

アミノ酸分子への陽電子吸着に関する理論的解析

○小柳 勝彦、北 幸海、立川 仁典

横浜市大院生命ナノ (〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【はじめに】

陽電子は、電子と同質量、同スピン、そして正電荷(+1)を持っている。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅をする前に、原子・分子に吸着される陽電子複合体の形成など、様々な反応を起こすことが実験的に知られている[1]。しかし陽電子自身の寿命が短いために、陽電子の吸着機構等の基礎的性質を実験的に解明することは困難であり、第一原理計算による理論的解析が期待されている。分子が陽電子複合体(原子・分子と陽電子から成る一時的な束縛状態)を形成するためには、1.625 Debye 以上の双極子モーメントが必要である事が理論的に示唆されている[2]。一方、タンパク質を構成するアミノ酸分子には様々な構造異性体が存在し、その中にはこの閾値以上の双極子モーメントを持つものが存在する事が理論的に示唆されている[3]。しかしながら、その陽電子吸着に関する詳細は理論的にも実験的にも一切明らかになっていない。

そこで本研究ではアミノ酸分子の陽電子吸着能を明らかにすることを目的に、電子・陽電子を量子力学的粒子として取り扱うことのできる多成分分子軌道(以下、MC_MO)法[4]を用いて、20 種類のアミノ酸分子の陽電子親和力(陽電子の束縛エネルギー、以下、PA)を系統的に解析した。

【方法】

天然に存在する 20 種類のアミノ酸分子の最安定構造および分子内水素結合を有する準安定構造(以下、HB 構造)に着目し、その双極子モーメントと PA を解析した。親分子の構造は HF/6-31G*レベルで最適化し、その最適化構造における PA を HF レベルの MC_MO 計算により解析した。MC_MO 計算では、電子に対して 6-31G*、陽電子に対して[11s9p4d2f1g]Gauss 型基底を用いた。陽電子基底関数の軌道指数は even tempered scheme により決定した。ここで、PA は陽電子複合体([A; e⁺])のエネルギーと親種のアミノ酸分子(A)のエネルギーの差($PA = E(A) - E([A; e^+])$)で与えられる。

【結果】

Fig.1(a)に、最も単純なアミノ酸分子である Gly を例に HB 構造を示した。HB 構造では、カルボキシル基の OH とアミノ基が分子内で水素結合を形成している。Gly は HB 型構造では 5.69 D の双極子モーメントを持っている。MC_MO 計算から得られた PA は 55 meV であった。正の PA が得られたことは、陽電子を束縛して安定化することを示している。一方、Gly の最安定構造(●● D)において、PA は -0.3meV であり、負の PA が得られたことから陽電子複合体を形成することで不安定化することが示された。このことから、Gly は HB 型構造において陽電子複合体を形成することが示唆された。

Fig. 1(b)に、Gly の HB 構造に吸着した陽電子の陽電子軌道および HOMO 電子軌道を示した。陽

電子は Gly のカルボキシル基の二重結合酸素の外側に、HOMO 電子軌道と比べ大きな分布を持つことがわかった。これは酸素原子の持つ非共有電子対からの引力が強いはたらいていると考えられる。また、陽電子は大きく広がった分布を持つため、陽電子に対して斥力がはたらく水素原子がカルボキシル基の外側に存在していないことも理由として考えられる。

同様に、計 20 種のアミノ酸分子の最安定構造および HB 構造における双極子モーメントと PA の解析を行った。20 種全てのアミノ酸分子は HB 構造において最安定構造よりも大きな双極子モーメントを持つことがわかった。また、最安定構造において正の PA が得られたのは Gln, His, Trp のみであったのに対し、HB 構造においては、20 種全てのアミノ酸分子に対して正の PA が得られた。

Fig.2 に、本研究で着目した 20 種類のアミノ酸分子の双極子モーメントと PA の相関図を示す(正の PA が得られたアミノ酸分子のみを示している)。この図から明らかのように、アミノ酸分子の双極子モーメントと陽電子親和力の間には強い相関関係がある、すなわち双極子モーメントが大きなアミノ酸分子ほど、大きな陽電子親和力を持つ事がわかる。また、本解析から得られた陽電子吸着に関する双極子モーメントの閾値は約 3.5 D であり、実際の極性分子に対する閾値は、単純なモデルによる予測値(1.625 D [2])よりも 2 倍以上大きい事がわかった。

【参考文献】

- [1] 陽電子計測の科学, 日本アイソトープ協会 (1993). [2] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [3] S. Gronert *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 2071 (1995) [4] M. Tachikawa *et al.*, J. Chem. Phys. **101**, 5925 (1994).

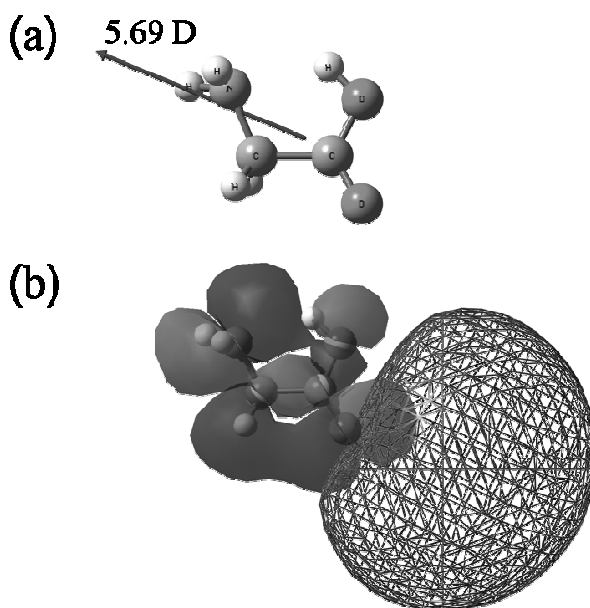


Fig.1 (a) Gly の HB 構造. 図中の矢印は双極子モーメントを示す. (b)Gly の HB 型構造に吸着した陽電子の陽電子軌道(メッシュ)と HOMO 電子軌道.

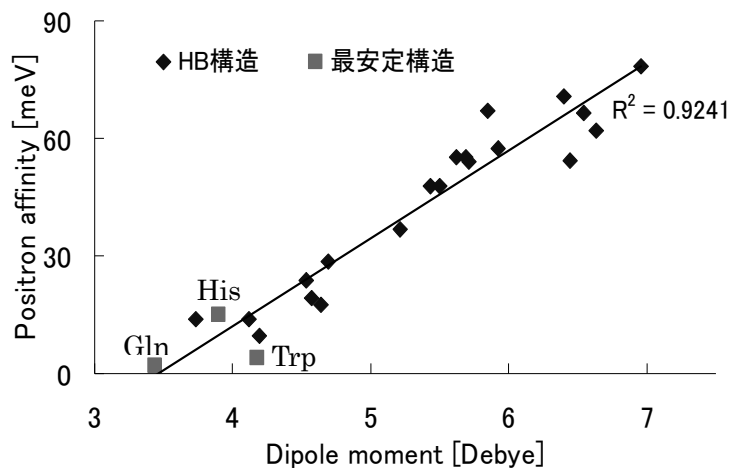


Fig. 2 双極子モーメントと PA の相関図.

■、◆はそれぞれ最安定構造、HB 構造を示す.