1B10

## 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 Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> 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。

$$2H_2O \to 4H^+ + 4e^- + O_2$$
 (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。R、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  $i\hbar \frac{dC_{I}}{dt} = \sum_{J} \left(H_{IJ}^{(el)} - i\hbar \sum_{k} \dot{R}_{k} X_{IJ}^{k} - \frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{k} Y_{IJ}^{k}\right) C_{J}$  となる。原子核は、波束で平均された力  $F_{k} = \sum_{IJ} C_{I}^{*} \langle \Phi_{I} | \frac{\partial H^{(el)}}{\partial R_{k}} | \Phi_{J} \rangle C_{J}$  を受けて運動する。ここで、 $H^{(el)}$  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<sub>2</sub>···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。

$$X-Mn-OH_2\cdots A + h\nu \to X-Mn-OH\cdots HA^{\star}.$$
(2)

ここで「・・・」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<sup>T</sup> 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<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>)。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<sub>OH</sub> 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。 $H^T$ 上の電荷は +0.6 (図 2(a)) で、不対電子の数はほぼ 0 (図 2(b)) であった。この  $H^T$  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(c) に示すように、 $H^T$ 移動前は、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 A の 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 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 (2) に示すような反応式が得られた。

Mn を含む人工光合成系では、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).