

(京大福井セ<sup>1</sup>・九大情基セ<sup>2</sup>・分子研<sup>3</sup>) ○石田俊正<sup>1</sup>・南部伸孝<sup>2</sup>・中村宏樹<sup>3</sup>

生体分子のモデル系としてレチナールのモデル系を取り上げ、非断熱遷移動力学を追跡し、現実に近いモデルは、小さいモデル系に見られない、基底状態遷移後のトラジェクトリの一時的なトラップを見いだした。

**序** 視覚に関連するタンパク質ロドプシン中のレチナールのモデル系2つについて、*ab initio* 動力学計算を行った。用いたモデルは比較的小さい  $6\pi$  系の 2-cis-ペンタ-2,4-ジエンイミニウム陽イオン ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$ )(1) および生体中のレチナールに近い、11-cis レチナールのプロトン化 Schiff 塩基の6員環からメチル基を2つ取り除いたモデル分子イオン(2)の2つである。図1にそのモデル分子を示した。

**計算** 初期のシス型の基底状態は B3LYP/6-31G レベルで最適化した。基底状態と第一励起状態の平均状態 CAS(6,6) 計算により、励起状態および遷移後の基底状態ポテンシャル面を記述した。励起後の基底状態への遷移については、状態間のエネルギー差が極小になったときに乱数を発生させ、Zhu-Nakamura 公式[1]で見積もった1次元遷移確率が発生した乱数よりも大きいときに、非断熱結合要素が最大になる方向へホップさせ、それ以外は、原子核の運動を同一ポテンシャル面上で継続させた[2]。トラジェクトリは、モデル分子イオン(1),(2)についてそれぞれ100本、30本走らせた。トランス型に異性化またはシス型にもどって50ステップでトラジェクトリを停止した。トラジェクトリの時間発展は速度 Verlé 法により、時間ステップは1fsとした。周囲のタンパク質の影響は考慮していない。

**結果** 生成したトランス型は(1),(2)についてそれぞれ約50%、約60%であり、若干、レチナールに近い大きなモデルで大きかったが、大きい差はない。図2

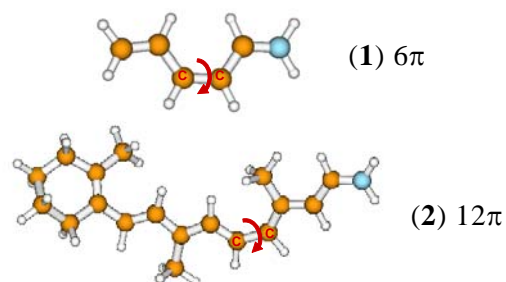
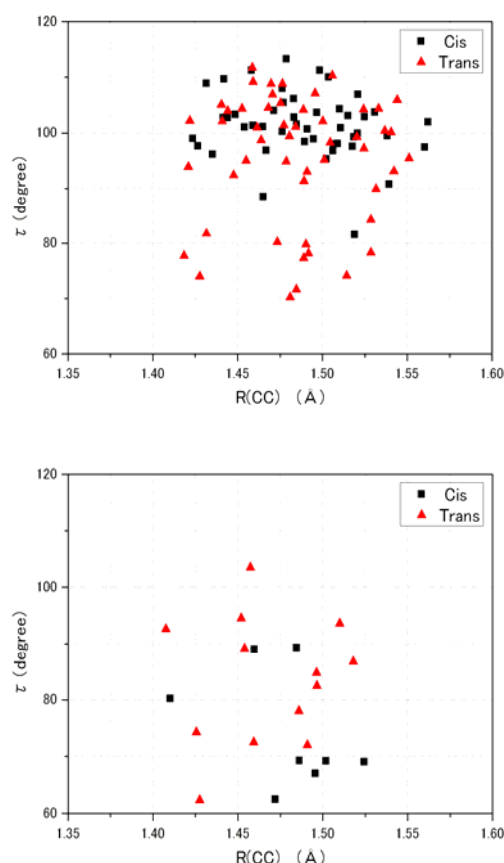


図1 計算に用いたモデル系

図2 遷移の起こった位置でのねじれが起こる結合の結合長  $R(\text{CC})$  とねじれ角  $\tau$ 。上、 $6\pi$  系(1)、下  $12\pi$  系(2)。

に遷移の起こった位置でのねじれが起こる結合の結合長とねじれ角を示した。小さいモデル分子イオン(1)においては、全体として、結合が  $90^\circ$  以上回転してから起こるものが多いのに対し、現実に近いモデル(2)では、結合が  $90^\circ$  より小さい角度で遷移するものが多かった。この点については、自由度の大きさが関係している可能性があり、モデル系の動力学を考えると、ある程度現実の系に近い、大きい系を考えないといけないことの一つの表れであろう。

モデル系(1)では、結合があまり捻れないうちに基底状態に遷移すると、シス型に戻るものが相対的に少ないのに対し、モデル系(2)では、シス型に戻るものが相対的に多くなっていた。

光励起後の遷移までの時間は、モデル系(1)ではトランス型、シス型とも約 120fs であったが、モデル系(2)では、トランス型生成の場合 117fs に対し、シス型に戻る場合 129fs と少し長くなるようであった。この点は今後トラジェクトリ数を増やして確認が必要と思われるが、シス型に戻る場合には、一旦捻れて戻ってきたところでシス型になることの多いことが示唆される。

図 3 に各トラジェクトリの励起後の経過時間における励起状態と基底状態のエネルギー差をプロットした。6 $\pi$ 系においては基底状態へ落ちたあと、ほぼワンステップで最安定な構造付近へと落ち着くが、12 $\pi$ 系においては最安定構造になる前にトラジェクトリがトラップされていることがわかる。準安定な構造にトラップされたトラジェクトリは約 1800 $\text{cm}^{-1}$  の振動をしばらくしたのち、最安定構造へと落ち着くことがわかった。この様子は、6 $\pi$ 系、12 $\pi$ 系それぞれの典型的なトラジェクトリの挙動をみても確認された。以上のことも、系をモデル化するときには現実的な系を使う必要を示す一例となっていると考えられる。現在、準安定な状態へのトラップについての解析を進めている。

以上、Zhu-Nakamura 公式に基づくポテンシャル面ホッピングを考慮した ab initio トラジェクトリ計算をレチナールモデル系の異性化反応に適用した。当日はさらに詳細を議論する。

参考文献 [1]H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions, Concepts, Basic Theories and Applications* \_World Scientific, Singapore, 2002\_. [2]P. Oloyede et al., *J. Chem. Phys.* **124**, 144110 (2006)

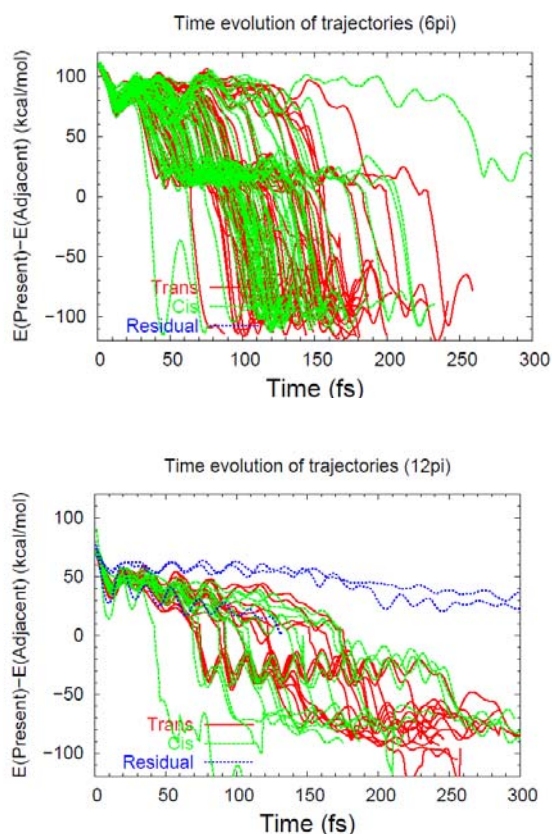


図 3 各トラジェクトリの状態間のエネルギー差の変化 ( $S_1$  上にあるとき正、 $S_0$  上にあるとき負になるようにとってある)。上 6 $\pi$ 系(1)、下 12 $\pi$ 系(2)。