

分子系の構造と電子状態 —『生物物質科学』を目指して—

2007. 4. —6@理研

主催

- * フォーラム「分子系の物性」
(CREST「ナノ構造体物性」)
- * 理研「分子アンサンブル」(代表: 加藤礼三)
- * JST「ナノバーチャルラボ」潮田領域

加藤礼三(理研) 北岡良雄(阪大) 腰原伸也(東工大)
小島憲道(東大) 小林昭子(日大) 辛埴(物性研、理研)
菅野暁(東大名誉教授) 高田昌樹(理研) 高橋利宏(学習院大)
常行真司(東大) 寺倉清之(北陸先端大) 中辻博(京大)
福山秀敏(東京理科大)

趣 旨

我が国においては物性物理学・固体化学研究者の有機的な連携のもとに『分子性結晶の物性』について活発な研究が展開されてきている。*

周期系である「分子性結晶」の研究を基軸に、それぞれの学問分野での最先端の知識を踏まえて非周期系分子集合体(分子凝縮系)である**生体関連物質の物性的研究**(『*生物物質科学*』: *Bio-Materials Science*)の展開を目指す。

本研究会では、物質科学研究の基本である「**局所的な構造と電子状態(スペクトロスコピー)**」に注目しつつ、従来別々の分野で展開されてきた研究活動の現状を相互理解しこれからの方向を探る。

具体的なテーマは以下の通り;

1. 分子性結晶概観、特に π -d 系。
2. 光合成
3. DNA
4. 蛋白質中の活性中心
 - 4.1 機能性分子: レチナール
 - 4.2 金属原子と配位子
 - 4.2.1 蛋白質中の金属元素: 総論
 - 4.2.2 ヘム、非ヘム
 - 4.2.3 金属クラスター
5. 巨大分子系の電子状態理論

* 特定領域研究「分子性導体」(代表: 高橋利宏)

* **新プロ**「新しい研究ネットワークによる電子相関系による研究—物理学と化学の真の融合を目指して」(代表: 茅幸二、2001—2005、東北大学金研、KEK物構研、東大物性研、分子研、京大化研)

* 機関連携「**局所電子構造の理解に基づく物質科学の新展開**」— 物質科学基礎研究推進のための基幹的連携研究体制の構築—(東北大学金研、KEK物構研、東大物性研、分子研、京大化研、理研; 2006—10; 提案2005. 6)

機関連携:

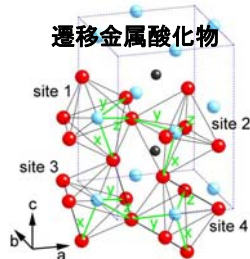
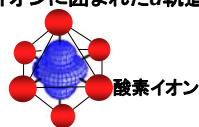
「学術創成研究」で展開された共同研究の
成果として姿を現した大きなテーマ

「局所電子構造とマクロ物性」

「局所電子構造」:

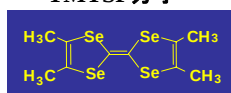
ミクロ空間における原子(分子)の配置とそれに対応する電子状態=>マクロ物性

ペロブスカイト構造の基本単位
- 酸素イオンに囲まれたd軌道 -

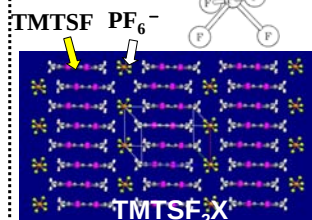
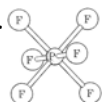


遷移金属酸化物
高温超伝導
巨大磁気抵抗
「強相関電子系」

TMTSF分子



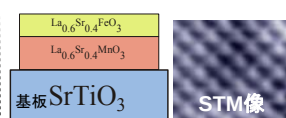
PF₆分子



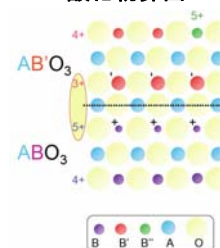
有機超伝導
モット絶縁体
電荷秩序

「分子系物性」

酸化物膜



酸化物界面



触媒
デバイス機能

「界面物性」

ペロブスカイト

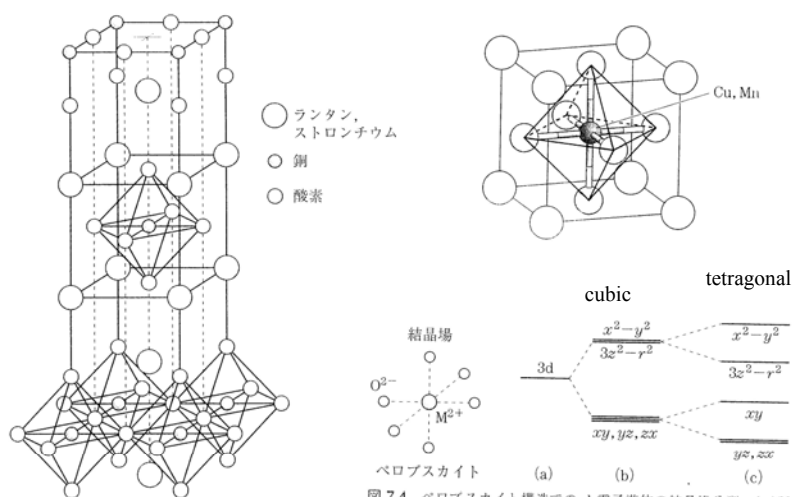
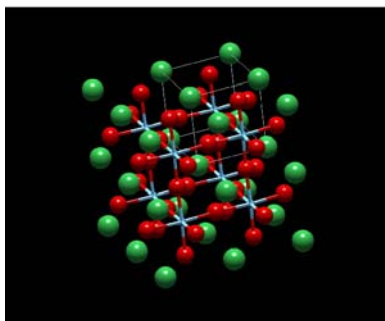
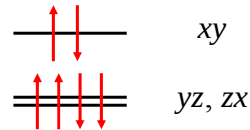
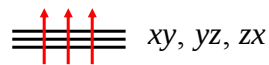
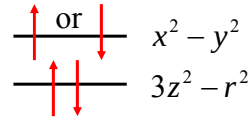
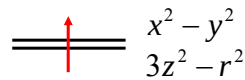


図 7.4 ペロブスカイト構造での d 電子準位の結晶場分裂. (a) 孤立原子, (b) 立方対称, (c) 正方対称.

「巨大磁気抵抗」

「高温超伝導」



Mn^{+3}

Cu^{++}

金属イオンd 準位の結晶場分裂 $\Rightarrow$ 「結晶」のエネルギーバンド $\Rightarrow$ 物性

「分子系の物性」

「分子性結晶」: 分子によって構成される結晶

$\Rightarrow$ 多様な物性、構造は複雑、

しかし「物性」を支配する電子状態は大変簡単。

$\Leftarrow$ 「分子軌道」が基礎(強束縛近似が成立)

「局所電子状態」を基に分子凝縮系の性質を理解。

電子間クーロン相互作用効果等を

固体物理の方法(モデル)で追求可能。

$\Rightarrow$ 「非周期な分子集合体(凝縮系)」の物性研究」

生体関連物質: DNA, 蛋白質

課題: 具体的な研究対象の特定

「生体関連物質＝非周期分子凝縮系」 の物性研究(「生物物質科学」)

具体的な研究対象

1. 分子性結晶概観、特に π -d 系。
2. 光合成
3. DNA
4. 蛋白質中の活性中心
 - 4.1 機能性分子: レチナール
 - 4.2 金属原子と配位子
 - 4.2.1 蛋白質中の金属元素: 総論
 - 4.2.2 ヘム、非ヘム
 - 4.2.3 金属クラスター
5. 巨大分子系の電子状態理論

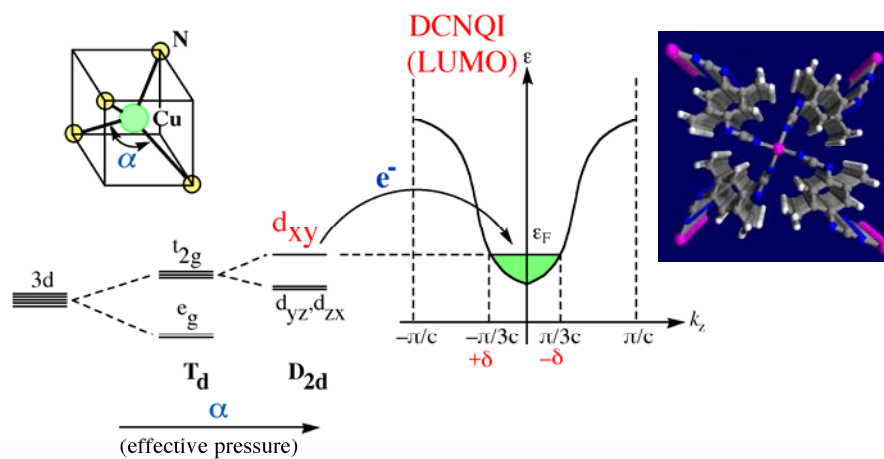
「局所構造」と「そこでの電子状態(スペクトロスコピー)」

分子性結晶 (電荷移動錯体=>導電性)

NMP-TCNQ	CT Mott insulator	1d AF(TCNQ)
TTF-TCNQ	CT 1d semimetal p-dep. n	Peierls transition, CDW, gigantic conductivity peak, sliding conduction
(CH) _x	Peierls insulator (Dimer)	doping, carriers as in-gap states (solitons)
TMTCF ₂ X	CT metal	SDW, SC, AF, Spin-Peierls, CO, ferroelectricity
DCNQI ₂ X	CT metal	CO(Ag), CO-Mott with Peierls (Cu)
BEDTTF ₂ X (ET ₂ X)	CT metal	Mott Insulator, Charge Ordering, SC
BETS ₂ X	CT metal	SC (GaCl ₄), Mott insulator & Field-Induced SC(FeCl ₄)
(DT-TTF) ₂ [Au(mnt)]	1/4-filled Spin Ladder	Charge Ordering ?
(TTM-TTP)I ₃	1:1 Half-filled CT metal	Mott Transition I ₃ --> FeBr _{1.6} Cl _{2.2} : Fe ⁺³ S= 5/2
Ni(tmdt) ₂ Au(tmdt) ₂	Single Component Metal	HOMO-LUMO overlap->semimetal, magnetic phase transition

Typical Molecular Conductors

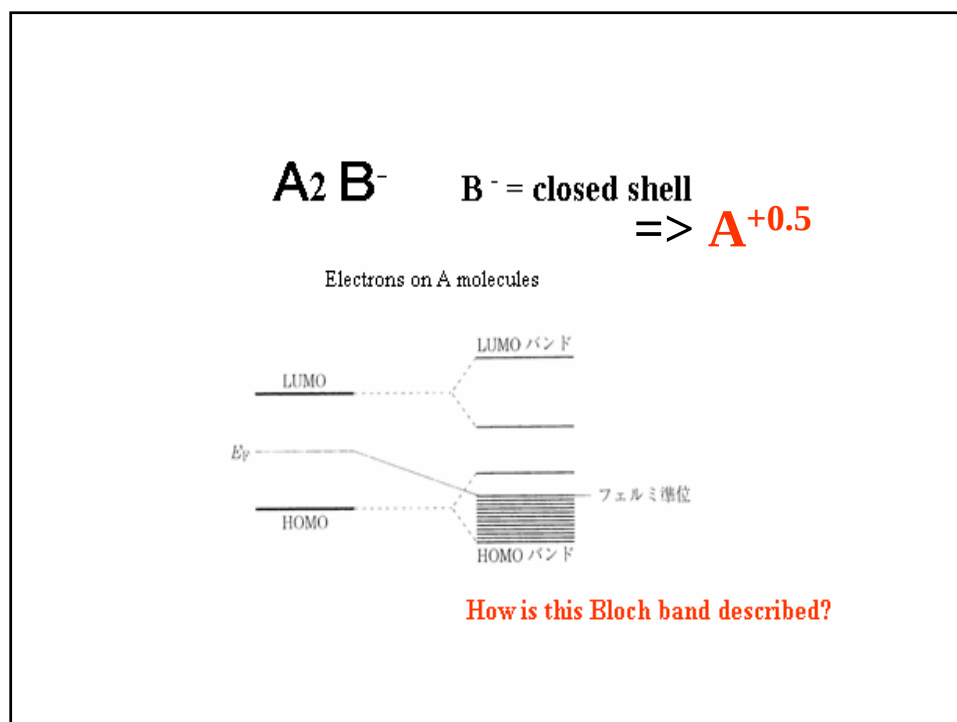
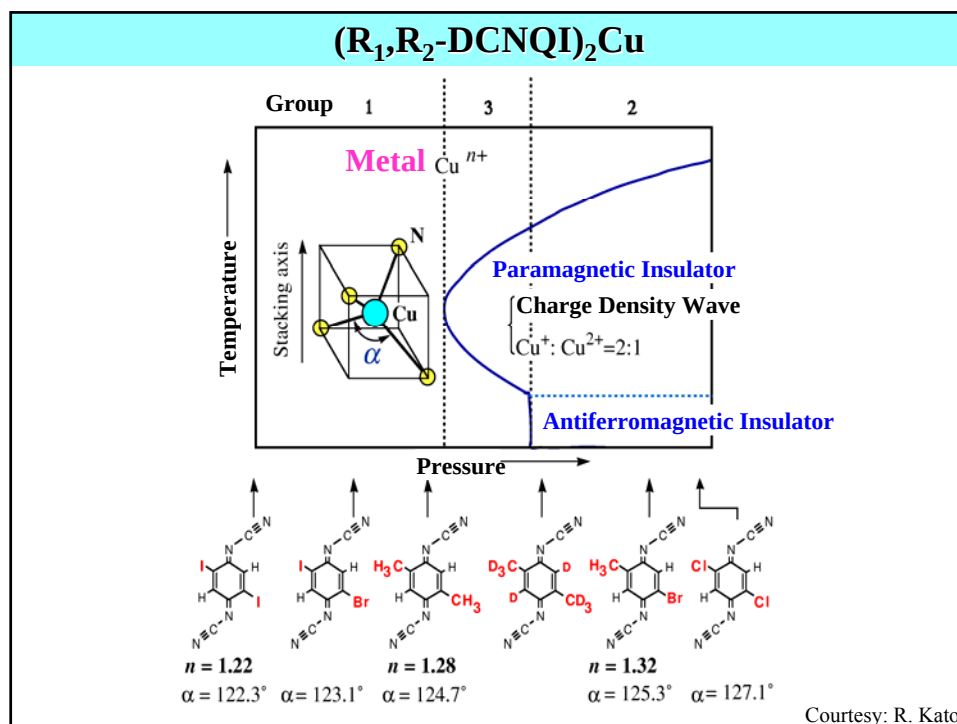
A₂B



The distortion of the coordination tetrahedron associated with the pressure or size effect raises the d_{xy} level, and induces small **extra electron transfer from Cu to DCNQI**.

Courtesy: R. Kato

H. Sawa, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 4302 (1994)



π 電子系のエネルギーバンド:

孤立分子の分子軌道+

となりあう分子間の跳び移り

強束縛近似 (tight-binding approximation)

1980~ H. & A. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, --

=> Even to designing !

Systematic Studies on the Electronic Properties of Molecular Solids

Effects of mutual interactions

Extended Hubbard Model

$$H = \sum t_{i,i+1} (c_{is}^\dagger c_{i+1s} + h.c.) \\ + \sum U n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} + \sum V_{i,i+1} n_i n_{i+1}$$

$t_{i,i+1}$: takes full account of molecular orbitals, esp.
anisotropy

H.Seo, C.Hotta, HF, Chemical Reviews 104, 5005(2004)

導電性分子結晶

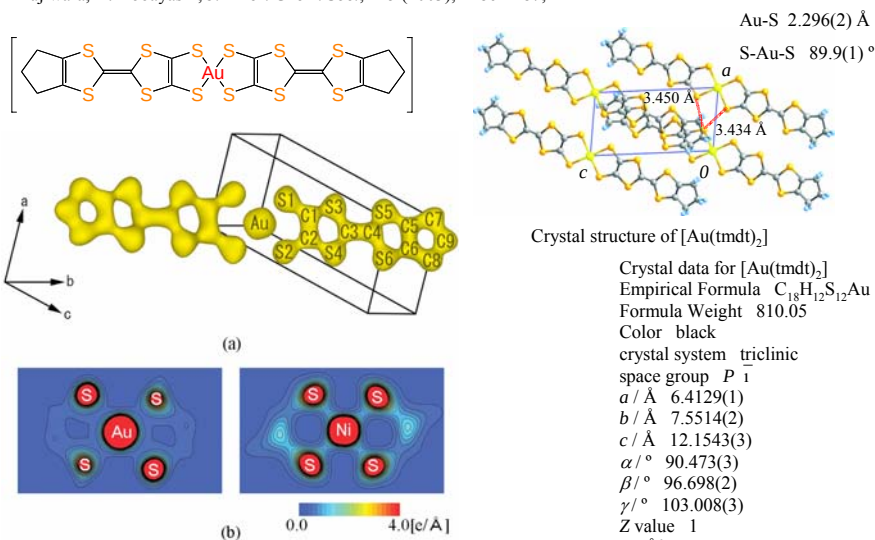
NMP-TCNQ	CT Mott insulator	1d AF(TCNQ)
TTF-TCNQ	CT 1d semimetal p-dep. n	Peierls transition, CDW, gigantic conductivity peak, sliding conduction
(CH) _x	Peierls insulator (Dimer)	doping , carriers as ingap states (solitons)
TMTCF ₂ X	CT metal	SDW, SC, AF, Spin-Peierls, CO, ferroelectricity
DCNQI ₂ X	CT metal	CO(Ag), CO-Mott with Peierls (Cu)
BEDTTTF ₂ X (ET ₂ X)	CT metal	Mott Insulator, Charge Ordering, SC ,”neutrino”
BETS ₂ X	CT metal	SC (GaCl ₄), Mott insulator & Field-Induced SC(FeCl ₄)
(DT-TTF) ₂ [Au(mnt)]	1/4 -filled Spin Ladder	Charge Ordering ?
(TMM-TTP)I ₃	1 : 1 Half-filled CT metal	Mott Transition I ₃ --> FeBr _{1.8} Cl _{2.2} : Fe +3 S= 5 / 2
Ni(tmdt) ₂ Au(tmdt) ₂	Single Component Metal	HOMO-LUMO overlap->semimetal, magnetic phase transition

Single Component Molecular Metals

A.Kobayashi-Tanaka-H.Kobayashi(2001)

Structure of $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$

W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 125 (2003), 1486-1487,

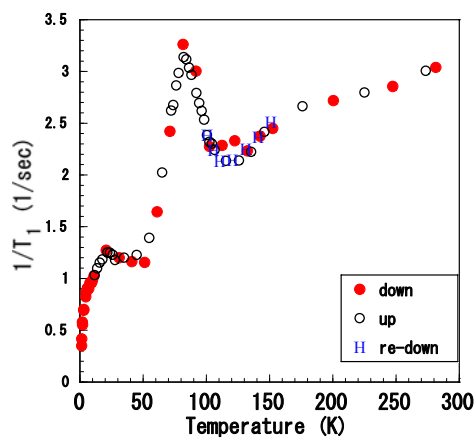


Comparison of electron densities of $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$

Temperature Dependence of $1/T_1$

Y. Hara, K. Miyagawa, K. Kanoda (Univ. of Tokyo)

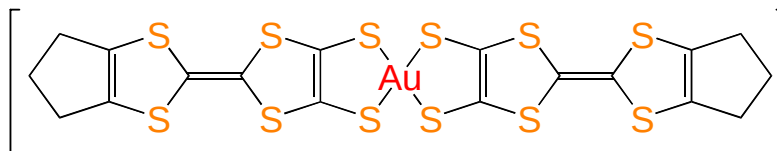
^1H -NMR Static Field 3.66 Tesla $f=155.956 \text{ MHz}$
 Powdered Sample



Ni- $\rightarrow$ Au, magnetic phase transition at around 110K !

[Ni(tmdt)2]と[Au(tmdt)2]

^{28}Ni , ^{79}Au



分子内遷移金属イオン=>結晶(凝縮系)
=>エネルギーバンド=>物性(磁性)

Phthalocyanine, MPc

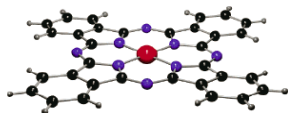
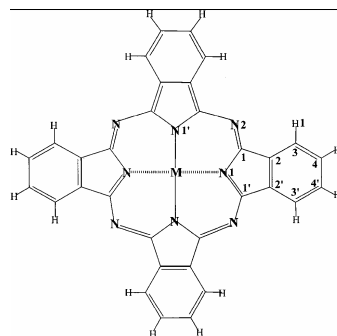


Figure 1. Molecular structure of metal-phthalocyanines; they consist of a ring of carbon, nitrogen, and hydrogen atoms, surrounding a metallic ion.

Craciun et al.(2005)

M= Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg

Cf. Cu(F8Pc), Cu(F16Pc): N. Sato

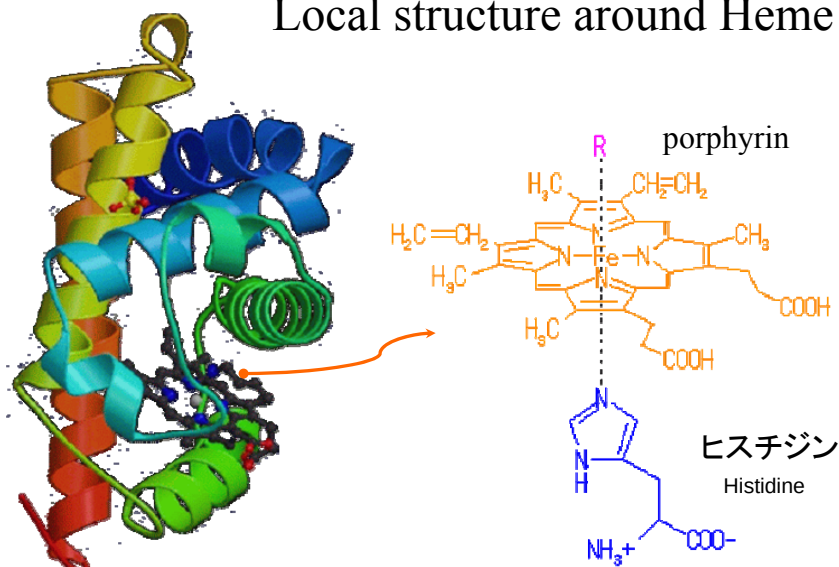


Π -d Crystals

- Metals in the sea of π -electrons -

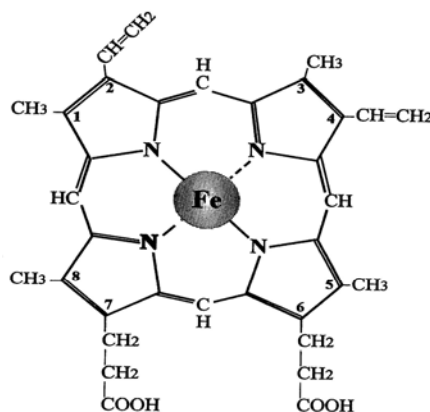
- * DCNQI₂**Cu** : Valence fluctuations
- * λ -BETS₂**Fe**Cl₄ magnetic field induced superconductivity
(Kobayashi, Uji,-)
- * (EDT-TTFVO)₂**Fe**Br₄
ferromagnetic semiconductors (Sugimoto, Noguchi,-)
- * ET₃[**MnCr**(C₂O₄)₃] ferromagnetic metals (Coronado)
- * TTP[**Fe**(Pc)(CN)₂]₂ charge ordering in dense Kondo
(Inabe, Tajima; Hotta, Ogata, HF)
- * Single component metals

Local structure around Heme

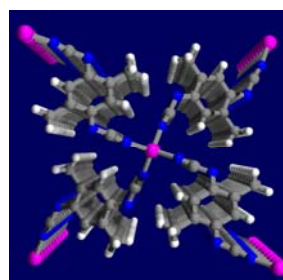


Courtesy of Shin

Atomic configuration near the core
: d-orbitals coupled to π -electrons

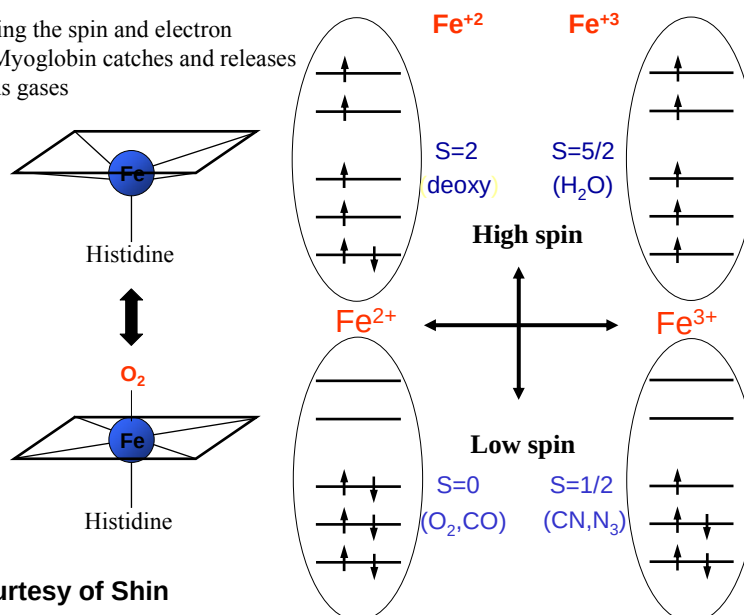


Cf. *Molecular Solids*: DCNQI₂Cu



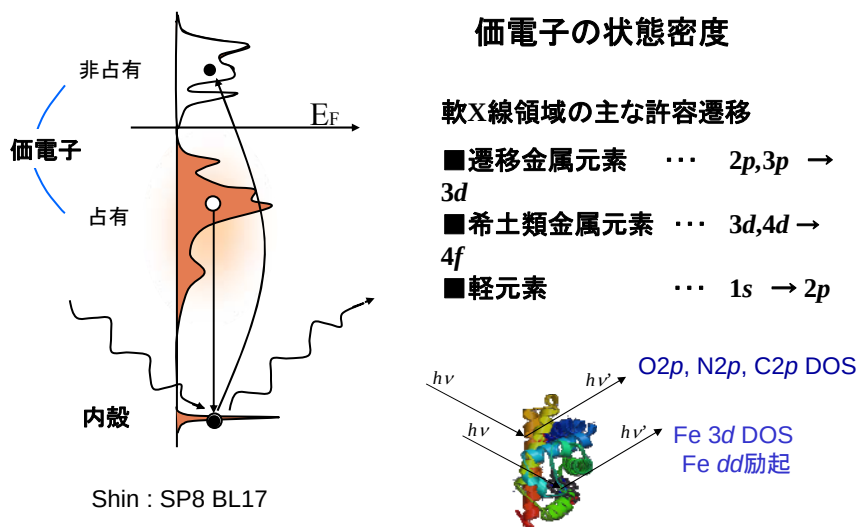
4 possible electronic states of Fe in Myoglobin

By changing the spin and electron valence, Myoglobin catches and releases the various gases

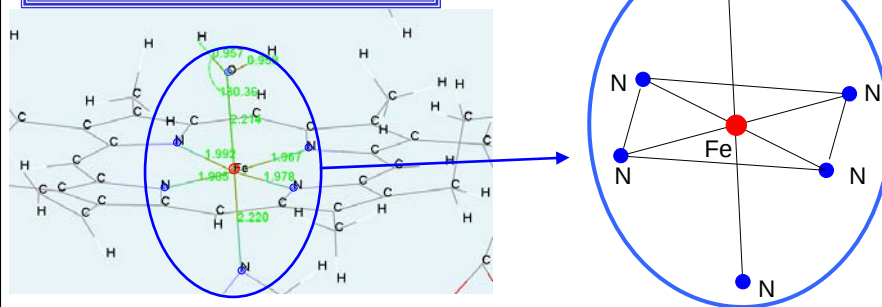


Courtesy of Shin

S. Shin (ISSP) Soft X-ray Emission Spectroscopy (SXES)



Theory(Cluster model)



Hamiltonian

$$\begin{aligned}
 H_I = & \sum_{\Gamma, \sigma} \varepsilon_{3d}(\Gamma) d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} + \sum_{m, \sigma} \varepsilon_{2p} p_{m\sigma}^\dagger p_{m\sigma} + \sum_{\Gamma, \sigma} \varepsilon_p(\Gamma) a_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} \\
 & + \sum_{\Gamma, \sigma} V(\Gamma) (d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} + a_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma}) \quad \text{Fe 3d - Ligand 2p hybridization} \\
 & + U_{dd} \sum_{(\Gamma, \sigma) \neq (\Gamma', \sigma')} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} d_{\Gamma'\sigma'}^\dagger d_{\Gamma'\sigma'} \quad \text{Fe 3d Coulomb interaction} \\
 & - U_{dc}(2p) \sum_{\Gamma, m, \sigma, \sigma'} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} (1 - p_{m\sigma'}^\dagger p_{m\sigma'}) + H_{\text{multiplet}}, \quad \text{Fe 2p-3d core-hole potential}
 \end{aligned}$$

「電子状態」の理解

「量子化学」: 定量性=>信頼性

「物性物理」: モデル=>コンセプト

Good marriage leading to remarkable results !!

DNA XES and XAS

The aim of the basic study on

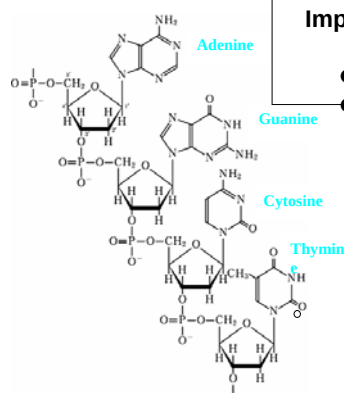
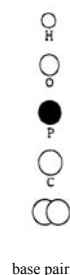
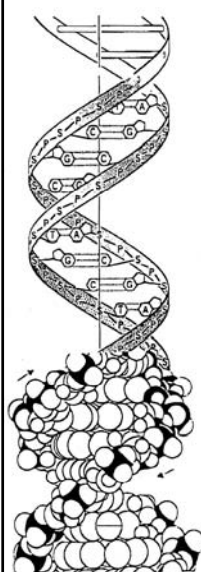
1. electronic structure
2. transport properties

Recent conductivity
measurements on DNA



Importance of the electronic
study

- nanostructure materials
- new semiconductors



出典: 理化学辞典第5版

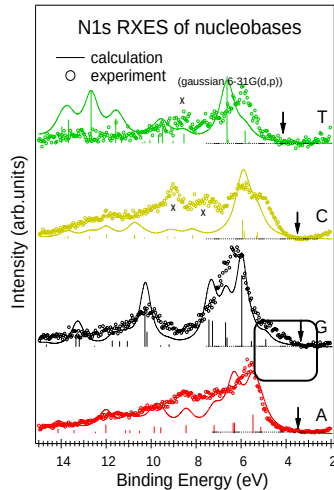
DNA 鎖

Courtesy of Shin

“Electronic States of DNA”

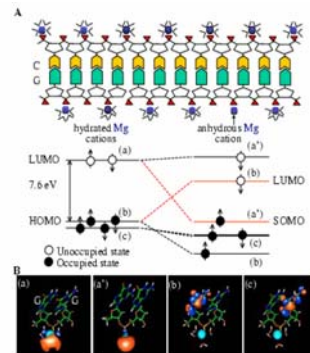
Harada-Shin

N1s resonant XES of nucleobases



→N=結合(imine)サイトへの共鳴励起
→N=結合サイトのoccupied DOSが得られる

→guanineのメインバンドから分離した状態が
HOMOを形成



N2p partial DOS of dimer DNA

Harada et al., Journal of Physical Chemistry A, 2006,110 13227

Kino et al., J.Phys.Soc.Japan 73,2089(2004)

Targets in Bio-Materials Science

HF; JPSJ75(2006)May

1. Metallic ions in proteins: e.g. heme Fe
2. Metallic clusters in proteins: e.g. Fe_4S_4
3. Functional molecules (機能分子) in proteins:
e.g. レチナールーロドプシン
4. DNA
5. H_2O

Key factors:

*Local structure

*Associated electronic states (spectroscopy)

「蛋白質、DNA」

電子状態の理解

「基礎科学」としての興味、挑戦。

部分：

物性=>「ナノ材料」(デバイス)としての可能性。

全体：

「機能」発現メカニズムのミクロな理解。

Maybe not immediately, but eventually !