

共同利用 成果報告書 平成22年度 課題種別 i09bb

利用課題名 天然光合成の動作メカニズムに関する理論的研究
英文: Theoretical Study of Photosynthesis

中村 振一郎
NAKAMURA Shinichiro

地球快適化インスティテュート
The KAITEKI Institute, Inc.
URL

邦文抄録(300 字程度)

天然光合成の動作メカニズムのなかでも未解明のままである酸素発生中心における反応機構について、その機構を明らかにすることをめざし、計算手法の開発、および、人工酸素発生 Mn 錯体の酸素発生機構解明に取り組んだ。具体的には FMO 法において UHF 計算を可能にすることで、光化学系 II のような大規模系においても Broken symmetry 解を得られるようにし、その結果、Mn クラスタにおける様々なスピン状態の計算が可能になった。また、人工の二核 Mn 錯体に対して量子化学計算をおこない、その酸素発生機構をあきらかにした。

英文抄録(100 words 程度)

Keywords: Photosynthesis, OEC, FMO, Mn cluster, Broken symmetry

背景と目的

エネルギー問題の解決のためにはふんだんに降り注ぐ太陽エネルギーを活用するのが理想的である。しかしながら、現状では太陽電池の効率は十分であるとはいえない。これに対し、天然光合成においては極めて高い効率が実現されている。そこで、その動作メカニズムを理解し、それを活かして人工光合成として活用することが出来れば、エネルギー問題の解決につなげることが出来ることになる。

しかしながら、天然光合成においては酸素発生中心における水の分解の機構はもちろんのこと、その構造すら十分には分かっておらず、その解明が急務となっている。

最近になって、天然光合成を担っている光化学系 II の酸素発生中心の高解像度の X 線構造が Nature 誌に発表されることが確実になった。酸素発生機構の理解のためには極めて重要な一歩である。しかしながら、この構造は酸素発生に至るまでの5つの中間状態のひとつに過ぎず、これまでに得られた知見と、この新しい X 線構造とを組み合わせる更なる解析が必要になる。

そこで、本プロジェクトでは、この新しい構造が示されたときの準備として、UHF-Broken symmetry 計算による大規模系での Mn クラスタの電子状態の計算を FMO 法により実現するためのプログラム開発を進め、UHF-FMO 計算を可能にした。それと同時に人工的に合成された酸素発生する 2 核の Mn 錯体の電子状態解析を精力的におこなうことにより、その実験での酸素発生に至る遷移状態を得ることができた。こうして得られた結果は光化学系 II の酸素発生中心における Mn クラスタの状態の理解の一助になると考えている。

概要

天然光合成の動作メカニズムを計算科学により解明する。光合成の初期過程であり、まったく未踏なる領域である水の電気分解メカニズムの解明をおこなう。そのために必要と考えられる光化学系 II の大規模電子状態計算を可能にするため FMO 法を用いると同時に、酸素発生中心におけるスピン状態を計算可能にするため UHF 計算ができるように FMO 法を拡張した。一方で、人工的に合成された酸素発生する 2 核の Mn 錯体の電子状態解析をおこない、周囲の環

境の効果の重要性を示すと同時に、その反応機構を明らかにした。

結果および考察

酸素発生する人工的な 2 核の Mn 錯体として我々は 2 つの系に取り組んだが、いずれの系に対しても、周囲の環境の効果の取り込みが極めて重要であることが明らかになった。周囲の水を連続誘電体で扱っていたのでは、酸素発生へと至る遷移状態を得ることは難しかったが、電荷を中性になるようにとつたうえで、錯体の近傍に存在すると考えられる水分子をあらわに取り込んだ計算をおこなってやると、低い反応障壁の結果を得ることが出来た。

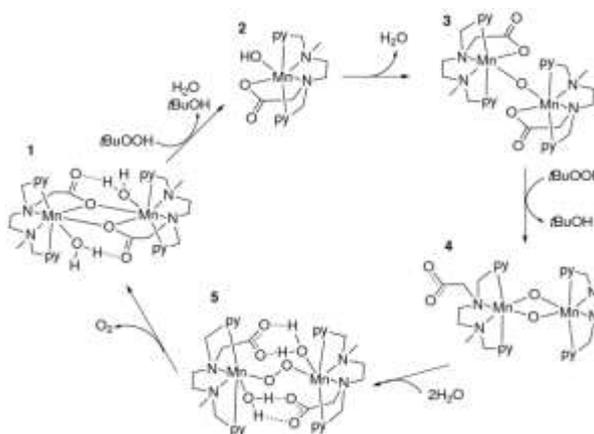


図 1. 5 つの中間状態

酸素発生する人工的な 2 核の Mn 錯体のうち一方は 5 つの反応中間体を経て酸素発生が起こる (図 1)。それら各反応中間体 1~5 と 5⇒1 間の遷移状態を特定した。その結果に基づいて作成したエネルギーダイアグラムを図 2 に示す。計算結果 1~3 は先行研究と一致しており、4、5 は本研究で得られた新規の結果である。反応エネルギーは 3~4 にかけて著しく高い。その反応エネルギーは周囲の溶媒との相互作用によって緩和される。つまり周囲の環境の効果の取り込みが極めて重要であることが明らかになった。

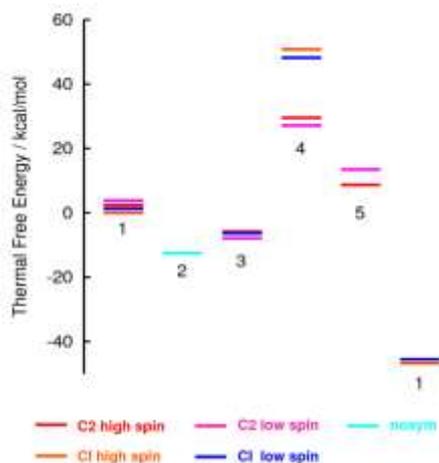


図 2. 各反応中間体におけるエネルギーダイアグラム

まとめ、今後の課題

UHF-FMO 計算は、大規模な電子状態計算を要求される系で、しかも Mn クラスターのようなスピン状態を扱うためには必要不可欠な道具になると考えられる。したがって、このようなプログラムが構築されたことの意義は大きいといえる。ただし、現状では初期に与える電子状態が最終的な答えからやや離れているため、電子状態の計算が不安定になりがちであり、また、収束も遅く計算時間がかかりすぎている。実用的な利用のためには、このあたりの改善が要求される。

人工的に合成された酸素発生する 2 核の Mn 錯体の解析については、その酸素発生機構が明らかになったことを活かして、これと類似の機構による酸素発生が光化学系 II の酸素発生中心においても起きないか、という視点に基づいた解析を、今後進めていきたいと考えている。具体的に周囲の系からの効果を取り込みながら、類似の機構が働いていないかどうか量子化学計算により確認していくことが今後の課題である。

学会発表

2010 年光化学討論会;

開催期間:2010 年 9 月 8 日~9 月 10 日

会場:千葉大学 西千葉キャンパス

発表題目:Mn 錯体の理論的研究

発表者:中田浩弥、畠山允、横島智、中村振一郎

発表日:9 月 8 日

第4回分子科学討論会 2010大阪

開催期間:2010 年 9 月 14 日~9 月 17 日

会場:大阪大学豊中キャンパス

発表題目:二核 Mn 錯体で触媒された酸素発生反応
の理論的研究

発表者:畠山允、中田浩弥、若林政光、横島智、中
村振一郎

発表日:2010 年 9 月 17 日 15:10 ~ 16:50

第 48 回日本生物物理学会年会

開催期間:2010 年 9 月 20 日~ 9 月 22 日

会場:東北大学川内キャンパス

発表題目:Theoretical Study on IR Spectra of
Photosystem II

発表者:由木太一、横島智、畠山允、中村振一郎

発表日:9 月 21 日

日本物理学会 2010 年秋季大会

開催期間;2010 年 9 月 23 日~9 月 26 日

会場;大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

発表題目:光化学系 II の構造の理論的解析

発表者:横島智、由木太一、畠山允、中村振一郎

発表日:9月25日

日本化学会第91春季年会

開催期間:2011 年 3 月 26 日~3 月 29 日

会場:神奈川大学横浜キャンパス

発表題目:水を酸化する触媒反応をおこなう 2 核 Mn
錯体の理論的考察

発表者:中田浩弥、畠山允、横島智、中村振一郎

発表日:2011 年 3 月 27 日