



## 光-化学エネルギー変換の理論的研究

京都大学 林 重彦

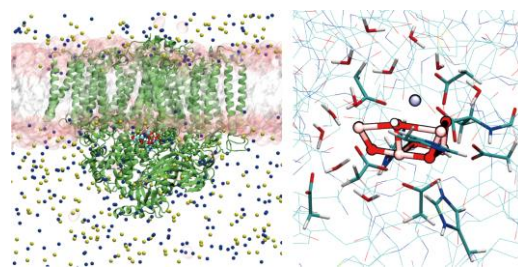
分子は光のエネルギーを化学的なエネルギーに変換することができる。特に、光-化学エネルギー変換において物質変換が関わる場合には、酸化還元反応が中心的な役割を担う場合が多い。荷電粒子である電子は、活性部位の電子状態や媒質の静電環境と強く相互作用するため、光吸収により与えられた大きなエネルギーを、酸化還元を通して効率良く貯蓄する。また、そのような活性部位の酸化還元状態は電子のやり取りを容易にするため化学反応性が高く、物質変換の触媒場として働く。しかし、酸化還元過程の大きなエネルギーや高い反応性ゆえ、光活性化状態は原理的に不安定であり、迅速な熱失活や副産物生成による失活と隣り合わせである。従って、良く制御された光-化学エネルギー変換のためには、与えられる大きなエネルギーを整流し機能へと結びつける巧妙な分子機構が必要となる。

我々は、タンパク質などの凝縮系における酸化還元過程を理論的に理解するために、新規な分子シミュレーション手法の開発を行っている。酸化還元過程を理論的に取り扱うためには、様々な困難を解決する必要がある。まず、酸化還元活性部位は複雑な電子状態を有する金属錯体を含み、その記述には高精度で計算コストの高い非経験的量子化学計算が必要となる。その一方で、荷電粒子の電子は非常に大きな長距離静電ポテンシャルを発生するため、広範囲にわたる極性媒質との静電相互作用やその相互作用に起因する媒質の構造変化（再配向）を正確に考慮する必要がある。

これらの困難を克服するために、我々は新規のハイブリッド QM/MM 法を開発した [1]。この手法では、活性部位の電子状態と分子構造は高精度な非経験的量子化学計算で取り扱い、それを取り囲むタンパク質を

含む広範囲な溶媒・膜環境のダイナミクスをシミュレートする長時間分子動力学計算と組み合わせる。それにより、活性部位の複雑な電子状態や分子構造変化とタンパク質環境の大域的な構造変化や再配向の両者を統一的に考慮することが可能になった。本手法は、レチナル光受容体タンパク質の光活性化過程の解明に適用され [2]、最近の時間分解 X 線構造解析実験の観測を正しく予測することに成功した [3]。更に、シトクロム c を題材に、系の電荷が変化する酸化還元電位の計算の方法論を確立した [4]。

我々は、現在、本手法を光化学系 II の水酸化反応による酸素分子発生の分子機構解明に適用している。計算では、複雑な複核金属錯体であるマンガングラスタ活性部位を非経験的量子化学計算で扱い、細胞膜中のタンパク質環境の相互作用とダイナミクスをすべて考慮している（下図）。その結果、光吸収のエネルギーを貯蓄する酸化還元電位を制御するために、広範囲にわたる静電再配向や活性部位でのプロトン配位位置の移動が重要な役割を果たしていることを見出した。本計算手法は、問題固有の経験的パラメータを完全に排したアプローチであり、今後、人工光合成系を含む様々な系に適用されることが期待される。



左図：シミュレーション系 右図：量子化学計算領域

1. Hayashi et al., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **68**, 135 (2017).
2. Cheng et al., *Biophys. J.*, **115**, 1281 (2018).
3. Oda et al., *eLife*, **10**, e62389 (2021).
4. Cheng and Hayashi, *J. Chem. Theory Comput.*, **17**, 1194 (2021).