

課題名 (タイトル) :

分子の特性を引き出すナノサイズ構造体を作る場の研究

利用者氏名 : ○横島智、緒方浩二、畠山允、打田和香、中田浩哉、由木太一、椎野健一、曾旭
所属 : 社会知創成事業 イノベーション推進センター 特別研究室プログラム 中村特別研究室

ムーアの法則の限界が指摘される中、さらに高い計算能力を得るためには、分子エレクトロニクスを実現することは極めて重要な課題である。それには、一つ一つ分子が周囲の環境の中でどのように振る舞うかを解明し、さらにそれを生かした分子設計を行えるようにしなければならない。また、このような課題は、エネルギー問題を解決する上で重要な役割を果たすと考えられる光合成の仕組みの解明などにおいても共通したものである。

本研究では今年度、2つの課題(i)天然光合成-酸素発生反応を触媒する酸素発生中心の詳細構造解明、(ii)単分子円二色性分光(CD)の理論的研究、に取り組んだ。課題(i)は、人工光合成系開発を目指す一環として、1.1V以上の高い電圧を必要とする水分解・酸素発生反応が植物膜タンパクの中で実現される仕組みに注目したものである。課題(ii)は、課題(i)に関連して、新規分光法である単分子CDの光合成研究適用可能性や従来の等方性サンプルのCDとの違いについて解析した。

天然光合成における酸素発生中心は、クロロフィル色素の光酸化で生じる正孔の受容体であり、正孔蓄積過程で水2分子の分解を触媒する。タンパク中で正孔蓄積を可能とする一因として、近年、正孔移動に伴う酸素発生中心内 Mn_4 クラスターの酸化と基質水分子脱プロトン化の連動、及び酸素発生中心の電荷維持機構が注目されている。培地 pH の光照射回数依存性等から、暗所下の酸素発生中心は既に脱プロトン化された基質水分子を含む事が示唆されており、基質水の正確な脱プロトン化状態と位置決定が期待されている。Mn を含む重原子位置までが解明されている酸素発生中心の最新結晶構造に基づき、Mn-水配位子の可能な脱プロトン化毎にその電子状態を量子化学計算により解析した。

具体的には、最新結晶構造に水素付加する際に Mn-水配位子について H_2O と OH^- の両可能性を考慮し、また Mn 架橋酸素についても O^{2-} と OH^- の可能性をそれぞれ考慮し、脱プロトン化状態が異なる各モデルについてその電子スピン状態と構造を Gaussian 09 の ONIOM-QM/MM

を用いて最適化した。暗所下 Mn_4 クラスターの酸化状態は $Mn_4(III_2, IV_2)$ と内殻励起スペクトルから示唆されているが、計算の結果、距離の最も離れた Mn1 と Mn4 が III 価となる $Mn_4(III, IV, IV, III)$ 配置が各種実験結果を満足し、特に結晶構造と類似の最適化構造を示した。また $Mn_4(III, IV, IV, III)$ が最安定配置となるのは、水配位子が H_2O で架橋酸素が O^{2-} の時のみであった。以上の結果から、暗所下実験事実と矛盾しない $Mn_4(III, IV, IV, III)$ 酸化数配置と対応する脱プロトン化状態を見出す事が出来た。今後は、光照射後の酸素発生中心に取り組んでいく。

次に課題(ii)単分子CDの理論的研究では、基板上単一分子のCDスペクトルと対象分子の対称性の関係を明らかにする為に、Gaussian 09 の TDDFT を用いて、理論スペクトルを予測・解析した。天然抽出や不斉合成における鏡像異性体の区別や定量分析に従来使われてきた等方性サンプルのCDとは異なり、基板上単一分子では円偏光との相互作用の異方性を考慮する必要がある。これは、旋光強度テンソルで表すことが可能であり、TDDFT で得られる3種類の遷移モーメント(電気遷移双極子モーメント、磁気遷移双極子モーメント、電気遷移四重極子モーメント)から構成可能である。

異方性を考慮した分子の円二色性は、溶媒環境下の等方的なサンプルでは考慮されなかった、電子分布変化を多極子展開したときの高次項を取り込むことで数値計算として矛盾なく説明できることを示すことができた。今後は、実験家と協力しつつ他の分子のCDスペクトルについても解析し、スペクトルに基づいた分子構造・電子状態の予測可能性について検討してゆく。

平成 23 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

(学会発表)

発表者名： 畠山 允、緒方 浩二、横島 智、中村 振一郎

講演題名： 光化学系 II 内 Mn_4 クラスターの Mn 酸化数配置に関する理論的研究

会議名： 日本化学会第 92 春季年会

発表年月日：2011 年 3 月 25 日

場所：慶応大学 日吉キャンパス

発表者名： M. Hatakeyama, W. Uchida, K. Ogata, S. Nakamura

講演題名： Theoretical Study on OH^- site and Electronic Spin State of Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II at the dark S_1 state

会議名： International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage

発表年月日：2011 年 7 月 23 日～28 日

場所：Forest Sendai, Sendai, Japan

発表者名： M. Hatakeyama, W. Uchida, K. Ogata, S. Yokojima, S. Nakamura,

講演題名： Theoretical Study on the Protonation and Electronic Spin State of the O_2 -Evolving Complex in Photosystem II at the dark S_1 state

会議名： 第 50 回日本生物物理学会

発表年月日：2012 年 9 月 25 日

場所：名古屋大学 東山キャンパス

発表者名： M. Hatakeyama, W. Uchida, K. Ogata, S. Yokojima, S. Nakamura,

講演題名： Theoretical Study on OH^- site and Electronic Spin State of Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II at the dark S_1 state

会議名： Structure and Dynamics of Photosynthetic Systems

発表年月日：2012 年 10 月 23 日

場所：岡山大学 津島キャンパス

発表者名： 若林政光、横島智、深港豪、椎野健一、入江正浩、中村振一郎

講演題目： 単一分子円二色性分光の理論的研究

会議名： 日本物理学会第 67 回年次大会

発表年月日： 2012 年 3 月 24 日～ 27 日

場所：関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス

発表者名： M. Wakabayashi, S. Yokojima, T. Fukaminato, K. Ogata, S. Nakamura

講演題目： Theoretical Investigation on Single-Molecule Chiroptical Spectroscopy

会議名： International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage

発表年月日： 2012 年 7 月 23 日～ 28 日

場所：Forest Sendai, Sendai, Japan