

4P100

溶液中のバクテリオクロロフィル a の励起状態に関する理論的研究
(分子研¹, 学振 PD², ワシントン大・生化³, 海外学振⁴, 京大院・理⁵, 総研大⁶)
東 雅大^{1,2}, 小杉 貴洋^{3,4}, 林 重彦⁵, 斉藤 真司^{1,6}

Theoretical Studies on Excited States of Bacteriochlorophyll a in Solutions

(Institute for Molecular Science¹, JSPS Research Fellow², University of Washington³,
JSPS Postdoctoral Fellow for Research Abroad⁴, University of Kyoto⁵, SOKENDAI⁶)
Masahiro Higashi^{1,2}, Takahiro Kosugi^{3,4}, Shigehiko Hayashi⁵, Shinji Saito^{1,6}

クロロフィルやバクテリオクロロフィルは光合成で重要な役割を果たす分子である。近年、単量体 1 つにつきバクテリオクロロフィル a (BChl a) を 7 つ含む光捕集アンテナの Fenna-Matthews-Olson タンパク質において、長時間量子コヒーレンスを伴って励起エネルギー移動が起こることが実験的に示されて注目を集めている。そこでは、異なる環境に置かれた各サイトの BChl a の励起エネルギーは、約 1 kcal/mol と非常に狭い範囲内に存在していると考えられている。

このような系のダイナミクスを分子レベルで取り扱うためには、BChl a の励起状態の性質を正確に取り扱う必要がある。そこで我々は、まず溶液中の BChl a の性質に注目する。BChl a の第一励起状態への吸収スペクトルは、様々な溶媒に対してほとんど変化しないという性質があるが、何故そうなるのかよく分かっていない。本研究では、QM/MM-RWFE-SCF 法 (*J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, 322) を用いて、いくつかの溶媒中で BChl a の励起エネルギー計算を行った。その結果、吸収スペクトルの溶媒依存性が非常に小さいのは、基底状態から第一励起状態に遷移した時の Dipole の減少による不安定化と負電荷がカルボニル基に飛ぶことによる溶媒との水素結合の安定化が打ち消し合うことによって、溶質-溶媒間の相互作用が基底状態と励起状態でほぼ一定に保たれるためであることが分かった。また、用いる電子状態手法に結果が大きく依存することも分かった。詳細は当日議論する。