

光化学系 II の光合成反応中心の励起状態に関する理論的研究

(京大院工) ○北川 裕也, 長谷川 淳也, 松田 建児

【序】紅色細菌の光合成反応中心における光誘起電子移動は X 線構造、分光実験、理論計算などから詳細に研究された。他方、高等植物やシアノバクテリアに存在する光化学系 II(PSII) については、近年になって反応中心の X 線結晶構造が報告された^[1]。PSII は酸素発生型の光合成色素蛋白質複合体である。PSII 反応中心は紅色細菌反応中心と進化的に同一の起源を持つと考えられ、構造の類似性から紅色細菌と同様の電子移動が起こると考えられてきた。ところが紅色細菌においてはスペシャルペア **P** から光誘起電子移動が起こるのに対し、近年の PSII の分光実験では反応中心の光吸収スペクトルが紅色細菌と異なるうえ、電子移動が **Chl_{D1}**(図 1)から起きることが示された^[2]。今回、量子化学計算を用いて、シアノバクテリア *T. elongatus* の PSII と紅色細菌 *Blc. viridis* の反応中心の励起状態における電子構造の違いについて比較、検討を行なった。

【結果と考察】まず X 線結晶構造をもとに、PSII と紅色細菌の反応中心における色素六量体 (**P**, **Chl**, **Pheo**, 図 1 参照)について CIS/6-31G(d)で励起状態の計算を行なった。その結果、紅色細菌では **P** に由来する第一励起エネルギーが単量体 **P_{L, M}** と比べ 0.20~0.22 eV 低エネルギーシフトした、これは以前の SAC-CI 計算^[3]とよく一致する。他方、PSII における **P** の低エネルギーシフトは 0.01~0.05 eV 程度であった。図 2 に実験からの光吸収スペクトルとの比較を示す。計算結果をもとに作成したスペクトルの形状は反応中心の光吸収スペクトル^[2, 4]と定性的に一致した。

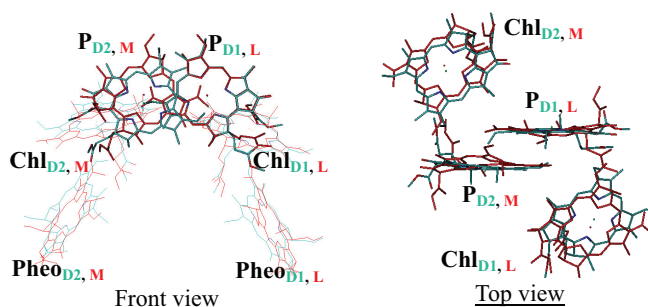


図1. PSII(青)と紅色細菌(赤)の色素六量体の配向の比較。

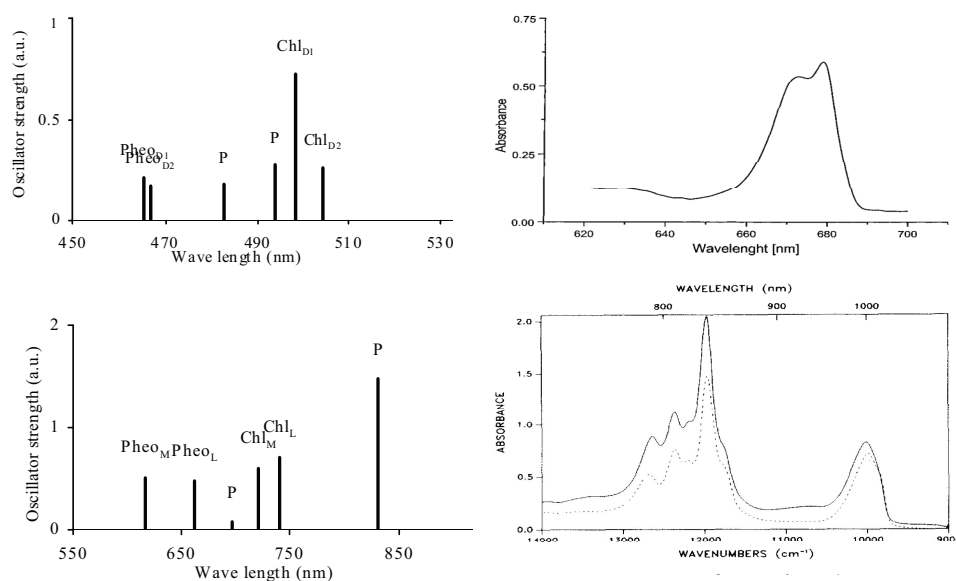


図 2. CIS/6-31g(d)計算による PS II 色素六量体の励起スペクトル(左上)と PSII 反応中心の光吸収スペクトル(右上)^[2]及び、紅色細菌の色素六量体の励起スペクトル(左下)と紅色細菌反応中心の光吸収スペクトル(右下)^[4]。

これらの結果を理解する為、PSII と紅色細菌の X 線構造を比較した。P の面間距離及び Chl-Pheo 間の配向はほぼ一致するが、図 1 に示すように、P における単量体の配向について最大で約 2 Å、P-Chl 間の配向について最大で約 1.5Å 程度のずれが観られた。スペシャルペアの励起状態の違いがどちらに起因するかを明確にする為、PSII の色素配向を紅色細菌の色素配向に合わせるようにシフトさせた 3 つの反応中心色素四量体(P, Chl)をつくり、励起状態の計算を行なった。PSII の X 線構造から P_{D1} を基準として、Chl のみ(Model 1)、P_{D2} のみ(Model 2)、P_{D2} と Chl(Model 3)を紅色細菌型の配向へ変位させた。これらの計算の結果を表 1 に示す。

Model 1 では X 線構造と比較して顕著な励起エネルギーの減少は見られなかったのに対し、Model 2, 3 では単量体 P_{D1,2} と比較して P に由来する励起エネルギーが 0.13~0.17 eV 減少した。従って、PSII と紅色細菌における励起状態の違いは、P_{D2} の配向の変化が原因であることが明らかになった。

表 1. PSII 四量体モデルにおけるPの励起エネルギー (eV)

Model	E _{EX}
単量体P _{D1,D2}	2.56, 2.52
X線構造	2.52
Model 1	2.52
Model 2	2.39
Model 3	2.39

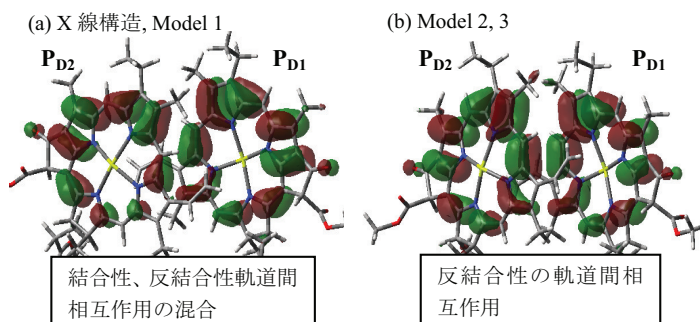


図 3. PSII における P の配向の違いによる軌道間相互作用の違い。

この結果を解析するため、分子軌道及び軌道エネルギーの比較を行なった。PSII の X 線構造及び Model 1 では図 1 に見られるように P_{D1}, P_{D2} が非対称的に二量化しているため、P における結合性、反結合性の軌道間相互作用の打ち消し合いが生じている。その結果、X 線構造及び Model 1 では二量化の影響が小さくなっている。他方、Model 2, 3 では P_{D2} を紅色細菌型に変位させたため、P 間により強い軌道間相互作用が生じ HOMO-LUMO gap が狭くなっている(図 3)。結果として、PSII では紅色細菌に比べ、P の第一励起エネルギーの減少幅が小さくなる起こることが示唆された。

さらに P_{D2} の配向の変化の起源を理解するために、PSII と紅色細菌の蛋白質構造を比較した。P_{D2} に近接する D2 subunit の 4 本の helix (C, CD, D, E)について調べた結果、P_{D2} の配向変化における原子の変位は CD helix の変位と相関があることが示された(図 4)。

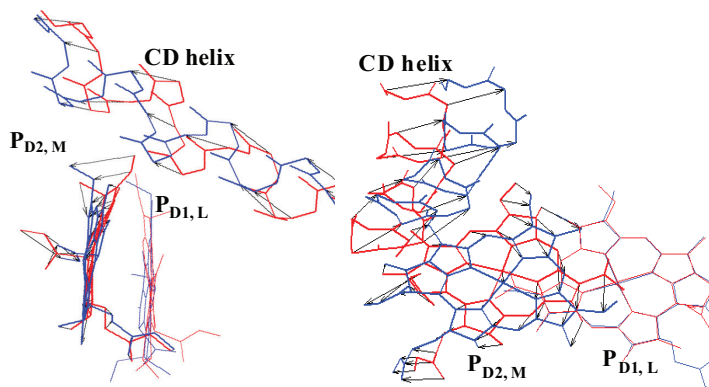


図 4. P_{D2} の配向変化と CD helix の変位の比較。P_{D2} と CD helix の変位のベクトルに相関が見られる。(青: PSII, 赤: 紅色細菌)

References

- [1] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831.
- [2] V.I. Prokhorenko, and A.R. Holzwarth, *J.Phys.Chem. B* **2000**, *104*, 11563.
- [3] J. Hasegawa, K. Okawa, and H. Nakatsuji, *J.Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10410.
- [4] D. Tang, R. Jankowiak, G. J. Small, *Chemical Physics* **1989**, *131*, 99