

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	藪 俊佑
論文題目	Atomistic Modeling of Excited States and Excitation Energy Transfer in Photosynthetic Light-Harvesting Pigment-Protein Complexes (光合成光捕集色素タンパク質複合体の励起状態と励起エネルギー移動に関する原子論的モデリング)		
（論文内容の要旨） 光合成は、光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵する精巧な生体機構であり、光捕集色素タンパク質複合体（PPC）がその初期段階における重要な役割を担っている。PPCは反応中心（RC）の周囲に配置され、光子を吸収してRCへ電子励起エネルギーを移動（EET）させる。このEETは量子効率がほぼ1と非常に高いこともあって早くから関心を集め、1980年代から分光技術を用いた実験的研究が活発に行われEETの速さや効率が測定されてきた。また1990年代以降、X線結晶構造解析によって原子レベルでPPCの構造が解明され、光の吸収・伝達を担う色素集合体とそのタンパク質環境の相互作用を詳細に議論できるようになった。また、こうした構造情報の蓄積により理論計算分野における研究も加速され、特に全原子モデルに基づく分子動力学シミュレーション（MD）や量子化学計算、量子動力学計算を利用した多くの研究により、高効率なEETのメカニズムを理解するための挑戦が進められてきた。しかしながらその光学特性の中核をなすのは色素集合体における電子励起状態であり、数十から数百に及ぶ色素を含む集合体全体を完全に第一原理的に量子力学的に記述することは現実的でない。さらに機能発現において熱揺らぎが重要な役割を果たしていることも指摘されていることから、色素集合体とタンパク質の様々な配置・位置に関する統計力学的なサンプリングも必須である。こうした背景から今日においてなお、対象系を適切かつ包括的に扱える計算は達成されていない。 本論文は、色素集合体の励起状態を適切に記述する量子力学モデルと、全原子レベルの不均一な環境揺らぎに基づく色素集合体の電子励起状態の統計性を現実的な計算コストで効率的に評価するためのシミュレーション手法の開発に取り組んだ成果をまとめたものであり、序章、結章および2章からなる。 序章では、色素集合体の励起状態やEETを扱う様々な理論的手法や光捕集タンパク質複合体におけるDexter機構の取り扱いについて概説している。色素集合体の励起状態やEETを扱う理論手法として、多くの先行研究では集合体全体の励起状態を各色素の局所励起（LE）状態の線形結合として記述するFrenkel励起子モデルが広く用いられてきた。しかしこのモデルではPPC中で近接する色素間の電荷移動（CT）状態を扱えないために、現実の状況を十分に反映できていない。そこでmulti-FED-FCD法に代表される量子化学計算の解からLE状態やCT状態を構成して電子カップリングを見積もる計算手法など、これまでになされてきた様々な取り組みを紹介している。また色素集合体は、タンパク質・脂質二重膜・水といった膨大な数の分子に取り囲まれており、集合体の励起状態はその不均一な環境と相互作用して絶えず変化している。吸収スペクトルのような静的な光学特性はこれらの統計集団に基づいて評価されなければならない。EETのような動的特性に対しては各時刻の瞬間的な状態に基づく時間発展の情報、すなわち励起状態の統計力学的サンプリングが求められる。しかしその遂行は高い計算コストのために実際には困難であり、PPCにおける高効率なEETに対する環境揺らぎの影響の理解は未だに限定的であることが指摘されている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	藪 俊佑
第1章では、紅色細菌の光捕集系 2(LH2)の吸収スペクトルを、環境揺らぎの効果を考慮して適切に計算できる方法を新規に開発し、これを用いて解析した結果が述べられている。高精度の時間依存密度汎函数理論(TDDFT)による量子化学計算に基づいて LH2 の色素集合体の電子励起状態を LE 状態と CT 状態で構成し、力場に対するシェパード補間法(molecular mechanics with Shepard interpolation correction: MMSIC)を組み合わせている。これによって MD で得られる様々な配置における励起状態の計算が可能となり、環境揺らぎによる効果の効率的取り扱いを実現している。また LE 状態と CT 状態間の電子カップリングに対しては、TDDFT と機械学習モデルを組み合わせることで効率化している。開発したモデルに基づいて LH2 の時間依存ハミルトニアンを計算して励起状態に対する解析を行い、LE 状態に関しては B800 と B850 の色素それぞれの局所環境の極性の違いにより異なる形状の励起エネルギー分布が得られることを、また CT 状態の励起エネルギー分布は LE 状態の 3 倍以上の広がりを持ち、これが分子間の低振動数のモードに起因することを見出している。特に B850 に由来する吸収スペクトルのピーク位置や幅に対しては CT 状態を取り入れることが必須であり、環境揺らぎを考慮することも重要であることを示している。 第2章では、非断熱分子動力学法(NAMD)と MMSIC 法に基づく凝縮系中の環境揺らぎを考慮した EET を計算する新しい手法を開発し、その適用結果について述べている。色素集合体における EET を正確に再現した計算を行うためには、核の運動と電子状態の相互作用を通じた、電子状態間の動的遷移を明示的に記述する必要がある、このために NAMD の導入が不可欠となる。しかし、これは MD 中の各ステップにおいて、数十から数百に及ぶ色素の集合体の励起状態に関する量子化学計算が必要となるために計算コストが莫大になり、実行は困難である。そこで前章で開発した不均一環境揺らぎを考慮した電子励起状態モデルを基に、様々な NAMD アルゴリズムと結合することで、EET を現実的に計算できる方法を新たに開発している。具体的には、色素集合体上の励起子部分に電子励起状態モデルを導入することで、複数の断熱ポテンシャルエネルギー曲面とその核座標に対する勾配の効率的な計算式を導出している。勾配は MD 計算に必須であり、このことにより NAMD と組み合わせ、環境揺らぎを原子レベルで考慮することが初めて可能となる。開発した方法を用いてアントラセン結晶と Fenna-Matthews-Olson(FMO)タンパク質を対象として EET の計算を行っている。これらの系に対しては、Marcus 理論では揺らぎを原子レベルで露わに考慮していないために現象を適切に記述できないことが知られている。すなわち、アントラセン結晶に関しては、a 軸, b 軸方向の EET の拡散係数が同じオーダーであるという実験的事実に対して、Marcus 理論では 10 倍以上の差が生じる。それに対して、本手法では 2 次元的な拡散を見出し、実験結果とも同程度の拡散係数を再現している。FMO タンパク質の EET の速度と熱平衡状態における分布は、高精度量子動力学計算手法による結果とよく一致することを確認している。以上の結果は、本手法が、NAMD と効率的に結合することで、不均一環境揺らぎを正しく考慮しながら様々な系における EET のシミュレーションを実現していることを示している。 結章では、本論文で得られた成果について要約している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光捕集色素タンパク質複合体 (PPC) などの巨大系やその内部環境における熱揺らぎの効果も考慮しながら、光吸収や電子励起エネルギー移動などの量子力学的過程を効率的に扱う新規理論の開発を行って、それらを実在系へ展開した研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. PPC に代表される色素集合体における電子励起エネルギー移動を適切に扱える理論計算手法を新たに開発した。色素における局所的電子励起と、色素ペア間の電荷移動状態の双方を考慮して励起状態を構成した上で、力場に対するシェパード補間法や機械学習を活用することで、量子化学計算と分子動力学法を効率的に結び付けている。従来法では数十年かかってしまう計算を、精度を保持しつつ 1 か月程度の現実的な時間内で可能としている。
2. 自ら開発した方法を用いて、紅色細菌の光捕集系 2 (LH2) の吸収スペクトルを計算して実験結果を再現するとともに、その起源を明らかにしている。特に色素リング B850 の吸収ピークの位置と幅広いスペクトルに対して、電荷移動状態や、色素の熱揺らぎの効果が重要であることを見出している。
3. 1 で開発した方法をさらに発展させ、非断熱分子動力学法 (NAMD) と結合させた新たな理論計算手法を開発している。これを実現するために、分子集合体に対する複数の断熱ポテンシャルエネルギー面と核座標に対するその勾配の効率的な計算式の導出に成功している。
4. アントラセン結晶における電子励起エネルギー移動過程を、自ら開発した方法を用いて解析し、a 軸、b 軸方向の拡散係数が同じオーダーであるという実験結果を再現している。これは Marcus 理論に基づく従来法では不可能であり、熱揺らぎの効果を適切に考慮したことに由来している。
5. Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク質における電子励起エネルギー移動を計算し、その詳細を明らかにしている。この結果は、核も量子力学的に扱った高精度理論とも定性的に一致している。

本論文で開発された効率的な計算手法は、大規模な分子複合系における光過程に対し、環境揺らぎ効果を考慮しながら、励起状態や励起エネルギー移動を解明する上で有用であると期待され、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 8 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。