

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***)

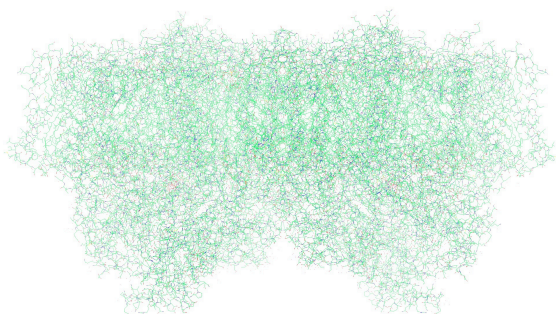
○上島 基之*, 北浦 和夫**, 天能 精一郎***)

【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)

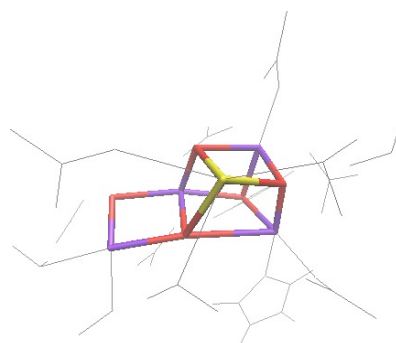
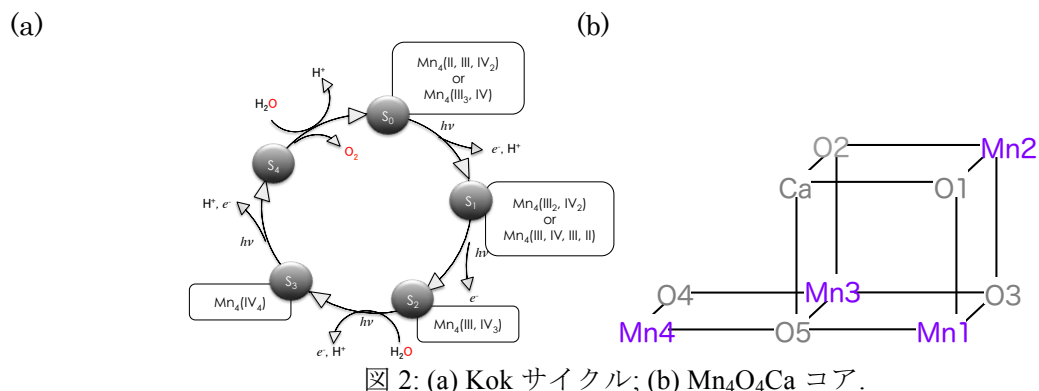


図 1: (a) 光システム II (PS II)の高解像度 X 線結晶回折構造; (b) OEC モデル系.

【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。



【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 $\langle S \rangle$ 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					$\langle S \rangle$
	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

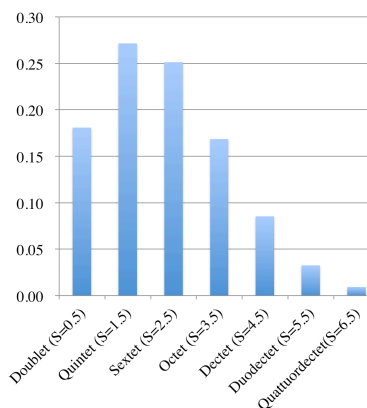


図 3 BS 解 LS2 のスピン射影

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).