

光化学系 II コア複合体 dimer の 分子内エネルギー移動ダイナミクス

(阪大・院基礎工¹, 立命館・生命科学², JST さきがけ³, 岡山大・自然科学⁴)

○米田 勇祐¹, 片山 哲郎¹, 長澤 裕^{2,3}, 宮坂 博¹, 梅名 泰史⁴

Intramolecular Energy Transfer Dynamics of Photosystem II Core Complex Dimer.

(Osaka Univ.¹, Ritsumeikan Univ.², JST PRESTO³, Okayama Univ.⁴)

○Yoneda Yusuke¹, Katayama Tetsuro¹, Nagasawa Yutaka^{2,3},
Miyasaka Hiroshi¹, and Umena Yasufumi⁴

【序】光化学系 II コア複合体(PSII-CC)は、光エネルギーの捕集、電荷の生成、水の酸化による酸素の発生等、光合成反応初期過程において重要な役割を果たす蛋白質複合体である。その優れた機能を明らかにするために、構造¹およびダイナミクス^{2,3}に関する研究が数多く行われてきた。PSII-CC の代表的な速度論モデルとして、アンテナと反応中心(RC)の間で数ピコ秒以内にエネルギー平衡が進行する「exciton/radical pair equilibrium (ERPE)モデル」²と、全体の電荷分離反応が RC へのエネルギー移動によって律せられる「transfer-to-the-trap limited (TTTL)モデル」³が存在する。しかし、現在のところ両者のいずれが妥当であるかについては、未だに決着が付いていない。

PSII-CC は基本的に dimer として存在しているが、dimer を形成する必然性、monomer に対する dimer の優位性等についての詳細は解明されていない。そこで、光化学反応初期過程における dimer の役割についての詳細な知見を得るために、PSII-CC monomer と dimer に対してフェムト秒過渡吸収測定を適用し、それぞれの光化学反応初期過程のダイナミクスを測定した。励起光強度に依存したダイナミクスを比較した結果、PSII-CC dimer は RC を二つ持つにもかかわらず、複数励起子が生じた場合には、高効率な annihilation によって励起子が消滅し、最終的に生成する電荷分離状態は一つだけであることが確認された。

【実験】再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Spitfire, Spectra Physics) の出力をビームスプリッターで同強度の 2 つのビームに分割し、それぞれを非同軸型光パラメトリック増幅器 (TOPAS-White, Light Conversion) に導入して得られた出力光を光源として用いた。一方は励起光 (中心波長 640 nm、パルス幅 20 fs) とし、もう一方 (中心波長 980 nm) はサファイア板に集光して白色光を発生させ、モニター光とした。白色光は反射型フィルターにより 2 つに分割し、一方は観測光、もう一方は参照光として、マルチチャンネルフォトダイオードアレイによりそれぞれ検出した。過渡吸収スペクトルの群速度分散は、励起光と観測光のあいだの光 Kerr 効果測定に基づき補正した。

【結果・考察】様々な励起光強度における観測波長 676 nm の過渡吸光度の時間変化を、Figure 1 に示す。この観測波長はクロロフィル(Chl)の基底状態吸収のブリーチに対応する。低励起光強度の範囲では、monomer と dimer とともに 2.5 ns 以内の時間範囲では、ほとんど信号は減衰しない。

しかし、励起光強度の増大に伴って、単一 PSII-CC 内で進行すると考えられる励起子-励起子 annihilation による高速なブリーチ信号の回復が観測された。この annihilation は、Figure 1a, b に示すように、同じ励起光強度でも dimer のほうが顕著であった。このことは dimer 系では、monomer ユニット間でエネルギー移動が進行し、励起子同士が会う頻度が増加しているためであると考えられる。

Annihilation の定量的な考察を行うために、励起子数の減少量を見積もった。Figure 2 の filled circles は、「光励起によって最初に生じた励起子の数」に対する「annihilation の後(2.0 ns 後)に残っている励起子の数」として定義した「survival ratio (S_{Ratio})」を示している。 S_{Ratio} が小さいほど annihilation によって多くの励起子が消失していることを示している。二項定理によると、一つの PSII-CC 粒子内に j 個の励起子が生じる確率は、 $P_j = {}_n C_j a^j (1-a)^{n-j}$ として計算できる。ここで、 a は全体の Chl の中で初期励起された割合、 n は一つの PSII-CC 粒子に存在する Chl の数 ($n = 35$ for monomer, $n = 70$ for dimer) である。Annihilation によって一つの PSII 粒子の中に存在する複数励起子が 1 個まで減少するとしたモデルを one exciton model (OEM) とする (Fig. 2 open circles)。残った 1 つの励起子は RC で電荷分離反応を誘起するため、 S_{Ratio} は初めに生じた励起子数に対する生成した電荷分離状態の比と考えることもできる。また、dimer は RC を 2 つ持つため、励起子が 2 個残る場合もあると考えられる (two excitons model, TEM; Fig. 2 open squares)。以上 2 つのモデルと実験結果 (Fig. 2 filled circles) を比較すると、monomer と dimer とともに OEM によってよく再現されていることがわかる。このことは、PSII-CC dimer は RC を二つ持つにもかかわらず、複数個の励起子が生じた場合、annihilation によって励起子が消滅していき、最終的に生成する電荷分離状態は一つだけであることを示唆している。

講演では annihilation とエネルギー移動、電荷分離反応の時間スケールの比較を行い、PSII-CC の光化学反応初期過程のメカニズムについても議論する。

[1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473** (2011) 55-60.

[2] G. H. Schatz, H. Brock, A. R. Holzwarth, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **84** (1987) 8414-8418.

[3] S. Vassiliev, P. Orth, A. Zouni, T. G. Owens, D. Bruce, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **98** (2001) 8602-8607.

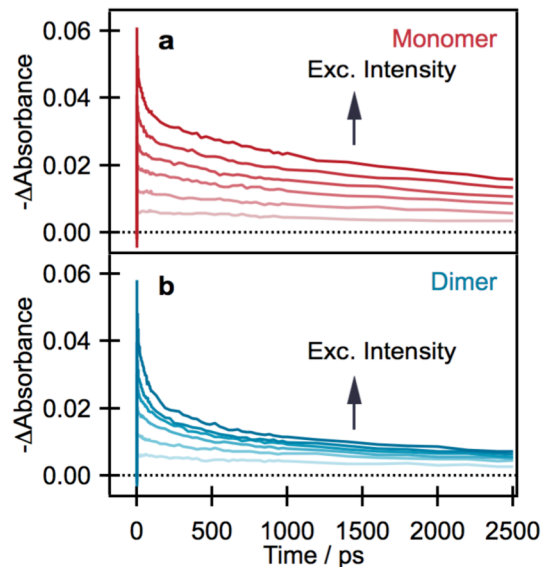


Fig. 1. Time traces of differential absorbance of PSII-CC (a) monomer and (b) dimer obtained by probing at 676 nm for various excitation intensities: 21, 42, 70, 105, 150 and 210 nJ.

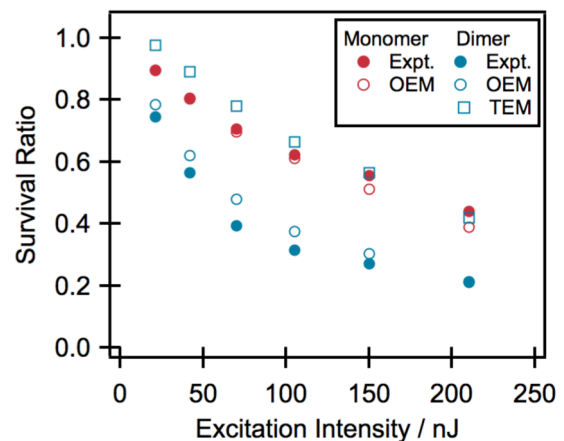


Fig. 2. Calculated (red and blue open circles and squares) and experimentally obtained (red and blue filled circles) survival ratio of Chl excitons.

光システム II マンガンクラスタの射影 Hartree-Fock 電子状態解析

(神大科技イノベ*, 京大福井謙一記念セ**, 神大院シス情報***)

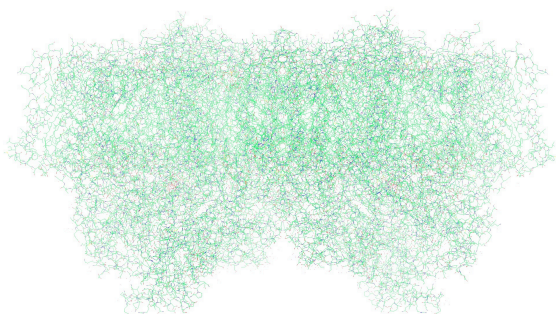
○上島 基之*, 北浦 和夫**, 天能 精一郎***)

【序論】

光合成の酸素発生機構を理解することは人工光合成や光触媒などの材料設計開発に大きく寄与する。光合成複合体(PS II)の活性中心(OEC)であるマンガンクラスタは強相関電子系であり、多体相互作用が重要である。柳井らは 35 軌道から構成される 10^{18} の自由度を有する活性空間に対して密度行列繰り込み群法 (DMRG-CASSCF) を用いることで、マンガンクラスタの静的電子相関を取り込んだ電子状態計算に初めて成功した。[1] 他方でスピン非制限型の非対称(BS: broken-symmetry)解を参照すれば近似的に静的電子相関が取り込まれるので、密度汎関数理論(DFT)に基づいた OEC の電子状態計算もなされている。しかし、BS-DFT 法は高次スピン多重項の混入による影響が大きいので、電子状態や構造に関する精緻で定量的な議論を行うためにはスピン混入を除去することが不可欠である。

Scuseria らによって近年開発された射影 Hartree-Fock (PHF)法[2]はスピン対称性や空間対称性を完全に復元する厳密な手法であり、さらに静的電子相関も取り込まれる。例えばスピン射影を行う PHF として Spin-projected UHF (SUHF)法は CASSCF 法とほぼ同等の結果を与える。したがって強相関系において有用な計算手法であると考えられる。PHF 法は UHF 波動関数からの射影である Projection after variation (PAV)と射影された状態から変分である Variation after projection (VAP)がある。VAP は参照状態の軌道最適化を行うので PAV よりエネルギー的により安定な解が得られるが、SCF の収束や計算コストの面では PAV のほうが有利である。HF 不安定性が見られるような系においては PAV と VAP の間で質的に同等の電子状態が得られるため、大きな系で強相関系を計算する場合、PAV は VAP の代替となりうる。PHF で構造最適化を行うため、本研究では SUHF 法における VAP のエネルギー勾配[3]を拡張し、PAV のエネルギー勾配法、点群(PG)及びスピンに関する射影法 PGSUHF 法における VAP ならびに PAV のエネルギー勾配法を開発した。SUHF 法の構造最適化を静的相関が重要である系に適用し、既存手法との比較を行った。その上で PS II の OEC であるマンガンクラスタに適用した。

(a)



(b)

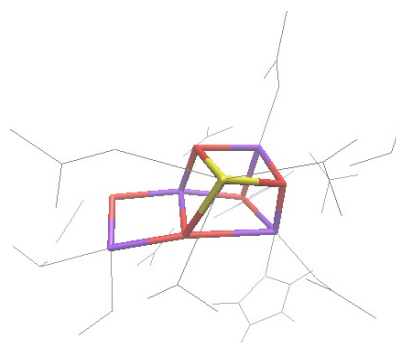


図 1: (a) 光システム II (PS II)の高解像度 X 線結晶回折構造; (b) OEC モデル系.

【計算方法】

高解像度 X 線結晶回折構造[4]を基に隣接アミノ残基を含む OEC モデル系 (図 1b) を構築し SUHF/6-31G*レベルで酸化状態 S_2 (図 2a) における各スピン状態で構造最適化を行った。さらに超微細構造定数を計算し、実験で得られた ENDOR スペクトルとの比較を行った。

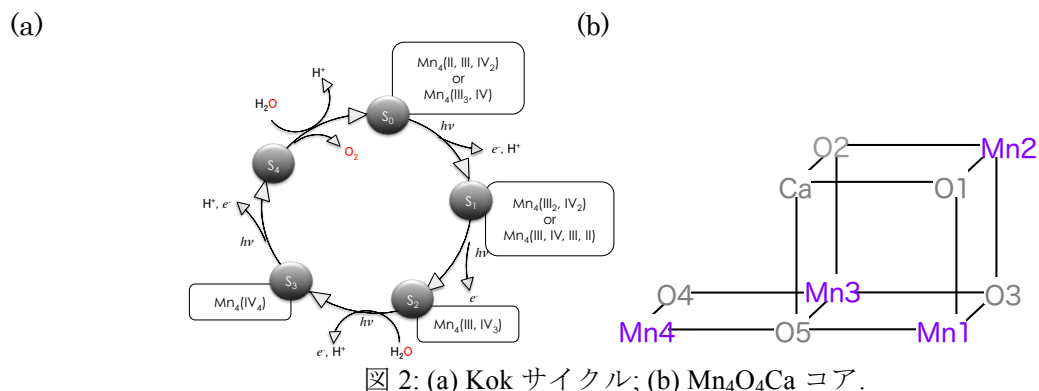


図 2: (a) Kok サイクル; (b) Mn₄O₄Ca コア。

【結果と考察】

UHF/6-31G*で得られる BS 解は表 1 のような結果であった。ここで酸化状態 S₂ の基底状態は低スピン解 LS2 であると考えられている。LS2 に対応する BS 解の全スピンの大きさの期待値<S>は 2.679 であり、スピン混入が大きいことが分かった。LS2 に対してスピン射影を行った結果は図 3 のようになる。LS2 はわずかではあるが十四重項までスピン混入が含まれていることがわかった。最大の寄与は四重項であり、二重項の寄与は 18%程度しか含まれていないこともわかった。

表 1 酸化状態 S₂ の BS 解とスピン期待値(UHF/6-31G*)

State	S ₂					<S>
	Total	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	
HS	13/2	+2	+3/2	+3/2	+3/2	6.698
IS1		+2	-3/2	+3/2	+3/2	4.202
IS2	7/2	+2	+3/2	-3/2	+3/2	4.201
IS3		+2	+3/2	+3/2	-3/2	4.200
IS4	5/2	-2	+3/2	+3/2	+3/2	3.511
LS1		+2	+3/2	-3/2	-3/2	2.675
LS2	1/2	+2	-3/2	-3/2	+3/2	2.679
LS3		+2	-3/2	+3/2	-3/2	2.678

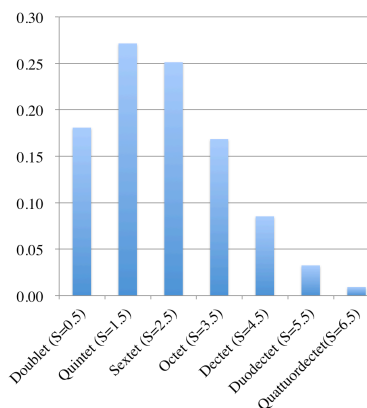


図 3 BS 解 LS2 のスピン射影

純粋な二重項を得るために LS2 の BS 解からスピン射影を行い、さらに構造最適化を行った。得られた構造は HS 状態の最適化構造とは異なり、Mn-O 距離の変化が見られた。さらに配位子の配向も異なることがわかった。また二重項の最適化構造に対して超微細構造定数の主要項である Fermi 接触項の計算を行った。BS 法では超微細構造定数は過大評価されるのに対して、スピン射影法では実験値と定量的に一致する結果が得られた。このことから ENDOR スペクトル解析においては低スピン状態に対して BS 解から高次スピン混入を取り除き、純粋なスピン状態の電子状態で解析を行うことが重要であるといえる。

【参考文献】

[1] Y. Kurashige, G. K.-L. Chan, and T. Yanai, Nature Chemistry **5**, 660–666 (2013).
 [2] C. A. Jimenez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, and G. E. Scuseria, J. Phys. Chem. **136**, 164109 (2012).
 [3] R. Schutski, C. A. Jimenez-Hoyos, and G. E. Scuseria, J. Phys. Chem. **140**, 204101 (2014).
 [4] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Seng, and N. Kamiya, Nature **473**, 55–61 (2011).

光化学系 II における水分解の初期段階の機構について;
Y 字型 Coupled Proton-Electron Transfer

(京大福井センター) ○山本憲太郎, 高塚和夫

On the Early-Stage Mechanism of Water-Splitting in Photosystem II;
Y-Shaped Coupled Proton-Electron Transfer

【序論】光触媒的な電荷分離は、光のエネルギーを別の形に変換して固定するための、鍵となる反応である。天然光合成系では、最終的に水を分解してプロトンと電子を取り出し、このような電荷分離状態を実現する。この反応は、光化学系 II (PSII) 中の oxygen-evolving complex (OEC) に触媒される。今日では、OEC は Mn_4CaO_5 だと考えられている。[1] 我々は、この水分解サイクルの動力的機構の解明を進めている。本講演では、Mn クラスターによる電荷分離の基本的な機構、coupled proton-electron transfer [2] に基づいて、その初期段階であるプロトンと電子の分離について考察し、特にアクセプター側の役割に注目する。

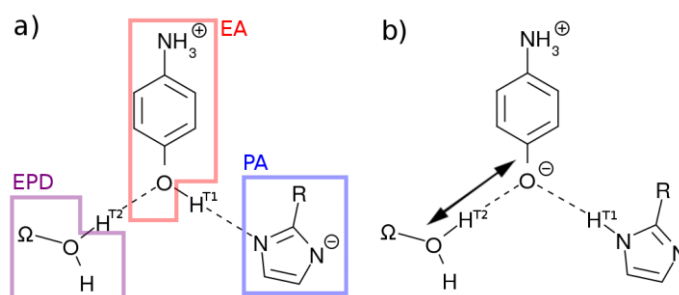


図1 モデル系の概念図. EPD, EA, そして PA はそれぞれ, electron-proton donor, electron acceptor, そして proton acceptor を意味する. H^{Tn} ($n=1, 2$) とラベルされる H 原子は, プロトンリレーに関わる.

【計算方法】OEC 周辺の X 線構造 [1] に基づいて、図 1a に示すようなモデル系を考える。このモデル系は、 $\Omega-OH_2$ ($\Omega = MnOH$ or $MnCa(OH)_3$), $HO-C_6H_4-NH_3^+$, そして $[R-C_3N_2H_2]^-$ ($R = H$) からなり、PSII の OEC, P680+ Y_Z , そして D1-H190 にそれぞれ対応する。OEC による水分解にさきがけて、P680 からは電子が、D1-H190 からはプロトンが、それぞれ移動済みであると仮定し、それを正および負電荷で表現する。図 1b に示すように、 H^{T1} は基底状態で PA 側に移動する。図 1b の構造から光励起状態を考え、全自由度の非断熱動力学を解析する。特に H^{T2} の運動と、それにカップルする電子の運動に注目する。

動力学計算は、path-branching representation に基づく.[3] この理論では、電子波束 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ が、反応経路に沿って時間発展する。ここで、 $\mathbf{R}, \mathbf{r}, t$ はそれぞれ原子核、電子、時間の座標である。 $\Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ は核座標 $\mathbf{R}(t)$ をパラメータとする量子化学計算によって求める。そして、電子の運動方程式は次式で表される。

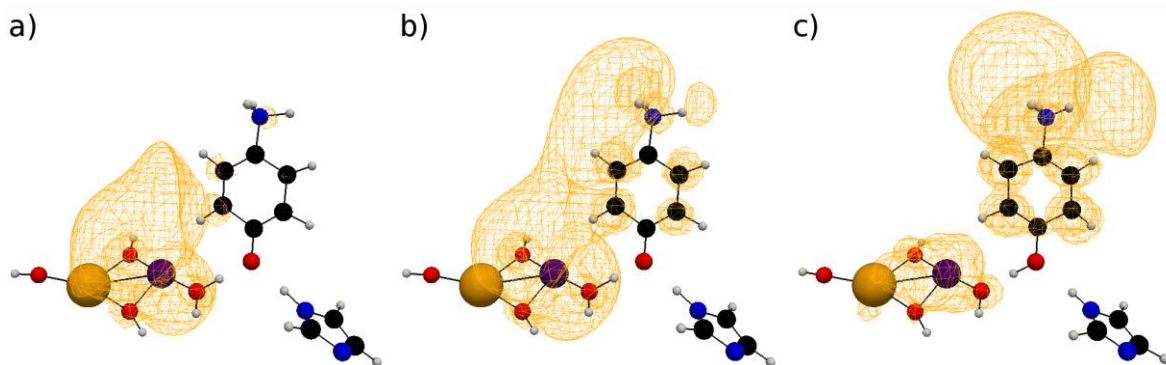


図 2 $\Omega = \text{MnCa}(\text{OH})_3$ の場合の、励起状態の反応経路に沿った構造の時間変化と、それと couple する不對電子密度の空間分布の時間変化のスナップショット。

$$i\hbar\dot{C}_I = \sum_J (H_{IJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k (Y_{IJ}^k + Y_{JI}^{k*})) C_J$$

ここで、 $H_{IJ}^{(el)}$ は電子の Hamiltonian で、 $X_{IJ}^k = \langle \Phi_I | \partial \Phi_J / \partial R_k \rangle$ 、 $Y_{IJ}^k = \langle \Phi_I | \partial^2 \Phi_J / \partial R_k^2 \rangle$ である。また、原子核は force matrix $F_{IJ} = \langle \Phi_I | \partial H^{(el)} / \partial R_k | \Phi_J \rangle$ に駆動される。

【結果と考察】光励起状態の非断熱力学の解析から、図 2 に示すような、プロトンと電子が別々の経路を通して、別々の場所に移動する機構が得られた。 $\Omega = \text{MnOH}$ の場合にも、定性的に同じ機構が得られる。EPD と EA の間プロトン移動は、局所的に見れば、基底状態に類似する。一方で電子は、プロトンを迂回するように移動し、EA の Rydberg-like state に至る。図 1a の状態から考えると、プロトンはリレーによって結果的に PA に移動し、電子は EA に移動する。そして、それぞれ負および正電荷をキャンセルする。プロトンと電子の分岐点は、形式的には EA の O 原子であり、その周辺の構造が Y の字を連想させることから、この機構を Y-shaped coupled proton-electron transfer (Y-shaped CPET) と呼ぶ。基底状態では、プロトン移動は起こるものの、このような電子移動は起こらない。

アクセプターがこのように Y 字型である利点のひとつは、d-d state への非断熱遷移に伴う電荷再結合が抑制されることである。 $\Omega = \text{MnOH}$ の場合、Schiff 塩基をアクセプターとした先行研究 [2] では一回で 25%程度が d-d state に非断熱遷移するが、Y 字型では 3%程度になる。さらに、Ca が加わることによってそれは 0.3%程度まで抑えられる。

本講演では、この Y-shaped CPET の詳細に加えて、モデル系と X 線構造 [1] の対応や、ドーブされた Ca の役割について発表する。

参考文献

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, and N. Kamiya, *Nature* **473**, 55 (2011).
- [2] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *Chem. Phys.* **475**, 39 (2016).
- [3] T. Yonehara, K. Hanaksaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).