

課題名 (タイトル) :

分子の特性を引き出すナノサイズ構造体を作る場の研究

利用者氏名 : ○横島智, 緒方浩二, 畠山允, 打田和香, 中田浩弥, 若林政光, 椎野健一, 曾旭, 杨竞秀

所属 : 和光研究所 社会知創成事業 イノベーション推進センター 中村特別研究室

1. 本課題の研究の背景と目的

ムーアの法則の限界が指摘される中、さらに高い計算能力を得るためには、分子エレクトロニクスを実現することは極めて重要な課題である。それには、一つ一つ分子が周囲の環境の中でどのように振る舞うかを解明し、さらにそれを生かした分子設計を行えるようにしなければならない。また、このような課題は、エネルギー問題を解決する上で重要な役割を果たすと考えられる光合成の仕組みの解明などにおいても共通したものである。

本年度は、前年度に行った天然光合成一酸素発生中心の定常状態 S_1 に関する理論的研究に引き続き、還元状態 S_0 及び酸化状態 S_2 の構造解明に取り組んだ。特に、酸素発生に必須となる Mn_4Ca クラスタに注目し、既知実験事実を満足するクラスタ立体構造を解析した。また、このような系への応用を意識して FMO-UTDDFT 法を開発した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

酸素発生中心を含むタンパク Photosystem II の結晶構造 (PDB-entry:3ARC) から Mn_4Ca クラスタ周囲 40Å 以内の残基を切り出し (約 32,000 原子)、QM(DFT)/MM(Amber)を用いて QM 領域 (含む Mn_4Ca クラスタ) の構造最適化を行った。QM 領域の DFT 計算に用いる初期電子密度分布には、 Mn_4Ca クラスタ酸化数に関する分光実験事実 (S_0 ; $Mn_4(II, III, IV_2)$ または $Mn_4(III_3, IV)$ 、 S_2 ; $Mn_4(III, IV_3)$) を参考にし、可能な Mn 酸化数の配置を密度行列分割化により作成した。

また、FMO 法を基本として開殻系分子の励起状態計算を可能にする計算方法を新しく GAMESS に実装した。開発した方法 FMO-UTDDFT/6-31G* を用いて生体金属タンパク質プラスチアニンの構造最適化および励起状態計算を実行した。

3. 結果

Mn_4Ca クラスタの S_0 、 S_2 状態の Mn 酸化数異性体をそ

れぞれ構造最適化により求めたところ、異性体によって分光実験結果 (Mn-Mn 距離に関する Mn-EXAFS) との対応が異なった。 S_0 状態の Mn_4Ca クラスタ異性体のうち、 $Mn_4(III_3, IV)$ 配置の最安定構造は $Mn_4(II, III, IV_2)$ 配置の最安定構造よりも実験により得られた Mn-Mn 距離との対応が良く、またより低いエネルギーを示した。 S_2 状態に関しては、距離の最も離れた 2 つの Mn が III 価となった配置 2 つ ($Mn_4(III, IV, IV, IV)$ と $Mn_4(IV, IV, IV, III)$) が特に低いエネルギーを示し、 $Mn_4(III, IV, IV, IV)$ 配置が最安定で実験により得られた Mn-Mn 距離とも対応する構造となった。また、2 番目に安定な $Mn_4(IV, IV, IV, III)$ 配置では高スピン状態 ($S=13/2$) が最安定スピン状態となったのに対し、最安定の $Mn_4(III, IV, IV, IV)$ では低スピン状態 ($S=1/2$) が最安定となって EPR の実験結果と一致した。

また、プラスチアニンの構造については、その最安定構造を図 1 に示す。構造最適化の結果、Cu と配位子間の距離は実験値をよく再現した。また、励起状態計算の結果は 796nm と 549nm に大きい吸収強度を持つことを示しており、これは実験で報告されている 781nm と 598nm と非常によく一致している。これらの結果は本年度開発した FMO-UTDDFT 法が金属を含む様々な生体酵素に適用できることを示している。本研究によって簡単な有機分子や分子集合のみならず不均一な静電場に囲まれた金属錯体など、従来の方法では計算が困難な複雑な電子状態を有する系に幅広く適用可能な新しい量子化学計算手法の導入に成功した。

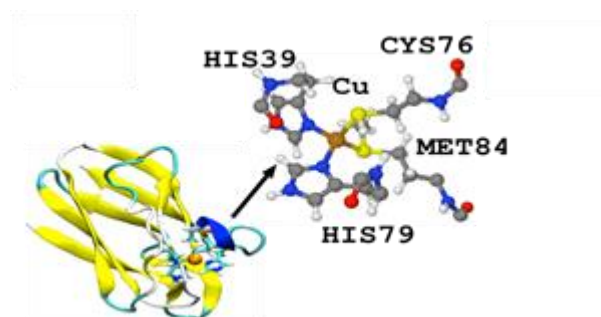


図 1) 構造最適化後のプラスチアニンタンパク質

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

発表者名： 畠山 允、緒方 浩二、中村 振一郎

講演題名： 水分解触媒 Mn_4 クラスターの $S_1 \cdot S_2$ 状態における Mn 配置の理論的研究

会議名： 第 4 回日本光合成学会年会

発表年月日：2013 年 5 月 31 日

場所： 名古屋大学 野依記念学術交流館

発表者名： M. Hatakeyama, K. Ogata, S. Nakamura

講演題名： S_0 -State Model of the Mn_4 -cluster in Photosystem II: Possibility of Mn(II)

会議名： 第 51 回日本生物物理学会年会

発表年月日：2013 年 10 月 29 日

場所： 国立京都国際会館

発表者名： 中田 浩弥、フェドロフ ドミトリ、横島 智、北浦 和夫、中村 振一郎

講演題名： Prediction of IR spectra by normal mode analysis based on the Fragment Molecular Orbital (FMO) method

会議名： 第 51 回日本生物物理学会年会

発表年月日：2013 年 10 月 28 日

場所： 国立京都国際会館

発表者名： 中田 浩弥, D. Fedorov, 横島 智, M. Schimdt, M. S. Gordon, 北浦 和夫, 中村 振一郎

講演題名： 巨大ラジカル系用の計算法開発

会議名： 日本化学会第 94 春季年会

発表年月日：2014 年 3 月 27 日

場所： 名古屋大学東山キャンパス