

4 P-124

緑色蛍光タンパク質の光励起動力学：QM/MM 法による非断熱 *ab initio* 分子動力学
(上智大学¹, 京都大学福井謙一記念研究センター²) 北淑宏¹, 南部伸孝¹, 石田俊正²

Photoexcitation dynamics of Green Fluorescent Protein : nonadiabatic *ab initio* MD approach with QM/MM scheme

(Sophia University¹, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University²)
Yoshihiro Kita¹, Shinkoh Nanbu¹, Toshimasa Ishida²

【序】緑色蛍光タンパク質(Green fluorescence protein : GFP)はオワンクラゲ内でイクオリンと複合体を形成し、*p*-ヒドロキシルベンジリデンイミダゾリジノン発色団 (図 1) が β -バレル内に囲まれている安定な分子である。単独でも励起光さえあれば発光することからマーカータンパク質としての活用が期待され、医療など様々な分野への利用が期待されている。しかしながら光励起された GFP の詳細な発光過程はまだ解明されていない。その一方、発色団のみを考慮した計算では無輻射遷移過程となる非断熱遷移を伴う経路や、発色団と周囲のアミノ酸におけるプロトン移動 (図 1) が考えられている。

以前の我々の研究では、発色団とその周辺のアミノ酸構造をもとに、励起状態動力学計算を実行し非断熱遷移などを観察した。本研究では発色団を含む全タンパク質を考慮した分子動力学計算により光吸収後の電子励起状態ダイナミクスを解明する。

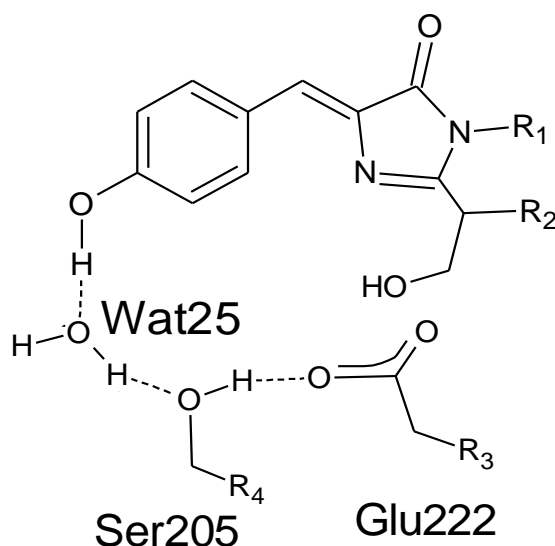


図 1 発色団と周囲のアミノ酸とのプロトンワイヤー

【理論計算】QM/MM(ONIOM)モデル

を用い、非断熱 *ab initio* 分子動力学計算を行う。QM 層には、発光に関わると予想される発色団と、水分子 25、セリン 205、グルタミン酸 222 を選んだ。MM 層には残りの β -バレル構造を持つ分子を選んだ。量子化学計算のレベルは CASSCF/MIDI とした。なお、今回は分子埋め込み (molecular embedding : ME 法) を用いたため、MM 部の電荷については考慮に入れずに計算を実行した。MM 計算の部分は Amber の ff03 力場を用いた。Wigner 分布に従い、光吸収後の発色団の部分の初期構造と運動量を乱数で決定した。速度ベルレ式を用いて得られた初期構造と運動量を用い、核座標を時間発展させ、特に各タイムステップにおいて上記量子化学計算を実施し、断熱ポテンシャルエネルギーから原子核の運動を求めた。さらに、ポテンシャルエネルギーの擬交差が生じた場合には Zhu-Nakamura 理論を採用した古典軌道ホップ (TSH) 法により非断熱遷移を考慮した。

【結果と考察】励起状態動力学計算を行った2つのトラジェクトリーで異なるプロトン移動が確認された。

1つ目のトラジェクトリーでは光励起後 588 fs まで計算を進めた。ポテンシャルエネルギーに関しては、 S_2 と S_1 の間で何度も擬交差が確認されたが、非断熱遷移は起きずに S_1 状態にとどまっていた。しかし S_2 と S_1 の断熱ポテンシャルが接近しているため、 S_2-S_1 間の非断熱遷移の可能性は示唆される。また、プロトン移動に伴う O-H 核間距離については、光吸収後 94 fs に協奏的なプロトン移動が見られた。ここで、プロトンの移動には O-H 結合距離 (0.96 Å) を参考にした。しかしその後、3つのプロトンは元の位置に戻り、その付近で振動を繰り返した。

2つ目のトラジェクトリーでは、255 fs まで計算を進めた。ポテンシャルエネルギーに関しては上述のトラジェクトリーと同様の挙動を示した。また、プロトン移動に伴う O-H 核間距離の変化では、光励起後 70 fs で協奏的なプロトン移動が見られた。その後元の位置に戻らず、その付近で結合状態を保ちながら振動を繰り返した。一般的にプロトン移動はピコ秒 (1000 fs) 単位で起こるとされていたが、今回はその 10 分の 1 の時間で確認することが出来た。

発色団と周囲のアミノ酸のみを考慮した、以前の我々の研究では 100 fs までに非断熱遷移が多く確認されていたが、本研究では現時点でまだ観測されなかった。理由としては周りのタンパク質の存在が発色団の振動を妨げているため、非断熱遷移時に生じるような五員環と六員環の *cis-trans* 異性化に起因するような分子振動が起こりにくいことが考えられる。今後は、量子化学計算手法の改善と、発色団以外の部分の電荷を考慮した electron embedding (EE) での計算を行うことで、励起状態プロトン移動や電子配置を正確に描写した計算を行っていく予定である。

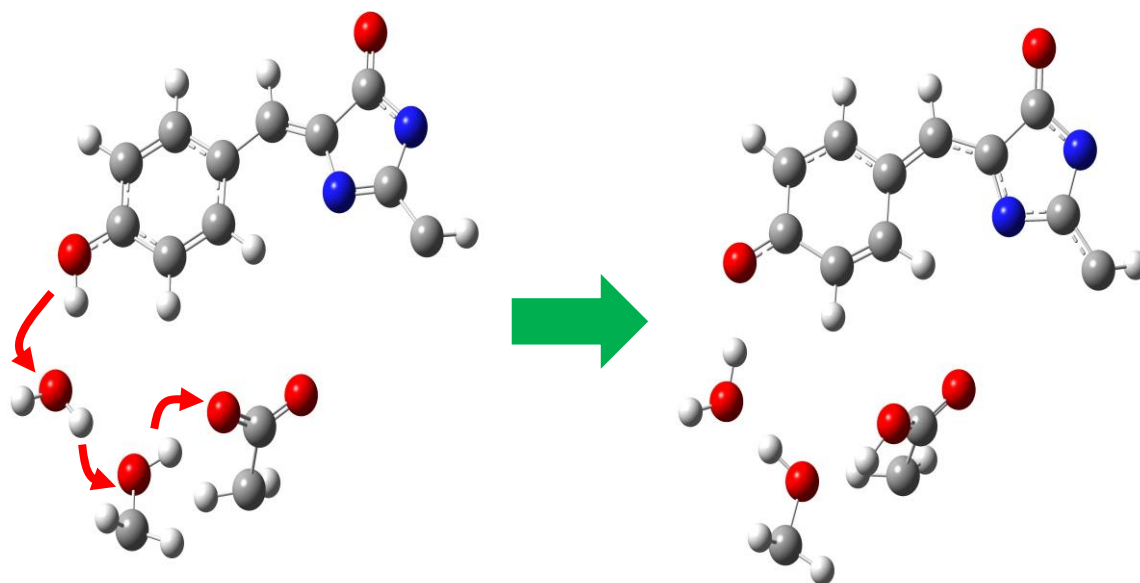


図 2 観測された励起状態プロトン移動