X-Mn-Water (X=OH, OCaH) と電子-プロトン受容体系における 水の光分解の初期段階の電荷分離の電子動力学的メカニズム

(東大院総合) 山本憲太郎、高塚和夫

A Mechanism of Charge Separation in the Initial-Stage Dynamics of Photo-Induced Water Splitting in X-Mn-Water (X=OH, OCaH) and Electron-proton Acceptors;

An Electron Wavepacket Study

(Tokyo Univ.) Kentaro Yamamoto, Kazuo Takatuka

【序】太陽電池の研究において、電荷の分離と再結合を理解することは重要である。植物の光合成系では、多くのプロセスが電荷分離に関与するが、最終的には、photosystem II (PSII) 内の $\mathrm{Mn_4CaO_5}$ クラスターを触媒として、水を光酸化することにより必要な電子とプロトンを取り出す。

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$$
 (1)

PSII から着想を得て、多くの人工光合成系が提案されてきた。その中で、Mn を含む系は、安定でかつ効率的な水の酸化のためだけではなく、PSII 内の Mn クラスターの進化の過程を知るためにも、特によく研究されてきた。[1] このように Mn クラスターが水の光分解の触媒となることは広く知られているが、その分子レベルのメカニズムはまだ明らかではない。

本発表では、Mn と水を含む系において、反応式 (1) の最初の段階の、基礎的な電荷分離メカニズムを提案する。このメカニズムでは、光励起状態における OH 結合の切断に伴って、電子とプロトンがそれぞれ別々の経路を通って別々の場所に到達することにより、電荷分離が誘起される。その様子を、電子の実時間の非断熱動力学を計算することにより示す。[2]

【理論】非断熱動電子力学を半古典 Ehrenfest 法(SET)によって計算する。 [3] SET では、電子は原子核の経路上で時間発展する量子波束、原子核は平均力によって駆動される古典粒子とみなされる。 \mathbf{R} 、 \mathbf{r} 、t をそれぞれ原子核、電子、時間の座標とする。電子波束を $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = \sum_I C_I(t)\Phi_I(\mathbf{r};\mathbf{R}(t))$ と展開すると、その運動方程式は $i\hbar\frac{dC_I}{dt} = \sum_J \left(H_{IJ}^{(\mathrm{el})} - i\hbar\sum_k\dot{R}_kX_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{2}\sum_kY_{IJ}^k\right)C_J$ となる。原子核は、波束で平均された力 $F_k = \sum_{IJ}C_I^*\langle\Phi_I|\frac{\partial H^{(\mathrm{el})}}{\partial R_k}|\Phi_J\rangle C_J$ を受けて運動する。ここで、 $H^{(\mathrm{el})}$ は電子の Hamiltonian、 X_{IJ}^k および Y_{IJ}^k は、1 次および 2 次の微分結合項である。

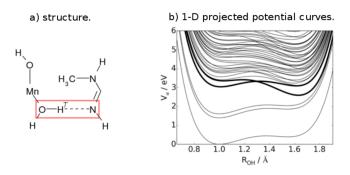


図 1 (a) モデル系の構造と (b) 一次元に写影したポテンシャル曲線。

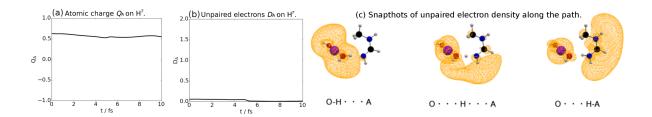


図 2 経路に沿った (a) H^T 上の atomic charge、(b) H^T 上の不対電子数、そして (c) 不対電子密度の時間変化。

【応用】Mn、水分子、そして電子-プロトン受容体 A を含む最小限のモデルのひとつとして、 $X-Mn-OH_2\cdots A$ を考える。ここで、X=OH または OCaH、A=N-methylformamidine (Schiff 塩基) である (図 1(a))。 A が 別の Schiff 塩基 (guanidine、imidazole) や、ammonia cluster の場合でも同様のメカニズムが見られる。以下に示す解析から、次式で表される光励起状態反応が得られる。

$$X-Mn-OH_2\cdots A + h\nu \rightarrow X-Mn-OH\cdots HA^*$$
. (2)

ここで「 \cdots 」と「*」は、それぞれ水素結合と励起状態を示す。すなわち、光励起によって水の OH 結合のうちのひとつが切れて A 側に移動し、HA*(電荷分離が誘起された励起状態)を得る。

電子動力学を走らせる前に、それに関連する一次元座標上で静的な解析をした。全体を安定構造に固定して、プロトン移動に関与する H 原子 $(H^T$ とする) を、O-N 間で直線的に動かして得られたポテンシャル曲線を図 1(b) に示す (図 1(a) の四角で囲まれる領域参照)。光励起が可能な状態のうち、エネルギー昇順に下から 2 つを太線で示す (S_3, S_4) 。これらの励起状態では、OH 結合が長くなる方がエネルギー的に有利である。

励起状態の全自由度の非断熱電子動力学を、SET によって計算した。初期の座標、運動量は基底状態の零点振動の軌跡からサンプリングし、光励起が可能な状態の下から 2 番目に垂直励起されて生成した。この条件で変化が起こるのは、上述の一次元座標軸付近である。OH 結合距離 R_{OH} は 1.0 Å 付近で何度か伸び縮みした後、1.6 Å になった、すなわち、OH 結合が切れて NH 結合ができた。20 個のサンプルの全てにおいて同様だったので、以下では典型的な 1 本を用いて、電子とプロトンのメカニズムを述べる。

この励起状態のメカニズムが基底状態のそれと大きく異なるのは、電子の運動である。 \mathbf{H}^T 上の電荷は +0.6 (図 $2(\mathbf{a})$) で、不対電子の数はほぼ 0 (図 $2(\mathbf{b})$) であった。この \mathbf{H}^T の移動の仕方は、基底状態のそれとほぼ同じであった。一方電子励起によって生じた不対電子は、図 $2(\mathbf{c})$ に示すように、 \mathbf{H}^T 移動前は、 \mathbf{X} -Mn-OH 上にほぼ局在しているが、移動後は、不対電子の一部が \mathbf{A} の $\mathbf{Rydberg}$ -like 状態に移動した。これにより、電荷分離が誘起された。この一連の反応の時間スケールは $\mathbf{10}$ fs 程度である。プロトンを迂回するような経路で不対電子が移動することが、この機構の特徴である。基底状態では、プロトン移動はあっても、このような電子移動はない。以上より、式 $(\mathbf{2})$ に示すような反応式が得られた。

 ${
m Mn}$ を含む人工光合成系では、 ${
m Ca}$ がよくドープされる。本発表では、その電子動力学的な効果についても議論する。

参考文献

- [1] G. Elmaci, C. E. Frey, P. Kurz, and B. Zumreoglu-Karan, Inorg. Chem. 54, 2734 (2015).
- [2] K. Yamamoto and K. Takatsuka, ChemPhysChem , DOI: 10.1002/cphc.201500416 (2015).
- [3] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, Chem. Rev. 112, 499 (2012).