

課題名 (タイトル) :

光合成反応中心 UV-Vis スペクトルの量子化学計算

利用者氏名 : 鈴木聡

所属 : 和光研究所 基幹研究所 次世代分子理論特別研究ユニット

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

光エネルギーを効率よく化学エネルギーに変換するために、植物の光合成の仕組みを解明することが重要な課題である。光合成反応中心では図 1. のような六枚のポルフィリン環が擬 C₂ 対称に配列しているにもかかわらず、光励起された電子は特定の方向にのみ移動し、失活が抑えられ効率よく化学反応に利用されている。光合成反応中心ではまず、スペシャルペアと呼ばれるポルフィリン二量体がまず励起される。励起された電子は図 1. 中の B_L, H_L を移動し、キノンの還元に用いられる。本研究では光合成反応中心の励起スペクトルを計算し、どのような電子状態を経由して電子移動が起こるのかを考察する。

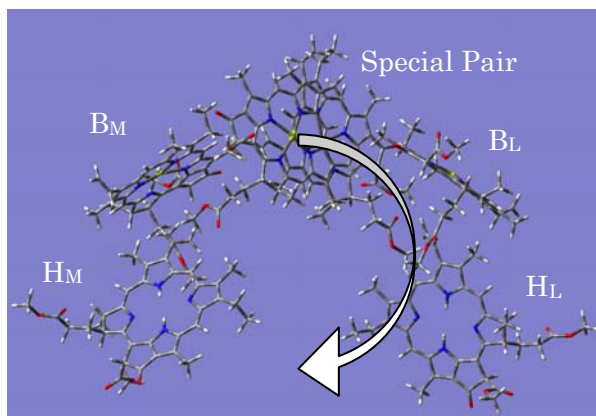


図 1. 光合成反応中心

2. 具体的な利用内容、計算方法

時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を用いた励起状態計算を行う。通常の一般化勾配近似 (GGA) 汎関数を用いた場合、電荷移動遷移の励起エネルギーを過小評価することが知られている。そこで長距離補正 (LC) 法を導入した。また、この系は約 500 原子、2000 電子からなる大きな分子系である。最小基底を用いても 2000 程度の基底関数、励起状態をよい精度で記述するためには

3500 程度の基底関数を要する、比較的大きな計算であるので、フラグメント分子軌道 (FMO) 法を用いることを試みた。FMO 法では、各フラグメント内での電子励起のみが考慮されるため、FMO 法で得られた分子軌道を全系の計算の初期推測軌道に用いることにする。

3. 結果

まず、FMO 法による Hartree-Fock 計算の結果を利用し、全系の Hartree-Fock 軌道を求めた。また、これを初期推測軌道とした DFT 計算を行い、KS 軌道を得た。これらの軌道を以下に示す。

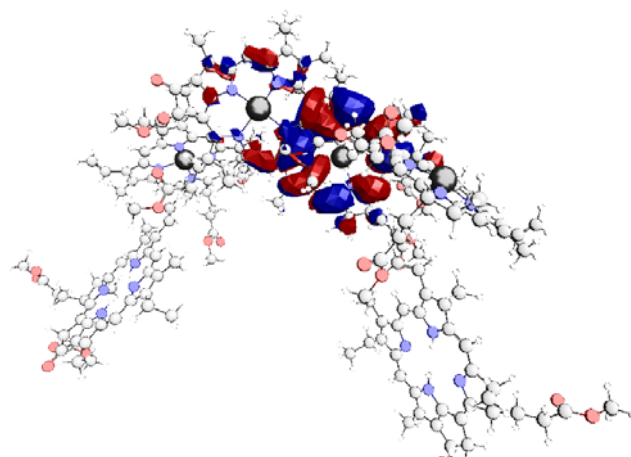


図 2. 光合成反応中心の HOMO

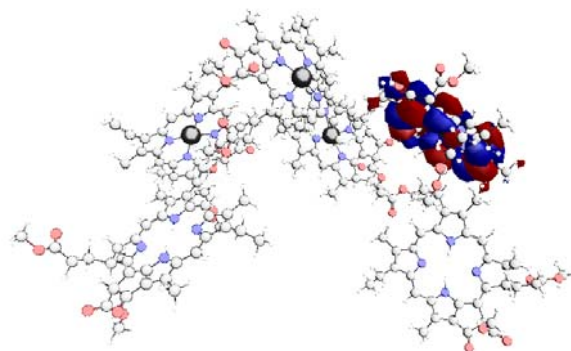


図 3. 光合成反応中心の LUMO

HOMO はスペシャルペアに局在している一方、LUMO は隣接するポルフィリン環 B_L に局在している。光合成反応中心の第一励起状態は

HOMO→LUMO 励起状態であると推測されるので、第一励起状態では励起電子はスペシャルペアから BL に移動していると考えられる。この電荷移動的な第一励起状態から、特定方向への電子移動が誘起されると予想される。

4. まとめ

これまでに、光合成反応中心の HF 計算、DFT 計算を完了した。この結果、HOMO はスペシャルペア、LUMO は電子の移動方向のポルフィリンに局在することが分かった。このことから、電子移動の第一段階である、スペシャルペアから BL への電子移動には HOMO→LUMO の電荷移動的な遷移がかかっていると予想される。また、その後の過程については分子振動や構造変化を伴うことも考えられる。

5. 今後の計画・展望

得られた KS 軌道を用いて TDDFT 計算を行う。高次の励起状態計算を行うためにはかなりの計算資源の投入が見込まれる。そのため高速なアルゴリズムの導入も視野に入れている。得られた結果から励起状態における電子分布を考察し、励起状態電子移動の機構を推察できると期待される。また、BL 以降の電子移動に周辺の蛋白質の影響や構造変化や振動とのカップリングも予想されるため、それらの効果を取り込むことも視野に入れている。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況（どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか）や、継続して利用する際に行う具体的な内容

今年度までに FMO 法のフラグメントの分割方法についての知見が得られたので、次年度は励起状態計算を実行していく。現在のところ、HOMO→LUMO 遷移が電荷移動にかかると推察されているので、HOMO→LUMO 的な励起状態を重点的に解析する。また、現在のところ光合成反応中心のみを計算対象に使い、周辺の蛋白質は考慮していない。蛋白質の形成する電場が電子移動経路に影響を及ぼすと考えられているため、

なんらかの近似を用いて蛋白質の影響を取り込むことを目指している。

7. 一般利用で演算時間を使い切れなかった理由

8. 利用研究成果が無かった場合の理由

本年度は計画されていた内容のうち光合成反応中心の全電子 SCF 計算までを行い、励起状態の計算については簡単なテスト計算までしか行うことができなかった。励起状態の計算および解析は次年度に完了できる見込みであり、発表を行うことができると見込まれる。