

2B10

エキシトン CD スペクトルに関する計算手法の開発とレチナールタンパク質への応用

(京大院理) ○藤本和宏

【序】 円偏光二色性(CD)はキラル分子において観測される現象であり、左円偏光と右円偏光に対する吸光度の差として定義される($\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$)。それぞれのキラル分子に対して特徴的な CD スペクトルが観測されることから、CD 測定は分子の絶対立体配置を決定する際に広く用いられている[1]。また、分子生物学の分野ではタンパク質の α ヘリックスや β ストランドなどの2次構造を解析する際に CD 測定が広く利用されている。

CD スペクトルの形状に対してエキシトン(励起子)結合が大きく影響を与えることが知られており、この現象は Exciton-Coupled CD (ECCD)と呼ばれている。バクテリオロドプシン3量体や塩化メチレン中でのレチナール2量体(Fig. 1)において観測される CD スペクトルは、その形状からエキシトン結合の寄与が示唆されているが[1]、理論的研究が不十分なために、これらの統一的理解には至っていないのが現状である。

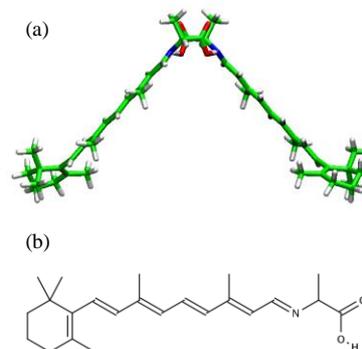


Fig. 1. (a) Optimized structure of the C_2 -symmetric retinal dimer and (b) structural formula of the monomer.

【結果】 Bayley らの考案した Matrix 法は、大規模系に対する CD スペクトル計算を可能とする方法であるが[2]、この際にハミルトニアン行列の行列要素をいかに高精度に計算するかが要求される。Matrix 法では、ハミルトニアン行列を構成する際の基底は、Frenkel 励起子モデルのように表現することから、ハミルトニアン行列の非対角項は、励起エネルギー移動(EET)速度式における電子・電子(擬クーロン)相互作用と同じ形式となる。したがって、我々の考案した TDFI 法(Transition-Density-Fragment Interaction)を用いて非対角項を計算することが可能となる[3]。

$$V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho_{eg}^J(\mathbf{r}_1) \rho_{eg}^I(\mathbf{r}_2) / r_{12} = \sum_{\mu, \nu \in J} P_{\nu\mu}^J \sum_{\lambda, \sigma \in I} P_{\lambda\sigma}^I (\mu\nu | \sigma\lambda) = \sum_{\mu, \nu \in J} P_{\nu\mu}^J V_{\mu\nu}^I$$

ここで、 $P_{\nu\mu}^X$ ($X = I$ or J)は電子遷移密度行列を、 $(\mu\nu | \sigma\lambda)$ は原子基底の二電子積分を表す。計算アルゴリズムとしては我々が以前に構築した DFI 法を適用することで、遷移ポテンシャル $V_{\mu\nu}^I$ を効率よく計算できる[4]。TDFI 法の利点として、双極子・双極子(dd)近似に生じる原点依存性(双極子ベクトル)の問題を克服できる点が挙げられる。

TDFI 法の精度を調べるため、従来多用されてきた dd 近似や TrESP 法との比較を行なった。Fig. 2 に示すように、TDFI 法は他の方法と比べ、非常に高精度に電子・電子相互作用を計算で

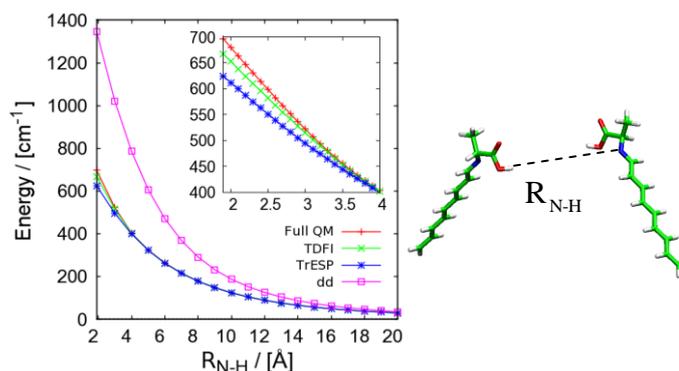


Fig. 2. Electronic coupling energies between two SB5 chromophores as a function of inter-molecular N-H distance.

きることが示された。dd 近似は 17Å 以内の距離において相互作用を過大評価するが、これは分子を取り囲む 2 つの球の間に生じる重なりによって多極子展開の仮定が成立しないことが原因であることが分かった(**Fig. 3**)。また、TrESP 法では分子間距離が 2.5Å 以内で精度が落ちるが、これは 2 分子の電子遷移密度の間での self consistency が満たされていないことが原因であることが分かった[5]。

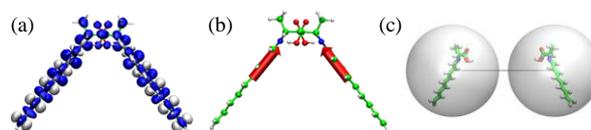


Fig. 3. (a) Transition density distributions, (b) electric transition dipole moments, and (c) spheres enclosing the transition densities.

次に、溶媒効果(PCM)が電子・電子相互作用に与える影響について調べた。**Table I** に示すように、塩化メチレン中での相互作用は気相中の場合と比べて大幅な減少(TD-B3LYP: 195cm⁻¹, TD-rCAM-B3LYP: 285cm⁻¹)が見られた。これは溶媒による遮蔽効果であることが分かった。現在の SAC-CI では PCM 計算を行えないため、このような遮蔽効果は得られなかった。これらの計算値を用いて Matrix 計算を実行した。その結果、エキシトン結合の効果によって励起エネルギーは 0.06eV の Davydov 分裂を、Rotational strength は ±3800×10⁻⁴⁰cgs という大幅な増大を起こすことが分かった。これらの計算値から CD スペクトルの計算を行なった結果、**Fig. 4** に示すような負のキラリティを示す曲線が得られた。ピークの分裂幅は 3472cm⁻¹ であり、実験値 3217cm⁻¹ を非常に高精度で再現することに成功した[5]。

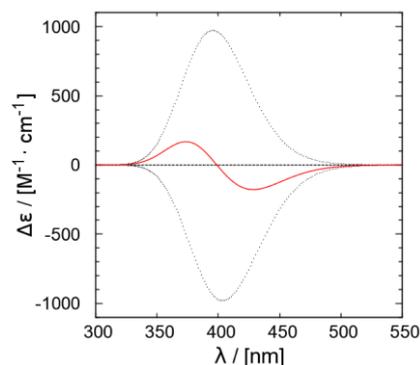


Fig. 4. Theoretical CD spectrum of the dimerized retinal. The solid line is the total CD curve and the dotted lines are the component CD ones.

本発表では、Matrix 法の対角項の計算に必要な電子分極効果についての説明、スペクトルシフト、さらにバクテリオロドプシン 3 量体で観測される CD スペクトルとエキシトン結合の効果についても述べる予定である。

Table I. Excitation energies, electronic coupling energies, and rotational strength.^a

	TD-B3LYP	TD-rCAM-B3LYP	SAC-CI	Expt. ^b
E_{ex} (eV)	3.15 (3.31)	4.00 (4.17)	3.50 (3.52)	3.26
V_{Coul} (cm ⁻¹)	252.8 (447.6)	327.8 (612.5)	517.8 (510.6)	-
R (10 ⁻⁴⁰ cgs)	-15.0 (-25.5)	44.0 (36.9)	-12.8 (-13.4)	-

^a Data in parenthesis was calculated in gas phase. The atomic coordinate used was the same as that in methylene chloride, ^b Ref. [1].

References:

- [1] Y. Gat and M. Sheves, *Photochem. Photobiol.* **59**, 371 (1994).
- [2] P. M. Bayley, E. B. Nielsen, and J. A. Schellman, *J. Phys. Chem.* **73**, 228 (1969).
- [3] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [4] K. Fujimoto and W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).
- [5] K. J. Fujimoto, submitted.