

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05757

研究課題名(和文) 光合成系における光エネルギー伝達機構の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical study on the mechanism of light energy transfer in photosynthetic systems

研究代表者

東 雅大 (Masahiro, Higashi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20611479

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、我々が独自に開発してきた手法を活用し、光捕集アンテナの光エネルギー伝達機能とタンパク質の構造および揺らぎとの相関を分子論的に明らかにすることである。まず、光捕集アンテナに含まれる色素の励起エネルギーや色素の励起状態間のカップリングを解析したところ、実験結果とよく一致した。また、光エネルギーの伝達ダイナミクスを解析したところ、異なるタンパク質環境に置かれた色素の励起エネルギーの揺らぎの違いがエネルギー伝達を加速していることが明らかになった。また、光合成色素の高励起状態からの緩和過程も解析し、配位子が重要な役割を果たすことも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光捕集アンテナが内部に含まれる色素の励起エネルギーの揺らぎを最適化することで効率的なエネルギー伝達を実現していることを明らかにした。さらに、極低温よりも室温で揺らぎを最適化していることも明らかにしている。これらの研究成果は、これまで解析が困難だった揺らぎの役割を初めて明らかにしたものであり、学術的意義は大きいと考えられる。今後、本研究で得られた成果が人工光合成や太陽電池などの分子設計の指針となることも期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the correlation between the light energy transfer function of the light-harvesting antenna and the protein structure and fluctuation by utilizing our original method. First, the excitation energies of the pigments in the light-harvesting antenna and the excitonic couplings between the pigments were analyzed, and the calculated results were in good agreement with the experimental results. The analysis of the light energy transfer dynamics revealed that the energy transfer is accelerated by the difference in the excitation energy fluctuations of the pigments located in different protein environments. The relaxation process of photosynthetic pigment from highly excited states was also analyzed, and it was found that ligands play an important role.

研究分野：理論化学

キーワード：光捕集アンテナ 励起エネルギー移動 分子シミュレーション 光合成色素

1. 研究開始当初の背景

(1) 光合成細菌や緑色植物の光合成における最初のステップは、光捕集アンテナと呼ばれるタンパク質による光エネルギーの吸収および反応中心への伝達である。光捕集アンテナは、内部に複数の色素分子を含み、その色素分子の励起状態を制御することで、高速・高効率な光エネルギーの伝達を達成している。しかし、タンパク質の微細な構造や揺らぎがどのように高効率なエネルギー移動を達成しているか全く明らかになっていない。このような光捕集アンテナの高効率な機能とタンパク質の構造との相関を解明するためには、タンパク質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の両方を解析する必要がある。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、それら全てを実験データから得ることは難しい。そのため、分子シミュレーションによる理論解析が必要とされている。しかし、これまでの理論研究では、励起エネルギーの揺らぎどころか大きさも全く再現できていなかった。その理由として、励起エネルギー計算に用いる量子化学計算の精度不足と不適切な統計サンプリング手法が挙げられる。しかし現状、高精度・高コストな量子化学計算を用いて、適切に数十万回を超えるサンプリング計算を行うには、最先端のスーパーコンピュータを用いても10年単位の時間がかかり、事実上計算不可能である。

このような現状を打開すべく、我々は5年以上の歳月をかけて光捕集アンテナ中の色素の励起エネルギーや励起状態間のカップリングの大きさや揺らぎを解析可能な手法の開発に取り組んできた。その結果、分子動力学(MD)シミュレーションにより、世界で初めて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を定量的に再現することに成功した。これまで開発してきた解析手法を活用することで、光捕集アンテナにおける励起エネルギー移動ダイナミクスを分子論的機構の解析が可能となる。以上を踏まえ、本研究課題の着想に至った。

(2) 光合成色素の高励起状態は速やかに第一励起状態まで緩和することが知られている。例えば、緑色硫黄細菌や紅色細菌に含まれる色素であるバクテリオクロフィル*a* (BChl *a*)の第二励起 Q_x 状態から第一励起 Q_y 状態への緩和は約100 fs程度と非常に高速である。しかし、その分子論的機構は不明であった。これまで光合成色素のような巨大分子の高励起状態の解析は困難だったが、近年、コンピュータの進歩と方法論の発展により状態間の遷移を考慮した非断熱 MD シミュレーションが可能になりつつある。以上を踏まえ、本研究課題の着想に至った。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、我々が独自に開発してきた手法を活用し、光捕集アンテナの光エネルギー伝達機能とタンパク質の構造および揺らぎとの相関を分子論的に明らかにすることを目的とする。

(2) 本研究では、主に非断熱 MD シミュレーションを用いて、光合成色素 BChl *a* の高励起状態からの第二励起 Q_x 状態から第一励起 Q_y 状態への超高速な緩和過程を解析した。

3. 研究の方法

(1) 光捕集アンテナ中の色素の励起エネルギーの解析には、我々が開発した MMSIC 法を用いた。MMSIC 法は分子力場と内挿法を組み合わせることで、色素のポテンシャル関数を効率的に生成可能である。また、色素の励起状態間のカップリングの解析には、我々は開発した TrCRK 法を用いた。TrCRK 法は、これまで励起状態のカップリングの計算によく用いられてきた TrESP 法を発展させたもので、CRK 法のアイデアを加えて構造や外部からの静電ポテンシャルに応答する揺らぎを解析可能である。これらの手法と MD シミュレーションを組み合わせ、緑色硫黄細菌に含まれる光捕集アンテナ Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク中の色素の励起エネルギーの大きさや励起状態のカップリングを解析した。得られた物理量の妥当性は、吸収スペクトルを実験結果と比較することで判断した。また、得られた物理量を用いて、階層方程式を用いて励起エネルギー移動 (EET) ダイナミクスの解析を行った。その際、色素ごとに励起エネルギーの揺らぎが異なることや、温度が与える影響について着目した。さらに、同様の解析手法を用いて、紅色細菌に含まれる光捕集アンテナ LH2 に含まれる色素の励起エネルギーの解析を進めた。

(2) まず、時間依存密度汎関数を用いて、BChl *a* の励起状態のポテンシャルエネルギー面を解析した。次に、Surface hopping 法

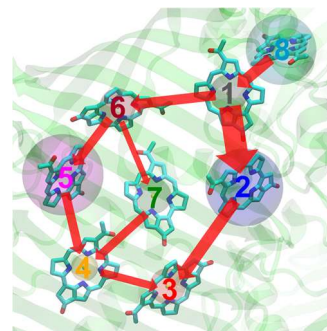


図 1. FMO タンパクにおける励起エネルギー移動の模式図。各色素の円の大きさが励起エネルギーの揺らぎの大きさを示す。

を用いて、BChl *a* の高励起状態からの第二励起 Q_x 状態からの緩和過程を解析した。BChl *a* の Q_x 状態は、BChl *a* 中央のマグネシウムに配位する配位子に大きく影響を与えることが実験的に知られている。そこで配位子の影響に着目し、配位子がある場合とない場合で結果を比較した。

4. 研究成果

(1) まず、FMO タンパクに含まれる 8 つの色素の励起エネルギーの解析を行った。MD シミュレーションにより得られた 8 つの色素の励起エネルギーは実験結果とよく一致した。また、8 つの色素のうち、励起エネルギーの大きな 3 つの色素は、残りの 5 つの色素と比較して励起エネルギーの揺らぎも大きいことが明らかになった(図 1)。また、これまでのプログラムでは 1 度に 1 つの色素しか MMSIC 法を用いて解析できなかったため、同時に複数の色素を MMSIC 法で解析できるようにプログラムを改良した。この改良により、光捕集アンテナ内の全ての色素の励起エネルギーや励起状態間のカップリングを同時に解析することが可能になった。

得られた物理量を用いて、常温(300 K)と低温(77 K)で吸収スペクトルを計算したところ、実験結果と概ね一致した(図 2)。この結果は、計算で得られた色素の励起エネルギーや色素間の励起子相互作用の大きさや揺らぎが適切に記述できていることを意味している。

また、階層方程式を用いて、EET ダイナミクスの解析を行った。色素の揺らぎを一定にした場合と、色素ごとに MD シミュレーションで得られた揺らぎを用いた場合では、後者がエネルギー移動は高速であることが明らかになった(図 3)。タンパク質がそれぞれの色素の揺らぎを制御することで、効率的に光エネルギーを伝達していると考えられる。さらに、各色素の揺らぎをパラメータとして変化させて励起エネルギー移動ダイナミクスの計算を行ったところ、低温ではよりエネルギー移動が高速になるパラメータの組み合わせが存在したが、常温ではシミュレーションで得られた揺らぎがほぼ最適であった。この結果は、温度によって最適値が異なり、タンパク質は生存する常温付近で揺らぎをより最適化していると考えられる。

さらに、紅色細菌に含まれる光捕集アンテナ LH2 における励起エネルギー移動の解析を進めた。LH2 は B850 と B800 と呼ばれる光学特性が異なる 2 つの環状の色素集合体を持ち、効率的なエネルギー移動を達成している。MMSIC 法を用いて、B850 と B800 の色素の高精度なポテンシャル関数の作成に成功した。現在、各色素の励起エネルギーや励起状態間のカップリングを計算や吸収スペクトルの解析を進めており、引き続き EET ダイナミクスの解析も進める予定である。

(2) まず、BChl *a* の励起状態のポテンシャルエネルギー面を解析した。このような電子励起状態の超高速緩和過程には円錐交差が重要な役割を果たすことが多い。そこで、まず、円錐交差を求めたが、それらのエネルギーは Q_x 状態の安定構造におけるエネルギーよりも大幅に大きかった。したがって、この緩和過程には円錐交差はあまり重要でないことが示唆された。また、非断熱 MD シミュレーションにより Q_x 状態からの緩和過程を解析したところ、配位子がある場合、緩和時間が大幅に減少し、実験結果と良い一致を示した(図 4)。詳細な結果、これは配位子の分子軌道が色素の HOMO-1 軌道と強く相互作用するため HOMO-1 から LUMO への寄与が主な Q_x 状態のエネルギーが下がり、結果として Q_y 状態と Q_x 状態のエネルギー差が小さくなることが主な原因と明らかになった。

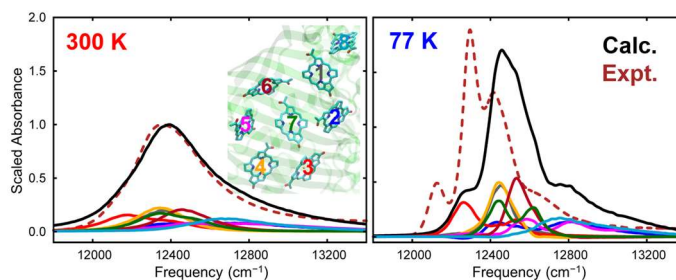


図 2. 計算により得られた吸収スペクトル。

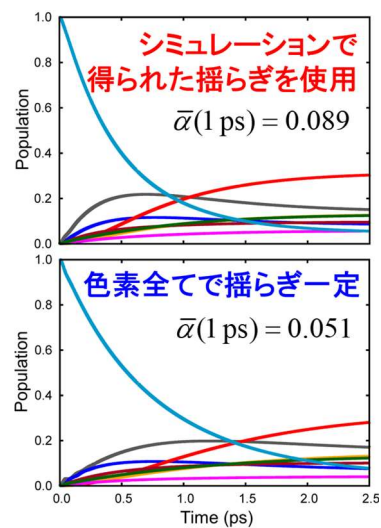


図 3. 励起エネルギーダイナミクスの解析。 $\bar{\alpha}$ はエネルギー伝達の度合いを表す。

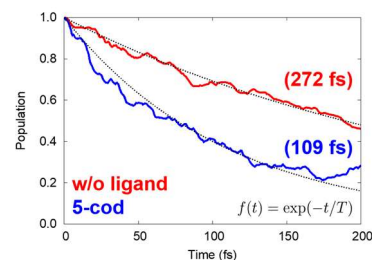


図 4. 配位子なし(w/o ligand)と配位子あり(5-cod)での緩和ダイナミクスの比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hermawan Idam, Higa Mikako, Hutabarat Philipus Uli Basa, Fujiwara Takeshi, Akiyama Kiyotaka, Kanamoto Akihiko, Haruyama Takahiro, Kobayashi Nobuyuki, Higashi Masahiro, Suda Shoichiro, Tanaka Junichi	4. 巻 17
2. 論文標題 Kabirimine, a New Cyclic Imine from an Okinawan Dinoflagellate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Marine Drugs	6. 最初と最後の頁 353 ~ 353
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/md17060353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kuraoku Daiki, Yonamine Tsunaki, Koja Genta, Yoshida Norio, Arimitsu Satoru, Higashi Masahiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Effects of Water Addition on a Catalytic Fluorination of Dienamine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 3428 ~ 3428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules24193428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Saito Shinji, Higashi Masahiro, Fleming Graham R.	4. 巻 123
2. 論文標題 Site-Dependent Fluctuations Optimize Electronic Energy Transfer in the Fenna-Matthews-Olson Protein	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9762 ~ 9772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b07456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujihashi Yuta, Higashi Masahiro, Ishizaki Akihito	4. 巻 9
2. 論文標題 Intramolecular Vibrations Complement the Robustness of Primary Charge Separation in a Dimer Model of the Photosystem II Reaction Center	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4921 ~ 4929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.8b02119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Tetsunari, Lorenz-Fonfria Victor A., Douki Shintaro, Motoki Hideyoshi, Ishitani Ryuichiro, Nureki Osamu, Higashi Masahiro, Furutani Yuji	4. 巻 122
2. 論文標題 Vibrational and Molecular Properties of Mg ²⁺ Binding and Ion Selectivity in the Magnesium Channel MgtE	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9681 ~ 9696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b07967	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 HIGASHI Masahiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Accurate Modeling of Photoexcited States in Photosynthetic Proteins	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Seibutsu Butsuri	6. 最初と最後の頁 270 ~ 274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2142/biophys.58.270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Arimitsu Satoru, Yonamine Tsunaki, Higashi Masahiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Cinchona-Based Primary Amine Catalyzed a Proximal Functionalization of Dienamines: Asymmetric α -Fluorination of β -Branched Enals	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 4736 ~ 4740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b01178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ahmadi Peni, Higashi Masahiro, Voogd Nicole J. de, Tanaka Junichi	4. 巻 15
2. 論文標題 Two Furanosesterterpenoids from the Sponge <i>Luffariella variabilis</i>	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Marine Drugs	6. 最初と最後の頁 249 (8pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/md15080249	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshida Norio, Higashi Masahiro, Motoki Hideyoshi, Hirota Shun	4. 巻 148
2. 論文標題 Theoretical analysis of the domain-swapped dimerization of cytochrome c: An MD and 3D-RISM approach	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 025102 (7pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5009785	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsukamoto Hisao, Higashi Masahiro, Motoki Hideyoshi, Watanabe Hiroki, Ganser Christian, Nakajo Koichi, Kubo Yoshihiro, Uchihashi Takayuki, Furutani Yuji	4. 巻 293
2. 論文標題 Structural properties determining low K ⁺ affinity of the selectivity filter in the TWIK1 K ⁺ channel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Biological Chemistry	6. 最初と最後の頁 6969-6984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1074/jbc.RA118.001817	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 高林 侑示, 東 雅大, 佐藤 啓文
2. 発表標題 バクテリアクロロフィルaの励起状態緩和過程に関する理論的研究
3. 学会等名 研究会「凝縮系の理論化学2020」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masahiro Higashi
2. 発表標題 Theoretical study on excitation energy transfer in photosynthetic proteins
3. 学会等名 The 10th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 雅大
2. 発表標題 光合成タンパク質複合体の機能解明を目指して
3. 学会等名 QIQBセミナー「量子化学と量子情報・量子生命の接点」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Higashi
2. 発表標題 Theoretical study on excited-state reactions in condensed phases
3. 学会等名 The International Conference on Materials Research and Innovation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Higashi
2. 発表標題 Toward a molecular understanding of excitation energy transfer in light-harvesting complexes
3. 学会等名 China-Japan-Korea Workshop on Theoretical & Computational Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 雅大
2. 発表標題 凝縮系の励起状態反応ダイナミクスの理論解析
3. 学会等名 第3回環境・生体の関わる物理・化学の研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東 雅大, 斉藤 真司
2. 発表標題 高効率ポテンシャル関数生成手法による光捕集複合体中の色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎの定量的評価
3. 学会等名 第21回理論化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東 雅大, 斉藤 真司
2. 発表標題 光捕集複合体の励起状態の高精度モデリング
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Higashi
2. 発表標題 Theoretical analysis of regio- and stereoselectivity of new organic reactions
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Higashi
2. 発表標題 Theoretical investigation of excited-state reactions and properties in condensed phases
3. 学会等名 國立交通大學應用化學系106年 前瞻跨領域基礎科學中心 尖端生物分子探測 專題演講 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Higashi
2. 発表標題 Toward quantitative understanding of excitation energy transfer in light-harvesting complexes
3. 学会等名 The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東雅大
2. 発表標題 高効率ポテンシャル関数生成手法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定量的評価
3. 学会等名 レア・イベントの計算科学 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東雅大
2. 発表標題 凝縮系の反応ダイナミクスを記述可能な計算手法の開発と応用
3. 学会等名 北大理論化学研究会：実践理論化学の最前線 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東雅大
2. 発表標題 凝縮系の励起状態反応ダイナミクスの定量的理解を目指して
3. 学会等名 第32回量子系分子科学研究セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東雅大, 喜屋武茜, 亀井翔矢, 與那嶺綱希, 有光暁
2. 発表標題 シンコナルカロイド触媒を用いた, -不飽和アルデヒドの高立体選択的フッ素化反応に関する理論的研究
3. 学会等名 第20回理論化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Higashi, Shinji Saito
2. 発表標題 Quantitative evaluation of site energies and their fluctuations of pigments in the light-harvesting complex with an efficient method for generating a potential energy surface
3. 学会等名 255 th ACS National Meeting & Exposition (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------