

レチナール光異性化の非断熱遷移トラジェクトリの解析

(京大福井セ¹・九大情基セ²・分子研³)○石田俊正¹・Wilfredo C. Chung¹・南部伸孝²・中村宏樹³

視覚に関連するタンパク質ロドプシン中のレチナールは、光励起により、11-cis 型から all-trans 型へ変化する。この分子のモデル系2つについて、ab initio 動力学計算を行い、トラジェクトリの解析を行った。用いたモデルは比較的小さい 6 π 系の 2-cis-ペンタ-2,4-ジエンイミニウム陽イオン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の2つである。計算の詳細は、タイムステップを 0.5fs と半分にしたことを除き昨年の本討論会のとときと同様であるが、簡潔に述べると、電子状態計算に CASSCF/6-31G を用い、励起状態から基底状態への遷移については、Zhu-Nakamura 公式[1,2]で見積もった。周囲のタンパク質の影響は考慮していない。

昨年報告したように、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すると、6 π 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 π 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おり、エネルギー差が振動していることがわかる(図1)。

各トラジェクトリについてエネルギー差、異性化反応で捻れる CC 結合の長さ、捻れ角のうち 2 つをとり、ダイアグラムを描くと、特に、エネルギー差と CC 結合長を取ったダイアグラムを描いたときにある特徴が現れた。trans 型を生じる、典型的なトラジェクトリについてのそのダイアグラムが図2である。基底状態へ遷移後、1)エネルギー差が小さく CC 結合長が長い、準安定な中間状態を経過した後、2)エネルギー差が大きく CC 結合長が短い安定状態へと変化していく様子が見て取れる。図2では trans 型を例に取ったが、cis 型に戻る場合にも同様な傾向が見られた。基底状態に遷移した後、捻れるために伸びて単結合的になった

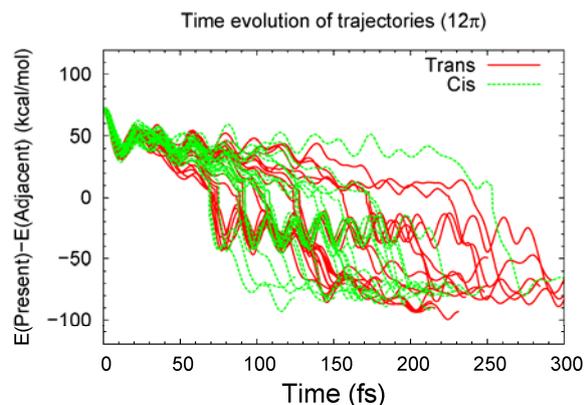


図1 12 π 系の各トラジェクトリの状態間のエネルギー差の変化 (S_1 上にあるとき正、 S_0 上にあるとき負になるようにとってある)。

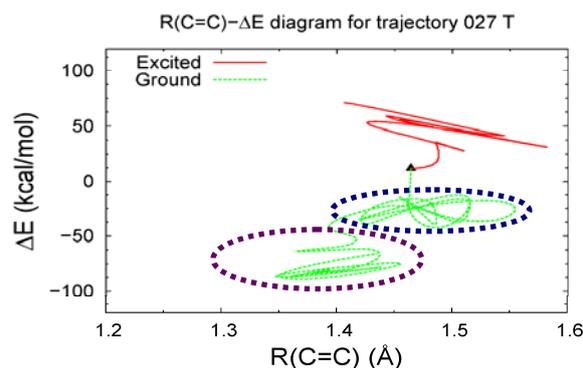


図2 典型的なトラジェクトリの、反応で捻れる CC 結合の結合長および基底状態と励起状態とのエネルギー差の変化 (S_1 上にあるとき正、 S_0 上にあるとき負になるようにとってある)。

CC 結合がすぐに二重結合に戻らず、数度の振動を経てのち、単結合へと縮むことを示している。

図 1 で見られたエネルギー差の振動の振動数の時間変化を明らかにするため、窓関数を用いた Fourier 解析を行った。これにより、とる時間窓をずらすことにより、振動数変化を調べることができる。

hamming 窓関数

$$w(n) = 0.54 - 0.46 \cos\left(\frac{2\pi n}{N-1}\right)$$

を用いた 128 点(64fs に相当)を用いた Fourier 変換を行い、基底状態への遷移後の、基底状態

と励起状態のエネルギー差の変化を追った。例えば、振動数は図3に見られるように、2,000 cm^{-1} 程度であることが示された。この場合には、時間遅延 45fs 以降で、振動数は 1,600 cm^{-1} 程度に低下して、その後この振動が消失していく様子が見てとれるが、同様な傾向は他のトラジェクトリの場合にも見られた。この振動数領域は CC 共役結合の伸縮の振動数に近い。したがって過渡的な状態で CC 共役系の振動をしながら安定な構造をさぐり、最終的に最安定構造へと安定化するという描像が得られたと考えている。なお、当該振動数の振動を詳しく知るため、現在振動解析が進行中である。

図 2 で示された、準安定中間状態と最終的最安定状態の性質を明らかにするために、基底状態に遷移した後のトラジェクトリの各ステップの点について簡便なクラスター解析を試みた。本来はそれらの点についていくつかの属性を調べてクラスターをなす条件を定めるが、ここでは簡便に、図 1 と図 2 の結果から、励起状態と基底状態のエネルギー差が 50kcal/mol($E_0 - E_1 = -50\text{kcal/mol}$)より大きい小さいかで点を分類した。(なお、いくつかの典型的なトラジェクトリについて、表 1 に示した 4 変数について、正規化した変数を用いた正式のクラスター解析をして同様な結果が得られたことは確認した。)表1から、すでに見た中間状態で CC 距離が長く、最安定状態で CC 距離が短いことに加え、CC の二面角が中間状態と最終状態でかなり異なっており、trans 型、cis 型が生じる場合で違いのあるものの、中間状態では 90° に近いことがわかる。現在、中間状態が、極小構造に対応しているかどうかを探るため、中間状態にあたる複数のトラジェクトリ点から最適化計算を行っている。

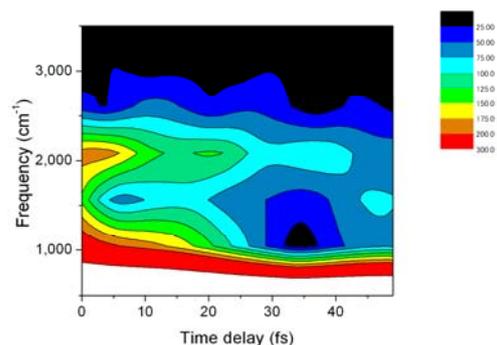


図3 典型的なトラジェクトリ(図 2 と同じトラジェクトリ)基底励起状態間のエネルギー差の移動窓 Fourier 変換解析

表1 トラジェクトリ点の 2 グループへのクラスター解析

State	Product	$R(\text{\AA})$	$ \phi (\text{degree})$	$E_0 - E_1(\text{kcal/mol})$	$E_0 - E_{\min}(\text{kcal/mol})$
Intermediate (metastable)	Trans	1.467	107.2	-29.1	71.4
	Cis	1.464	70.5	-30.0	72.5
Most stable	Trans	1.401	160.4	-71.3	52.0
	Cis	1.409	25.3	-73.4	57.7

Rは捻れるCC結合の距離、 ϕ はその二面角、 $E_0 - E_{\min}$ は最安定なtrans型のエネルギーと比較したときのエネルギー。

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)