

## CDスペクトルに対する振電相互作用の効果： ザントロドプシン中でのカロテノイド - レチナール相互作用

<sup>1</sup>北陸大薬, <sup>2</sup>カリフォルニア大  
○藤本 和宏<sup>1</sup>, バラシヨフ セルゲイ<sup>2</sup>

### Vibronic coupling effect on circular dichroism spectrum: Carotenoid-retinal interaction in xanthorhodopsin

○Kazuhiro J. Fujimoto<sup>1</sup>, Sergei P. Balashov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University, Japan

<sup>2</sup> Department of Physiology and Biophysics, University of California, Irvine, USA

#### 【Abstract】

A vibronic exciton model combined with a transition-density-fragment interaction (TDFI) method is developed, and it is applied to the calculations of absorption and circular dichroism (CD) spectra of xanthorhodopsin (XR). The TDFI calculation clearly shows that Coulomb interaction predominantly contributes to the electronic coupling energy between carotenoid and retinal, whereas exchange interaction results in a negligible contribution. Thus, the antenna function of carotenoid is found to result from the Förster type of excitation-energy transfer, not from the Dexter one. The absorption and CD calculations successfully reproduce the main features of the experimental spectra. Based on these results, we investigate the mechanism of biphasic CD spectrum observed in XR. The results indicate that vibronic coupling between carotenoid and retinal plays a significant role in the shape of the CD spectrum. Further analysis reveals that the negative value of electronic coupling directly contributes to the biphasic shape of CD spectrum.

【序】円偏光二色性（CD）スペクトルの形状に対してエキシトン（励起子）結合が大きく影響を与えることが知られており、この現象は Exciton-Coupled CD (ECCD) と呼ばれている。生体分子の CD スペクトルに対してもエキシトン結合の寄与が示唆されているが、理論的研究が不十分なために、これらの機構は深く理解されていないのが現状である。

ザントロドプシン（XR）中では2種類の色素であるサリニキサントニン（カロテノイドの一種）とレチナールとの間において励起エネルギー移動（EET）が起こることが知られている（Fig. 1）[1]。XRのCDスペクトルは一般的なレチナールタンパク質の形状とは異なるためにCDに対するEETの関与（すなわちエキシトン結合）が示唆されているが、その本質は明らかとなっていない。

#### 【方法（理論）】

大規模系に対するCDスペクトルの計算法としてはMatrix法[2]があるが、この手法ではハミルトニアン行列の行列要素を高精度で計算しておくことが要求される。Matrix法では、ハミルトニアン行列の基底をフレンケル励起子モデルのように記述するため、ハミルトニアン行

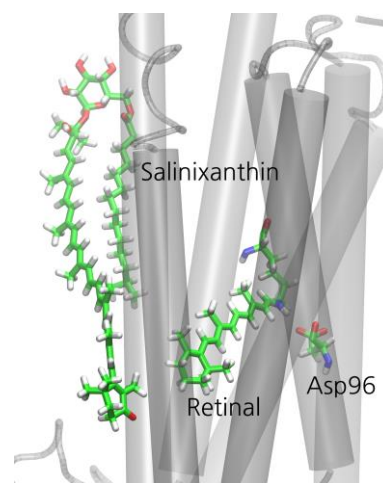


Fig. 1. Optimized structure of XR.

列の非対角項は、EET 速度式における電子カップリングと同じ形式となる。したがって、我々の考案した電子カップリング計算法である TDFI (Transition-Density-Fragment Interaction)法を用いて非対角項を計算することが可能となる[3-6]。

$$\langle \psi_i^e \cdot \psi_j^g | \hat{V}_{ij} | \psi_i^g \cdot \psi_j^e \rangle = \sum_{v, \mu \in i} \sum_{\lambda, \sigma \in j} P_{v\mu}^i P_{\lambda\sigma}^j \left[ (\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \sigma\nu) \right] \equiv V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}} + V_{\text{Exch}}^{\text{TDFI}}$$

ここで、 $P_{\nu\mu}^X$  ( $X=i$  or  $j$ ) は電子遷移密度行列を、 $(\mu\nu | \sigma\lambda)$  は原子基底の二電子積分を表す。また、 $V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}}$  は電子カップリングにおけるクーロン項を、 $V_{\text{Exch}}^{\text{TDFI}}$  は交換項を表す。本研究では従来型のエキシトンモデルから振電エキシトンモデルの形へ Matrix 法を拡張させることを試みた。そこで、フランク-コンドンの重なり積分を考慮した振電カップリングをハミルトニアン行列に使用し、CD スペクトルの計算を実行した。

### 【結果・考察】

TDFI 法を用いて XR 中におけるサリニキサントン-レチナル間の電子カップリングを計算したところ ( $-227 \text{ cm}^{-1}$ )、実験値を高精度で再現することができた ( $160\text{-}210 \text{ cm}^{-1}$ )。また、TDFI 法でクーロン項と交換項をそれぞれ計算したところ、 $-228 \text{ cm}^{-1}$  と  $1 \text{ cm}^{-1}$  となった。EET における機構としてはフェルスター型やデクスター型がよく知られている。本計算よりクーロン項が電子カップリングの主因であったことから、フェルスター機構による EET がサリニキサントン-レチナル間で起きていることが明らかとなった[7]。

振電エキシトンモデルを用いて吸収・CD スペクトルを計算したところ、それぞれの実験データをよく再現することができた。計算で求めた CD スペクトル (Fig. 2) は大きな負と正のコットン効果を示し、XR の CD の特徴を再現することに成功した。また、振電カップリングを含めずに CD 計算を行ったところ異なる形状のスペクトルが得られた。したがって、XR の負と正のコットン効果は振電カップリングの影響で出現することが明らかとなった[7]。更なる解析の結果、電子カップリングが負値となることが XR の CD スペクトルの形状に重要であることが明らかとなった。本発表では、CD に対する振電カップリングと電子カップリングの寄与の違いやサリニキサントンの振れの寄与についても述べる予定である。

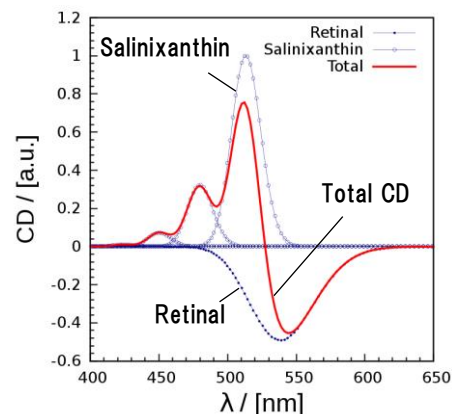


Fig. 2. Calculated CD spectrum.

Table 1. Electronic coupling energies between salinixanthin and retinal ( $\text{cm}^{-1}$ ).

TDFI	Dipole-dipole	TrESP		Expt.
		CDQ <sup>a</sup>	C <sup>b</sup>	
-227	-751	-227	-226	160-210

<sup>a</sup> TrESP calculation with transition charges, dipoles, and quadrupoles.

<sup>b</sup> TrESP calculation with transition charges.

### 【参考文献】

- [1] S. P. Balashov et al., *Science* **309**, 2061 (2005).
- [2] P. M. Bayley, E. B. Nielsen, and J. A. Schellman, *J. Phys. Chem.* **73**, 228 (1969).
- [3] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [4] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **133**, 124101 (2010).
- [5] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **137**, 034101 (2012).
- [6] K. J. Fujimoto and C. Kitamura, *J. Chem. Phys.* **139**, 084511 (2013).
- [7] K. J. Fujimoto and S. P. Balashov, *J. Chem. Phys.* **146**, 095101 (2017).