

1P34

光合成反応中心における電子移動の エナジェティクスに関する理論的研究

(¹京大院工、²量子化学研究協会) 清田 泰臣¹、藤本 和宏¹、長谷川 淳也¹、中辻 博^{1,2}

E-mail: kiyota@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

【序】光合成細菌の光合成反応中心における光誘起電子移動過程は、special pair(P)から bacteriopheophytin(H)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(図1)。本研究室では以前より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]。現在まで、この光誘起電子移動過程におけるエナジェティクスの解明に向け、複数の色素を含んだ巨大系の構造最適化ができるようなQM/MMプログラムの開発を行ってきた。今回、紅色光合成細菌*Rhodobacter sphaeroides*を対象として、複数のQM領域を self-consistent に構造最適化できるQM/MMプログラムを開発し、光合成蛋白質の電子移動過程における各状態の構造最適化を行った。

【計算と結果】今回開発した QM/MM アルゴリズムでは、ある1つのQM領域を計算する際は、他のQM領域をMM領域と同等に扱っている。QM領域の atomic charge は静電ポテンシャルを最小二乗フィット(ESP fit charge)して計算し、構造最適化のステップ毎に更新している。図2にフローチャートをまとめた。

Special pair(P)、bacteriochlorophyll(B_A, B_B)、bacteriopheophytin(H_A, H_B)をQM領域として取り扱い、基底状態(PBH)、Pの局所励起状態(P*BH)およびCT状態(P⁺B⁻H, P⁺BH⁻)の構造最適化を行った。側鎖であるフィチル基に関してはポルフィリン環の電子状態に影響を与えない箇所よりMM領域(Amber)とし、基底状態およびイオン化状態の構造最適化に密度汎関数法(b3lyp/6-31g)を、第一励起状態の構造最適化にCIS/6-31gを用いた。図3に示すように、基底状態の force、displacementの収束が確認できた。

当日は開発した QM/MM プログラムの詳細とともに、得られた各状態の構造より、光合成反応中心における電子移動過程のエナジェティクスについて説明する予定である。

[1] J.Hasegawa and H.Nakatsuji J.Phys.Chem.B 102, 10420-10430(1998)

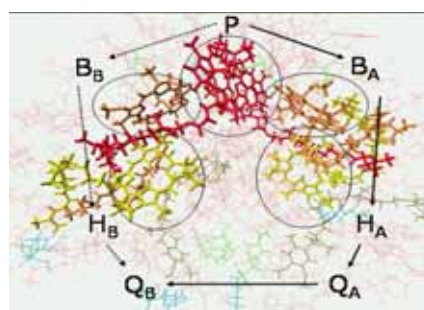


図1: *Rhodobacter sphaeroides* の光合成反応中心

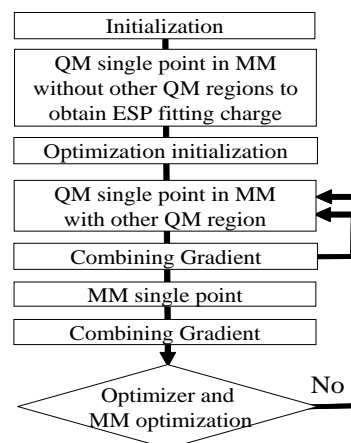


図2: 開発した QM/MM プログラムにおける計算アルゴリズム

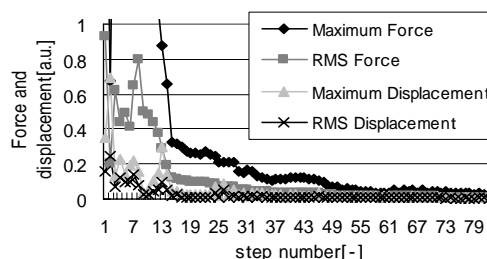


図3: 基底状態の構造最適化における force, displacement の収束状況