

Entangled quantum electronic wavefunctions of the Mn_4CaO_5 cluster in photosystem II

(Inst. Mol. Sci.) ○Yuki Kurashige, Takeshi Yanai

【序】光合成系IIマンガンクラスターは光合成水分解反応の活性中心であり、酸素発生を伴う水の4電子酸化を触媒すると考えられている。今まで活性中心の分子構造が明確でなかった事から反応過程の解析が遅れていたが、一昨年、沈・神谷らの研究グループにより鮮明なX線結晶構造が明らかにされたことで、現在、反応過程の解明に向けて急速な進展をみせている。化学反応の理解には分子構造のみならず電子構造を詳細に知る事により初めて達成される。特に水分解反応は未だ人工的に再現するのが極めて難しい反応であり、マンガンクラスターがこの困難な反応をどのようにして進行させているのか、電子レベルで理解する事は人工触媒設計の糸口になると期待される。以上の背景から本研究では、新規多(電子)配置理論による光合成IIマンガンクラスターの電子状態計算を行った。また得られた電子波動関数から、マンガンイオンの酸化状態やスピン状態の解析を行い、分光実験との比較により現在提案されているモデル構造の妥当性を議論する。

【方法】密度行列繰り込み群(DMRG)を基礎とする新規多配置理論を用いて Fig.1e に示す光合成水分解反応の活性中心モデルに対し電子状態計算を行った。多配置理論は多数の電子配置の量子的重ね合わせにより電子状態を記述する理論であり、金属錯体系、とりわけ多配置効果が重要となる様な共有結合性の強い配位結合を持つ錯体では、密度汎関数法、クラスター展開法など単参照理論にかわる高精度な計算法として用いられている。しかし、従来の多配置理論は、中心金属の数に対し計算量が指数関数的に増大するため適用範囲が単核や複核錯体に限られていた。本研究で対象となるマンガンの3d軌道とその架橋酸素の2p軌道の計35軌道からなる活性軌道空間の次元は 10^{18} を超え、従来の理論では扱う事が出来ない。この問題に対し広大なハミルトニアンをコンパクトな行列積表現(MPS)波動関数

$$|\Psi^{\text{MPS}}\rangle = A_{i_1}^{n_1} A_{i_1 i_2}^{n_2} \cdots A_{i_{k-2} i_{k-1}}^{n_{k-1}} A_{i_{k-1}}^{n_k} |\psi^{n_1} \psi^{n_2} \cdots \psi^{n_k}\rangle$$

(n :各軌道の自由度, i :繰り込み状態の自由度)に情報圧縮を行うことにより、今回はじめてマンガン四核クラスターの高精度波動関数の算出を実現した。

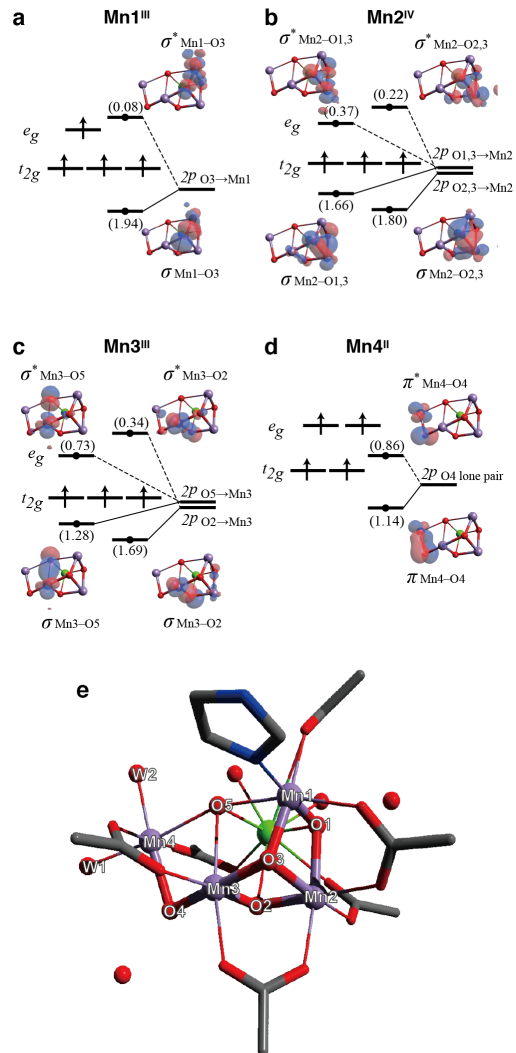


Fig1. 各 Mn の分子軌道ダイヤグラム. 3d 軌道の分裂に寄与する酸素 2p 軌道を共に示した. 電子占有数は括弧内

Table 1. Spin projections for the Mn and O atoms of the DMRG-CASSCF wavefunctions.

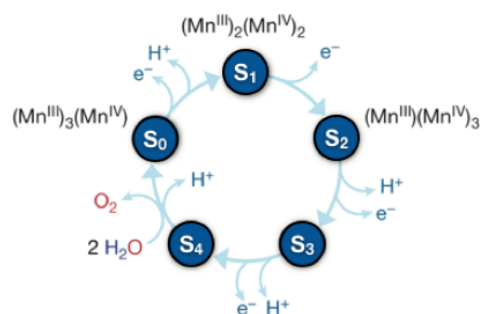
	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	O1	O2	O3	O4	O5
W1:H ₂ O, W2:H ₂ O									
DMRG	1.971	-1.021	-0.320	0.322	-0.012	0.024	0.020	0.002	0.002
Heisenberg ¹	1.354	-0.864	-0.992	1.502	—	—	—	—	—
W1:OH ⁻ , W2:H ₂ O									
DMRG	2.007	-1.036	-0.190	0.189	-0.020	0.024	-0.002	0.002	0.000
Heisenberg ¹	1.936	-1.000	-0.728	0.792	—	—	—	—	—
W1:H ₂ O, W2:OH ⁻									
DMRG	1.977	-1.024	-0.314	0.320	-0.012	0.027	0.014	0.001	-0.001
Heisenberg ¹	1.646	-0.944	-0.970	1.270	—	—	—	—	—
W1: OH ⁻ , W2:OH ⁻²									
DMRG	1.976	-1.017	-0.299	0.314	-0.012	0.027	0.006	-0.006	-0.002
Heisenberg ¹	2.000	-0.974	-0.310	0.286	—	—	—	—	—

¹The exchange parameters (**J**) of the Heisenberg model were determined by the BS-DFT energies

²For the ‘W1: OH⁻, W2:OH⁻’ protonation state, the structure used for the Heisenberg model simulation is not available. Therefore, the DMRG calculation was done at a different structure. (See reference (b))

【結果】光合成系 II 酸素発生中心における水分解反応は Kok サイクル(Fig.2)と呼ばれる光照射に合わせた反応サイクル「S₀→S₁→S₂→S₃→S₄(→S₀)」に沿って起こるとされており、反応中心のマンガングラスタは各ステップで Mn 酸化数を変化させ、最終的に水分子から電子を引き抜くのに必要な電位を蓄えると考えられている。ゆえに Mn イオンの酸化状態の同定は反応機構を推測する上で重要な要素であり、分光実験や他の実験事実との相補的解析により様々な考察がなされてきた。本研究では DMRG-CASSCF 法より得られた波動関数からモデル構造における Mn 酸化状態を決定した。X 線回折により得られた構造 (XRD 構造) は EXAFS などから予測される構造とは結合長など大きく異なる部分があり、密度汎関数法から予測された構造 (QM/MM 構造) も EXAFS の結果を支持する事から、XRD 構造の妥当性が議論となっている。本研究では、分光実験により同定され現時点で広く正しいとされる S₁ 中間状態の酸化状態 {Mn^{III}₂ Mn^{IV}₂} を再現するか否かを指標としたモデル構造の妥当性の検討を行った。解析の結果、QM/MM 構造における基底状態は妥当な酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現したのに対し、一昨年報告された XRD 構造においては O9,10 から Mn4,5 へ電荷移動した状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4III} Mn^{5II}) が基底状態となり (Fig1a–1d)他の分光実験と矛盾する結果になった。また、酸化状態により検出できるのは結合長にして高々 0.1 Å 程度の誤差であり、今回はより細かな結合長や結合角、二面角に対して鋭敏な EPR パラメータを波動関数から決定したので (Table1), それを指標としたモデル構造の妥当性と水素付加状態の差異による僅かな構造変化の検出の可否を議論する。

Fig. 2 水分解反応サイクル(Kok cycle)



【参考文献】

¹Y.Kurashige, G.K.-L.Chan, T.Yanai “Entangled quantum electronic wavefunctions of the Mn₄CaO₅ cluster in photosystem II” *Nature Chemistry* **5**, 660–666 (2013)

²Y.Kurashige, T.Yanai “High-performance *ab initio* density matrix renormalization group method” *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (2009).