

氏 名	は せ が わ し ゅん や 長 谷 川 淳 也
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1745 号
学位授与の日付	平 成 10 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical Study of the Excited States and Electron Transfer Reactions in Photosynthetic Reaction Center (光合成反応中心の励起状態と電子移動反応に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 今 中 忠 行 教 授 吉 田 潤 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光合成反応中心の励起状態と電子移動反応の機構、ポルフィリン化合物等のスペクトロスコピーに関する理論的研究をまとめたものであり、3部8章から成る。

第1部では、光合成反応中心の研究を目的として、より大規模な系に応用できる SAC-CI 法のプログラム開発を行い、これを用いて幾つかのポルフィリン化合物のスペクトロスコピーに関する理論的研究を行っている。Free base porphrin については、SAC-CI 法による理論スペクトルは実験スペクトルを誤差 0.13eV の精度で再現することに成功した。これまで慣習的に行われてきた B, N, L, M 帯の帰属について理論に基づく新たな提案を行い、SAC-CI 法の大規模な系への有用性を示した。Mg porphrin については、Mg 配位の効果について free base porphrin との比較検討を行い、主な効果は対称性の向上によるものであり、これによって励起スペクトルの吸収パターンの変化を説明した。Oxyheme については、基底状態の鉄-酸素の結合に関して、ポーリング・モデルが正しい事を示した。chlorin, bacteriochlorin の Q バンドについては、 $\pi$  共役系の変化に由来する 4 軌道モデルの崩れによって遷移モーメントの相殺が小さくなり吸収強度が変化する機構を明らかにした。pheophytin a, chlorophyll a に関しては、中心金属への配位により 4 軌道モデルの崩れが更に大きくなり、Q バンドの吸収強度の増大をもたらしていることを示した。

第2部では、紅色光合成細菌の光合成反応中心について、その励起スペクトルおよび電子移動反応の経路と機構についての研究を行っている。まず、SAC-CI 法により反応中心の励起スペクトルを求め、誤差 0.2eV の精度で実験スペクトルを再現することに成功した。算出された遷移強度や linear dichroism スペクトルの計算結果も併用し、わずか 1eV の範囲にある13個の吸収に信頼性の高い理論的帰属を与えた。また、反応中心の蛋白質の効果を点電荷モデルで計算し、一般的に言って蛋白質は吸収スペクトルの赤方シフトをもたらす事を理論的に示している。また、special pair について、各励起状態の性質をエキシトン状態と CT 状態に分類するとともに、二量化により第一励起状態が赤方シフトし吸収強度が増大する原因は、単量体の Q バンドの exciton coupling によるものであることを明らかにした。

次に、光合成反応中心における電子移動のメカニズムについて研究している。SAC-CI 波動関数を用いて、電子移動速度定数を算出し、L 鎖に沿って選択的に電子移動が起きることを理論的に再現することに成功した。その結果を解析することにより、L 鎖選択性はトランスファー積分の大小に由来しており、反応中心での色素の空間配置が要因であることを明らかにした。また、反応中心の蛋白質による直接的な効果は小さいことも示した。さらに電子移動の逆反応である電荷再結合についても同様にトランスファー積分を算出し、電子移動に比較して電荷再結合のトランスファー積分が非常に小さく抑えられていることを示した。解析を行った結果、special pair の HOMO と LUMO の波動関数の分布が異なり、電子移動と電荷再結合では軌道間の実質的な距離が大きく異なることが積分値の差異の原因であることを示した。

第3部では、エチレンの光電子スペクトルと  $\text{TcO}_4^-$  の励起スペクトルに関する理論的研究を行っている。光電子スペクトルの内部価電子領域の複雑な電子相関を精度良く記述するために、SAC-CI (general-R) 法において、少数かつ有効な

高次励起演算子を選択するアルゴリズムを開発し、エチレンの光電子スペクトルの特に内部価電子領域の理論的帰属に成功した。また、電子相関が重要であることが知られている四配位酸素錯体  $\text{TcO}_4^-$  について、SAC-CI法を用いて励起スペクトルの帰属を行っている。 $\text{TcO}_4^-$  の吸収が同族元素である  $\text{MnO}_4^-$  のものと大きく異なる原因として、 $\text{TcO}_4^-$  における  $4t_2$  軌道の強い金属-酸素反結合性とそれによる、軌道エネルギーの不安定化が挙げられることを示した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、光合成反応中心の励起状態と電子移動反応の機構、ポルフィリン化合物のスペクトロスコピーに関する理論的研究等をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 光合成反応中心の励起状態を研究するために、従来より大きな系に適用できる SAC-CI 法のプログラム開発を行い、free base porphyrin 等のポルフィリン化合物に応用した。これにより、例えば free base porphyrin の SAC-CI 法による理論スペクトルは、実験スペクトルを 0.13eV の精度で再現し、いくつかの吸収ピークについて新たな帰属を提案した。また、オキシヘム電子状態についても、ポーリング・モデルが正しい事を示した。

2. SAC-CI 法により紅色光合成細菌の光合成反応中心の励起スペクトルを研究し、わずか 1eV の範囲にある 13 個の吸収に信頼性の高い理論的帰属を与えると同時に、蛋白質の効果は吸収の赤方シフトをもたらすことを示した。次に、SAC-CI 法で算出された波動関数を用いて、光合成反応中心における電子移動のメカニズムを研究し、その L 鎖選択性を理論的に再現することに成功した。その結果の解析から、L 鎖選択性はトランスファー積分の大小によっており、反応中心での色素の空間配置に起因すること、電子移動への蛋白質の直接的な効果は小さいこと等を明らかにした。これらの研究は光合成反応中心の生化学に大きなインパクトを与え、国際的にも高く評価されている。

3. 内部価電子イオン化の複雑な電子相関を効率良く計算する SAC-CI 法のアルゴリズムを開発し、エチレンのイオン化スペクトルにおける内部価電子領域のスペクトルの帰属にも成功した。

以上、本論文は光合成反応中心の励起状態と電子移動反応の機構、および、ポルフィリン化合物等のスペクトロスコピーに関する理論的研究をまとめたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。