

生物系から着想を得た単純な系における衝突誘起の逐次的な電子移動：
非断熱の電子波束による研究

¹京大福井センター
○山本憲太郎¹, 高塚和夫

Collision-induced successive electron transfer in a bio-inspired simple system; A nonadiabatic electron-wavepacket study

○Kentaro Yamamoto¹, Kazuo Takatsuka¹
¹ *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 It is well recognized that electron transfers in biochemical systems such as photosystem II (PSII) occur successively through different acceptor molecules. However, such successive electron transfers are not quantum mechanically obvious. In this talk, we propose a mechanism of collision-induced successive electron transfer associated with proton transfer represented by the theoretical framework of nonadiabatic electron-wavepacket dynamics, in which we explicitly take the dynamical and kinematic couplings of nuclear and electronic motions into account. We employ a simple model system inspired by the situation around the tyrosine Z embedded in PSII, and show that the successive electron transfer involving parts corresponding to P680, tyrosine Z, and the manganese cluster indeed occurs, although the electrons are treated quantum mechanically. This study suggests that we need to explicitly track the dynamics of each pair of donor and acceptor involving the change of a couple of electronic states for the better understanding of biochemical electron and proton transfers.

【序】 生化学的にはしばしば、生物系における電子伝達はいくつかの分子を基底状態で逐次的に経由すると理解されている。たとえば天然光合成系の photosystem II (PSII) における水分解では、P680 ← tyrosine Z ← Mn cluster ← 水の順に電子が移動するとされている。しかしながら、量子力学的には、このような逐次的な電子移動の機構は自明ではない。そこで本研究では、生物系から着想を得た単純な系に対する非断熱の電子波束動力学の解析から、このような逐次的な電子移動の機構を提案する。

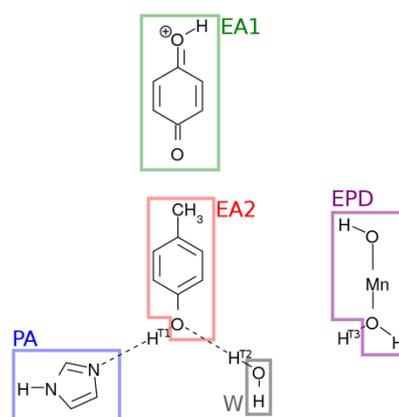


Fig. 1. Bio-inspired model system.

【方法】 Fig. 1 に示すような、PSII の tyrosine Z (Y_z) から着想を得た単純な model system を考える。EA1 = electron acceptor 1 (semiquinone cation), EA2 = electron acceptor 2 (4-methylphenol), PA = proton acceptor (imidazole), W = water (OH), そして EPD = electron-proton donor (Mn(OH)OH₂) からなる。System 全体として cation であり、初期状態では、charge は EA1 上に局在する。PSII の Y_z 周辺における逐次的な電子移動 (P680 ← Y_z ← Mn cluster) は、本研究の system では EA1 ← EA2 ← EPD のそれに相当する。動力学計算は、path-branching representation に基づく.[1] この理論では、量子的な電子波束が、原子核の経路に沿って時間発展する。この方法では、原子核と電

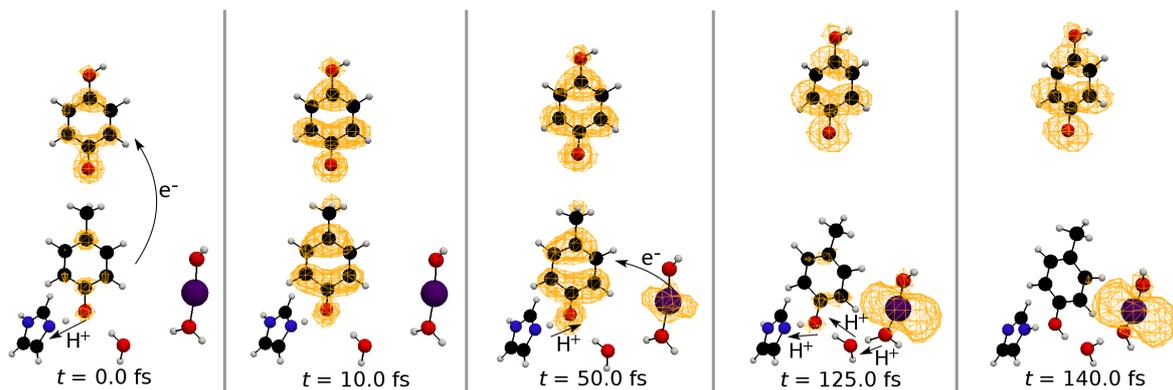


Fig. 2. Selected snapshots of the unpaired electron density along the path of electron-wavepacket dynamics.

子の動的なカップリングを、あらわに考慮する。事前の静的な解析に基づいて、EA1 ← EA2 の electron transfer が起こる直前を初期構造とする。その後、EA1 が離脱しつつ、EPD が EA2 および W に衝突するように初期運動量を与える。初期の電子波束は、断熱基底状態とする。

【結果・考察】 Fig. 2 に示すある典型的な path に沿った unpaired electron density の空間分布の時間変化のスナップショットを用いて、proton と electron の dynamics を概観する。最初の約 10 fs の間に、PA ← EA2 の proton transfer に伴って、EA1 ← EA2 の electron transfer が起こる。これに伴って、EA1 と EA2 上に、biradical state が生じる。このとき、EA1 ← EPD の proton および electron transfer は、ほとんど見られない。これは単純に、EA1 と EPD の距離が離れているためだと考えられる。その後、EPD が W および EA2 に接近する。このとき、EA1 は徐々に離脱する。この間、電子状態に重要な変化はない。そして $t=50$ fs 付近で、EA2 ← EPD の electron transfer だけが起こり、同じ donor-acceptor 間での proton transfer は起こらない。ただし、ほぼ同じタイミングで EA2 ← PA の proton transfer が起こっており、これが electron transfer と couple しているように見える。最後に、 $t=125$ fs 付近の $H^{T1}-H^{T2}-H^{T3}$ が関与する PA ← EA2 ← W ← EPD の proton relay-transfer が起こる。以上の proton–electron coupled dynamics の結果として、実効的に、PA ← EPD の proton transfer, EA1 ← EPD の electron transfer がなされる。Electron-wavepacket は全体を通して、ground state が支配的である。これは生化学的な描像と一致する。しかしながら、主に proton の運動と couple して、電子状態の性質が変化する。したがって、この場合の逐次的な電子移動は、proton transfer に伴って非断熱領域を断熱的に通過することに対応する。よって、分子構造の変化に伴う複数の電子状態の変化をあらわに考慮しなければ、この電子移動の機構は理解できない。

本研究は、生物学的な電子移動のさらなる理解のためには、静的な情報だけではなく、それぞれの donor-acceptor pair の運動と、それに伴う複数の電子状態の変化をあらわに追跡する必要があることを示唆する。本講演では、このような dynamics の詳細に加えて、複数の電子状態が反応経路に沿ってどのように絡み合うか、そして励起状態で見出されていた類似の電荷分離の機構[2, 3]との関係などについて発表する。

【参考文献】

- [1] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [2] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *Chem. Phys.* **475**, 39 (2016) (perspective).
- [3] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *ChemPhysChem* **18**, 537 (2017)