

2P117

ロドプシン中のレチナールの光異性化反応に対する
2次元可視スペクトルの計算機シミュレーション

(京大院理¹・Max Planck Research Department for Structural Dynamics²)

○長谷川 太祐¹、内田 芳裕¹、Farag Marwa²、林 重彦¹

**Simulating the two-dimensional electronic spectra of retinal
in rhodopsin during photoisomerization**

(Department of chemistry, Kyoto University¹,

Max-Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter²)

○Taisuke Hasegawa¹, Yoshihiro Uchida¹, Farag Marwa², Shigehiko Hayashi¹

【序】レチナールの超高速光異性化反応の機構を調べるためにこれまでに様々な超高速時間分解分光法による研究が行われてきた。最近、トロント大学の Miller グループが可視光を用いた2次元分光実験を行い、バクテリオロドプシン中のレチナールの光異性化反応の機構を調べた。⁽¹⁾しかしながら対象となる系は電子励起と原子振動が複雑に絡み合っており2次元分光スペクトルのデータの解釈は単純ではない。2次元分光実験の結果より信頼できる結論を得るためには計算機シミュレーションの結果による裏付けが必要となる。本研究では2つのモデルを用いて系のダイナミクスがどのように2次元分光シグナルに反映するのかを調べた。ロドプシン中のレチナール光異性化反応については既存のモデルハミルトニアンを用いた2次元可視分光の計算機シミュレーションを行った。バクテリオロドプシン中のレチナール光異性化反応については、量子化学計算を行いモデルハミルトニアンのパラメータを決定し、そのモデルを用いて異性化初期段階の2次元可視分光の計算機シミュレーションを行った。

【計算手法】ロドプシン中のレチナールのモデルとして Stock らによる2準位2モード振電カップリングハミルトニアン⁽²⁾を用いた。系の時間発展計算には多配置時間依存ハートリー (MCTDH) 法⁽³⁾を用い、振動自由度と電子状態自由度どちらの量子コヒーレンスも計算に考慮した。温度0Kにおける量子波束を初期状態として、外部電場に対する3次の応答関数を計算した。すべての計算でウェイトニングタイムはゼロとした計算を行った。バクテリオロドプシン中レチナールのパラメータ決定にはQM/MM法を使用し、CASSCF(12,12)/CHARMM

レベルによる計算結果を用いた。それぞれ all-trans 構造付近の S0 基底状態、S1 励起状態、S2 励起状態のエネルギー極小点でヘシアンを計算し系のノーマルモードを得た。得られた 180 個のノーマルモードよりモデルハミルトニアンのパラメータを決定した。MCTDH 法で量子波束の時間発展を計算し 3 次応答関数からスペクトルを計算した。

【結果と考察】 ロドプシン中レチナールのモデルハミルトニアンで計算された光異性化反応についての 2 次元可視光スペクトルは Rephasing スペクトルと non-Rephasing スペクトルでピークの出現位置が大きく異なることがわかった。これはそれぞれのスペクトルに対応する量子波束が、それぞれ異なる電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面上を動くためと考えられる。一方、このモデルで計算されたスペクトルの幅はバクテリオロドプシンを用いた実験によるスペクトル幅と比較して狭く、2 準位 2 モードモデルでは実験結果に見られる系の不均一性を記述できない。バクテリオロドプシン中レチナールの 2 次元スペクトルおよび計算モデルについての詳細は当日ポスターで議論する。

【参考文献】

- (1) M. Johnson, A. Halpin, T. Morizumi, V. I. Prokhorenko, O. P. Ernst, and R. J. D. Miller, EPJ Web of Conferences **41**, 07029 (2013)
- (2) S. Hahn, G. Stock, Journal of Physical Chemistry B **104**, 1146 (2000)
- (3) U. Manthe, H.-D. Meyer, and C. S. Cederbaum Chemical Physics Letter **165**, 73 (1990)