

## 3C2b

蛋白質中長距離電子移動反応でおこる Condon 近似の破れについての理論的研究

名城大学大学院総合学術研究科 西岡宏任・垣谷俊昭

nishioka@ccmfs.meijo-u.ac.jp

### ● Introduction

従来、蛋白質中電子移動の反応速度式は、電子トンネル行列要素  $T_{DA}$  の二乗と Franck-Condon 因子の積の形で表される。この場合、 $T_{DA}$  は核の運動に依存しないとする Condon 近似が用いられている。しかし、分子動力学シミュレーションを実行し、各スナップショットの蛋白質構造の電子状態から  $T_{DA}$  を計算すると、 $T_{DA}$  は数 10fs で 2~3 桁の激しい変動をおこすことが分かった [1,2]。このシミュレーションから観測される  $T_{DA}$  の揺らぎが、電子移動の反応速度にどのような影響を与えるかを調べた。

### ● Theory and Method

紅色光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* の bacteriopheophytin から第一 quinone への電子移動系を対象とした。300K の分子動力学シミュレーションを実行し、平衡後の 515ps のトラジェクトリーに対して、1fs 毎にグリーン関数を用いて  $T_{DA}$  を計算した。蛋白質構造の電子状態は、拡張ヒュッケル法を用いて解いた。

我々が導出した non-Condon 電子移動速度式は、 $T_{DA}$  の時間相関関数をフーリエ変換したものと、Franck-Condon 因子の畳み込み積分の形で表される [3]。  $T_{DA}$  の時間相関関数は、分子動力学シミュレーションの軌跡上で求めたものに量子補正を行って使用する。また、我々の導出した速度式は、弾性トンネルと非弾性トンネルの 2 つのトンネル機構の成分に分けることができる [3]。  $T_{DA}$  の動的性質は、非弾性トンネル機構に寄与する。

### ● Results

シミュレーションから得られた  $T_{DA}$  の規格化時間相関関数は、指数関数型に減衰し、その相関時間は約 60fs と速い [3]。この相関関数から電子移動速度の計算し、その自由エネルギーギャップ依存性を調べた。通常 Condon 近似を用いた理論では、電子移動速度は自由エネルギーギャップにガウス関数型に依存し (Marcus のエネルギーギャップ則)、エネルギーギャップが増えるにつれて速度が減少する逆転領域が現れる。しかしシミュレーションのデータから計算された反応速度は、 $T_{DA}$  の揺らぎによって非弾性トンネル機構が働き、大きなエネルギーギャップ領域では速度の減少が著しく緩やかになる異常逆転領域が現れることが分かった [3]。

### Reference

- [1] Kawatsu, Kakitani, Yamato (2002) *J. Phys. Chem. B*, 106, 11356
- [2] Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (2005) *J. Phys. Chem. B*, 109, 1978
- [3] Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (2005) *J. Phys. Chem. B*, 109, 15621