

Hypochromism に対する永久双極子能率の効果

右衛門佐 重 雄 (名大理)

Helical biopolymers の著しい hypochromism は、今堀と田仲によつて見出され、Rosenheck らの実験がこれに続いた。この効果の測定は、optical rotatory dispersion, circular dichroism とならんで生体高分子の conformation の研究に多大の成果をもたらした。Hypochromism の理論は最初 Tinoco により提出され、すぐ後で Rhodes によりその一部が訂正された。彼等は、polymer を構成している chromophores 間で働く遷移モーメント間相互作用 (分散力相互作用) の項のみで hypochromism を説明した。ところで、polypeptides や polynucleotides などの構成要素となる chromophores は、かなり大きい永久双極子能率をもっているためこのような永久双極子系は、helical polymers の構造に依存して、各 chromophore のところにかなり大きい effective field をつくる。従つて、これが polymers の基底並びに励起状態の波動函数を変形し、光吸収における遷移モーメントを変化させることが予想される。われわれは、Tinoco Rhodes の理論に更に永久双極子の効果を含めて hypochromism の理論を一般化し、van der Waals 項に比べて、permanent dipoles からくる項 (dipole-transition dipole interaction) が同程度の寄与を与えることを数値計算により指摘した。理論と結果の要約を次に示す。

Chromophores m と n の相互作用ポテンシャルを V_{nm} で表わすと、第 0 次の基底状態 $\phi_0^{(0)} = \prod_{n=1}^N \phi_{on}$ (各 chromophores 間の電子交換を無視できる程小さいと仮定する) が励起状態; singly excited state $\phi_{an} = \phi_0^{(0)} (\phi_{on})^{-1} (\phi_{an})$, doubly excited state $\phi_{ana'm} = \phi_0^{(0)} (\phi_{on} \phi_{om})^{-1} (\phi_{an} \phi_{a'm})$, との相互作用で摂動をうけた第 1 次基底状態, 並びに、第 0 次励起子状態 $\phi_{a,K}^{(0)} = N^{-\frac{1}{2}} \sum_n e^{i \frac{2\pi nK}{N}} \phi_{an}$ が基底状態や他の励起状態との相互作用で摂動をうけた第 1 次励起子状態はそれぞれ

$$\phi_0^{(1)} = \phi_0^{(0)} - \sum_a \sum_{n \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{(V_{nm})_{an;0}}{\epsilon_a} \phi_{an} - \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} \sum_{n \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{(V_{nm})_{anam;0}}{\epsilon_a + \epsilon_{a'}} \phi_{an a' m} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \phi_{a,K}^{(1)} = \phi_{a,K}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{(\phi_0^{(0)} | V_{nm} | \phi_{a,K})}{\epsilon_a} \phi_0^{(0)} - \\ - \frac{1}{2} \sum_{a' \neq a} \sum_{L \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{(\phi_{a,L} | V_{nm} | \phi_{a,K})}{\epsilon_{a'} - \epsilon_a} \phi_{a',L} \end{aligned} \quad (2)$$

で表わされ、これら 2 式の右辺の第二項に永久双極子からくる効果が入る。

ここに、 $\epsilon_a, \epsilon_{a'}$ はそれぞれ isolated chromophore の excited state a, a' への transition energy である。これらを用いて polymer の光吸収の遷移能率 $\vec{M}_a^{(1)} = \sum_K \vec{M}_{a,K}^{(1)} = \sum_K (\phi_0^{(1)} | \sum_{ns} e \vec{r}_{ns} | \phi_{a,K}^{(1)})$ を計算して、a-band の hypochromism を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{F}{Nf} &= \sum_K \epsilon_{a,K} |\vec{M}_{a,K}^{(1)}|^2 / (N \epsilon_a m_a^2) \\ &= 1 - \frac{2}{N} \sum_{n \neq a} \sum_{m \neq n} \frac{m_{a'} \mu G_{na',m}}{\epsilon_{a'}} \frac{(\vec{m}_{naa} \cdot \vec{m}_{na})}{m_a^2} \\ &\quad - \frac{2}{N} \sum_{n \neq n} \sum_{m \neq n} \frac{m_a \mu G_{na,m}}{\epsilon_a} \frac{(\vec{\mu}_n^e - \vec{\mu}_n) \cdot \vec{m}_{na}}{m_a^2} \\ &\quad - \frac{4}{N} \sum_{n \neq a} \sum_{m \neq n} \frac{\epsilon_{a'} m_{a'}^2}{\epsilon_{a'} - \epsilon_a} G_{na,ma'} (\vec{e}_{na} \cdot \vec{e}_{ma'}) \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、 F, f はそれぞれ polymer および monomer の振動子強度で、transition moments, $\vec{m}_{na}, \vec{m}_{naa'}$, dipole moments $\vec{\mu}_n, \vec{\mu}_n^e$, geometric factors $G_{na,m}, G_{na,ma'}$ 等は次式で定義されている。

$$\vec{m}_{na} = (\phi_{0n} | \sum_s e \vec{r}_{ns} | \phi_{an}) = m_a \vec{e}_{na}, \quad \vec{m}_{naa'} = (\phi_{a'n} | \sum_s e \vec{r}_{ns} | \phi_{an}),$$

$$\vec{\mu}_n = (\phi_{0n} | \sum_\lambda Z_{n\lambda} e \vec{R}_{n\lambda} - \sum_s e \vec{r}_{ns} | \phi_{0n}) = \mu \vec{e}_n,$$

$$\vec{\mu}_n^e = (\phi_{an} | \sum_s e \vec{r}_{ns} | \phi_{an}),$$

$$G_{na,m} = (\vec{e}_{na} \cdot \vec{e}_m) R_{nm}^{-3} - 3(\vec{e}_{na} \cdot \vec{R}_{nm})(\vec{e}_m \cdot \vec{R}_{nm}) R_{nm}^{-5},$$

$$G_{na,ma'} = (\vec{e}_{na} \cdot \vec{e}_{ma'}) R_{nm}^{-3} - 3(\vec{e}_{na} \cdot \vec{R}_{nm})(\vec{e}_{ma'} \cdot \vec{R}_{nm}) R_{nm}^{-5}$$

研究会報告

(3)式の右辺第2項と第3項が permanent dipoles による効果を示す項で、第4項が Tinoco-Rhodes の項である。1例として Watson-Crick model の single stranded poly C をとり、これらの項を $m = \pm 10$ までとつて評価すると、dipole effect の項は +0.14 で hyperchromic にきき、van der Waals の項は -0.46 で hypochromic にきき、----- 結局 -0.32 の hypochromism となる。polypeptides の場合、peptide group の π 電子系だけでは、dipole effect は hypo で、van der Waals effect は hyper できき 結局 hypo にきくが実験結果に比べてはるかにその値が小さい。この場合は $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, residue chromophores との相互作用等が相当効いているようである。

蛋白質・核酸における剰余電荷の移動と分子変形

鈴木 英雄 (早大理工)

蛋白質及び核酸における π 電子系の一電子準位は、固体論で良く知られている、Block の tight-binding approximation の立場から計算されている¹⁾。私が主張したいのは、このような計算の中に、生体高分子の重要な特徴が少しも反映されていないのではないかということである。まず第一に、蛋白質及び核酸の単量体に excess charge がとび込んでくると、単量体は分子変形を誘起し、total でかなりのエネルギー gain が存在するはずである。Peptide group についてなされた私達の計算によると²⁾ excess electron の場合には、OC 及び CN ボンドがそれぞれ 0.09 及び 0.08 Å 程度伸長することによつて、 σ 電子系には 0.38 eV の energy loss が生じ、 π 電子系には 0.75 eV の energy gain が生ずる。また、excess hole の場合には、OC ボンドが 0.07 Å 程度伸長し且つ CN ボンドが 0.05 程度短縮することによつて、 σ 系には 0.16 eV の energy loss が、 π 系には 0.31 eV の