

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。

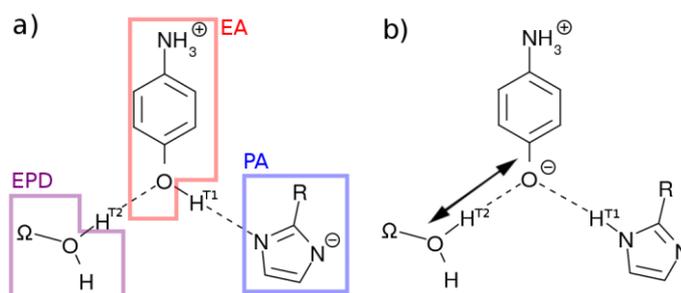


図 1 モデル系の概念図. EPD, EA, そして PA はそれぞれ, electron-proton donor, electron acceptor, そして proton acceptor を意味する. H^{Tn} ($n=1, 2$) とラベルされる H 原子は, プロトンリレーに関わる。

【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。

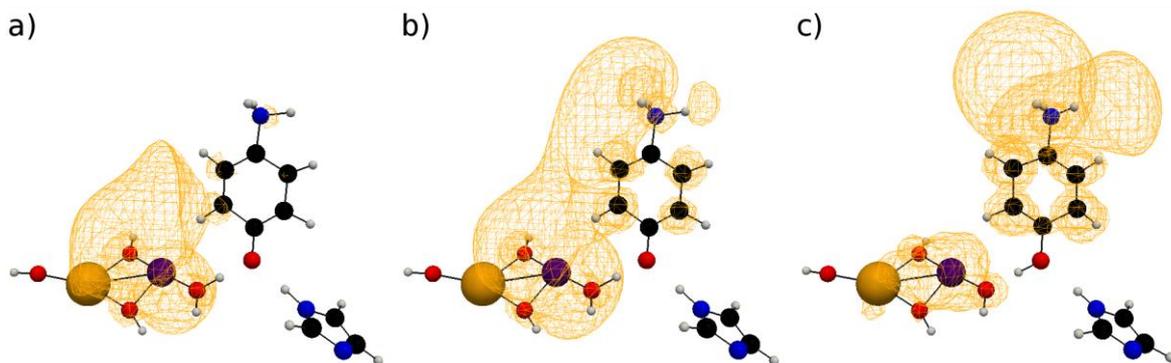


図 2 $\Omega = \text{MnCa}(\text{OH})_3$ の場合の、励起状態の反応経路に沿った構造の時間変化と、それと couple する不對電子密度の空間分布の時間変化のスナップショット。

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

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).