

光合成反応中心における電子移動の経路選択性に関する理論的研究

(¹京大院工・²量子化学研究協会) 清田泰臣¹, 藤本和宏¹, 長谷川淳也¹, 中辻博^{1,2}

【緒言】

本研究室では以前より、電子移動速度定数に比例する電子的因子により、光合成反応中心における経路選択性について理論的研究を行ってきた^[1,2]。光合成反応中心における電子移動はSpecial PairからBacteriopheophytinへと、擬二回回転対称に並んだ色素の一方を選択的に経路する。今回は紅色光合成細菌*Rhodobacter Sphaeroides*の光合成反応中心における電子移動を対象とし(図1)、その経路選択性をエナジェティクスの観点より研究した。

このような巨大分子系を取り扱うため、本研究室では量子化学計算ソフト Gaussian03 をベースとしたQM/MM法を開発した。今回はこのQM/MM法を用いて、電子移動のポテンシャル面や色素の構造緩和についての研究を行った。開発したQM/MM法により、構造最適化を行い、電子移動に伴う色素の構造緩和エネルギーを評価した。

【計算】

光合成反応中心に含まれる色素Special Pair(P)、Bacteriochlorophyll(B_A, B_B)、Bacteriopheophytin (H_A, H_B)の各々を、別々のQM領域として取り扱うことのできるQM/MM法により、電子移動に関与する各状態の構造最適化を行い、基底状態からの緩和エネルギーを求めた。すなわち、基底状態 (H_BB_BP_BAH_A) およびSpecial Pairの光誘起励起状態 (H_BB_BP⁺B_AH_A)、各電荷移動状態 (H_BB_BP⁺B_AH_A, H_BB_BP⁺B_AH_A⁻, H_BB_BP⁺B_AH_A, H_BB_BP⁺B_AH_A) の構造最適化を行い、エネルギーの比較を行った。このQM/MM法におけるアルゴリズムのフローチャートおよび概念図を図2,3に示す。開発したQM/MMプログラムでは、各々のQM領域を計算した後、座標、静電場に最小二乗法でフィッティングした電荷、エネルギー勾配をそれぞれストックする。エネルギー勾配についてはMM領域の情報も含めて足し合わせることでQM領域全体のforceを決定する。このforceを用いて、QM領域のみをOptimizerにかけた後、MM領域のMacroiterationを行なう。

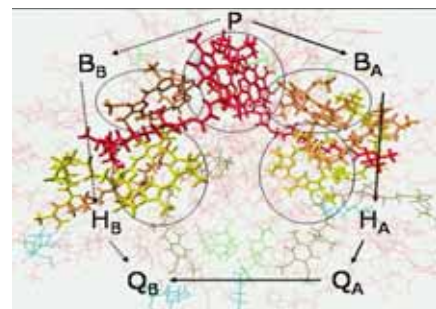


図1: *Rhodobacter sphaeroides* の光合成反応中心

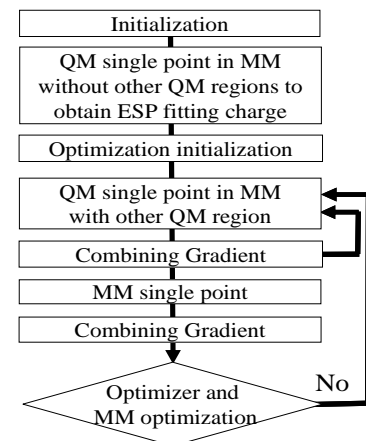
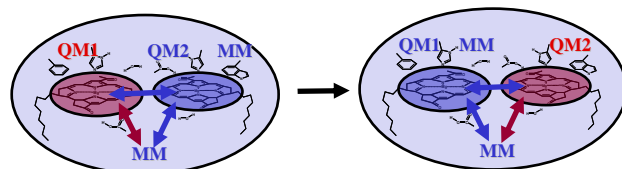


図2: 開発したQM/MMプログラムにおける計算アルゴリズム



各QM領域をそれぞれ計算

QM領域のCoordinate, Charge, GradientのSetを作る
MM領域の情報と結合してoptimizerへ

図3: 開発したQM/MMプログラムの概念図

各色素について、側鎖であるフィチル基は MM 領域(Amber)として扱った。QM 領域の計算法は、色素が基底状態およびイオン化状態では密度汎関数法 (b3lyp/6-31g) を、第一励起状態では CIS/6-31g 用いた。

励起状態計算は CIS 法を用いた。CT 励起の評価のため、色素群を 1 つの領域として扱い計算を行った。タンパク質は点電荷で評価し、基底関数に色素の環部分には D95 を、QM 領域に入れた側鎖には sto-3g を用いた。

【結果と考察】

まず、今回行った構造最適化計算の結果について述べる。各電荷移動状態における色素の基底状態からの構造緩和エネルギーを比較したところ、電子移動の起こるA鎖側の方が構造緩和エネルギーは大きいということが示された。さらに、電子移動が進行した状態の方が、構造緩和エネルギーもより大きくなる ($P^*BH < P^+B^-H < P^+BH^-$) という事も分かった。これは以前に行った、色素単体を取り出して構造最適化を行い、その構造緩和エネルギーの総和をとった場合の傾向と一致する。

また、構造緩和に伴う色素の

構造変化は小さく、特にポルフィリン環部位については 0.05

未満と非常に小さいことが

分かった。この結果は、SAC-CI

法を用いて計算されたポルフィリン

化合物の励起状態の構造変化が 0.01

未満であることから、妥当であると考えられる。

しかしながら、構造最適化前後のrmsエラーは各状態で

大きく、これは色素間の距離や配向性の変化によるものと考えられる。

図4にSpecial Pair

周辺の構造変化について描いたものを示す。

基底状態からの構造変化についても、電子移動が進行した状態の方が大きいことが分かった。

図中の矢印は色素間の最短距離を示しており、その変化は 0.03 前後であった。

オービタルの重なりなどで重要とされる B_A SP(B603)間の距離は、電子移動に伴い

3.04 ($H_B B_B P B_A H_A$) 3.04 ($H_B B_B P^* B_A H_A$) 3.00 ($H_B B_B P^+ B_A^- H_A$) 3.03 ($H_B B_B P^+ B_A H_A^-$)と変化した。

途中、値が小さくなるのは色素間のクーロン相互作用によるものと考えられる。

色素間の距離や配向性の変化は色素の電子状態の変化に寄与し、結果として周辺残基との静電的相互作用の変化として捉えることができる。

静電的相互作用の詳細な解析についてはポスターにて報告する。

現在、タンパク質の静電場を含めた励起状態計算を行っている。当日は、この結果をもとに経路選択性に関するエナジेटクスを議論する予定である。

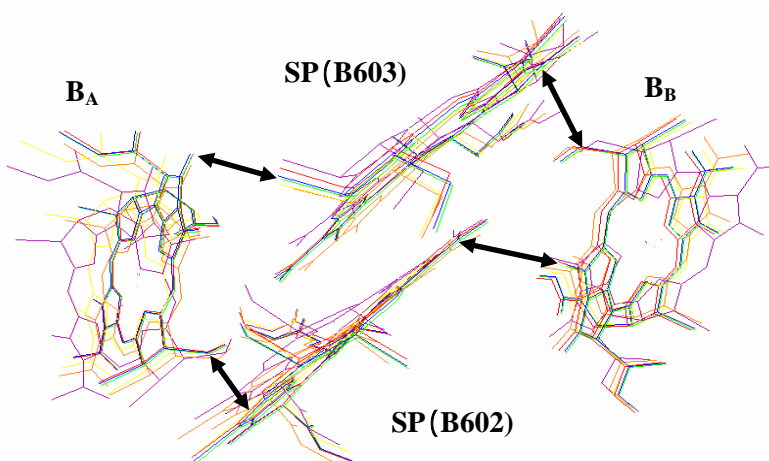


図4: Special Pair周辺の構造変化

$H_B B_B P B_A H_A$ (blue), $H_B B_B P^* B_A H_A$ (red)

$H_B B_B P^+ B_A^- H_A$ (orange), $H_B B_B P^+ B_A H_A^-$ (yellow)

$H_B B_B- P^+ B_A H_A$ (green), $H_B- B_B P^+ B_A H_A$ (purple)

[1] J.Hasegawa and H.Nakatsuji J.Phys.Chem.B 102,10420-10430(1998)

[2] J.Hasegawa and H.Nakatsuji Chem.Lett.34,9(2005)