

キサントロドプシンの励起エネルギー移動：

遷移電子密度を用いた擬クーロン相互作用の計算法の開発

(京大院理¹) ○藤本和宏¹, 林重彦¹

【序】 生物は太陽光を効率よく利用することで、生命活動を営むことを可能としている。その中心的役割を担っているのが、植物や光合成バクテリア中で見られる光合成であり、太陽のエネルギーを化学エネルギーに変換するための重要な機能である。効率よく太陽光を捕集するために利用されているのが集光性アンテナタン

パク質である。これまで知られていた代表的なアンテナタンパク質は植物の LH1 や LH2 と呼ばれるものであるが、2005 年、Balashov らはレチナルタンパク質の一種から新たなアンテナシステムを発見した [1]。キサントロドプシン(xR)と名づけられたこのタンパク質は、その表面にサリニキサンチン (SXN) と呼ばれるカロテノイド

を有している(Fig. 1)。これが集光性アンテナとして機能し、そこで捕らえられた光エネルギーはレチナル色素(RET)へ伝達される。すなわち、SXN から RET への励起エネルギー移動(EET)が起こっている。植物の光合成システムの場合にはバクテリオクロフィルと呼ばれる集光性アンテナが環状に 16 枚並んでその機能を有しているのに対し、xR の場合にはアンテナとなる SXN は RET に対して 1 : 1 の比率で構成されており、これまでの集光性アンテナ系と比べて格段に分子サイズが小さい[1]。したがって、非常に小さく、よりシンプルな xR は、EET を解明する上で有用な研究対象になるものと期待されている。

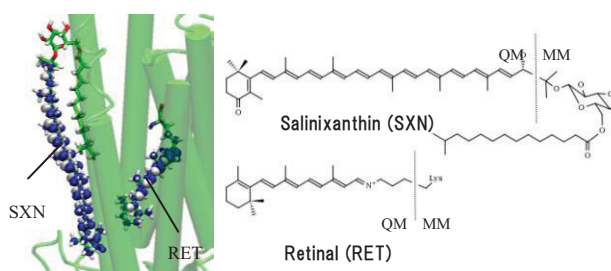


Fig. 1. The QM/MM optimized structures of SXN and RET in xR. Transition density distributions are also shown.

【結果】 EETにおける理論的研究の先駆者である Förster は、EET の速度式を考案した[2]。この式の中で重要となるのが、擬クーロン相互作用(PCI)と呼ばれる電子・電子相互作用の項である。従来の研究ではこの項(積分)を計算する際、遷移双極子能率を用いた双極子・双極子(dd)近似が多用されてきた。

$$V_{Coul} = \langle \Psi_e^D \cdot \Psi_g^A | V | \Psi_g^D \cdot \Psi_e^A \rangle \approx \left[\hat{\mathbf{r}}_D \cdot \hat{\mathbf{r}}_A - 3(\hat{\mathbf{r}}_D \cdot \hat{\mathbf{R}})(\hat{\mathbf{r}}_A \cdot \hat{\mathbf{R}}) \right] / 4\pi\epsilon_0 R^3 \equiv V_{Coul}^{dd}$$

この近似は非常に効率的ではあるものの、その適用範囲は、“系の分子間距離がそれらの分子サイズと比べて大きい場合”のみに限られている。したがって、xR の場合には SXN と RET の距離(13Å)が分子サイズ(~36Å)よりも小さいため、dd 近似の適用外となってしまう。この問題を克服するために、我々は遷移電子密度に基づいた新たな手法を考案した。Transition-Density-Fragment Interaction(TDFI)法と名づけられたこの方法では PCI を以下の式で表現可能である。

$$V_{Coul}^{TDFI} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho_{eg}^A(\mathbf{r}_1) \rho_{eg}^D(\mathbf{r}_2) / r_{12} = \sum_{\mu, \nu \in A} P_{\nu\mu}^A \sum_{\lambda, \sigma \in D} P_{\lambda\sigma}^D (\mu\nu | \sigma\lambda) = \sum_{\mu, \nu \in A} P_{\nu\mu}^A V_{\mu\nu}^D$$

この式を利用することで dd 近似を超えることが可能なのは勿論、dd 近似に付きまとう双極子ベクトルの原点依存性の問題も克服することができる。また、計算アルゴリズムとしては我々が以前に構築した DFI 法を適用することで、EET のドナー分子からのポテンシャル項を効率よく計算ことを可能とした[3]。

Table 1 に示すように、TDFI 法(222.8, 216.2 cm^{-1})の使用によって、dd 法(751.0, 732.6 cm^{-1})よりも大幅に(500 cm^{-1} 以上)PCI の実験値(160~210 cm^{-1})を再現することに成功した。また、タンパク質の静電場が PCI に与える影響は小さいことや、波動関数を求めるために使用した DFT の汎関数の依存性は小さいことが分かった。

次に、PCI の正確な再現に基づいて、xR タンパク質中での SXN/RET の配置と PCI の関係について調べてみた。タンパク質周辺に人工的に最適な SXN を発生させて(**Fig. 2(a)**)、PCI を求めたところ(**Fig. 2(b)**)、ネイティブな SXN と RET の配置が最も大きな PCI を有することが分かった(EET 効率: 40%)。また、aR2 (xR と同様のタンパク質骨格で、且つタンパク質表面にカロテノイドを有することが知られている)中で観測されるカロテノイドと同様に SXN を配置して PCI を計算した結果、5.9 cm^{-1} という非常に小さな値となった(EET 効率: 0.05%)。これらの結果から、ネイティブな xR の中で見られる最適な SXN の配置が効率の良い EET に必要不可欠であることが分かった。また、aR2 中で存在するカロテノイドは実験でも指摘されているように、EET には関与しにくいという結果が得られた。

Table 1. Absolute pseudo Coulombic interactions (cm^{-1}).

Method	TD-B3LYP/ SAC-CI	TD-rCAM-B3LYP/ SAC-CI	Exp ^a .
TDFI	222.8 (233.3) ^b	216.2 (231.1) ^b	
dd	751.0 (755.5) ^b	732.6 (752.0) ^b	160-210
TCI	224.5	217.9	

^aRef. [4], ^bWithout protein

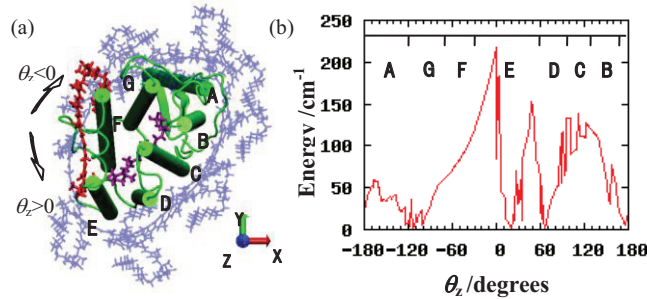


Fig. 2. (a) Top of view of the SXN conformations virtually generated along θ_z . Only 12 conformations are shown in blue. (b) Theoretical PCI curve obtained with the TCI method..

References:

- [1] S. P. Balashov, E. S. Imasheva, V. A. Boichenko, J. Antón, J. M. Wang, J. K. Lanyi, *Science* **309**, 2061 (2005).
- [2] T. Förster, *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948)
- [3] K. Fujimoto, W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008)
- [4] T. Polívka, S. P. Balashov, P. Chábera, E. S. Imasheva, A. Yartsev, V. Sundström, J. K. Lanyi, *Biophys. J.* **96**, 2268 (2009).