

4P059 光合成アンテナ系分子集合体電子状態モデルの検討と 励起エネルギー移動速度の理論的導出

(慶大理工) 山本 拓磨、藪下 聡

【序】近年、様々な計算手法が開発され、それに平行して計算機的能力も向上したため、生体分子のような大きな系(特に、分子集合体のような系)に対する電子状態計算が可能となってきた。確かに、注目している系を直接取り扱い、電子状態などの情報を手に入れることが出来れば、系を分割し、それぞれの部位に対して解析を行い、その結果を組み合わせることによって得られる近似的な全系モデルよりは、より実際の描像に近い精密なモデルが得られることになるので、全系を直接取り扱う計算方法は極めて魅力的で、且つ重要である。現在、大きな系についての電子状態が解析できるかどうかは、単に計算機的能力に大きく依存する状況にある。しかし、大きな系を直接評価することは、分子集合体になることで初めて現れる分子間相互作用の寄与を曖昧なものにしてしまうことにもなる。分子間相互作用は、系の形状に依存し、波動関数に大きな影響を与える。物理量は波動関数の形状に大きく依存するため、波動関数が上手く再現できていなければ、得られる物理量も信頼できるものとは言えない。本研究では、光合成アンテナ系分子集合体の部分構造 B850¹を対象の系とし、その電子状態について厳密な解析を行い、分子間相互作用の寄与を評価することを目標とした。

【理論】光合成アンテナ系分子集合体の励起状態を取り扱う際、一般的に採用されているのが、フレンケルの励起子モデルである。励起子モデルは、分子集合体の電子状態を、分子集合体を構成する各々の分子上に局在化した波動関数の積で表現するモデルである。例えば2分子 A,B よりなる系であれば、ハミルトニアンは

$$H = H_A + H_B + V_{AB} \quad (1)$$

で表され、分子集合体全体の励起電子状態は

$$\Phi_{AB}^e = C_A \phi_A^e \phi_B^g + C_B \phi_A^g \phi_B^e \quad (2)$$

でモデル化され、係数は変分的に決定される。基底電子状態については、励起子モデルを真似て

$$\Phi_{AB}^g = \phi_A^g \phi_B^g \quad (3)$$

のようにモデル化できる。

しかし、これらの表式は、分子 A,B がある程度離れており、それらの波動関数の重なりが無視できるときは有用であるが、光合成アンテナ系の部分構造 B850 のように、分子間の波動関数の重なりが無視できるか疑わしい系においては、電子状態を上手く表現できないものと考えられる。実際、複数の分子で構成される分子集合体の励起エネルギーは、1分子のときの励起エネルギーが、構成分子数の数だけ分裂する振る舞いを見せ、それは励起子モデルを用いて定性的に説明が出来るが、分裂の幅に関しては不十分な場合もある。このことは、励起子モデルには、電子状態の定性的な情報は含まれているが、より厳密で定量的な情報を含んでいないことを示唆している。また、分子集合体の波動関数が(2)式、及び(3)式で表現される電子状態モデルで表現されるものとして仮定し、2分子集合体、4分子集合体の計算結果を用いて、分子間相互作用が寄与するパラメータを見積もり、3分子集合体の励起エネルギーを見積もると、第1励起エネルギーについて

はある程度再現できているが、第2励起エネルギー、第3励起エネルギーに関しては、それぞれ0.08eV, 0.12eV程度過小評価してしまうことが見受けられた。以上から、光合成アンテナ系の電子状態を表現する上で、励起子モデルは1つの電子状態モデルと成り得るが、励起エネルギーの分裂幅が大きく関与する第2励起状態以上のエネルギーを定量的に議論する際は、励起子モデルをそのまま応用することは出来ないと結論付けられる。しかし、B850(18分子集合体)全系の電子状態を直接得ることもできないので、全系の波動関数と励起子モデルの差を埋め合わせるような補正関数の導入が必要と考えられる。即ち、2分子系では、励起状態の波動関数として

$$\Phi_{AB}^e = C_A \phi_A^e \phi_B^g + C_B \phi_A^g \phi_B^e + C_{err} \Phi_{AB}^{err} \quad (4)$$

のようにモデル化する。励起子モデルに続き、隣り合う2分子が関与する補正関数が、波動関数に重要な寄与を与えるものと考え、隣り合う3分子以上が関与するような補正関数はモデルに組み込まないことにする。

【計算方法】光合成アンテナ系を構成するBChla分子について、1分子の基底状態、励起状態については、Gaussin03プログラムを用いてHF/3-21G*基底、CIS/3-21G*基底で構造最適化計算を行い、2分子以上における励起エネルギー等の情報は、1分子計算で得られた構造をそのまま用いて、HF/3-21G*基底、CIS/3-21G*基底(構造最適化計算はしていない)で計算を行った。

【光合成アンテナ系における励起エネルギー移動速度の算出】解析の対象としている光合成アンテナ系¹は、非常に対称性の高い円形構造を成しており、励起エネルギーの受け手である分子集合体B850は、分子間の相互作用が大きいいため、電子状態を励起子モデルで近似することによって議論が展開される。その際に、B850を構成する全ての分子が同一の電子状態にあるものとみなす、全励起子モデルを採用することが一般的であるが、実際の光合成アンテナ系においては、周囲の環境によって系が掻き乱され、全分子が同一の電子状態にある描像は考えにくい。また、全励起子モデルでは、B800とB850を構成する各々の分子間の距離が異なり、それぞれの間で励起エネルギー移動に対する寄与が異なるにもかかわらず、B850全分子が励起エネルギー移動に対して同等の寄与をしているものとみなしていることになる。そこで、局所的に励起状態が実現される部分励起子モデル²を採用し、励起エネルギー移動速度を導出した。全励起子モデルでは、系の対称性から殆どの準位が光学的に禁制であったが、その対称性が崩れ、全ての準位が励起エネルギー移動に関与することができ、また、B800とB850の吸収ピークの差が小さくなるため、フェルスターの速度論の範囲でも、大きな速度定数が期待できる。数値計算の結果として、全励起子モデルを用いて、励起エネルギー移動速度を再現している論文での文献値³との速度比を導出し、その速度比から具体的な速度定数として、BChla分子7分子で部分励起子モデルを構成したとき、0.83ps(時定数)(実験値は0.7ps⁴)を算出した。しかしながら、部分励起子モデルの波動関数は、前述の理由から、分子集合体の波動関数を表現するには不十分であり、速度定数算出の際に必要な各励起準位への励起エネルギーが誤って見積もられていると考えられ、電子状態モデルを見直し、より厳密な議論をする必要があると考えている。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- 1) G.McDermott, S.M.Prince, A.A.Freer, A.M.Hawthornthwalte-Lawless, M.Z.Paplz, R.J.Cogdell and N.W.Isaacs, *Nature*, **1995**,374,517 2) 菅沼敏弘、修士論文、名古屋大学理学研究所 3) H.Sumi *Luminescence*, **2000**,87-89,71
4) A.P.Shreve, J.K.Trautman, Harry A.Frank, T.G.Owens and A.C.Albrecht, *Biochem.Biophys.Acta*, **1991**,1058,280