

紅色細菌の反応中心色素の励起状態の分子動力学シミュレーションによる解析

(京大院工¹・京大福井センター²) ○飯田 凌生¹・佐藤啓文^{1,2}・東 雅大¹

Analysis of excited states of pigments in reaction center of purple bacteria with molecular dynamics simulation (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*Fukui Institute for Fundamental Chemistry*) ○Ryo Iida¹, Hirofumi Sato^{1,2}, Masahiro Higashi¹

The photosynthetic reaction center of purple bacteria contains six porphyrin pigments. The excited-state interaction of these pigments drives very efficient charge separation process. In this study, to clarify the origin of the process at molecular level, we developed a model Hamiltonian explicitly incorporating fluctuations and analyzed the absorption spectra with molecular dynamics (MD) simulations. First, each pigment was separately treated as the QM region in the QM/MM calculation. We calculated the fluctuations of excitation energies of pigments with the MMSIC method¹, which combines the MM force field with an interpolation method, and calculated the absorption spectra based on the Frenkel exciton model. The calculated spectra for the four pigments except the pigment dimer called “special pair” are in good agreement with the experimental results. Next, to describe the excitation energies of special pair properly, we developed a method to regress the excitation energy difference between the dimer as the QM region and each pigment as the QM region with respect to the intermolecular distances. Furthermore, assuming that the excitation energy difference is due to the charge-transfer (CT) state, we will present an extended model by adding the CT state to the Frenkel exciton model.

Keywords : reaction center, excited state, interpolation method, molecular dynamics, absorption spectra

紅色細菌の光合成反応中心と呼ばれる色素タンパク質複合体は、6つのポルフィリン系色素を含む。この6つの色素の励起状態の相互作用により高効率な電荷分離過程が進行するが、その詳細な機構は不明である。本研究では、分子レベルでの電荷分離過程の理解を目指して、揺らぎを露わに考慮可能なモデルハミルトニアンを構築し、分子動力学 (MD) シミュレーションにより吸収スペクトルを解析した。まず、色素1つ1つをQM領域としたQM/MM計算で、分子力場と内挿法を組み合わせたMMSIC法¹を用いて各色素の励起エネルギーの揺らぎを計算し、Frenkel励起子モデルに基づき吸収スペクトルを求めた。その結果、スペシャルペアと呼ばれる色素二量体以外の4つの色素については実験スペクトルをよく再現した。次に、スペシャルペアの励起エネルギーを適切に記述するために、色素二量体をQM領域とした場合と色素1つ1つをQM領域とした場合の励起エネルギー差を色素間距離について回帰させる手法を開発した。さらに、このエネルギー差が電荷移動 (CT) 状態から生じたとして、Frenkel励起子モデルにCT状態を加えて拡張したモデルについても発表する予定である。

1) M. Higashi, S. Saito, J. Chem. Theory Comput., 12, 4128 (2016)