

分子動力学シミュレーションによる水中アラニンジペプチドの 2次元テラヘルツラマン分光スペクトル計算

¹京大院理

○趙 珠延¹, 谷村吉隆¹

2D TH-Raman spectroscopy of Alanine dipeptide in water ; A molecular dynamics approach

○JO JuYeon¹, Tanimura Yoshitaka¹

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】

Initially, two-dimensional Raman spectroscopy attracted attention as a promising tool to study the structure of molecular liquids. However, it was soon revealed that it is very difficult to measure experimentally due to the unforeseen cascading effect of light emissions. Recently, Hamm et al. have developed an improved spectroscopic method, called two-dimensional Terahertz Raman spectroscopy, which overcomes this cascading problem.

In this study, we calculate 2D THz Raman spectra of Alanine dipeptide in water using molecular dynamics simulations. Alanine dipeptide has been used as a standard model for many protein studies because of its simple structure. However, its structure in water is still not yet confirmed, although several candidate structures have been proposed. By computing 2D THz Raman spectra of these candidate structures in water we hope to provide experimentalists with a test to establish the most stable configuration.

2次元ラマン分光及び2次元テラヘルツラマン分光は、系にレーザーパルスを3回照射することにより従来のラマン分光では得られなかった、系の非調和性や非線形性に対する情報が得られる分光法[1]である。この方法は分子間振動を調べるのに適しており[2]、分子間振動はその励起エネルギーが室温での熱的エネルギーに近いため多くの化学過程及び生体反応で重要な働きをしている。また、2D THz-Raman 分光法の基になる 2D Raman 分光法は分子構造の変化に敏感であり、フェムト秒単位の速い時間スケールでの構造変化を感知するツールとしての可能性も提案されてきた[3]。

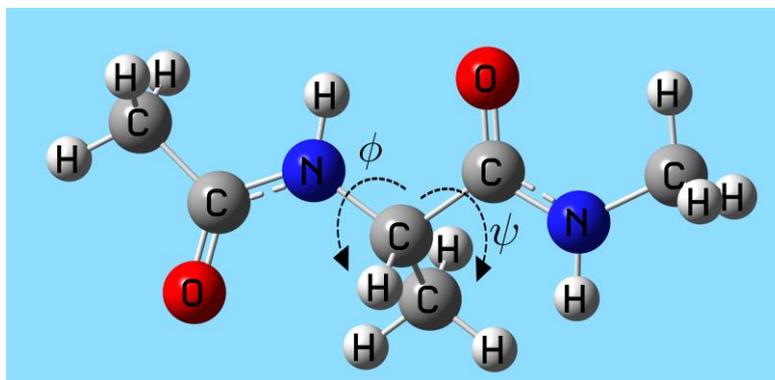


Fig. 1. The ϕ and ψ angles in the alanine dipeptide molecule.

近年 P.Hamm らにより開発された 2D THz-Raman 分光は THz パルスを 2 回と Raman パルスを 1 回組み合わせて照射する分光法である[4]。2D Raman 分光は従来の分光法で得られない情報が得られるという点で優れているが、強い Raman パルスを 3 回照射する必要があり、その実験が難しいという弱点を持っている。2D THz-Raman 分光はその弱点を補った新しい分光法で THz パルスと Raman パルスを照射する順番によって系の異なる性質が得られる。例えば Raman パルス-THz パルス-THz パルスの順番に照射することにより、非調和性に関する情報だけを取り出せて THz パルス-Raman パルス-THz パルスの順番に照射することにより非線形性に関する情報が取り出せる[5]。また実験的にも強い Raman パルスは 1 回照射することで済むという長点を持つ。

本研究の対象分子であるアラニンジペプチドは 2 つのアミド結合を持っており、その結合上の原子はすべて同じ平面上にあるため実質的に大きい構造変化としては図 1 の ϕ と ψ 角度のみの自由度を持っている。その構造特異性、またタンパク質を構成する小単位である点から様々な研究でモデル分子として研究されてきた。しかし、未だに水溶液中でどういう構造になっているかは明確ではなく、安定だと考えられる構造がいくつか実験と理論で別々に提案されている[6]。したがって、本研究では水中アラニンジペプチドの 2D THz-Raman 分光スペクトルを計算し、構造変化によるスペクトル変化を詳細に調べる。

スペクトルを得るためにはまず、2D THz-Raman 分光実験の観測量である 2 つの時間変数を含む 3 体の非線形応答関数を計算する。

$$\begin{aligned} R_{RTT}^{(3)}(t_1, t_2) &= \langle \{ \{ \mu(t_1 + t_2), \mu(t_1) \}_{PB}, \Pi(0) \}_{PB} \rangle \\ R_{TRT}^{(3)}(t_1, t_2) &= \langle \{ \{ \mu(t_1 + t_2), \Pi(t_1) \}_{PB}, \mu(0) \}_{PB} \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\Pi(t)$, $\mu(t)$ はそれぞれ時刻 t での系全体の分極率及び双極子モーメントで、 $\{ \quad \}_{PB}$ はポアソン括弧である。本研究では非平衡・平衡ハイブリッド分子動力学法[7]を用いてこの応答関数を計算するため、平衡分子動力学シミュレーションから得られたトラジェクトリと外力を与えて時間発展させた非平衡分子動力学シミュレーションから得られたトラジェクトリが必要である。これらのトラジェクトリの生成には Gromacs パッケージを使う。周波数領域で表されている実験結果との直接比較、また振動モード間のカップリング現象を直接観測するためには得られた応答関数にフーリエ変換を行う必要がある。

【参考文献】

- [1] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).
- [2] T. Hasegawa, Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 074512 (2006).
- [3] K. Okumura, A. Tokmakoff and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **111**, 492 (1999).
- [4] P. Hamm and J. Savolainen, J. Chem. Phys. **136**, 094516 (2012).
- [5] H. Ito, T. Hasegawa and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **141**, 124503 (2014).
- [6] K. Kwac, K. Lee, J. Han, K. Oh and M. Cho, J. Chem. Phys. **128**, 105106 (2008).
- [7] T. Hasegawa, Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 074512 (2006).