

称号及び氏名 博士（工学） 鄭 豪

学位授与の日付 平成 24 年 3 月 31 日

論文名 「Why Ring? - Strategy of ring-shaped aggregates in excitation energy transfer」

(なぜ円か？励起エネルギー移動における円環型分子集合系の戦略)

論文審査委員 主査 石原 一

副査 堀中 博道

副査 内藤 裕義

副査 萱沼 洋輔

論文要旨

近年の超分子構造解析技術や超高速計測技術等の発展に伴い、生体高分子により発現する様々な精巧かつ高効率な機能を解明するための研究が盛んに行われている。光合成超分子系もそのような研究対象の一つであり、太陽エネルギー利用における極めて高い量子効率を中心に多様な側面が注目されている。

光合成初期過程で機能する超分子には、光捕集とエネルギー伝達を担うアンテナ系と、アンテナ系から受け取ったエネルギーで電荷分離とそれに続く一連の電荷移動を引き起こす反応中心があるが、反応中心の構造が光合成生物の種によらず類似したものであるのに対し、アンテナ系の構造は種により多様で、特徴的な構造を示す。光合成初期過程における最近の研究では、そのような特徴的な構造における励起エネルギー移動(EET)で、分子間の量子力学的コヒーレンスが役割を果たしている可能性が明らかになり、その物理的性質が注目されている。特に紅色光合成細菌のアンテナ系は美しい円環構造を有し、興味をもたれている。

この系では光捕集とエネルギー伝達機能をもつ辺縁アンテナ色素タンパク質複合体(LH2)と、光捕集と光電変換機能をもつコアアンテナ色素タンパク質複合体(LH1-RC)が存在し、LH2 中には B850 ring と呼ばれる円環型色素集合体が存在する。B850 ring は 18 個の色素、バクテリオクロフィル(BChl)が直径 8nm ほどの円を構成するように配置したものであり、LH2 間の EET の大部分を担うと考えられている。その励起状態は、不規則性を考慮しない理想的な状況では 10 の固有値と 18 の固有状態をもち、円環全体に広がる励起子状態を形成する。LH2 中には色素 9 個から成るもう一種類の円環型色素集合体、B800 ring が存在するが、色素間距離が B850ring に比べて広く、その励起状態は各色素に局在したものであると考えられている。

B850ring が上述したような特徴的な構造をとることの利点としては、以下のことがあげられる。まず、B850ring の励起は励起状態をとるため、色素に局在した励起状態をとる B800ring の吸収帯が 800nm であるのに対し、B850ring のそれは 850nm へシフトしている。これにより LH2 は、より広い波長領域の光を吸収することができる。また、Sumi らは、従来のフェルスターの理論では説明することができなかった B800ring から B850ring への超高速な EET を、B850ring の光学禁制準位の EET への寄与に注目することにより説明した。

このように、B850 ring は多くの興味深い物理的性質を示すが、本研究では、従来とは異なる視点から、『なぜ B850ring は円環構造か?』について考察し、紅色光合成アンテナ系の EET を理解することを試みている。理論的手法としては、場所依存する全ての色素間の相互作用と光の自由度をあらわに取り入れた理論とマルコフ型の量子マスター方程式を組み合わせた手法を用いて、EET のダイナミクスをシミュレーションすることにより、以下のことを明らかにした。

B850ring の 2 番目の励起状態が形成する円環全体としての大きな双極子(本論文ではこれを仮想双極子と呼んでいる)が LH2 間の EET の大部分を担う。また、この仮想双極子は色素単体の 3 倍の双極子モーメントをもち、円環が存在する平面内で回転対称性をもつ。次に、これらの知見を基にしてなぜ円環が有利かを明らかにするために、円環を単位とする系(Ring-unit system)と会合体を作らずに単に異方的な色素がばらまかれた系(Single-unit system)を比較し、円環を単位とする系の方が数百倍の圧倒的に高い EET 効率を示すことを見出した。さらにその原因を分析することにより、一般的に単位キャリアの分布にランダム性を含む系では、1)配向のランダム性、2)配置のランダム性が EET を阻害し(本論文ではこの効果を disorder shielding と名付けている)、B850ring の特徴的な円環構造はそれを巧妙に解消する効果があることを見出した。具体的には以下のことが明らかになっている。1)single-unit system では、色素が異方的であるため、EET に不都合な色素ペアの存在が EET を抑制する。一方、ring-unit system では、仮想双極子は等方的であるため、異方性に起因する disorder shielding を受けない。2)配置にランダム性がある場合、系にはキャリア密度の低い隙間が生じ、EET を阻害する。Single-unit system では、色素単体の占有面積が小さいので、このような隙間を埋めるには多くの色素が必要である。一方、Ring-unit system では、円環の大きい占有面積により、Single-unit system より少ない色素数で隙間が埋められる。色素の数は生体系における資源であるので、単位キャリアの占有面積を大きくすることは、省資源で高い EET 効率を達成する有効な戦略であると考えられる。進化の過程で得られてきた生体システムの幾何学的構造には重要な意味が隠されていることが多いが、この結果は B850ring の円環構造が、高効率な EET や省資源化という光合成生物のアンテナ系がとるべき戦略に合致するものであることを導きだした。これらの結果は光合成生物の分子進化の議論にも結びつき、さらにグリーンエネルギー利用技術研究にも示唆を与える興味深いものであると考えられる。本論文では、これらの研究成果を、以下の 7 章にまとめている。

第 1 章では、本研究の背景と目的についてまとめている。

第 2 章では、紅色光合成細菌の光合成系を紹介し、特に B850ring の構造とその物理的性質を詳しく説明する。さらに、Sumi らが開発した拡張フェルスター理論とそれを用いた紅色光合成細菌アンテナ系での EET に関する研究を紹介し、また、近年の光合成アンテナ系におけるエネルギー移動の解析手法の発展について紹介している。

第 3 章では、本研究で我々が用いた EET の解析手法を紹介している。ここではマルコフ型の量子マスター方程式と微視的マクスウェル方程式を組み合わせた手法により、系の分極ダイナミクスとポピュレーションダイナミクスを調べている。この手法は系に存在するすべての色素間の相互作用を考慮

することにより、拡張フェルスター理論のようなドナーとアクセプターの区別を必要とせず、任意の色素分布をもつ系でのエネルギー移動を記述することができる。また、入射光の自由度を取り入れることができるのも本手法の特徴である。非平衡状態でのエネルギー移動から、長時間スケールでのエネルギー移動までを統一的に記述するためには、緩和における非マルコフ性を考慮する必要がある。しかし、このような手法は一般的に多くの計算資源を必要とし、本研究で取り扱うような、多数の色素を含む系での EET を解析する手法としては適当でないと考えられる。一方、本論文の手法は、色素-熱浴間の相互作用の影響として、マルコフ型の量子マスター方程式により各色素に対する位相緩和を取り入れた簡単なもので、これは光励起直後から定常になる前の非平衡状態でのエネルギー移動を正しく記述するが、現実的な計算資源で多数の色素を含む系での EET の解析を可能とする。本章の後半では、この手法を用いた 2 つの B850ring 間でのエネルギー移動の解析を行い、B850ring の EET キャリアとしての特徴である等方性について議論している。

第 4 章では、EET キャリアの幾何学的構造が EET に与える影響について議論し、EET における B850ring の円環構造の利点を示している。まず、円環を単位とする系 (Ring-unit system) と会合体を作らずに単に異方的な色素がばらまかれた系 (Single-unit system) における EET 効率を比較し、Ring-unit system の方が数百倍の圧倒的に高い EET 効率を示すことを示した。そして、一般的に単位キャリアの分布にランダム性を含む系では、配向のランダム性と配置のランダム性が EET を阻害することを明らかにし (前出 disorder shielding)、これが Single-unit system での EET を抑制していると結論づけている。一方、ring を単位とする系では、ring がもつ、大きな双極子モーメント、等方性、大きな面積により、高い EET 効率を実現されることがわかった。そのうち、等方性と大きな面積は、disorder shielding の二つ原因である、配向のランダム性と配置のランダム性にそれぞれ巧妙に対処して、少ない色素数で高い EET 効率を実現することを明らかにしている。

第 5 章では、第 4 章での議論が、色素の遷移エネルギーに静的不規則性がある場合や、より短い位相緩和時間を仮定した場合でも成り立つかについて調べている。その結果、これらの場合では、Ring-unit system と Single-unit system の EET 効率の差は小さくなるが、依然として Ring-unit system の優位性は存在し、また、その原因についても第 4 章と同様なシナリオが描けることを確かめている。

第 6 章では、異なる ring size をもつ円環型分子集合系の EET キャリアとしての特徴を調べている。最近、18 個を超える色素から構成される円環型色素集合体もち、従来知られていたものより大きな ring size を有する LH2 が発見された。本章では、実際に発見されている 2 種類の ring size (色素数: 18, 28) と 1 種類の仮想的な ring size (色素数: 10) をもつ 3 種類の円環型分子集合系を単位とする系における EET 効率を比較した。その結果、大きな ring size を構成することが、色素を節約しつつ、高い EET 効率を実現することに有利にはたらく可能性があることを見出している。また、大きな ring size をもつ ring 間でのエネルギー移動では、光学禁制準位の寄与が、小さな ring size のときより大きい可能性があることを見出している。

第 7 章では、以上の成果を総括し、本研究の結論をまとめている。

審査結果の要旨

本論文は、光合成初期過程における励起エネルギー移動(Excitation Energy Transfer: EET)において、それに寄与する超分子の幾何学的形状の効果について議論している。光合成初期過程での高効率な EET の機構については生物物理、光有機化学など多様な研究分野で注目されているが、特に光合成細菌の一種で、美しい円環形状の光捕集アンテナである辺縁アンテナ色素タンパク質複合体(LH2)を持つ紅色光合成細菌の EET が良く研究されている。本論文では、LH2 が円形を取ることで如何に EET 効率が向上するかを理論的に明らかにし、その生物学的な戦略について議論している。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

(1) LH2 が円環形状を取ることの優位性を議論するために円環集合系の構成色素数と同等数の一軸性色素がランダムにばらまかれた場合の EET を理論的に評価し、その結果、単一色素の分布にランダム性を含む系では、配向のランダム性と配置のランダム性が EET を著しく阻害することを明らかにし、この効果を disorder shielding と名付けている。

(2) 一方、円環を単位とする系では、円環がもつ大きな双極子モーメント、等方性、大きな面積により、桁違いに高い EET 効率が実現されることがわかった。そのうち、等方性と大きな面積は、disorder shielding の二つ原因である、配向のランダム性と配置のランダム性にそれぞれ巧妙に対処して、少ない色素数で高い EET 効率を実現することを明らかにしている。

(3) 上記結果において、色素の遷移エネルギーに静的不規則性がある場合や、より短い位相緩和時間を仮定した場合でも成り立つかについて調べ、これらの場合では、円環と色素単体の集合体との EET 効率の差は小さくなるが、依然として円環の優位性は存在し、また、その原因についても上記と同様なシナリオが描けることを確かめている。

(4) 近年、多様な円環サイズを持つ LH2 が発見されているが、本論文では円環のサイズに対する依存性についても調べ、大きな円環サイズを構成することが、色素を節約しつつ、高い EET 効率を実現することに有利にはたらく可能性があることを見出している。

以上の研究は、光合成初期過程における光アンテナ形状効果の問題に始めて光を当てたもので、その内容は、進化の過程で得られてきた生体システムの幾何学的構造における重要な意味に肉薄する成果である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識とを有することを証したものである。