

Theoretical studies for the electron tunneling in thermally fluctuating protein media

西岡宏任、垣谷俊昭

名城大学大学院総合学術研究科

E-mail: kakitani@ccmfs.meijo-u.ac.jp

電子移動の反応速度 k_{DA} は、通常以下のMarcusの式を用いて表される。

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{DA}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(-\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (1)$$

ここで、 T_{DA} は電子トンネル行列要素、 $-\Delta G$ は反応の自由エネルギーギャップである。(1)式では、 T_{DA} が時間に対して不変と仮定するCondon近似が用いられている。

生体電子移動では、電子が蛋白質中を長距離トンネル移動することにより反応がおこる。その際、ドナーやアクセプターの分子軌道に蛋白質の分子軌道が僅かに混成することによって電子トンネル移動を媒介する、超交換機構が働いている。これまでは、X線結晶構造解析で得られる一点の立体構造から、 T_{DA} の値を見積もり、生体内電子移動のメカニズムの議論がなされてきた。しかし、最近の我々の理論的研究から、蛋白質構造の熱揺らぎが、トンネル移動を媒介する蛋白質の電子状態に影響を与え、その結果 T_{DA} の敏感な揺らぎを引き起こすことが明らかになった[1]。

この T_{DA} の揺らぎを考慮した反応速度を求めるために、我々は新たにnon-Condon理論を構築した[2]。

$$k_{DA}(-\Delta G) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon P(\varepsilon) \exp\left[-\frac{(-\Delta G - \lambda - \varepsilon)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (2)$$

ここで、 $P(\varepsilon)$ は T_{DA} の自己相関関数のフーリエ変換に量子補正を行ったものである。 T_{DA} の自己相関関数は、分子動力学シミュレーションと量子化学計算を組み合わせることによって得ることができる。我々の理論(2)式は、 T_{DA} の揺らぎが非弾性トンネル機構という新たな電子移動のプロセスを引き起こすことを示している。今回の発表では、この非弾性トンネル機構とそれによって引き起こされる異常なエネルギーギャップ則についての最近の研究結果を報告する。

光合成バクテリアの反応中心におけるbacteriopheophytinから第一quinoneへの電子移動系を対象とした。T=300 KのMDシミュレーションを実行し、1 フェムト秒毎に構造をサンプリングした。量子化学理論により T_{DA} を計算し、自己相関関数と $P(\varepsilon)$ を求めた[2]。この自己相関関数は、指数関数型で減衰し、半値になる時間は、62 フェムト秒と非常に短い。その結果、得られた $P(\varepsilon)$ はローレンツ関数型になり、3000cm⁻¹を超える高周波数領域において非常に長いテールを持つ(図1)。次に、 k_{DA} の $-\Delta G$ 依存

性を計算した結果を図2に示す[2]。破線は、Marcusのエネルギーギャップ則である。非弾性トンネル機構によって、反応速度は $-\Delta G$ が1.4eVを超えると非常に緩やかな減衰になり、異常な逆転領域が現れることが分る。

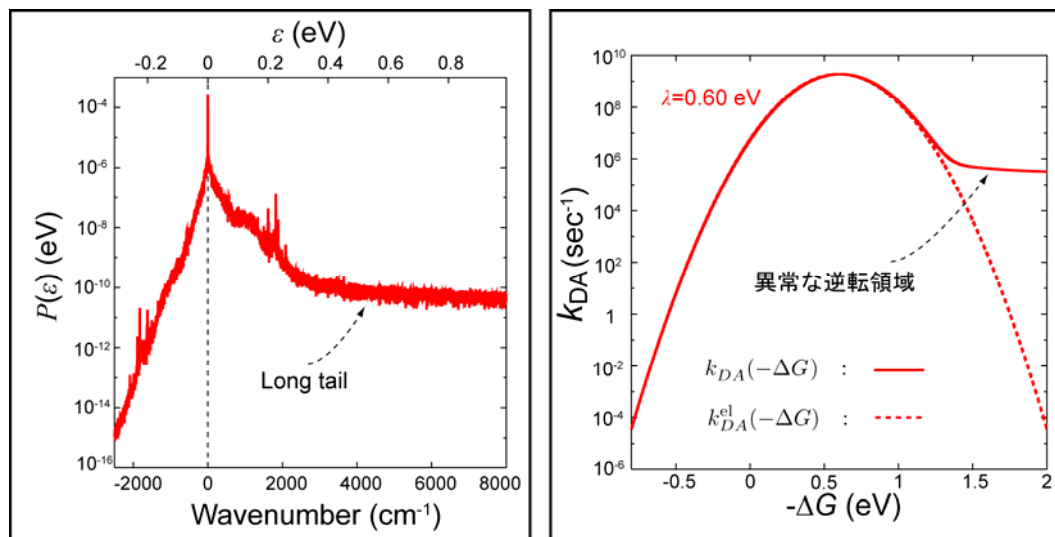


図1： $P(\varepsilon)$ のシミュレーションデータ 図2： k_{DA} のエネルギーギャップ依存性

このような非弾性トンネル機構の起源を調べるため、低温での T_{DA} の規格化自己相関関数 $A(t)$ を解析した[3]。T=77KでのMDシミュレーションを行い、得られた8つのトラジェクトリーに対して $A(t)$ を求めた。その結果、T=300Kの場合と同様に、指数関数的に減衰し、その相関時間も(40~150fs)と短かった。今回の発表では、これらの結果が示す物理的意味について議論する。

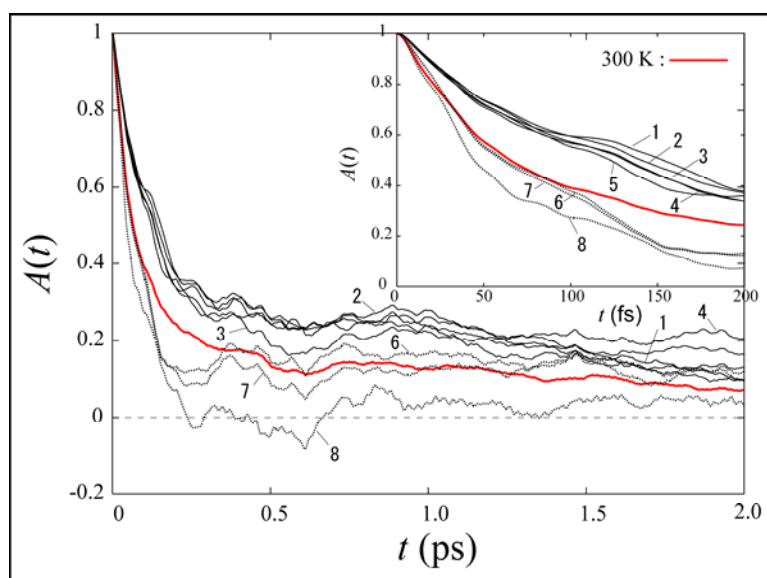


図3：シミュレーションで求めた規格化時間相関関数 $A(t)$

[1]Nishioka, et al. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1978. [2] Nishioka, et al. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15621. [3] Nishioka, et al. *Molecular Simulation* (in press).