

1Pp144 鉄硫黄クラスターの電子状態に関する理論的研究

(阪大院理)○庄司光男・西山祐輔・丸野裕介・小泉健一・北河康隆・山中秀介・山口兆

【序】生体内タンパク質は酸化還元反応、運搬、貯蔵、電子移動等重要な役割を担っている。これは金属イオンが多彩な電子状態を取りうるためである。生体内では反応を特定のタンパク質が担っている。例えば酸素運搬には酸素運搬タンパク質が、電子移動には電子移動タンパク質、加水分解反応には加水分解タンパク質...が用意されている。そのため多くの酵素が存在するが、そのなかでも電子伝達タンパク質は電子移動により様々な複雑な電子状態を取るために大変興味深い。

電子伝達タンパク質にはブルー銅タンパク質やシトクロム C、フェレドキシンなどが知られている。特にフェレドキシンは他段階の電子移動を行うことができる。このタンパク質には必須な成分として Fe と S からなる四核クラスターや二核クラスターが存在している。

本研究ではこのフェレドキシンの電子伝達コアである 4Fe-4S クラスターや 2Fe-2S クラスターに注目し、各クラスターの電子状態を第一原理計算によって求め、解析を試みた。また Heisenberg ハミルトニアンを用いたエネルギー準位についての考察も試みた。

【方法】

電子状態計算による解析

まずモデル鉄硫黄クラスターである次の2つのモデル錯体 $[\text{Fe}_4\text{S}_4]\text{Cluster}$ 、 $[\text{FeS}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2$ (Fig.1)を用いた電子状態解析を行った。構成原子の核座標はX線結晶構造解析で得られた結果を用いた。これらのクラスターにおいて各スピン状態のエネルギー準位を求めた。つまり Fe が互いに ferromagnetic(FM)になっている状態,お互いに Antiferromagnetic(AFM)であるスピン状態についてである。

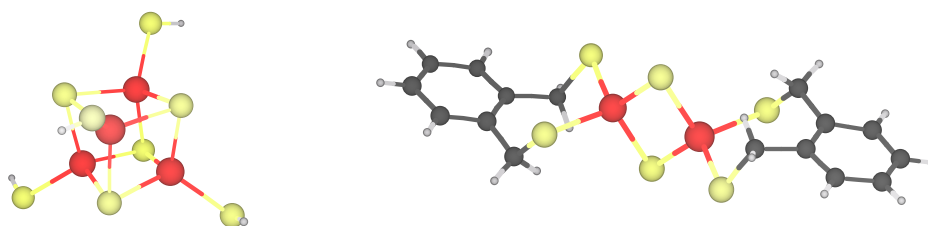


Fig.1 4Fe-4S クラスター(左)、2Fe-2S クラスター(右)

計算手法は Hybrid DFT である UB3LYP 法,基底関数は鉄原子には Huzinaga の MIDI+P を非鉄原子には 6-31G*を用いた。

Heisenberg spin ハミルトニアンによる解析

局在スピン系には以下の Heisenberg Hamiltonian で良く記述されることが分かっている。

$$H_{ab} = -2J_{ab}\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b$$

$\hat{s}_a$ はサイト a に作用するスピン演算子である。実際の計算にはこのスピンハミルトニアンを行列表示を用いた。また Fe サイト間の有効交換積分値 J については第一原理計算から以下の AP スキームを用いて導出した。

$$J(AP)_{ab} = -\frac{E_{HS} - E_{LS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{LS}}$$

【結果及び考察】

各モデルでのエネルギーギャップと有効交換積分値 J を示した(Table.1)。4鉄クラスターにおいては鉄間には反強磁性的相互作用が存在することが分かった。そして自然軌道解析により SONO は架橋硫黄のみならず配位硫黄原子にまで非局在化していることが分かった。また SH の水素原子上には負のスピン密度が立っており、スピン分極していることが分かった。同様に2鉄クラスターにおいても鉄間には反強磁性的相互作用が存在することが分かった。鉄上の SONO は、架橋硫黄から配位硫黄原子にまで非局在化して存在することが分かった。SONO はベンゼン環までは広がらず、スピン分極もほとんどないことが分かった。

Table1. UB3LYP 法による各スピン状態とエネルギーギャップについて

System	spin state	S_z	$\langle S^2 \rangle$	Energy gap/eV	J(AP) /cm ⁻¹
4Fe(III)-4S	AFM	0	8.93	1.879	-149.9
	FM	10	110.07		
2Fe(III)-2S	AFM	0	4.53	0.8321	-263.1
	FM	5	30.04		

スピンハミルトニアンを4スピン4サイト系(Td-type)で解いた結果(J=-1)を Fig.2,3 に示す。Fig.2 の横軸は各スピン状態を示し、縦軸はエネルギーを示している。Fig.3 は各スピン状態(縦軸)でのスピン係数(横軸)を示している。

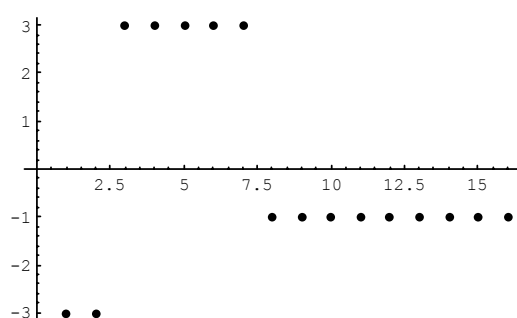


Fig.2 エネルギー準位

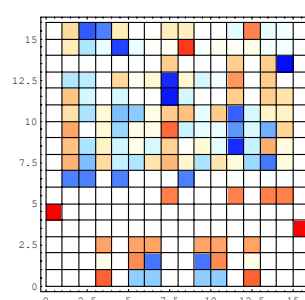


Fig.3 スピン状態

他の還元体についてや電子伝達タンパク質の鉄硫黄クラスターについての結果についてさらに当日発表する。