

分子シミュレーションによる光捕集アンテナ中の  
色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎの導出と解析

(琉大理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 総研大<sup>3</sup>)

○東 雅大<sup>1</sup>, 斉藤 真司<sup>2,3</sup>

Analysis of Excitation Energies and Their Fluctuations of Pigments  
in Light-Harvesting Antennas with Molecular Simulation

(University of the Ryukyus<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>, SOKENDAI<sup>3</sup>)

Masahiro Higashi<sup>1</sup>, Shinji Saito<sup>2,3</sup>

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。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.* **2009**, *60*, 241)。FMO タンパクは内部に色素バクテリオクロロフィル *a* を 7 つ含む。この近接した 7 つの色素が相互作用することで、図 1 のように色素 1 や色素 6 で受け取ったエネルギーが励起エネルギー移動(EET)により色素 3 へ伝わると考えられている。一般的に EET の速度は色素の励起エネルギーの揺らぎが小さ過ぎても大き過ぎても低下するが、この EET の速度は数 ps 以下で量子効率ほぼ 100% と非常に高速・高効率であり、タンパク質は色素の励起エネルギーの揺らぎを最適化していると考えられている。しかし、このように複雑に相関している系について、タンパク質の微細な構造や揺らぎの役割を実験結果だけから理解することは難しい。一方、理論計算においても、タンパク質の構造や揺らぎの役割の解析には、従来手法では非常に多くの構造で高コストな量子化学計算を行わなければならない、世界最高クラスの京コンピュータを用いてもほぼ不可能である。そこで本研究では、色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを効率的に解析可能な手法(Molecular Mechanics with Shepard Interpolation Correction, MMSIC 法)を開発し、その手法を用いて FMO タンパク中の異なる環境に置かれたクロロフィル色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを解析した。

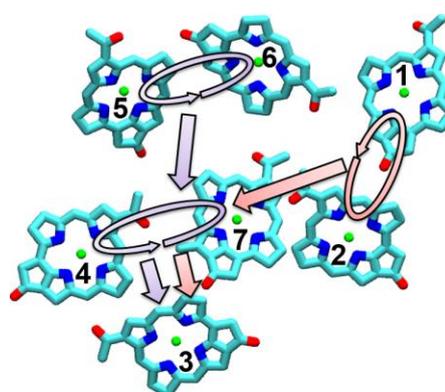


図 1 : FMO タンパクにおける励起エネルギー移動

MMSIC 法は、EE-MCMM 法(M. Higashi and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 790)を応用したもので、分子力場と修正 Shepard 内挿法を組み合わせることで、僅かな量子化学計算の結果から大域的なポテンシャル関数を高精度・低コストに生成する。また、FMO タンパク中では色素の励起エネルギーが密集して揺らいているため、量子化学計算手法の精度が重要となるが、我々が開発した様々な溶媒中におけるバクテリオクロロフィル *a* の吸収エネルギーや再配向エネ

ルギーを正しく記述可能な量子化学計算手法(M. Higashi et al., *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 10906)を用いた。この2つの手法を組み合わせる分子動力学(MD)シミュレーションを効率的に行うことで、FMO タンパク中の7つの色素の励起エネルギーの大きさ並びに揺らぎを解析した。

まず、QM/MM 法によりいくつかの参照点で Hessian 計算を行い、その情報を基に MMSIC 法で基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー関数を作成した。必要な参照点の数と MD シミュレーション中の平均誤差を表 1 に示す。必要な参照点の数は、周囲に水分子が多く構造揺らぎの大きい色素 2 のみ 7 点だったが、それ以外の色素では 3 点以下と非常に少なかった。また、MD シミュレーション中のポテンシャルエネルギーや励起エネルギーの平均誤差は非常に小さく、タンパク質との相互作用で重要な静電相互作用エネルギーの誤差はさらに小さかった。また、MMSIC 法は従来の計算より 100 万倍速く、長時間の MD シミュレーションを可能にしている。

表 1 : 必要な参照点の数と MD シミュレーション中のポテンシャルエネルギー(静電相互作用エネルギー)の平均誤差 (kcal/mol)

Site	$N^{\text{MMSIC}}$	$E(S_0)$	$E(S_1)$	dE
1	3	1.0 (0.3)	1.3 (0.3)	0.4 (0.0)
2	7	1.1 (0.6)	1.5 (0.7)	0.5 (0.1)
3	1	1.0 (0.3)	1.1 (0.3)	0.4 (0.1)
4	1	1.1 (0.5)	1.4 (0.5)	0.4 (0.0)
5	3	1.0 (0.2)	1.3 (0.3)	0.5 (0.1)
6	2	1.2 (0.4)	1.5 (0.4)	0.4 (0.1)
7	2	0.9 (0.3)	1.0 (0.3)	0.5 (0.0)

MDシミュレーションから得られたFMOタンパク中の7つの色素の励起エネルギーの分布は図2のようになった。各色素の励起エネルギーの大きさは、実験スペクトルから予測されるものとはほぼ一致した。図3に励起エネルギーの揺らぎの大きさを表す Spectral Density を示す。Spectral Density は7つの色素のうち色素3だけ実験的に測定されているが、シミュレーションによってよく再現された。また、7つの色素の中で励起エネルギーの大きい色素2と色素5の揺らぎが他の5つと大きく異なることを明らかにした。さらに、この2つの色素の揺らぎの大きさが異なる要因を解析した。色素5については、色素周辺のタンパク質により色素のアセチル基が歪み、揺らぎが大きくなっているためと分かった。また色素2については、色素周囲の極性の高い環境により基底状態と励起状態の双極子モーメントの差が増幅されており、周囲の残基との相互作用が大きいためと明らかにした。

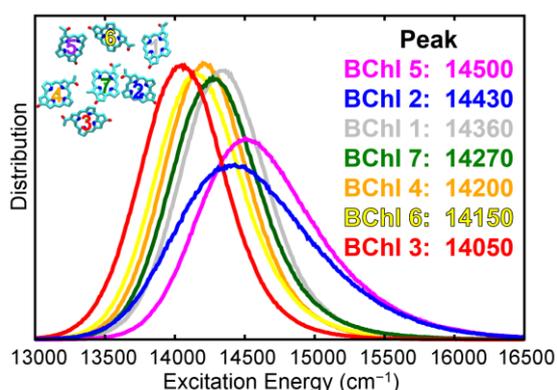


図 2 : 各色素の励起エネルギーの分布

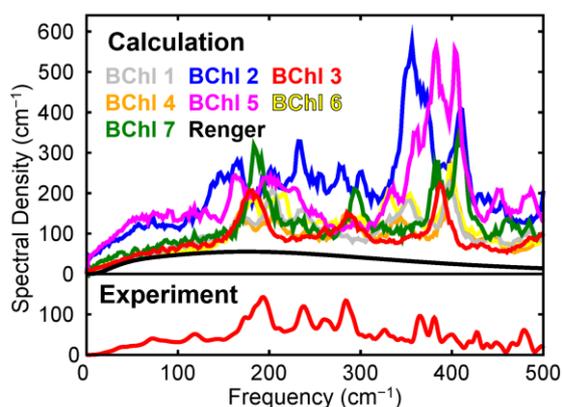


図 3 : 各色素の Spectral Density