

参照軌道を用いた分子軌道の局在化法：励起状態への応用

(京大院工) ○長谷川 淳也、河津 励、松田 建児

【序】視物質^[1a]、蛍ルシフェリン^[1b]、蛍光蛋白質^[1c]などの光機能性蛋白質における励起エネルギー準位の制御機構（カラーチューニング・メカニズム）について、QM(SAC-CI)/MM(AMBER)計算に基づいた研究を行ってきた。これらの系では、蛋白質の効果を静電相互作用として記述することで、十分本質的な議論が可能であった。蛍光蛋白質の研究においては、色素周辺の蛋白質の電子構造を考慮した計算も行い、蛍光エネルギーは約 0.1 eV 程度低下するが、相対的なエネルギー準位には影響しないことを確認している^[1c]。ところが、バクテリオロドプシン M 中間体の研究^[1d]では、色素周辺の電子構造の効果により、蛍光エネルギーが約 0.25 eV 低下するという結果を得た。蛋白質の電子状態が励起状態のエネルギー準位に及ぼす効果は、機能発現機構の観点からも研究する価値があると考えられる。

蛋白質の励起状態を電子構造レベルで解析する際、蛋白質の電子状態をアミノ酸残基やペプチド結合などを単位とすると化学的直観において理解しやすい。従って、そのような構造単位に一電子軌道を局在化することが好ましい。更には、そのような構造単位の分子軌道として、我々が日頃見慣れた形状の軌道を用いると理解が容易である。これまで分子軌道を局在化する方法は多数報告されているが、事前に定義した領域に、事前に定義した形状に局在化できる方法は余り知られていない。Corresponding orbital transformation (COT)変換^[2a]

$$\sum_{j,k} V_{i,j}^\dagger \langle \phi_j^{RMO} | \phi_k^{CMO} \rangle W_{k,l} = \langle \bar{\phi}_j^{RMO} | \bar{\phi}_k^{CMO} \rangle = \delta_{i,j} \quad (1)$$

を用いると参照軌道(RMO, $\{\phi_i^{RMO}\}$)と canonical molecular orbital (CMO, $\{\phi_i^{CMO}\}$)を双直交化できるが、変換後の軌道が変化するので RMO に対応する形状の分子軌道を得ることが困難である。

そこで本研究では、ポテンシャル面の不連続性を消去するために開発された minimum orbital deformation (MOD)法^[2b]と Pipek-Mezey(PM)法^[2c]を組み合わせる分子軌道の局在化法^[2d]を提案する。更には、得られた局在化軌道を用いて励起状態を計算し、波動関数が簡素化できること^[2d]、蛋白質内励起エネルギー移動の解析^[2e]、色素の励起に伴う蛋白質の電子構造の応答を解析する際に有用であることを示す。

【計算スキーム】最初に全系の CMO と部分系の RMO の重なり積分を計算し、特異値分解により RMO と重なりのある空間 $\{\chi_j\}$ とそれに直交する空間に分割する。前者は、MOD 法

$$\langle \phi_i^{RMO} | \chi_j \rangle W_{j,k} = \langle \phi_i^{RMO} | \phi_k^{MOD} \rangle, \quad \mathbf{W} = (\bar{\mathbf{M}}^\dagger \bar{\mathbf{M}})^{-1/2} \bar{\mathbf{M}}^\dagger, \quad [\mathbf{M}]_{i,j} = \langle \phi_i^{RMO} | \chi_j \rangle \quad (2)$$

を用いて RMO との重なりが最大になるような MO へと変換し、後者については PM 法を用いて局在化 MO に変換する。PM 法は σ - π 軌道間の混合をしないので、以下の計算例が示すように、PM 法を適用する領域を適切に定義すれば化学的直観に合う軌道を計算できる。

【結果と考察】 Fig. 1a に示されたモデルペプチド分子での計算例を示す。破線が各フラグメントの境界である。フラグメント 1-3 については参照軌道を使用して MOD 法を、その他の部分は PM 法を用いて局在化した。Fig. 1b-e に本方法で得られた局在化軌道を示す。用いた参照軌道は

四角の枠内に示した。全系に非局在化する CMO と対照的に、参照軌道によく一致するように全系の分子軌道が局在化したことが分かる。また、PM 法を用いて局在化した部分についても、ペプチド結合に局在した非共有電子対や π 軌道が得られた^[2c]。

次に、得られた局在化軌道を用いて、励起状態の計算 (CIS/D95) を行った。CMO を用いると、局所励起や電荷分離が混合したような一見複雑な電子構造が得られる (Fig. 2a)。一方、局在化軌道を用いると、あるアミノ酸残基の局所励起であることが明らかになる。即ち、非局在化した CMO を用いると、局所的な励起状態を記述する為に、軌道の回転を表現する電子励起配置が必要となり、波動関数が複雑化することがわかる。

本方法を用いた励起エネルギー移動についての研究も行っている^[2d]。孤立系として計算した参照軌道を用いることでドナー・アクセプターの定義が明確であり、領域に局所的な一電子基底を用いるので化学的な解析が容易になる^[2d]。

また、イントロで述べたバクテリオロドプシンの M 中間体について、脱プロトン化シッフ塩基(DPSB)から 3 Å 圏内に入るアミノ酸を含んだモデル (Fig. 3a) を構築し、局在化軌道を用いて励起状態計算 (CIS/6-31G*) を行った。励起配置 ($i \rightarrow a$) を、 i, a が属する fragment 毎にタイプ分けし、各タイプ毎に係数の最大値をプロットした (Fig. 3b)。その結果、DPSB の局所励起の次に重要になるのは、DPSB との CT 励起や各フラグメントの局所励起であることが分かった。特に、DPSB 近傍に存在する TYR176, TRP82, TRP173 (Fig. 3a) の寄与が現れている。他方でアミノ酸残基間の CT 遷移は殆ど寄与していないことが分かる。

- [1] (a) K. Fujimoto, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, BCSJ 82 (2009) 1140. (b) N. Nakatani, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, JACS 129 (2007) 8756. (c) J. Hasegawa, T. Ise, K. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki, and Y. Shiro, JPC B 114, (2010) 2971. (d) K. Fujimoto, K. Asai, and J. Hasegawa, PCCP 12 (2010) 13107.
 [2] (a) A. T. Amos and C. G. Hall, Proc. R. Soc. London, A263 (1961) 483. (b) K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, CPL 356 (2002) 1. (c) J. Pipek, P. G. Mezey, JCP 90 (1989) 4916. (d) J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyota, K. Matsuda, Chem. Phys. Lett. 508 (2011) 171. (e) T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, submitted, 分子科学討論会 2011, 2P113.

Fig. 3 バクテリオロドプシンの第一励起状態の CIS 波動関数の成分解析。(a) 計算モデル。(b) 各励起タイプにおける最大の係数値。

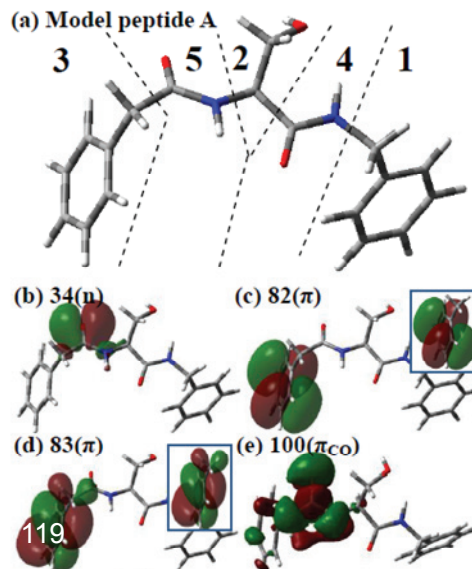
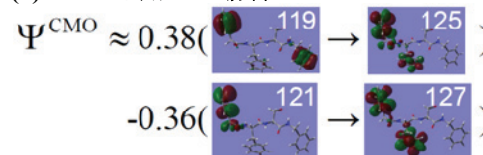


Fig. 1 (a) モデルペプチドの構造と fragment への分割。(b-e) 本方法による局在化軌道。四角枠内は各 fragment において用いられた参照軌道。

(a) CMO を用いた場合



(b) LMO を用いた場合

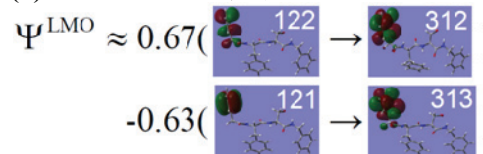
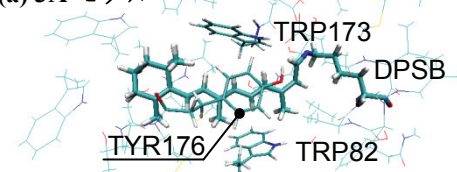


Fig. 2 モデルペプチドの第一励起状態における CIS 波動関数の主配置。(a) CMO と (b) LMO を用いた場合。

(a) 3 Å モデル



(b) 各励起タイプにおける最大係数値

