

レチナールモデル分子の励起寿命に対する溶媒効果

¹横浜市大・生命ナノ, ²上智大院・理工, ^{1,3}横浜市大院・データサイエンス
○小林理¹, 南部伸孝², 立川仁典^{1,3}

The Solvation Effect on the Excited State Lifetime of the Model Molecule of Retinal

○Osamu Kobayashi¹, Shinkoh Nanbu², Masanori Tachikawa³

¹Yokohama City Univ., Japan

²Graduate School of Sophia Univ., Japan

³Graduate School of Yokohama City Univ., Japan

【Abstract】 It is reported by El-Sayed and coworkers that the lifetime of PSB3 in electronic excited state, which is known as the model molecule of retinal, becomes longer in solution than in vacuo. The computational studies of PSB3 isomerization in solution has, however, failed to describe solvent effect on the lifetime for 25 years. Recently, we successfully achieved the theoretical reproduction of this experimental trends by employing the nonadiabatic molecular dynamics (MD) based on Zhu-Nakamura version trajectory surface hopping (ZN-TSH) technique and Particle-mesh Ewald summation our Own *N*-layered integrated molecular Mechanics and molecular Orbital (PME-ONIOM) method. The detailed analysis revealed that the dynamics of the solvent plays a critical role to the nonadiabatic hopping mechanism from electronic excited state to ground state; the free-energy of the system was calculated from the short-time Fourier transform technique, and the free-energy should behave as the barrier on the free-energy surface along the classical trajectories.

【序】 El-Sayed らは溶液中での過渡吸収スペクトル測定より、溶液中でのレチナールの電子励起状態からの失活過程は2つの時定数を持つこと、特にその1つはピコ秒オーダーの長い時定数であることを実験的に報告した[1]。レチナールの非断熱遷移は理論的観点から

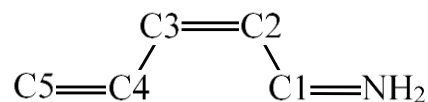


図 1. PSB3 の構造式

からも多くの研究が行われてきた。理論計算ではレチナール全体の計算ではなく、図 1 に示す PSB3 のようなモデル分子を用いた研究も多く行われており、例えば、加藤らは自由エネルギーの計算から PSB3 の非断熱遷移は主に C2=C3 がねじれる Channel-1 と N=C1 がねじれる Channel-2 の2つの機構により起こりうることを報告した[2]。しかし、多くの研究が行われたにもかかわらず、溶媒効果による寿命の変化を再現することは分子動力学の観点からは25年間達成されていなかった。近年我々は溶媒をあらわに考慮した非断熱分子動力学によりピコ秒オーダーの時定数を理論的に再現することに初めて成功し、遅い時定数と速い時定数はそれぞれ Channel-1、Channel-2 に対応していることを報告した[3]。我々の以前の報告においては、非断熱遷移を PSB3 の挙動から考察したが、我々はその後、系の自己相関関数の短時間フーリエ変換を通じ溶媒の運動を解析した。これにより以前の報告では明らかではなかった溶媒の運動と寿命の関係を解析することに成功した。本発表では溶媒効果によりなぜ電子励起状態における寿命が長くなるのかを中心に、PSB3 の非断熱遷移における溶媒効果について議論する。

【計算】非断熱分子動力学の初期構造は Amber 9 プログラムパッケージにより行った 10 ns の古典分子動力学シミュレーションの最終構造を用い、初期運動量は 300 K での Maxwell 分布に従う乱数により決定した。分子力場計算には Generalized Amber Force Field (GAFF) と Restrained Electrostatic Potential (RESP)電荷を用いた。引き続き PSB3 のメタノール溶液に対し、朱-中村理論[4]に基づく古典軌道ホップ法を用いた非断熱分子動力学を実行した。分子動力学の時間刻みは 0.5 fs とし、NVE アンサンブル条件下においてシミュレーションを行った。各時刻において系のポテンシャル及び力は Particle-mesh Ewald our Own N -layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (PME-ONIOM)法[3](図 2)で評価した。量子化学計算は Molpro 2012 プログラムパッケージを用い Complete Active Space (6e,6o) Self-consistent field (CAS(6e,6o) SCF)/MIDI4*で行った。分子力場計算は古典分子動力学計算と同じ分子力場を用い、我々が独自に開発した分子力場計算プログラムを用いて行った。非断熱分子動力学から典型的な古典軌道を選び、運動量の時間変化を 64 fs ごとに短時間フーリエ変換することで各時刻の自由エネルギーを計算した。一方、各時刻の溶質の窒素原子とメタノールの酸素原子の動径分布関数も併せて求め、溶媒構造の時間変化も解析した。自由エネルギーと動径分布関数の比較から、自由エネルギーと構造との動的な相関を解析した。さらに、PSB3 の分子構造と比較することにより溶媒効果が非断熱遷移のどの段階で重要であるのかを検討した。

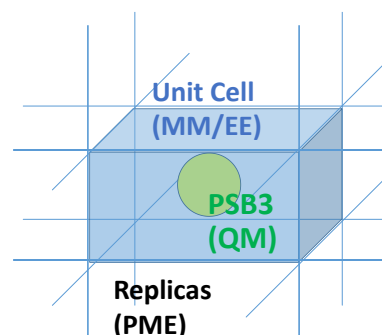


図 2. PME-ONIOM モデル。溶質分子は量子化学計算、単位セルは分子力場法を用いて計算する。周期境界条件によるレプリカからの静電相互作用は Particle-Mesh Ewald 法で古典的に評価する

【結果】図 3 に示す通り自由エネルギーは時間発展に対し 6 eV 程度変動した。この変動は点線で示した非断熱遷移の時刻以外でも大きな変動が見られた。変動の大きい部分と時間分解した動径分布関数との比較から、自由エネルギーが大きい時刻で溶質の窒素原子とメタノールの酸素原子が接近する傾向が見られた。

【考察】動径分布関数と自由エネルギーの比較から、図 3 に示す大きな振幅はノイズではなく溶媒との接近を表すと考えられた。溶媒と溶質が接近するときに自由エネルギーが上昇する傾向がみられており、PSB3 から見ると溶媒は自由エネルギー面上の障壁として解釈できる。この古典軌道では気相中の寿命よりも長い時間 PSB3 は平面構造を維持していた。このことは励起状態での構造緩和の段階に溶媒効果が寄与することを示唆している。従って、溶液中で遅くなる原因は擬交差近傍のポテンシャル面の変化というよりもむしろ電子励起状態での回転が溶媒により阻害されたためと考えられた。

【参考文献】

- [1] S. L. Logunov *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18586 (1996).
- [2] T. Mori *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **133**, 064107 (2010).
- [3] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47 (2015).
- [4] H. Nakamura, “Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications, second ed.,” (World Scientific, Singapore, 2012).

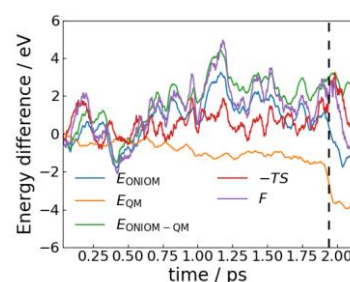


図 3. 自由エネルギーの時間変化。自由エネルギーの大きな変動は溶媒の運動に起因すると思われる。