

光捕集複合体 FMO タンパク中の色素の励起状態に関する理論的研究

(琉大理¹, 分子研², 総研大³)○東 雅大¹, 斉藤 真司^{2,3}

Theoretical study on the excited states of pigments in the FMO protein

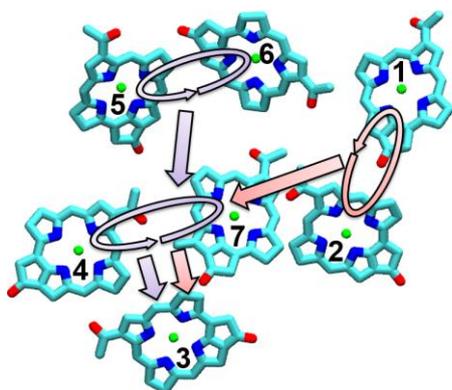
(University of the Ryukyus¹, Institute for Molecular Science², SOKENDAI³)Masahiro Higashi¹, Shinji Saito^{2,3}

図 1 : FMO タンパクにおける励起エネルギー移動

光合成系で吸収された光エネルギーは、光捕集複合体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。光捕集複合体の 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、従来の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色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを解析した。

MMSIC 法では、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(M. Higashi & S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, in press)。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でいるため、量子化学計算手法の精度が重要となる。そこで、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。

6 ns の 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。色素の周囲の環境によって分布の幅が異なり、色素 2 と色素 5 の分布は他の色素の分布よりも幅広く、またガウス分布から大きく外れた。

次に、得られた分布のピーク値を実験スペクトルのフィッティングから見積もられた励起エネルギーと比較した(図 3)。過去のフィッティングの結果では、色素 3 が最小、色素 5 が最大となっていたが、これまでの分子シミュレーションを用いた理論計算では、この傾向を再現することができなかった。我々の計算では、実験スペクトルにフィッティングせずに、色素 3 と色素 5 だけでなく全ての色素について、ほぼ定量的に実験値を再現することに成功した。

さらに、励起エネルギーの揺らぎの大きさを表す Spectral Density を計算した(図 4)。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、我々の計算は形状だけでなくピーク位置も含めてよく再現した。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。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ところ、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。これらの結果は、EET ダイナミクスに大きな影響を与えるものであり、本研究で初めて明らかになったものである。

現在、色素の励起エネルギーと同様に EET ダイナミクスに重要な色素の励起状態間のカップリングを効率的に計算可能な手法を開発し、FMO タンパク中の色素間のカップリングの大きさと揺らぎを解析中である。詳細は当日議論する予定である。

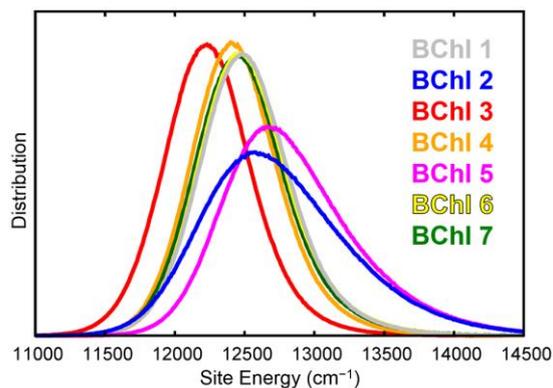


図 2 : 各色素の励起エネルギーの分布

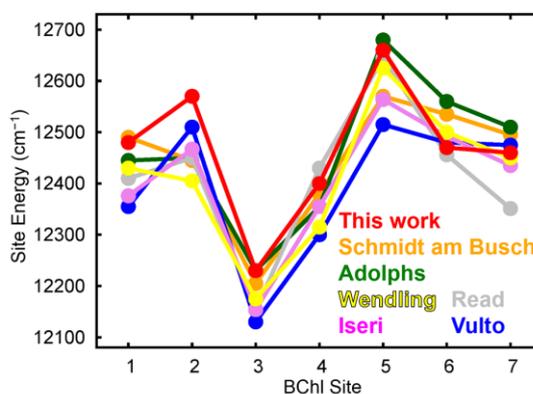


図 3 : 過去の研究との励起エネルギーの比較

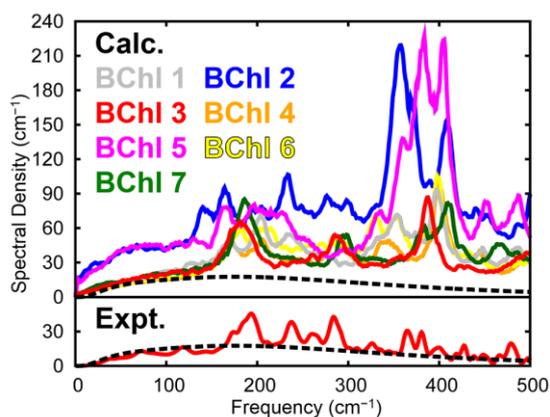


図 4 : 各色素の Spectral Density