

光捕集複合体の励起状態の高精度モデリング

¹琉大理, ²分子研, ³総研大
○東雅大¹, 齊藤真司²

Accurate Modeling of Excited States of Light-Harvesting Complexes

○Masahiro Higashi¹, Shinji Saito^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Biology and Marine Science, University of the Ryukyus, Japan

² Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan

³ The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Japan

【Abstract】 In light-harvesting complexes, fast and efficient excitation energy transfer is accomplished by optimizing the excitation energies and their fluctuations of pigments. However, the detailed molecular mechanism is still unclear. In this study, we developed a new efficient method for generating accurate potential energy functions of a molecule in condensed phase by combining the molecular mechanics force field with the modified Shepard interpolation. We applied the method to analysis of the excitation energies in the light-harvesting complexes using the density functional properly describing the excited-state properties of pigments in solutions. The calculated excitation energies and their fluctuations of pigments are in good agreement with the experimental results. It was found that the protein controls the excitation energies by changing the surrounding environments. The present results are expected to provide new insights into the efficient excitation energy transfer in light-harvesting complexes.

【序】 光合成系において反応中心に光エネルギーを伝達する役割を担う光捕集複合体は、多くの色素分子を内包する。光捕集複合体は、この色素分子の励起エネルギーの大きさと揺らぎを最適化することで、高速・高効率な励起エネルギー移動を達成している。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、色素分子の励起状態が密集して揺らいでいるために、それを適切に記述する量子化学計算手法を用いる必要がある。また、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。現在の計算機環境でもほぼ不可能である。そこで本研究では、溶液中の色素分子の励起状態の性質を適切に記述可能な量子化学計算手法[1]と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) [2]を開発し、これらの手法を用いて光捕集複合体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。

【方法 (実験・理論)】 本研究では、光捕集複合体として実験・理論の両面で古くから広く研究されてきた光捕集アンテナである Fenna-Matthews-Olson (FMO)複合

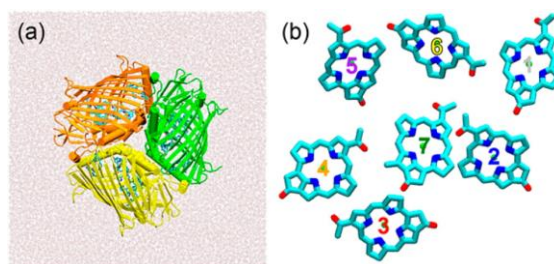


Fig. 1. (a) FMO 複合体の全体図. (b) FMO 複合体に含まれる 7 つの色素.

体に着目する。FMO 複合体は 3 量体からなるタンパク質であり、1 つのサブユニットに 7 つの色素バクテリオクロフィル(BChl) *a* を含む(Fig. 1)。 *Prosthecochloris aestuarii* 由来の FMO 複合体では、この 7 つのサイトのうち、BChl 3 の励起エネルギーが最も低く、BChl 5 の励起エネルギーが最も高いことが実験的に知られている。しかし、これまでの分子シミュレーションによる計算ではこの傾向を再現できていなかった。本研究では、QM/MM 法の QM 領域に溶液中の BChl *a* 色素の吸収エネルギーを再現するようにパラメータを調整した CAM-B3LYP 汎関数[1]を使用した。また、分子力場と修正 Shepard 法を組み合わせ、効率的に色素の基底状態と励起状態のポテンシャル関数を生成可能な MMSIC 法を開発した。なお、MD シミュレーションの MMSIC 法の平均誤差は、基底状態と励起状態ともに約 1 kcal/mol と非常に小さく、また計算時間を 100 万分の 1 以下に短縮した。

【結果・考察】 MMSIC 法を用いて、6 ナノ秒の MD シミュレーションを行い、各色素の励起エネルギーの分布を計算した(Fig. 2)。周囲の環境により、励起エネルギーの分布が異なり、特に BChl 2 や BChl 5 の分布が他の 5 つの色素と比べて広がっていることが分かる。また、7 つ全ての色素について、ほぼ定量的に励起エネルギーの大きさを再現することに成功した。さらに、色素の励起エネルギーの揺らぎの大きさを表すスペクトル密度も定量的に再現することにも成功し(Fig. 3)、周囲の環境によって揺らぎが異なることを明らかにした。詳細な解析の結果、励起エネルギーの大きさや揺らぎを決める要因がサイトによって異なり、色素の構造の歪みや周囲のタンパク質の環境の違いによることも判明した。これらの結果は、光捕集アンテナ中の励起エネルギー移動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。さらに当日は、異なる菌種由来の FMO タンパク中の色素の励起エネルギーの違いや励起状態間のカップリングの解析についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Higashi *et al.* *J. Phys. Chem. B* **118**, 10906 (2014).
 [2] M. Higashi and S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 4128 (2016).

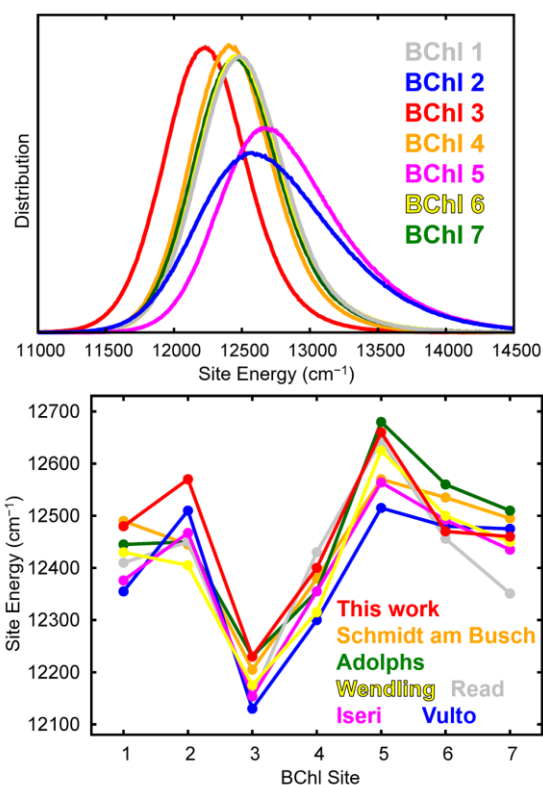


Fig. 2. FMO 複合体中の 7 つの BChl 色素の励起エネルギーの分布(上)と実験スペクトルのフィッティングにより得られた結果との比較(下)。

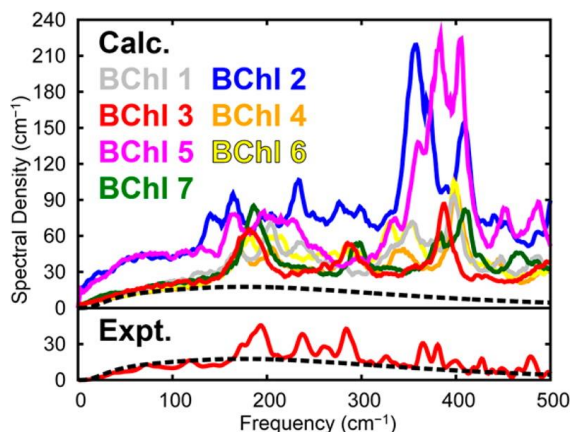


Fig. 3. 計算により得られたスペクトル密度と実験値との比較。

励起エネルギーの大きさや揺らぎを決める要因がサイトによって異なり、色素の構造の歪みや周囲のタンパク質の環境の違いによることも判明した。これらの結果は、光捕集アンテナ中の励起エネルギー移動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。さらに当日は、異なる菌種由来の FMO タンパク中の色素の励起エネルギーの違いや励起状態間のカップリングの解析についても議論する予定である。