



光捕集アンテナと揺らぎ

京都大学 東 雅大

光捕集アンテナ色素タンパク質複合体は、吸収した光エネルギーを光合成反応中心へと運ぶ役割を担う。光捕集アンテナ内部でのエネルギー移動の速度は数ピコ秒以下で、量子収率はほぼ 100% と非常に高速・高効率である。この高速・高効率なエネルギー移動を達成するために、光捕集アンテナは、内部に含まれる色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを適切に制御していると考えられている。しかし、各色素の励起状態が近接し、また強く相互作用しているため、各色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎ全てを実験データから求めることは難しい。特に、タンパク質の揺らぎに起因する各色素の励起エネルギーの揺らぎを実験データから得るのは非常に困難である。我々は、光捕集アンテナにおける揺らぎの役割の理解を目指して、分子シミュレーション手法を用いて解析を行ってきた。本稿では、これまでの研究成果を紹介する。

分子シミュレーションにより光捕集アンテナ内の色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを求める試みは、20 年ほど前からいくつかの研究グループで行われてきた。しかし、これまでの研究では、励起エネルギーの揺らぎどころか大きさも実験結果を再現出来ていなかった。その理由として、量子化学計算の精度不足と不適切なサンプリング手法が挙げられる。色素の励起エネルギーの揺らぎを計算するためには、最低でも数十万から数百万回の励起エネルギーの量子化学計算が必要となる。しかし、そのような膨大な計算に高精度・高コストな量子化学計算手法を用いることは、スーパーコンピュータを用いても数万年単位の途方もない時間がかかるため、事実上不可能である。したがって、低精度・低コストな量子化学計算を用いて、計算回数も大幅に減らさざるを得ないのが当時の現状であった。

これらの問題を解決するために、まず我々は、量子化学計算の精度の改善に取り組んだ。色素バクテリオクロフィル *a* の溶液中の励起状態を解析したところ、既存の汎用的な量子化学計算手法では様々な溶媒中における吸収エネルギーや再配向エネルギーを全く再現できなかったため、それらを再現可能な量子化学計算手法を開発した¹⁾。また、適切なサンプリング計算を可能にするために、タンパク質中の色素の励起エネルギーを効率的に解析可能な MMSIC 法も開発した²⁾。さらに、この両者を組み合わせることで、光捕集アンテナ FMO タンパク中の色素の励起エネルギーの大きさを定量的に再現することに成功した。また、同じ色素でも周囲の環境によって励起エネルギーの揺らぎが大きく異なり、励起エネルギーが大きな色素は揺らぎも大きいことも明らかになった。

さらに、この励起エネルギーの揺らぎの違いがエネルギー移動に与える影響を解析したところ、揺らぎの違いが効率的なエネルギー移動に重要であることが明らかになった³⁾。FMO タンパクでは、励起エネルギーの大きな色素は、他の色素の励起エネルギーに近づけるために揺らぎが大きい方がエネルギー移動が効率的であり、また励起エネルギーが小さい色素は揺らぎが小さいことでエネルギーがそこにトラップされるのを防ぐ。また、温度によって最適な揺らぎの大きさは異なり、FMO タンパクは室温付近でエネルギー伝達を最適化していることも明らかになった。

分子シミュレーションによる光捕集アンテナにおけるエネルギー移動の解析は、ここ最近ようやく軌道に乗り始めたところである。今後、他の光捕集アンテナや光合成反応中心の解析に研究を展開したいと考えている。

1) M. Higashi, T. Kosugi, S. Hayashi, S. Saito, *J. Phys. Chem. B* **118**, 10906 (2014).

2) M. Higashi, S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 4128 (2016).

3) S. Saito, M. Higashi, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **123**, 9762 (2019).