

光捕集アンテナにおける励起エネルギー移動の分子論的機構の解明を目指して

(琉大¹, ワシントン大・生化², 京大院理³, 分子研⁴)

○東 雅大¹, 小杉 貴洋², 林 重彦³, 斉藤 真司⁴

Toward Understanding of Molecular Mechanism of
Excitation Energy Transfer in Light-Harvesting Antennas

(University of the Ryukyus¹, University of Washington²,

Kyoto University³, Institute for Molecular Science⁴)

Masahiro Higashi¹, Takahiro Kosugi², Shigehiko Hayashi³, Shinji Saito⁴

光合成系で吸収された光エネルギーは、光捕集アンテナと呼ばれるタンパク質により高速・高効率で反応中心に伝達することが知られている。光捕集アンテナの 1 つである Fenna-Matthews-Olson (FMO)タンパクは、最も原始的で構造が単純であるため、古くから実験・理論の両面で広く研究されてきた(例えば Cheng and Fleming, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 241 (2009))。FMOタンパクは内部に色素バクテリオクロロフィル(BChl) *a* を 7 つ含む。近年、この BChl *a* の第一励起状態間の励起エネルギー移動において量子コヒーレンスが長時間保たれていることが二次元電子スペクトルの実験から示され(Engel et al., *Nature* **446**, 782, (2007))、注目を集めている。

この励起エネルギー移動の分子論的機構を解明するために、分子動力学シミュレーションと量子化学計算を組み合わせた計算が行われるようになってきたが(Olbrich et al., *J. Phys. Chem. B* **115**, 8609 (2011), Shim et al., *Biophys. J.* **102**, 649 (2012)など)、用いる量子化学計算手法により BChl *a* の励起エネルギーやその揺らぎが大きく異なり、励起エネルギー移動ダイナミクスの結果も大きく異なっている。したがって、励起エネルギー移動ダイナミクスを適切に計算するためには BChl *a* の励起状態を注意深く取り扱う必要がある。そこで本研究では、まず溶液中の BChl *a* の励起状態に注目する。BChl *a* の第一励起状態への吸収エネルギーは、様々な溶媒に対してほとんど変化しないが、アルコールに対して僅かに変化することが実験的に知られている。しかし、何故そうなるのかよく分かっていない。そこで、QM/MM-RWFE-SCF 法(Kosugi and Hayashi, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 322 (2012))を用いてトリエチルアミン、1-プロパノール、メタノールの 3 つの溶媒中で BChl *a* の吸収エネルギーの計算を行った。QM 領域の量子化学計算には時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いたが、既存の汎関数では実験の傾向を再現出来ないことが分かった。そのため、CAM-B3LYP のパラメータを調整し、実験の傾向を再現することに成功した。また、結果を解析したところ、吸収スペクトルの溶媒依存性が非常に小さいのは、双極子モーメントの減少による blue shift、BChl *a* のカルボニル基とアルコールとの水素結合による red shift などが打ち消しあっているためだと分かった。

このように溶液中で最適化した汎関数は、タンパク質中の BChl *a* にも適用できると期待される。しかし、タンパク質中の BChl *a* の励起状態ダイナミクスに TDDFT を直接適用するのは計算コストの観点から非常に困難である。そこで、凝縮相の化学反応のポテンシャル面を高精度・高効率に生成する EE-MCMM 法(Higashi and Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 790 (2008))を応用し、

BChl *a* の励起エネルギーを高精度・高効率に計算可能な手法を開発した。この手法についても紹介する予定である。