

解説

紅色細菌光合成反応中心における励起状態と電子移動の量子化学

京都大学工学研究科 合成・生物化学専攻

長谷川淳也

はじめに

光合成反応中心は太陽光のエネルギーを化学エネルギーに変換する光化学過程の第一段階を担っている。反応中心(図1)では励起された電子が高速かつ経路選択的に高い量子収率で膜を貫通する方向に移動する¹⁾。この機能は対称的な美しい構造から実現されており、構造と機能のかかわりという観点で大変興味深い。*Rhodospseudomonas(Rps.) viridis*反応中心²⁾(図1)にはバクテリオクロフィル二量体であるスペシャルペア(P)、バクテリオクロフィル単量体(B_L, B_M)、バクテリオフェオフィチン(H_L, H_M)が擬C₂対称に配列し、最終電子受容体であるキノンの方向に2つの電子移動経路(L, M鎖)を構成している。電子移動はPの励起により開始され、2つの経路のうちL鎖側を選択的に経由し、その量子収率がほぼ100%に近いことが知られている^{1,4)}。

このような反応中心の光誘起電子移動は励起状態の生成・緩和過程であり、まさに量子力学原理が生命現象に顕著に現れる系と捉えることができる。量子化学者の観点からは反応中心の電子構造がいかに機能を発現しているかに関心が持たれる。本稿では高精度電子状態理論である symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI)法^{5,6)}を用いて行った光合成反応中心の研究について紹介させて頂きたい。SAC-CI法は正確な励起状態を計算できる理論として1978年に中辻により提案された。今日では励起状態の理論体系における基幹となる理論であり、数多くの応用計算を通して信頼性の高い理論として確立されてきた⁶⁻⁸⁾。2003年にはSAC-CIプログラムが Gaussian03プログラムに導入された。生体分子系への応用としてはポルフィリン、ヘム、フタロシアニン、クロロフィルなどの励起状態⁹⁾から、フィトクロモビル⁹⁾、レチナル蛋白質¹⁰⁾、蛍光蛋白質やホタルの生物発光¹¹⁾などのスペクトル・チューニング⁸⁾に応用されている。

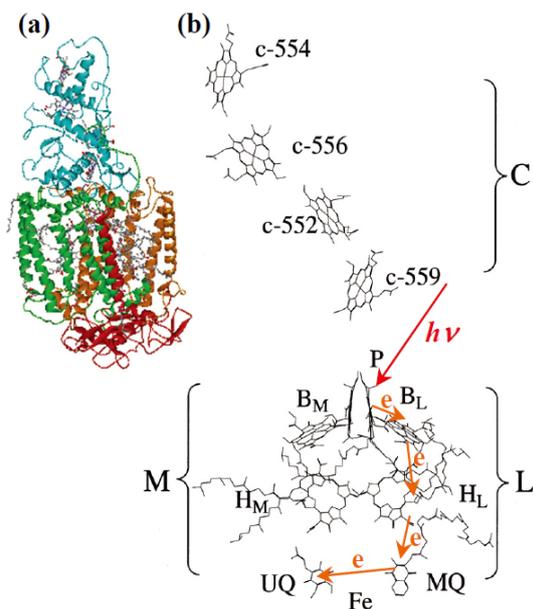


図1 (a) 光合成細菌 *Rps. viridis* の光合成反応中心蛋白質および(b) 内包される色素群²⁾。

光合成反応中心の励起状態

反応中心の励起状態に関しては、図2(b)に示すように、観測される励起スペクトル¹²⁾には約1.5 eVの範囲に14のピークが現れ、11の色素に由来する複雑な吸収が観られる。DeisenhoferらのX線構造²⁾を用い、蛋白質からの静電ポテンシャルを点電荷によりモデル化し、個々の色素の理論スペクトルの重ね合わせにより光合成反応中心の理論スペクトルを得た(図2)^{13,14)}。帰属の根拠を得るためにSAC-CI波動関数からlinear dichroism (LD)も算出している。例えば、ピークIIに関しては遷移モーメントと系の擬C₂軸とがなす角は実験値で90度と見積もられ、Pの第一励起状態の理論値85.1度とよく一致している¹⁴⁾。それに対してBやHの理論値は29~67度であり明らかに異なる。また、Pが酸化された反応中心や、シクロムを持たない*Rhodobacter (Rb.) sphaeroides*のスペクトルと比較して帰属に活用した。反応

中心の第一励起状態はPのhighest occupied molecular orbital (HOMO)からlowest unoccupied molecular orbital (LUMO)への一電子的な遷移であり、2つのバクテリオクロロフィル単量体間のエキシトン・カップリングによるものである。他のピークの帰属に関する詳細は原著¹⁴⁾を参照されたい。このように平均誤差0.14 eV (3 kcal/mol)の誤差で実験結果と矛盾しない帰属を得た¹⁴⁾。また、*Rb. sphaeroides*のスペクトルについても光吸収スペクトルの帰属を行い同等の精度で実験スペクトルを帰属した¹⁵⁾。

反応中心の電子移動の速度論: 経路・効率性と電子的因子のかかわり

次に反応中心の電子移動における経路選択性と効率性の起源に関して、速度論についての解析を行った^{13,16)}。Marcusらによる電子移動速度定数¹⁷⁾

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{IF}|^2 \frac{1}{(4\pi\lambda RT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right) \quad (1)$$

に含まれる電子的因子 $|H_{IF}|^2$ ($H_{IF} = \langle I | \hat{H} | F \rangle$: トランスファー積分)を計算し、競合する電子移動について比較した。 $|I\rangle$ 、 $|F\rangle$ はそれぞれ電子移動の始状態、終状態であり、SAC-CI法で計算された波動関数の積を用いて定義した。 \hat{H} は電子ハミルトニアンであるので、 H_{IF} は始状態と終状態間の電子的相互作用であり、状態間の遷移確率を与える。 ΔG と λ はそれぞれ反応の自由エネルギー差、再構成(reorganization)エネルギーであり、これらからなる部分を核因子とよんでいる。核因子は蛋白質や溶媒を合わせた全系に依存しており、これまでの研究では分子動力学シミュレーション¹⁸⁾や静電エネルギー計算¹⁹⁾から見積もられていたが、電子的因子に関しては粗い近似で扱われており²⁰⁾、結論を導き得る研究は為されていなかった。電子移動が電子状態遷移であることを考えれば、非経験的な電子状態理論による信頼性の高い波動関数を用いることが重要と考えられる。また、実験的に観測することが困難な現象に対しても同様に理論解析することで、その機構を理解する重要な知見が得られると思われる。

*Rps. viridis*に関しては、図3(a)に示すようにL鎖側の電子移動に関する電子的因子はM鎖側よりも約15倍大きく、実験結果で観測される経路選択性を説明するに十分な非対称性を有していた。更にBからHへの電子移動に関して、同様にL鎖側の電子的因子がM鎖側より大きいことが分かった。このような非対称性が生じる原因について、トランスファー積分を原子間の相互作用に分割して解析した¹⁶⁾。その結果、主要な寄与を与える原子間の距離がL鎖側のほうがM鎖側より約0.5Å短いことが分かった。同様のことがBからHへのトランスファー積分についても観られた。つまり、構造生物学的な要因により蛋白質が色素の空間配置(すなわち電子分布)を規定し、トランスファー積分を制御することが、経路選択性の電子論的な起源である¹⁶⁾。

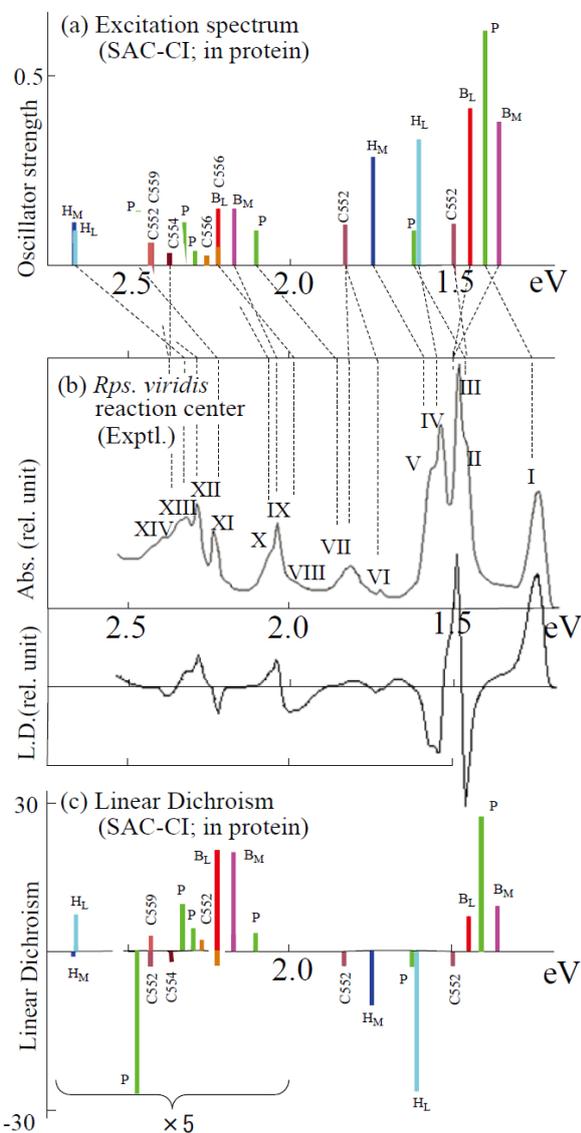


図2 *Rps. viridis* 光合成反応中心の(a,b)励起スペクトルと(b,c)linear dichroism スペクトル。

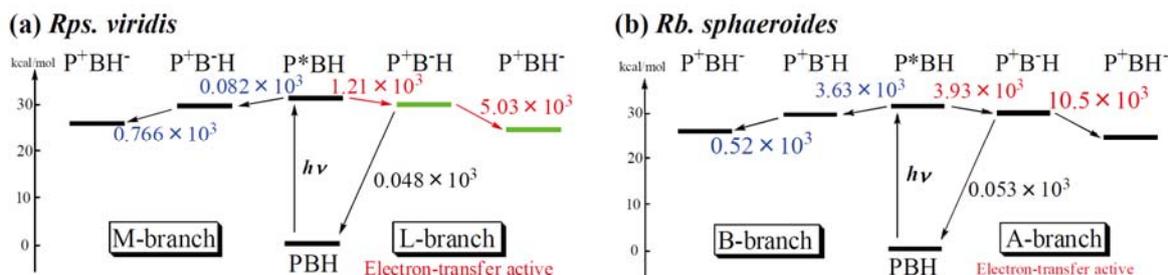


図3 (a)*Rps. viridis*および(b) *Rb. sphaeroides*光合成反応中心における電子移動速度定数中の電子的因子 $|H_{if}|^2$ 。単位は $(\text{cm}^{-1})^2$ 。L(A)鎖側の励起状態のエネルギー準位は実験結果から見積もられた値³⁾を用いた。M(B)鎖側は未知であるのでL(A)鎖側の値をそのまま用いた。

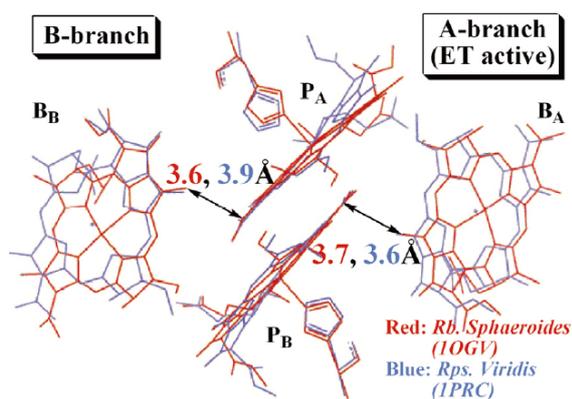


図4 光合成反応中心におけるPとBの空間配置の比較。赤色と青色の構造はそれぞれ *Rb. sphaeroides* と *Rps. viridis* の構造を示す。

異なる紅色細菌である *Rb. sphaeroides* についても速度定数における電子的因子の計算を行った¹⁵⁾。図3(b)にPからHに至る電子移動の電子的因子を示す。 *Rps. viridis* と異なり、電子移動P→BについてはA鎖側の電子的因子がB鎖側より若干大きい程度である。電子移動B→HについてはA鎖側がB鎖側より約43倍大きい値となり、 *Rps. viridis* と同様の結果になった。電子的因子は遷移確率を意味すると述べたが、 *Rb. sphaeroides* 反応中心ではPからB鎖側のB_Bへの電子移動の確率はA鎖側に比肩しうるほど大きい。次のステップであるB_BからH_Bへの電子移動の遷移確率は極めて小さく抑えられている。 *Rps. viridis* では電子移動P→Bの電子的因子も経路選択性と関連しており異なっている。

この結果は反応中心における色素の空間配置を反映したものである。図4は *Rps. viridis* と *Rb. sphaeroides* のPとBの構造を重ね合わせであるが、青色で示した *Rps. viridis* のPが電子移動活性なA(L)鎖に位置しているのに対して、赤色で示した *Rb. sphaeroides* のPはほぼ中心に位置する。Protein Data Bank (PDB)において閲覧できる21の光合成

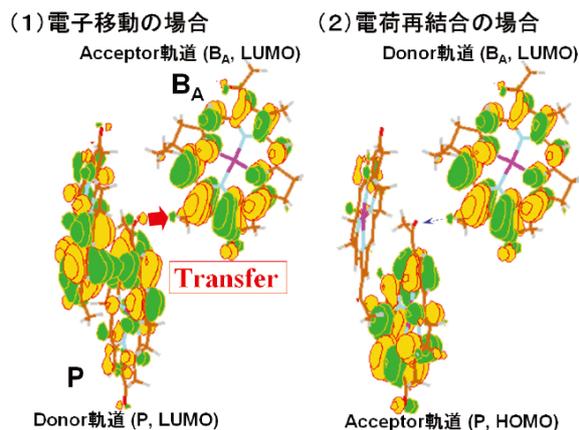


図5 *Rb. sphaeroides* におけるP-B_A間の(1)電子移動と(2)電荷再結合におけるドナー・アクセプター軌道。

反応中心の構造を調査した結果もほぼ同様であった。BとHの距離については、 *Rps. viridis* と *Rb. sphaeroides* の双方で、L(A)鎖側が約0.5Å短くなっており、PDBに登録されている他の構造データでも確認できた。また、PDBには *Thermochromatium tepidum* と *Blastochloris viridis* についての光合成反応中心も登録されているが、前者は *Rb. sphaeroides* タイプ、後者は *Rps. viridis* タイプに分類されることが分かった。

電荷再結合が起こりにくい理由に関しては、核因子が小さく抑えられた結果と解釈されてきたが、電子的因子に関する議論はなされていなかった。我々は電荷再結合B→Pについても同様に電子的因子を計算した結果、 *Rps. viridis* と *Rb. sphaeroides* の双方で正方向の電子移動(B_L→H_L)と比較して、約1/100程度に抑えられていることが分かった(図3)。これは図5に示すように、電子の授受に関わるPのHOMOとLUMOの空間分布が大きく異なるからである。電子移動におけるドナー軌道であるLUMOはPの中央部分に分布するのに対して、電荷再結合におけるアクセプター軌道であるHOMOはB_Aから空間的に離れた位置

に大きな分布を持つ。即ち、同じ分子間の電子の受け渡しであるにも関わらず、軌道の空間分布の違いにより、正方向の移動の際には遷移確率が高く、再結合では小さくなる事が理解できる。

超共役(Hyperconjugation)により電子移動を媒介する飽和炭化水素基

トランスファー積分の解析を行うと、ドナー・アクセプター分子中でどの原子間の相互作用が積分値に寄与するかを見出すことができる。*Rb. sphaeroides*反応中心に関する研究¹⁵⁾において、PからB_A、B_Bへの電子移動については双方ともBのメチル基とPのアセチル基の相互作用が最も大きい結果が得られた。π電子系に属する原子よりも飽和炭化水素基であるメチル基が大きな寄与をしている点が面白い。これはBのπ電子系とメチル基のσ(C-H)性軌道が超共役により相互作用し、メチル基上に軌道分布が生じるためである。同様のことはBからHへの電子移動にもみられる。図6ではHのアクセプター軌道(図6(b))に観られるπ軌道とメチル基のσ(C-H)性軌道の超共役と、ドナー軌道(図6(a))のπ軌道との相互作用箇所を示した。即ち、軌道分布の大きなπ電子系中の原子よりも約1.5Å程度近接した超共役系の原子の方がトランスファー積分に寄与するという結果であり、一般性のある結果であると考えられる。

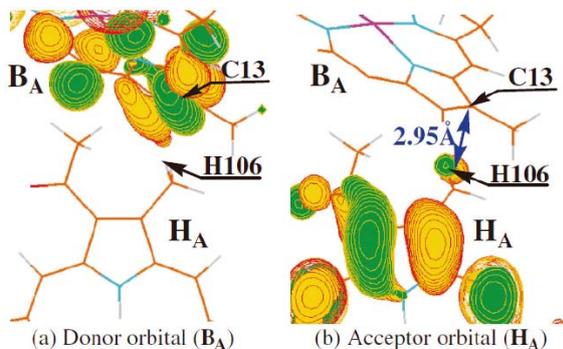


図6 *Rb. sphaeroides*におけるB_AからH_Aへの電子移動に関して、(a) B_Aのドナー軌道と(b) H_Aのアクセプター軌道。

アミノ酸残基を経由するフェオフィチンからユビキノンへの電子移動経路

PからHまでの電子移動に関してはドナー・アクセプター分子が隣接して配置されており、色素間の直接的な電子移動経路が主要である。しかし、HからUQへの電子移動に関しては、色素間にアミノ酸残基が存在しており、これら

が電子移動経路にどのように関わるかに関心が持たれた。また、*Rps. viridis*においては酸化されたPはシトクロム・サブユニットにより還元されるが、Pとヘムc-559の間にもアミノ酸残基が存在する。伊藤、大塚、中辻らはトランスファー積分を摂動展開して、アミノ酸残基を経由する電子移動の解析を行った^{21,22)}。

$$H_{IF} = \langle F | \hat{V} | I \rangle + \sum_m \frac{\langle F | \hat{V} | B_m \rangle \langle B_m | \hat{V} | I \rangle}{E_I - E_m} + \sum_{m,n} \frac{\langle F | \hat{V} | B_m \rangle \langle B_m | \hat{V} | B_n \rangle \langle B_n | \hat{V} | I \rangle}{(E_I - E_m)(E_I - E_n)} + \dots \quad (2)$$

ここで|I>、|F>はそれぞれ始状態、終状態の電子軌道であり、|B_n>は電子移動を媒介しているアミノ酸残基の軌道である。

図7にH_LからMQの電子移動経路についての結果を示す。M鎖のH_MからUQについても仮に電子移動が起きたことを仮定して計算を行った。L、M鎖双方ともドナー・アクセプター間の直接的な電子移動よりも一残基を介した電子移動経路が主要であり、L側ではTrpM250、M側ではLeuL189が媒介している²¹⁾。第2式の解釈を変えて説明すると、ドナー軌道がこれらアミノ酸残基に非局在化し、アクセプター軌道と相互作用する様子を示している。同様に、MQからUQへの電子移動に関してもHisM217とHisL190の2残基を介した電子移動経路が主要であった²¹⁾。

シトクロム・サブユニットから酸化されたPへの電子移動については、第2式を用いて解析すると、ヘムc559からTyrL162を経由する経路が主要であった²²⁾。このアミノ酸残基に関してはミュレーション実験²³⁾が行われており、Tyr162Phe、Tyr162Thrの速度定数について、wild typeとの比が1 : 1.81 : 0.074と求められていた。我々の方法で理

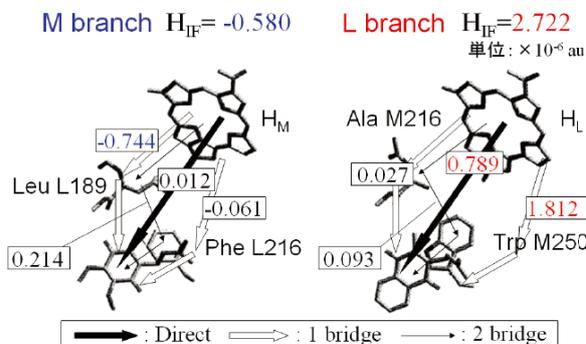


図7 L、M鎖におけるアミノ酸残基を媒介する電子移動経路

論計算上でのミュレーションを行い、速度定数比を求めたところ1 : 1.06 : 0.185となり、実験結果を定性的に再現できた²²⁾。

バクテリオフェオフィチンからユビキノンへの電子移動:キノンの電子親和力がポテンシャル面に果たす役割の重要性

HからMQを経由してUQへ移動する電子移動については反応時間がサブマイクロ秒からマイクロ秒程度になり、電子移動のポテンシャルエネルギーや反応座標、構造変化に関しても研究する必要があった。電子親和力は分子が1電子を受容する際の安定化エネルギーであり、電子移動のポテンシャルエネルギー面を特徴付ける重要なパラメータである。キノンの電子親和力は環境に応じて大きく変化することが知られているが、UQ、MQ、Hの電子親和力を比較した際、気相中ではH>MQ~UQの順になり、電子移動の方向と逆の方向となる。従って、正方向の電子移動が起きるための駆動力の起源、即ち電子親和力を逆転させる原因が興味の対象となった²⁴⁾。

最初に気相中におけるH、MQ、UQの中性状態の構造における垂直電子親和力について、密度汎関数法を用いて計算したところ、それぞれ47.3, 38.0, 36.2 kcal/molとなり、気相中ではH > MQ > UQの順に電子を受容する能力が高くなった。次に結合サイトにおいて色素が水素結合もしくはπスタッキングしているアミノ酸残基(図8)を含めて計算を行ったところ、H、MQ、UQの垂直電子親和力はそれぞれ54.5, 69.0, 72.6 kcal/molとなり、近傍残基の効果により電子親和力は逆転し、正方向の電子移動を説明できる結果が得られた²⁴⁾。更に近傍残基以外の蛋白質などの環境

効果を誘電体モデルで追加考慮するとH、MQ、UQの電子親和力はそれぞれ64.3, 76.4, 82.4 kcal/molとなった。これらの結果、近傍残基の水素結合により色素の電子親和力が制御されて、電子移動のポテンシャル面を特徴付けていることが示唆された。

キノンの電子親和力が結合サイトからの水素結合により劇的に増大する理由については、電子を受容する軌道の分布を観察すると容易に理解できる。図9にMQとUQの電子受容軌道であるsingly occupied molecular orbital (SOMO)を示す。受容した電子の分布はキノンのπ電子系全体に観られるが、酸素原子上に大きな分布を確認できる。これらの軌道に分布する電子のエネルギーは水素結合による正電荷の接近に対して、大きな安定化を得ることができるのである²⁴⁾。

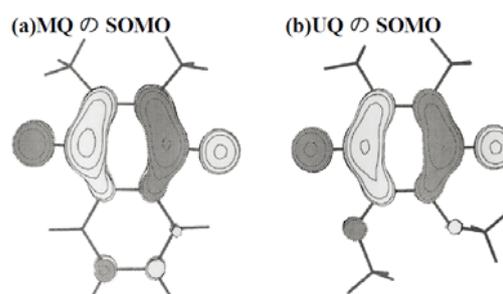


図9 (a)MQと(b)UQのSOMO

次に、電子移動後の構造緩和効果がポテンシャルエネルギーに及ぼす効果を研究した²⁴⁾。電子移動の反応座標、電子移動に伴う構造変化を調べるために量子化学と分子力学に基づく方法論を組み合わせたQM/MM法を用いて、量子/古典のハイブリッド計算を行い、電子移動の始状態(H_L⁻)、中間状態(MQ⁻)、終状態(UQ⁻)の構造を計算し、得られた構造を用いてポテンシャルエネルギーを評価した。その結果、H→MQ、MQ→UQの電子移動に伴う反応熱は14.2、0.8 kcal/molと見積もられ、実験的に観測される電子移動の反応熱15.0、1.75 kcal/molとまずまずの一致を示した。算出された反応熱の起源について、色素の垂直電子親和力と構造緩和エネルギーに分割したところ、いずれの電子移動についても垂直電子親和力が主要な寄与を与えていることが分かった。また、最適化構造を観ると、図10に示すようにアニオン状態の色素はより強く水素結合するように極性残基の方向に約0.2Å程度移動するが、電子移動に伴う構造変化の効果はあまり大きくないことが分かった。これらのことから、HからUQへの電子移動のエンジェティクスを決定している駆動力は色素の垂直電子親和力

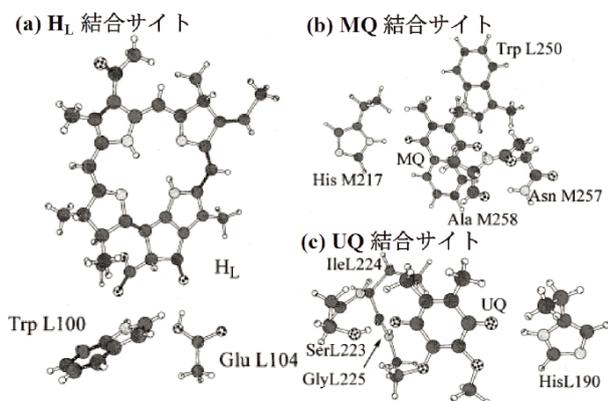


図8 *Rps. viridis* 光合成反応中心における(a)H, (b)MQ, (c)UQの結合サイト。

であり、結合サイトの水素結合を通して、蛋白質がキノンの電子親和力を制御するメカニズムが明らかになった²⁴⁾。

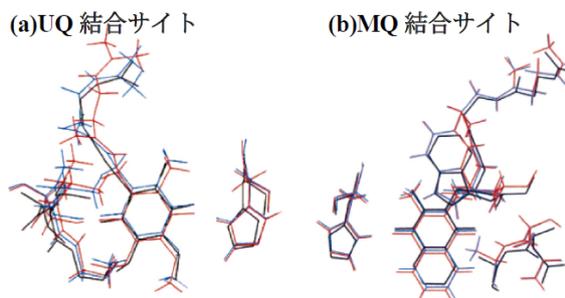


図10 QM/MM法で構造最適化した(a)UQ, (b)MQサイトの構造。赤、青線で示した構造はそれぞれアニオン、中性状態。黒線はX線構造(2PRC)。

おわりに

本稿では光合成反応中心の励起状態と電子移動に関して、我々がこれまで行ってきた研究についてまとめさせて頂いた。光合成系にみられる蛋白質の立体構造や色素空間配置を眺め、その形から創り出される機能を考えると自然のなりたちに深い驚きを感じる。また、目的に合致した物性を持つ分子を適材適所に用いるに至った自然の最適化は不思議そのものであり、まさに想像を絶する過程であるように思える。

我々は励起状態の電子理論であるSAC-CI法の開発と応用を進めてきており、その立場から反応中心の電子励起スペクトルの帰属や速度論における電子的因子の計算を行った。励起スペクトルに関しては、狭いエネルギー領域に観測される複雑な吸収の帰属ができ、ほぼ満足のいく結果が得られた。また電子移動の経路選択性や効率性に関しては、電子的因子の観点から、分子の電子構造に立脚する起源についての説明を得ることができた。

光合成反応中心は光生物学において最も重要な蛋白質の一つであるが、電子状態の研究者の視点においても、励起状態と電子移動、蛋白質の電子状態、構造と機能などは大変魅力的なフィールドである。今後については、励起・緩和過程のポテンシャルエネルギー面を正しく計算することが課題の一つとして認識している。紅色細菌では電子移動が不活性なM(B)鎖側について、酸素発生型光合成生物では励起・電子移動過程についてPS I, IIの違いの物理化学と生物学的な起源について理解を進めたい。光合成の光過程は基本的に電子の遷移と緩和であるから、電子が従う方程式を解く必要があり、単純な古典力場ですべてが記述できるものではない。然しながら、光合成反

応中心のような大規模な複雑系の構造やポテンシャル面をまともに計算できる方法論や計算プログラムは開発中の研究課題であり、方法論の開発と応用計算を車の両輪のごとく進めていかななくてはならない。今後の量子化学・理論化学の進展に期待していただきたい。

最後に、有意義な共同研究をさせて頂いた中辻博先生(京都大学名誉教授、量子化学研究協会 理事長)に感謝申し上げます。

参考文献

1. Michel-Beyerle, M. E. (Ed.) (1995) *The Reaction Center of Photosynthetic Bacteria*, Springer-Verlag, Berlin.
2. Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R., and Michel, H. (1984) X-ray structure analysis of a membrane protein complex. Electron density map at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas viridis*, *J. Mol. Biol.* 180, 385–398.
3. Zinth, W., Arlt, T., Schmidt, S., Penzkofer, H., Wachtveitl, J., Huber, H., Nägele, T., Hamm, P., Bibikova, M., Oesterhelt, D., Meyer, M., and Scheer, H. (1995) The First Femtoseconds of Primary Photosynthesis - The processes of the Initial Electron Transfer Reaction, in *The Reaction Center of Photosynthetic Bacteria* (Michel-Beyerle, M. E., Ed.), Springer-Verlag, Berlin.
4. Michel-Beyerle, M. E. (Ed.) (1985) *Antennas and Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria*, Springer-Verlag, Berlin.
5. Nakatsuji, H. (1978) Cluster Expansion of the Wavefunction. Excited States, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362–364; Nakatsuji, H. (1979) Cluster Expansion of the Wavefunction. Electron Correlations in Ground and Excited States by SAC (Symmetry-Adapted-Cluster) and SAC-CI Theories, *Chem. Phys. Lett.* 67, 329–333; Nakatsuji, H. (1979) Cluster Expansion of the Wavefunction. Calculation of Electron Correlations in Ground and Excited States by SAC and SAC-CI Theories, *Chem. Phys. Lett.* 67, 334–342.
6. 波田雅彦, 中辻博 (2000) SAC-CI法の理論と応用, 季刊 化学総説「高精度分子設計と新素材開発」46, 104–120.
7. Nakatsuji, H. (1996) SAC-CI Method: Theoretical

- Aspects and Some Recent Topics, in *Computational Chemistry, Reviews of Current Trends* (Leszczynski, J., Ed.) pp 62–124, World Scientific, Singapore.
8. Hasegawa, J., and Nakatsuji, H. (2008) Exploring Photo-Biology and Bio-Spectroscopy with the SAC-CI (Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction) Method, in *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acid: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis* (Shukla, M., and Leszczynski, J., Eds.) pp 93–124, Springer.
 9. Hasegawa, J., Isshiki, M., Fujimoto, K., and Nakatsuji, H. (2005) Structure of phytochromobilin in the P_r and P_{fr} forms: SAC-CI theoretical study, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 90–93.
 10. Fujimoto, K., Hasegawa, J., Hayashi, S., and Nakatsuji, H. (2006) On the color-tuning mechanism of Human-Blue visual pigment: SAC-CI and QM/MM study, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 252–256; Fujimoto, K., Hayashi, S., Hasegawa, J., and Nakatsuji, H. (2007) Theoretical Studies on the Color-Tuning Mechanism in Retinal Proteins, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 605–618.
 11. Nakatani, N., Hasegawa, J., and Nakatsuji, H. (2007) Red Light in Chemiluminescence and Yellow-green Light in Bioluminescence: Color-tuning Mechanism of Firefly, *Photinus pyralis*, studied by the SAC-CI method, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8756–8765.
 12. Breton, J. (1985) Orientation of the chromophores in the reaction center of *Rhodospseudomonas viridis*. Comparison of low-temperature linear dichroism spectra with a model derived from X-ray crystallography, *Biochim. Biophys. Acta* **810**, 235–245.
 13. Nakatsuji, H., Hasegawa, J., and Ohkawa, K. (1998) Excited States and Electron Transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-CI Study, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 499–504.
 14. Hasegawa, J., Ohkawa, K., and Nakatsuji, H. (1998) Excited States of the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-CI Study, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10410–10419.
 15. Hasegawa, J., and Nakatsuji, H. (2005) Excited States and Electron-transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodobacter sphaeroides*: SAC-CI Theoretical Study, *Chem. Lett.* **34**, 1242–1243.
 16. Hasegawa, J. and Nakatsuji, H. (1998) Mechanism and Unidirectionality of the Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-CI Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10420–10430.
 17. Marcus, R. A., and Sutin, N. (1985) *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265.
 18. Gehlen, J. N., Marchi, M., and Chandler, D. (1988) Dynamics Affecting the Primary Charge Transfer in Photosynthesis, *Science* **263**, 499–502.
 19. Gunner, M. R., Nicholls, A., and Honig, B. (1996) Electrostatic Potentials in *Rhodospseudomonas viridis* Reaction Centers: Implications for the Driving Force and Directionality of Electron Transfer, *J. Phys. Chem.* **100**, 4277–4291.
 20. Michel-Beyerle, M. E., Plato, M., Deisenhofer, J., Michel, H., and Jortner, J. (1988) Unidirectionality of charge separation in reaction centers of photosynthetic bacteria, *Biochim. Biophys. Acta* **932**, 52–70.
 21. Ito, H., and Nakatsuji, H. (2001) Roles of Proteins in the Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: Bacteriopheophytin to Ubiquinone, *J. Comp. Chem.* **22**, 265–272.
 22. Ohtsuka, Y., Ohkawa, K., and Nakatsuji, H. (2001) Electron Transfer in the c-Type Cytochrome Subunit of the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: *Ab Initio* Theoretical Study, *J. Comp. Chem.* **21**, 521–527.
 23. Dohse, B., Mathis, P., Wachtveilt, J., Laussermair, E., Iwata, S., Michel, H., and Oesterhelt, D. (1995) Electron Transfer from the Tetraheme Cytochrome to the Special Pair in the *Rhodospseudomonas viridis* Reaction Center: Effect of Mutations of Tyrosine L 162, *Biochemistry* **34**, 11335.
 24. Hasegawa, J., Ishida, M., and Nakatsuji, H. (2003) Energetics of the Electron Transfer from Bacteriopheophytin to Ubiquinone in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B* **107**, 838–847.