

3P102

凝集系における分子の励起状態と分子間相互作用

(京大福井セ¹, 分子研 TCCI²) 長谷川 淳也¹, 石村 和也²

Excited states and interactions of molecules in proteins and solutions

(Kyoto Univ.¹, IMS TCCI²) J. Hasegawa¹, K. Ishimura²

【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よく研究されてきた。我々はこれまで、主にレチナル蛋白質について研究し、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示し、他方で周辺環境の電子状態も無視できない影響を与える系が存在することも見出した[1]。分子周辺のアミノ酸残基や溶媒分子を電子状態計算に含めた場合、計算される励起エネルギーは、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 程度減少する。この差 0.2 eV は、ソルバトクロミズムを議論する上では無視できない寄与である[2]。周辺環境の電子状態に由来する効果について解析するために、我々は分子軌道の局在化法を開発し、これを用いて励起状態波動関数を計算することで、アミノ酸残基やペプチド結合の軌道が関与する電子励起の寄与を評価した[3]。この解析により、凝集系励起状態の波動関数の構造を示唆する結果が得られている[3]。

本研究では、同局在化軌道を基底とし、特定の励起タイプを選択的に考慮できる CI プログラムを開発した。これを蛋白質や溶液中における分子の励起状態に応用することで、凝集系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。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ほぼ収束した。分子軌道の局在化は、我々が提案した方法[4]を用い、得られた局在化軌道を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。

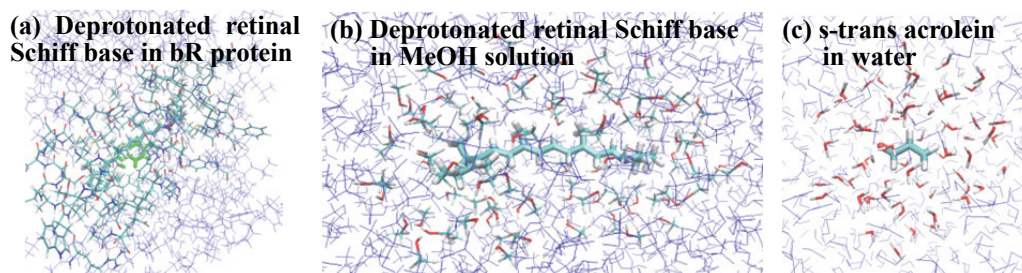


図 1. シリンダーモデルは色素分子から 6 Å 以内の原子を含む溶媒分子であり、CIS 計算を行った。太線の領域の原子については SAC-CI 計算を行った。

【結果と考察】水溶液中における s-trans-acrolein の n- π^* 励起状態と π - π^* 励起状態について行った解析について説明する。実験では、気相中の水溶液中では n- π^* 励起で 0.3 eV の青方シフト、 π - π^* 励起で 0.5 eV もの赤方シフトを示す。解析の結果、蛋白質中や溶液中のレチナール色素の結果[3]と同様に、周辺環境—色素間の CT 型励起配置と周辺環境における局所励起配置が波動関数に寄与している[5]。前者は色素波動関数が近傍のアミノ酸の領域へと非局在化する効果であり、後者は周辺環境の波動関数の分極効果を表している。また、周辺のアミノ酸間の CT 型励起配置の寄与は非常に小さいことが明らかになった。ONIOM 法を用いて、SAC-CI 法により計算した s-trans-acrolein の励起エネルギーに CIS 法による環境効果を補正したところ、n- π^* 、 π - π^* ともスペクトルシフトに関する実験結果を良好に再現した。

Table 1 Calculated excitation energies of truncated CIS wave function. The number in parenthesis is the change from “all single excitations” result.

| Wave function ^a | DPSB in bR (M) 3 Å model | DPSB in MeOH 3 Å model | PSB in bR (BR) 6 Å model | DPSB in MeOH 6 Å model | Acrolein n- π^* state in water 6 Å model | Acrolein π - π^* state in water 6 Å model |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|--|
| All singles | 3.73 (0.00) | 4.08 (0.00) | 3.22 (0.00) | 4.06 (0.00) | 5.03 (0.00) | 7.01 (0.00) |
| -CT _{env} | 3.74 (+0.01) | 4.09 (+0.01) | 3.24 (+0.02) | 4.07 (+0.01) | 5.03 (+0.00) | 7.03 (+0.02) |
| -CT _{env} -LEX | 3.86 (+0.13) | 4.14 (+0.06) | 3.37 (+0.15) | 4.13 (+0.07) | 5.03 (+0.00) | 7.08 (+0.06) |
| -CT _{env} -CT | 4.11 (+0.39) | 4.44 (+0.36) | 3.65 (+0.43) | 4.43 (+0.37) | 5.28 (+0.25) | 7.46 (+0.45) |

^a “-CT_{env},” “-LEX,” and “-CT” denote that a CIS wave function that does not contain CT excitations between the environmental fragments, local excitation in the environmental fragments, and CT excitations from and to chromophores, respectively.

また、周辺環境を含んだ励起状態の波動関数において、電子励起を制限し、算出される励起エネルギーへの影響を検討した[5]。表 1 に観られるように、周辺のアミノ酸間の CT 励起配置は、数において全波動関数の大部分を占めるにも関わらず、0.02 eV 程度の誤差しか与えない。図 2 に、主配置と溶媒分子の励起配置の相互作用の目安となる積分値とその頻度を示す。局在化軌道を用いているため、アミノ酸間の CT 型励起の積分値は高々 1×10^{-3} 程度であり、主配置との相互作用は小さいこと。数値的な意味で、溶媒間 CT 励起は first-order interacting space から外れていることを示している。

【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, K. J. Fujimoto, and T. Kawatsu, J. Chem. Theo. Comp. 8, 4452-4461(2012). [4] J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyoya, and K. Matsuda, Chem. Phys. Letters, 508, 171 (2011). [5] J. Hasegawa, Chem. Phys. Letters, 571, 77 (2013).

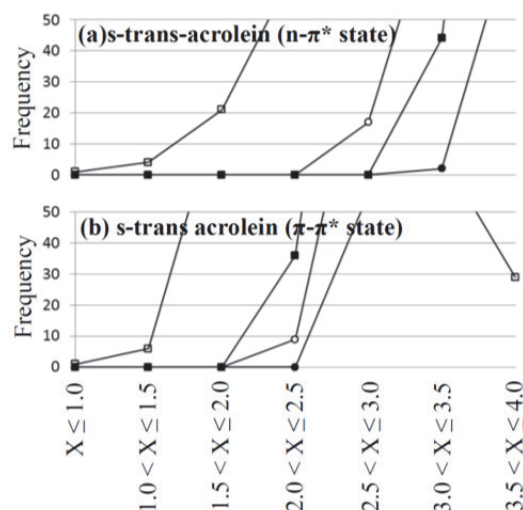


図 2.主配置 I→A に相互作用する溶媒分子の励起 b→j について、励起エネルギーに重要な寄与をする積分 $V = 2(bj|IA) - (bA|Ij)$ の頻度を $X = -\log_{10}|V|$ として表した。s-transacrolein の(a)n- π^* 状態と(b) π - π^* 状態。●は b, j が異なる溶媒分子間の場合。