

## 凝集系における分子の励起状態：

## 局在化軌道を用いた分子間相互作用の解析

(京大福井セ<sup>1</sup>, 神戸大情報<sup>2</sup>) 長谷川 淳也<sup>1</sup>, 藤本 和宏<sup>2</sup>, 河津 励<sup>1</sup>

## A LMO picture for excited-state molecular interactions in proteins and solutions

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Kobe Univ.<sup>2</sup>) J. Hasegawa<sup>1</sup>, K. J. Fujimoto<sup>2</sup>, and T. Kawatsu<sup>1</sup>

【序】周辺環境に応じて分子の励起エネルギー準位が変化する現象はソルバトクロミズムとして良く研究されてきた。我々はレチナール蛋白質、蛍光蛋白質、蛍ルシフェリンなどの光機能性蛋白質におけるカラー・チューニングの起源について、QM(SAC-CI)/MM(AMBER)計算に基づく研究を行い、周辺環境の静電ポテンシャルが重要な役割を果たすことを明らかにした[1]が、他方で、周辺環境の電子状態が無視できない影響を与えることも見出している[1,2]。バクテリオロドプシン(bR)及びメタノール溶液中におけるレチナール色素の第一励起状態について、約 6 Å 程度の距離にあるアミノ酸までを考慮した CIS 計算を行うと、周辺環境を点電荷モデルで記述した結果と比較して、bR では約 0.3 eV、MeOH では約 0.1 eV 励起エネルギーが減少する。この差は、ソルバトクロミズムの物理化学的原理を議論する上では無視できない寄与を与える[2]。

我々は周辺環境の電子状態に由来する効果を解析するために局在化分子軌道を計算する手法を提案した[3]。一電子軌道をフラグメント（アミノ酸残基やペプチド結合）へと帰属できるので、励起状態の波動関数の解析が明確になった。本研究では、同局在化軌道を用いた解析を行い、凝集系における分子の励起状態の波動関数の構造を明らかにすることを目指す。

【計算】周辺環境の電子状態がレチナール色素の励起エネルギーに及ぼす効果を記述するために、溶媒分子（以降、蛋白質も含めて周辺環境を溶媒と総称する。）を含めた分子クラスター（図 1）を構築し、CIS 計算を行った。クラスターの外側の溶媒分子の効果は静電ポテンシャルとして考慮した。このモデルでは、溶媒一色素間の電荷移動 (CT) 励起（軌道間相互作用）、溶媒分子における局所励起（分子内分極）、溶媒分子間の CT（分子間分極）が考慮される。分子クラスターのサイズ拡大に伴い第一励起エネルギーは減少するが、およそ 6 Å 半径（約 1000 原子系）で、励起エネルギーの減少は収束した。分子軌道の局在化は、我々が提案した方法[3]を用い、この一電子基底を用いて CIS 計算を行なった。実験結果と比較する際は、ONIOM 法を用いて、SAC-CI 法により計算した色素の励起エネルギーに CIS 法による環境効果を外挿した結果を用いた。

【結果と考察】周辺環境の効果が最も顕著であった bR について、局在化軌道を用いた解析結果について説明する。図 1 には第一励起状態の主配置に関与する分子軌道の一部を示す。最も主要な配置はレチナール色素の HOMO (図 1a) から LUMO (図 1b) への一電子遷移であり、これに Tyr185 の HOMO (図 1c) からレチナールの LUMO への CT 遷移が副配置として混合することが明らかになった。この結果は、レチナールの HOMO が Tyr の HOMO と相互作用し、非局在化すること

により励起エネルギーが低下したことを意味する。

次に、より広域な電子状態の変化を理解するために、電子励起をフラグメント単位に分類し、

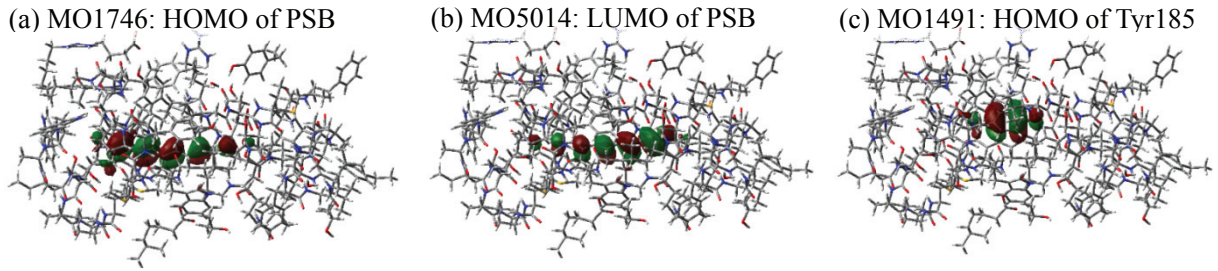


図 1. bR の第一励起状態の波動関数に關与する局在化分子軌道。(a)Protonated retinal Schiff base (PSB)の HOMO 及び (b) LUMO。(c) Tyr185 の HOMO。

各グループにおいて最大の CI 係数を抽出した。結果を図 2 に示す。bR では主配置である PSB における励起に加えて、Tyr185 から PSB への CT (及び逆 CT) 励起、Tyr185 における局所励起が比較的大きな係数を持っている。他方で、MeOH 溶液中の場合は、レチナールから溶媒分子への CT 励起が見られるが、bR ほど顕著な寄与が無いことが特徴的である。

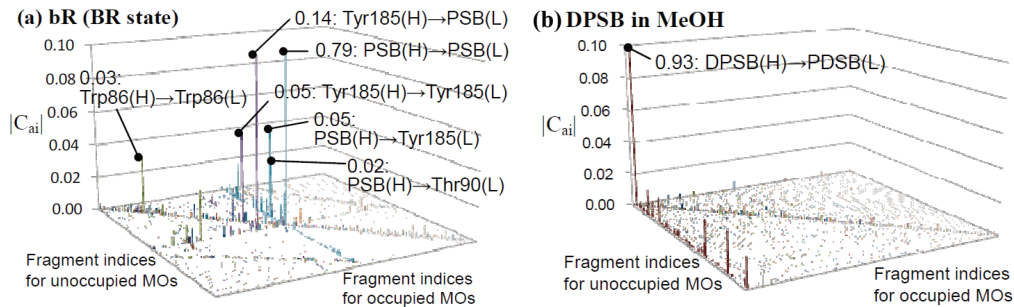


図 2. (a)bR 及び(b)MeOH 中のレチナール色素について、第一励起状態の波動関数をアミノ酸残基毎に分類し、最大の係数をプロットした。

また、図 2a と 2b では、電子励起の寄与がレチナールから溶媒分子への CT 励起、その逆の CT 励起、エキシトン励起を表わす 3つの直線上に偏って分布することが明確に分かる。この状況は他の系でも共通であり、周辺環境の励起波動関数の構造を示唆している。

図 3 には、各フラグメントについて励起波動関数のノルムを計算し、PSB からの距離に関して、プロットしたものを示す。bR において、距離約 4 Å 程度の第一溶媒和圏では CT 等の効果が見られ、軌道間相互作用の重要性が示唆された。それを越える領域では CT の寄与は減衰し、エキシトンの寄与が相対的に重要になる。遷移双極子モーメント間相互作用の長距離性が反映していると考えられる。

【参考文献】

[1] J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and H. Nakatsuji ChemPhysChem 12, 3106 (2011).  
 [2] K. Fujimoto, K. Asai, and J. Hasegawa, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 13107 (2010).  
 [3] J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyoya, and K. Matsuda, Chem. Phys. Letters, 508, 171 (2011).

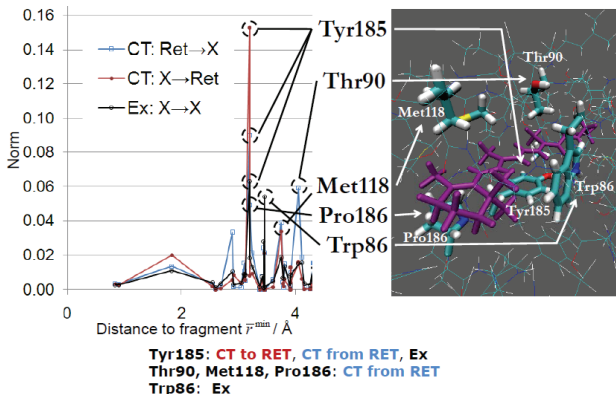


図 3. 各フラグメントの局所励起配置、色素との CT 励起配置のノルムを、フラグメント-色素間距離についてプロットした。(右) 第一溶媒和圏において主要な寄与を与えるフラグメント。