

# 光合成反応中心の励起状態と電子移動

— SAC-CI理論による研究 —

中辻 博・長谷川淳也・大川和史

植物や一部の細菌にみられる光合成は地球上の生命活動を支えるきわめて重要な化学反応である。その初期過程における反応中心での光誘起電子移動は効率の高さと移動経路の選択性ゆえ、光エネルギー変換系や電子移動系の構築原理に関する科学的、工学的関心もたれてきた。本稿では光合成反応中心の電子スペクトルと光誘起電子移動の経路選択性のメカニズムを、最先端の理論化学の手法を使って研究した結果を紹介したい。

**Key words** 【光合成反応中心】【励起状態】【電子移動】【電荷分離】  
【電荷再結合】【理論化学】【SAC-CI法】

はじめに 光合成は地球上の生命活動を支える光駆動のエネルギー貯蔵システムである。その反応中心における電子移動反応は、光エネルギーを化学反応の駆動力に変換する重要な素過程である。本稿では、紅色光合成細菌である *Rhodospseudomonas (Rps.) viridis* の反応中心を取り上げた<sup>1-3)</sup>。この反応中心の基底電子状態や励起状態、電子移動状態を計算するために用いた電子状態理論は、SAC-CI (symmetry adapted cluster-configuration interaction) 法とよばれるもので、電子相関も含めた信頼性の高い非経験的理論として確立しているものである (SAC-CI 法については次ページの囲み記事を参照されたい)。まず光励起過程を明らかにするために、光合成反応中心まるごとの電子励起スペクトルを計算し、わずかに 1.5 eV (500~990 nm) の範囲にある 14 個の吸収に信頼性の高い理論的帰属を与えることができた。反応中心を構成する蛋白質の効果は静電的なモデルで表現したが、おおむね吸収の赤方シフトをもたらすことを示した。次に、SAC-CI 法で算出された

波動関数を用いて電子移動のメカニズムを研究し、その L 鎖選択性を理論的に再現することに成功した。その結果の解析から選択性は色素間の電子的相互作用の大小に由来し、その要因は反応中心での色素の空間配置に基づく分子構造と電子構造により説明されること、電子移動への蛋白質部分の静電的な効果は小さいことを明らかにした。

図 1 に本稿で取り上げる光合成反応中心の色素群を示した。この図は *Rps. viridis* の光合成反応中心の X 線構造<sup>4)</sup> から色素のみを取り出してその空間配列を示したものである。M 鎖と L 鎖ではポルフィリン系の色素であるスペシャルペア [bacteriochlorophyll *b* dimer, (図 1 の P)], bacteriochlorophyll *b* ( $B_L$ ,  $B_M$ ), bacteriopheophytin *b* ( $H_L$ ,  $H_M$ ), ubiquinone (UQ), menaquinone (MQ) がほぼ左右対称性に並んでいる。*Rps. viridis* の反応中心にはシトクロム *c* サブユニット (図 1 上段の C) があり、酸化されたスペシャルペア  $P^+$  を還元する役割を担っている。

Hiroshi Nakatsuji, Jun-ya Hasegawa, Kazufumi Ohkawa, 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町) [Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan] E-mail: hiroshi@sbchem.kyoto-u.ac.jp

Excited States and Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-CI Study

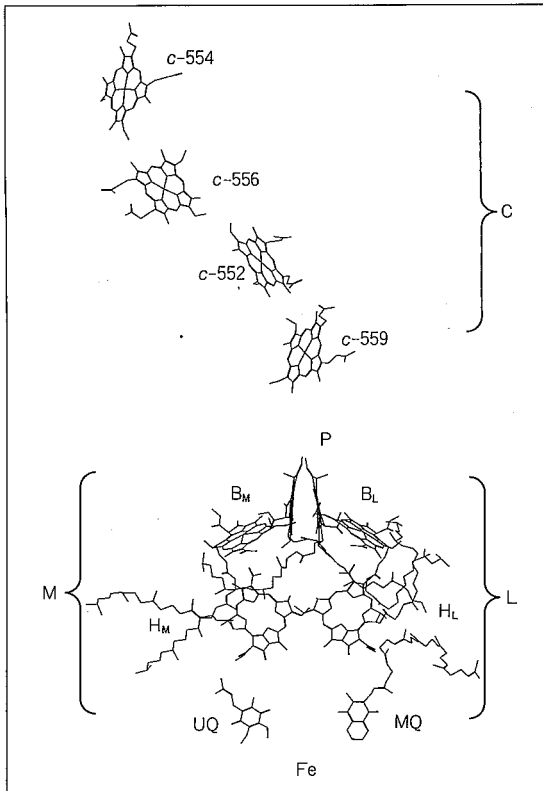


図1 *Rps. viridis* の光合成反応中心に含まれる色素群  
光合成反応中心を構成する蛋白質鎖や水については省略した。C, L, M はこれらの色素が所属する C, L, M 領域を示している。

太陽から届いた光エネルギーは、光を捕集するアンテナ分子などを経て、スペシャルペア P を電子励起するのに使われる。P において励起された電子は、反応中心の L 鎖側を選択的に移動し、H<sub>L</sub>、MQ、UQ と膜を貫通するように移動して、UQ を還元する。この反応は

長距離電子移動であるにもかかわらず、ほぼ 100% の効率で進行し、ほぼ左右対称に並んだ色素群のうち片側の経路、すなわち L 鎖のみを選択的に電子が移動する。この高い選択性と効率はまさに驚くべきことであり、人工系において天然系に勝る収率を得たものはまだ報告されていない。したがって、その反応機構を説明することによって、科学的重要性は言うに及ばず、人工の光合成系や電子移動系の構築原理を考えるうえでの重要な工学的指導原理が得られるものと期待される。

反応中心の電子移動過程については、これまで多数の研究がなされてきたが、信頼性の高い理論的研究は皆無であり、励起スペクトルの帰属、電子移動の経路、とくにその高い選択性と効率の原因はまだ解明されていない。その原因は前述の問題が基底状態と励起状態、励起状態とイオン化状態など、異なる電子状態間の遷移に起因し、これらの電子状態を高い信頼度で計算する方法がなかったことによる。本稿では、筆者がつくりあげてきた SAC<sup>9)</sup>/SAC-CI<sup>6)</sup> 理論を用いて、これらさまざまな電子状態を高い精度で理論計算を行なうことにより、これらの問題について信頼性の高い結果と描像を得ることを目的としている。まず、光励起過程を理解するために、反応中心の電子励起スペクトルの帰属を行ない、次に SAC-CI 法で得られた波動関数を用いて電子移動におけるドナーとアクセプターの電子的相互作用を算出し、電子移動過程の解析を行なう。SAC-CI 理論については、囲み中の解説、および最近のレビュー<sup>7)</sup> を参考にさせていただきたい。

## SAC-CI 法

化学反応を理論的に説明するためには、少なくとも状態間の相対的エネルギー差を数 kcal/mol 程度の精度（化学的精度）で再現しなければならない。よく知られている分子軌道法 [ハートレー・フォック (HF) 法] は全エネルギーの約 95% を記述するといわれるが、その誤差はしばしばこの精度をはるかに上回り、正しい結果を与えないことがある。この理由は HF 法では電子間反発相互作用を電子が感じる平均場として近似するためである。また、HF 法では通常、基底電子状態しか計算することができないので、励起状態を含む化学現象を定量的に研究することはできない。

これら HF 法の欠点を越える有用な理論として、1978 年に SAC/SAC-CI 法が提案された<sup>5,6)</sup>。SAC (symmetry adapted cluster) 法が基底状態の理論であり、SAC-CI (configuration interaction) 法が励起状態やイオン化状態などを計算するための理論である。この方法は平均場近似では記述できない電子間反発の効果（電子相関）を正確に取り込み、さまざまなスピン状態、電荷、サイズの分子の基底状態や励起状態のエネルギーや波動関数を精度よく再現することがわかった<sup>7)</sup>。近年の研究では、ポルフィリンやフタロシアニンなどの励起状態の研究にもその有用性と実用性を発揮している<sup>8-10)</sup>。(中辻 博)

### I. 計算方法

*Rps. viridis* の光合成反応中心の計算は、X線結晶構造解析<sup>4)</sup>によって決められた構造に基づいて行なった。反応中心に含まれる合計11個の色素についてはSAC-CI計算を基底、励起、イオン化、電子付加状態について行なった。色素以外の蛋白質や水については、X線解析によって得られている各原子核上に、あらかじめ推定されている点電荷をおいてモデル化し、その静電的效果を取り入れた。また、スペシャルペアの励起状態の計算にはさらに蛋白質の分極の効果を誘電体近似で取り込んだ。電子波動関数を記述する基底関数としてC, N, Oについては2p-VDZ\*<sup>1</sup>レベルの関数、Hは最小基底関数\*<sup>1</sup>をおおのこの原子核上に置いた。これらの基底は必ずしも十分とはいえないが、これまでの研究によりポルフィリン化合物の低い励起状態を定量的に記述できることがわかっている<sup>8-10)</sup>。SAC-CI計算では2p軌道に由来する分子軌道内での励起配置\*<sup>2</sup>を考慮した。また、シトクロムcサブユニット中のヘムについては1s軌道のみを凍結軌道\*<sup>2</sup>とし、ほかの軌道はすべて計算対象に含めているので、計算精度はほかの色素と比較して優れている。

本稿で紹介する理論計算の特色のひとつに計算対象分子の大きさがあげられる。計算対象として最も大規模な系はスペシャルペアの励起状態であり、基底関数にして578個の関数を含み、SAC-CI計算では300以上の軌道を電子励起\*<sup>2</sup>の対象として考慮している。これは定量性のある理論計算としては現時点で世界最大であり、SAC-CI法の大規模系への汎用性が、このような大規模計算を可能にしている。

### II. 反応中心の励起スペクトル

光合成反応中心の励起スペクトルの計算は、これまでZernerら<sup>11)</sup>やSchererら<sup>12)</sup>により半経験的分子軌道法で行なわれてきた。これらの研究は先駆的な研究

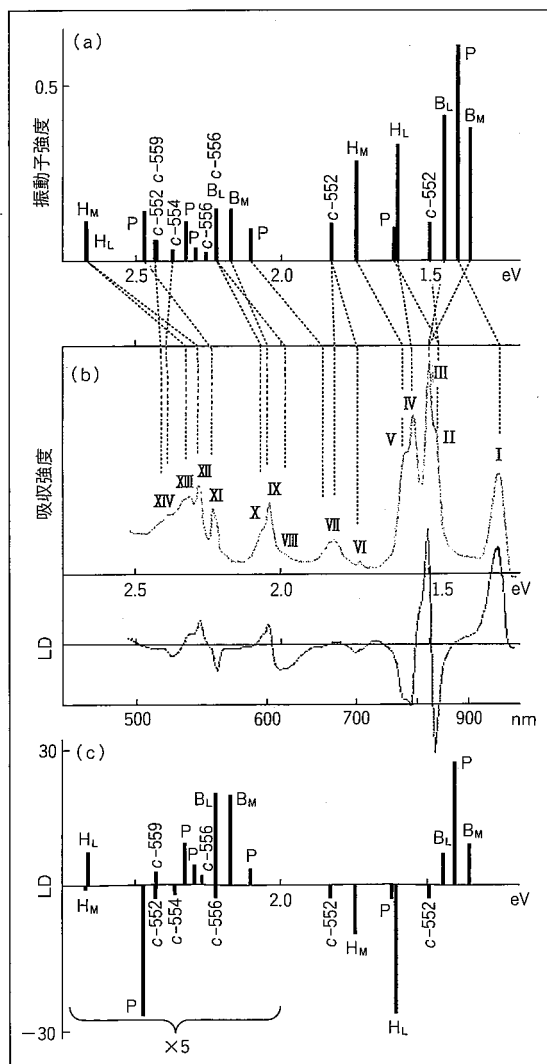


図2 *Rps. viridis* の光合成反応中心の励起スペクトルとLDスペクトル

(a) SAC-CI法による励起スペクトル(蛋白質中での計算). (b) Bretonによる光合成反応中心の励起スペクトルとLDスペクトル(実験). (c) SAC-CI法によるLDスペクトル(蛋白質中での計算).

として評価できるが、ただ方法の信頼性が不明である。たとえばB<sub>L</sub>, B<sub>M</sub>やH<sub>L</sub>, H<sub>M</sub>のQ<sub>x</sub>バンドとよばれる2.0~2.5 eVの吸収帯(図2b)のエネルギーやlinear

\*1 分子軌道法では、分子軌道を基底関数の線形結合を用いて近似する。最小基底関数は各主量子数、各角運動量子数に対して1つの関数を用い、2p-VDZ (valence double zeta basis set for 2p orbitals) ではそのうち2p軌道には2つの関数を用いるものである。

\*2 励起配置とは分子軌道法により得られる占有軌道から非占有軌道に電子励起した状態を表現する関数のことである。凍結軌道とはこうした電子励起の対象にならない軌道を指す。深い内殻軌道からの励起配置は、価電子軌道帯での現象である吸収スペクトルにはほとんど影響を与えないので凍結軌道として扱うことができる。

## I. 計算方法

*Rps. viridis* の光合成反応中心の計算は、X線結晶構造解析<sup>4)</sup>によって決められた構造に基づいて行なった。反応中心に含まれる合計11個の色素についてはSAC-CI計算を基底、励起、イオン化、電子付加状態について行なった。色素以外の蛋白質や水については、X線解析によって得られている各原子核上に、あらかじめ推奨されている点電荷をおいてモデル化し、その静電的効果を取り入れた。また、スペシャルペアの励起状態の計算にはさらに蛋白質の分極の効果を誘電体近似で取り込んだ。電子波動関数を記述する基底関数としてC, N, Oについては2p-VDZ\*<sup>1</sup>レベルの関数、Hは最小基底関数\*<sup>1</sup>をおおのこの原子核上に置いた。これらの基底は必ずしも十分とはいえないが、これまでの研究によりポルフィリン化合物の低い励起状態を定量的に記述できることがわかっている<sup>8-10)</sup>。SAC-CI計算では2p軌道に由来する分子軌道内での励起配置\*<sup>2</sup>を考慮した。また、シトクロムcサブユニット中のヘムについては1s軌道のみを凍結軌道\*<sup>2</sup>とし、ほかの軌道はすべて計算対象に含めているので、計算精度はほかの色素と比較して優れている。

本稿で紹介する理論計算の特色のひとつに計算対象分子の大きさがあげられる。計算対象として最も大規模な系はスペシャルペアの励起状態であり、基底関数にして578個の関数を含み、SAC-CI計算では300以上の軌道を電子励起\*<sup>2</sup>の対象として考慮している。これは定量性のある理論計算としては現時点で世界最大であり、SAC-CI法の大規模系への汎用性が、このような大規模計算を可能にしている。

## II. 反応中心の励起スペクトル

光合成反応中心の励起スペクトルの計算は、これまでZernerら<sup>11)</sup>やSchererら<sup>12)</sup>により半経験的分子軌道法で行なわれてきた。これらの研究は先駆的な研究

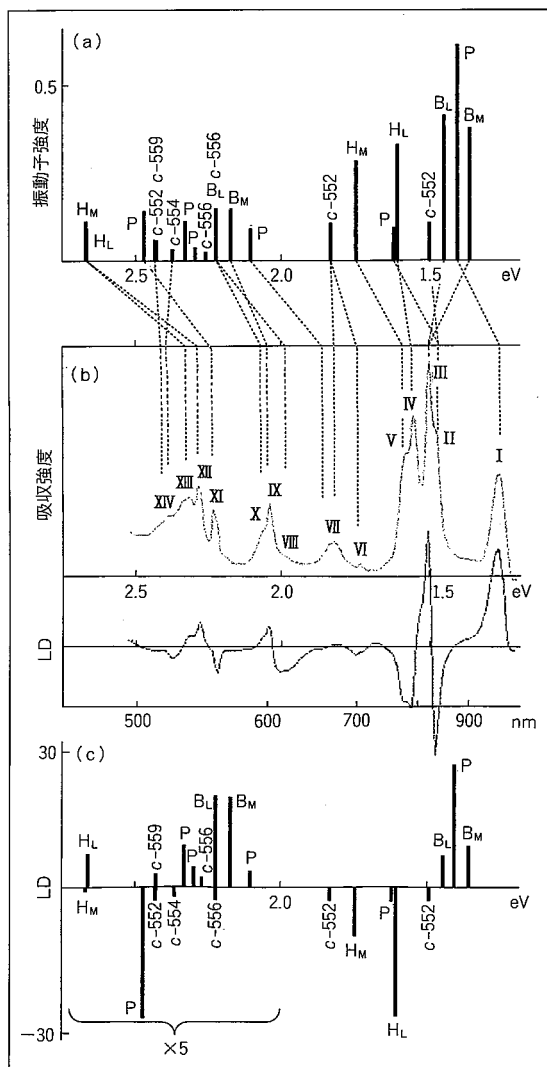


図2 *Rps. viridis* の光合成反応中心の励起スペクトルとLDスペクトル

(a) SAC-CI法による励起スペクトル(蛋白質中での計算)。 (b) Bretonによる光合成反応中心の励起スペクトルとLDスペクトル(実験)。 (c) SAC-CI法によるLDスペクトル(蛋白質中での計算)。

として評価できるが、ただ方法の信頼性が不明である。たとえば $B_L$ ,  $B_M$ や $H_L$ ,  $H_M$ の $Q_x$ バンドとよばれる2.0~2.5 eVの吸収帯(図2b)のエネルギーやlinear

\*1 分子軌道法では、分子軌道を基底関数の線形結合を用いて近似する。最小基底関数は各主量子数、各角運動量子数に対して1つの関数を用い、2p-VDZ (valence double zeta basis set for 2p orbitals) ではそのうち2p軌道には2つの関数を用いるものである。

\*2 励起配置とは分子軌道法により得られる占有軌道から非占有軌道に電子励起した状態を表現する関数のことである。凍結軌道とはこうした電子励起の対象にならない軌道を指す。深い内殻軌道からの励起配置は、価電子軌道帯での現象である吸収スペクトルにはほとんど影響を与えないので凍結軌道として扱うことができる。

dichroism (LD) スペクトルの結果が再現されていない。

図2は反応中心の吸収スペクトルとLDスペクトルについて、実験スペクトル<sup>13)</sup>とSAC-CI法による理論スペクトルを示したものである。同定は点線によって示してある。光合成反応中心の励起スペクトルは、わずか1.5 eV強(500~990 nm)のエネルギー領域に、複雑な構造を示している。SAC-CI法の結果は実験スペクトルを平均0.13 eV(3 kcal/mol)程度の誤差で再現し、光の吸収強度を表わす振動子強度やLDスペクトルの結果もほぼ再現しているため、信頼できる同定が得られていると考えられる。また、酸化状態における*Rps. viridis*の反応中心やシトクロムをもたない*Rb. Sphaeroides*の反応中心の吸収スペクトル<sup>13)</sup>との比較により、帰属を行なうための有益な情報を得ることができた。

実験スペクトルの1.25 eV(990 nm)の吸収はPのHOMO(最高占有軌道)からLUMO(最低非占有軌道)への電子遷移である。励起エネルギーの理論値は1.40 eV(885 nm)であり、0.15 eV(105 nm)過大評価している。LDで得られる遷移モーメントと系のC<sub>2</sub>軸の角度の実験値と理論値はそれぞれ90度と85.1度であり、よく一致している。この状態は2量体であるPのエキシトン・カップリング(単量体bacteriochlorophyll *b*の励起状態間相互作用)によるものである。そのため、吸収強度がほかの単量体、B<sub>L</sub>, B<sub>M</sub>, H<sub>L</sub>, H<sub>M</sub>に比較して大きく出ている。1.46 eV(849 nm)にみられる小さいピークはPのHOMO-1(最高占有軌道より1つ低エネルギーである軌道)からLUMOへの遷移である。その帰属は負のLDピークの値から判断した。1.25 eVにあるPの最低吸収とのエネルギー差(~0.2 eV)は実験とよく一致している。

1.5~1.6 eV付近の吸収については、光吸収後の反応中心の励起スペクトルが観測され、電子移動のL鎖選択性を理由に、1.49, 1.54, 1.57 eV(832, 805, 789 nm)のピークがそれぞれB, H<sub>L</sub>, H<sub>M</sub>に帰属されてきた。今回の結果はこの実験結果を支持する。これらはそれぞれB<sub>M</sub>, B<sub>L</sub>のHOMO→LUMO遷移(Qyバンド), H<sub>L</sub>のHOMO→LUMO遷移(Qyバンド), H<sub>M</sub>のHOMO→LUMO遷移(Qyバンド)である。

*Rps. viridis*の反応中心に結合したシトクロム中の4

つのヘムは、配位子環境が異なるため、異なる位置に吸収がみられる。唯一、第5, 6配位子がともにヒスチジンであるc-552は、バンドII, VI, VIIを構成する。ヘムはポルフィリン骨格を有しておりbacteriochlorophyll *b*に比較して吸収強度は小さい。

励起スペクトルへの蛋白質の環境効果は、点電荷モデルによれば、UQを除いて0.2 eV程度の赤方シフトであった。点電荷モデルで考慮した蛋白質の静電効果は、Bについては比較的大きく、実験によればQy, Qxバンドとも0.1 eV程度、蛋白質中で赤方シフトする。理論値ではQy, Qxはそれぞれ0.07, 0.16 eV赤方シフトしており、実験結果を支持している。連続体モデルで近似した蛋白質分子の電子的分極の効果については、2~2.5 eV(625~500 nm)付近にあるPの電荷移動(CT)状態は、双極子能率が大きいため、0.2 eV程度赤方にシフトする。

図2に示した光合成反応中心の電子スペクトルの帰属はSAC-CI理論を用いることで初めて可能となったものであり、今後の光合成反応中心の分光学的研究の出発点となる重要な意味をもつものである。

### III. 反応中心での電子移動のルートとそのメカニズム

電子移動反応の速度定数は、Marcusらによれば次式で与えられる<sup>14)</sup>。

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{IF}|^2 \frac{1}{(4\pi\lambda RT)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right\}$$

$\hbar = h/2\pi$ ,  $h$ : プランク定数,  $R$ : ボルツマン定数,  $T$ : 絶対温度

この式のなかで $H_{IF}$ はトランスファー積分とよばれ、その二乗は電子的因子とよばれている。この量は反応の始状態(I)と終状態(F)の電子的相互作用の大きさを示しており、その間の遷移確率を表わす。 $\Delta G$ は反応の自由エネルギー差、 $\lambda$ は再構成エネルギー<sup>\*3</sup>であり、これらからなる部分を核因子とよぶ。これらの量は色素だけでなく蛋白質や溶媒を合わせた全系に依存する。これまでの研究では、分子動力学シミュレーションや静電相互作用エネルギーの計算から、電子移動機構の議論が行なわれているが、電子的因子に関しては粗い近似で取り扱われており、いまだに結論を導き

\*3 再構成エネルギー(reorganization energy)とは反応の終状態の非断熱ポテンシャルにおいて、反応の始状態と終状態の構造におけるエネルギーの差である。系が状態遷移を行なったあとの構造緩和によるエネルギー変化を示す量である。

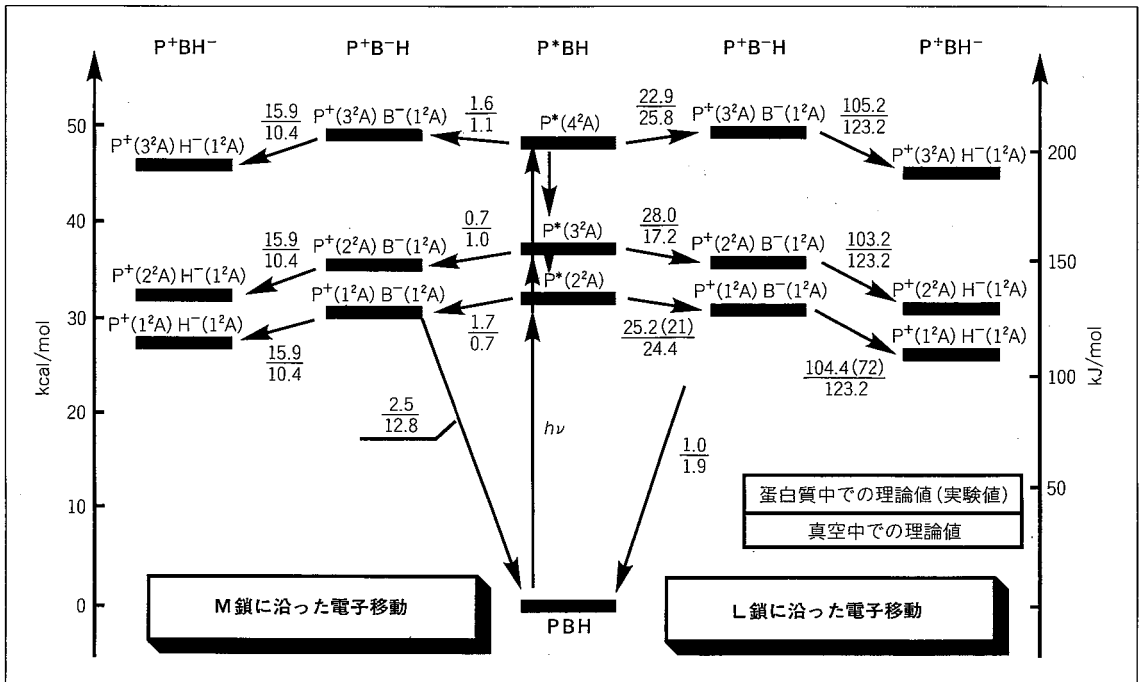


図3 *Rps. viridis* の光合成反応中心の電子移動における電子的因子と状態のエネルギー準位  
 中央の列は反応中心の基底状態 PBH と色素内励起状態 P\*BH について、中央の列を挟んで左側は M 鎖、右側は L 鎖に沿った電子移動状態 P\*B<sup>-</sup>H と P\*BH<sup>-</sup> について示してある。P\*BH, P\*B<sup>-</sup>H, P\*BH<sup>-</sup> はそれぞれ P の励起状態, B へ電子移動した状態, H へ電子移動した状態を意味する。2 段で示した数値は蛋白質中での理論値 (上段), 真空中での理論値 (下段) である。かつこ内の数値は実験値である。いずれも原子単位で表わしてある。

うる研究がなされていない<sup>12,15,16</sup>。電子移動が電子状態遷移であることを考えれば、非経験的な電子状態理論による信頼度の高い波動関数を用いて電子的因子  $H_{IF}$  を計算し解析することは、その機構を理解するうえで本質的に重要であると考えられる。また、実験的な手段では観測できない、または観測しにくい反応について、理論的な研究を行なうことによって、2つの立場の共同研究が可能となり、現象の本質に関する理解と、効率の高い反応系の設計に有用な指針が得られることが期待される。

前節で紹介したように、SAC-CI 法は光合成反応中心の励起スペクトルを精度よく再現できることがわかった。そこで、SAC-CI 法で求めた波動関数を用いて、反応中心の電子移動に対する電子的因子を計算し、解析することによって、電子移動のメカニズムをよりよく理解できるものと期待される。

結果を図3に示す。図3には電子的因子の値が示してある。図中2段で記された数値については、上段は蛋白質中、下段は真空中での理論値を示している。か

つこ内の数字は実験から見積られた値であるが、これらと理論値は近く、今回の理論的研究の妥当性を示している。

図3より、反応中心での電子移動過程をまとめると次のようになる。励起された P が第一励起状態に緩和し (Kasha 則)、遷移確率の大きい L 鎖側の経路に沿って B<sub>L</sub> へ、そしてさらに H<sub>L</sub> へと電子移動が起きる。仮に第一励起状態への緩和に先だって電子移動が起きたとしても、電子的因子の大きさから L 鎖側に沿って電子移動が進行するものと考えられる。P\*B<sup>-</sup>H から PBH への矢印は、電荷再結合の遷移を表わしており、これが起きると電子移動の流れは起こらなくなる。この電子移動を無にしてしまう電荷再結合の遷移確率は、電子移動のものより十分小さく計算され (約1%以下) であり、電荷再結合の進行も電子的因子によって抑制されていることがわかる。

今回、P から B、および B から H への電子移動が、L 鎖選択性を示すことを、電子的因子の大小により説明することができた。P から B への電子移動については

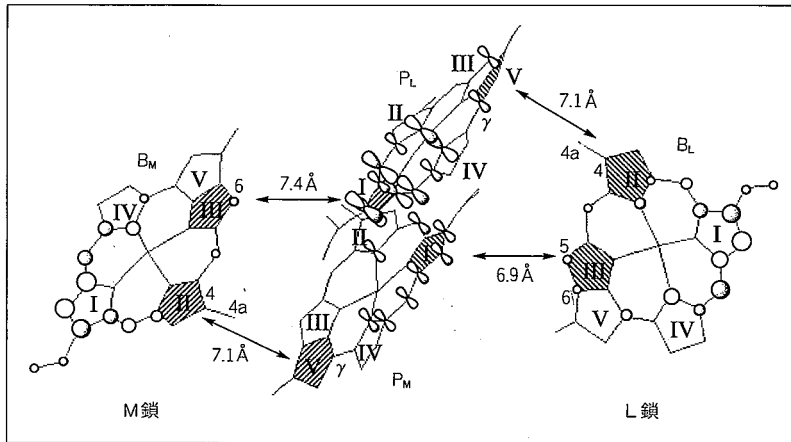


図4 P, B<sub>L</sub>, B<sub>M</sub>の色素の空間配置とLUMOの分布  
各原子からの寄与に分解して示してある。

L鎖側が25.2であるのに対しM鎖側はわずか1.7にし  
かすぎず、実に15倍の差が生じる。これはL鎖を選択  
的に流れる実験結果を説明するに十分な差である。また、  
BからHへの電子移動も同様にL側では104.4であ  
るのに対し、M側では15.9である。したがってこの  
結果は、電子の因子が電子移動の選択性を支配する要  
因であることを示唆している。

このように電子移動の電子の因子から光合成反応中  
心の電子移動の選択性を説明することができた。理論  
的研究の強みは、このように数値的に実験事実を説明

(再現)できるだけでなく、さ  
らにつつこんでその起源を探  
ることができる点にある。つ  
まり、理論では、この現象の  
もととなっている波動関数を  
つかんでいるので、これを解  
析することによって、その現  
象の起源、つまり、“なぜ  
か?”を明らかにすることが  
できるのである。筆者らは、計  
算で得られたSAC-CI波動関  
数を解析することによって、L  
鎖選択性の起源が、光合成反  
応中心の構造(分子構造と電  
子構造を合わせた広義の構造)

に由来することを明らかにすることができた。

図4と図5に反応中心の色素群の構造の概略と、  
LUMO(最低空軌道)の分布を示す。図4はPからB  
への電子移動に対する図である。この電子移動におい  
て、電子はおおまかにいってPのLUMOからBの  
LUMOへ移動するといつてよい。図4にみられるよう  
にPのLUMOが分子の中心(リングI)に電子分布を  
もち、PのリングIに近いBのリングIIIがM鎖に比  
べてL鎖のほうが短いことにより、L鎖とM鎖の電  
子の因子の差をもたらしていることが、解析の結果明  
かになった。つまり図4からわかるように、PとBの  
平均的な距離は、M鎖、L鎖ともに7.1Åであるが、  
PのリングIとBのリングIIIの最近接の炭素原子間  
距離は、L鎖側が6.9Åであるのに対しM鎖側は7.4Å  
であり、L鎖側が0.5Å短い。同様に図5にはBとH  
の色素配置とLUMOの分布を、L鎖、M鎖両方につ  
いて示す。色素の中心間の距離については、L、M鎖  
でほぼ等しいが、LUMOの分布が大きいリングI間  
の2つのC-C間距離についてみると、L鎖側がM鎖  
側より0.5Å短いことがわかる。つまり、分子構造  
に起因する波動関数の重なり非対称性により、L鎖  
選択性が発現しているのである。

次に、副反応である電荷再結合反応を抑えて高い  
収率が出る理由として、電子移動の電子の因子に比  
べて、電荷再結合の電子の因子が1%程度に抑えら  
れていることによることを先に示したが、その起源は  
次に明らかにされた。L鎖側の電子移動と電荷再結  
合を考

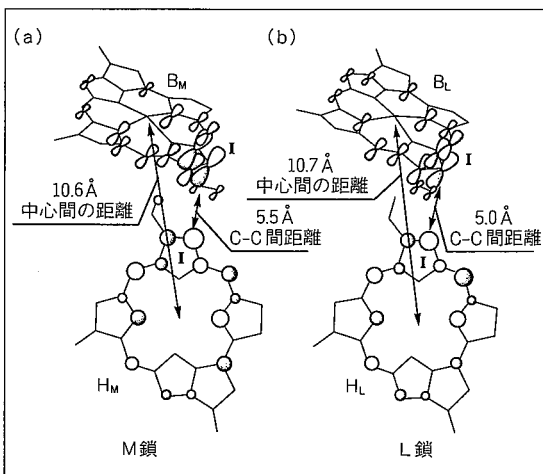


図5 B<sub>M</sub>, H<sub>M</sub> (a) および B<sub>L</sub>, H<sub>L</sub> (b) の色素の空間配置と  
LUMOの分布  
各原子からの寄与に分解して示してある。

えると、これらはPとB<sub>L</sub>という同じ色素間の電子の授受であるにもかかわらず、電子的因子の大きさにこうした差が生じる。電子移動は励起電子の移動であるので、PのLUMOからBのLUMOへの電子移動であるが、電荷再結合は、BのLUMOからPのHOMOへの電子の緩和過程である。このことを念頭において図6をみると、電荷再結合が起こりにくい理由は、PのHOMOの電子分布はLUMOのそれと異なり、B<sub>L</sub>からより離れた領域に局在化しており、

そのために、P<sub>L</sub>のHOMOとB<sub>L</sub>のLUMOとの相互作用は、P<sub>L</sub>のLUMOとB<sub>L</sub>のLUMOとの相互作用に比べて小さくなるのがわかる。このことが電子移動は大きいのに電荷再結合が小さい理由である。このように、電子移動経路の選択性において、色素とその波動関数の空間的配置が本質的に重要な役割を果たしていることがわかる。

蛋白質の効果については、前述したように蛋白質が色素の空間配置を固定する役割を担っているという意味ではきわめて重要である。しかし、図3にみられるように波動関数に蛋白質の静電効果を導入しても算出される電子的因子の値はあまり変化しない。蛋白質を含んだ波動関数により電子的因子を算出することは厳密な結果を与えると考えられるが、蛋白質を介した電子移動の効果を検討しなくとも、実験で示されるL鎖選択性を再現することができた。したがって、反応中心の電子移動においては一度構造が固定されると蛋白質は主因ではないと考えられる。

以上、ここではおもに文献1~3の研究成果を中心に紹介したが、さらに、HからUQへの電子移動、電子を失ったP<sup>+</sup>に電子を与えるシトクロムcサブユニットからの電子移動についても研究を行ない、その道筋とメカニズムを明らかにすることができた。それらの成果についても今後発表する予定である。

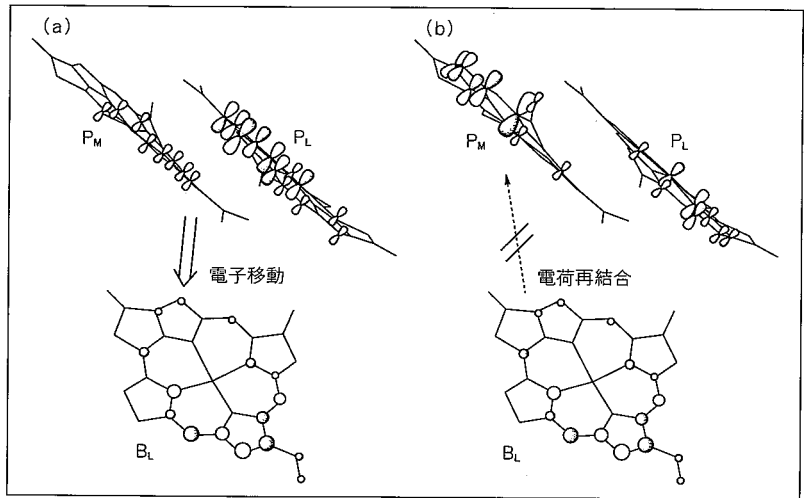


図6 PのLUMO (a) とHOMO (b) の電子分布と電子移動

**おわりに** 本稿では、理論化学の立場から紅色光合成細菌の光合成反応中心を研究した例を紹介した。これから反応中心の電子スペクトルと電子移動過程を明らかにするうえで、SAC-CI法が有益な情報を提供できることがわかる。まず、光合成反応中心そのものの励起スペクトルを研究し、わずか1.5 eVの範囲にある14個の吸収に信頼性の高い帰属を与えることができた。また、蛋白質が励起エネルギーに及ぼす静電効果は、おおむね吸収の赤方シフトであることも示した。ここで与えた吸収ピークの帰属は、今後の光合成反応中心の光化学的研究の出発点になる重要性をもっていると考えられる。

次にSAC-CI法で算出された光合成反応中心の色素の波動関数を用いて、光合成反応中心における電子移動のメカニズムを研究し、そのL鎖選択性を理論的に再現することに成功した。その結果の解析から、L鎖選択性は電子的因子であるトランスファー積分の大小によっており、その起源は反応中心での色素の空間配置とその電子構造にあることを明らかにした。また電子移動への蛋白質の静電的な効果は小さいことも明らかになった。

これらの因子を制御することは実験的にも理論的にも興味深い。理論的研究の利点は、現実実験が困難な系であっても、計算機上でシミュレーションを行ない、結果を解析できることである。筆者らは、たとえばL鎖またはM鎖の構造を変えること(理論的ミュー



テーション)により、面白い機能が発現する可能性についても研究する予定である。

本研究の展開にはいろいろな方々のご協力をいただいた。筆者が属する合成・生物化学専攻の同僚教授、とりわけ生越久靖教授にはいろいろ実験家としての立場からご支援とご批判をいただいた。実験家との温かい交流が何よりであると思う。

## 文 献

- 1) Nakatsuji, H., Hasegawa, J., Ohkawa, K. : *Chem. Phys. Letters*, **296**, 499-504 (1998)
- 2) Hasegawa, J., Ohkawa, K., Nakatsuji, H. : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10410-10419 (1998)
- 3) Hasegawa, J., Nakatsuji, H. : *J. Phys. Chem.*, **102**, 10420-10430 (1998)
- 4) Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R., Michel, H. : *J. Mol. Biol.*, **180**, 385-398 (1984)
- 5) Nakatsuji, H., Hirao, K. : *J. Chem. Phys.*, **68**, 2053-2065 (1978)
- 6) Nakatsuji, H. : *Chem. Phys. Letters*, **59**, 362-364 (1978) ; *ibid*, **67**, 329-333 (1979) ; *ibid*, **67**, 334-342 (1979)
- 7) Nakatsuji, H. : *Acta Chim. Hung.*, **129**, 719-776 (1992) ; Nakatsuji, H. : *in Computational Chemistry, Reviews of Current Trends* (ed. J. Leszczynski), vol. 2, pp. 62-124, World Scientific, Singapore (1996)
- 8) Nakatsuji, H., Hasegawa, J., Hada, M. : *J. Chem.*

*Phys.*, **104**, 2321-2329 (1996)

- 9) Tokita, Y., Nakatsuji, H. : *J. Phys. Chem.*, **101**, 3281-3289 (1997)
- 10) Hasegawa, J., Ozeki, Y., Ohkawa, K., Hada, M., Nakatsuji, H. : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1320-1326 (1998)
- 11) Thompson, M. A., Zerner, M. C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8210-8215 (1992)
- 12) Scherer, O. J., Scharnagl, C., Fischer, S. F. : *Chem. Phys.*, **197**, 333-341 (1995)
- 13) Breton, J. : *Biochim. Biophys. Acta*, **810**, 235-245 (1985)
- 14) Marcus, R. A., Sutin, N. : *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265-332 (1985)
- 15) Plato, M., Möbius, K., Michel-Beyerle, M. E., Bixon, M., Jortner, J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7279-7285 (1988)
- 16) Michel-Beyerle, M. E., Plato, M., Deisenhofer, J., Michel, H., Bixon, M., Jortner, J. : *Biochim. Biophys. Acta*, **932**, 52-70 (1988)

## 中 辻 博

略歴：1966年 京都大学工学部合成化学科卒業，1971年理論化学により京都大学工学博士。京都大学助手，助教授を経て，1990年より現所属(教授)。研究テーマ：量子化学，量子生物化学。関心事・抱負：生命現象の原理を理論化学の立場から明らかにし理解したい。そのためには信頼性の高い新しい理論をつくらなければならない。



## 科学技術振興事業団創造科学技術推進事業 (ERATO)

### 近藤誘導分化プロジェクト

### ゼブラフィッシュ変異体スクリーニング研究員および参加者募集

**研究分野：**いくつかの異なる方法でゲノムに突然変異を導入し，形態形成および行動に異常のあるゼブラフィッシュ変異体のゲノムワイドなスクリーニングを行ないます (*Development*, **123**)。これにより，特定の生命過程にかかわる一連の遺伝子群の解明をめざします。(プロジェクトリーダー：近藤寿人)

**研究内容：**① 形態形成変異体の原因遺伝子のクローニングおよび変異体の細胞生物学的な解析により，脊椎動物の形態形成の分子メカニズムを解明する。② 「我々の行動はどの程度遺伝子に規定されているのか？」という疑問に答えるために，魚の脳という単純な系を用いて変異動物と正常の動物での行動パターンの変化を電気生理学的，行動学的手法で解析する (*Biol. Bull.*, **191**(2), 257-259)。③ ゼブラフィッシュ変異遺伝子のマッピングとポジショナルクローニング。④ ゼブラフィッシュ組織特異的 EST の作成および解析。

**応募資格：**発生生物学，遺伝学，分子生物学，電気生理学，行動学のいずれかにバックグラウンドのある方。参

加形態の詳細に関しては，お問い合わせください。

**勤務地：**京都市

**提出書類：**① 履歴書，② これまでの研究業績とそれについての簡単な解説，③ 電話および E-mail による interview のための連絡先，④ 本人を客観的に評価できる 2 名とその連絡先。

**応募締切：**平成 12 年 3 月 15 日

**採用時期：**平成 12 年 4~5 月頃

**連絡先：**〒606-8305 京都市左京区吉田河原町 14

近畿地方発明センタービル

科学技術振興事業団近藤誘導分化プロジェクト

技術参事 岡本浩二

ゼブラフィッシュグループリーダー：古谷 誠

行動異常解析研究員：諏訪 寛

Tel. 075-771-8282 FAX 075-772-8281

E-mail : Okamoto@dsp.jst.go.jp

[http://www2.jst.go.jp/erato/project/kyb\\_P/kyb\\_P-j.html](http://www2.jst.go.jp/erato/project/kyb_P/kyb_P-j.html)