

## 量子化学計算・量子ダイナミクスシミュレーションによる、光合成における励起状態特性・電子エネルギー移動過程の理論的解明

### Theoretical investigations on the properties of excited states and electron energy transfer in photosynthesis by quantum chemistry calculations and quantum dynamics simulations

三嶋 謙二

筑波大学計算科学研究センター

#### 1. 研究目的

植物の光合成は非常に複雑な物理・化学的過程を経て進行する。特に、有機色素分子による太陽光の吸収過程、その直後に続く励起電子エネルギー移動過程は、全光合成過程の初期段階として重要であるばかりでなく、古くから実験的・理論的研究が多く存在するにも関わらず未解明な問題が多く存在する一つの重要な研究対象である。例えば、光合成における集光性アンテナは励起電子エネルギー移動によって効率良く太陽光エネルギーを獲得することが知られている。しかし、なぜ効率の良い励起電子エネルギー移動が実現されるのかは未だ明らかではない。本プロジェクトでは、量子化学計算・時間依存型古典的マスター方程式を用いて、C-フィコシアニンエキシトンダイナミクスを調べ、励起電子エネルギー移動効率に及ぼす因子を特定することを目的とした。

#### 2. 研究成果の内容

光合成フィコビリソームの階層構造に含まれる C-フィコシアニン分子の基底状態と励起状態の分子構造最適化、吸収スペクトル、電子状態による分子構造の差異に関する量子化学計算を行った。その結果を用いて、フェルスター理論電子エネルギー移動速度を計算した。C-フィコシアニン 6 量体における励起電子エネルギー移動ダイナミクス計算は、4 次の Runge-Kutta 法によって時間依存型古典的マスター方程式を時間発展させることによって行った。図 1 は、自然配置における C-フィコシアニン分子の配置を示す。ここで、自然配置とは、現実の 3 回対称性をもつ分子配置を指す。図 1(b) の下半分にある 9 分子の C-フィコシアニンが同等に光励起される時を初期状態とし、電子エネルギー移動効率は、図 1(b) の上半分にある 9 分子の C-フィコシアニンへ移動した最大状態量が達成される時間(図 2 の  $t_{\max}$ )の逆数に比例すると仮定した。図 1 の自然配置の時、図 1(b) の下から上への経路に至る途中の最短分子間距離は分断なく 20Å の範囲にあり、フェルスター電子エネルギー移動速度と Effective EET rate は大きいため、図 2 に示すように、電子エネルギー

一移動効率は大きい。一方、図1の自然配置での layer (図2の 2-1-3 arrangement) を相互上下に入れ替えた時5つの他の配置が得られるが、それらの場合、上下へと至る経路の分子間距離は 20Å よりも大きな距離となる場合があり、自然配置で実現されている分断のない経路は実現されないことがわかった。このことは、自然配置以外では  $\beta_{155}$  が他の分子から孤立してしまうという顕著な特徴に由来することを見出した。図2から、自然配置以外の配置では  $t_{\max}$  がより大きくなり、電子エネルギー移動効率が低下することがわかった。以上のことにより、光合成において高効率の電子エネルギー移動過程が実現されている一因は、分子配置の周期性にあることを見出した。

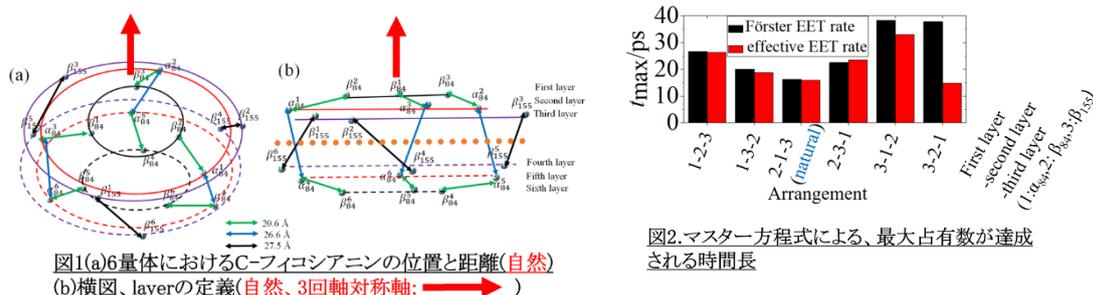


図1(a)6量体におけるC-フィコシアニンの位置と距離(自然)  
(b)横図、layerの定義(自然、3回軸対称軸:  $\rightarrow$ )

図2.マスター方程式による、最大占有数が達成される時間長

### 3. 学際共同利用が果たした役割と意義

エキシトンダイナミクスを計算するためには、フェルスター理論電子エネルギー移動速度の正確な計算を行うことが必要である。そのためには、C-フィコシアニン分子の励起状態分子構造最適化・励起エネルギーの高精度量子化学計算が必要である。それらの量子化学計算は大規模・長時間計算であり、学際共同利用を用いた高速計算が必須不可欠であった。

### 4. 今後の展望

今回の計算結果は、フィコビリソームとそこに含まれるC-フィコシアニン分子の周期的階層構造の最小単位であるC-フィコシアニン6量体で得られた。実験的に得られる高効率励起電子エネルギー移動が実現されるためには、階層構造の周期性の重要性は更に増加すると予測される。C-フィコシアニン6量体よりも現実に近い複雑なフィコビリソーム構造を用いたエキシトンダイナミクス計算による検証、これらの理論的結論の実験的検証へと展開すると考えられる。

### 5. 成果発表

#### a. 学術論文

(1)Mishima, K.; Shoji, M.; Umena, Y.; Boero, M.; Shigeta, Y. Estimation of the relative contributions to the electronic energy transfer rates based on Förster theory: The case of C-phycoerythrin chromophores. *BPPB*. **18**, 196-214 (2021).

#### b. 学会発表

(1)“電子エネルギー移動における光合成 C-フィコシアニン生物学的起源の一考察”、三嶋謙二、梅名泰史、Mauro Boero、重田育照、庄司光男、量子生命科学先端フォーラム 2021 冬の研究会、オンライン(URL:<https://www.qlsadvanced.com/>)、2021 年 12 月 16 日(木)~12 月 17 日(金)

c. その他

使用計算機	使用計算機 に○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	14,400 ノード	0 ノード
Oakforest-PACS			
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			

。