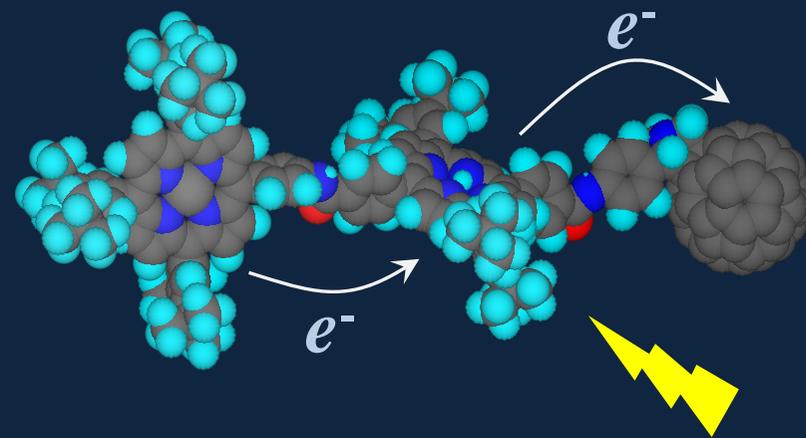
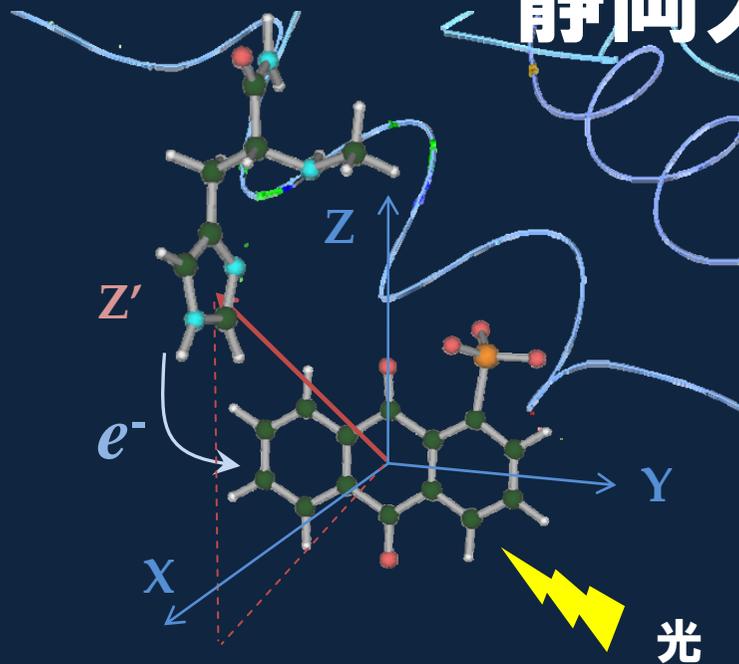


サイエンスカフェ in 静岡 第43話

# 電子の磁石でタンパク質 の反応をみる

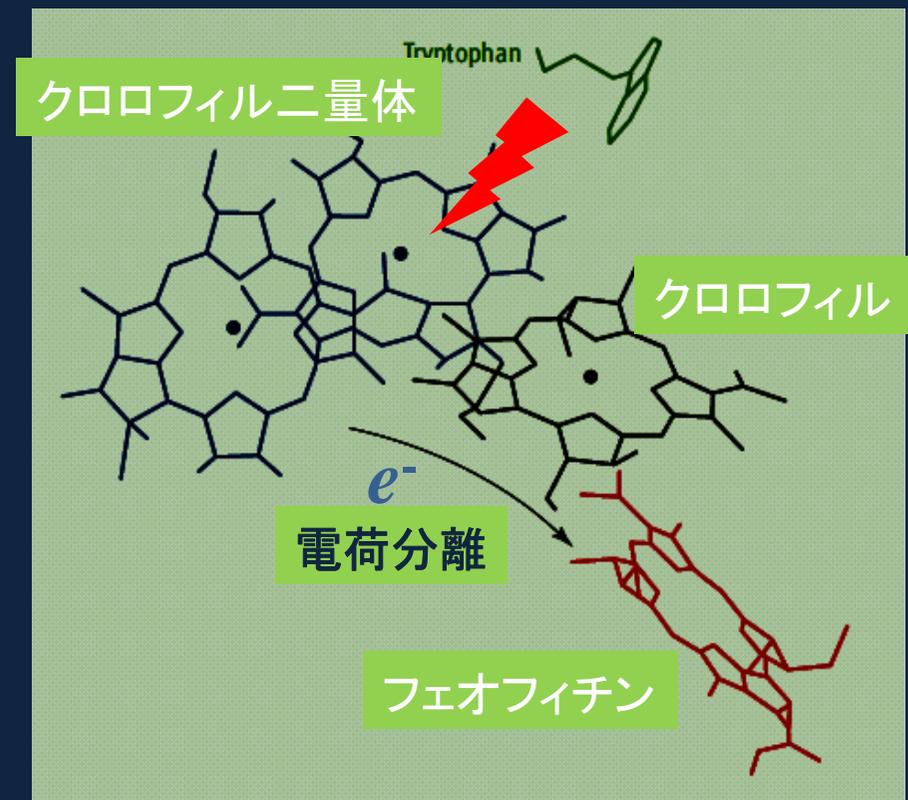
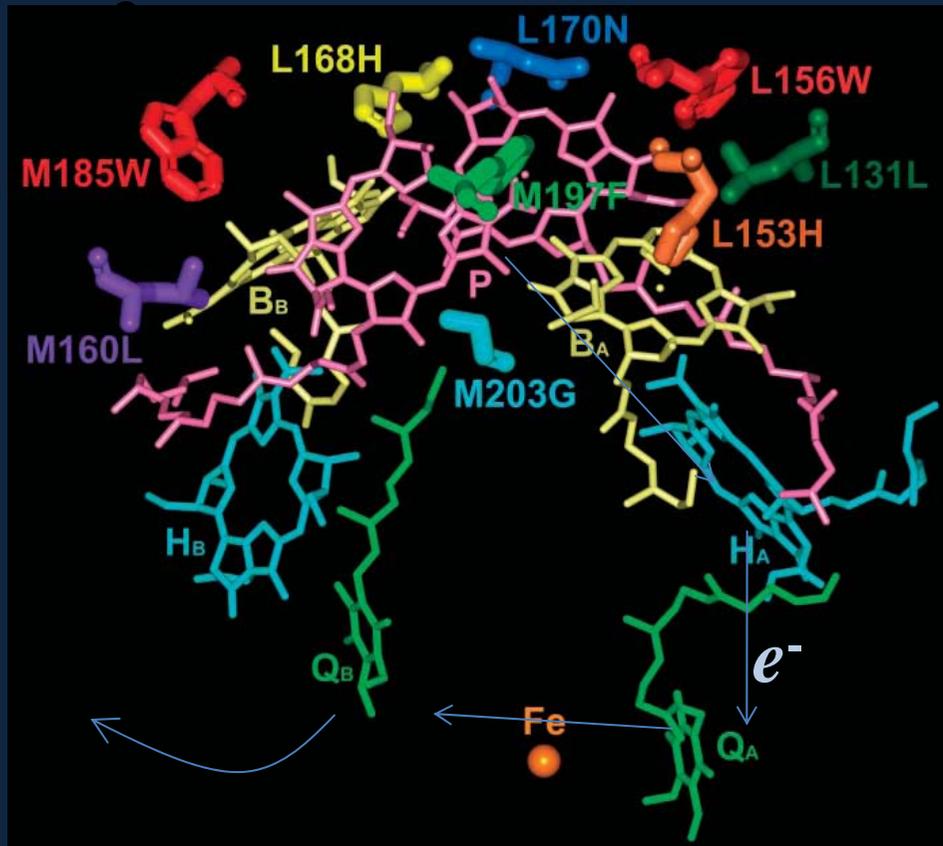
分子が光をエネルギーに変換するしくみ

静岡大学理学部化学科  
小堀康博



# 光合成反応中心タンパク質 光による段階的な電子の移動

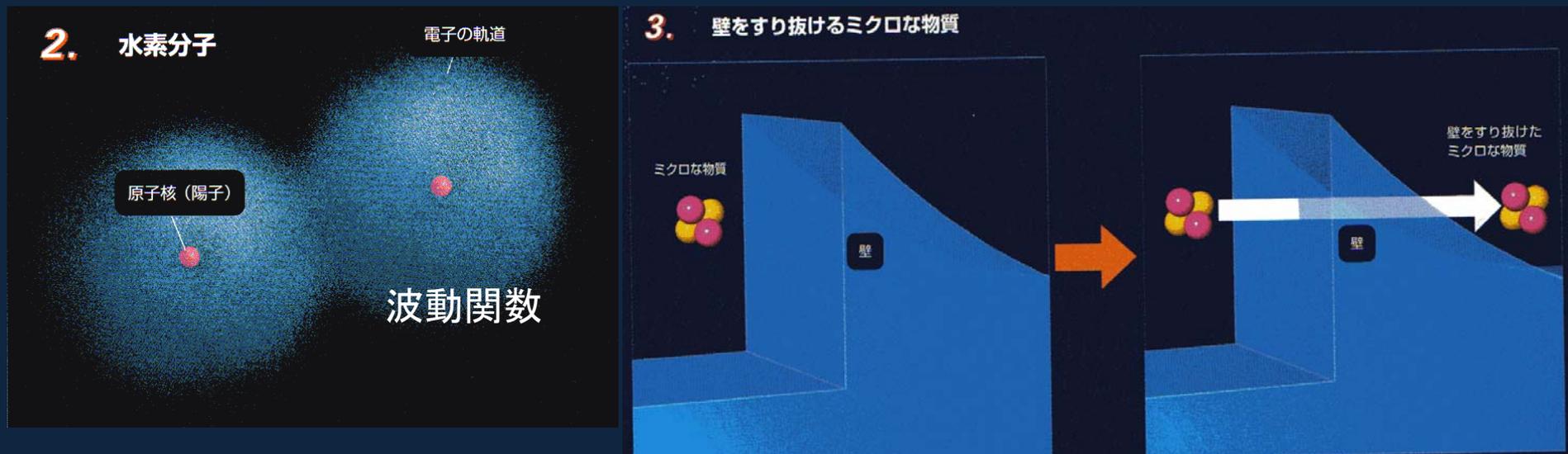
## 最初の光電子移動



光子を電子に変換する効率: 99.9 %  
なぜタンパク質は効率よくエネルギー変換を行うのか?

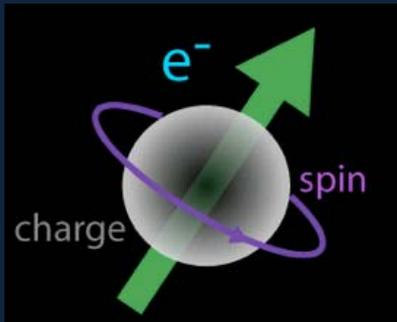
# 量子論で表される電子の軌道とトンネル効果

- 量子論  $\Rightarrow$  Schrödinger方程式が、波動関数による軌道や電子移動の性質を説明！



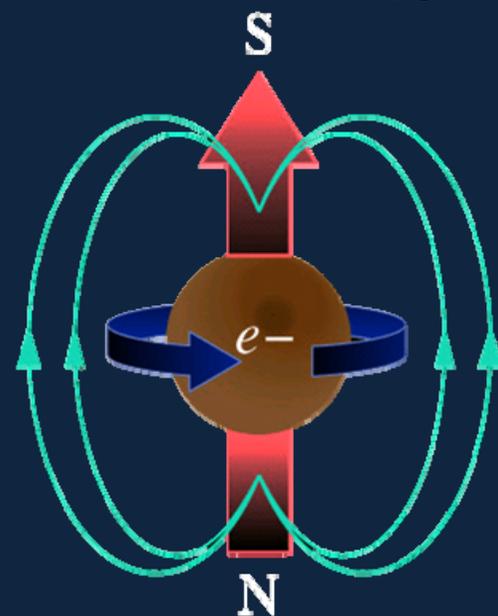
波動関数の重なり (軌道の重なり)

$\Rightarrow$  電子の交換(化学結合)や電子の移動を可能に。

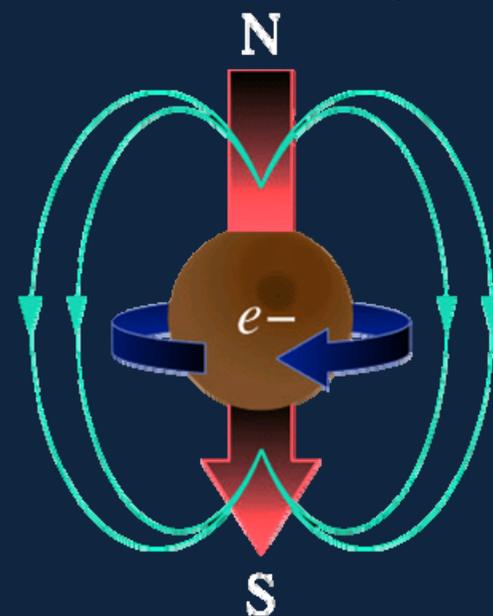


# 量子論で表す電子の自転： 電子スピン

- 電子の自転＝「電子スピン」  
⇒ 環電流が流れる 磁石の性質(磁性)示す
- 電子スピンの波動関数は2つしかない。(量子論)

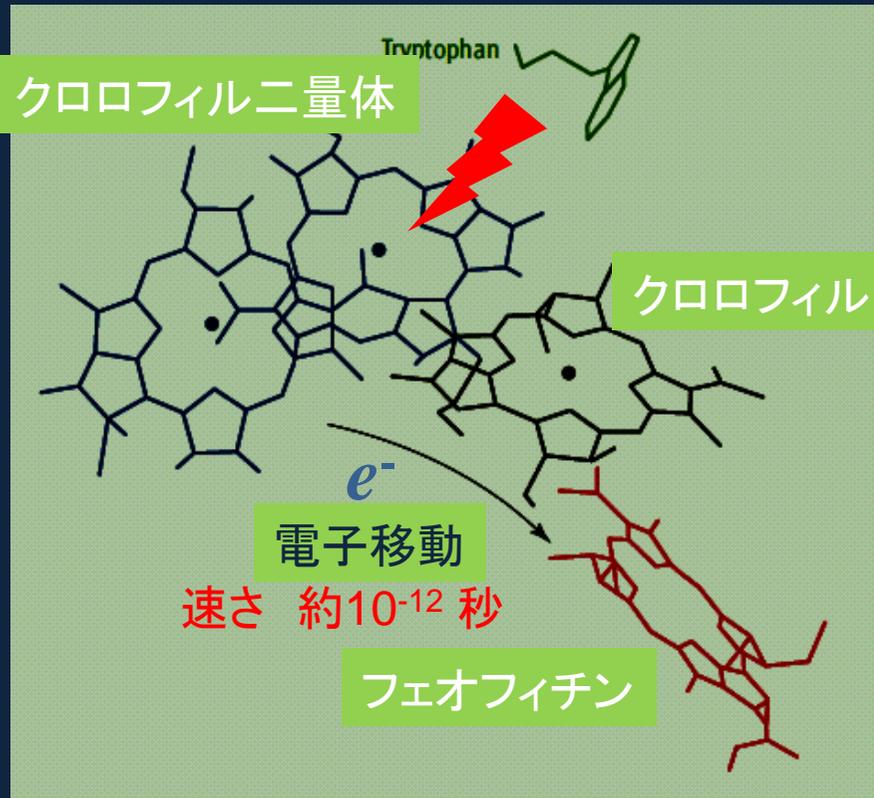


$m_s = +\frac{1}{2}$  上向き

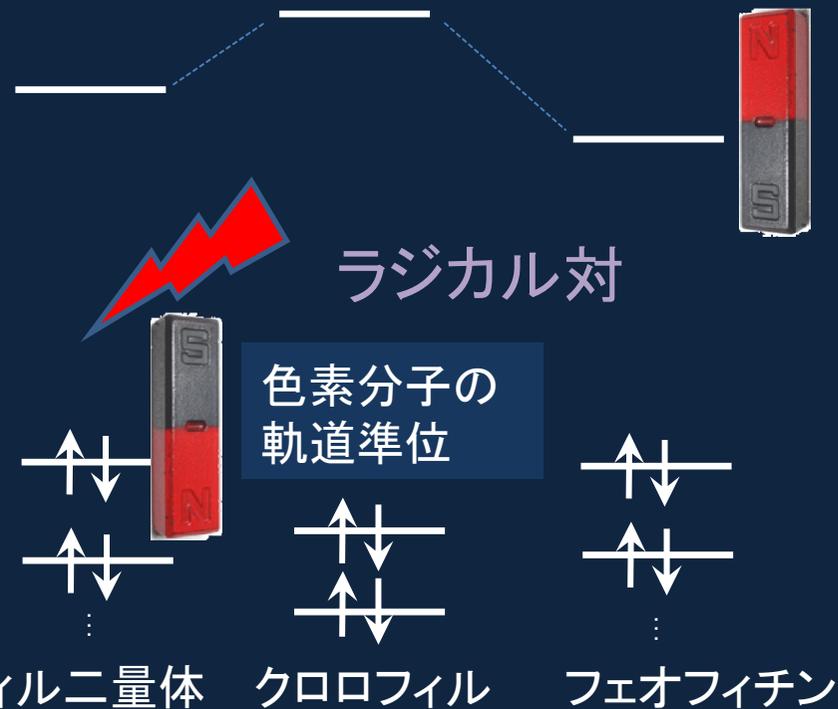


$m_s = -\frac{1}{2}$  下向き

# 光による電子移動反応

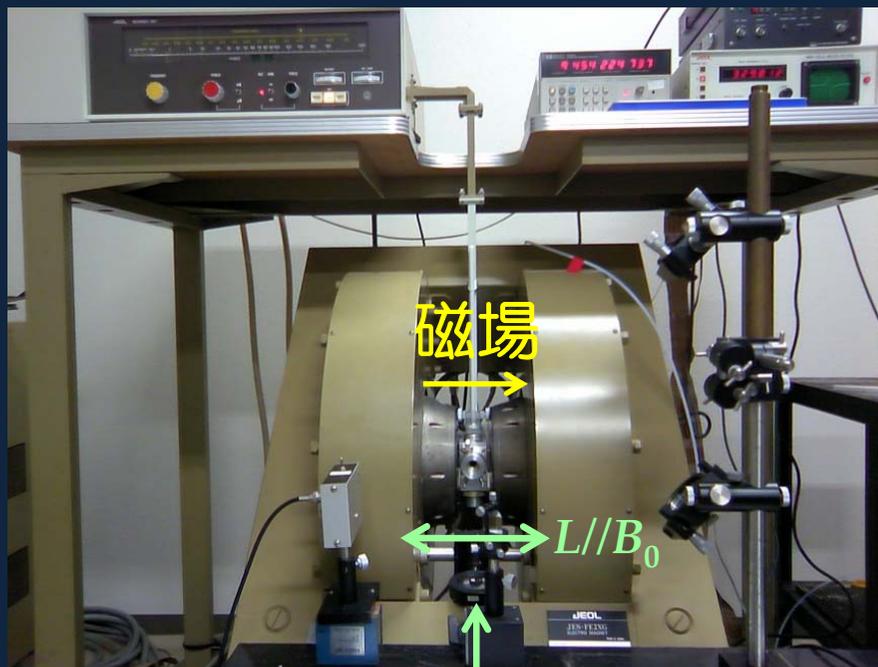


トンネル効果： 電子軌道の重なり



軌道に電子が1つ不足した分子(ラジカル)が2つできる  
この不對電子をもつラジカルは磁性を示す

# ナノ秒時間分解電子スピン共鳴法

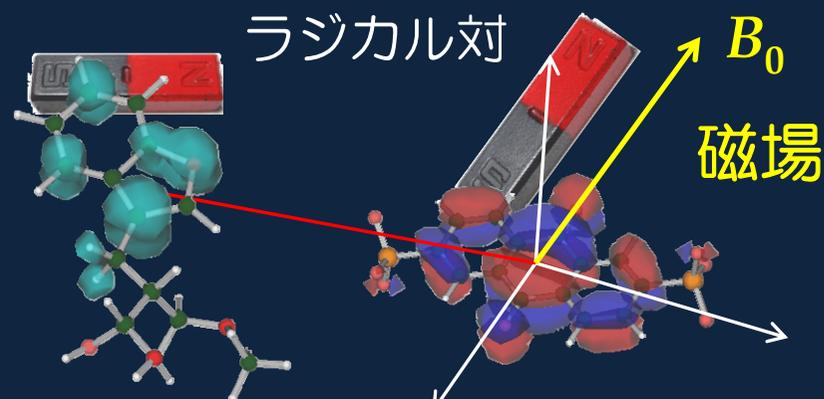
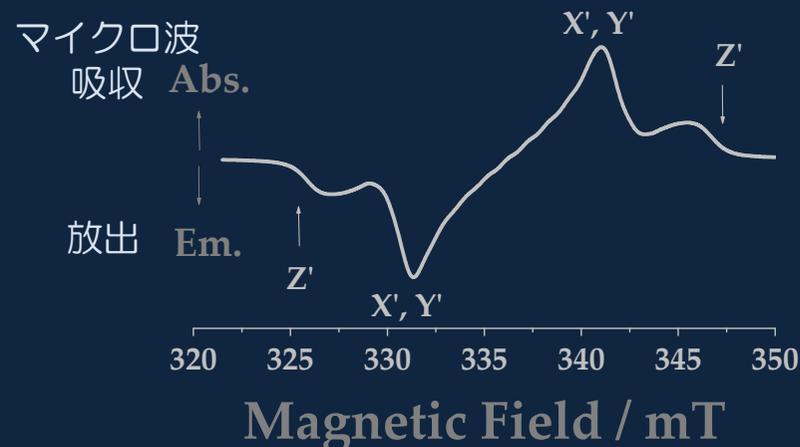


磁場  
 $L // B_0$   
 $L \perp B_0$

パルスレーザー(励起光)の偏光方向

不対電子の磁気的作用  
 で決まるスペクトル幅、線形  
 ⇒ 反応距離を抽出  
 ⇒ 不均一系にも有効!

電子スピン共鳴スペクトル



交換相互作用から生じるスペクトル位相  
 不対電子軌道の重なり ⇒ 電子的相互作用

Y. Kobori et al. *JPCA* 1999, 103, 5416-5424.

Y. Kobori et al. *JACS* 2001, 123, 9722-9723.

Y. Kobori et al. *JPCB* 2004, 108, 10226-10240.

Y. Kobori et al. *PNAS* 2005, 102, 10017-10022.

# スピンの磁気による作用: 異方性

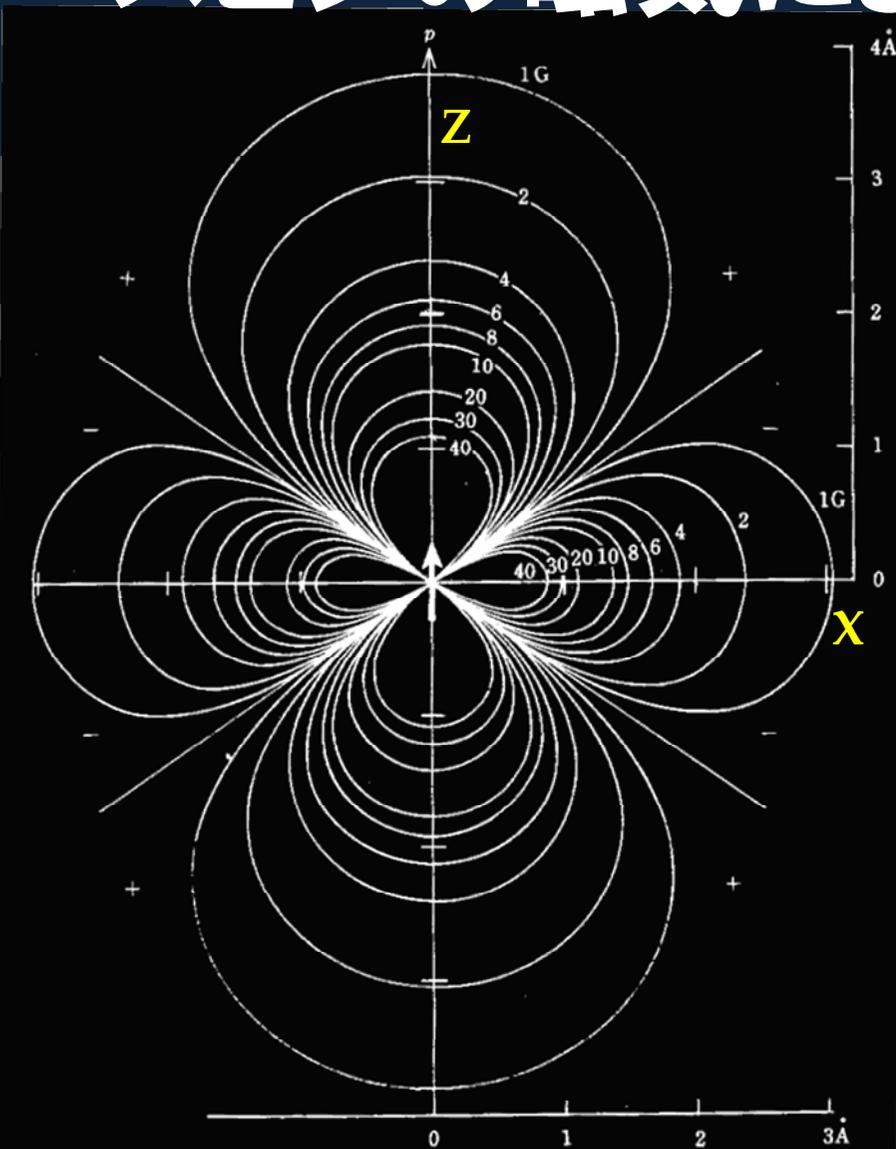
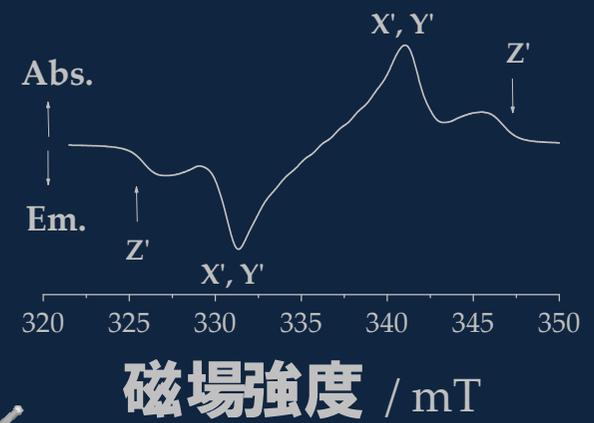
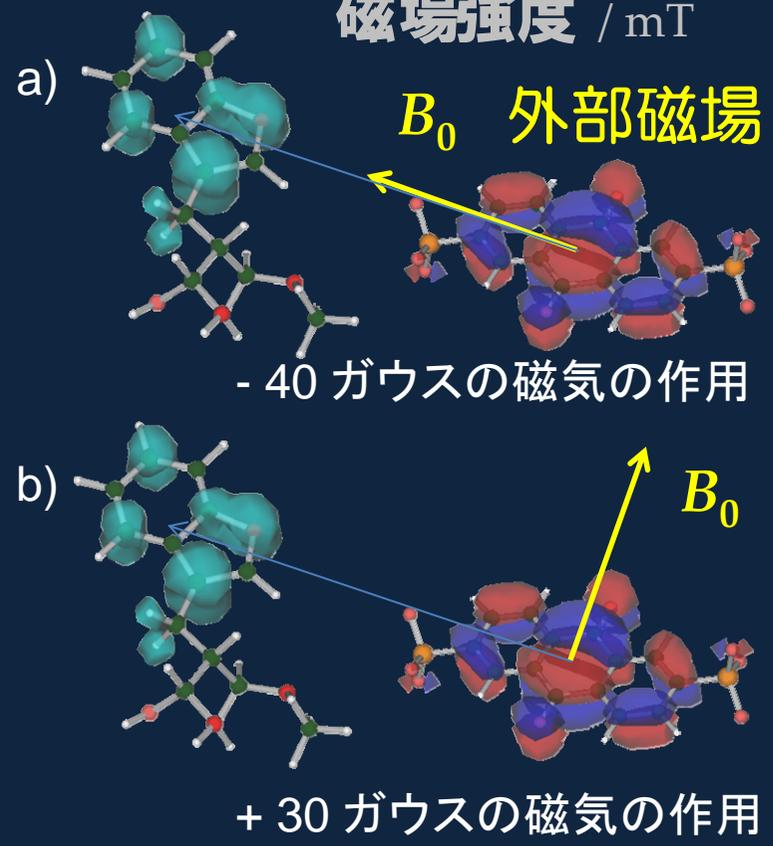


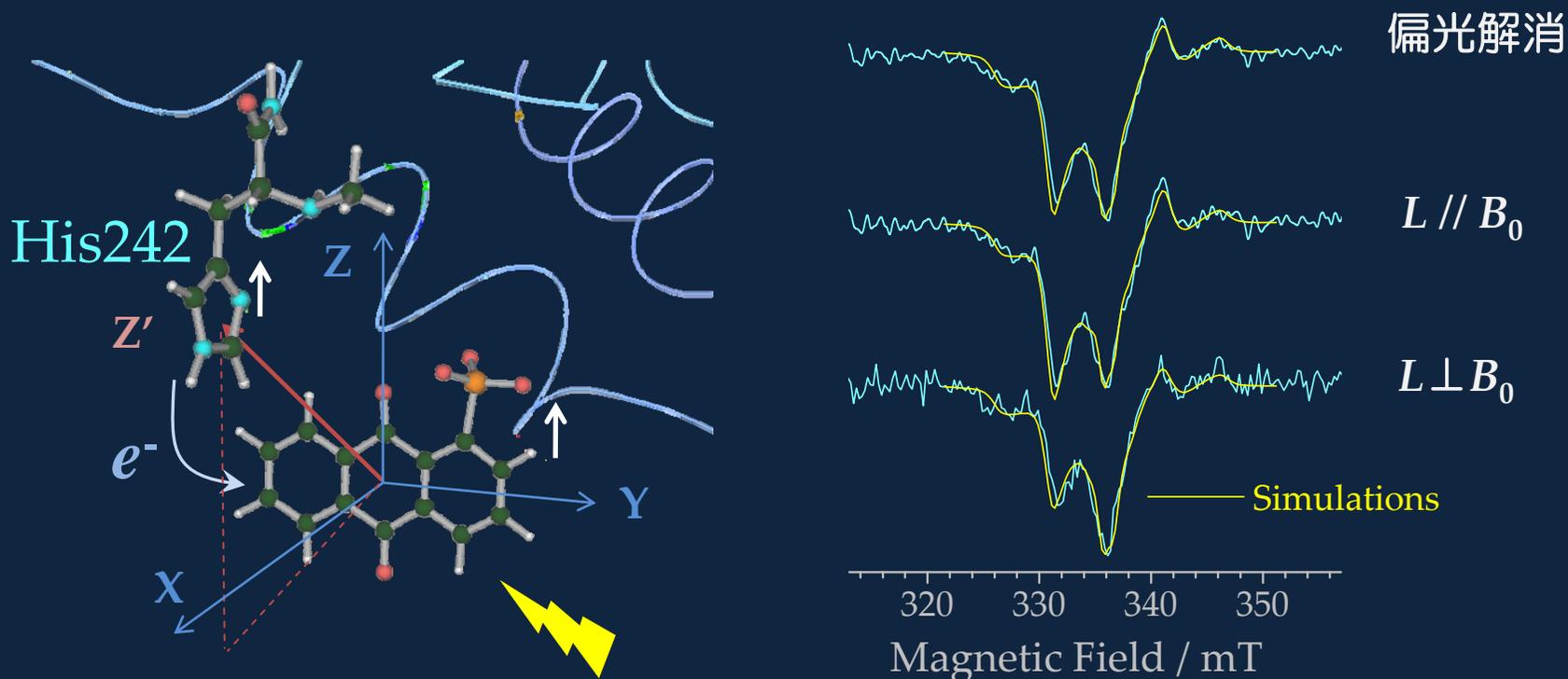
図 3.19  $H_{pp}(r) = \frac{28.2}{r^3}(3\cos^2\theta - 1)$  の等高面の断面。ここで、 $r$  と  $H_{pp}(r)$  の単位は  $\text{\AA}$  と G である。  $H_{pp}(r)$  の符号を等高線の外側に示す。等高線を  $\theta$  軸のまわりに回転すると等高面が得られる。



磁場強度 / mT



# タンパク質におけるラジカル対の立体配置と電子的相互作用が明らかに



His242との電荷分離状態：距離がわずかに0.6 nm  
環が互いに直交した立体配置

- ⇒ 軌道の重なりを抑制し電荷再結合を抑える
- ⇒ 効率のよい電子伝達系へ