

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

energy gain が生ずる。従つて、 $N-H\cdots O$ 距離が $2.79 \text{ \AA}$ のときの単量体間の π 電子共鳴積分は -0.1 eV の程度であるから、excess charge は数個の単量体の上に局在してしまうことになる。このような事情は核酸においても全く同様である。

第二に、蛋白質及び核酸においては、隣り合う二つの単量体の相互位置を変化せしめるのに要する energy がかなり小さいという事実を考慮しなければならない。なぜならば、高分子が何らかの変形を引き起こすことによつて、単量体間の π 電子雲の重なり積分が大きく変り得るならば、 π 電子系の energy gain は変形に要した energy loss を十分に compensate する可能性が存在するからである。私達の計算によると、蛋白質の場合には、 π 軌道の orientation を変えない $N-H\cdots O \rightarrow$ stretching が一番重要であり²⁾、核酸の場合には、strand に沿つた base の移動が一番重要である³⁾。そして単量体の変形の際に生じた energy gain と同程度のものが単量体間の変形の際にも期待される。

いろいろな数値計算の結果、我々は次のような模型的な Hamiltonian に到達した⁴⁾：

$$H = A \sum_m a_m^* a_m + B \sum_m b_m^* b_m + C \sum_m c_m^* c_m \\ - \alpha \sum_m (b_m + b_m^*) a_m^* a_m - \beta \sum_{n,m} e_{nm} (c_m^* + c_n - c_m^* - c_m) a_n^* a_m,$$

ただし b_m 及び c_m はそれぞれ m 番目の単量体の内部振動及び重心振動を表わす boson operator; a_m は excess charge の fermion operator;

$$e_{nm} = 1 \text{ for } n > m, \quad -1 \text{ for } n < m$$

である。蛋白質の場合には、inter-monomeric vibronic interaction を上記のように近似することにはかなり疑問がある。

更に我々はこの Hamiltonian から導かれる excess charge の運動方程式を調べた。その際、我々の行つた数値計算の結果が全く再現されるような最低次のしかも self-consistent な近似を採用した。 $\alpha = 0$ の場合の解は特によく調べられた。それによると、excess charge の振巾は Jacobian elliptic

研究会報告

tic function で表わされる。そしてその振巾の自乗に比例した単量体の歪と、振巾の自乗の1次微係数に比例した重心の歪とを伴って、excess charge は移動する。

References

- 1) S. Yomosa: Biopolymer Symposia 1 (1964) 1;
J. Ladik and K. Appel: No. 78 (1962), Quantum Chemistry Group, Uppsala Univ.
- 2) H. Suzuki et al: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 2175.
- 3) H. Suzuki et al: to be published.
- 4) H. Suzuki and J. Miyata: to be published in J. Phys. Soc. Japan 20 (1965).

非周期性の問題

松 田 博 嗣 (京大理)

生体高分子がいくつかの unit から非周期的に構成されていることはその機能上重要な意義をもつと考えられる。この問題に対する一つの基礎として、等しい強さのバネで結ばれた非周期的な同位元素の振動子系について性質を紹介する。

第 j 番目の質点の平衡位置よりの変位を u_j とすると、運動方程式は

$$m_j \frac{d^2 u_j}{dt^2} = K(u_{j+1} - u_j) + K(u_{j-1} - u_j) \quad (1)$$

で与えられる。 m_j は M 又は M' とする ($M' > M$)。電子計算機による計算結果ではこれらの mass が random に配列している時の振動数スペクトルは非常に fine な構造をもつことがあるが、下記のような条件下では角振動数 ω に於てスペクトルは 0 になることが理論的に知られている。