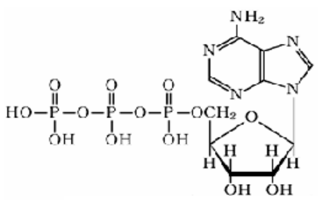
蛋白質中電子移動の物質科学

西岡宏任・垣谷俊昭

名城大学・総合学術研究科

研　究　会
分子系の構造と電子状態—『生物物質科学』を目指して
Apr 4th-6th, 2007
理化学研究所・鈴木梅太郎記念ホール

生体エネルギー変換（光のエネルギーからATPを作る）

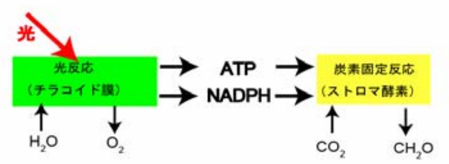


ATP→ADP+P_i

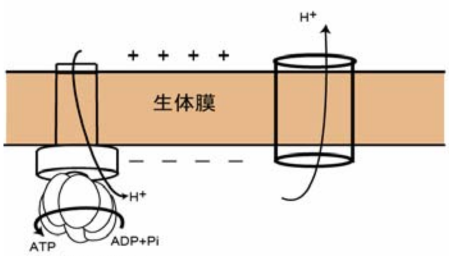
約 12 Kcal/mol のエネルギーを放出

生体内の反応素過程で利用

植物の光合成



Mitchell の化学浸透圧説（1961）

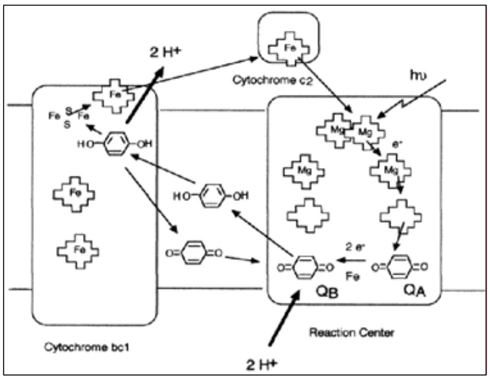


ATP 合成酵素

生体膜のプロトン(H^+)濃度勾配を利用してATPのリン酸結合部分にエネルギーを貯める。

電子とプロトンのカップルした運動

光合成細菌（*Rhodobacter sphaeroides*）

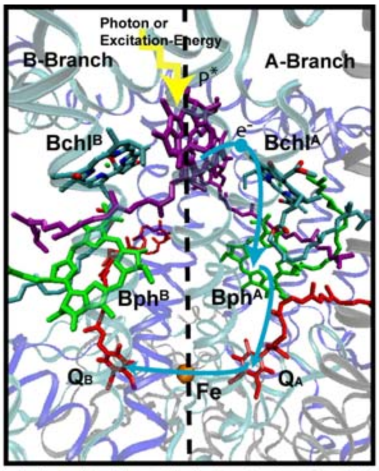


プロトンの濃度勾配を作るには、まず**電子のベクトル的な移動**が必要

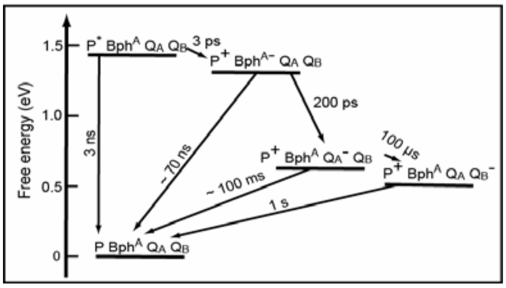
光合成では、蛋白質内部に結合した補因子間の**酸化・還元反応（電子移動）**が重要な役割を果たしている。

反応中心の電子移動反応は巧みに制御されている

蛋白質内でおこる電子移動反応は、光合成や内呼吸など生体エネルギー変換に重要な役割を果たす。



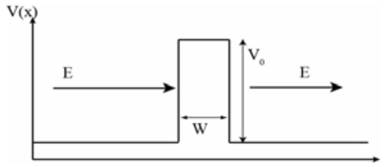
紅色光合成細菌の反応中心における電子移動



一定方向に反応が進むように、高度な電子移動速度調節のメカニズムが働いている。

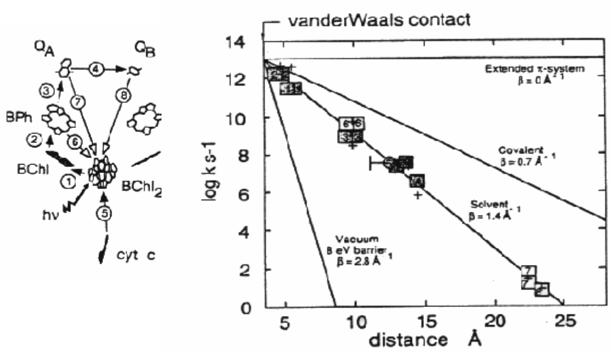
電子トンネル効果

蛋白質中の補因子間の電子移動は、**トンネル効果**で起こっている。



$$Z = \frac{16(V_0 - E)}{V_0^2}\exp\left[-\frac{2\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}W\right]$$

透過確率　(Gamov の式)



Duttonらの研究
(*Nature* 1992, Vol. 355, pp.796-802)

真空中

$k_{DA} \propto \exp[-2.8 \times (R-3.6)]$

蛋白質中(実験結果)

$k_{DA} \propto \exp[-1.4 \times (R-3.6)]$

蛋白質媒体によって電子移動が著しく加速されている

蛋白質中の長距離電子トンネル移動

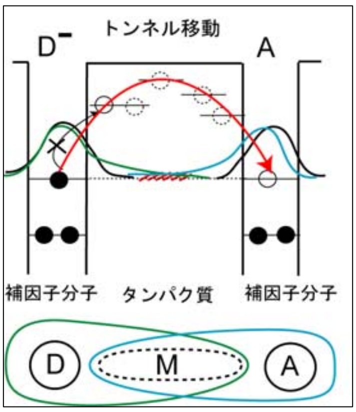
ドナーとアクセプターの分子軌道に蛋白質の分子軌道が僅かに混成することで、電子波動関数のtailが伸び、T_{DA}を増強する。(**超交換機構**)

始状態、終状態の電子波動関数

$$\psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R}) = C_D^i\phi_D(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \sum_\mu C_\mu^i\phi_\mu(\mathbf{r},\mathbf{R})$$

$$\psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R}) = C_A^f\phi_A(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \sum_\mu C_\mu^f\phi_\mu(\mathbf{r},\mathbf{R})$$

$$T_{DA}(\mathbf{R}) = \langle\psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R})|\hat{T}^{DA}|\psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R})\rangle_{\mathbf{r}}$$



蛋白質が、移動する電子のトンネルポテンシャル障壁を小さくする。

→トンネル移動を媒介する**蛋白質の電子状態**が重要である。

Electron transfer is controlled by the intervening protein media

Marcusの電子移動理論

Fermiの黄金則より、

$$k_{\mathrm{DA}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left\langle \left|\int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \chi_{iu}(\mathbf{R}) T_{DA}(\mathbf{R}) \chi_{fv}(\mathbf{R})\right|^2 \delta\left(E_{iu} - E_{fv}\right)\right\rangle_T$$

R : nuclear coordinates ***r*** : electron coordinates

$\chi_{iu}(\mathbf{R}),\ \chi_{fv}(\mathbf{R})$: 始状態、終状態の振動波動関数

・Electron tunneling matrix element $T_{\mathrm{DA}}(\mathbf{R}) = \left\langle \psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R}) \middle| \hat{T}^{\mathrm{DA}} \middle| \psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}$

$\hat{T}^{\mathrm{DA}}$: electron tunneling operator

Condon近似 $T_{DA}(\mathbf{R}) \approx \text{constant}$

通常用いられる、電子移動の反応速度式、

$$\boxed{k_{\mathrm{DA}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|T_{\mathrm{DA}}\right|^2 (FC)}$$

Franck-Condon factor

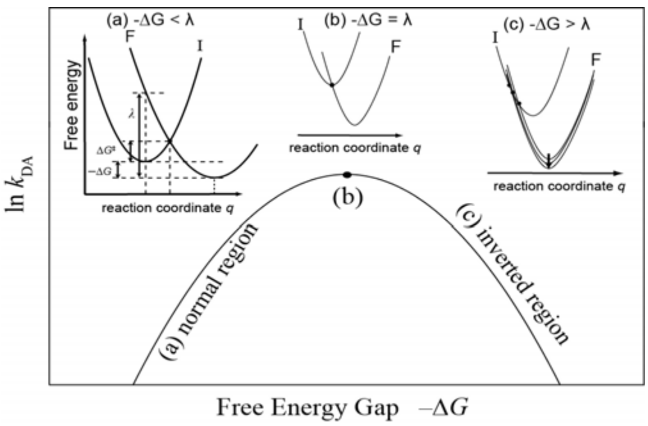
$$(FC) = \left\langle \sum_v \left|\int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \chi_{iu}(\mathbf{R}) \chi_{fv}(\mathbf{R})\right|^2 \delta\left(E_{iu} - E_{fv}\right)\right\rangle_T$$

Marcusのエネルギーギャップ則

分子環境の振動に対して古典極限と取ると、

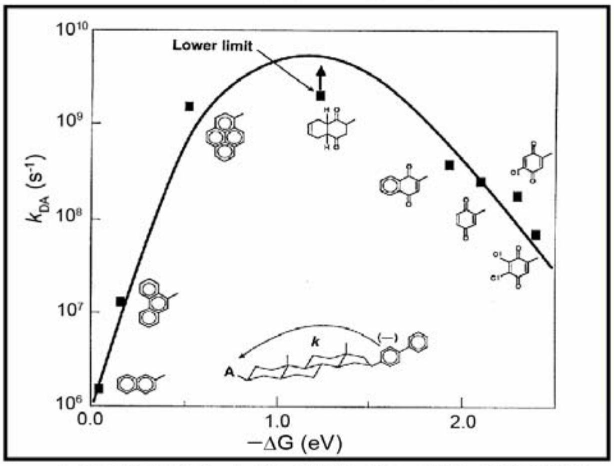
$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|T_{DA}\right|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(-\Delta G - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \qquad (6)$$

-ΔGは反応の自由エネルギーギャップ、λ は再配置エネルギー。



Marcusのエネルギーギャップ則の実験的検証

Miller らによる逆転領域の最初の実験的証明

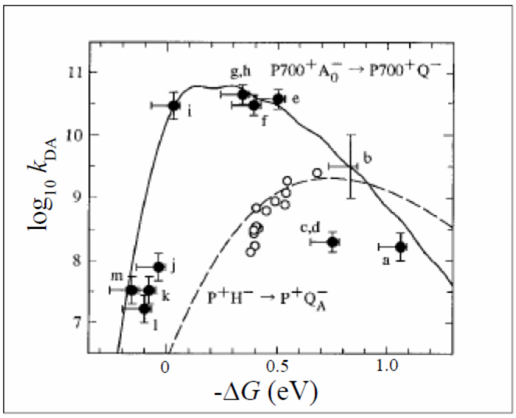


J. R. Miller et al. *J.Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047.

しかし、逆転領域が現れない実験も存在する。(Rehm-Weller の実験など)

反応中心における電子移動速度の自由エネルギーギャップ依存性

キノン置換により測定された反応中心での電子移動速度のエネルギーギャップ依存性



Iwaki et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10802.

広いエネルギーギャップ領域で蛋白質中の電子移動速度を測定できた実験はほとんど無い。

トンネリングカレント(トンネル遷移する電子の確率密度の流れ)

Stuchebrukhov, **1996**, *J. Chem. Phys.* 105, 10819

トンネル遷移している電子の波動関数

$$\psi(t) = \psi_i \cos\left(\frac{T_{DA}}{\hbar}t\right) + i\psi_f \sin\left(\frac{T_{DA}}{\hbar}t\right)$$

始状態、終状態の電子波動関数

$$\boxed{\psi_i = C_D^i \phi_D + \sum_\mu C_\mu^i \phi_\mu}$$

$$\boxed{\psi_f = C_A^f \phi_A + \sum_\mu C_\mu^f \phi_\mu}$$

軌道 μ のポピュレーションの時間変化は、

$$\frac{\partial P_\mu}{\partial t} = \frac{\partial C_\mu^* \langle \phi_\mu | \psi(t) \rangle}{\partial t} = \sum_\nu J_{\mu\nu} \sin\left(2\frac{T_{DA}}{\hbar}t\right)$$

軌道間トンネリングカレント

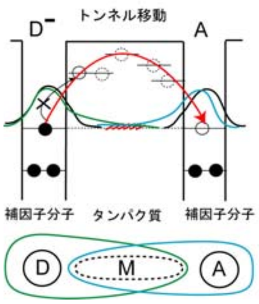
$$J_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar}\left(C_\mu^i C_\nu^f - C_\nu^i C_\mu^f\right)\left(H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}\right)$$

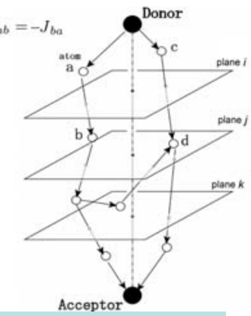
原子間トンネリングカレント

$$J_{ab} = \sum_{\mu\in a, \nu\in b} J_{\mu\nu}$$

カレントの連続の条件から、

$$\boxed{T_{DA} = \hbar \sum_{a\in\Omega_D^j} \sum_{b\notin\Omega_D^j} J_{ab}}$$





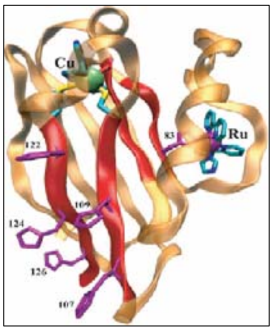
平面を通り抜けるカレントの足し合わせ

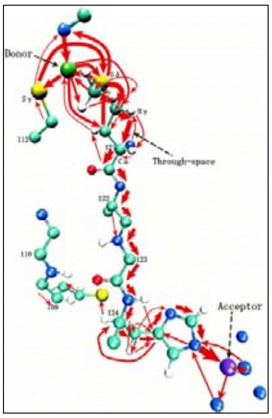
Azurinを用いた研究

蛋白質媒体のどの部分を通って電子がトンネル移動しているのか？

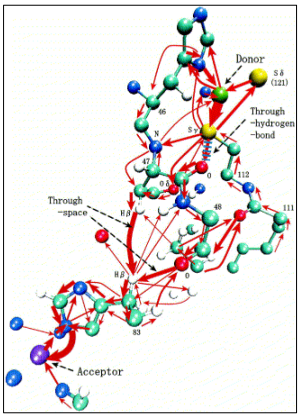
Ru modified azurin
($Cu^+ \rightarrow Ru^{3+}$)

大きな原子間トンネリングカレントマップを描く。





Ru(bpy)$_2$(im)**His124**-aurin



Ru(bpy)$_2$(im)**His83**-aurin

Kawatsu, Kakitani, Yamato (**2000**) *Inorg. Chim. Acta*, 300-302, 862.

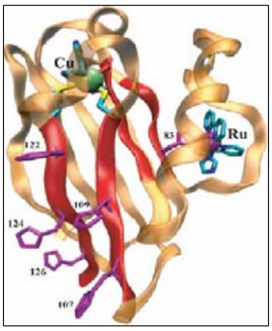
蛋白質構造の熱揺らぎが電子トンネル行列要素に与える影響

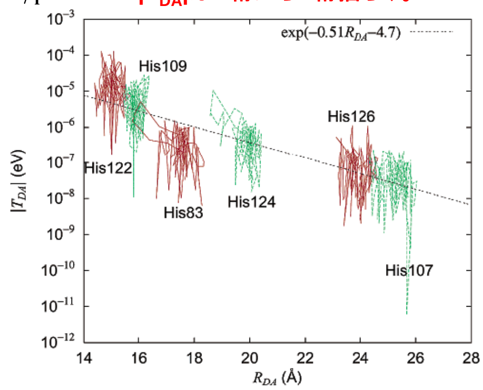
MDシミュレーションを実行して蛋白質構造の熱揺らぎを再現

→得られた構造（ **R**(t) ）毎に、$T_{DA}(\mathbf{R}(t))$ を計算

$$T_{\mathrm{DA}}(\mathbf{R}) = \langle \psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R}) | \hat{T}^{\mathrm{DA}} | \psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}$$

$|T_{DA}|$は2桁から3桁揺らぐ。





Condon近似: $T_{DA}(\mathbf{R}(t)) \approx \text{constant}$ ←—— **成り立っていない！**

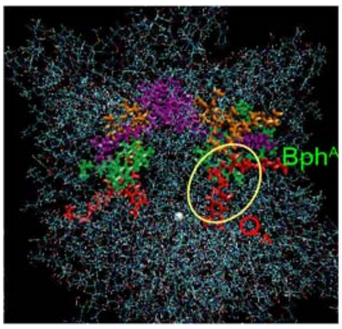
Kawatsu, Kakitani, Yamato (**2002**) *J. Phys. Chem. B*, 106, 11356

13

Computational Methods（反応中心の電子移動系で調べる）

分子動力学シミュレーション

with Canonical ensembles

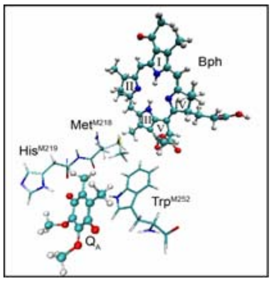


Bacterial photosynthetic Reaction Center

- 全原子数: 14,631
- MD time step: 1fs
- Amber force field 94
- We generated a trajectory for 515 ps at 300K.
- T_{DA} was calculated at every 1 fs.

量子化学計算

Electronic structures were calculated within the extended Huckel method.



ET from bacteriopheophytin anion (Bph⁻) to the primary quinone (Q_A)

$$T_{DA} = \sum_{\mu\nu} D_\mu^\dagger G_{\mu\nu} A_\nu \quad (20)$$

$$(1/G)_{\mu\nu} \equiv ES_{\mu\nu} - H_{\mu\nu} \quad (21)$$

$$D_\mu^\dagger \equiv ES_{D\mu} - H_{D\mu} \quad (22)$$

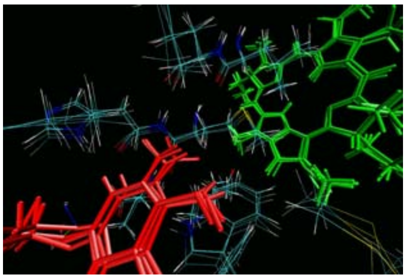
$$A_\nu \equiv ES_{\nu A} - H_{\nu A} \quad (23)$$

子状態

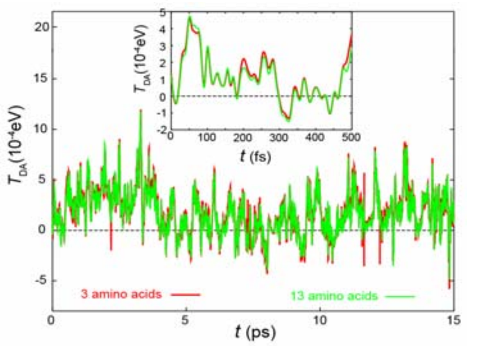
14

The problem: Condon近似の破れ

構造の揺らぎ



シミュレーションによって観測されるT_{DA}の揺らぎ

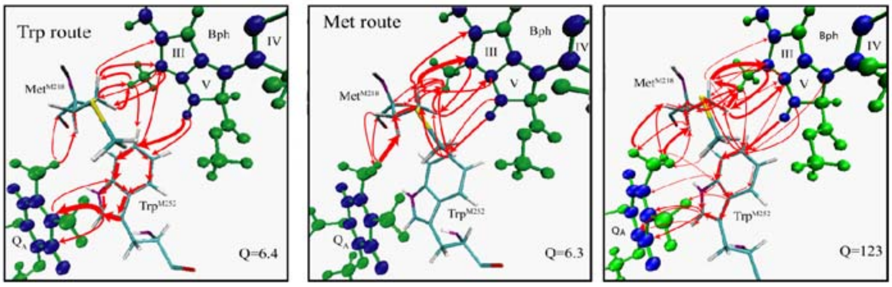


反応中心の電子移動系でもT_{DA}は激しく揺らいで、Condon近似が破られている。

Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (**2005**) *J. Phys. Chem. B*, 109, 15621

6 April 2007(Friday) 分子系の構造と電子状態 15

主要電子トンネル移動経路の時間依存性



$|T_{DA}|$ 大　　$|T_{DA}|$ 大　　$|T_{DA}|$ 小

$$\boxed{T_{DA} = \hbar \sum_{a\in\Omega_D^j} \sum_{b\notin\Omega_D^j} J_{ab}}$$

主要電子トンネル移動経路はダイナミックに変化し、その結果トンネル経路間の干渉効果もダイナミックに変化する。

Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (**2005**) *J. Phys. Chem. B*, 109, 1978

6 April 2007(Friday) 分子系の構造と電子状態 16

The problem: Condon近似の破れ

他の蛋白質[1]、DNA[2]、溶液系[3]における長距離電子トンネル移動でも、同様のT_{DA}の揺らぎがシミュレーションを使った計算から得られている。

[1]Prytkova, Kurnikov, Beratan (**2007**) *Science*, Vol. 315, pp.622-

[2]Troisi, Orlandi (**2002**) *J. Phys. Chem. B* Vol. 106, pp.2093-.

[3]Troisi, Ratner, Zimmt (**2004**) *JACS*, vol. 126, pp. 2215-.

$$k_{\mathrm{DA}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|T_{\mathrm{DA}}\right|^2 (FC)$$

Condon近似を用いた反応速度式を使うことができない。

Condon近似を使わない理論的研究

- T_{DA}の揺らぎの動的性質を無視　$k_{\mathrm{DA}} = \dfrac{2\pi}{\hbar}\left\langle \left|T_{\mathrm{DA}}\right|^2 \right\rangle_T (FC)$

- T_{DA}の時間相関関数に特定の関数型を仮定した理論モデル計算

Tang (**1993**) *J. Chem. Phys*. Vol. 98, pp.6263-

Goychuk, Petrov, May (**1995**) *J. Chem. Phys.* Vol. 103, pp. 4937-.

Troisi, Nitzan, Ratner (**2003**), *J. Chem. Phys*. Vol. 119, pp. 5782-.

我々は、量子化学計算と分子動力学シミュレーションから得られる現実的なT_{DA}の時間相関関数から、電子移動速度の計算を行いたい!

Condon近似を用いない新たな理論

Fermiの黄金則による電子移動速度式を、時間領域の積分形式に変換する。

$$k_{DA} = \frac{1}{\hbar^2}\left\langle \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \left\langle \chi_{iu}(\mathbf{R}) \middle| e^{iH_i t/\hbar} T_{DA}(\mathbf{R}) e^{-iH_f t/\hbar} T_{AD}(\mathbf{R}) \middle| \chi_{iu}(\mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{R}} \right\rangle_T$$

核の運動に対して(凍結)ガウス型の波束を用いると,速度式は次式に書き換えることができる[4,5]

$$k_{\mathrm{DA}} = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t \left\langle T_{\mathrm{DA}}^{\mathrm{q-c}}(t) T_{\mathrm{AD}}^{\mathrm{q-c}}(0)\right\rangle_T \left\langle J(t)\right\rangle_T \quad (7)$$

ここで、J(t)は2つの波束の重なりを表す

$$J(t) = \left\langle \chi_{iu}(\mathbf{R}) \middle| e^{iH_i t/\hbar} e^{-iH_f t/\hbar} \middle| \chi_{iu}(\mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{R}} \quad (8)$$

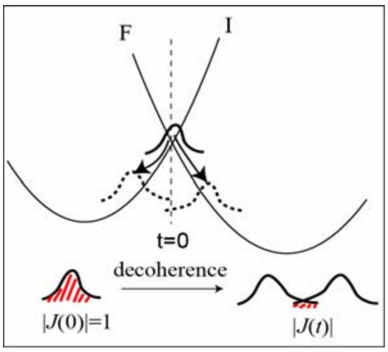
Under the short time approximation, we can rewrite J(t) as[4]

$$J(t) = D(t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}(-\Delta G - \lambda)t\right] \quad (9)$$

The Franck-Condon factor F(-ΔG) is the Fourier transform of D(t).

$$F(-\Delta G) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} J(t)\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} D(t)\exp\left[i(-\Delta G - \lambda)t/\hbar\right]\mathrm{d}t \quad (10)$$



[4] Neria, E.; Nitzan, A. *J. Chem. Phys.* (**1993**) vol. 99, pp. 1109-.

[5] Prezhdo, O.V.; Rossky, P.J. *J. Chem. Phys.* (**1997**) vol. 107, pp. 5863-.

Condon近似を用いない新たな理論

$$\boxed{k_{\mathrm{DA}}(-\Delta G)=\frac{2\pi}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon P(\varepsilon)F(-\Delta G-\varepsilon)\quad(11)}$$

ここでP(ε)は、T_{DA}(t)の時間相関関数をフーリエ変換した量子系でのパワースペクトル

量子系の時間相関関数の時間対称化と詳細釣り合いの条件

$$\left\langle T_{DA}^{\mathrm{q-c}}(t)T_{DA}^{\mathrm{q-c}}(0)\right\rangle_T=\frac{1}{2}\left\langle\left[T_{DA}^{\mathrm{q-c}}(t),T_{AD}^{\mathrm{q-c}}(0)\right]_+\right\rangle \quad \text{ここで、} [A,B]_+\equiv AB+BA$$

$$P(-\varepsilon)=e^{-\varepsilon/k_BT}P(\varepsilon)$$

量子・古典対応を次式のように仮定する。Oxtoby (1981) Adv. Chem. Phys. Vol.47, pp. 487-.

$$P(\varepsilon)=\frac{2}{\underline{1+\exp(-\varepsilon/k_BT)}}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\left\langle T_{\mathrm{DA}}(t)T_{\mathrm{DA}}(0)\right\rangle_T\exp(i\varepsilon t/\hbar)\quad(12)$$

ここで$\left\langle T_{\mathrm{DA}}(t)T_{\mathrm{DA}}(0)\right\rangle_T$は古典MDシミュレーションの軌跡上で評価した時間相関関数

この量子補正(12)式によって、古典系の時間相関関数と(11)式から評価されたforwardとbackwardの電子移動速度は、**詳細釣合いの条件**を満たす。

$$k_{DA}(-\Delta G)/k_{AD}(\Delta G)=\exp[-\Delta G/k_BT]$$

他のnon-Condon理論の多くは、詳細釣り合いの条件を満たしていない

6 April 2007(Friday) 分子系の構造と電子状態 19

Condon近似を用いない新たな理論

Normalized autocorrelation function

$$A(t)=\frac{\left\langle T_{DA}(t)T_{DA}(0)\right\rangle_T-\left\langle T_{DA}\right\rangle_T^2}{\left\langle T_{DA}^2\right\rangle_T-\left\langle T_{DA}\right\rangle_T^2}\quad(13)$$

パワースペクトルP(ε)をデルタ関数を含む項と、それ以外に分割する。

$$P(\varepsilon)=P_{\mathrm{el}}(\varepsilon)+P_{\mathrm{inel}}(\varepsilon)\quad(14)$$

$$P_{\mathrm{el}}(\varepsilon)=\left\langle T_{\mathrm{DA}}^2\right\rangle_T\delta(\varepsilon)\quad(15)$$

$$P_{\mathrm{inel}}(\varepsilon)=\frac{2}{1+\exp(-\varepsilon/k_BT)}\frac{\left\langle T_{\mathrm{DA}}^2\right\rangle_T-\left\langle T_{\mathrm{DA}}\right\rangle_T^2}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t(A(t)-1)\exp(i\varepsilon t/\hbar)\quad(16)$$

反応速度を、弾性トンネル機構によるものと非弾性トンネル機構によるものの2つの項に分けることができる

$$k_{DA}(-\Delta G)=k_{\mathrm{DA}}^{\mathrm{el}}(-\Delta G)+\underline{k_{\mathrm{DA}}^{\mathrm{inel}}(-\Delta G)}\quad(17)$$

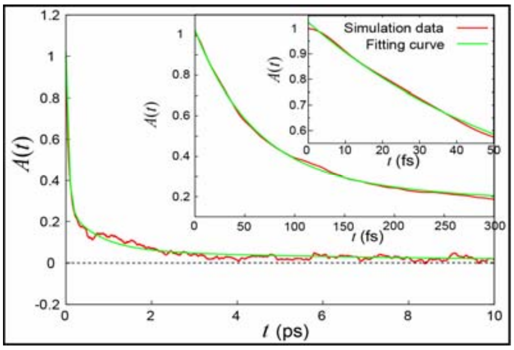
$$k_{\mathrm{DA}}^{\mathrm{el}}(-\Delta G)=\frac{2\pi}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon P_{\mathrm{el}}(\varepsilon)F(-\Delta G-\varepsilon)=\frac{2\pi}{\hbar}\left\langle T_{\mathrm{DA}}^2\right\rangle_T F(-\Delta G)\quad(18)$$

$$k_{\mathrm{DA}}^{\mathrm{inel}}(-\Delta G)=\frac{2\pi}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon P_{\mathrm{inel}}(\varepsilon)F(-\Delta G-\varepsilon)\quad(19)$$

Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (**2005**) *J. Phys. Chem. B*, 109, 15621

Results

Calculated Autocorrelation Functions

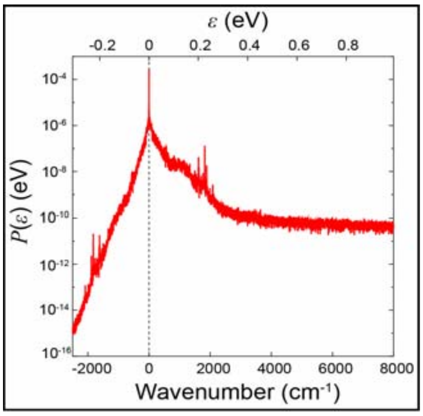


$$A(t)=\frac{\langle T_{DA}(t)T_{DA}(0)\rangle_T-\langle T_{DA}\rangle_T^2}{\langle T_{DA}^2\rangle_T-\langle T_{DA}\rangle_T^2}$$

Fitting curve :

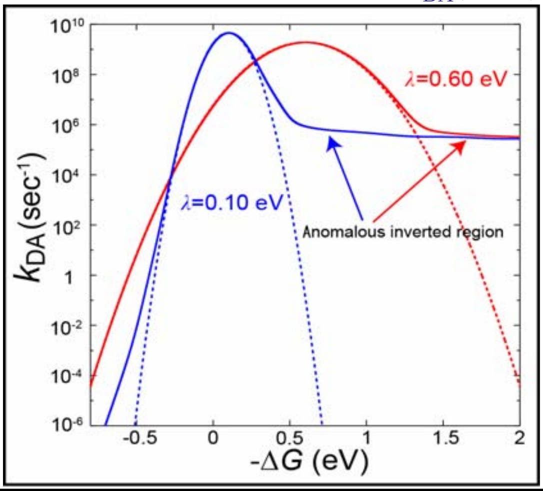
$$A(t)=0.751\exp(-t/60.3)+0.211\exp(-t/720)+0.062\exp(-t/8490) \quad (24)$$

Calculated Power Spectrum $P(\varepsilon)$



$$P(\varepsilon)=\frac{2}{1+\exp(-\varepsilon/k_BT)}\times\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}dt\langle T_{DA}(t)T_{DA}(0)\rangle_T\exp[i\varepsilon t/\hbar]$$

Results: Calculated ET rates $k_{DA}(-\Delta G)$



非弾性電子トンネル機構によって大きなエネルギーギャップ領域で異常逆転領域が現れる。

Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (**2005**) *J. Phys. Chem. B*, 109, 15621

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

$$k_{DA}^{el}(-\Delta G)=\frac{2\pi}{\hbar}\frac{\langle T_{DA}^2\rangle_T}{\sqrt{4\pi\lambda k_BT}}\exp\left[-\frac{(-\Delta G-\lambda)^2}{4\lambda k_BT}\right]$$

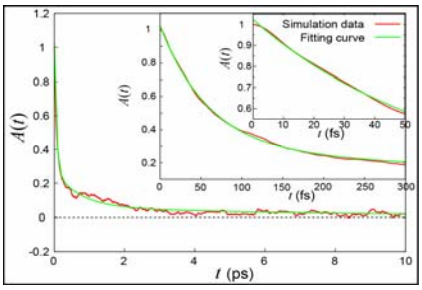
Native system: $-\Delta G$=0.6 [eV]

λ=0.6 [eV]

Mosser *et al.* (1992) *Nature* vol. 355, pp. 796-.

Results: Origin of the long tail in P(ε)

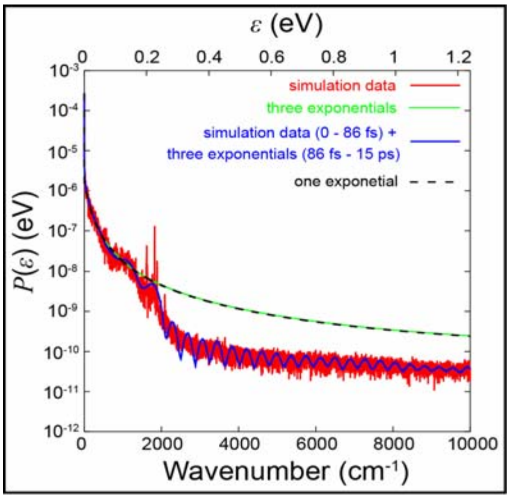
Whether the long tail in $P(\varepsilon)$ is an intrinsic property or indicative of a noise effect due to a finite number of sampling in the simulation?



$$A(t) = 0.751\exp(-t/60.3) + 0.211\exp(-t/720) + 0.062\exp(-t/8490) \quad (24)$$

The dominant term in $A(t)$ determines the basic form of the long tail of $P(\varepsilon)$.

The long tail of $P(\varepsilon)$ is an intrinsic property!



Discussions:

T_{DA}の規格化相関関数A(t)は、次式のように仮定できる。

$$A(t) = \exp(-|t|/\tau_c)$$

すると 電子移動速度は、次の式で表される。

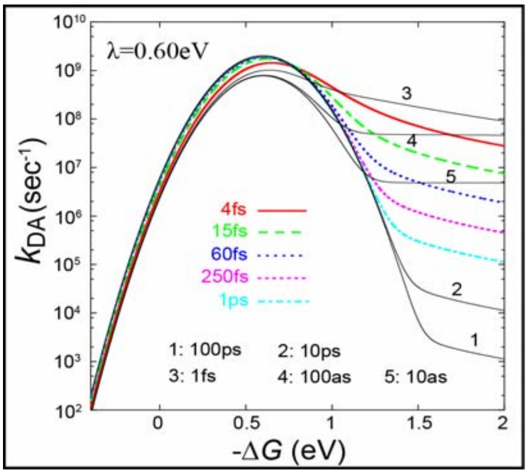
$$k_{\mathrm{DA}}(-\Delta G) = WC\exp\left[-\frac{(-\Delta G-\lambda)^2}{4\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right] + WC\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{2}{1+\exp(-\varepsilon/k_{\mathrm{B}}T)}\,\frac{\hbar\gamma}{\varepsilon^2+\hbar^2\gamma^2}\exp\left[-\frac{(-\Delta G-\lambda-\varepsilon)^2}{4\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right]$$

ここで用いるパラメター は、

$$W = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{\langle T_{DA}^2\rangle_T}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\mathrm{B}}T}}, \qquad C = \frac{\langle T_{\mathrm{DA}}\rangle_T^2}{\langle T_{\mathrm{DA}}^2\rangle_T}, \qquad \gamma = 1/\tau_{\mathrm{c}}$$

実験結果に対し、Marcusの式に代えてこの式を用いると、Condon近似の破れの影響がどうのように現れているのかを簡単に調べることができる。

τ_c-dependence of the anomalous inverted region



$$A(t) = \exp(-|t|/\tau_c) \qquad (25)$$

$\lambda = 0.60$ eV, $W = 1.94\times10^{9}$ s^{-1},
$C = 0.405$, $T = 300$ K

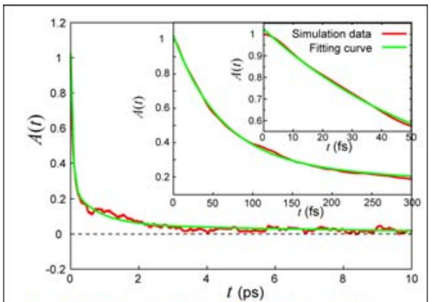
The level of the anomalous inverted region is changed in proportion to $1/\tau_c$.

$$k_{\mathrm{DA}}(-\Delta G) = WC\exp\left[-\frac{(-\Delta G-\lambda)^2}{4\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right] +$$

$$WC\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon \frac{2}{1+\exp(-\varepsilon/k_{\mathrm{B}}T)}\frac{\hbar\gamma}{\varepsilon^2+\hbar^2\gamma^2}\exp\left[-\frac{(-\Delta G-\lambda-\varepsilon)^2}{4\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right] \qquad (26)$$

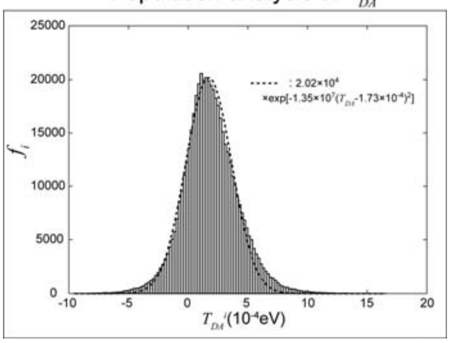
The Problems: T_{DA}の揺らぎの性質の起源

$T_{DA}(t)$の自己相関関数の時間依存性



$A(t) = \underline{0.751\exp[-t/60.3]} + 0.211\exp[-t/720] + 0.062\exp[-t/8490]$

Population analysis of T_{DA}



$$A(t) \equiv \frac{\langle T_{DA}(t)T_{DA}(0)\rangle - \langle T_{DA}\rangle^2}{\langle T_{DA}{}^2\rangle - \langle T_{DA}\rangle^2}$$

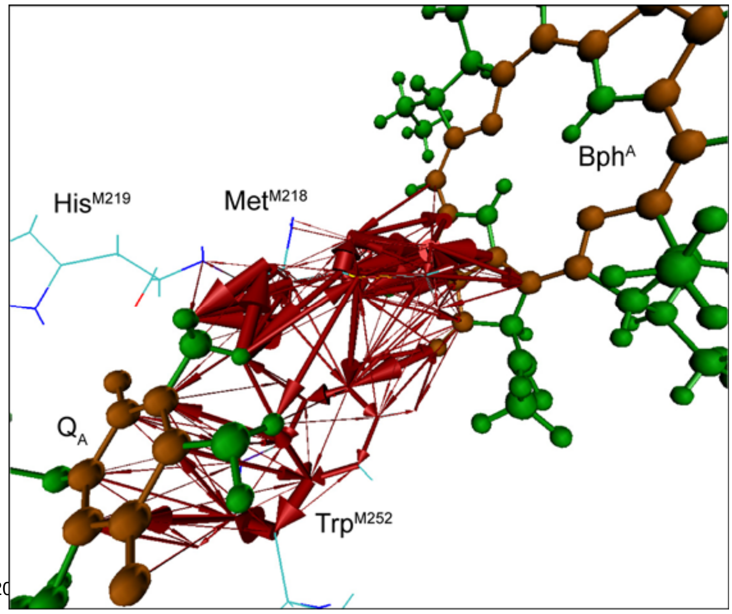
$A(t)$は一つの指数関数型で減衰し、半値になるのは約70fsと速い。

T_{DA}のヒストグラムは、ほぼ一つのガウス関数で表される。

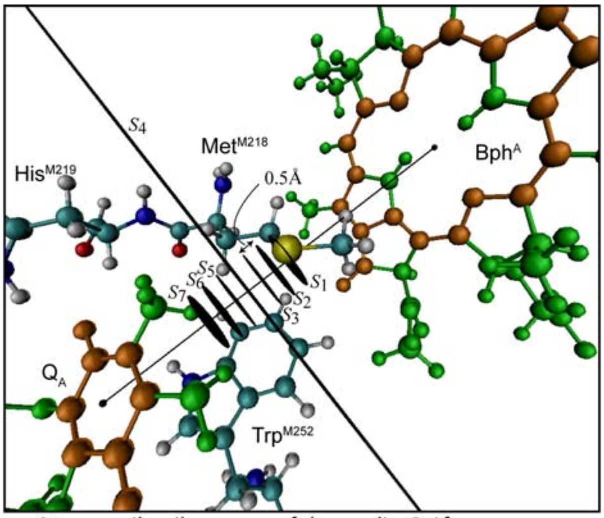
T_{DA}に寄与する各成分が独立に揺らいでいるのではないか？

$$T_{DA}(t) = \hbar \sum_{a\in\Omega_D^i}\sum_{b\notin\Omega_D^i} J_{ab}(t)$$

原子間トンネリングカレントマップの例
（最初のスナップショットに対して得られた結果）



カレントの揺らぎの解析に用いた7つのドナーサイト



Surfaces S_j separating the space of donor site Ω_D^j from the other space at the first snapshot.

For the other snapshots, we decided the arbitary surfaces S_j that yield the Ω_D^j including same atoms at the first snapshot.

トンネリングカレントのブラウン運動性の検証

$$T_{DA}(t) = \hbar \sum_{a\in\Omega_D^j} \sum_{b\notin\Omega_D^j} J_{ab}(t)$$

曲面S_j上を通り抜けるカレント$J_{ab}(t)$が独立に揺らいでいるか検証する。

$$\sigma^2\{T_{DA}\} \equiv \left\langle \left(T_{DA} - \langle T_{DA}\rangle\right)^2 \right\rangle = \hbar^2 \sum_{a\in\Omega_D^j, b\notin\Omega_D^j} \left\langle \left(J_{ab} - \langle J_{ab}\rangle\right)^2 \right\rangle$$

$$+\hbar^2 \sum_{a\in\Omega_D^j, b\notin\Omega_D^j} \sum_{c(\neq a)\in\Omega_D^j, d\notin\Omega_D^j} \left\langle \left(J_{ab} - \langle J_{ab}\rangle\right)\left(J_{cd} - \langle J_{cd}\rangle\right) \right\rangle$$

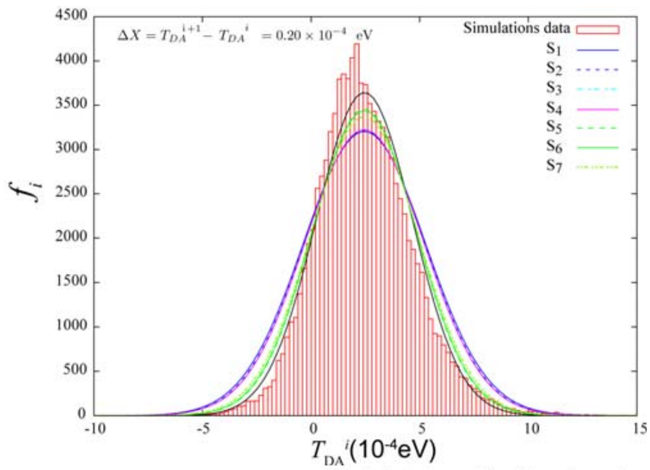
中心極限定理：n個の独立な偶然量$\{\Delta X_i\}$の和であるX_nの確率密度$P(X_n)$は、

$$P(X_n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j^2}} \exp\left[-\frac{\left(X_n - X_n^0\right)}{2\sigma_j^2}\right] \qquad (n >> 1)$$

$$X_n \equiv \Delta X_1 + \Delta X_2 + \cdots \Delta X_n \rightarrow \hbar \sum_{a\in\Omega_D^j, b\notin\Omega_D^j} J_{ab}(t)$$

$$X_n^0 \equiv \langle \Delta X_1\rangle + \langle \Delta X_2\rangle + \cdots + \langle \Delta X_n\rangle \rightarrow \hbar \sum_{a\in\Omega_D^j, b\notin\Omega_D^j} \langle J_{ab}(t)\rangle$$

$$\sigma_j^2 \equiv \sigma^2\{\Delta X_1\} + \sigma^2\{\Delta X_2\} + \cdots + \sigma^2\{\Delta X_n\} \rightarrow \hbar^2 \sum_{a\in\Omega_D^j, b\notin\Omega_D^j} \left\langle \left(J_{ab} - \langle J_{ab}\rangle\right)^2 \right\rangle$$



Calculated values of the dispersions σ_j^2

Surface	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
σ_j^2 ($\times 10^{-8}$eV ^{2})	7.876	7.582	7.438	7.460	5.610	5.703	6.074

$$\sigma_j^2 = \hbar^2 \sum_{a\in\Omega_D^j, b\notin\Omega_D^j} \left\langle \left(J_{ab} - \langle J_{ab}\rangle\right)^2 \right\rangle$$

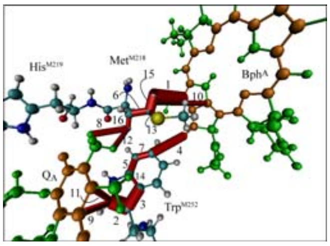
Statistical values obtained from simulations data

$\langle T_{DA}\rangle$ ($\times 10^{-4}$ eV)	$\sigma^2\{T_{DA}\}$ ($\times 10^{-8}$eV ^{2})	$\sigma\{T_{DA}\}$ ($\times 10^{-4}$ eV)	Skew$\{T_{DA}\}$
2.454	4.900	2.214	0.4062

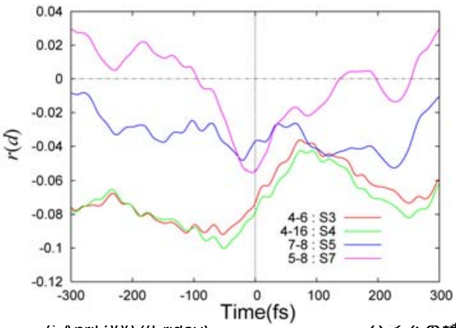
各面上を横切るカレント同士の相互相関関数

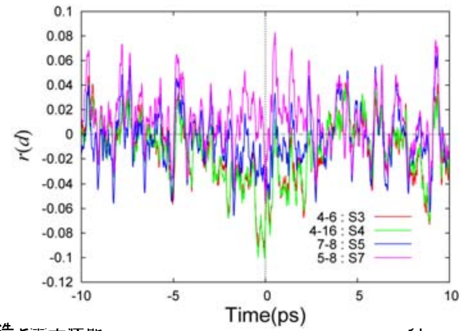
$$T_{DA}(t)=\hbar\sum_{a\in\Omega_D^j}\sum_{b\notin\Omega_D^j}J_{ab}(t)$$

$$r(d)=\frac{\sum_i\left[\left(J_{ab}(i)-\langle J_{ab}\rangle\right)\times\left(J_{cd}(i-d)-\langle J_{cd}\rangle\right)\right]}{\sqrt{\sum_i\left(J_{ab}(i)-\langle J_{ab}\rangle\right)^2}\sqrt{\sum\left(J_{cd}(i-d)-\langle J_{cd}\rangle\right)^2}}$$

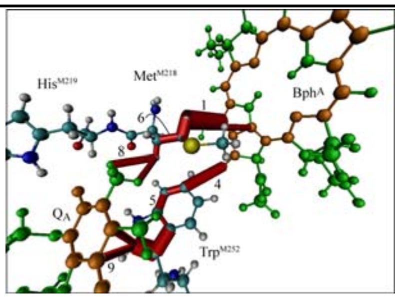


相互相関が小さい！



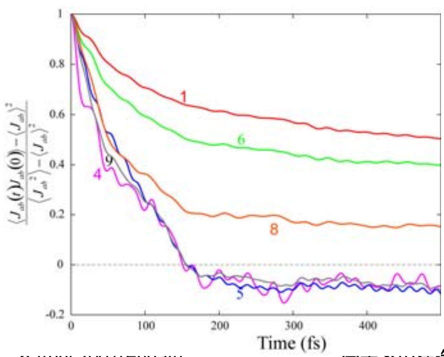


トンネリングカレントの揺らぎは、局所的な蛋白質構造の変化と対応しない！

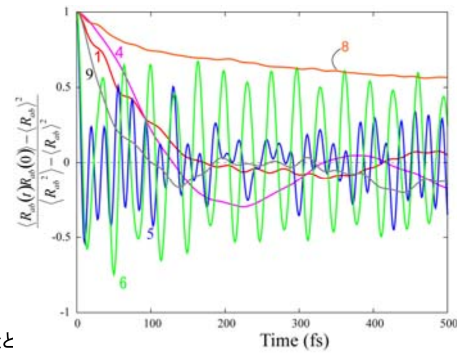


$$T_{DA}(t)=\hbar\sum_{a\in\Omega_D^j}\sum_{b\notin\Omega_D^j}J_{ab}(t)$$

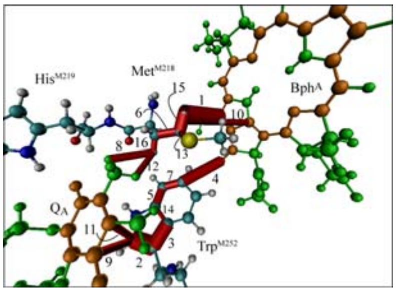
トンネリングカレントの揺らぎに対する自己相関関数



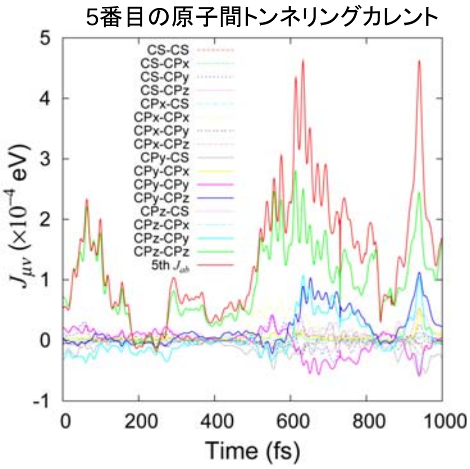
原子間距離の変化に対する自己相関関数



軌道間トンネリングカレントの揺らぎ



5番目の原子間トンネリングカレント



$$J_{ab}(t) = \sum_{\mu\in a,\nu\in b} J_{\mu\nu}(t)$$

軌道間トンネリングカレントも高速で揺らぎ、局所的な
蛋白質の構造変化と相関がない

Discussions:軌道間トンネリングカレントの高速揺らぎの起源

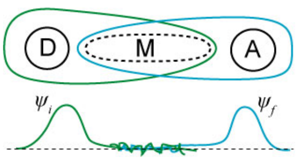
$$\psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R}(t)) = C^i_D\phi_D(\mathbf{r},\mathbf{R}(t)) + \sum_\mu C^i_\mu\phi_\mu(\mathbf{r},\mathbf{R}(t))$$

$$\psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R}(t)) = C^f_A\phi_A(\mathbf{r},\mathbf{R}(t)) + \sum_\mu C^f_\mu\phi_\mu(\mathbf{r},\mathbf{R}(t))$$

$$J_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar}\left(C^i_\mu C^f_\nu - C^i_\nu C^f_\mu\right)\left(H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}\right)$$

4つの揺らぎが寄与

原子間距離の指数関数
高速な揺らぎの原因ではない



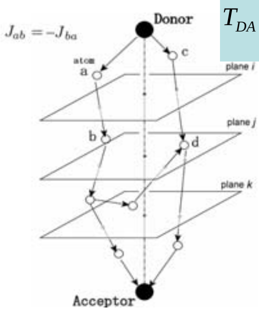
ここで係数Cは、(D+M)及び(M+A)に対する
Schrodinger方程式から求めている。

$$(1/G)_{\mu\nu} \equiv ES_{\mu\nu} - H_{\mu\nu}$$

$$C^i_\nu = -C^i_D\sum_\mu\left(ES_{D\mu} - H_{D\mu}\right)G_{\mu\nu}$$

$$C^f_\nu = -C^f_D\sum_\mu G_{\mu\nu}\left(ES_{\mu A} - H_{\mu A}\right)$$

すべての局所的な構造の変化が寄与

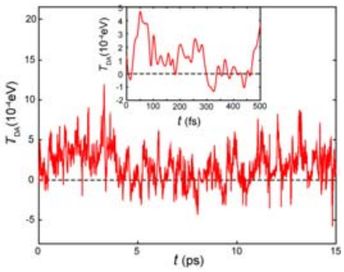


$$T_{DA}(t) = \hbar\sum_{a\in\Omega^i_D}\sum_{b\notin\Omega^i_D} J_{ab}(t)$$

トンネリングカレントの振幅や位相の変化→

蛋白質構造全体の変化に合わせ、任意の面上でカレントの
保存則を満たすよう瞬時に、自己無撞着に再配置される。

電子トンネル行列要素T_{DA}の揺らぎをめぐる議論



Uncertainty principle $\Delta t \Delta E \geq \hbar$

シミュレーションで得られれたT_{DA}の揺らぎは50fsより短く、振幅は0.1 meVより大きい。

$$\Delta t \Delta E = 50\text{fs} \times 0.1\text{meV} = 8 \times 10^{-3}\hbar$$

一部に、不確定性原理を満たしていない時間領域の揺らぎを取り扱うことは間違っているという指摘がある。

観測可能量である反応速度を計算する際、シミュレーションから得られたT_{DA}は、二乗平均、もしくは時間積分の中の相関関数として用いる。

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

$$P(\varepsilon) = \frac{2}{1+\exp(-\varepsilon/k_B T)}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle T_{DA}(t) T_{DA}(0)\rangle_T \exp[i\varepsilon t/\hbar]$$

また我々の速度式では、シミュレーションから得られたT_{DA}に対して、量子補正を行っている。また反応速度の計算結果は、実験結果と一致している。

Summary

- シミュレーションから得られたT_{DA}の自己相関関数は、指数関数型で減衰し、相関時間τ_cは約60fsと速い。
- 電子移動反応でのCondon近似の破れは、**非弾性トンネル機構**によって、エネルギーギャップの大きい領域で**異常逆転領域**を出現させる。
- T_{DA}の揺らぎの性質は、**トンネリングカレントのブラウン運動**からもたらされている。

蛋白質中の電子トンネル移動現象の研究から、数10fsオーダーの非常に速い電子揺らぎが起こっており、非弾性トンネル機構を引き起こしていることを見出した。

これは、物質科学として興味ある現象である。