

亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの

電荷分離に関する密度汎関数計算

(三重大工) ○三谷 昌輝・伊藤 良美・加藤 織恵・吉岡 泰規

【序】金属ポルフィリンは生体内の化学反応における電子伝達に重要な役割を果たしており、光合成モデルとして光誘起電子移動に関する実験的研究が広く行われている。しかしながら、電子移動の反応過程に対する非経験的手法を用いた理論的研究は、これまで余り報告されていないようである。一方、遷移金属錯体の電子構造計算に密度汎関数理論（DFT）が有効であることがわかってきており、近年、金属ポルフィリン複合体のような大きな分子にも適用されつつある。また、時間依存密度汎関数理論（TDDFT）により得られた金属ポルフィリンの励起エネルギーは、実験結果とよい対応を示すことが報告されている。したがって、DFT 計算を適用することにより、金属ポルフィリンの光誘起電子移動に参与する電子状態の詳細を理論的に解析できるものと期待される。

亜鉛ポルフィリン（ZnP）－メチルビオロゲン（MV）複合体に対して ZnP を光励起すると、電子供与体となる ZnP から電子受容体となる MV へ電子が移動し電荷分離状態が生成する（図 1）。本研究では、ZnP－MV 複合体の分子間電子移動に関する理論解析の第一段階として、ZnP と MV の積層モデルを用いて hybrid 型 DFT 計算を行い、閉殻状態（ZnP－MV²⁺）と 1 重項（ZnP⁺↑－MV⁺↓）および 3 重項（ZnP⁺↑－MV⁺↑）の電荷分離状態（ビラジカル状態）に対して相対的な安定性と分子間の配向の関係を検討する。

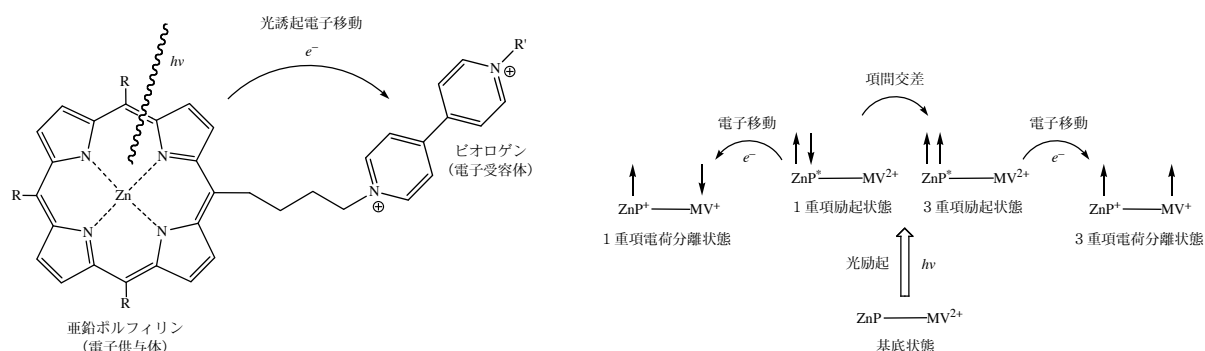


図 1. 亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの光誘起電子移動

【計算】B3LYP-DFT 法により ZnP および MV²⁺ の構造をそれぞれ最適化して、ZnP と MV²⁺ が平行な配向となるように配置し積層モデルを構成した（図 2）。分子間相互作用に対する DFT 計算の汎関数依存性を確認するために、HF 近似および hybrid 型の交換相関汎関数である B3LYP・MPW1PW91・PBE1PBE 近似を適用し、分子間距離を変数として ZnP－MV 複合体の閉殻状態に対するポテンシャル曲線を作成した。基底関数は、亜鉛原子に Wachters の DZ 基底関数、その他の原子に Pople の 6-31G(d)基底関数を用いた。

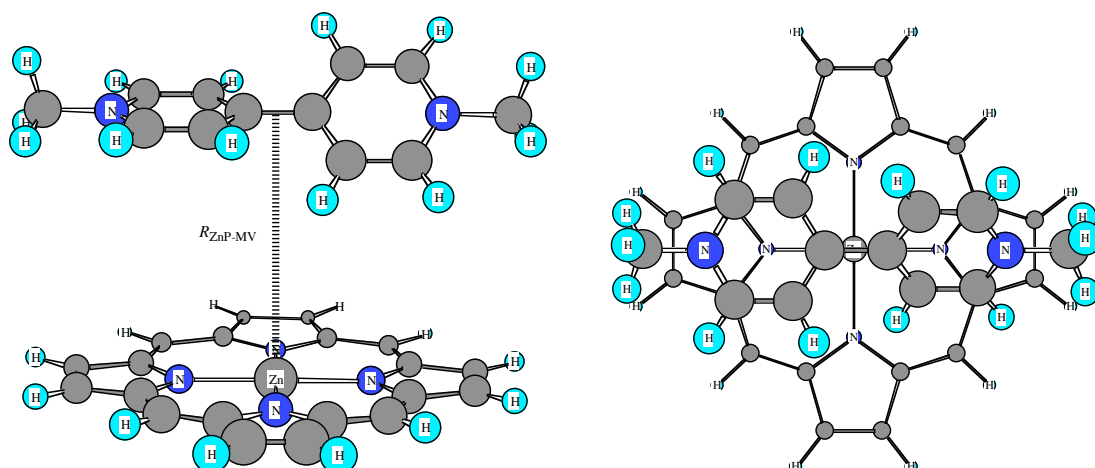
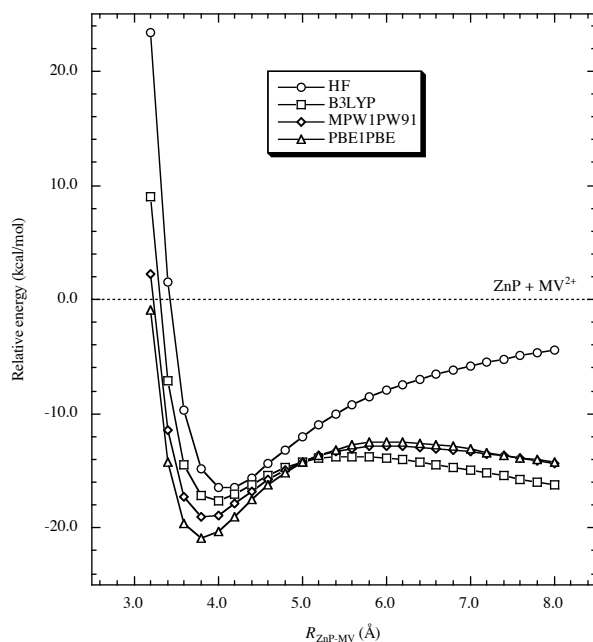


図2．亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの積層モデル

【結果】ZnP-MV 積層モデルの分子間相互作用に対するポテンシャル曲線を、図3に示す。極小エネルギーの位置は、HF > B3LYP > MPW1PW91 > PBE1PBE の順に分子間距離が大きい位置に見られる。 $R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ 付近にあるエネルギー極小点での安定化エネルギーは、HF (17kcal/mol) < B3LYP (18kcal/mol) < MPW1PW91 (19kcal/mol) < PBE1PBE (21kcal/mol) の順に大きくなる。 $R_{\text{ZnP-MV}} = 5.0\text{\AA}$ 以上の領域でのポテンシャル曲線は、HF 法を適用すると $\text{ZnP} + \text{MV}^{2+}$ の極限へ漸近していくが、DFT 法を適用すると $\text{ZnP} + \text{MV}^{2+}$ の極限へ漸近せずに別の電子状態に収束していく。

HF 計算による $\text{ZnP} \rightarrow \text{MV}$ の電荷移動は、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ で0.06であり、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 8.0\text{\AA}$ で0.00であるが、DFT 計算による $\text{ZnP} \rightarrow \text{MV}$ の電荷移動は、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ の近傍で0.2程度であり、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 8.0\text{\AA}$ で0.4程度である。DFT 計算で求めた ZnP-MV 複合体の HOMO と LUMO は、



$R_{\text{ZnP-MV}} = 4.0\text{\AA}$ では ZnP と MV のそれぞれにほぼ局在化していたが、 $R_{\text{ZnP-MV}} = 8.0\text{\AA}$ では ZnP と MV の分子間に非局在化していた。したがって、DFT 計算のポテンシャル曲線は、電荷移動した電子状態に向かっていると考えられる。このことから、DFT 近似を用いた結果は、 $\text{ZnP-MV}^{2+} \rightarrow \text{ZnP}^{+\uparrow} - \text{MV}^{+\downarrow}$ に対する1重項不安定性の影響を反映していることが示唆される。

発表当日は、電荷分離状態に対する結果も併せて報告する。

図3．亜鉛ポルフィリンとビオロゲンの積層モデルに対する分子間相互作用のポテンシャル曲線