

課題名 (タイトル) :

## 光合成反応中心 UV-Vis スペクトルの量子化学計算

利用者氏名 : 鈴木 聡

理研での所属研究室名 :

和光研究所 仁科加速器研究センター 素粒子物性研究部門 岩崎先端中間子研究室

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

光エネルギーを効率よく化学エネルギーに変換するために、植物の光合成の仕組みを解明することが重要な課題である。光合成反応中心では図 1. のような六枚のポルフィリン環が擬 C2 対称に配列しているにもかかわらず、光励起された電子は特定の方向にのみ移動し、失活が抑えられ効率よく化学反応に利用されている。光合成反応中心ではまず、スペシャルペア(SP)と呼ばれるポルフィリン二量体がまず励起される。励起された電子は図 1. 中の B<sub>L</sub>, H<sub>L</sub> を移動し、キノンの還元に使われる。本研究では光合成反応中心の励起スペクトルを計算し、どのような電子状態を經由して電子移動が起こるのかを考察する。

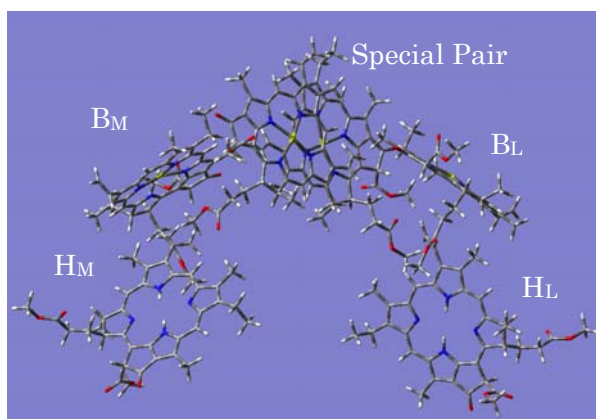


図 1. 光合成反応中心

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

前年度に、H<sub>M</sub>-B<sub>M</sub>-SP-B<sub>L</sub>-H<sub>L</sub>系について DFT による SCF 計算を行った。これにより、H<sub>M</sub>-B<sub>M</sub>-SP-B<sub>L</sub>-H<sub>L</sub>系の HOMO は主に SP、LUMO は B<sub>L</sub> に局在することが分かっており、HOMO→LUMO 励起が支配的であると想定される、第一励起状態において励起状態電子移動が起こっていると予想されている。本年度はこれに引

き続き、TDDFT により励起エネルギーおよび励起に関わる軌道を計算し、この予想を裏付けることを目指した。全系を TDDFT で取り扱うのには計算負荷が大きいため、まずテスト計算として、B<sub>M</sub>-SP-B<sub>L</sub> からなる部分系に対し、TDHF により最低励起状態と第二励起状態を求めた。基底関数は藤永の mini 最小基底を用いた。

## 3. 結果

昨年度の研究により H<sub>M</sub>-B<sub>M</sub>-SP-B<sub>L</sub>-H<sub>L</sub> 系の正準軌道について、HOMO は SP、LUMO は B<sub>L</sub> に局在することが分かっている。B<sub>M</sub>-SP-B<sub>L</sub> 系に対する MO も同様であった。TDHF 計算により、第一励起エネルギーは 2.35eV、第二励起エネルギーは 2.36eV と求められた。一般に、TDHF は励起エネルギーを大きく見積もる傾向があること、最小基底を用いていることから、これらの値は、定量的な議論をできるほどの精度を持っていないことには注意が必要である。軌道を解析したところ、第一励起状態では HOMO-3(B<sub>L</sub> に局在)→LUMO(SP, B<sub>L</sub> に分布)に対応する励起配置が最も支配的である。この事実は励起状態において SP→B<sub>L</sub> への電子移動が起こることと逆の結果である。しかし、この励起配置は全体の 20%程度の重みしかもたないため、他の励起配置からの寄与も考える必要がある。正準軌道を用いた TDHF/TDDFT では、しばしばこのような、主配置からの寄与が少ないことによる解析上の問題が発生する。この問題を回避する方法として Martin による Natural Transition Orbital が知られている。この方法では、遷移密度行列を特異値分解するような二組のユニタリ変換を用いて、占有軌道、空軌道をそれぞれ変換することにより、支配的な励起配置の重みができるだけ大きくなるようにする。第一励起状態に対し NTO による変換を行った。この場合でも、正準軌道を用いた

場合と同様、SP→BL の明確な電子移動は見られなかった。

4. まとめ

最小基底を用いた TDHF により、第一励起状態の支配的な電子配置を考察した。正準軌道を用いた場合、最も支配的な励起配置は BL→SP に対応するという予想とは逆の結果を得た。そこで、これについて、NTO 解析を行い、より詳細に検討を行ったが、NTO も正準軌道に似た形を取っていた。この計算レベルでは、第一励起状態と第二励起状態は非常に近いエネルギーであるため、第二励起状態と入れ替わっている可能性があると考えられる。そこで、この計算レベルでの第二励起状態についての NTO 解析、およびよりよい手法での詳細な検討が必要となる。

5. 利用研究成果が無かった場合の理由

現状で、十分な精度での計算が完了しておらず、発表には至っていない。しかしながら、これまでに、計算方法及び解析の方法についての知見は得られつつある。