Multiple Charge State and Negative Correlation Energy of Transition Metal Ions in Heme Protein

Hiroshi Katayama-Yoshida, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 567-0047, Japan E-mail: hiroshi@sanken.osaka-u.ac.jp

Sometimes, we can find the systems, which belongs to the different hierarchy, with very similarities. The transition metal ions in heme protein and the transition atom impurities in semiconductors may be the one of the typical examples with the similarity. The 3d orbital of transition atom in heme protein can hybridize so strongly with 2p orbital of nitrogen in the porphyrin ring. This is so called p-d hybridization. Then, it forms a bonding state in the broad HOMO-band (40~50eV), and an anti-bonding bound state is pushed up into the HOMO-LUMO band-gap (~1eV). Therefore, we can observe the multiple charge states, the catalytic effects, the negative correlation energy, and the high-spin and low-spin transition according to the slight environment changes upon the change of the occupation number of electrons in the bound states in HOMO-LUMO band-gap. Contrary to the semiconductor or oxide, this system becomes typical colossal physical response one, the sensitive electronic structure response, the self-organization, the catalytic system, since the spin states and charge states change dramatically with the small change of the p-d hybridization caused by absorbed molecules and the change of the chemical potential with the change of pH and temperatures.

On the other hand, the impurity 3d orbital in semiconductors, such as Si, GaAs and GaN, hybridizes strongly with the *p* orbital of surrounding semiconductor atoms. The strong *p*-*d* hybridization forms a bonding state in the valence band, and an anti-bonding impurity bound state (a deep-impurity state) is pushed up into the band-gap in semiconductors. The deep-impurity states form the stable multiple charge sates, such as Mn^{2+},Mn^+,Mn^0,Mn^- in the semiconductor band-gap (~1eV), when the chemical potential changes very little upon doping by acceptors or donors. As the deep impurity levels are separated and distributed around 0.2~0.3eV, the added electrons (or holes) are delocalized in the conduction band (or valence band) due to the strong *p*-*d* hybridization and on-site Coulomb repulsion (U₀) of 3d orbital. This indicates the strong delocalization of the charge in the 3d deep-impurity states in semiconductors. Effective correlation energy U (= E(N+1) + E(N-1) - 2E(N), where E(N) is the total energy with N electron system) is reduced two order of magnitude (U≈U₀/100) compared with the free 3d transition atom, where U₀ is around 20~50eV for free 3d orbital. On the other hand, the spin multipulet observed by electron spin resonance (ESR) can explain based on the classical ligand theory with high-spin states (Hund's rule). This indicates the strong localization of spins in the magnetism. There is the duality of the localization and delocalization between the charge and spin.

The valence states (multiple charge state) and spin states (low-spin and high-spin states) of transition metal in home protein change dramatically due to the change of *p*-*d* hybridization with the variation of pH, temperatures, or absorbed gas, such as O_2 , CN, CO_2 and CO. These results indicate that the energy differences between the different charge states (multiple charge states) or spin states (high and low spin states) are very small. The energy differences between the high- and low-spin states is very small, therefore, we can control the spin state by controlling the small change of the environment.

On the other hand, the electron transfer heme protein, such as cytochrome-c, has attractive interaction between the electrons (negative correlation energy; U<0), then carry the electron and release the electron (positive correlation energy; U>0) by changing the very little distortion of heme protein. This indicates that the energy differences the positive U and negative U is very small and switch the both states by changing the environment a little.

I will compare the *ab inito* electronic structure calculation of 3d transition atom impurities in semiconductors and the spin unrestricted Hartree Fock calculation of extended Haldane-Andeson model for heme protein. I discuss the similarity and dissimilarity of two different systems based on the comparative research (comparative physics), and provide the characteristic electronic structure based on the universality and the diversity. I propose the microscopic physical mechanisms on the multiple charge state, the catalytic reaction, the duality of spin localization and charge delocalization, the negative correlation energy, the high-spin and low-spin transition. I also discuss the future nanospintronics device applications, and the new functionality of heme protein based on the materials design and realization by controlling the spin and charge degree of the freedom of electron.

I also discuss the electronic structure and catalytic mechanism of enzyme based on the multiple charge states, if time is available.

- (1). K. Yamauchi, H. Maehashi, H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 2029.
- (2). F. D. M. Haldane and P. W. Anderson: Phys. Rev. B 13 (1975) 2553.
- (3). P. W. Anderson: Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- (4). S. M. Peng and J. A. Ibers: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 8032.
- (5). F. Sato, T. Yoshihiro, M. Era and H. Kashiwagi: Chem. Phys. Lett. 341 (2001) 645.
- (6). D. D. Eley and D. I. Spivey: Trans. Faraday Society 56 (1960) 1432.
- (7). H. Katayama-Yoshida and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1256.
- (8). H. Katayama-Yoshida and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1618.
- (9). H. Katayama-Yoshida and A. Zunger, Phys. Rev. B31 (1985) 7877.
- (10). K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Semiconductor Science ad Technology, 17 (2002) 367.
- (11). T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P.H. Dederichs, Jpn. J. Apl. Phys. 45 (2006) L416.

ヘム蛋白質中遷移金属イオンの多重価電子状態と負の電子相関

大阪大学産業科学研究所, 吉田 博(E-mail; <u>hiroshi@sanken.osaka-u.ac.ip</u>)

異なる階層や世界には、多くの類似性を持った全く異なるシステムが存在する場合がある。ヘム蛋白質中の遷移金属イオンと半導体中の遷移金属不純物がそのひとつの例かもしれない。

ヘム蛋白質中の遷移金属元素の 3d 軌道は、周りに配位するポルフィリンの窒素原子の 2p 軌道と強く p-d混成する。そのため、HOMO の中に結合状態と HOMO-LUMO ギャップ中に反結合状態である束縛状態が出 現する。束縛状態の占有電子数に対応し、多重荷電状態、触媒効果、負の電子相関系、わずかな環境の変 化による高スピン・低スピン転移などの特異な電子状態が現れる。pH や温度などの僅かの環境変化、吸 着子による p-d 混成の変化や化学ポテンシャルの変化に合わせてスピン状態や電子状態が敏感に変化する ため、半導体や酸化物にはない敏感で多様な物性応答(超巨大物性応答)や電子状態変化、自己組織化現 象や触媒反応などの新しい化学反応機構の恰好の舞台となっている。

ー方、Si, GaAs, GaN などの半導体中の遷移金属不純物系においても、不純物の 3d 軌道とその周りの半 導体原子のp軌道が強くp-d混成し、価電子帯中に結合状態を形成し、バンドギャップ中に反結合状態 である深い不純物準位が形成される。ドーピングやゲート電圧により電子の化学ポテンシャルを僅かに変 えるだけで、1 eV 程度のバンドギャップの中に、 $Mn^{2+}, Mn^{+}, Mn^{0}, Mn^{-}$ などの多くの多重荷電状態が安定に出 現する。不純物準位が 0.2~0.3eV 程度と接近していることから、3d 不純物準位に付け加えた電荷は強い クーロン斥力により、主として母体半導体に広がり、電荷の強い非局在性を示している。自由原子の3 d 軌道の原子内クーロン相互作用 (U₀) は 20-50eV であり、半導体中での3d 遷移金属不純物の有効原子内 クーロン相互作用 U は2桁近く減少している (U[≈] U₀/100)。一方、電子スピン共鳴の実験からはスピン 多重項は局在した高スピン状態に電子を詰めてゆく局在的な描像で説明でき、磁性に関する実験からはス ピンの強い局在性を示している。スピンと電荷の両方から実験を眺めると局在性と非局在性による二重性 が存在する。

ヘム蛋白質中の遷移金属原子系では、pH や温度による環境の僅かな変化、また、リガンドに吸着する 02. CN, CO2 や CO 分子の種類により p-d 混成の大きさが異なるため、遷移金属原子の価数やスピン状態 (低スピン状態や高スピン状態)が大きく変化する。このことは、多くのスピン状態や異なる荷電状態の エネルギー差が小さく、多重荷電状態の存在を意味している。また、高スピンと低スピン状態のエネルギ ー差は小さく、僅かな環境の変化でスピン状態を大きく変えることがわかる。さらに、多重荷電状態の存 在による電荷の非局在性と電子スピン共鳴によるスピンの強い局在性に関する二重性が存在する。一方、 シトクロム C などのヘム蛋白質は環境の変化により電子を運搬する機能を持つことから、電子間に引力の 働く負の電子相関系と電子を運搬した後に電子を切り離す電子間に斥力の働く正の電子相関系のエネルギ ーが僅かな環境の変化だけで行き来する系となっている。

講演では、エネルギー・スケールは異なるが、多くの類似性を持つ異なる系である半導体中の遷移金属 不純物系の第一原理電子状態計算の結果とヘム蛋白質中の遷移金属原子系の拡張されたハルデイン・アン ダーソンモデルによるハートリー・フォック計算の結果を比較することにより、異なる階層に属する二つ のシステムの電子状態の類似性と非類似性を比較検討し、それらの電子状態の特徴を明らかにする。文系 の学問作法である比較文学や比較人類学のように、異なるふたつの典型的な物理システムの類似性と非類 似性を通して、個別性と一般性を比較検討する手法をもちいることにより、二つのシステムにおけるそれ ぞれの特徴的な電子状態を明らかにする(比較物理学)。二つのシステムに共通の多重荷電状態の出現機 構、触媒機能、局在性と非局在性からなるスピンと電荷の二重性、負の電子相関系(電子間に働く引力)、 高スピン・低スピン転移、および、そのナノスピントロニクス・デバイス応用への可能性を取り上げ、へ ム蛋白質の中の遷移金属不純物の織りなす多様な電子状態と新機能制御の可能性を議論する。いまだ実験 的に見出されていないような新奇な反応機構や新機能予測を行なうための電子状態の基礎を明らかにして、 電子という素粒子の持っている『電荷』と『スピン』の制御を半導体遷移金属不純物系やへム蛋白質系を 舞台として可能とし、新しいへム蛋白質機能と新素材のデザインと創製につなげる可能を議論する。

エネルギースケールの違いやモルフォロジーによる違いを視野に入れ、時間が許せば、酵素(Enzyme)の 電子状態や酵素反応につても、多重荷電状態を利用した触媒機能や特異な電子状態について言及する。

- (1). K. Yamauchi, H. Maehashi, H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 2029.
- (2). F. D. M. Haldane and P. W. Anderson: Phys. Rev. B 13 (1975) 2553.
- (3). P. W. Anderson: Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- (4). S. M. Peng and J. A. Ibers: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 8032.
- (5). F. Sato, T. Yoshihiro, M. Era and H. Kashiwagi: Chem. Phys. Lett. 341 (2001) 645.
- (6). D. D. Eley and D. I. Spivey: Trans. Faraday Society 56 (1960) 1432.
- (7). H. Katayama-Yoshida and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1256.
- (8). H. Katayama-Yoshida and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1618.
- (9). H. Katayama-Yoshida and A. Zunger, Phys. Rev. B31 (1985) 7877.
- (10). K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Semiconductor Science ad Technology, 17 (2002) 367.
- (11). T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P.H. Dederichs, Jpn. J. Apl. Phys. 45 (2006) L416.