

光合成反応中心における電子移動のポテンシャル面に関する理論的研究

(京大院工) ○清田泰臣、藤本和宏、長谷川淳也、中辻博

【緒言】

光合成細菌の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由する。本研究室では光合成反応中心における経路選択性について、速度定数に比例する電子的因子により理論的研究を行ってきた^[1,2]。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、そのポテンシャル面や色素の構造緩和について研究を行った。この系においても、光合成反応中心における光誘起電子移動は Special Pair (P) から Bacteriopheophytin (H) へと、擬二回回転対称に並んだ色素の L 鎖側を選択的に経由する (図 1)。

このような巨大分子系を取り扱うために、本研究室では量子化学計算ソフト Gaussian をベースとした QM/MM 法を開発した。今回この 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。まず、QM/MM 法により、電子移動に伴う色素の構造緩和を評価した。次に CT 励起状態と各色素の局所的な励起状態をバランスよく記述するために SAC-CI 計算を用いて、垂直遷移に関する情報を得た。また、ポテンシャルエネルギーに寄与する要因として、タンパク質の静電場から受ける静電エネルギーの変化に着目した。

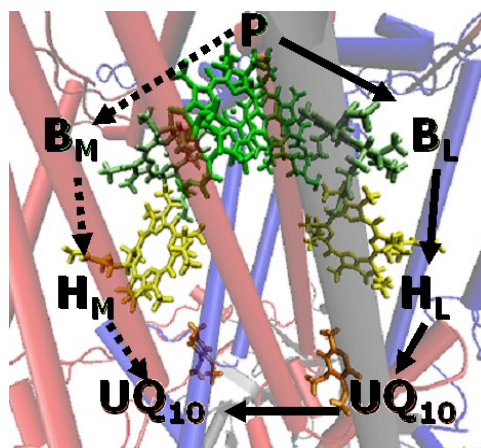


図 1 : *Rhodobacter Sphaeroides* の光合成反応中心

【計算】

色素 Special Pair (P)、Bacteriochlorophyll (B)、Bacteriopheophytin (H) の各々について基底、励起、イオン化状態の構造を QM/MM 法により決定し、緩和エネルギーを求めた。計算においては、側鎖であるフィチル基に関しては MM 領域 (Amber) として扱い、QM 領域には基底状態およびイオン化状態の構造最適化には

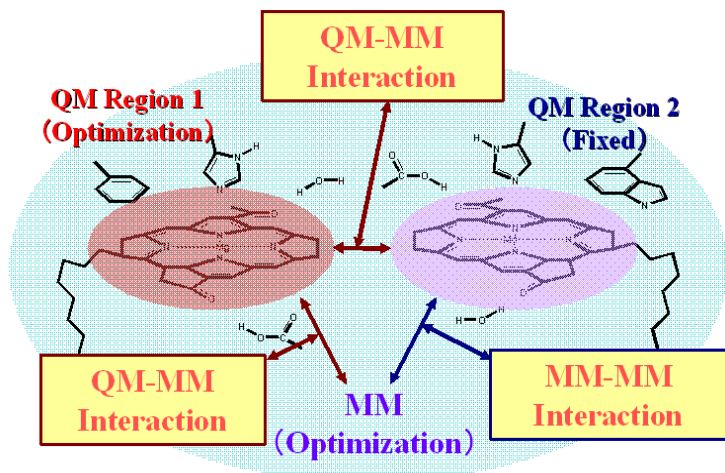


図 2 : QM/MM 法による繰り返し計算の概念図

密度汎関数法 (b3lyp/6-31g) を、第一励起状態の構造最適化には CIS/6-31g 用いた。また CT 状態 (P^+B^-H , $P^+B^-H^-$) の構造緩和を評価するため、複数の QM 領域を設け、繰り返し計算を行った。繰り返し計算の概念図を図 2 に示した。

励起状態は、SAC-CI 法を用いて計算を行った。CT 励起 (P^+B^-H , $P^+B^-H^-$) の評価のため、L 鎖側の色素 (PB_LH_L) と M 鎖側の色素 (PB_MH_M) を 1 つの系として扱い計算を行った。基底関数は、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】

まず色素の構造緩和の効果について述べる。Special Pair(P)、Bacteriochlorophyll(B)、Bacterio-pheophytin(H)について基底、励起、イオン化、アニオン化状態の構造を決定した。表1に、各色素の各状態について基底状態の構造からの緩和エネルギーをまとめた。表2には、電子移動の各状態における緩和エネルギーをまとめた。その結果、 $P^*B_LH_L$ 状態と比較して $P^*B_LH_L^-$ 、 $P^*B_LH_L^+$ 状態の構造緩和エネルギーが大きいことが分かった。また、色素の環部分の構造変化は0.05 Å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 Å未満であることから、妥当であると考えられる。

次に、電子移動過程のポテンシャルエネルギー面におけるタンパク質の静電効果を評価した。各状態におけるタンパク質と色素の静電相互作用による補正は $P^*BH < P^*BH^+ < P^*BH^-$ の順に大きくなることが分かった。

そこで構造緩和効果と蛋白質からの静電効果を含めて、電子移動の各状態におけるポテンシャルエネルギーを見積った。図3にPの局所的励起状態(P^*BH)を基準とした各状態のポテンシャルエネルギーを示す。気相中の計算結果では、ポテンシャルエネルギーが $P^*BH < P^*BH^+ < P^*BH^-$ の順に増加する。これに静電効果と構造緩和効果を考慮することで、ポテンシャルエネルギーはCTに伴い $P^*BH > P^*BH^+ > P^*BH^-$ と減少することが分かった。この結果から、タンパク質からの静電相互作用と構造緩和効果の両方が電子移動過程のポテンシャルエネルギー面を決定する要因であることが示唆された。

また、タンパク質と色素の静電相互作用について、L鎖側とM鎖側で静電ポテンシャルエネルギーを比較したところ、L鎖側がM鎖側より約10kcal/mol以上大きい安定化が得られることが分かった。電子移動の経路選択性については、タンパク質の静電効果の寄与も考えられ、これまでの電子的因子の結果を総合して検討を進めている。

現在、静電場を含めたCT状態の緩和エネルギーを評価するため、複数のQM領域を設定した場合のQM/MM法により構造緩和を計算している。さらに、得られた構造を用いて、タンパク質の静電場中での大規模なSAC-CI計算を行う予定である。

[表1]各色素の基底状態における最適化構造からの緩和エネルギー (単位[kcal/mol])

	P	B _L	H _L
アニオン化	-	26.2	19.7
イオン化	35.1	-	-
一重項励起	40.4*1	-	-

*1 見積値(計算中)

[表2]各色素の最適化構造を用いて計算した状態間のエネルギー差

	総和[kcal/mol]
$\Delta E(P^*B_LH_L - PB_LH_L)$	40.4*1
$\Delta E(P^*B_LH_L^+ - PB_LH_L)$	61.3
$\Delta E(P^*B_LH_L^- - PB_LH_L)$	54.8

*1 見積値(計算中)

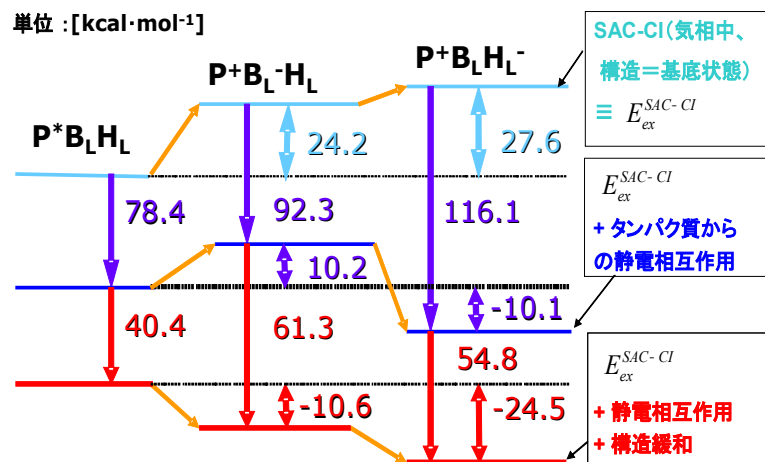


図3 : SAC-CI法による気相中の電子移動過程のポテンシャルエネルギー面

[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)