

3A4a ペプチド鎖の赤外・偏光ラマン・2次元赤外スペクトルの時間領域計算とダイナミクスの理論的解析

(静岡大教育) ○鳥居 肇

E-mail: torii@ed.shizuoka.ac.jp

水溶液中におけるペプチド鎖の構造・ダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした振動分光学的アプローチには、現在も多く興味を持たれている。特に、アミド I 赤外バンドは、2次構造に特徴的な形状をとることが知られており、タンパク質の2次構造含量の定量などに用いられている。2次構造に特徴的な形状をとる理由は、ペプチド基どうしの距離・配向に依存した振動カップリングにある。このような結合振動子系のスペクトルを的確に計算するためには、(1) 振動カップリング、(2) 個々の振動子 (ペプチド基) の振動数シフト、(3) 系全体の (ペプチド基どうしの距離・配向を変化させる) ダイナミクス、の3要素を取り入れる必要がある。本研究では、これらを同時に取り入れた方法を用いて、水和した (Ala)₄及び (Ala)₂₁を対象に (1次元) 赤外・偏光ラマンスペクトル及び2次元赤外スペクトルの計算を行い、その形状に関する検討を行った。

計算は、MD/TDC/WFP法を拡張した時間領域計算法 [1] を、生体高分子用MDプログラムAmber 8 [2] と組み合わせる方法により行った。まず、水和ペプチド鎖の構造の時間変化をAmber 8を用いてMD法により計算し、それをもとに、計算対象となる振動モード (本研究ではアミド I モード) の振動ハミルトニアン $H^{1Q}(t)$ 及び $H^{2Q}(t)$ を構築する。隣接ペプチド基間の振動カップリングは、*ab initio* MO法を用いて求めたマップ (カップリングの値と (Φ, Ψ) の対応関係) [3] をもとに定め、それ以外のペプチド基間の振動カップリングは遷移双極子カップリングメカニズムにより決まるものとした。また、アミド I モードが大きな双極子微分をもつことを考慮し、静電相互作用による振動数シフト及び揺らぎを取り入れた。スペクトルは、こうして計算した $H^{1Q}(t)$ 及び $H^{2Q}(t)$ を用いて時間発展 (~32.8 ps) させた振動励起波動関数をもとに、相関関数をフーリエ変換することによって計算する。さらに、 $t = 0$ の点をMD計算の時間軸上においてある程度の時間間隔 (~2 ps) で多数 (3000 以上) とることにより、スペクトルの統計平均が得られる。

時間領域の計算法を用いることの重要性を確認するために、mode identity (非局在モードの振動パターン同一性 [4]) と振動数揺らぎの時間相関関数を計算した。図1に示すように、双方とも100 fs以下の時間スケールで速やかに減衰しており、振動パターンの時間変化を取り入れることが重要であることがわかる。後者の相関関数には、~43 fs周期の振動が見られるが、これはペプチド基に水素結合した水分子のlibrationに由来するものと考えられる。

スペクトルの計算の結果、(1) 主としてpolyproline II及び β -type構造をとる (Ala)₄については、1次元赤外・ラマンスペクトルの振動数位置の差 (ノンコインシデンス効果) が負符号で大きいという特徴が見られるが、2次元赤外スペクトルの形状には対応した特徴が見られないこと、(2) 一方、主として α -helix構造をとる (Ala)₂₁については、赤外・ラマン間のノンコインシデンス効果は大きくないが、2次元赤外スペクトルの形状には、振動モードの非局在性に由来する特徴が見られること、が分かった。

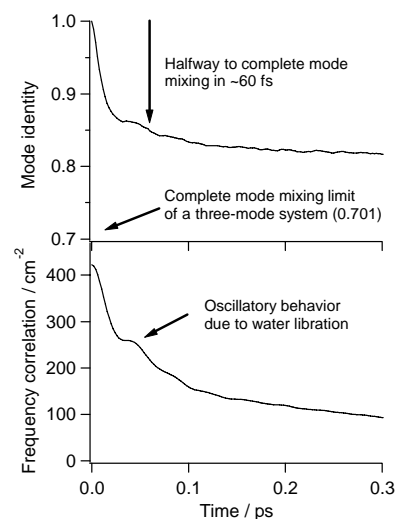


図1: 水和した (Ala)₄を対象に計算したmode identityと振動数揺らぎの時間相関関数

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006). [2] D. A. Case et al., Amber 8 (2004). [3] H. Torii and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 81 (1998). [4] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281 (2002).