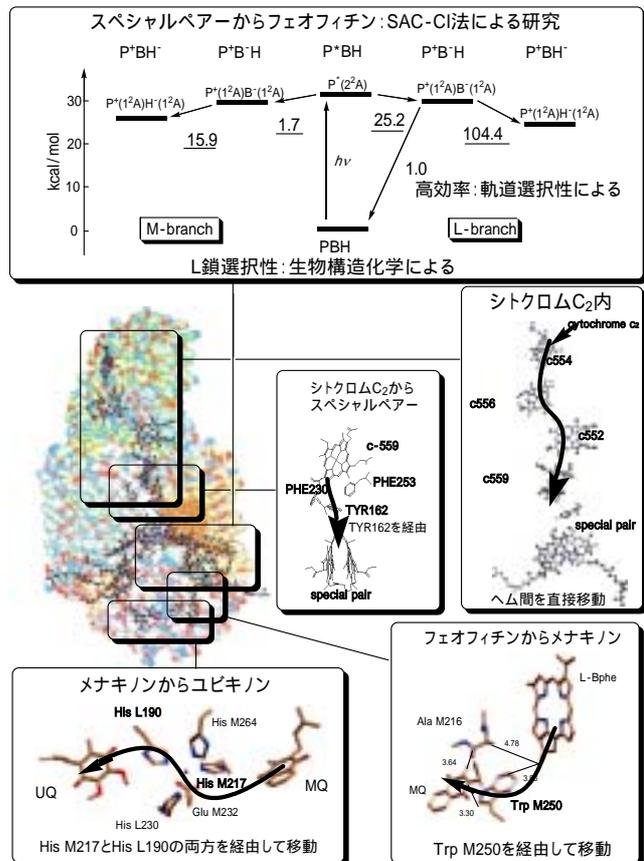


図4. 光合成細菌 *Rps. Viridis* における電子移動