

## 光合成バクテリア反応中心における電子トンネル移動機構

(京大院・理) 鬼頭・西岡 宏任, 安藤 耕司

## Electron Tunneling Mechanisms in Bacterial Photosynthetic Reaction Center

(Kyoto Univ.) Hirotaka Kitoh-Nishioka, Koji Ando

序) 光合成や内呼吸などの生体エネルギー変換では、蛋白質環境下におけるクロロフィルやヘムなどの redox center 間の電子移動反応が重要な役割を果たしている。この生体電子移動は、redox center 間を電子が長距離(5~30 Å)トンネル移動することで反応が実現されている。そのため、トンネル媒体である蛋白質の構造や化学的性質が、Marcus の式中の電子的相互作用項( $T_{DA}$ )を介して反応速度( $k_{DA}$ )に大きく影響する。

$$k_{DA} = \frac{\hbar}{2\pi} |T_{DA}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\lambda\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{(-\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

例えば、同程度の redox center 間距離の電子移動であっても、蛋白質環境の違いで反応速度が四桁も異なる測定結果が得られることがある。しかし、トンネル媒体として蛋白質がどのように電子移動の速度( $T_{DA}$  値)を制御しているのかはよく分かっていない。特定のアミノ酸残基が、電子移動をガイドする(トンネル)導線として働いているのだろうか? 蛋白質の電子状態に基づく理論解析がこの長距離電子トンネル移動のメカニズムを理解する上で重要となるが、redox center に加えて巨大な蛋白質に対して通常の非経験的量子化学計算を用いると計算コストが膨大になってしまう。

そこで、我々はフラグメント分子軌道(FMO)法を利用した新しい電子移動経路解析法を開発した[1]。常行らの FMO-LCMO 法[2]を利用すると、FMO 計算から得られる結果から、フラグメントの MO を基底とする系全体の一電子 Hamiltonian を作ることができる。フラグメントの局在化軌道を利用することで、効率的に  $T_{DA}$  計算や経路解析のための摂動計算を実行することができる。本研究では、我々の手法を光合成バクテリア *Blastochloris viridis* の反応中心(RC)蛋白質に適用した[3,4]。

**Method)** FMO-LCMO Hamiltonian を基に、3つの異なる摂動法から  $T_{DA}$  を求めた。

- (1)系全体のフロンティア軌道に対する一般化 Mulliken-Hush(GMH)法 [3,4]
- (2)Bridge Green 関数(GF)を使って縮約した有効2状態 Hamiltonian の非対角項から計算 (Bridge GF) [1,3,4]
- (3)fragment MO 間の重なりを考慮した Lippmann-Schwinger 方程式に基づく散乱理論 (LS)から計算(本研究では4次の項まで考慮) [4]

トンネル経路は、(2)の結果から fragment 間のトンネリングカレント[1]として計算ができ、(3)の結果からも fragment MO 間の相互作用の伝播という形式で解析することが可能である。また、Hamiltonian をフラグメントの valence MO のみで構築する(FMO-LCVMO 法)ことで、 $T_{DA}$  計算とトンネル経路解析部分の計算コストを大幅に減少させることができる。[1,3,4]

(以下では、系全体に対して通常の制限/非制限 Hartree-Fock 法を用いて得られた結果は RHF/UHF と記し、FMO-LCMO 法の結果と区別した。)

計算例) 第一キノン(MQ)から第二キノン(UQ)への電子移動に対する適用例を紹介する。X線結晶構造データ(1PRC)を用いて、図1(a)のように電子状態計算に用いるモデル系を構築した。天然では図のように高スピン( $S=2$ )状態の非ヘム鉄( $\text{Fe}^{2+}$ )が存在している。 $\text{Fe}^{2+}$ を枯渇させたRCや他の二価金属イオンに置換したRCでも電子移動速度の測定値はほとんど変わらないことから、 $\text{Fe}^{2+}$ は電子移動経路として使われていないと考えられている[5]。そこで、図1(a)のモデル系に加えて、 $\text{Fe}^{2+}$ を取り除いた場合と $\text{Zn}^{2+}$ に置き換えた場合に対しても、我々の経路解析法を適用した。図1(b)-(d)は、トンネリングカレントの計算結果である。天然の $\text{Fe}^{2+}$ が存在する場合は $\text{Fe}^{2+}$ とHis L190が主要経路になっており、 $\text{Zn}^{2+}$ に置き換えるとHis M217の経路としての役割が強くなり、 $\text{Fe}^{2+}$ が枯渇した場合はHis M217とHis L190のみで電

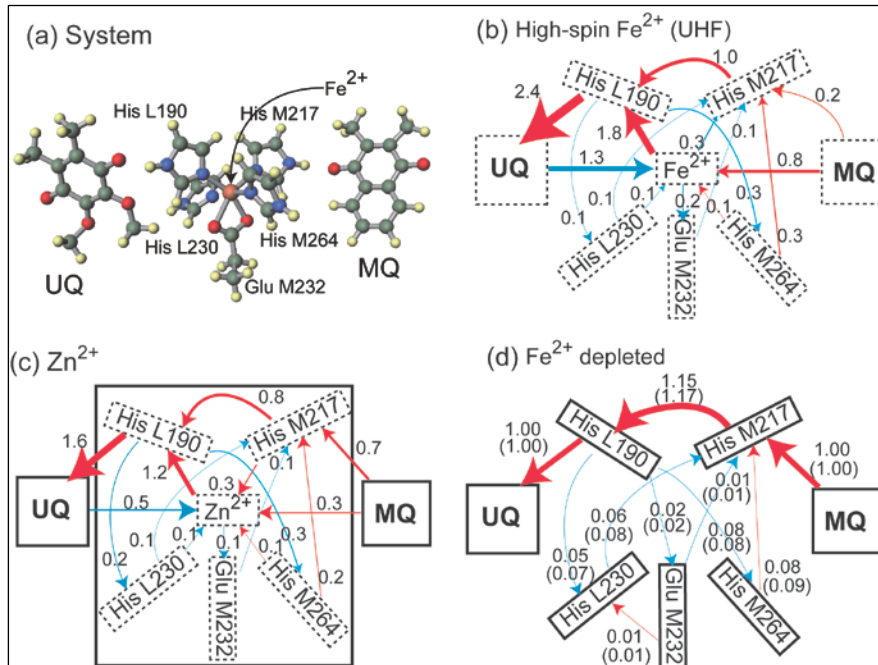


図1 (a)モデル系(b)-(d)トンネリングカレントの計算結果(solid square はFMO計算のフラグメントを表わしている。6-31G(d)を使用)

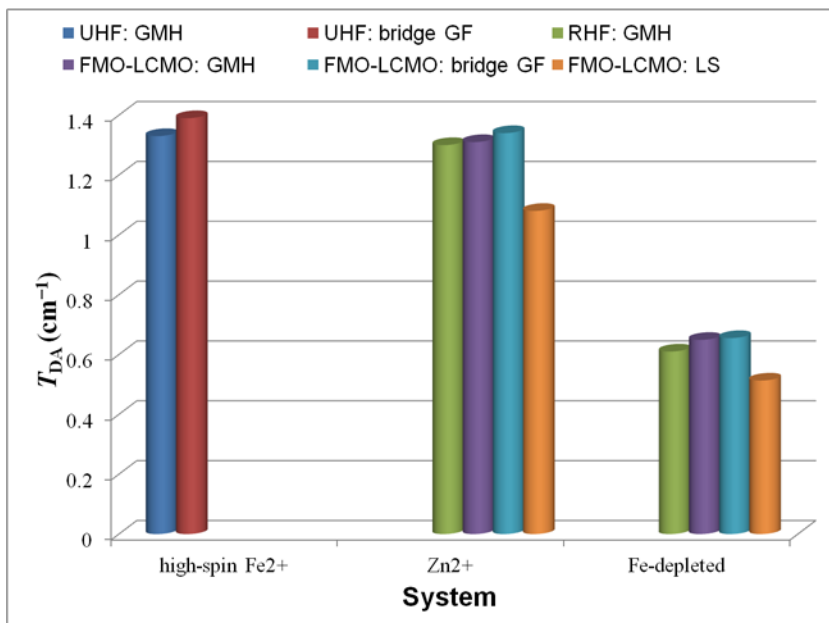


図2  $T_{DA}$ の計算結果(6-31G(d)を使用)

子移動が起こっていることが分かった。

図2は $T_{DA}$ の計算結果である。図1で示したように $\text{Fe}^{2+}$ の枯渇・ $\text{Zn}^{2+}$ への置換によって主要トンネル経路が大きく変わったのに対して、その経路を使って伝播される $T_{DA}$ 値自体は天然のものどあまり変わっておらず、実験[5]とよく対応する結果となった。謝辞) 本研究の一部は京都大学学術情報メディアセンターのスーパーコンピュータ共同研究制度(若手奨励枠)による。

引用文献) [1] H. Nishioka and K. Ando, *J. Chem.*

*Phys.* **134** (2011) 204109. [2] S. Tsuneyuki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **476** (2009) 104. [3] H. Kitoh-Nishioka and K. Ando, submitted. [4]第15回理論化学討論会(2D2b). [5] Debus *et al.* *Biochemistry* **25** (1986) 2276.