

Retinal の Cis-trans Isomerization

宮 田 隆* 鈴木 英雄* 右衛門 佐重雄**

(* 早大理工物理、** 名大理工物理)

(5 月 3 1 日 受 理)

§1 Introduction¹⁾

ほとんどのセキツイ動物の網膜には Rods 及び Cones と呼ばれる 2 種類の光受容器が存在することは良く知られていることである。これら 2 種類の光受容器には光に対して sensitive な色素がふくまれており、その色素は Opsin と呼ばれる特殊な type の蛋白質とカロテイド系の分子とがある特異的な結合状態を取った構造をしている。Opsin には 2 種類あり、chromophore には ビタミン A₁ と ビタミン A₂ のアルデヒドである Retinal 1 と Retinal 2 の 2 種類がある。2 種類の Retinal は 2 種類の Opsin と結合して、4 つの感光性色素を作る。このうち Rhodopsin が最も良く研究されており、従つて以後の議論もこの Rhodopsin に限りことにする。

Retinal が感光性色素の chromophore であるということがわかつて以来、Hubbard と Wald が chromophore の幾何学的配置の重要性を強調するまで、²⁾ この問題は長い間あまり活発な展開はなかつた。

Rhodopsin に光をあてると、オレンジ、黄色の中間物質をへて、無色の物質を作り、最後に Retinal が Opsin から遊離すると言われている。

Retinal には種々の異性体、すなわち Cis, Trans, あるいは幾何学的異性体などが存在するが天然には 11-cis 異性体だけが Opsin と結合した状態で発見される。この 11-cis 異性体は原子 13 に結合した Methyl 基と、原子 10 に結合した水素原子の間に反撥がある為、立体障害を受けて分子の平面性は失われ、よじれまがつた立体構造をとる。そのため、11-12 の 2 重結合でのまわりの 180° の回転によつて Trans から cis へ完全には変化し得ない。

視覚興奮過程を理解する上において、視物質に光が当たったことにより、それにどのような変化が起るかということを理解していくことは重要なことであると思われる。

Hubbard と Kropf は視覚興奮の初期の過程での光の役割は 11-cis Retinal を all-trans Retinal に異性化を起させることであると考えた。この仮定は Rhodopsin の脱色の際に生じるオレンジ色の中間産物の発見により正当化されたと考えられる。これら中間産物はその chromophore が光によって all-trans 型に異性化されているが、まだ opsin と結合している物質である。

視覚興奮の初期過程をもう一度まとめると次の様になる：Rhodopsin に光が当たると、色素の chromophore である Retinal が励起され、立体障害を受けた 11-cis 型から種々の中間産物の異性体を経て all-Trans 型に変化し、そのようにして all-trans 型になった Retinal を Opsin から切り離して終る。従って、光の視覚興奮の初期過程での役割を理解しておくことは必要なことで、こうした目的で我々は cis-Trans 異性化に対する断熱 potential を ASMO-SCF-CI 法に従って計算した。ただし光と良く couple する系は π -電子系であるから、 π -電子近似のわく内で行なわれた。C-I の計算では、我々は一電子励起状態の配置間相互作用のみを explicit に考慮し、二電子励起状態のそれを無視した。それは oscillator Strength や基底状態の全エネルギーをより正しく得る為には essential であると思われる。二電子励起配置間相互作用を explicit に考慮したより正しい計算は次の論文で行なわれるであろう。

§2 Calculation Procedures

(1) Adiabatic Approximation³⁾

我々が問題にするのは、各 atomic site の $2p_z$ -軌道から成る π -電子系の状態と、ある特定の bond のまわりの 180° 回転に関する回転振動状態である。一般に分子の状態では、これら 2 つの状態が十分良い近似で分離されることが知られている。即ち、電子の平均速度は回転運動のそれにくらべて十分速

いから、分子が回転によつてある幾何学的配置をとると、電子は直ちに核の運動に follow してその状態を決定する。一方回転運動はこうして決定された電子状態を平均電場として感じながら運動する。従つて、第1近似としては、全く回転運動が無いと仮定するのが妥当である。(Born-Oppenheimerの断熱近似)。いまある特定の bond のまわりの回転角を θ とすると、 θ だけ回転したことによつて決定される分子の幾何学的配置に対して電子状態を求めれば、波動函数及びそのエネルギー固有値が θ の函数として決定される。そして後者が回転振動運動に対する断熱 potential となる。

(II) Electronic Ground States

電子状態の決定は Roothaan⁴⁾ によつて展開された LCAO-SCF-MO にもとづいて、 π -電子だけを explicit に考慮する scheme で行なわれる。分子軌道法に従えば、 $2N$ 個の電子を持つ分子の基底状態を決定する波動函数は規格直交条件を満足する分子軌道 φ_j から作れる Slater 行列式であらわされる。しかも各分子軌道 φ_j は $2p\pi$ 原子軌道 χ_μ の linear combination である：

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \det | \varphi_1(1)\alpha(1) \varphi_1(2)\beta(2) \cdots \varphi_N(2N)\beta(2N) |, \quad (1)$$

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}. \quad (2)$$

以後ギリシア文字は原子軌道に対する suffix として、ローマ字は分子軌道に対する suffix として用いることにする。

係数 $c_{i\mu}$ は全エネルギー

$$E_0 = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau \quad (3)$$

を最小にする様を選らばれる。ここに H は考えている系の全電子系の Hamiltonian を示す：

$$H = \sum_i H_i^{\text{core}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (4)$$

c_{ij} を決定する過程から次の Roothaan の固有方程式を得る。

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{i\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{i\nu}. \quad (5)$$

ここに

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^C + \sum_{\lambda\sigma} p_{\lambda\sigma} \{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \}, \quad (6)$$

$$H_{\mu\nu}^C = \int \chi_{\mu} H^{\text{core}} \chi_{\nu} d\tau, \quad (7)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \chi_{\lambda}(r') \chi_{\nu}(r') d\tau d\tau', \quad (8)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau, \quad (9)$$

$$p_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}, \quad (10)$$

$$H_i^{\text{core}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} V_{\alpha}. \quad (11)$$

Pariser-Parr⁵⁾ 及び Pople⁶⁾ に従つて、我々は Overlap integral 及び differential Overlap を無視する。従つてクーロン積分は $(\mu\mu | \mu\mu)$ と $(\mu\mu | \nu\nu)$ の type を除いてすべて消える。さらに我々は Matrix element $H_{\mu\nu}$ を次の様に近似する。

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^C &= (\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{\mu} | \nu) - \sum_{\alpha \neq \mu} (\mu | V_{\alpha} | \mu) \\ &\simeq \alpha_{\mu} - \sum_{\sigma \neq \mu} Z_{\sigma}'' (\mu\mu | \sigma\sigma), \end{aligned} \quad (12)$$

$$H_{\mu\nu}^C = \beta_{\mu\nu}. \quad (13)$$

この近似に従えば、Fock factor は次の様に reduce される：

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= \alpha_{\mu} + \frac{1}{2} p_{\mu\mu} (\mu\mu | \mu\mu) + \sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - Z_{\sigma}'') (\mu\mu | \sigma\sigma), \\ F_{\mu\nu} &= \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu). \end{aligned} \quad (14)$$

ここに Z_{σ}'' は原子 σ の effective charge を示す。この量は原子 σ がいま考へている π -電子の数に等しい。上に述べてきたいくつかの積分値のうちで、

$\beta_{\mu\nu}$ 及び $(\mu\mu|\nu\nu)$ はある結合軸のまわりの回転角 θ をパラメーターとしてふくんでいる。従つて、種々の積分値を半経験的に評価する際、この二つの積分値が色々な幾何学的配置に対してそれぞれ異なつた値をもつ様に特別に決める必要がある。以下に Hock factor に現われる積分値の半経験的な評価の仕方を述べる。

1) α_μ の値は $-I_\mu$ に等しく選ぶ。ここに I_μ は原子 μ の valence state の ionization potential である。⁷⁾

carbon 原子については

$$\alpha_C = -I_C = -11.6 \text{ ev}$$

を使う。

core Hamiltonian の非対角要素 $\beta_{\mu\nu}$ は nearest neighbour のみを考慮し、non-neighbour を無視する。

nearest neighbour のみを考慮するから、もし μ と $\mu+1$ の Bond のまわりに θ に対する dependency は μ と $\mu+1$ の間にだけあらわれ、それは次の公式であたえられる：

$$\beta_{\mu, \mu+1} = \beta_{\mu, \mu+1}(0) \cos \theta \quad (15)$$

ここに $\beta_{\mu\nu}(0)$ は原子 μ と原子 ν の原子軌道 χ_μ と χ_ν が互いに平行なときの値、すなわち $\theta=0$ のときの値である。また、Pariser-Parr に従つて、⁸⁾ 2重結合及び1重結合に対してそれぞれ

$$\beta_{C=C}(0) = -2.92 \text{ ev},$$

$$\beta_{C-C}(0) = -1.68 \text{ ev}$$

なる値を採用した。

2) 一体のクーロン積分 $(\mu\mu|\mu\mu)$ の値は I_μ と同じ valence state で電子親和力 A_μ とをもちいて求められる。⁷⁾ すなわち

$$(\mu\mu|\mu\mu) = I_\mu - A_\mu \quad (16)$$

宮田・鈴木・右衛門佐

我々は炭素原子に対して

$$(cc|cc) = 11.13 \text{ ev}$$

をもちいた。

3) $(\mu\mu|\nu\nu)$ の type の 2 体クーロン積分は、すべての距離及び $2p\pi$ 原子軌道 (x_μ, x_ν) のあらゆる配置に対して、Ball 近似で評価される^{9), 10)} Ball 近似では、 $|x_\mu|^2 e$ を分子面に接して上下に配置する半径 R_μ の球におき変える。二つの球の中心を結ぶ直線は分子面に垂直である。そして 2 体のクーロン積分は異なる sites にある球の間の静電的反撥として古典的に計算される。球の半径は距離を zero にしたときの球の間の反撥を $I_\mu - A_\mu$ とを等しくおくことにより決定される：

$$17e^2/20R_\mu = I_\mu - A_\mu. \quad (17)$$

上に述べた Ball 近似が任意の距離に対してどの程度の近似になっているかを示す為に、carbon-carbon の場合に Slater- $2p\pi$ 原子軌道を使つて非経験的に計算した結果と、Ball 近似により求めた結果とを比較してみることにする。

球の半径は、この場合、原子間距離を zero にしたときの Ball 近似による値と Slater- $2p\pi$ を用いて非経験的に得られた値とを比較して得られる。すなわち、(17) の右辺 $I_\mu - A_\mu$ のかわりに Slater- $2p\pi$ より得られる値 $0.195702Z_a (e^2/a_H)$ を等しくおいて得られる。結果は Fig. 2 に示されている。他の近似法、たとえば Mataga¹¹⁾ 及び Ohno 法¹²⁾ もいつしよに比較の為に図示してある。このグラフからわかる通り、Ball 近似はほとんど全領域にわたつて Slater- $2p\pi$ による値と非常に良い一致を示している。

(III) Electronic Excited States

基底状態の self-consistent な問題が解けると、空軌道 $\varphi_{N+1}, \varphi_{N+2}, \dots, \varphi_{2N}$ を使つて励起状態の波動函数を作ることが出来る。一電子が φ_i から φ_k への波動函数は singlet 及び triplet configuration に対してそれぞれ次の様に書ける：

$$\begin{aligned}
 {}^1\psi_{i \rightarrow k} &= \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \det | \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots \varphi_i(2i-1) \varphi_k(2i) \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(2i-1) \beta(2i) - \beta(2i-1) \alpha(2i) \} \dots \varphi_N(2N) \beta(2N) |, \\
 {}^3\psi_{i \rightarrow k} &= \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \det | \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_1(2) \beta(2) \dots \varphi_i(2i-1) \varphi_k(2i) \\
 &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(2i-1) \beta(2i) + \beta(2i-1) \alpha(2i) \} \\
 &\quad \times \quad \text{or} \quad \alpha(2i-1) \alpha(2i) \quad \dots \varphi_N(2N) \beta(2N) |, \\
 &\quad \text{or} \quad \beta(2i-1) \beta(2i) \quad \dots \dots \dots (18)
 \end{aligned}$$

$i \rightarrow k$ の遷移に対する励起エネルギーは singlet triplet に対してそれぞれ

$$\begin{aligned}
 {}^1E_{i \rightarrow k} &= ({}^1\psi_{i \rightarrow k} | H | {}^1\psi_{i \rightarrow k}) - (\psi_0 | H | \psi_0) \\
 &= \epsilon_k - \epsilon_i - (ik | G | ik) + 2(ik | G | k_i), \quad (19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^3E_{i \rightarrow k} &= ({}^3\psi_{i \rightarrow k} | H | {}^3\psi_{i \rightarrow k}) - (\psi_0 | H | \psi_0) \\
 &= \epsilon_k - \epsilon_i - (ik | G | ik). \quad (20)
 \end{aligned}$$

ここに

$$(ik | G | j\ell) = \int \varphi_i^*(1) \varphi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_\ell(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (21)$$

我々が今問題にしている光異性化に関しては励起状態は非常に重要である。従つて励起状態を c-I 法によりさらに正しく計算することが望ましい。そこで我々は (18) の様にして得られた種々の励起状態を作ることを考える。:

$$\phi_p = \sum_{i,k} c_{i \rightarrow k, p} \psi_{i \rightarrow k}. \quad (22)$$

ここに i, k は被占及び空準位に対する suffix である。

変分法の手続きに従つて、係数 $c_{i \rightarrow k, p}$ を決定する方程式を次の様に得る:

$$\sum_{i,k} \{ (\psi_{j \rightarrow \ell} | H | \psi_{i \rightarrow k}) - E \delta_{i,j} \delta_{k,\ell} \} c_{i \rightarrow k, p} = 0; \quad (23)$$

$$j = 1, 2, \dots, N;$$

$$\ell = N+1, \dots, 2N.$$

励起状態間の Matrix element は

$$\begin{aligned} (\psi_{i \rightarrow k}^1 | H | \psi_{j \rightarrow \ell}^1) &= 2(jk | G | \ell i) - (jk | G | i \ell) \\ &\quad (i \neq j, k \neq \ell), \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} (\psi_{i \rightarrow k}^3 | H | \psi_{j \rightarrow \ell}^3) &= -(jk | G | i \ell) \\ &\quad (i \neq j, k \neq \ell) \end{aligned} \quad (25)$$

と与えられる。

今まで述べた範囲では一電子励起配位間相互作用のみを考え、二電子励起配位間相互作用は考慮されていない。従つて基底状と励起状態の混り合いはなく、基底状態の修正はない。より正しい電子状態の決定の為には二電子励起配位間相互作用を explicit に考慮した c-I 法が必要であるが、それは次の論文で行なわれるであろう。

§3 spin-Orbit Interaction

Singlet と triplet の断熱 potential が cross する附近では、我々の計算は明らかに正しくない。即ち、これまで省略してきた spin-orbit

interaction や電子-振動相互作用及び非断燃的效果を陽に考慮して、波動函数及びエネルギー固有値を決定しなおさなければならない。現在、その第1段階として、我々は spin-orbit interaction を考慮した計算を行なっている。興味ある点は基底状態と励起一重項状態とでは三重項状態との相互作用の仕方が異なっていることである。次にこれを簡単に説明しておこう。

いま、一つの π 電子の軌道運動が他の π 電子のスピンに及ぼす影響を無視することにとすると、spin-orbit interaction の Hamilton は次のように与えられる：

$$H_{LS} = \sum_j H_{LS}(j) = \sum_{j,x,y,z} \sum_{\sigma_j} H_{xj} \sigma_{xj}, \quad (26)$$

$$H_{LS}(j) = \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^2} \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu} L_{\mu j} \cdot \sigma_j}{r_{\mu j}^3}. \quad (27)$$

ここに Z_{μ} は atomic core μ の有効電荷を、 $r_{\mu j}$ 及び $L_{\mu j}$ は core μ に refer した π 電子 j の位置及び角運動量ベクトルを、 σ_j は π 電子の Pauli の行列を表わす。

我々は、この章では特別に notation を次の様に改める：

$\varphi_{\mu}, \varphi_{\nu}$ は基底状態における unoccupied orbitals を、 φ_j, φ_k は occupied orbitals を表わすものとする。さらに ${}^1\psi_{k\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ および ${}^3\phi_{k\nu,M}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ を

$${}^1\phi_{k\nu}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma)\beta(\sigma') - \beta(\sigma)\alpha(\sigma')] \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}'), \quad (28)$$

$${}^3\phi_{k\nu M}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = (\alpha(\sigma)\alpha(\sigma')) \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}'), \quad M=1;$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma)\beta(\sigma') + \beta(\sigma)\alpha(\sigma')] \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}'),$$

$$(\beta(\sigma)\beta(\sigma')) \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}'), \quad M=-1. \quad (29)$$

と定義する。

1重項励起状態と3重項励起状態との間の matrix element は

$$\langle {}^3\psi_{k \rightarrow \nu, M}^* | H_{LS} | {}^1\psi_{j \rightarrow \mu} \rangle$$

宮田・鈴木・右衛門佐

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_\nu | \mathbf{H}^- | \varphi_\mu), \quad M=1; \\
 &\quad -(\varphi_\nu | \mathbf{H}_Z | \varphi_\mu), \quad M=0; \\
 &\quad -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_\nu | \mathbf{H}^+ | \varphi_\mu), \quad M=-1
 \end{aligned} \tag{30}$$

と計算される。ただし

$$\mathbf{H}^\pm = \mathbf{H}_X \pm i\mathbf{H}_Y \tag{31}$$

である。

一方、基底 1 重項状態と 3 重項励起状態との間の matrix element は

$$\begin{aligned}
 &\langle {}^3\psi_{k \rightarrow \nu, M}^* | \mathbf{H}_{LS} | {}^1\psi_0 \rangle \\
 &= \int \alpha \mathbf{X} \alpha \mathbf{X}' \phi_{k\nu, M}^*(\mathbf{X}, \mathbf{X}') [\mathbf{H}_{LS}(\mathbf{X}) + \mathbf{H}_{LS}(\mathbf{X}')] \\
 &\quad \times \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_k'(\mathbf{r}) \alpha(\sigma) \beta(\sigma') \\
 &= (\varphi_0 | \mathbf{H}^- | \varphi_j), \quad M=1; \\
 &\quad -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_\nu | \mathbf{H}_Z | \varphi_j), \quad M=0; \\
 &\quad 0, \quad M=-1
 \end{aligned}$$

と計算される。

(30) と (31) からわかるように、1 重項励起状態と 3 重項励起状態との混り方は基底 1 重項と 3 重項状態とのそれとは異なっている。この違いは励起 1 重項状態が関与する cis-trans 異性化と基底状態が関与するそれとの間に何らかの差をもたらすものと予想される。

§4 Results and Discussions

我々は Retinal の π 電子系として原子 5 から原子 16 までの部分を考えた。原子 5, 9, には Methylene 基がついているが、その影響を無視した。また、原子 16 は酸素原子であるが、それを炭素原子におきかえた。この模型は実際の Retinal と多少異なるが、定性的な議論にはさほど影響はないと考えてよい。計算を実行する際には bond distances 及び bond angles が必要となるが、それらの実験値が求められていないので、double 及び single bonds の長さをそれぞれ 1.35 及び 1.46 Å と仮定した。またすべての bond angles を 120° とした。

§2 で述べた方法に従って、11-12 bond を回転軸とする、回転角 $\theta = 0$ (all-trans), $\theta = 45^\circ$, $\theta = 90^\circ$, $\theta = 135^\circ$, $\theta = 180^\circ$ (11-cis) の 5 つの場合について計算を行った。基底状態の全エネルギーに関するその結果を Table 1 に示す。§2 で述べた formulation には core-core 間の反発を

site μ が $+q_\mu e$ の電荷をもつとして古典的に計算し、それを全エネルギーから引きさつた (q_μ は site μ での net charge)。我々の場合 q_μ はすべて 1 である。Table 1 に示された値には core-core 間の反発も考慮されている。All-trans 型は立体障害のない cis 型にくらべ安定であることが Table 1 からわかる。又、 $\theta = 90^\circ$ 附近で山をもつが、この山の高さは 2 電子励起配位間相互作用を explicit に考慮することによりかなり減少することが予想される。

回転角 θ と励起エネルギーとの関係を示すグラフを Fig. 3 に示した。遊離 Retinal (all-trans) の吸収極大は $380m\mu$ 附近に出るが、Retinal と Opsin が結合した Rhodopsin では $500m\mu$ 附近に出ることが実験的に確かめられている。¹⁾ 我々の得た計算結果では、all-trans Retinal の吸収極大は $380m\mu$ より短波長側にあらわれる。この原因は、我々の採用した parameter にも問題はあるであろうが、主として 16 番目の酸素を炭素におきかえたこと及び Methylene 基を無視したことに帰着されるべきであろう。

さてFig. 3から遊離 Retinal の吸収極大と Rhodopsin のそれとの $100\text{m}\mu$ 以上の差を説明出来る。それは 11-cis Retinal 自身が立体障害をもつためである。つまり、11-cis Retinal は完全な平面をもっておらず、一重項励起エネルギーは完全に共平面的な all-trans Retinal よりも低く出る。従つて吸収 band が長波長側に shift する。

次に、励起状態の断熱 potential で特徴的なことは、 90° 回転した状態での励起エネルギーがそれぞれ minimum を持ち、all-trans 及び cis の状態では最も高くなっていることである。また、それは 90° をはさんで対称的になっている。これに反し、基底状態の断熱 potential は 90° で maximum になっている。この性質は 11-cis Retinal が Retinal が光異性化をおこす際になぜわざわざ2重結合性の所で回転するかという問題と直接関連している。

これは Hückel 近似の範囲内で定性的に次のように理解される。簡単の為に hydro-carbon の分子を考える。 90° 回転した状態ではその回転軸の π 結合が切れて、 π 電子系は2つの group に分れる。まず、この2つの group がそれぞれ奇数個の π 電子から成る場合には (case I)、おのこの group は必ず non-bonding orbit を持つことになる。さらに 90° からわずかに回転させると、 π 電子の結合が出てきて、縮退した2つの non-bonding orbit は縮退がとける。さらに回転をつづければ all-trans あるいは cis になる。この様子を schematic に書けば Fig. 4 の様になる。

Fig. 4 からわかる様に最高被占単位とのエネルギー差 (第1励起エネルギー差 (第1励起エネルギー)) は all-trans あるいは cis で最も大きく、回転角を増すとともに減少し、 90° の所で zero になる。この性質は ASMO 法でも保存されるが、大ざっぱに言つて HMO 法での励起エネルギーは ASMO 法の一重項励起エネルギーと三重項励起エネルギーとの平均に相当するから、

singlet はわすかに正、triplet は負になる。従つて、回転軸をはさんで両方の π 電子系が有数個の π 電子を持つ場合、あるいは逆に2つの π 電子系が奇数個の電子を持つ様に分けうる結合軸のまわりに回転した場合、励起エネルギーは 90° 附近で minimum を持つことがわかる。以上のことは hetero-atom をふくむ分子についても言えると思われる（このとき triplet は 90° のところで必ずしも負にはならない）。

次に2つの group が共に偶数個の π 電子をもつ場合を考える (case II) このとき、両方の group には non-bonding orbit はあらわれず、小さな分子に分けてしまったために最高被占準位と最低空準位のエネルギー差は増し、従つて励起エネルギーは回転角が 0° から 90° へと増すにつれて増加する。

ところで、ある結合軸のまわりに回転すると、平面性を失い π 結合が小さくなるので基底状態のエネルギーは高くなる。これは前に述べた2つの case について共通に言えることである。我々は case II の例として Butadiene の断熱 potential の計算を行つた。その結果を Fig. 6 に示す。基底状態の potential の山はこの場合非常に低く、case I とは対照的である。

さて、立体障害を受けた 11-cis Retinal に $500m\mu$ 前後の波長をもつ光をあてると、それは励起1重項状態に遷移する。このとき光を放出して基底状態に落ちる部分と、励起状態の断熱 potential 面に沿つてより低いエネルギー状態へ nonradiative に遷移する部分とが考えられる。 90° 附近まで回転すると、励起状態のエネルギーは minimum になつており、一たん光を放出して基底1重項に落ちる。ところがその付近の基底状態は励起状態とは逆に高いエネルギー状態にあり、より低い all-trans の状態に移つていく。もちろん cis の状態にもどつていく部分もある。あるいは第1励起1重項と第3励起3重項の間には crossing があり、そのあたりで spin を逆転させて3重項

状態に移り、3重項状態を経てall-trans に異性化することも考えられる。しかし、いずれにしても、光によつて異性化をおこす為にはFig. 3の様に励起状態がcisとtransの間でさがつてくる必要がある。従つてFig. 6の様な場合には光異性化は不可能である。Retinalは、2重結合性のところで回転すると、case Iの場合に対応する。これがRetinalが光異性化をおこす際に2重結合性のbondのまわりで回転することに対する理由である。

中間産物のうち、Rhodopsinに光があたつてPre-lumirhodopsinが出来、さらにLumirhodopsinへ変化する過程では、蛋白部分の高次構造の変化は小さい。¹⁴⁾ 温度を上げていくにつれて、Pre-lumirhodopsinの543m μ からLumirhodopsinの497m μ へと吸収極大の波長が減少している。これはおそらくOpsinにRetinalがおさえられていて完全なall-trans型になり得ず、不自然にゆがんだtrans型になつているためと考えられる。即ち、温めていくとOpsinとRetinalの間の緊張がわずかにゆるみ、Retinalはall-trans型により近い状態をとれる様になり、従つてFig. 3からわかる様に吸収波長が減少していくものと思われる。all-transの吸収波長が380m μ だとするとLumirhodopsinもまだall-transになりきつていないのではなからうか。

最後に、光覚生理におけるRetinalの機能に関していろいろ討論していただいた大阪大学理学部生物学教室本城研究室の皆様へ感謝致します。

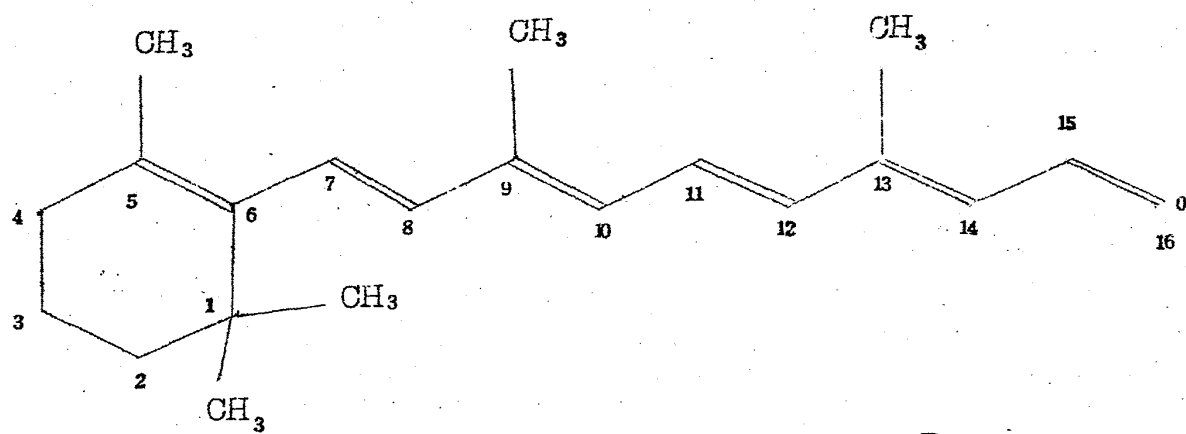
References

- 1) 原 富之、生体機能の分子論(生物物理学講座6)
吉岡書店。
吉沢 透、生物物理 23, 7, (1966)
G. Wald, et. al., Nature, 184, 614, (1959)
- 2) R. Hubbard and G. Wald, J. Gen. Physiol., 36, 296 (1952).
- 3) M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457
(1927)
- 4) C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- 5) R. Pariser and R. G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466 (1953)

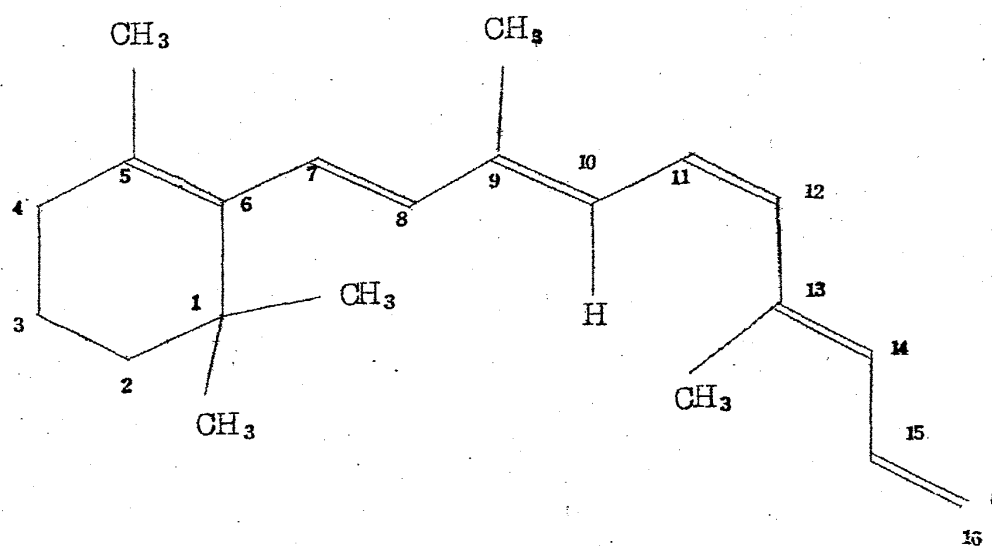
Isomerization

- 6) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953)
- 7) J. Hinze and H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962)
- 8) R. G. Parr and R. Pariser, J. Chem. phys., 23, 711 (1955)
- 9) R. G. Parr, J. Chem. Phys., 20, 1499 (1952).
- 10) T. Anno, J. Chem. Phys., 29, 1161 (1958).
- 11) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura; Tables of Molecular Integrals (1963) MARUZEN.
- 12) N. Mataga and K. Nishimoto, Z. Physik. Chem., 13, 140 (1957)
- 13) K. Ohno, Personal communication.
- 14) R. Hubbard, D. Bownds and T. Yoshizawa, Cold Spring Harbor Symp. (1965)

宮田・鈴木・右衛門佐

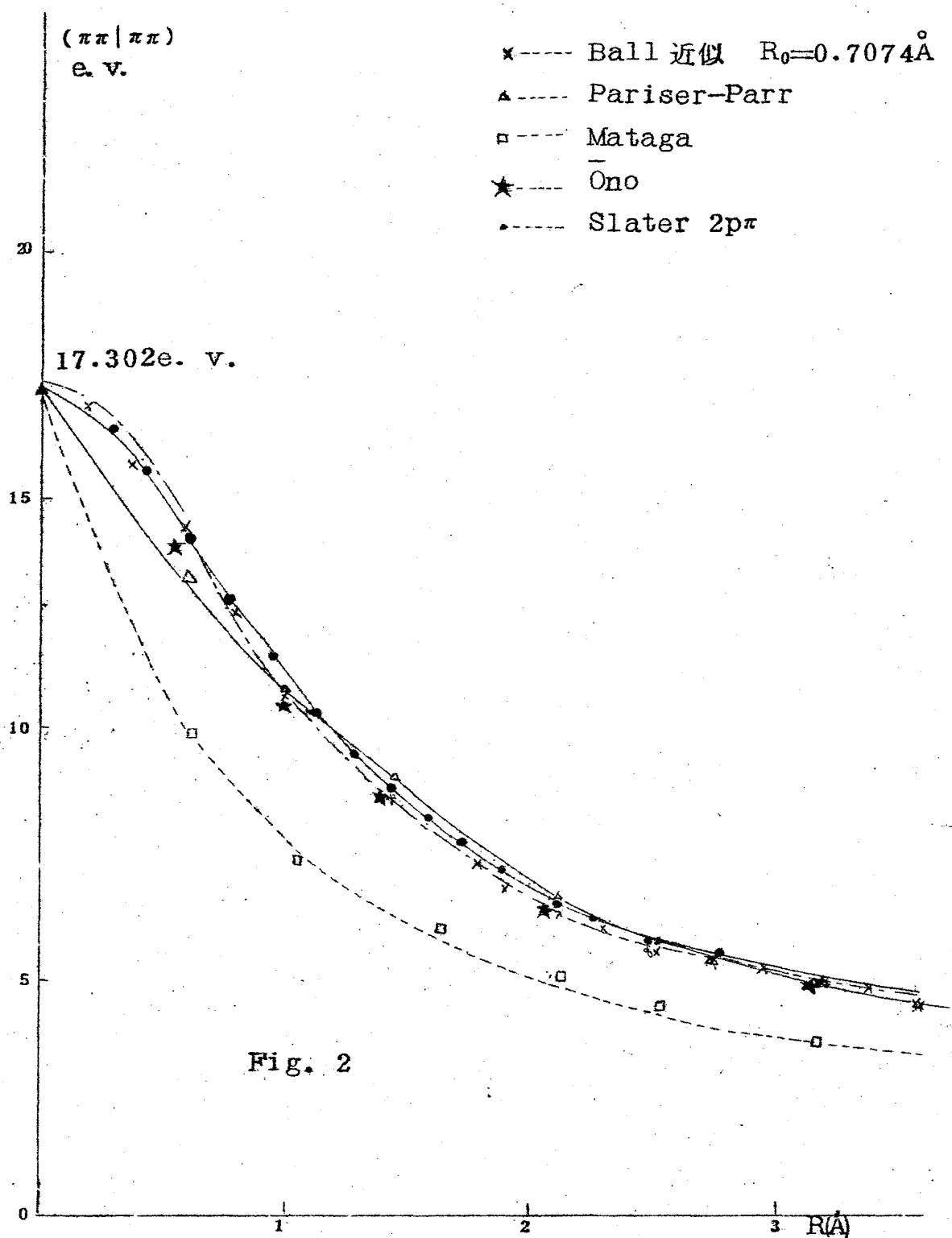


All-trans Retinal



11-cis Retinal

Fig. 1



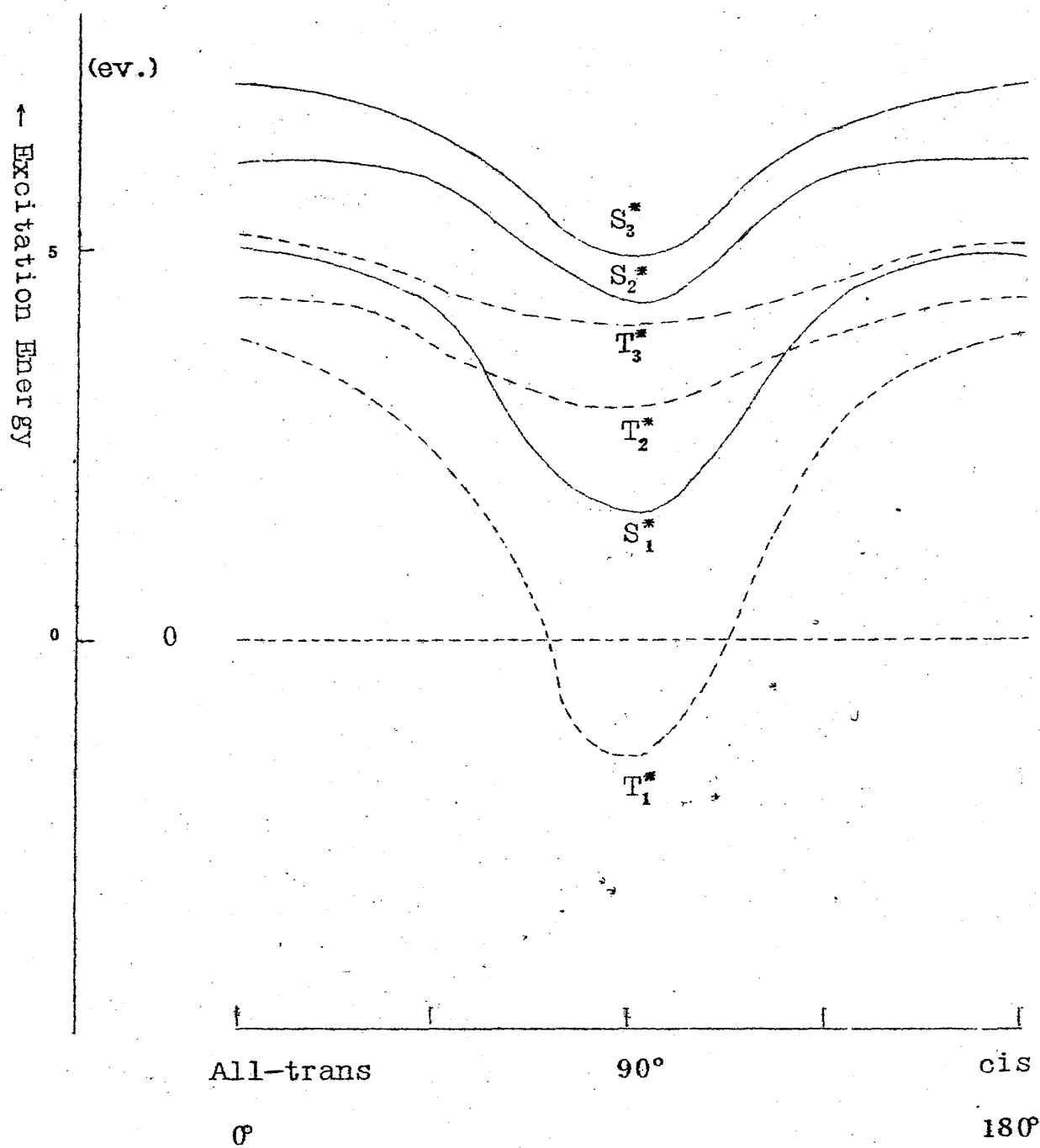


Fig. 3

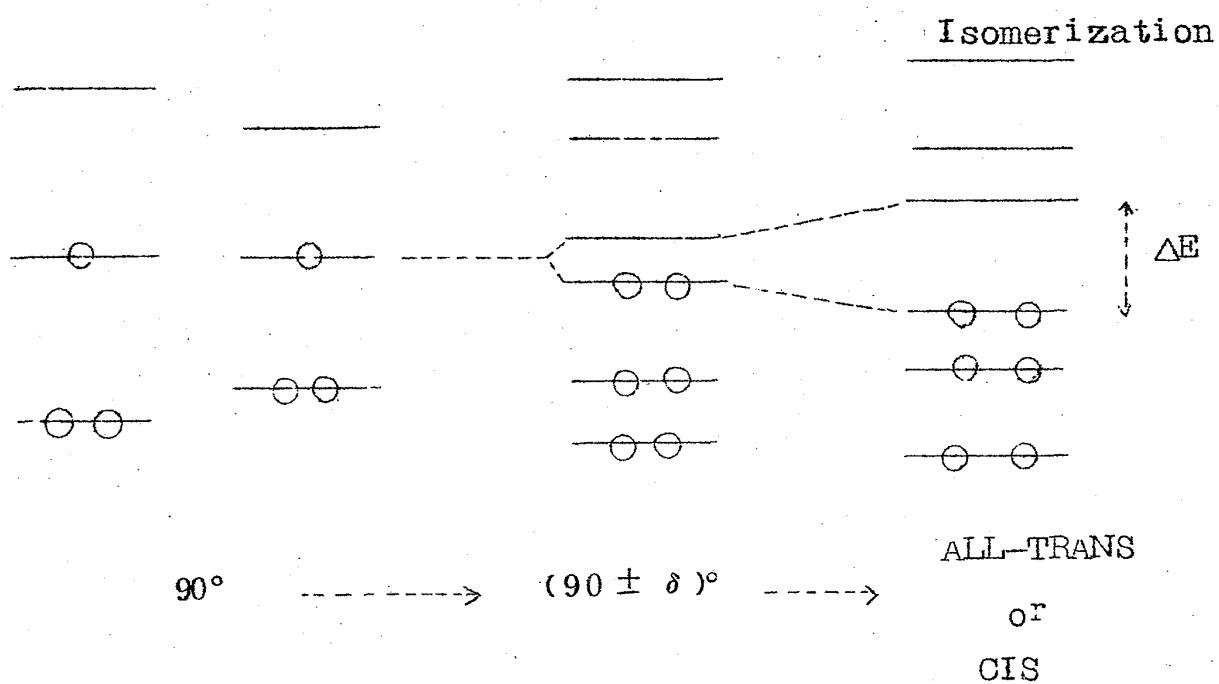


Fig. 4

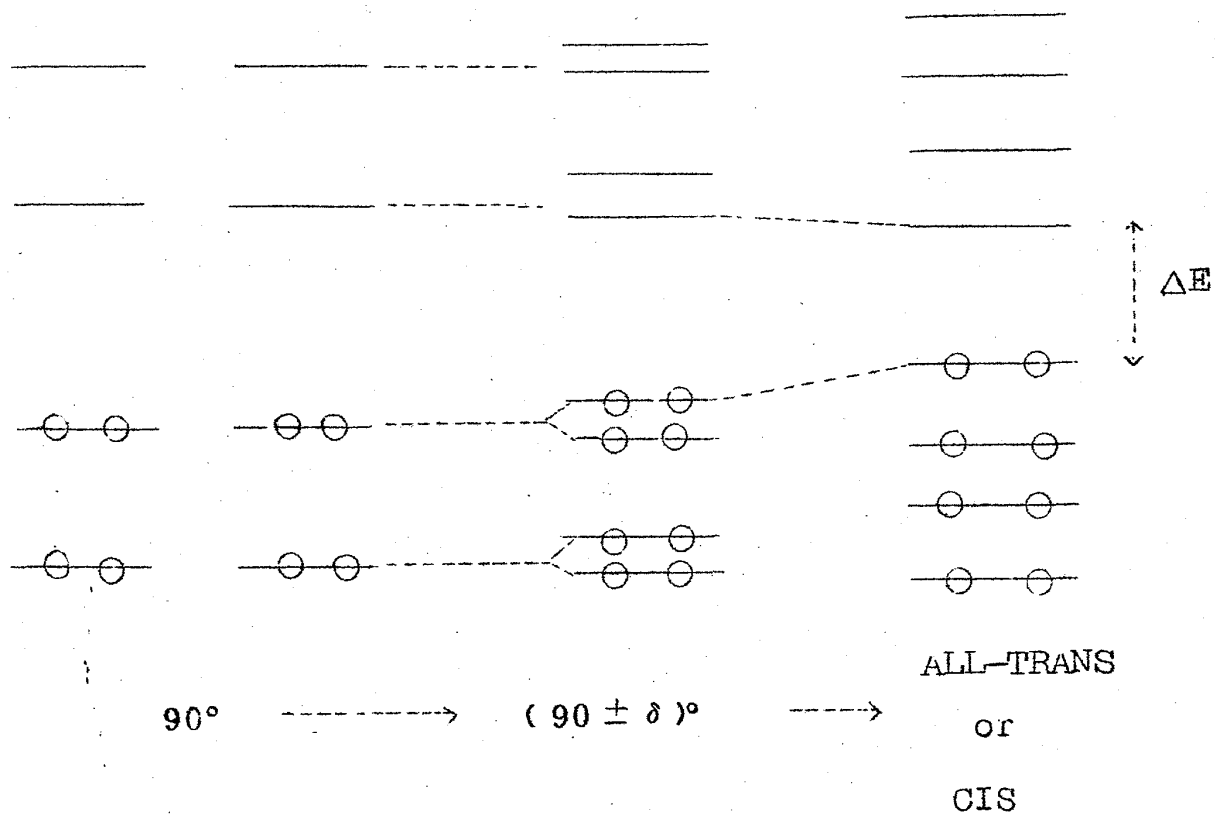


Fig. 5

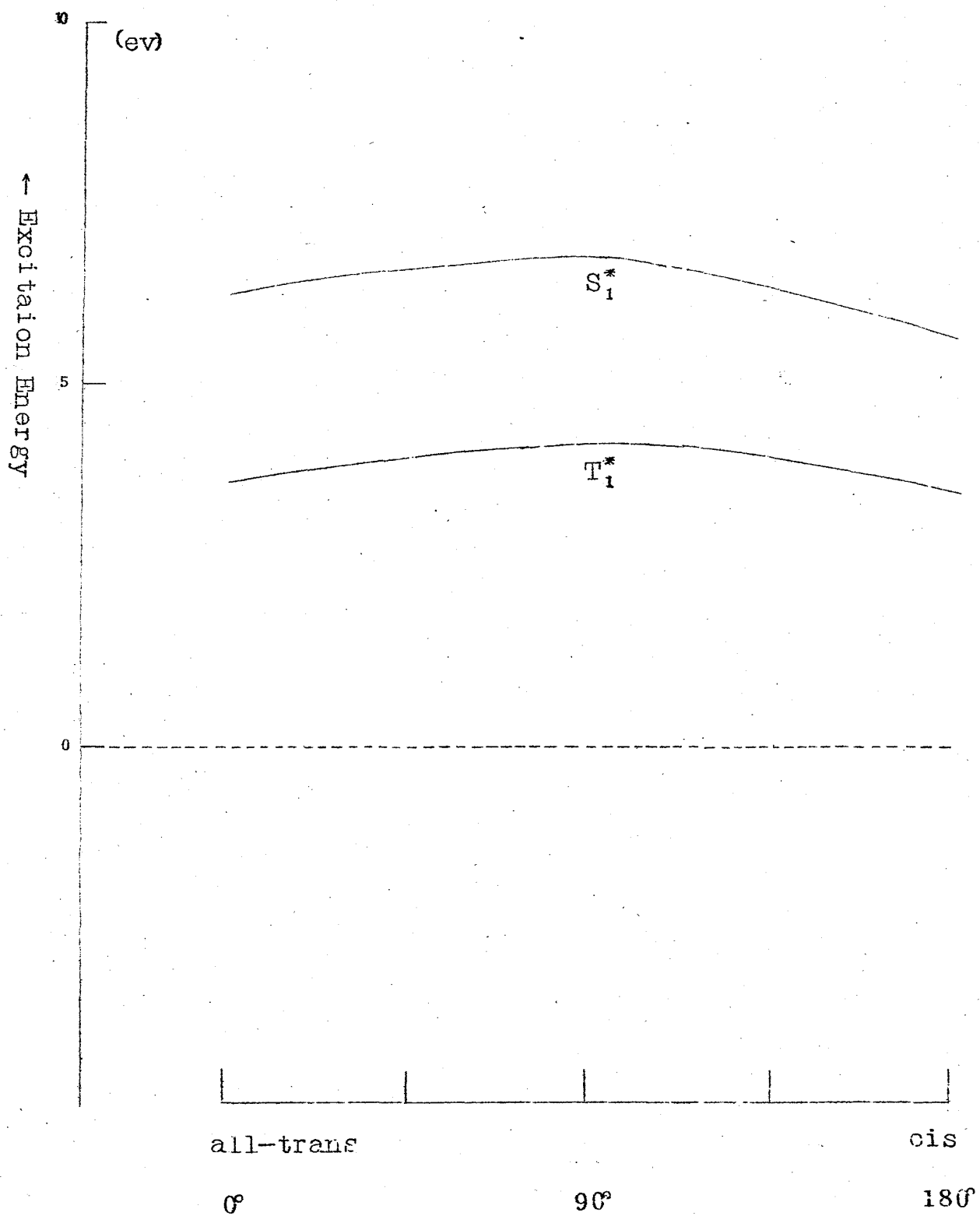


Fig. 6

Isomerization

	T_1^*	T_2^*	S_1^*	S_2^*	E_0
all-trans	3.83	4.41	5.04	6.13	-120.3
45°	2.46	3.86	4.27	5.95	-114.9
90°	-1.51	2.99	1.69	4.39	-109.2
135°	2.46	3.87	4.25	5.97	-114.4
180°(cis)	3.82	4.41	4.99	6.16	-119.6

Table 1