

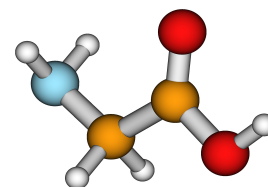
低エネルギー電子とアミノ酸の衝突過程に関する理論的研究

(京都大福井謙一記念研究センター) ○田代 基慶

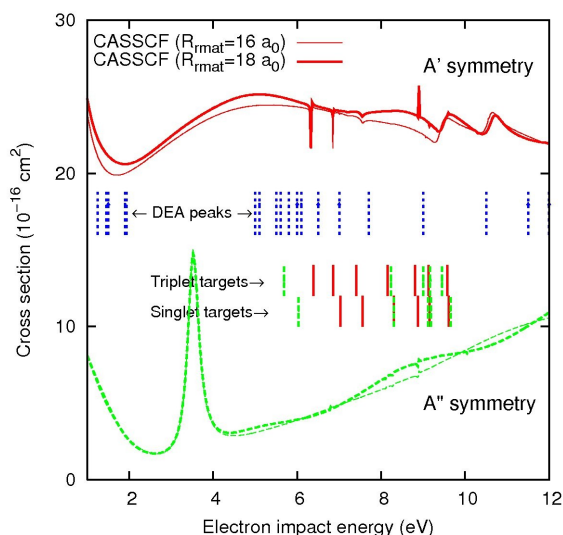
生体が高エネルギー粒子の放射に曝されると電離によって1-20eV程度の2次電子が多数生成される。近年、この低エネルギー電子が生体分子の損傷を引き起こすことが明らかになってきた[1]。実験結果から、生体分子と電子の衝突では特定の衝突エネルギーで負イオン共鳴が形成され、解離が誘起されることが示唆されている。これまでのところフィルム蒸着標的や気相標的を用いて核酸塩基、テトラヒドロフラン、蟻酸やアミノ酸などに対する実験が行われている[2]。Schwinger多チャンネル法やKohn変分法、R行列法などを用いた理論計算も幾つか行われているが[3]、多くの場合計算対象は核酸塩基単量体などに限定されている。本研究では第一原理R行列法を用い、これまであまり理論計算の行われていなかった低エネルギー電子とグリシン等の生体関連分子との気相中における衝突過程を調べた。また、ペプチド結合の効果を調べるためにアセトアミドやグリシン二量体を標的とした計算も行っている。

第一原理R行列法では電子・分子の距離に応じて空間を内側と外側に分割し、内側の領域では通常の電子状態計算とほぼ同様の全電子計算が行われる。一方、外側の領域では散乱電子と標的分子との電子交換を無視する近似が取られ、散乱電子の動径方向自由度が緊密結合方程式によって取り扱われる。本研究では標的となる分子の配置をMP2/6-31G*で最適化し、グリシンとアセトアミドではCASSCF/6-31+G*によって計算した標的の波動関数をR行列計算に用いた。active spaceにはカルボキシル基の π^* 軌道や3s、3p Rydberg軌道などを採り入れている。一方、グリシン二量体では計算量の都合で6-31G基底を用いたCASSCF軌道を利用した。この場合、Rydberg軌道の効果は採り入れられていない。全ての分子について、散乱電子の軌道角運動量は $l=4$ まで考慮した。

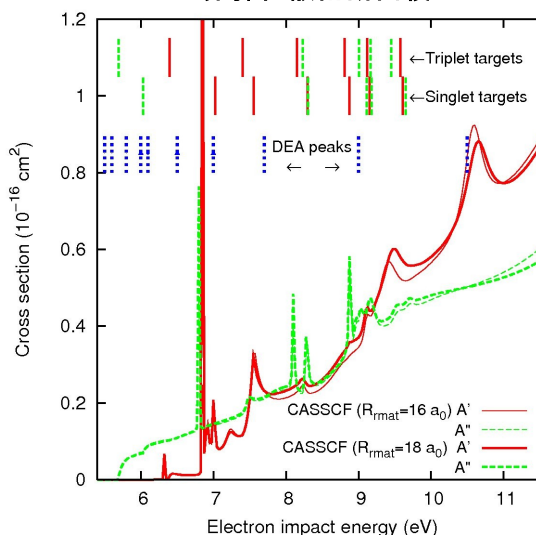
電子・グリシン衝突断面積の計算結果を以下に示す。左図は弾性散乱過程の結果で、3.5 eV付近のA''部分断面積に大きなピークが見られる。これは衝突した電子が一時的にカルボキシル基の π^* 軌道に捕獲されることで生じる形状共鳴が原因であり、実験で見られる1-2 eV付近での電子付加解離(DEA)ピークとの関係が示唆される。一方、右



弾性散乱断面積

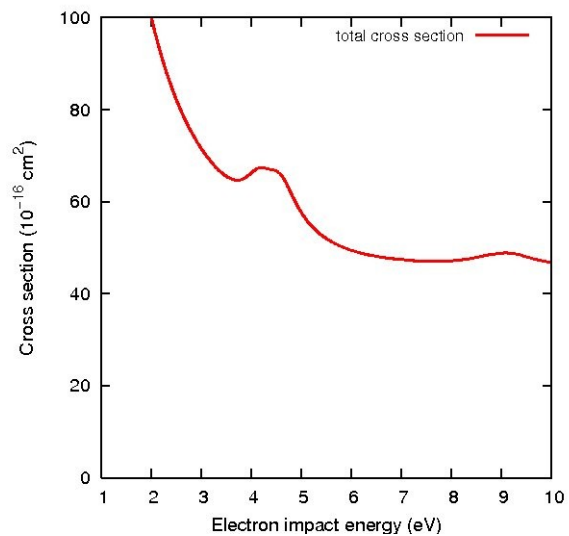
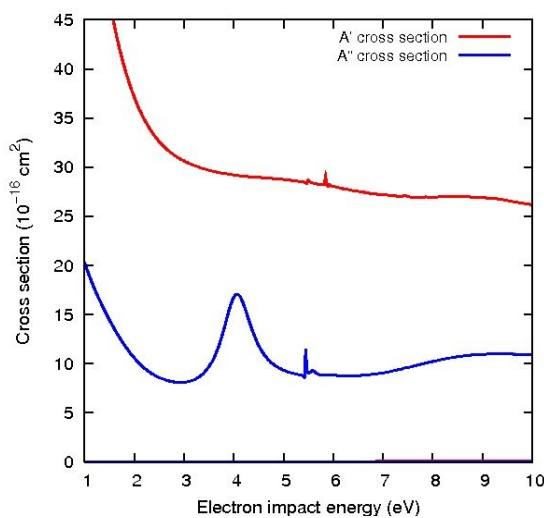
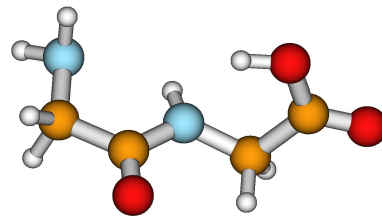
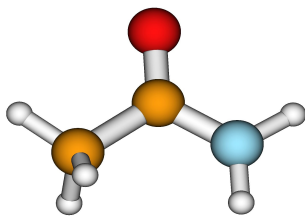


非弾性散乱断面積



図の非弾性断面積は電子状態励起断面積を足し合わせたものであり、小さく鋭いピークが多数見られる。これらは標的の励起電子状態に散乱電子が一時的に付加して生じる core excited resonance であり、5-10 eV に見られる実験 DEA ピークの原因になっていると考えられる。

アセトアミド (左図) とグリシン二量体 (右図) に関する弾性散乱断面積を以下に示す。電子・アセトアミドの衝突では衝突電子が O-C-N の π^* 軌道に捕獲され、4eV 付近に形状共鳴が生じている。また、グリシンの場合と同様に 5eV 以上には core excited resonance の痕跡が観察される。グリシン二量体と電子の衝突でも 4-5eV 付近の断面積に大きなピークが見られる。この場合衝突電子は末端のカルボキシル基とペプチド結合双方の π^* 軌道に捕獲されて形状共鳴が生じている。グリシンやアセトアミドの場合に比べてピークの形状が多少歪んでいるのは 2つの形状共鳴がエネルギー的に近接して重なっているためである。グリシン二量体においてもペプチド結合由来の形状共鳴が見られることから、より大きな蛋白質についても低エネルギー電子はペプチド結合部位に優先的に付加する可能性が示唆される。



参考文献

- [1] Sanche, Eur.Phys.J.D **35**, 367 (2005). Boudaiffa et al. Science **287**, 1658 (2000)
- [2] Gohlke et al. J.Chem.Phys. **116**, 10164 (2002). Allan, Phys.Rev.Lett. **98**, 123201 (2007).
- [3] Winstead and McKoy, J.Chem.Phys. **125**, 244302 (2006). Rescigno et al. Phys.Rev.Lett. **96**, 213201 (2006).