

## II 部

### 目 次

1	平成 18 年度研究課題および利用報告書	1
1.1	18 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績 400,000 点未満)	1
1.2	18 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 400,000 点以上)	8
2	ユーザ発表論文	154
2.1	ユーザ論文一覧	154
2.2	プロジェクト別論文別刷提出状況	180



# 1 平成 18 年度研究課題および利用報告書

平成 18 年度研究課題のうち、利用実績が 400,000 点(CPU1000 時間)未満のプロジェクトに関しては 1.1 項に研究課題名の一覧として記載しました。また利用実績が 400,000 点(CPU1000 時間)以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を 1.2 項に掲載しました。

## 1.1 平成 18 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績 400,000 点未満)

### <分 子 科 学>

#### 協力研究・前期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
WA1	胆汁酸塩の分子動力学シミュレーション	大分大・教育福祉	中 島 俊 男 (1)	0/400,000 ○
WA2	計算機実験による液体の相分離ダイナミクス	東北大院・理	福 村 裕 史 (3)	0/400,000 ○
WA7	金属原子-分子気相クラスターイオンの赤外光解離分光	東北大院・理	美齊津 文典 (3)	52/400,000 ○

#### 協力研究・後期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
WA1	胆汁酸ミセルの MD シミュレーション	大分大・教育福祉	中 島 俊 男 (1)	0/400,000 ○
WA2	計算機実験による液体の相分離ダイナミクス	東北大院・理	福 村 裕 史 (3)	0/400,000 ○
WA7	金属原子-分子気相クラスターイオンの赤外光解離分光	東北大院・理	美齊津 文典 (3)	10,104/400,000 ○

#### 施設利用(A)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CB3	数値シミュレーションによる分光スペクトルの計算	京大院・理	谷 村 吉 隆 (6)	20/400,000 ○
CB6	フッ素を含むフェロモン活性物質の分子配座と EAG 活性との関係	鳥取大・工	早 瀬 修 一 (1)	93/400,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CC9	イオンの選択と透過におけるイオンの水和・脱水和の理論的研究	関東学院大・工	杉本 徹 (1)	50,124/400,000 ○
CE4	酸化クロム結晶表面上に吸着した水分子の量子化学計算	岡山理大・理	橘高 茂治 (2)	0/400,000 ○
CE7	梯子形ハロゲン架橋白金錯体の光学伝導度および電荷秩序パタンの第1原理計算	高エネ研・物質構造科学研	岩野 薫 (1)	195,358/400,000 ○
CF7	分子の電子状態とスペクトルおよびフラビン酵素の反応機構についてのab initio 計算	阪市大・理	西本 吉助 (1)	12,115/400,000 ○
CG3	レプリカ交換MDによるペプチドフラグメントのシミュレーション	物質・材料研・計算材料科学研究センター	西野 正理 (1)	0/400,000 ○
CG4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工科大・理工	関山 秀雄 (1)	54,077/400,000 ○
CG6	過渡赤外分光法を用いたシアノフェニルジシランの溶媒和型クラスターにおける分子内電荷移動反応の研究	神大院・自然科学	石川 春樹 (1)	185,451/400,000 ○
CG7	高分子コロイド系における分子シミュレーション	岐阜大・工	寺尾 貴道 (1)	114,881/400,000 ○
CH0	タンパク質中の補酵素の1電子還元に伴う自由エネルギー変化の量子化学計算	阪大院・基礎工	高橋 英明 (2)	138,169/400,000 ○
CH1	多成分分子理論の開発および水素結合系への応用	横浜市大院・国際総合科学	立川 仁典 (1)	133,684/400,000 ○
CH3	コヒーレントフォノン分光による破壊の数値的研究	京大院・理	國仲 寛人 (1)	0/400,000 ○
CH4	ポリ塩化ビフェニルの励起状態のエネルギーおよび構造最適化	金沢大院・自然科学	徳村 邦弘 (1)	3,431/400,000 ○
CH9	ポリマーとゲルのシミュレーション	金沢大・理	高須 昌子 (1)	0/400,000 ○
CI1	ニトロソ化合物を利用した有機化学反応に関する理論化学的研究	愛教大・教育	赤倉 松次郎 (1)	171,867/400,000 ○
CI3	臨界水中のイオンの分子動力学シミュレーション	上智大・理工	由井 和子 (2)	15/400,000 ○
CI6	節自由度を緩和させる第一原理量子モンテカルロ計算	物質・材料研・計算材料科学研究センター	前園 涼 (1)	191,723/400,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CI7	固体表面吸着分子と入射イオンとの相互作用による吸着分子解離・脱離過程	九大院・理	季村 峯生 (4)	34,441/400,000 ○
CI8	凝縮系における分子ダイナミクス	神大・分子フォトサイエンス研究センター	富永 圭介 (3)	350,629/400,000 ○
CJ2	低次元シリコンナノ材料の電子状態解析	立命館大・理工リサーチオフィス	中村 康一 (1)	977/400,000 ○
CJ3	フォトクロミック、エレクトロクロミック分子の構造変化及び電子状態の解明	信州大・工	田中 伸明 (1)	336,856/400,000 ○
CJ4	界面活性粒子混合系のメソスケールシミュレーション	京大院・工	新戸 浩幸 (1)	0/400,000 ○
CJ5	フェノール・希ガスクラスタにおけるイオン化誘起異性化反応	東工大・資源化学研	藤井 正明 (3)	344,305/400,000 ○
CJ7	分子シミュレーションによるヒトβ-ガラクトシダーゼの反応定数の予測	慶大・理工	柚木 克之 (1)	3,237/400,000 ○
CK0	蛋白質・酵素の計算機シミュレーション	東工大院・生命理工	櫻井 実 (2)	0/400,000 ○
CL8	有機ラジカルの電子状態 ab initio MO 計算	奈女大・理	竹内 孝江 (3)	210,526/400,000 ○
CO5	計算科学による加水分解経路の追跡	奈教大・教育	山邊 信一 (1)	3,237/400,000 ○
CV5	分子内水素結合の研究	弘前大・理工	須藤 進 (1)	19,533/400,000 ○
CV6	有機分子を用いた単分子素子の量子輸送特性の理論的研究	東大院・理	田上 勝規 (3)	0/400,000 ○
DH3	非線形量子系におけるソリトンとカオス	鈴鹿国際大・国際	大野 稔彦 (1)	414/400,000 ○
DL4	非経験的分子軌道法によるクラスターの構造について	岡山理大・理	中川 幸子 (2)	23/400,000 ○
DP6	化学反応の ab initio 計算による研究	愛媛大・理	長岡 伸一 (2)	34,108/400,000 ○
DR3	微小半導体における量子干渉効果及び電子相関	山形大・教育	野々山 信二 (2)	0/400,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DS3	有機分子の構造と大振幅振動ポテンシャルの分子軌道計算と密度汎関数計算	北大院・理	竹内浩 (3)	245,097/400,000 ○
DS6	光応答性有機材料の理論設計	産総研・関西センター	太田浩二 (1)	0/400,000 ○
DU6	表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程	兵庫県立大院・物質理	島信幸 (8)	373,937/400,000 ○
DY7	分子磁性体の分子軌道法による理論解析及び新規手法の開発	阪大院・理	山口兆 (16)	0/400,000 ○
EC0	気相及び凝縮相における光化学反応に関する理論的研究	秋田大・工学資源	天辰禎晃 (1)	397,423/400,000 ○
EE2	タンパク質中のエネルギー流の解析	名大院・理	倭剛久 (9)	383,203/400,000 ○
EE7	溶液内化学反応の理論研究	名大院・理	大峰巖 (6)	0/400,000 ○
EH3	金属クラスターイオンの反応性解明へ向けての幾何・電子構造計算	豊田工大	近藤保 (4)	85,263/400,000 ○
EK5	分子シミュレーションによる分子集合体の研究	名古屋文理大・情報文化	本多一彦 (1)	0/400,000 ○
EO6	不安定な原子価負イオンのマイクロ溶媒和による安定化メカニズム	東大院・総合文化	永田敬 (4)	321,546/400,000 ○
ES9	ジクロロキナクリドンの結晶構造と電子構造	横国大院・工	千住孝俊 (1)	75,648/400,000 ○
ET8	穴のあいたフラーレンの構造および分子包接特性に関する理論的研究	名大院・環境	岩松将一 (1)	387,111/400,000 ○
EU8	拡張アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究	慶大・理工	光武亜代理 (1)	191,371/400,000 ○
EW1	分子軌道計算による含フッ素有機化合物の反応機構解明	東工大院・理工	三上幸一 (2)	62,637/400,000 ○
EW8	たんぱく質のフォールディングにおける溶媒効果の研究	福岡大・理	山口敏男 (3)	0/400,000 ○
EY1	ab initio MO法による芳香族クラスターの研究	日本原子力研・物質科学	佐伯盛久 (1)	386,306/400,000 ○
EY5	分子軌道法によるタンパク質ーリガンド相互作用の解析	岐阜大院・連合農	澤田敏彦 (1)	0/400,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
EY6	電子状態計算によるタンパク質・低分子間相互作用解析	京大院・薬	仲 西 功 (3)	354,111/400,000 ○
EY8	転写因子 CREB の CRE 配列認識機構におけるマグネシウムイオンの役割	湘北短大・情報メディア	小田井 圭 (1)	75,283/400,000 ○
FA1	分子のひずみを介した有機固相反応の計算機シミュレーション	慶大・理工	フジヤル プラテイタ (5)	9,678/400,000 ○
FA2	蛋白質の構造機能相関計算	立命館大・情報理工	高 橋 卓 也 (2)	379,872/400,000 ○
FA5	アントシアニン色素に関する量子化学的研究	星薬大・薬	坂 田 健 (1)	47,512/400,000 ○

施設利用(B)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CC6	生体分子を含むナノ物質の構造と機能に関する第一原理計算	金沢大院・自然科学	斎 藤 峯 雄 (5)	327,380/800,000 ○
CH8	遷移金属化合物および合金の電子構造	名大院・工	森 永 正 彦 (18)	29,447/800,000 ○
CR4	分子の励起状態とその動的挙動の研究	広大院・理	岩 田 末 廣 (2)	0/1,200,000 ○
DH9	低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究	千葉大・理	太 田 幸 則 (10)	133,038/520,000 ○
DU1	大規模第一原理計算のための KKR グリーン関数法の開発	奈良県医大・医	平 井 國 友 (1)	0/800,000 ○
DX8	分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構造予測	東大院・薬	大和田 智 彦 (9)	147,366/1,930,000 ○
ED8	分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究	名大院・人間情報	古 賀 伸 明 (2)	247,138/600,000 ○
EE8	ナノチューブ・フラーレン・ナノカーボン系の分子物性と固体物性の総合研究	東工大・理工	斎 藤 晋 (5)	39,500/2,949,600 ○
EG2	励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	慶大・理工	藪 下 聡 (13)	208,803/800,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
EI6	気相および星間空間での多原子分子が関与する化学反応の量子化学的・反応動力的研究	京大・福井謙一記念研究センター	石田俊正 (3)	71,623/800,000 ○
EO8	量子化学計算によるナノ科学へのアプローチ	九大・先端物質化学研	吉澤一成 (4)	46/2,604,800 ○
EZ9	ナノサイズ膜孔を通過する荷電高分子 DNA の分子動力学研究	核融合研・研究・企画情報センター	田中基彦 (1)	192,566/1,000,000 ○

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
AA7	ハロゲン架橋金属錯体の電子状態シミュレーション	理論	前島展也 (1)	50,423/400,000 ○
AB3	化学修飾されたカーボンナノチューブとフラーレンの量子化学計算	理論	呂金 (1)	4,168/400,000 ○
AB5	ピロール環を基盤とした超分子集合体の構築	相関分子科学	前田大光 (1)	0/400,000 ○
AB9	密度汎関数法及びモンテカルロ法を用いた Ag(110) 表面上の Ag <sub>0</sub> 一次元鎖の構造、反応性に関する研究	分子スケールナノイオンセンター	中井郁代 (1)	44,752/400,000 ○
AC0	共役分子の先進的電子状態モデリングと大規模多参照問題へのチャレンジ	理論	柳井毅 (1)	229,127/400,000 ○
AD4	分子の動的諸過程の理論的研究		中村宏樹 (1)	0/400,000 ○
AJ0	金属アセチリドクラスターの電子構造と幾何構造	電子構造	西信之 (3)	15/800,000 ○
AK7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久弥 (5)	0/400,000 ○
AQ9	有機導体の電子物性とスピン構造	分子集団	古川貢 (1)	0/400,000 ○
AX7	量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション	計算科学研究センター	岡崎進 (5)	0/4,000,000 ○
AY7	内部官能基を持つかご状化合物の分子動力学	分子スケールナノイオンセンター	永田央 (1)	0/400,000 ○



プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
AZ0	界面非線形分光の理論	計算科学研究 センター	森 田 明 弘 (4)	0/1,920,000 ○

<基礎生物学>

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
OA1	生命現象の時空間ダイナミクス	理論生物学	望 月 敦 史 (1)	0/400,000 ○

1.2 平成 18 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 400,000 点以上)

<分子科学>

施設利用(A)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CD3	量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究	阪大院・基礎工	中野 雅由 (9)	488,867/400,000 (13)
CF0	Rigged QED 理論に基づく非平衡過程の電子構造	京大院・工	立花 明知 (11)	402,972/400,000 (14)
CG8	ホタル生物発光における酵素ルシフェラーゼの触媒作用についての理論的研究	東洋大院・生命科学	酒井 博則 (2)	410,513/400,000 (15)
CI4	MD 法による LiPF <sub>6</sub> と LiBF <sub>4</sub> 塩の PC 溶液のイオン間相互作用の研究	名大・環境	佐野 充 (1)	669,504/400,000 (16)
CO1	活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬	新矢 時寛 (3)	408,074/400,000 (17)
DX6	第一原理電子構造理論の拡張と物質設計	東大・工	藤原 毅夫 (7)	400,886/400,000 (18)
EZ8	分子軌道計算を基盤とする単核及び二核金属不斉触媒の設計と開発	立教大・理	山中 正浩 (2)	403,951/400,000 (20)
FA0	低原子価六族金属カルボニル錯体を触媒とする炭素骨格構築反応の機構解明	東工大院・理工	岩澤 伸治 (3)	422,942/400,000 (21)

施設利用(B)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CA3	密度汎関数法を用いた半導体薄膜の電子状態と輸送特性の第一原理的研究	慶大・理工	山内 淳 (1)	2,123,025/1,406,800 (22)
CA6	QM/MM 法による量子化学計算から生体分子の動的構造を解明する	佐賀大・理工	海野 雅司 (1)	546,729/800,000 (26)
CB1	分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究	神奈川大・理	田仲 二郎 (2)	868,223/1,118,800 (28)
CC1	生体分子の機能発現反応に関する理論的研究	千葉大院・薬	星野 忠次 (7)	3,250,928/3,240,000 (32)
CC2	分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応	京大院・工	中辻 博 (24)	1,632,043/2,000,000 (36)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CC8	拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション	名大院・理	岡本 祐幸 (6)	1,382,549/1,987,200 (38)
CD2	複合電子系の構造、電子状態、反応過程、溶媒和構造に関する理論的研究	京大院・工	榊 茂好 (18)	3,911,439/4,000,000 (40)
CE2	化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究	岐阜大・工	酒井 章吾 (10)	1,854,917/1,800,000 (44)
CF1	新規ホウ素求核種ポリルリチウムの性質の解明	東大院・工	山下 誠 (2)	1,091,714/1,200,000 (46)
CF4	分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究	九大・情報基盤センター	南部 伸孝 (2)	5,140,299/3,689,200 (48)
CG2	金属含有タンパク質の反応制御機構に関する理論的研究	阪大・蛋白質研	鷹野 優 (2)	1,277,836/1,400,000 (52)
CG9	生体分子の構造と機能に関する理論的研究	広大院・理	相田 美砂子 (15)	1,289,189/5,400,000 (54)
CH7	生体分子の光化学反応と希土類錯体の化学反応に関する量子化学計算とシミュレーション	東大院・工	常田 貴夫 (3)	7,458,234/1,200,000 (56)
CI2	界面および凝縮相における分子ダイナミクスに関する理論的解析	理研・中央研	田原 太平 (5)	1,194,733/1,200,000 (58)
CI5	複雑分子系の複合分子理論シミュレーション	京大・福井謙一記念研究センター	諸熊 奎治 (8)	1,376,751/2,000,000 (60)
CI9	ナノバイオ物質の電子状態・構造・機能の相関	筑波大・物理	押山 淳 (9)	7,794,012/8,000,000 (62)
CV8	鎖状化合物の安定化効果に関する理論研究	東大院・総合文化	友田 修司 (3)	2,486,102/2,410,000 (66)
CZ0	励起状態を生成するペニングイオン化の生成過程	新潟大・理	徳江 郁雄 (2)	2,794,981/2,800,800 (70)
DN5	DNA 素子自己組織化の第一原理計算	鳥取大・工	石井 晃 (4)	863,965/1,200,000 (74)
DU5	分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発	東大院・理	中村 栄一 (6)	1,302,985/1,568,000 (76)
DU7	熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	広大院・理	田林 清彦 (7)	1,381,485/1,728,000 (80)
DW5	化合反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究	東大院・工	山下 晃一 (10)	824,502/800,000 (82)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
EK3	金属錯体の構造・反応・電子遷移に関する理論的研究	お茶大・理	鷹野 景子 (10)	1,281,591/5,044,800 (84)
EL7	$\pi$ -d相互作用によるペプチドナノチューブの金属イオン捕捉過程	早大・理工	武田 京三郎 (2)	1,332,905/1,755,600 (86)
EM1	種々の分子及び分子集合体の赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用および分子間相互作用	静大・教育	鳥居 肇 (1)	608,096/3,000,000 (90)
EM6	キラルリン酸触媒を用いた Mannich 反応の立体選択性制御因子の解明	琉球大・教育	安藤 香織 (1)	1,653,658/2,000,000 (94)
EP1	固体触媒および生体分子における励起ダイナミクスと反応メカニズムに関する理論的研究	早大・理工	中井 浩巳 (22)	5,155,300/5,200,000 (98)
EQ9	ナノネットワーク炭素系物質の構造と電子状態についての第一原理的研究	筑波大・物理	岡田 晋 (5)	6,397,301/6,400,000 (102)
ER1	分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究	弘前大・理工	斎藤 稔 (2)	2,529,748/2,532,000 (104)
ES4	環境中および生体内の有機化学反応機構の解明	茨城大・理	森 聖治 (7)	1,482,808/1,152,000 (106)
ET4	機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究	京大院・工	田中 一義 (11)	1,166,452/1,709,200 (110)
ET7	高分子濃厚系における1本の高分子鎖の動的性質	防衛大・理工	萩田 克美 (2)	957,899/800,000 (112)
EV3	蛋白質の動的構造と機能の解析	横市大院・国際総合科学	木寺 詔紀 (6)	773,531/800,000 (116)
EW9	実空間差分法に基づくナノ構造の第一原理電子状態・電気伝導特性計算手法の開発	阪大院・工	小野 倫也 (7)	1,866,001/2400,000 (118)
EX3	次世代 LSI 用高誘電率絶縁膜とそのゲート電極用金属材料の第一原理計算による設計	筑波大院・数理物質科学	白石 賢二 (6)	4,838,576/6,252,000 (120)
EX6	第一原理分子動力学法による液体及びアモルファスのポリモルフィズムの研究	産総研・計算科学	森下 徹也 (2)	14,305,398/32,000,000 (124)
EX7	フェレドキシンタンパク活性部位の電子状態および磁性	金沢大・理	小田 竜樹 (7)	1,728,765/1,800,000 (128)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
EZ1	光酸化還元反応によるプロトントンネルの制御を利用した新規光スイッチ分子の理論設計	九大院・総合理工	三好永作 (10)	3,555,355/8,548,800 (130)
EZ2	生体超分子の立体構造変化と機能	東大・分子細胞生物学研	北尾彰朗 (10)	13,372,868/32,000,000 (132)
EZ3	シリコンナノ構造およびその酸化反応に関する理論的研究	三重大・工	秋山亨 (4)	4,599,540/4,606,400 (136)
EZ7	タンパク質・生体関連巨大分子系の量子化学計算に基づくアプローチ	産総研・計算科学	石田豊和 (3)	1,012,722/1,000,000 (140)

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
AB6	マルチドメインタンパク質のダイナミクス解析	分子スケールナノサイエンスセンター	笹川 拓 明 (1)	7869,033/800,000 (142)
AC2	光誘起電子ダイナミクスの理論計算	理論	信 定 克 幸 (3)	898,531/2,000,000 (144)
AX6	SiO <sub>2</sub> /Si 表面上の水分子を介した生体分子相互作用の解明	極端紫外光科学	宇理須 恒 雄 (2)	682,122/1,200,000 (146)
AY9	ボウル型共役化合物の物性調査	分子スケールナノサイエンスセンター	櫻 井 英 博 (1)	914,303/1,200,000 (148)
CI0	凝縮系ダイナミクスの多次元測定的解析と生体高分子の構造変化ダイナミクスに関する理論研究	計算分子科学	斉 藤 真 司 (5)	27,655,444/32,000,000 (150)



# 量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究

## Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

○中野雅由, 岸亮平, 中川望, 太田克, 田辺幸輔, 岩田祐一, 梅崎慎也, 竹部晶仁, 吉原司  
(大阪大学大学院基礎工学研究科)

### 1 研究目的、内容

巨大な分子系および分子集合体系など、対角および非対角密度行列の量子ダイナミクスや非線形光学応答に関するシミュレーションの計算手法、解析手法の開発とその適用による興味深い系の解析が本研究の目的である。具体的には、新規な非線形光学分子系として期待される開殻分子系については、そのメカニズムを解析し、新規物質設計指針の提案を行う。また、分子集団系に関しては、分子の配向と動的な非線形光学 (二光子吸収) スペクトルに及ぼす影響についても考察する。さらに様々な量子統計性を持つフォトン場と相互作用する分子系や多成分 Bose-Einstein 凝縮ガスについても量子位相ダイナミクスの観点から研究を行う。

### 2 研究方法、計算方法

一重項開殻ジラジカル分子系のジラジカル因子と 3 次非線形光学応答量 ( $\gamma$ ) との関係、Gaussian03 および GAMESS を用いて *ab initio* MO 法、密度汎関数法により検討した。分子集団系のエキシトンダイナミクスは、分子集合体モデルに基づき、数値的量子マスター方程式やモンテカルロ波動関数法により解析した。また、量子場下および多成分 Bose-Einstein 凝縮体での緩和を含む量子位相ダイナミクスを自作プログラムにより実行し、量子位相および情報エントロピーダイナミクスを分子-フォトン結合系、2 成分 Bose-Einstein 系に適用した。

### 3 研究成果

これまでの我々の理論的研究により、中間ジラジカル性をもつ分子の  $\gamma$  値は、同程度の大きさの開殻分子のものと比較して、1桁程度増大することが分かっている。本年度は中央 5 員環への様々な置換基の導入の効果を系統的に検討し、化学修飾による開殻系の  $\gamma$  値の新規制御法を見いだした。1 次元開殻分子集団系での  $\gamma$  値の鎖長依存性の解析、分子集団系のモノマーの配向制御による二光子吸収スペクトルのピーク値を増大機構の提案を行った。量子場と分子集合体のエキシトンダイナミクスを実行・解析し、量子場による新規なエキシトン回帰運動を見だしその制御法を解明した。また、2 成分 Bose-Einstein 凝縮体の成分数差の巨視的重ね合わせ状態 (Schrödinger cat 状態) の崩壊—復活現象を発見し、それに対する緩和の効果を検討し、Schrödinger cat 状態のダイナミクス観測可能性について議論した。

### 4 発表、出版実績または予定

★(1)中野、太田、岸、名手、高橋、古川、新田、山口、J. Chem. Phys. 125, 234707-1-14 (2006)

★(2)中野、太田、岸、高橋、古川、Eur. Phys. J. D, 38, 523-532 (2006)

★(3)中野、岸、中川、太田、高橋、古川、鎌田、太田、Champagne, Botek, 山田、山口、J. Phys. Chem. A, 110, 4283 (2006)

★(4)太田、中野、久保、鎌田、太田、岸、中川、Champagne, Botek, 梅崎、竹部、高橋、古川、森田、中筋、山口、Chem. Phys. Lett., 420, 432 (2006)

★(5)中野、竹部、岸、太田、名手、久保、鎌田、太田、Champagne, Botek, 高橋、古川、森田、中筋、Chem. Phys. Lett., 432, 473 (2006)

# Rigged QED 理論に基づく非平衡過程の電子構造

## Electronic structures of non-equilibrium phenomenon based on Rigged QED theory

○立花 明知, 土井 謙太郎, Pawel Szarek, 浅野 洋介, 福山 大典, 毎田 憲亮, 三日月 豊, 木村 弘太郎, 末田 豊, 杉野 真也, 福島 啓悟 (京都大学大学院工学研究科)

### 1 研究目的, 内容

我われは, 立花による Rigged QED 理論により定式化された計算法をコード化することにより, 物理・化学現象にみられる化学相互作用の特徴を明らかにすることを試みてきた. 具体的には, 量子電磁力学に基づいたハミルトニアンを対角化することにより, 電磁場を考慮した電子状態が得られることから, 誘電率, 屈折率, 分極率, および伝導率などの物性量を局所的な観点から議論することが可能となる. 電磁場や核の運動が影響を及ぼす非平衡過程に注目し, 従来の平衡状態の計算や摂動論の範囲では解明できないと考えられる現象に対して Rigged QED 理論を適用することにより, 微視的電子構造にみられる化学相互作用を明らかにすることが我われの研究目的である.

### 2 研究方法, 計算方法

本研究では, Hartree-Fock 法または DFT 法により基底状態の波動関数を用いてストレステンソル密度, 相互作用エネルギー密度, 局所誘電率などを計算することにより局所的な物理量に対する化学的相互作用の寄与を明らかにした. 分子系やクラスターモデルの計算については Gaussian 03 プログラムコードを用い, 周囲の場の影響が大きいと考えられる系については QM/MM 計算を行った.

### 3 研究成果

カーボンナノチューブ上の水素吸着過程について, ポテンシャル面の解析から吸着エネルギーを計算し, ストレステンソル密度から化学相互作用の議論を行った[1,2]. ヒドロゲナーゼ活性中心における水素分子の生成・分解について反応経路を計算し, 各状態における相互作用エネルギー密度をみることにより, 系における空間的な活性部位や安定点について考察した. GaN の成長過程について周期モデルおよびクラスターモデルの両モデルを用いた反応経路の計算を行った. 周期モデルを用いることにより, 表面の周期性を考慮し, クラスターモデルにより遷移状態の計算を行った. また, 表面成長過程における化学相互作用をストレステンソル密度により考察した[3]. ランタン酸化物の示す高誘電率について, 局所的な観点から考察を行った. クラスターモデルについて, 波動関数の電場応答の計算から各点における誘電率の計算を行うことにより, 誘電率に対する化学結合の影響について議論を行った[4].

### 4 発表, 出版実績または予定

[1] H. Nakano, H. Ohta, A. Yokoe, K. Doi, and A. Tachibana, *J. Power Sources* 163 (2006) 125-134.

[2] K. Doi, H. Nakano, H. Ohta, and A. Tachibana, *Mater. Sci. Forum* 539-543 (2007) 1409-1414.

[3] K. Doi, N. Maida, K. Kimura, and A. Tachibana, *Phys. Stat. Sol. (c)*, in press.

[4] K. Doi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, submitted.



# ホタル生物発光における酵素ルシフェラーゼの 触媒作用についての理論的研究

## Theoretical study on a catalytic effect of the enzyme luciferase on firefly bioluminescence

○酒井 博則、和田 直久（東洋大生命）

### 1 研究目的、内容

ホタルの発光反応は多段階反応であるが、本申請課題では不安定分子種—ジオキセタノン(DOX)がオキシルシフェリンの励起状態(Oxyl<sup>n</sup>\*)と、CO<sub>2</sub>とに分解される励起状態生成反応を取り上げている。その理由として、ホタルの発光における量子収率は、キノコやバクテリアなどの発光と比べると最も高く、その要因は上記ジオキセタノン分解反応における励起状態生成過程にあるためと考えているからである。

前年度までにジオキセタノン単分子での分解機構を明らかにした。一方、2006年のNature3月号において、日本原産のゲンジボタルの酵素ルシフェラーゼ(Luc)が、オキシルシフェリンをその活性部位に取り込んだ状態のX線結晶構造データが報告されたことにより、定量的計算がより具体的に行えることになった。そこで本研究の目的は、ゲンジボタル Luc の立体構造に基づいて活性部位をモデル化し、DOX の分解機構、ならびに Oxyl<sup>n</sup>\*生成機構を明らかにすることである。

### 2 研究方法、計算方法

計算に使ったプログラム、近似法は Gaussian03 の B3LYP/6-31+G(d,p)レベルである。計算内容は、Luc 中での DOX の遷移状態を決定するために、活性部位として Luc の適当な荷電アミノ酸残基を仮定し、そのプロトン化状態を決定した。具体的には PDB:2D1R のオキシルシフェリンを DOX に置換し、その分解反応に寄与する活性部位として、DOX 周辺の 6 個のアミノ酸と AMP を仮定した。他のアミノ酸残基については誘電体として扱い、分極連続体モデルで評価し、プロトン化状態の決定には一般化ボルン近似を用いた。

### 3 研究成果

本研究の結果、Luc の活性部位中におけるプロトン化状態としては、DOX が脱プロトン化したアニオン状態であり、かつ仮定した活性部位のアミノ酸残基のうち、Glu346 か AMP がプロトン化した状態が最適であることがわかった。これら 2 つのどちらがプロトン化した状態が望ましいかは、活性部位における誘電率に依存し、活性部位の誘電率が 5.5 未満であれば Glu346 が、5.5 より大きければ AMP がそれぞれプロトン化していることが最も確からしいプロトン化状態であると結論付けた。

### 4 発表、出版実績または予定

酒井、和田、楠、日本生物物理学会年次大会 2006 沖縄

酒井、和田、楠、米国化学会 2007 ボストン(予定)

# MD 法による LiPF<sub>6</sub> と LiBF<sub>4</sub> 塩の PC 溶液のイオン間相互作用の研究

## Molecular Dynamics Studies on Ion-ion and Ion-solvent Interactions of LiPF<sub>6</sub> and LiBF<sub>4</sub> PC Solutions

○佐野 充 (名古屋大学)

### 1 研究目的、内容

LiPF<sub>6</sub> および LiBF<sub>4</sub> 系 PC 溶液に加え、新しいアニオンとして期待されている [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [P(CF<sub>3</sub>)F<sub>5</sub>]<sup>-</sup> を含むリチウム電池電解液のモデル系について分子動力学計算を行う。

### 2 研究方法、計算方法

PC×100 分子+Li<sup>+</sup>×10 個+アニオン種×10 個から成る系(約 1 M に相当)および PC を 200 分子とした系(約 0.5 M に相当)について分子動力学ソフト Materials Explorer 3.0 および ME3.0/MD-Linux を用いて、NTP アンサンブルで 600 ps の計算を行った。圧力は 1 気圧とし、温度 378K とした。PC 及び全てのアニオン種は剛体モデルで取り扱い、分子間ポテンシャルは文献値を用いた。また原子電荷は MO 計算(ab-initio HF/6-31G\*)による ESP 値を用いた。得られた MD の結果から自己拡散係数および積算配位数の解析を行い溶液中の局所構造を推定し、イオン伝導度との関係を考察した。

### 3 研究成果

計算で得られた拡散定数を図 1 に示す。リチウム電池電解液のイオン伝導度  $\kappa$  は、Stokes の式および Nernst-Einstein の式から導かれる次式で理解できる。

$$\kappa \propto |Z|KcD = \frac{|Z|Kc}{f\eta r}$$

ここに  $Z$  は電荷、 $K$  は解離度、 $c$  は濃度、 $r$  はイオン種の有効半径である。また、ここでは  $\eta$  を溶液の粘度 (=イオンが拡散する際の抵抗力)、 $f$  はイオン種の形状因子ととらえる。アニオンの拡散は 0.5M で [P(CF<sub>3</sub>)F<sub>5</sub>]<sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> となっている。[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> は、解離度が高い ( $K=1$ ) が、 $r$  が大きいいためイオン伝導度には不利である。さらに [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> は、かさ高いので溶液の  $\eta$  を増大させ Li イオンの拡散能を低下させると思われる。一方、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> は  $r$  は小さいが Li<sup>+</sup> とダイレクトコンタクトする傾向が強く Li<sup>+</sup> イオンの数を減少させるため、やはり好ましいアニオンではない。結局、最もバランスのとれた PF<sub>6</sub><sup>-</sup> が好ましいアニオンといえる。

### 4 発表、出版実績または予定

Journal of Electrochemical Society に投稿予定

### 参考文献

[1] S. Soetens et al., J. Chem. Phys., A102, 1055(1998)

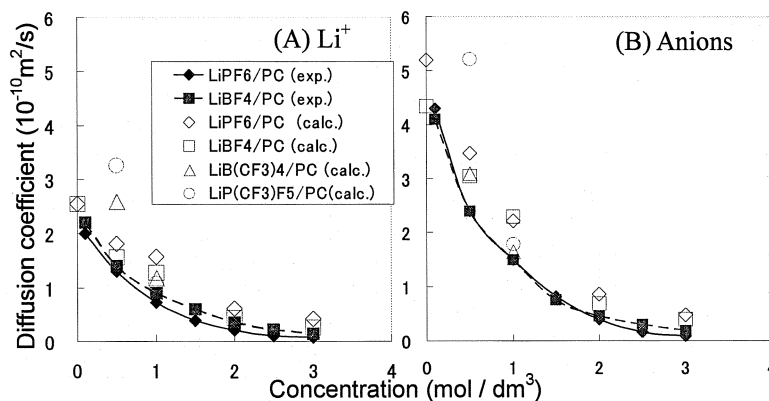


図1 The self diffusion coefficients as a function of salt concentration by experimental (closed symbols) and calculation (open symbols).

# 活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討

## Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups

○新矢 時寛、池田 浩人、湯川 美穂（福岡大 薬）

### 1 研究目的、内容

多くの生体内反応の第一段階である deprotonation 反応や、deprotonation 反応によって生じるアニオン性分子と求電子分子との反応機構解明のために、塩基触媒による活性アルキル化合物の C=N 結合形成反応について、Gaussian03 を用い種々の検討を行っている。

### 2 研究方法、計算方法

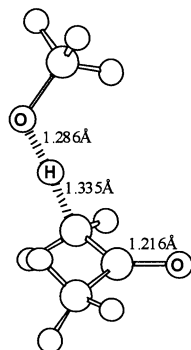
メチルアルキルケトン類  $\text{CH}_3\text{COR}$  ( $\text{R}:\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) と  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (または  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) との deprotonation 反応を検討している。H18 年度は、アルキル基の大きさの違いによるメチル基と塩基触媒との反応性の差異および反応の位置選択性を解明するために、塩基触媒の counter cation が反応系に参与するモデルと参与しないモデルを用い、気相中と  $\text{CH}_3\text{OH}$  中での計算を行った。

気相中における遷移状態 (TS) の構造最適化を HF 法で行い、IRC 計算によって反応系の complex (C-I) と生成系の complex (C-II) の最適化構造を求めた。各 complex (C-I、TS 及び C-II) の構造について、気相中での MP2 エネルギーを求め、さらに  $\text{CH}_3\text{OH}$  中での MP2 エネルギーを IPCM 法で求めた。

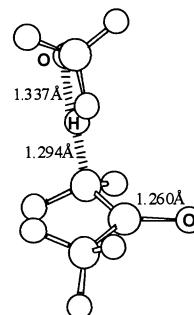
続いて気相中で最適化された各 complex の構造を元に、IEFPCM 法を用いて  $\text{CH}_3\text{OH}$  中での最適化構造と MP2 エネルギーを求めた。全ての計算の基底関数には 6-31+G(d,p)を用いた。

### 3 研究成果

一例として、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  と  $\text{CH}_3\text{O}^-$  との反応における TS の最適化構造を図1,2に示す。気相中と  $\text{CH}_3\text{OH}$  中での構造を比較すると、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  の分子面に対する  $\text{CH}_3\text{O}^-$  の配置が大きく異なる。また、deprotonation される水素原子に注目すると、 $\text{CH}_3\text{OH}$  中での TS の最適化構造の方が反応系により近い構造をとる事が判明した。さらに、 $\text{CH}_3\text{OH}$  中による溶媒効果を考慮したときの活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。図1の構造に溶媒効果を考慮した IPCM 法による  $E_a$  の値は 2.5 kcal/mol であり、図2に基づく IEFPCM 法による  $E_a$  の値は 5.3 kcal/mol であった。



気相中でのTSの最適化構造 (図1)



$\text{CH}_3\text{OH}$ 中でのTSの最適化構造 (図2)

発表、出版実績または予定

- 1) ★池田、湯川、新矢 *Chem.Pharm.Bull.* **55** 執筆中 (2007)

# 第一原理電子構造計算の拡張と物質設計

## Extension of ab initio electronic structure theory and material design

○藤原毅夫, 山元進, 星健夫,

井口雄介, 三浦沖, 野原善郎, 品岡寛 (東京大学・工学系・物理工学専攻)

密度汎関数理論の有効性とともにもその限界も詳しく知られるようになった。第1の課題として、密度汎関数理論 (DFT)を越える枠組みの中で励起状態あるいは強相関電子系を取り扱う手法として、GW 近似の拡張とプログラム開発、および動的平均場近似と DFT との結合を試みた。第2の課題として、超大規模系の量子力学的分子動力学手法の開発と応用を試みた。

### 1 密度汎関数理論を越える理論と強相関電子系の物性

#### 1.1 LDA+DMFT 法の開発と Ni, Fe, NiO の電子構造

LDA+DMFT 法 (DMFT=動的平均場理論) を化合物、スピン分極、軌道混成の大きな系へ適用を目指して、開発した。この方法では、逐次摂動法を用いる。一方で、この方法では、DMFT に LDA ハミルトニアンを直接接合し、従って d-軌道と s, p 軌道の混成も LDA での結果をそのまま用いる。この方法を強磁性 Fe (bcc)、強磁性 Ni (fcc)、および反強磁性 NiO に適用した。強磁性 Fe, Ni では電子-電子散乱のためにスペクトルは滑らかになるほか、d-バンド幅が狭くなるなどが示された。また強磁性 Ni のスペクトルでは、フェルミエネルギーより約 7eV 下に、スピン依存サテライト構造が現れる。NiO では、バンドギャップは約 4.3eV で、電荷移動型絶縁体としてのスペクトルを得ることができ、これまで議論されてきた多くの問題点を克服した。

#### 1.2 GW 近似および新しい GW 近似 (U+GW 法) の開発および、遷移金属酸化物の電子構造

GW 近似は DFT のような基底状態の変分原理に基づくものではなく、多電子の動的遮閉効果を摂動の最低次で取り込む方法である。GW 法はこの範囲で励起状態を取り扱うことができ、強相関電子系に対する方法論として、最も満足のいく形式の一つである。我々は GW 近似を、A 型反強磁性体である  $\text{LaMnO}_3$  に適用し、バンドギャップ、スペクトル形状、準粒子寿命などを議論した。[4] 今後はこの計算と、実験結果のより詳細な比較検討を期待したい。

一方、NiO や  $\text{V}_2\text{O}_3$  のバンドギャップの原因は、Hubbard Gap である。特に  $\text{V}_2\text{O}_3$  は常磁性相で圧力を加えることにより金属-絶縁体転移を誘起するなど、物理像は異なる。特に NiO や  $\text{V}_2\text{O}_3$  で、GW 近似の出発の波動関数が、より局在化していることが、GW 近似が良い結果を与えないという指摘が行われて久しい。そこで我々は通常 LDA (LSDA) を出発にして GW 近似を行うのに替えて、LSDA+U の結果を出発として、GW 近似を一回だけ行うことを考え、これを U+GW 近似と名付けた。この方法を、NiO,  $\text{V}_2\text{O}_3$  で行った。その結果、バンドギャップ、スペクトルなどの改善は著しい。

#### 1.3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の電荷・スピン秩序相の厳密対角化による研究。 [2]

Ni 層状ペロブスカイト系  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  における磁性と電子構造を論じた。この系は  $x=1/3$  で LSDA+U 法で計算すると、絶縁体、電荷・スピンストラップ構造を示し、実験と矛盾しない。しかし、 $x=1/2$  で属となり実験を説明することはできない。我々は、LSDA+U 法で求めたバンド構造および電子間クーロン相互作用、交換相互作用を用いて、多体ハミルトニアンを厳密対角化し、その結果実験を説明する、電荷・スピンストラ

イブ構造を得ることができた。重要なことは、異なる原子位置間に働く電子間クーロン相互作用が生む電荷ストライプ構造、および非常に小さな格子歪とコンシステントは軌道間電子ホッピングの異方性である。このために生じる僅かな電荷分布の歪が大きなスピン間の異方的秩序が、スピンストライプ秩序を生んでいる。

## 2 大規模電子構造計算理論の構築

### 2.1 大規模電子構造計算理論の展開とナノスケールプロセス.[3]

大規模電子「第一原理電子構造計算におけるオーダーN法（計算する系の原子数に比例して計算負荷が線形に増加する方法）の開発」とその具体的な系への実際の応用を目的としてきた。[5][7][8][9] ここでは、ワニエ表示による方法と Krylov 部分空間法による方法を組み合わせる処方を与え、multi-solver と名付けた。これは、実空間を分割して、それぞれに異なる手法を適用するハイブリッド法ではなく、「ヒルベルト空間」分割する。従って通常ハイブリッド法で電荷分布や波動関数に見られる人工的な不連続性はない。またヒルベルト空間の分割も固定的ではなく、波動関数の性格によってそれを得意とする方法を採用することができる。

### 2.2 多層ヘリカル構造を有する金ナノワイヤに対する2段階モデルとその電子構造.[1]

金ナノワイヤは多層ヘリカル構造をし、各層の円周上に並ぶ原子数は1層ごとに7原子ずつ変わっていく（魔法数）。これに対して、2段階形成過程モデルを提案し、電子構造を含む分子動力学により電子構造の変化を調べた。2段階モデルは、ヘリシティの無い fcc 構造から切り出した構造から出発し、①内殻と外殻の Au 原子間の結合の切断、②最外殻にある原子の滑りによる(111)-like 面の形成、という2段階によって起こる。これが実際の形成プロセスと全く同じものであるとは考えていないが、同様のプロセスが起こると考えている。これらが Au の s, d 電子によるエネルギー損得のバランスによって生じることを明らかにした。

## 3 発表論文等

[1] Two-stage formation model and helicity of gold nanowires, Y. Iguchi, T. Hoshi, and T. Fujiwara, cond-mat/0611738.

[2] Charge and spin stripe in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ , S. Yamamoto, Y. Hatsugai, and T. Fujiwara, cond-mat/07043323.

[3] Large-scale electronic structure theory for simulating nanostructure process, T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 10787 (2006)

[4] Electronic structure of antiferromagnetic  $\text{LaMnO}_3$  and the effects of charge polarization, Y. Nohara, A. Yamasaki, S. Kobayashi, T. Fujiwara, Phys. Rev. B **74**, 064417 (2006).

[5] Linear algebraic calculation of the Green's function for large-scale electronic structure theory, R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **73**, 165108, (2006).

[6] k-dependent spectrum and optical conductivity near metal-insulator transition in multi-orbital Hubbard bands, O. Miura and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn, **75**, 014703, (2006).

[7] A numerical method for calculating the Green's function arising from electronic structure theory, T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, Math. NA/0602652.

[8] Linear algebraic calculation of the Green's function for large-scale electronic structure theory, R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **73**, 165108, (2006).

[9] Large-scale electronic-structure theory and nanoscale defects formed in cleavage process of silicon, T. Hoshi, R. Takayama, Y. Iguchi and T. Fujiwara, Physica B **376-377**, 975 (2006).

# 分子軌道計算を基盤とする単核及び二核金属触媒の設計と開発

## Design and Development of Mononuclear and Dinuclear Catalysts with Aid of Molecular Orbital Calculations

○山中 正浩、平田 敬史 (立教大理)

### 1 研究目的、内容

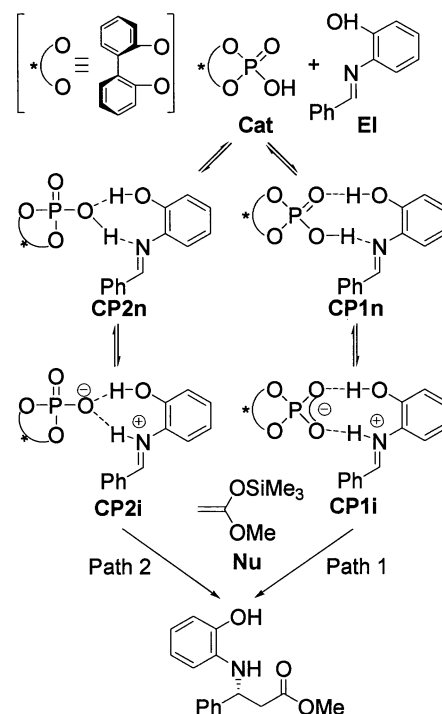
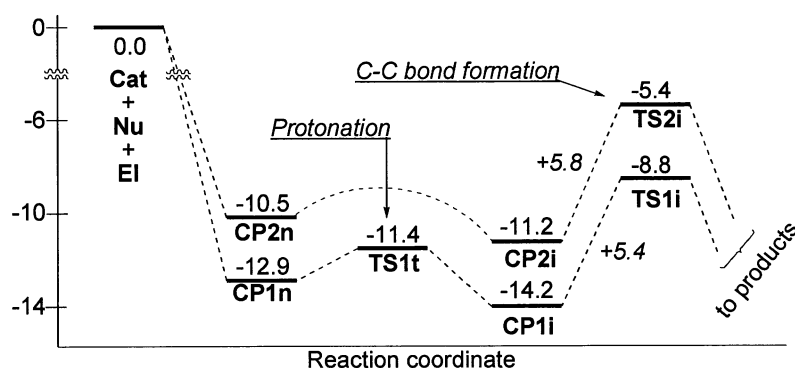
本研究では、現代の精密有機合成に適した汎用性・実践性を満たす合理的触媒設計開発を目的として、高精度量子化学計算に基づく金属触媒や有機分子触媒の設計・理論的解析を行っている。本年度は金属触媒との相補性の観点からキラルプレンステッド酸触媒による不斉マンニッヒ型反応について反応機構を検討した。

### 2 研究方法、計算方法

量子化学計算は Gaussian 98 及び Gaussian 03 プログラムを用い、BHandHLYP/6-31G\*レベルで行った。

### 3 研究成果

(*R*)-BINOL から調製されるキラルリン酸ジエステルは、キラルプレンステッド酸触媒として、イミンとケテンシリルアセタールとのマンニッヒ型反応に対して優れた不斉触媒作用を示す。本反応では、(a) イミン上のアリール置換基のオルト位に OH 基を有し、(b) キラルリン酸ジエステルの 3,3' 位に 4-ニトロフェニル基を有する時、良好な収率かつ高い不斉収率でβ-アミノエステルが得られる。本研究では、リン酸ジエステル(Cat)とイミン(EI)の2点配位機構(Path 1)と1点配位機構(Path 2)を比較検討した。Path 1, 2に対して、水素結合とプロトン化による2種類のイミンの活性化が考えられる。各定常点を構造最適化したところ、反応はプロトン化を経て進行しており(CP<sub>n</sub> → CP<sub>i</sub>)、リン酸エステル部位とイミンの2-ヒドロキシフェニル基が2点相互作用する反応経路(Path 1)が有利であることを見出した。また、TS1<sub>i</sub>とTS2<sub>i</sub>のエネルギー差について検討したところ、TS<sub>i</sub>におけるエネルギー差はCP<sub>i</sub>における熱力学的安定性の差に起因していることがわかった。



### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 山中, 秋山, 第 52 回有機化学関東支部シンポ, 2006 年 12 月, 新潟; 第 87 回春季年会, 2007 年 3 月, 大阪
- ★ 和田, 山中, 藤原, 宮里, 田中, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8887-8894. ★山中, 秋山, *J. Am. Chem. Soc.* *in press*

# 低原子価六族金属カルボニル錯体を触媒とする炭素骨格構築反応の機構解明

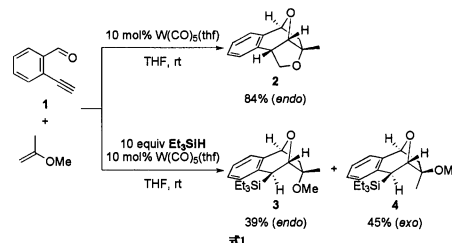
## Theoretical Studies on the Mechanism of Carbon-Carbon Bond Formations Catalyzed by Carbonyl Complexes of Group 6 Metals.

○岩澤 伸治, 原 貴宏, 伊藤 和太 (東工大院理工)

### 1 研究目的, 内容

当研究室では, *o*-エチニルフェニルカルボニル化合物と各種電子豊富オレフィンの混合物に対して  $W(CO)_5(thf)$  錯体を作用させると, 含酸素多環性化合物が良好な収率で得られることを見出している.

本反応において二置換オレフィンを用いると, 多環性化合物 **2** が良好な収率で得られるのに対し,  $Et_3SiH$  の共存下で反応を行うと **3**, **4** が約 1 : 1 の異性体混合物として得られる (式 1). ところで, シランを添加した条件下で生成する含ケイ素化合物の *endo/exo* 比が [3 + 2] 付加環化によって速度論的/熱力学的に生じるカルベン錯体中間体における *endo/exo* 比のいずれを反映しているかという点を解明するためには, 計算化学的な手法を利用して解析する必要がある. そこで, 鍵中間体であるタングステン含有カルボニルイリド **5** からの連続反応について反応経路を複数想定し, この点を明らかにすべく研究に着手した.



### 2 研究方法, 計算方法

THF の溶媒効果を含めるため, Onsager モデルによる 2 回の構造最適化の後に C-PCM による一点計算を行った. 計算は Gaussian 03 により行い, 構造最適化とエネルギー計算には B3LYP 混成 DFT を用い, 基底関数系としては W 原子に LANL2DZ を, 他のすべての原子に 6-31G(d) を用いた.

### 3 研究成果

イリド **5** と 2-メトキシプロペンの反応について計算を行ったところ (図 1), *endo* 型および *exo* 型の [3 + 2] 付加環化は, 速度論的には立体選択性を示さず, かつ熱力学的には *endo* 選択的であることが分かった. これより, Si-H 挿入体の *endo/exo* 比は, 速度論

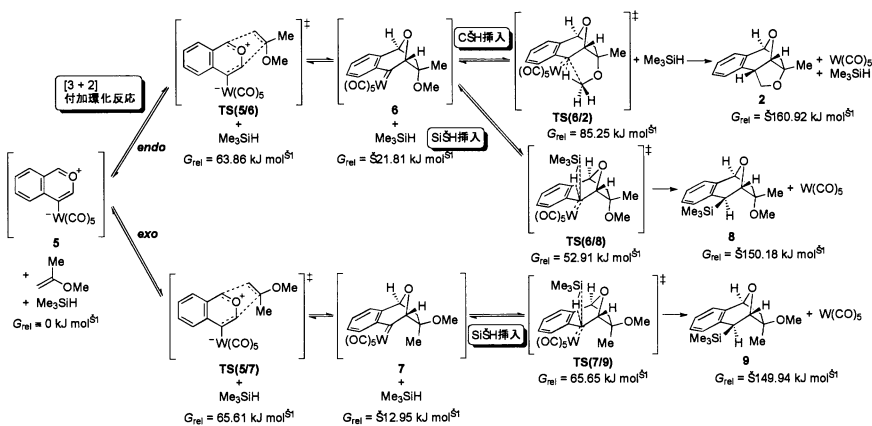


図1. タングステン含有カルボニルイリドからの反応経路.

的な [3 + 2] 付加環化によって決定づけられていることが示唆され, これはカルベン錯体中間体からの Si-H 挿入の活性化障壁の方が逆 [3 + 2] 付加環化よりも低いか高々同程度であることから支持される.

### 4 発表, 出版実績

- [1] Kusama, H.; Funami, H.; Shido, M.; Hara, Y.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2709–2716.
- [2] ★原, 舟見, 森, 草間, 岩澤, 日本化学会第 85 春季年会, 2005 年 3 月, 神奈川.
- [3] ★伊藤, 原, 森, 草間, 岩澤, 第 18 回基礎有機化学連合討論会, 2006 年 10 月, 福岡.
- [4] ★Ito, K.; Hara, Y.; Mori, S.; Kusama, H.; Iwasawa, N. IKCOC-10, Kyoto; November 2006.

# 密度汎関数法を用いた半導体薄膜の電子状態と輸送特性の第一原理的研究

## A first-principles study on the electronic structure and the transport properties of semiconductor thin films using the density functional theory

○山内 淳 (慶應義塾大学理工学部)

### 1 研究目的、内容

1980年代からいわゆるメゾスコピック系と呼ばれる分野が盛んに研究されてきた。メゾスコピック系とは、ミクロとマクロの中間のサイズ領域で、物理的には考えている系で中心的な役割を果たしている電子が散乱をあまり受けずにバリスティック (弾道的) に伝導する領域を指す。温度にも依るが、実際の大きさの目安としては、系の特徴的な長さスケールが  $1 \mu\text{m}$  以下のものを指すことが多い。このメゾスコピック領域の解析に中心的な役割を果たしてきたものの一つに有効質量近似が挙げられる。これは外場ポテンシャルの変化が原子スケールに比べて十分に緩やかであるという仮定の下に、シュレーディンガー方程式の質量を有効質量テンソルで置き換えれば、空間的に激しく変化する原子のポテンシャルの代わりに緩やかな外場ポテンシャルだけで、系の量子力学的な状態を記述できると言う非常に便利な近似である。ところが、近年では半導体加工技術の進歩に伴い、数 nm から sub-nm の構造スケールの系が作成できるようになってきた。sub-nm と言うと原子層にして、わずか数層であり、もはや有効質量近似が成立するための仮定となっている「原子スケールに比べて十分緩やか」な変化ではなくなっている。それでも場合によっては、有効質量はやはり重要な物理パラメタである。例えば、ある方向に閉じ込められた非常に薄い半導体薄膜を考えると、閉じ込めた方向と垂直な薄膜面内に限れば、有効質量近似の前提条件が満足されているので、有効質量テンソルを議論することは全く妥当であるし、後述のように半導体デバイスに影響を与える重要なパラメタとされている。本研究の目的は、このように系のある形状が微細化していくときに、どのような電子状態の変化が生じるかを系統的に調べることである。その中でも特に半導体薄膜がその厚さの減少に伴い、電子の輸送特性を端的に表す物理量である有効質量がどのように変化していくかに焦点をあてた。結論から言えば、ある種のパラメタ (結晶方位、薄膜厚さ、歪) の組み合わせでは、有効質量が発散することを示した。ここでの発散は、全方向ではなくある特定の方向でのみであるが、これにより例えば電子伝導の方向が制限されるなど、輸送特性には大きな影響を与えると期待できる。

本研究で対象としている半導体薄膜は以下で説明するように、応用上も極めて重要で、nm スケールのデバイスとして最も基本的な形状である。半導体デバイスの分野では、SOI(Silicon on Insulator)と呼ばれる構造が実用化され、Intel, AMD, IBM の高性能CPUとして市販されている。このSOI基板は100nm程度の厚さのSi薄膜領域がキャリア伝導を担っているもので、高性能化の要求とともに薄くなりつつあり、2003年末には1nmを切る厚さのデバイスのtransistor動作が確認されている。一方では、Si半導体の基本素子である金属酸化物電界効果トランジスタ(MOSFET)は微細化とともに、ゲート電極の制御性が低下してきており、これを打開するために、低下した分を数で補おうとするdouble gate, triple gate等のいわゆるmulti-gate構造が提案され、試作されている。これらのチャネルの基本構造は第一近似として半導体薄膜と考えることができ、有効質量はデバイス特性に密接にかかわってくる物理量となる。



## 2 研究方法、計算方法

絶縁体で挟まれたチャネル領域の半導体薄膜モデルとして水素原子で表面修飾した(001)、(110)、(111)面に配向したスラブモデルを採用して、電子状態について計算を行った。歪のモデル化は、面内に一様に歪ませそれに垂直な方向にはエネルギー的に緩和させたバルク結晶の格子定数を薄膜モデルに採用することで実現している。これらのモデルにおける原子数は、数原子 (sub nm 厚さ) から数百原子 (30nm 程度) である。この電子状態計算の際には、有効質量を初めとする輸送特性の他にも、有効質量近似から予想される band gap shift、valley shift 等についても検討を行った。計算方法は密度汎関数法を基礎とした擬ポテンシャル近似を用いた。Si にはソフトであることで定評のある Troullier-Martins 型のノルム保存型擬ポテンシャルを、末端水素に関しては ultrasoft 型を用いた。カットオフエネルギーは 20.25 Rydberg で、sampled k 点は 8 x 8、8 x 8、4 x 8 メッシュを <0 0 1>、<1 1 1>、<1 1 0> 閉じ込め方向のモデルについて採用した。汎関数としては、局所密度近似 (LDA : PW92) を用いた。計算に使用するプログラムは、東京大学に於いて、塚田捷教授 (現早稲田大) の下で我々が開発した TAPP(Tokyo Ab initio Program Package) という ultrasoft 擬ポテンシャルの使用が可能な平面波基底の標準的な第一原理計算プログラムである。有効質量は計算したバンドのエネルギー準位を 6 次多項式に数値的にフィッティングして求めた。

## 3 研究成果

<0 0 1>、<1 1 1>並びに<1 1 0>方向にそれぞれ閉じ込めた薄膜に閉じ込め方向と垂直な面に一様な歪みを印加したモデルを作成して、面に平行方向の有効質量について調べた。歪は平衡状態の格子定数を 1 とした相対値で表すことにする。例えば、1.0 は平衡状態 (応力 0 の歪なし) を表し、1.04 なら平衡の格子定数から閉じ込め方向に垂直な平面内に均等に縦横 4% ずつ広げた格子定数を採用していることになる。それぞれに ±4% の範囲内

で歪を印加して計算したが、バンドギャップが小さくであるという局所密度近似の良く知られた欠点のために、計算途中で金属的になってしまう系があり、一部欠損するデータがある。その結果、<1 1 1>並びに<1 1 0>方向に閉じ込めた系に関しては、有効質量テンソルのある成分が非常に大きな値をとることがわかった。図 1 に<1 1 1>方向に閉じ込めた Si 薄膜の縦方向有効質量を歪と閉じ込め膜厚 (nm 単位) の関数として描いたグラフを示す。有効質量の単位は真空中の電子質量

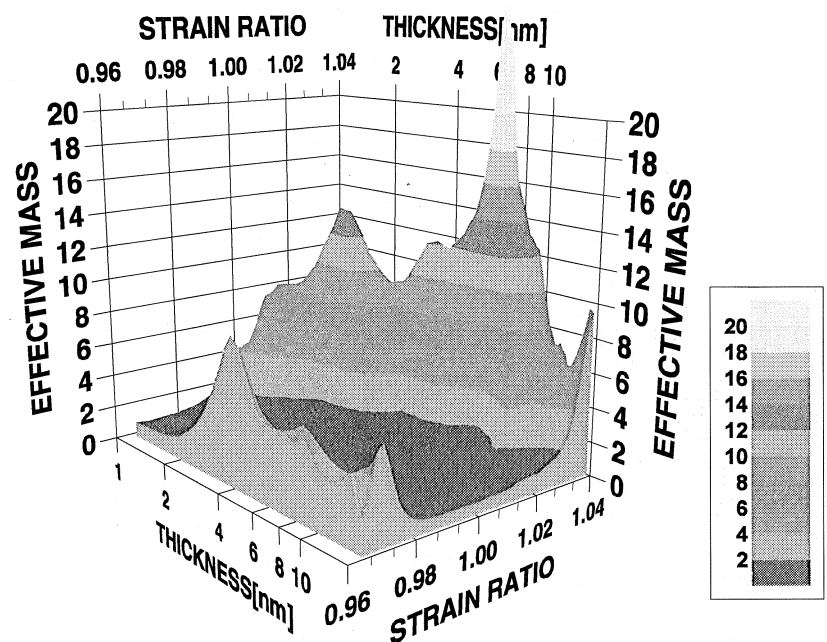


図 1. <1 1 1>方向に閉じ込めた Si 薄膜の縦方向有効質量

である。歪のないSiバルクはX方向に $0.84\Gamma-X$ 付近に伝導帯の下端が存在する。対称性から6個の電子ポケットが存在する。 $\langle 111 \rangle$ 閉じ込めにより、これらがそれぞれ6個の等価な電子ポケットに射影される。それぞれ楕円形をしており、 $\Gamma$ 点から放射状に向かう方向（縦方向）、これは楕円の長軸方向と一致するが、の成分に異常に大きな値が見つかった。

薄膜でも厚さが10nmを越えるとかかなりバルクと近い性質を示すようになってくると期待される。そこで、この有効質量の異常増大について歪の影響を調べるために、バルクの有効質量と比較したのが図2である。薄膜は約15nmの膜厚のもので96原子層に対応する。ここで薄膜とバルクについてそれぞれ、○と●は有効質量、xと+はブリュアンゾーン（BZ）境界を1として極小点の位置を分数座標で表したものである。有効質量については、バルクと十分厚い薄膜ではバルクの逆質量テンソルを閉じ込め面に射影したものが対応するために、定量的にはずれが生じているものの定性的挙動は良く一致している。また伝導帯下端の位置は定量的にも非常に良く一致している。バルク、薄膜どちらも歪が1.04並びに0.97付近に有効質量が極端に大きくなる箇所があり、これは丁度極小点が1、つまりBZ境界に位置することと対応している。つまり、歪が小さいときには二重極小であった伝導帯下端が一重極小になるときに有効質量が発散することが示されている。実は、このように二重極小から一重極小になる場合には厳密に有効質量が発散することが、二次相転移におけるLandauの現象論と同様の取り扱いで解析的に示すことができる。このようにバンド構造が歪により変化する原因は、歪による対称性の低下により、歪無しの場合には縮退していたX点の伝導帯下端のバンドが大きく分裂して下がってくるからである。

さて以上から図1の有効質量が発散する領域は、伝導帯下端のバンド構造が二重極小から一重極小に変化する境界線上に位置すると理解できるが、興味深いのは歪だけでなく、閉じ込め厚さが影響していることである。図1ではややわかりにくいだが、発散線は膜厚が減少するにつれて歪が減少する方向へ緩やかにカーブしている。これについて定性的には有効質量理論により説明可能である。

$\langle 110 \rangle$ 方向に閉じ込められた薄膜の場合には、 $\langle 111 \rangle$ 方向の場合と異なり、二種類の電子ポケットが生じ、 $\langle 001 \rangle$ 方向に存在する電子ポケットに対して同様の議論が成立する。一方、 $\langle 001 \rangle$ 方向の閉じ込めでは、 $(001)$ 面に平行方向の様な歪はX点での伝導帯下端のバンドを分裂させないため、 $\langle 001 \rangle$ 閉じ込めでは有効質量の発散は見られない。

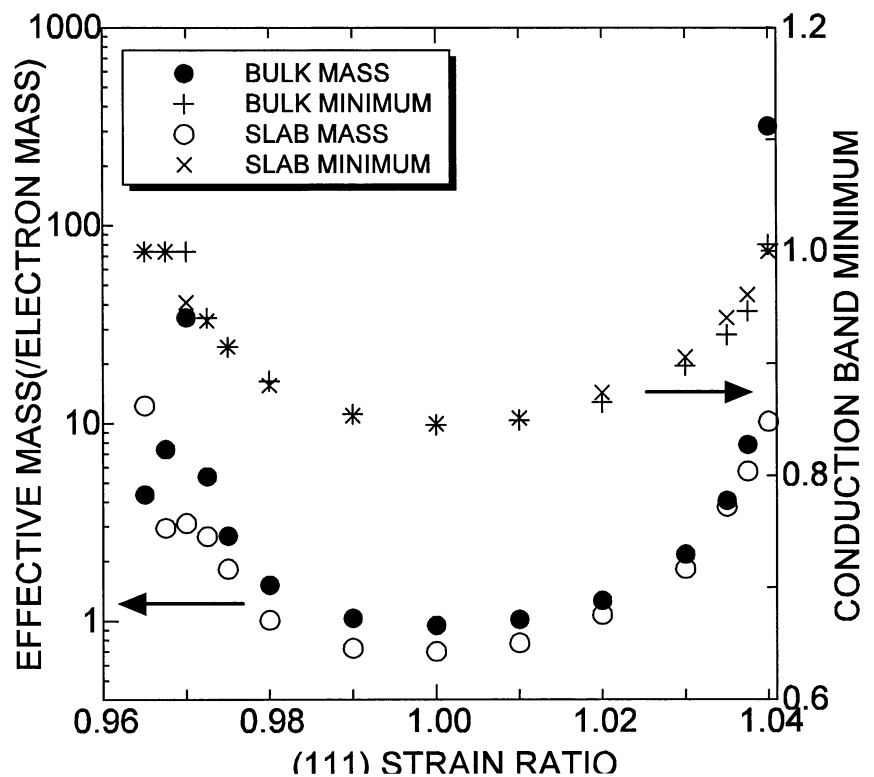


図2.  $(111)$ 面内に歪ませたバルク並びに薄膜の縦方向有効質量と極小位置

## 4 発表、出版実績または予定

### 4.1 発表

- ★ 山内 淳、「歪みSi薄膜における有効質量異常：第一原理的研究」日本物理学会 2007年春季大会、鹿児島大学郡元キャンパス（2007年3月）
- ★ 山内 淳、「歪SGOI及びSOIにおける有効質量の発散とその物理的起源」、科研費特定領域研究会 シリコンナノエレクトロニクスの新展開—ポストスケーリングテクノロジー—成果報告会（2007年3月）
- ★ J. Yamauchi, “Electronic transport properties of strained Si thin films”, 28<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Vienna, Austria (2006年7月).
- ★ J. Yamauchi, “Effective Mass Anomalies of Strained Silicon Thin Films and Crystals: a first-principles study”, 2006 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices: Science and Technology (2006年11月)

### 4.2 論文

山内淳、「第一原理計算の諸条件：サンプルk点、カットオフ・エネルギー、擬ポテンシャル」、表面科学 Vol.28, No.3, pp.135-143 (2007).

- ★ J. Yamauchi, “Electronic transport properties of thin channel regions from SOI through GOI: A first-Principles study”, Thin Solid Films **508** 342 (2006).
- ★ J. Yamauchi, “Electronic transport properties of strained Si thin films: Effective mass anomalies”, Proc. of 28<sup>th</sup> Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors (accepted).
- ★ J. Yamauchi, “Effective mass Anomalies of Strained Silicon Thin Films: surface and confinement effects”, Jpn J. Applied Physics (in press).

# QM/MM 法による量子化学計算から生体分子の動的構造を解明する

## Dynamic Structure of Biological Molecules Revealed by QM/MM Quantum Chemical Calculations

○海野 雅司 (佐賀大学理工学部)

### 1 研究目的、内容

タンパク質などの生体分子の構造を解析する手法にラマン分光法や赤外吸収分光法などの振動分光法がある。分子振動は分子の構造や分子のおかれている環境に敏感なため、重要な構造解析手段として使われてきた。またパルスレーザーなどを用いることでピコ秒程度の時間領域で分子構造の変化を追跡できる点も特徴の一つである。しかし、対象分子がタンパク質などの巨大分子の場合、観測した振動スペクトルの解釈は容易ではない。そのため、一部のいわゆる“マーカーバンド”を用いたパターン認識的な解釈に留まることが多く、実験データが本来もっている情報を十分に活用出来ていない。そこで我々タンパク質などの生体分子の振動スペクトルの解析に量子化学計算を積極的に取り入れた研究を行ってきた。特に2006年度はいくつかの青色光受容タンパク質ならびに芳香族アミノ酸側鎖について振動解析などを行った。

### 2 研究方法、計算方法

本研究では青色光受容タンパク質としてイエロープロテイン (Photoactive Yellow Protein)、BLUF および LOV ドメインを有するタンパク質を用いた。計算は結晶構造をもとにした活性部位モデルや発色団部分を量子化学計算 (QM) で取り扱い、その他のタンパク部分を分子力学法 (MM) で計算する QM/MM 計算を行った。またチロシンならびにトリプトファン側鎖モデルについても、振動スペクトルに対する水素結合の効果やコンフォメーション変化の影響について検討した。以上の計算には全て Gaussian03 を使い、構造最適化および振動解析を行った。

### 3 研究成果

まずイエロープロテインについては活性部位モデルについての振動解析を行い、発色団由来の振動スペクトルについて帰属を行った (図1)。またラマンスペクトルと既報の赤外吸収スペクトルの比較から、赤外吸収スペクトルについても多くのバンドを帰属することができた。この研究により振動分光を用いたイエロープロテインの光反応機構の研究がおおいに発展すると期待できた。

また BLUF タンパク質については活性部位に存在し、機能発現の鍵を握るグルタミン残基が存在する。しかし、複数のグループから報告された結晶構造ではグルタミン側鎖の配向を決定できず、未解決問題となっていた。このグルタミン側鎖の配向は BLUF タンパク質の機能を理解する上で鍵を握ることから、我々はアミノ酸置換体を用いた実験ならびに量子化学計算による研究から側鎖の配向決定を行った。この研究により、BLUF タンパク質の光反応機構を明らかにする上で重要な未解決問題を解決することができた。

BLUF タンパク質と同様にフラビンを発色団とする青色光センサーに LOV ドメインを有するタンパク質がある。LOV ドメインはフォトロピンなど主に植物の光センサーとして機能している。LOV ドメインと BLUF ドメインの発色団は同じであるが、その光反応機構は大きく異なることが知られている。即ち、LOV ドメインでは活性部位に Cys 残基があり、Cys のイオウ原子とフラビン環の炭素原子間に C-S の共有結合が形成さ

れる (図 1)。しかしこのフラビン-Cys 付加物のラマンスペクトルは未だ報告がない。そこで我々は FKF1 の LOV ドメインについて暗状態ならびに明状態のラマン測定を行った。更に、既報の赤外吸収データも参考にして量子化学計算に基づいた振動解析を行い、発色団の振動スペクトルの帰属を行った。

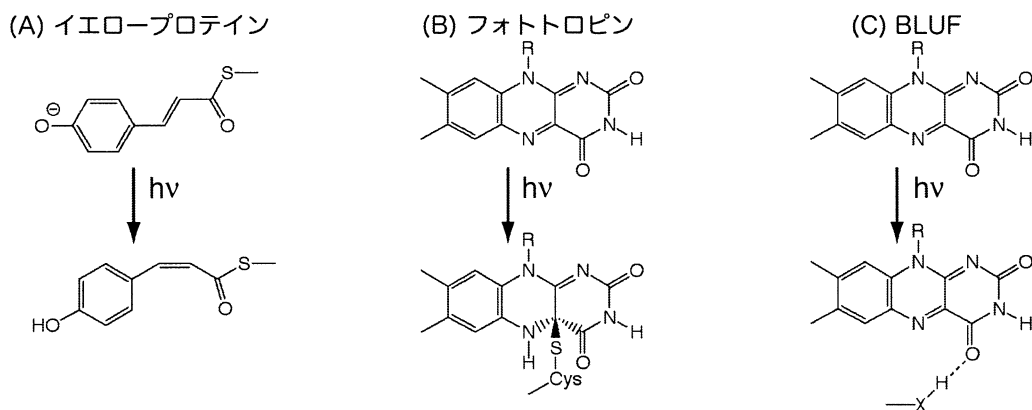


図 1. 3つの青色光受容タンパク質の発色団の構造と光反応

またタンパク質のラマンスペクトルを測定する際の励起波長として 220-250nm 光を用いた紫外共鳴ラマン分光法では、タンパク中に存在する芳香族アミノ酸残基であるチロシンおよびトリプトファン振動スペクトルを選択的に測定することができる。これらの芳香族アミノ酸側鎖の振動スペクトルはモデル化合物を用いた実験結果に基づいて解析・解釈されてきたが、量子化学計算による検討はほとんど行われていない。そこで、本研究では芳香族アミノ酸残基であるチロシンおよびトリプトファンについて、その振動スペクトルに対する周辺環境の効果や側鎖のコンフォメーションの効果量子化学計算による振動解析で検討した。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★ Unno, Yamauchi, Biochemistry and Molecular Biology of Sensor Enzymes and Proteins, Satellite Meeting of the 20th IUBMB International Congress of Biochemistry and Molecular Biology and 11th FAOBMB Congress, 2006 年 6 月 Sendai
- ★ 海野, 増田, 小野, 山内 第 33 回生体分子科学討論会 2006 年 7 月 名古屋工業大学
- ★ Unno, International Workshop on Protein Dynamics and Biological Applications of Time-resolved Spectroscopy, 2006 年 6 月 Kobe
- ★ Unno, Masuda, Ono, Yamauchi, The 20th International Conference on Raman Spectroscopy 2006, 2006 年 8 月 Yokohama
- ★ Unno, Japan-China Crossover Science Symposium (JCCSS) 2006, 2006 年 10 月 Mito
- ★ Unno, Fifth East Asian Biophysics Symposium & Forty-Fourth Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, 2006 年 11 月 Naha
- ★ Unno, Masuda, Ono, Yamauchi, 3rd International Forum: IFSC 2006 Winter. New Waves in Supramolecular Chemistry and Superstructured Materials, 2006 年 12 月 Kumamoto
- ★ Unno, International Symposium on Biological Application of Vibrational Spectroscopy, 2007 年 3 月 Hyogo
- ★ Unno, Masuda, Ono, Yamauchi *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5638 (2006).
- ★ Unno, Kumauchi, Tokunaga, Yamauchi *J. Phys. Chem. B* 110, 2719 (2007).

# 分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究

## Molecular Orbital Studies on Intra- and Inter-Molecular Electron Transfer

○ 田仲 二朗、 田仲 智津子 (神奈川県 理学部)

### 1 研究目的、内容

#### 1.1 銅酸化物超伝導体の電子構造

各種類の銅酸化物超伝導体の電子構造を、特徴づける電子構造を明らかにする目的で、モデル クラスタについて、分子軌道計算を行ってきた。現在各種類の銅酸化物超伝導体について得られた結果を、比較検討中であり、これらについての報告は次年度に行う。超伝導体は、一般に転移温度が同位体効果を示すことが知られているが、これについての *ab initio* 法による研究報告はまだなされていない。今年度はこれについて、数種類の超伝導体のモデル クラスタについて、筆者の考えている、超伝導状態の考え方によって、定量的な同位体効果の計算を行った。

#### 1.2 化学発光性分子の電子構造

化学発光効率の高い分子のモデルである、*m*-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の化学発光メカニズムについて、詳細に研究を進める。とくに異性体の分子である、*p*-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane では、発光効率が著しく低く、同じ *m*-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane でも、*syn* 体は、*anti* 体に比して、発光効率が低くなっている原因を研究する。

### 2 研究方法、計算方法

2.1 同位体効果が報告されている超伝導体として、古くから、Hg, Pb, Sn, Tl などの単体金属が知られており、最近では、 $MgB_2$  が大きな同位体効果を示すことが報告されている。この大きさを見積もるのに、Gaussian G03 プログラムにより、モデル クラスタについて、一重項と三重項のように、電子状態が異なる場合の振動状態を計算して、pair potential への影響を見積もった。ここで  $MgB_2$  のモデル クラスタについて、計算した結果を説明する。normal state は一重項状態で、三重項状態は超伝導状態の代わりに、異なる電子状態を表すモデルとして使った

2.2 これまでに *m*-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の熱分解過程のポテンシャル エネルギー曲線と、その際の Mulliken charge density, Spin density を Gaussian G03 プログラムで計算してきたが、今回 HOMO, LUMO などの、分子軌道エネルギーの値について、考察した。また電子密度の変化も、詳細に検討した

### 3 研究成果

#### 3.1 $MgB_2$ モデル クラスタの Ab Initio DFT 計算

$MgB_2$  は、二層構造の比較的簡単な構造であるにもかかわらず、39K の高い  $T_c$  を示す超伝導体であることが、秋光らにより発見された。これの超伝導状態を研究するモデルとして、図 1 に示す  $Mg_8B_{16}H_{10}$  のモデル クラスタについて、B(11), B(10), Mg(24), Mg(26) の組み合わせの異なる 4 種類の同位体組成のクラスタについて、最適化構造を計算して、それらの一重項状態と、三重項状態の振動数を計算した。多数の振動モードの中で、図 1 に示す振動が電子対の形成に有効な振動であろうと推定して、その振動数を表 1 のように求めた。一方超伝導状態 (S) と 通常金属状態 (N) とは、電子状態が異なるので、振動の potential curve

が異なった形をしている。超伝導転移において、図 2 に示すような振動エネルギーの変化が、電子的エネルギーの差からくる pair potential  $2\Delta$  に、同位体効果による振動エネルギーの差  $\delta$  を、加えたものが、最終的な pair potential を与えるとして、B の同位体効果を定量的に、説明した。 $^{24}\text{Mg}$  の二つのクラスターについての S-T の振動数の  $\delta$  は  $2.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $^{26}\text{Mg}$  の二つのクラスターの場合の  $\delta$  は  $2.5\text{ cm}^{-1}$  で、これらのエネルギー差を、pair potential  $14\text{ meV}$  に加えて Tc ( $39\text{ K}$ ) への影響を考慮すると、Tc に対する、 $0.9\text{ K}$  から  $0.95\text{ K}$  の大きな同位体効果を説明できる。この結果は、従来定性的にしか議論されていない、いわゆる超伝導の phonon mechanism に、新しい視点を提供し、定量的な議論を可能にしたものである。

図 1

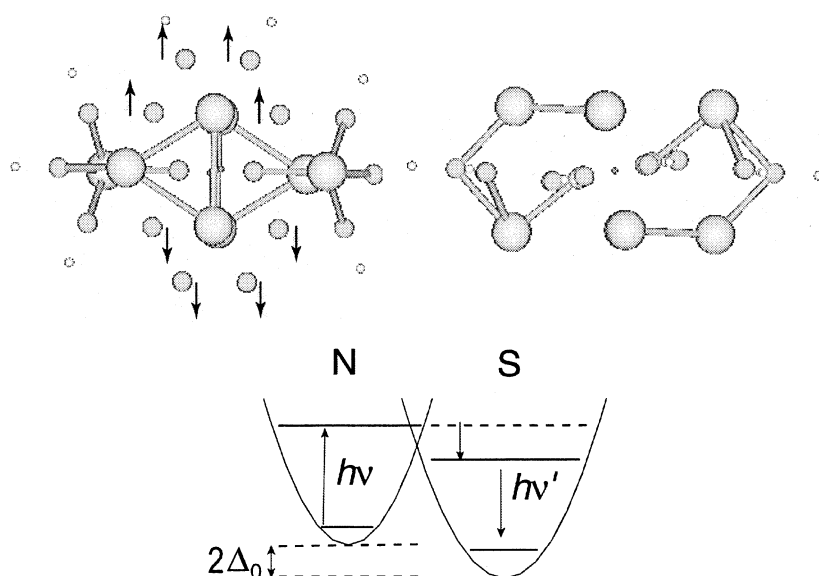


図 2

表 1

B(11) Mg(24)	(S)	444.4	(T)	426.1	$\delta$	18.3 cm <sup>-1</sup>
B(10)Mg(24)	(S)	462.5	(T)	441.5	$\delta$	21.0 cm <sup>-1</sup>
B(11) Mg(26)	(S)	442.8	(T)	422.9	$\delta$	19.9 cm <sup>-1</sup>
B(10)Mg(26)	(S)	461.2	(T)	438.8	$\delta$	22.4 cm <sup>-1</sup>

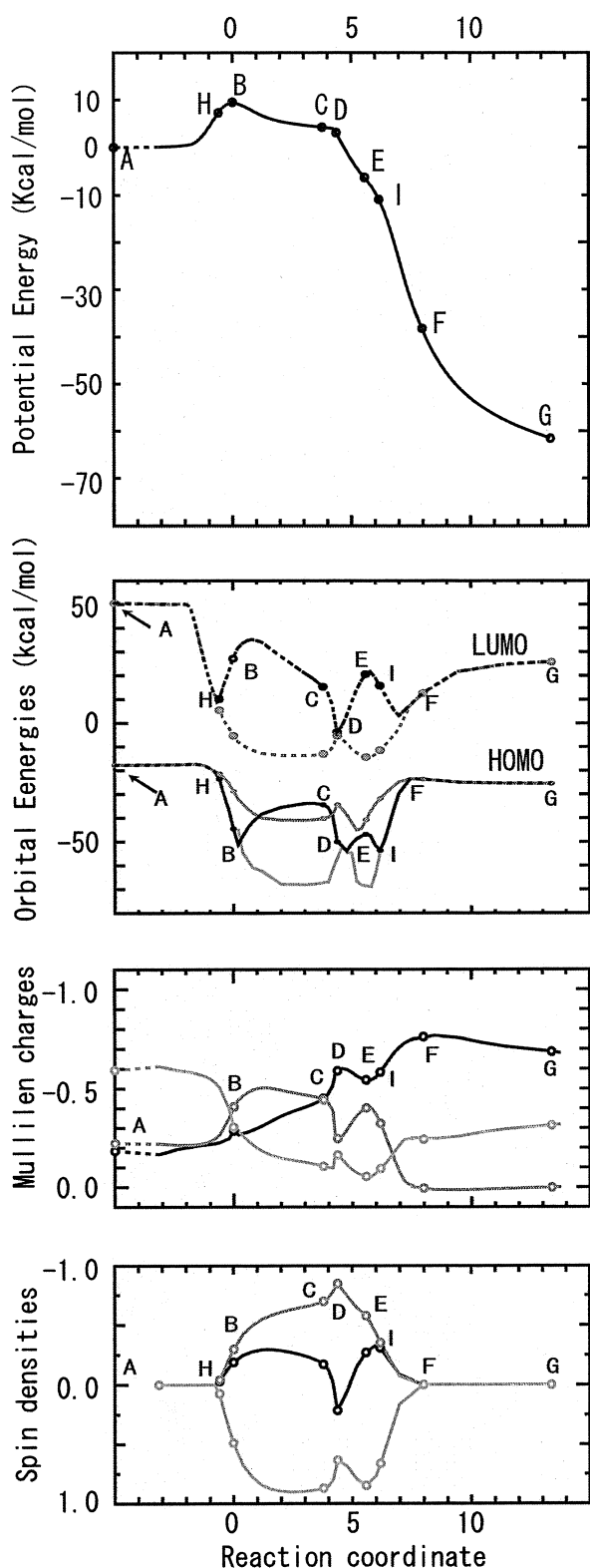
この表の 3 列と、5 列の数字は、 $\text{Mg}_8\text{B}_{16}\text{H}_{10}$  の一重項状態の 41 番目と、三重項状態の 39 番目の振動形が同じであるのでそれらの値を示し、これらのエネルギー差  $\delta$  を 7 列目に示した。

### 3.2 分子内電荷移動と電子移動

従来電荷移動という言葉と、電子移動という言葉は、厳密に使い分けられてはこなかった。今回 m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の分子内電荷移動にはじまる、複雑な電子移動過程を経ての、分子内電荷移

動励起状態の出現による、化学発光メカニズムを明らかにできたので、その結果の概要を説明する。

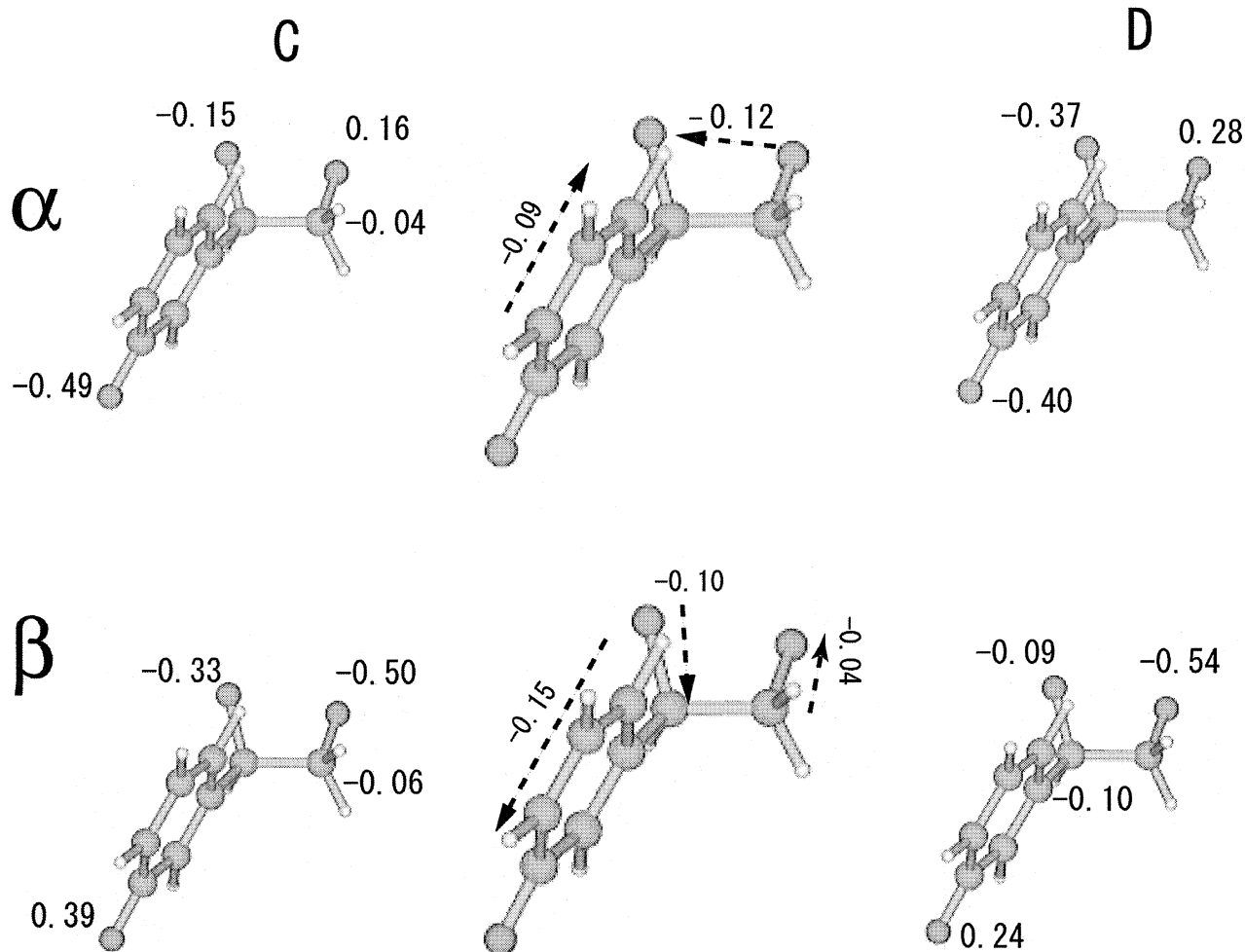
図 3 は m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の anti 異性体についての結果である。



図を一見して分かることは、C と D の間で、複雑な電子移動過程が起こっていることである。実際にこのことを、詳しく見るために、C と D の間での、 $\alpha$ -spin の電子密度と、 $\beta$ -spin の電子密度の移動の様子を、各原子上に示すと、下図のようになる。

図の top は、反応の始点 A から、遷移状態 B をへて、中間状態 C, D を経由して、分子が分解していく過程の potential energy curve である。反応の始状態 A と遷移状態 B とのエネルギー差は反応の活性化エネルギーで、実験結果とよく一致した値が得られた。図 3 upper middle は、上記反応の各点に対応した HOMO と LUMO の軌道エネルギーで、H から F の点までの間で、赤線で示した曲線は、 $\beta$ -HOMO と  $\beta$ -LUMO のもので、黒線は  $\alpha$ -HOMO と  $\alpha$ -LUMO を示し、緑線は phenoxide group に大きな存在確立のある  $\alpha$ -MO の軌道エネルギーの変化を表している。lower middle の図はこの間の Mulliken charge density の変化を示し、緑線は、phenoxide group の値、黒線は、phenoxide 基についた carbonyl group の値を、赤線は、dioxetane 環の端にある、carbonyl group の値をしめす。一番下の図は、同じ経過についての、Atomic spin density の変化を各グループについて示した。Top の図の H の点は、ここから biradical 状態が出現した点であり、A から H までの電子密度の変化は、電荷移動として取り扱い、H 点から F 点までの変化は、電子移動として、考えるべきである。すなわち RHF 軌道で取り扱える、電子密度の変化は電荷移動で、UHF 軌道で表現される電荷密度の変化は、電子移動が原因になっていると考える。A から H までの間の構造変化によって、phenoxide group にある HOMO の波動関数が、dioxetane 環の O-O 反結合軌道と重なり合うことで LUMO の顕著な安定化が起こり、H 点での電子移動を起こすことになっている。O-O 結合、C-C 結合の切断がおこる B.. F の間は、系の電子状態は UHF 関数で記述される。





ここで、左の C と、右の D とで、各原子上の数字は、それぞれの原子上の  $\alpha$ -電子、 $\beta$ -電子の密度であり、phenoxide group については、まとめて表示した。3 図の軌道エネルギー変化でわかるように、C 点と D 点の間で、大きな変化がおこり、このところで、励起状態が生ずることが、示された。その際  $\alpha$ -spin をもつ電子と、 $\beta$ -spin をもつ電子は、移動の向きは全く異なった大きな移動をしており、電子密度の変化は、個々の電子の移動を考えて、考察する必要性を示している。このように、従来厳密には区別されていない、電子移動と、電荷移動の概念は、spin まで考慮して論ずる場合は、電子移動として、考えねばならない。

#### 4 発表、出版実績または予定

発表 1. J. Tanaka, 19<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity, November 2006, Nagoya

2 田仲 智津子、田仲 二郎、松本 正勝 生物発光化学発光研究会

2006 年 7 月 (東京)

論文 1. J. Tanaka, Physica C, in press (2007)

# 生体分子の機能発現反応に関する理論的研究

## Theoretical research on reaction mechanisms in biomolecules

○星野忠次、畑 晶之、片桐大輔、森 健一、佐藤慶治、  
大出裕高、藤 秀義 (千葉大学大学院薬学研究院)

### 1 研究目的、内容

蛋白質や酵素の高次構造が生み出す分子間相互作用は、特定の化学反応を誘起し、この化学反応の連鎖が生命活動の根幹になっている。従って、蛋白質の持つ特定の高次構造によってもたらされる化学素反応と、その素反応間の連鎖関係を明確に掌握して行くことが、これからの分子生物学の主要な研究課題の一つであり、これを本プロジェクトの目的としている。本年度は、(a)ヒト白血球抗原(HLA)、(b)糖鎖結合脂質二重膜、(c)抗 HIV 薬の設計という項目について、その機能発現機構に関する理論的解析を行った。

### 2 研究方法、計算方法

計算には、ab initio MO法、DFT法、分子動力学法を用い、分子研ライブラリープログラムとしては Gaussian03 等を利用した。分子動力学法には、AMBER8 ならびに NAMD を利用した。

### 3 研究成果

#### 3.1 ヒト白血球抗原(HLA)によるエピトープの認識

癌細胞やウイルスに感染した細胞は、これら細胞由来のタンパク質のペプチド断片(Epitope)をヒト白血球抗原(HLA) class I に結合させ、細胞表面に提示する。この Epitope と HLA の複合体を細胞傷害性 T 細胞(CTL) が認識し、癌細胞やウイルスに感染した細胞は CTL によって溶解され細胞ごと排除される。この免疫システムを誘導するワクチンの開発は、癌やウイルス感染症治療に有効である。CTL による免疫機能を誘導するには、CTL が認識する Epitope を決定する必要がある。但し、実験的に誘導 Epitope を決定するには、多くの労力を必要とする。そこで分子動力学計算に基づくコンピューターシミュレーションにより、CTL 免疫システムを誘導する Epitope の探索を試みている。免疫システムの1つである細胞性免疫では、まず細胞内で癌細胞やウイルスのタンパクがペプチドに分解され、小胞体に運ばれる。この Epitope と呼ばれるタンパクの 8~10 残基ペプチドは、小胞体に局在するヒトの主要組織適合抗原複合体 class I である HLA (Human Leucocyte Antigen) class I 分子と結合して複合体を形成し、細胞表面に輸送される。細胞表面に提示された Epitope/HLA class I 複合体を細胞障害性 T 細胞 (CTL) が認識し、免疫が賦活化される。研究では、特定の癌細胞の表面に提示されている Epitope と HLA class I 複合体の組み合わせをコンピューターを用いて決定する。今年度は、ドッキングシミュレーションと分子動力学計算の組み合わせで、癌細胞に対する CTL の誘導に有効な Epitope の1つを、同定することができるか否かを検証した。食道癌などの消化器系の扁平上皮癌に有効な 9 残基 Epitope として、CMTWNQMNL が同定され報告されている。最近の研究で、この

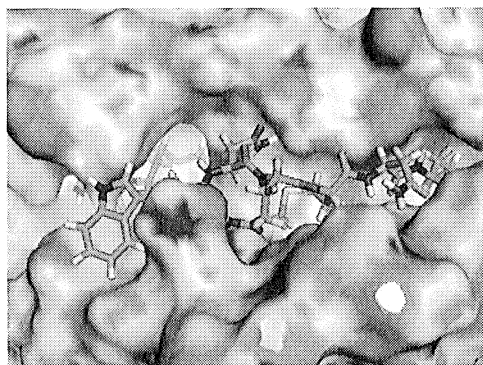


図1：HLA-A2402 タンパク質と9残基 Epitope CMTWNQMNL の結合構造。Epitope をスティック表示で示す。

ペプチドの変異 Epitope CYTWNQMNL は、さらに高い免疫活性を示すことが分かった。一方で、変異 Epitope CATWNQMNL の免疫活性は大きくない。これらの9残基 Epitope と HLA-A2402 の結合複合体を、ドッキングソフトウエア (GOLD) を用いて作成した。引き続いて、分子動力学計算を実行した後に、MMPBSA 法ならびに MMGBSA 法で結合エネルギーを算出した。CMTWNQMNL では、-59.2kcal/mol (MMPBSA) の結合エネルギー値が、CYTWNQMNL では-61.9kcal/mol となり、CATWNQMNL では-46.4kcal/mol と算出された。また、MMGBSA 法でも同様のエネルギーの変化を示し、確かに実験で測定された活性の傾向を再現できることが判った。現在、上記とは異なる配列で活性の強いアミノ酸の組み合わせを探索中であり、コンピューターを用いて有効な Epitope を予測することを試みている。

### 3.2 糖鎖結合脂質二重膜の形状解析

生命の基本単位である細胞は、細胞膜によって外界から隔てられ、特異な反応場を形成している。薬物受容体の多くも、細胞膜上に存在しており、細胞膜の影響なしには、その機能を発揮することはできない。また、糖鎖は、細胞膜やタンパク質表面に結合し、様々な機能を付加している。生体分子の分子動力学シミュレーションは、AMBERやCHARMMなどの汎用力場の登場により、多くの成果を収めてきた。しかし、膜や糖鎖は、タンパク質と異なり、計算の初期構造を構築することが難しいため、生体膜あるいは膜に糖鎖が結合した糖脂質二重膜のシミュレーションはあまり例がない。MDシミュレーションにおいて、精密な初期構造を構築することが、実験結果を反映するために必須である。生体膜の特徴として、生体膜は多種の脂質の混合物である、表裏で脂質が非対称な組成で分布している、性質の似た脂質がクラスターを形成する、糖鎖は分岐した構造を持つ、糖が結合した糖脂質が存在する、などが挙げられる。また生体分子のMDシミュレーションの結果は、イオン濃度などの周囲の環境に大きく影響を受けることが知られている。そこで我々は、どんな生体膜や糖鎖でも自動で構造を構築し、生体条件に近い構造を作成するプログラム GLYMM (GLYcan and Membrane Modeling) を開発してきた。本研究では、糖脂質二重膜に関してGLYMMで作成した構造を用いてMDシミュレーションを行い解析を行った。

糖脂質分子の1つであるGM1ガングリオシドは、アミロイドβタンパク質の凝集に関与すると報告されている。アミロイドβタンパク質の生体膜表面への吸着凝集は、アルツハイマー病やダウン症などの脳神経疾患の原因と考えられている。実験では、GM1ガングリオシド20%にフォスファジルコリン(POPC)を80%含んだ膜 (GM1/POPC = 20 : 80) ならびにGM1ガングリオシド20%にスフィンゴミエリン(SM)と40%とコレステロール(CHL)を40%含んだ膜 (GM1/SM/Chol = 20 : 40 : 40) について、アミロイドβの吸着を行ったところ、後者のみにアミロイドβは凝集するという知見が得られている。そこでこれらの2種類の膜をモデル化して計算機シミュレーションを実行した。生体膜モデルはGLYMMを用いて構築した。これらに対して、310K、1atm で10nsのMDシミュレーションを行った。溶媒として水分子を用い、さらに [NaCl] = 150 mMとなるようイオンを周囲に発生させた。計算を簡略化するために、重原子-水素原子間にSHAKE近似を用い、周期境界条件下でPME法を適用した。また12 Åのcut-offを用いて近距離のクーロン項とvdW項を計算した。計算プログラムは

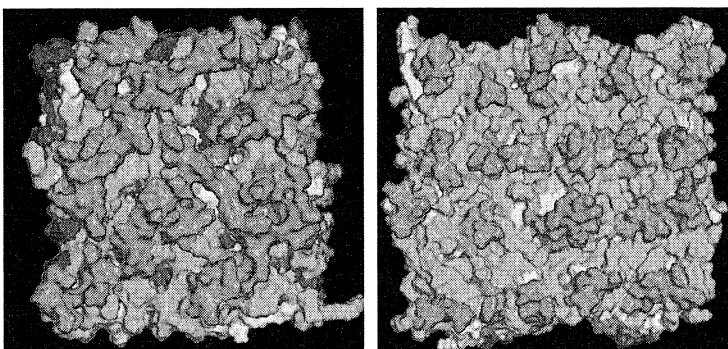


図2：GM1 ガングリオシドを含んだ糖脂質二重膜の表面構造。(左) GM1/SM/Chol = 20 : 40 : 40。(右) GM1/POPC = 20 : 80。左の組成の場合に、GM1 クラスターが形成する。

NAMDを用いた。力場パラメーターは、脂質には charmm27\_lipid, 糖鎖には PARM22を用いた。

図2に、糖脂質(GM1)二重膜の MD シミュレーション後の構造を示す。コレステロール(Chol)を含むスフィンゴ脂質(SM)系では、糖鎖がクラスターを形成した。一方でコレステロールなしのリン脂質(POPC)系では、糖鎖は離れて分布した。糖脂質(GM1)の含有量は両者の膜で同じであるが、膜の構成分子の組成により、表面形状に大きな違いが現れることが判明した。コレステロール(Chol)を含む膜では、膜厚が大きく、計算終了後には4.7nm となった。実験ではこの混合膜の膜厚は測定されていないが、純粋な SM からなる膜は4.6-5.6nm と報告されており、計算値と実験値の一致が確認できた。一方で、コレステロールなしの膜では、膜厚が小さく、3.5nm と算出された。この値は純粋な POPC 膜の実験値 (3.5nm) と一致している。コレステロール(Chol)を含む膜では、脂質分子のアルキル鎖が強く配向して膜の垂直方向に伸びているのに対して、コレステロールなしの膜では脂質分子のアルキル鎖の配向は弱く、対向するアルキル鎖が入り込んだ構造を作ることに、膜厚の違いは起因している。実際にアルキル鎖の配向 (オーダーパラメーター) を計算した結果、コレステロール(Chol)を含む膜の方が、含まない膜に比べて、高い値をしめした。またシミュレーションにおける脂質分子の初期位置からの時間経過に伴う変位を計算することで、脂質分子の拡散定数を求めることが出来る (図3)。計算では、リン脂質(POPC)が最も拡散が大きいという結果になった。計算から糖脂質(GM1)の拡散定数を求めたところ、 $1.69 \mu\text{m}^2/\text{s}$  となった。実験による測定では、脂質二重膜での脂質分子の拡散定数は、 $0.1-10.0 \mu\text{m}^2/\text{s}$  と報告されており、シミュレーションの結果は実験を良く再現していることが確認できた。

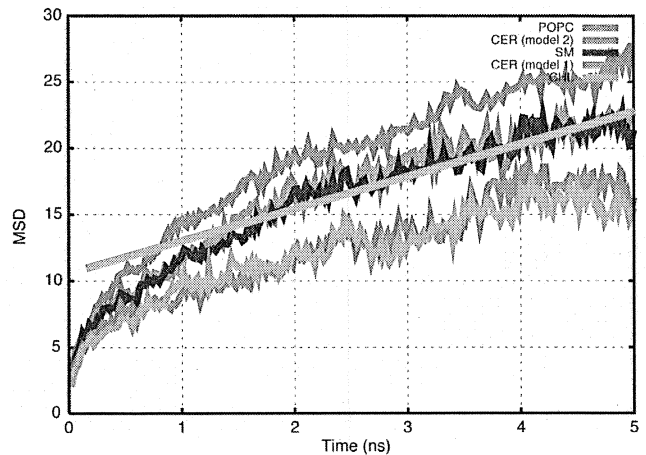


図3：MDシミュレーションの進行に伴う脂質分子の拡散変位。この拡散変位の時間に対する傾きから拡散定数が算出できる。

### 3.3 変異体に有効に作用する抗 HIV 薬の設計

エイズの原因ウイルスである HIV は遺伝子変異を起こしやすく、これがウイルスが薬剤耐性を獲得する理由となっている。本研究では、野生株の HIV ではなく、薬剤耐性を持つ変異ウイルスに最大の薬効を持つ医薬品候補薬物の創出を目的に、ウイルスの持つ HIV プロテアーゼと呼ばれる酵素タンパク質に対する阻害剤を設計した。薬剤耐性を持つことが知られている HIV プロテアーゼの L90M 変異体(90 番目のアミノ酸残基がロイシンからメチオニンに変異したもの)に的を絞り、この変異体に対し強い薬効を示すプロテアーゼ阻害剤を考案した。初めに、コンピューターを用いて、阻害剤の設計を行った。L90M 変異体プロテアーゼは、野生株とは異なる独特な構造歪みを生じている (図4)。そこで反応ポケットの歪み構造にフィットするように、薬物の骨格を構築した。さらに購入可能な幾つかの化合物を官能基として、骨格の両端に結合配置させた。このようにして計 52 個の化学構造を考案した。設計した阻害剤について、薬物とプロテアーゼとの複合体モデルを作成し、分子動力学シミュ

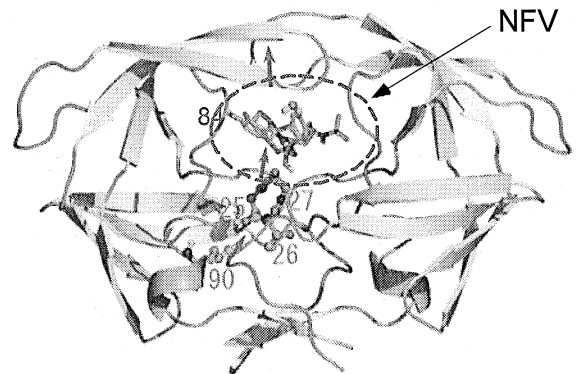


図4：プロテアーゼ阻害剤の一つ (ネルフィナビル) が結合したプロテアーゼ-薬剤複合体の構造。L90M に顕著な構造歪みを青色の矢印で示す。

レーションを通じて、各化学構造の変異体プロテアーゼに対する結合エネルギーを MMGBSA 法ならびに MMPBSA 法を用いて算出し、薬効を計算機により予測した。計 52 個の化学構造の中から、プロテアーゼとの結合親和性が最も高いと判断される化合物を選定した。

次に設計された化合物の有機合成を開始した。合成には全 7 工程からなる反応スキームを考えた。化合物は、骨格部分と 2 箇所の官能基部分に分けられる。化合物の骨格部分については、これまでに有機合成に成功し、比較的大量に取得できた。骨格部分と官能基部分は、ペプチド結合で繋がれる。今後、骨格部分と官能基部分を結合させて目的の化合物を得る

予定である。実際に合成された化合物が、L90M 変異体に活性を有するかどうかを調べるために、生化学実験を開始した。L90M 変異型 HIV プロテアーゼの遺伝子をベクターに導入して、大腸菌にて発現を行った。大腸菌をフレンチプレスを用いて破碎して、目的のタンパク質をゲルろ過クロマトグラフィーにて精製した。精製されたタンパク質を低温で再フォールディングさせて、活性のある状態にした。結合親和性を測定する手段として、等温滴定熱量計を使用する予定であるが、既存の認可薬について測定を開始した。

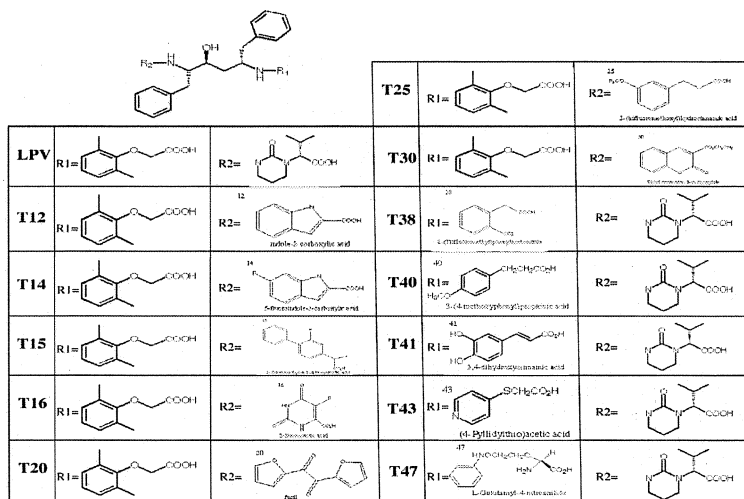


図 5：考案した化合物の骨格部分を上部に示す。表には骨格部分の両端に結合させる官能基部分の構造として有望と判断された化合物の構造を幾つか示す。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 山中、沖本、根矢、畑、星野： J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **758**, 97-105 (2006).
- ★[2] 大出、根矢、畑、杉浦、星野： J. Am. Chem. Soc., **128**, 7887-7895 (2006).
- ★[3] 西山、渡邊、星野、大泊： Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 1021-1025 (2006).
- ★[4] 中嶋、佐藤、星野、山崎、斉藤： J. Biol. Chem., **281**, 21387-21398 (2006).
- ★[5] 佐藤、根矢、畑、星野： J. Phys. Chem. B, **110**, 22804-22812 (2006).
- ★[6] 幸、田中、畑、石川、根矢、星野： J. Comput. Chem., **28**, 1091-1099 (2007).
- ★[7] 大出、松山、畑、星野、柿澤、杉浦： J. Med. Chem., **50**, 1768-1777 (2007).
- ★[8] 大出、松山、畑、根矢、柿澤、杉浦、星野： J. Mol. Biol. in press (2007).
- ★[9] 森、他：フィジカルファーマフォーラム, 2006年3月；日本薬学会第126年会, 2006年3月.
- ★[10] 大出、他：日本薬学会第126年会, 2006年3月；International CBI conference, 2006年7月；第20回日本エイズ学会学術集会, 2006年12月.
- ★[11] 藤、他：フィジカルファーマフォーラム, 2006年3月；日本薬学会第126年会, 2006年3月；第20回日本エイズ学会学術集会, 2006年12月.
- ★[12] 岩本、他：日本薬学会第126年会, 2006年3月；International CBI conference, 2006年7月.
- ★[13] 高岡、他：日本薬学会第126年会, 2006年3月；International CBI conference, 2006年7月.
- ★[14] 星野、他：第26回表面科学講演大会, 2006年11月.

# 分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応

## Quantum chemistry of molecules, biosystems, and surfaces: Excited states and chemical reactions

○中辻 博、江原正博、長谷川淳也、胡 振明、Xu Xin、福田良一、宮原友夫、大塚勇起、万 堅、D. Mukherjee, A. Das, 中嶋浩之、藤本和宏、伊原悠素、山田直昭、西山嘉一、中谷直輝、山本大輔、渡邊敬宏、長澤泰輔、石川敦之、土方優、清田泰臣、玉置亮太（京大院工）

### 1 研究目的、内容

本研究プロジェクトにより実施した研究の中から次の4テーマについて、その結果を報告する。

- (1.1) 理論精密分光：内殻電子過程におけるサテライト状態とその構造変化
- (1.2) SAC-CI プログラムの高速化と Green Fluorescent Protein (GFP) mutant の光吸収・発光に関する研究
- (1.3) ヒトの青色光受容体におけるカラーチューニングメカニズム

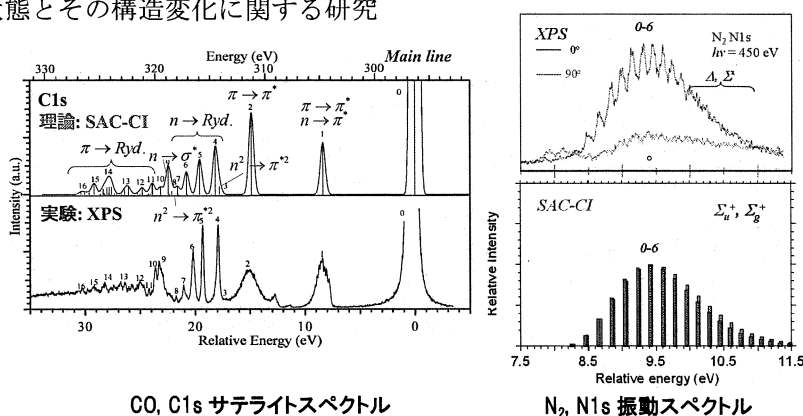
### 2 研究方法、計算方法

- (2.1) (1.1-3)の研究には SAC-CI 法(SAC-CI プログラム)を用いた。
- (2.2) (1.2-3)の研究には QM/MM 法の計算プログラムを用いた。構造最適化には密度汎関数法を用いた。

### 3 研究成果

#### (3.1) 内殻電子過程におけるサテライト状態とその構造変化に関する研究

内殻電子状態のサテライト状態やその振動スペクトルは、最先端の研究課題である。本研究では、CO の C1s サテライト状態および N<sub>2</sub>-N1s イオン化状態の g-u 分裂とその振動強度、構造変化について実験スペクトルの詳細を明らかにした。また、いくつかのサテライト状態で振動構造が観測されることを理論的に予測した。SPRING8 における超高分解能の実験によりこの振動スペクトルが実際に観測され、理論予測が正しかったことが示された(図 1)。



CO, C1s サテライトスペクトル

N<sub>2</sub>, N1s 振動スペクトル

図 1. 内殻電子過程: サテライトと振動スペクトル(理論と実験)

#### (3.2) SAC-CI プログラムの高速化と Green Fluorescent Protein (GFP) mutant の光吸収・発光に関する研究

SAC-CI 法の計算プログラムにおいてボトルネックとなっている箇所に関して計算アルゴリズムの改良を行い、比較的規模の大きい分子の励起状態計算が可能となった。計算モデル、基底関数系、電子相関に用いる軌道など様々な制約を大きく緩和でき、適用できる計算サイズが格段に大きくなった。表 1 には摂動選択ルーチンのタイミング・データを示す。CPU time で最大 30 倍の加速を達成できた。これにより、蛋白質内の活性中心のアミノ酸残基を含めた計算が可能となり、GFP の発光に関する計算の信頼性を向上することができた(図 2)。

表 1. 摂動選択ルーチンのタイミング・データ。Cyan Fluorescent Protein について、290 軌道を active space に取った。

	CPU time (HP DS25)	
	Integral sorting	Selection
Singlet ground states		
Previous	none	3m 25s
Present	1m30s	48s
Singlet excited states		
Previous	none	1h 53m 10s
Present	1m38s	6m 7s
Triplet states		
Previous	none	6h 47m 53s
Present	1m37s	11m 48s

### (3.3) ヒトの青色光受容体における光吸収エネルギーの制御（カラーチューニングメカニズム）の解明

視覚や膜貫通プロトンポンプとして機能する種々のロドプシンにおいて、色素であるレチナールはタンパク質環境との相互作用により光吸収エネルギーを大きく変化させることが知られている。これまでの研究で、我々はロドプシン(Rh)、バクテリオロドプシン、センサーロドプシン II の光吸収エネルギーを理論計算で系統的に再現し、カラーチューニングメカニズムを解明した。本研究ではヒトの網膜における青色光受容体である human blue (HB)における吸収波長の青色シフトの原因について、世界に先駆けて解明することに成功した。HB と Rh を比較したところ、HB ではレチナール近傍のアミノ酸残基により Rh とは異なる水素結合ネットワークを構成している(図 3)。その結果、レチナール上に Rh とは異なる静電場が形成され、励起状態の分子内 CT 性に起因して静電場に応じた光吸収波長に変化することが明らかになった。

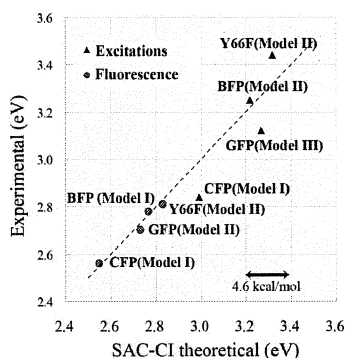


図 2. GFP における光吸収・発光エネルギー。実験結果との比較。

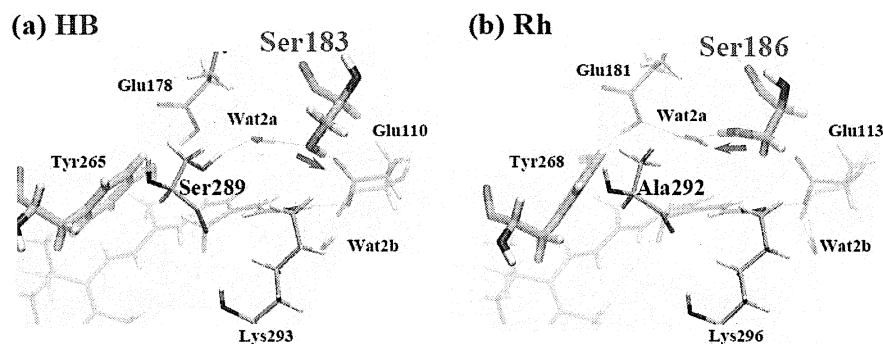


図 3. (a)ヒトの網膜における青色光受容体となるレチナールにおいて、光吸収波長の特異的青色シフトの原因となる水素結合ネットワーク。(b)牛のロドプシンとの比較。

## 4 発表、出版実績または予定

### 出版業績

- (1)H. Nakatsuji, T. Miyahara, and R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* 126, 084104-1-18 (2007).
- (2)Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 2634-2639.
- (3)M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, R.R. Lucchese, J. Soderstrom, T. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* 438, 14-19 (2007).
- (4)M. Ehara, S. Fukawa, H. Nakatsuji, D. David, E. Z. Pinkhassik, M. Apostol, J. Michl, *Chemistry - An Asian Journal*, in press.
- (5)B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*. in press.
- (6)Y. Ohtsuka, P. Piecuch, J.R. Gour, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 126, 164111-1-28.
- (7★)N. Nakatani, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- (8★)J. Hasegawa, S. Bureekaew, and H. Nakatsuji, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry*, in press.
- (9)Y. Ohtsuka, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* 332, 262-270 (2007).
- (10)T. Tanaka, R. Feifel, H. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, L. Karlsson, K. Ueda, M. Ehara, R. Fukuda, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 435, 182-187 (2007).
- (11★)J. Hasegawa, K. Fujimoto, B. Swerts, T. Miyahara, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* in press.
- (12)J. Seino, Y. Honda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* 110, 10053-10062 (2006).
- (13★)K. Fujimoto, S. Hayashi, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Theory Comput.* 3, 605-618 (2007).
- (14)K. Fujimoto, J. Hasegawa, S. Hayashi, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 432, 252-256 (2006)
- (15)S. Arulmozhiraja, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 126, 194314-1-7 (2006).
- (16)M. Matsumoto, T. Hatamoto, X.-J. Liu, M. Hoshino, K. Nakagawa, T. Tanaka, H. Tanaka, M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 155, 54-57, (2007).
- (17★)H. Nakashima, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.*, 27, 1363-1372 (2006).
- (18★)S. Bureekaew, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 425, 367-371 (2006).
- (19)R. Sankari, M. Ehara, H. Nakatsuji, A. De Fanis, S. Aksela, S. L. Sorensen, M. N. Piancastelli, K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* 422, 51-57 (2006).
- (20)M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, A. De Fanis, K. Ueda, *J. Chem. Phys.* 125, 114304-1-10 (2006).
- (21)B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 125, 014316-1-14 (2006).
- (22)M. Ehara, M. Nakata, H. Nakatsuji, *Mol. Phys.*104, 971-982 (2006).

# 拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション

## Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

○岡本祐幸、川島雪生、伊藤暁（名大）、依田隆夫（長浜バイオ大）、小久保裕功（ヒュー斯顿大）

### 1 研究目的、内容

本研究の目標は、従来の手法の困難を克服する強力なシミュレーション法を使うことによって、第一原理からのタンパク質の立体構造予測を可能にすることである。そして、最小エネルギー構造を捜すばかりでなく、タンパク質の折り畳みに関する熱力学的考察を行うことも目的としている。

### 2 研究方法、計算方法

我々は、拡張アンサンブル法（generalized-ensemble algorithm）と総称される強力なシミュレーション手法を蛋白質の立体構造予測問題への適用することを提案し、それらの例として、マルチカノニカル法（multicanonical algorithm）やレプリカ交換法（replica-exchange method）などの有効性を示すとともに、それらの分子動力学法版を開発したり、更に新しい拡張アンサンブル法を開発したりしてきた（解説としては、例えば、以下を参照。光武、杉田、岡本、*Biopolymers* **60**, 96 (2001)）。

我々の方法の特徴は、初期構造として特定の構造を用いたり、既知の実験結果に向かうような重みは一切付けず、ランダムな初期構造からシミュレーションを始めることにある。

### 3 研究成果

本年度の成果のうち、主なものを以下に述べる。

まず、剛体の分子動力学シミュレーションにおけるシンプレクティックな数値積分法として、能勢—ポアンカレ法を適用することを提案した（実績 16）。この手法により、積分の時間ステップを 4 fsec に大きくとっても、精度が保たれることを示した。

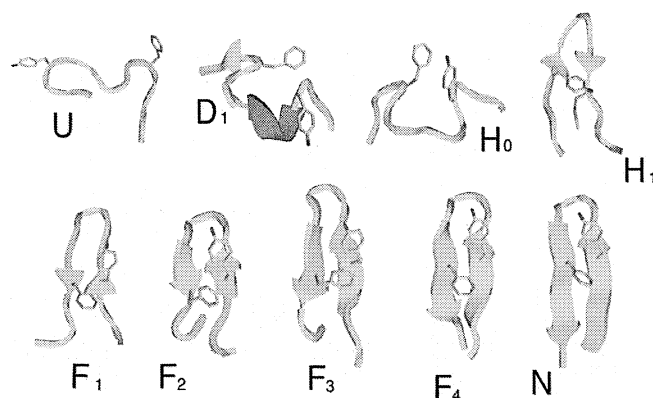


図 1. G-ペプチドの拡張アンサンブルシミュレーションにおけるスナップショット。



また、G-ペプチドの水分子をあらわに取り入れた拡張アンサンブル法（マルチカノニカル・レプリカ交換法）に基づく分子動力学シミュレーションによって、ランダムな初期構造から自然の $\beta$ -ヘアピンに折りたたむことを示した（実績 15）。図 1 にこのシミュレーションにおけるスナップショットを示す。このような自然の構造への折りたたみが 3 回独立に観測された。

#### 4 発表、出版実績

##### 国際会議招待講演

1. 岡本 WE-Heraeus-Seminar: Biomolecular Simulation: From physical principles to biological function, 2006 年 5 月, Bad Honnef, Germany.
2. 岡本 NIC (John von Neumann Institut fuer Computing) Workshop: From Computational Biophysics to Systems Biology, 2006 年 6 月, Juelich, Germany.
3. 岡本 12th ICRP (International Conference on Retinal Proteins) Satellite Meeting Structure, Function & Evolution of Rhodopsins: Mechanisms of Proton Transfer and Color Tuning, 2006 年 6 月, Nagoya, Japan.
4. 岡本 The 3rd International Workshop Hangzhou 2006 on Simulational Physics, 2006 年 11 月, Hangzhou, China.

##### 国際会議会議録

5. 伊藤、岡本 Mol. Sim. **33**, 83 (2007).
6. 奥村、岡本 Mol. Sim. **33**, 91 (2007).
7. 川島、佐々木、杉田、依田、岡本 Mol. Sim. **33**, 97 (2007).

##### 総説・解説・書籍

8. 岡本 「バイオインフォマティクス事典」（分担執筆）  
（共立出版, 2006）.
9. 岡本 「タンパク質の事典」（分担執筆）（朝倉書店, 2006）.
10. 岡本 応用数理 **16**, 9 月号, 15 (2006).
11. 小久保、岡本 Mol. Sim. **32**, 791 (2006).
12. 小久保、岡本 統計数理 **54**, 211 (2006).
13. 伊藤、奥村、岡本 Mol. Sim. **33**, 47 (2007).

##### 論文

14. 榮、岡本 J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054802 (2006).
15. 依田、杉田、岡本 Proteins **66**, 846 (2007).
16. 奥村、伊藤、岡本 J. Chem. Phys. **4**, 084103 (2007).
17. バーク、六車、岡本 Phys. Rev. B **75**, 092202 (2007).

# 複合電子系の構造、電子状態、反応過程、溶媒和構造に関する理論的研究

## A Theoretical Study of Geometries, Electronic Structures, Reaction Processes, and Solvation of Complex Chemical Species

○榊 茂好、佐藤 啓文、中尾 嘉秀、池田 昌司、大西 裕也、越智 紀章、横川 大輔、M. Ray、齋藤 健、天野 達夫、杉山 昭博、出井 丈也、安東秀峰、栄代良典、菊盛千紗、城戸健太郎（京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子物性工学講座）

### 1 研究目的、内容

遷移金属元素と有機官能基や高周期元素、典型金属元素などを同一分子、同一系内に含む複合電子系分子やその分子集団の構造、反応性は多様性に富み、研究対象として興味深い点が多い。最近注目されている金属酵素やナノサイズの分子などはその代表である。有機分子や第2周期元素の化学で $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ 軌道が中心的な働きをしているが、このような複合電子系分子では、 $d$ 電子や hypervalency や Lewis 塩基性に関連する空軌道、分子内の静電荷が互いに相互作用することにより、複雑な電子状態を取り、それが多様な構造や反応性を可能にしている。従って、これらの複合電子系の構造、反応を正しく理解するためには電子状態を明らかにする必要がある。同時に、これらの構造、結合性、反応性を理論的に明らかにしてゆく過程で、新しい化学結合論や反応理論の開発に結びつく可能性もあり、基礎、応用双方の分野で興味深い研究対象である。

また、最近、応用面で注目されている分子素子や発光素子などの機能は電子状態と直結しており、理論研究は極めて重要な知見を我々に与えてくれると期待される。同時に、これらの分子素子や発光素子の機能を解明するためには、大規模高精度理論計算や状態間遷移確率の評価などが要求されることから電子状態理論から見ても挑戦的な研究課題である。同時に、これまでにない励起状態の化学が展開されることも期待され、分子科学的にも重要な研究課題である。

我々はこれまで主に遷移金属錯体と有機分子やヘテロ重元素化合物からなる系の構造、結合、反応性に関する理論的研究を行って来た。最近の研究成果を以下列記する：(1)二核錯体の理論的研究では、ジシレン、シリレン、あるいはシリル架橋二核白金、パラジウム錯体の構造と結合性を検討し、様々な Re 二核錯体の構造とスピン状態の関連を明らかにした。(2)遷移金属錯体による  $\sigma$  結合活性化反応の理論的研究では、既にパラジウム(II)および白金(II)錯体によるベンゼン、メタンの C-H  $\sigma$  結合活性化反応に関する理論的研究を行い、 $\sigma$  結合活性化反応の分子論的かつ統一的な理解と予測を行った。(3)遷移金属錯体の触媒反応機構に関しては、白金(0)、ロジウム(I)錯体、ジルコニウム(II)錯体によるオレフィンのヒドロシリル化触媒反応の反応機構が何故異なるのか、を検討し、その理由を解明し、イリジウム錯体によるベンゼンの直接的ボリル化反応の理論的研究も行い、実験的に困難であった触媒活性種と触媒サイクルを解明した。さらに、ルテニウム(II)、ロジウム(I)およびロジウム(III)錯体による二酸化炭素の水素化触媒反応に関する理論的研究を行い、反応機構と反応の特徴、微量の水分子の存在による反応機構の変化を理論的に解明した。(4) 方法論的な面からは、一連の共役炭化水素と白金(0)錯体の結合エネルギーは DFT 法では過小評価され、post Hartree-Fock 法が必要なことを示し、全エネルギーの分割による化学結合の新しい解析法を提案した。また、(5) (以下、昨年度のままです。佐藤さん今年用に書きなおしてください) 統計理論と電子状態理論の融合による溶媒和理論の開発、大きな系の高精度計算方法の開発にも取り組んできた。

本年度は、(1)  $\sigma$  結合活性化反応の理論的研究の発展として heterolytic な H-H および C-H 結合活性化反応、MeCN の C-CN 結合活性化反応、(2) 多核金属錯体として白金(II)錯体の発光スペクトル、また、(3) 溶媒和構造の精密解析法の開発と応用などに関する理論的研究を行った。

## 2 研究方法、計算方法

多くの場合、DFT 法により構造最適化を行い、エネルギー変化は DFT, MP2, MP4(SDQ), CCSD(T)法で検討した。DFT 計算には B3LYP あるいは B3PW91 交換相関汎関数を用いた。遷移金属元素の内殻電子は Hay-Wadt もしくは Stuttgart-Dresden-Bonn グループの有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、原子価電子は split-valence 型もしくは triple-zeta 型基底関数で表した。また、配位子には 6-31G(d)、cc-pVDZ, cc-pVTZ 基底などを使用した。反応に直接関係する原子には d 分極関数を加えた。主に、Gaussian03 プログラムを使用し、MOLPRO, Gamess, HONDO も必要に応じて使用した。

## 3 研究成果

### 3.1 Ni(0)錯体による C-CN 結合活性化反応の理論的研究

本反応は化学的に安定な C-C 結合が温和な条件下で切断されるという点で、遷移金属の特異な電子状態が見られる興味深い研究課題であり電子状態に基づいた理解が望まれる。しかしながら、Ni のような第一遷移周期金属錯体では、電子相関が大きい従来計算方法に信頼が持てない。本研究では、Ni 錯体に対して有効な計算方法および基底関数を明らかにし、Ni 錯体による C-CN 結合活性化反応の理論的解明を行った。

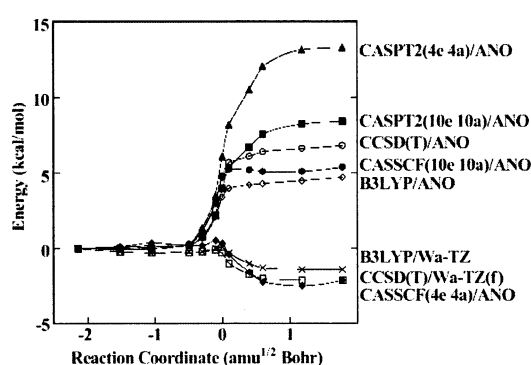


図 1: Ni(Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による H<sub>2</sub> 活性化反応のエネルギー変化

Ni 錯体による  $\sigma$  結合活性化反応のモデルとして、Ni(Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による H<sub>2</sub> の H-H 結合活性化反応の反応エネルギーを様々な計算方法と基底関数で比較検討した。その結果、右図のように CASPT2 と CCSD(T)法が基底関数として ANO 或いは cc-pVTZ を用いた場合のみ正しいエネルギー変化を与えることが明らかとなった。DFT 法は ANO 基底を用いた場合でも吸熱性を過小評価した。

CH<sub>3</sub>-CN 結合活性化が可能である一方、CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> 結合活性化が不可能である理由を、各々の分子軌道の変化から考察した。両者共 Ni d<sub>π</sub> 軌道から C-C  $\sigma^*$  軌道へ電子が流れることで、C-C 結合が切断されるという点では同じであるが、CH<sub>3</sub>-CN では CN 基上の  $\pi$  軌道や  $\pi^*$  軌道が C-C  $\sigma^*$  軌道と混じることにより  $\sigma^*$  軌道の軌道エネルギーを低下させ、反応を可能にしていることが明らかとなった。

### 3.2 Ti(IV)錯体によるメタンの C-H $\sigma$ 結合の heterolytic な活性化反応の理論的研究

$\sigma$  結合活性化反応の発展として heterolytic な  $\sigma$  結合活性化反応が最近、実験分野で注目されている。本反応は活性化される 2 つの部分それぞれカチオン、アニオンのようになるなど、従来の  $\sigma$  結合活性化反応とは異なる特徴を持つため、新規触媒系の発見につながることを期待される。しかしながら、重要な軌道相互作用、反応を支配する因子などの詳細は明らかになっていない。本研究では heterolytic C-H  $\sigma$  結合活性化の特徴と電子状態の関連を明らかにした。

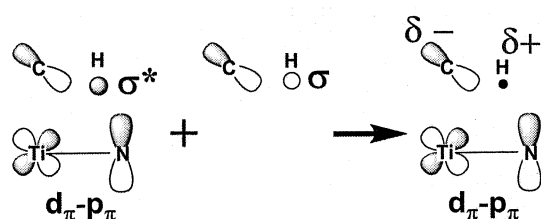


図 2: Heterolytic C-H  $\sigma$  結合活性化における重要な軌道相互作用

チタンイミド錯体 [(Me<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>Ti(=NSiMe<sub>3</sub>)] によるメタンの heterolytic C-H  $\sigma$  結合活性化の電子状態について

B3LYP 法を用いて解析した。Ti-N の  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  軌道とメタンの  $\sigma$ 、 $\sigma^*$  軌道から構成される分子軌道の軌道エネルギーが反応の進行に伴い大きく安定化しており、この分子軌道が重要な軌道相互作用を表していることが示唆された。この分子軌道をイミド錯体とメタンの分子軌道で展開すると、図 2 に示すように Ti-N の  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  軌道にメタンの  $\sigma$  と  $\sigma^*$  軌道が混入していた。軌道の混入からメタンの  $\sigma$  と  $\sigma^*$  軌道がほぼ同程度の割合で混入するため、この分子軌道ではメタンの H 原子の  $\sigma$  成分がほとんど消失し、メタン  $\text{CH}_3$  基が  $\delta^-$  性、H 原子が  $\delta^+$  性になることが明らかになった。

### 3.3 ピラゾラトが架橋した白金三核錯体の電子状態に関する理論的研究

ピラゾラト架橋した白金三核錯体  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-pz})_6]$  は 2 電子酸化により、濃青色の混合原子価錯体  $[\text{Pt}_3\text{Br}_2(\mu\text{-pz})_6]$  を生成する。  $[\text{Pt}_3\text{Br}_2(\mu\text{-pz})_6]$  では Pt(III) 間の結合長が短くなり、可視領域に強い吸収が見られる。本研究ではこれらの錯体に対して B3LYP 法により構造最適化を行い、TD-B3LYP 法で吸収スペクトルを同定した。B3LYP 法により最適化された  $[\text{Pt}_3\text{Br}_2(\mu\text{-pz})_6]$  の構造は、Pt(II) と Pt(III) 間の結合距離が 3.175 Å、Pt(III) 間の結合距離が 2.845 Å で、実験値である 3.1267 Å と 2.7787 Å と良く一致し、Pt(III) 間に金属間結合が存在することが明らかになった。HOMO は Pt(III) 間の  $d\sigma$  の結合性軌道で、LUMO は  $d\sigma$  の反結合性軌道である。実験では吸収スペクトルに 3 つの吸収帯、16900, 21000, 30600  $\text{cm}^{-1}$  が存在する。TD-B3LYP 法により、16900  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が HOMO から LUMO への遷移、21000  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が HOMO-2 から LUMO への遷移、30600  $\text{cm}^{-1}$  の吸収が HOMO-17 から LUMO への遷移であることが分かった。




### 3.4 レニウム二核錯体の金属-金属間結合と電子構造の理論的研究

非架橋構造の  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  (1)、面共有架橋構造の  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^-$  (2)、辺共有架橋構造の  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$  (3) の電子状態を MRMP2 法で検討し、各錯体の金属-金属間結合に関して自然軌道占有数による結合次数、結合エネルギー、結合の有効な距離を定量的に明らかにした。錯体 1 の金属-金属間には、結合次数が 0.92 となる  $\sigma$  結合が 1 つ、0.87 となる  $\pi$  結合が 2 つ、0.52 となる  $\delta$  結合が 1 つ存在し、特に  $\delta$  結合を形成するレニウム原子の d 軌道-d 軌道相互作用が弱いことが明らかになった。各結合の結合エネルギーはそれぞれ 4.36、2.89、0.52 eV であり、また、結合の有効な距離はそれぞれ 4.8、3.6、2.8 Å 程度であることも明らかにした。錯体 2 の金属-金属間には結合次数が 0.62 の弱い  $\sigma$  結合が 1 つ、0.18 の非常に弱い  $\delta$  結合が 2 つ存在し、結合エネルギーはそれぞれ 1.73、0.11 eV であった。錯体 3 は、他の 2 つの錯体と異なり、 $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\delta$  のいずれの結合も存在しないことが明らかになった。

表 1 レニウム二核錯体の金属-金属間結合の結合次数と結合エネルギー (eV)

	bond order			bond energy		
	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\sigma$	$\pi$	$\delta$
1	0.92	0.87	0.52	4.36	2.89	0.52
2	0.62	-	0.18	1.73	-	0.11
3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

表 2：真空中、水中における各共鳴構造の重み

	resonance structure	Weight	
		vacuo	aqueous
1		21.2	19.1
2		39.9	41.6
3		18.8	22.8

### 3.5 共鳴理論に基づいた波動関数解析法の開発と溶媒と分子の解析

伝統的な化学結合の理解の仕方に共鳴理論がある。共鳴理論では化学結合をイオン結合と共有結合の重ねあわせとして理解する。共鳴理論は分子の電子構造を系統的に理解することを可能にしたため、今なお化学全般において重要な役割を果たしている。一方で、現代の量子化学計算は分子軌道法に基礎を置いている。分子軌道法では局所的な化学結合の概念が得られないため、化学結合の性質を知りたいならば、分子

軌道計算により得られた波動関数を共鳴理論に基づいて解析する必要がある。私はその解析法を独自の考え方に基づいて開発した。

第二量子化表現に基づいて、原子 A、B 間の共有結合の重みを以下のように定義した。

$$2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \langle \phi_i | \chi_{\nu}^{\sigma_1^+} \chi_{\mu}^{\sigma_2^+} \phi_{\nu}^{\sigma_2^-} \phi_{\mu}^{\sigma_1^-} | \phi_i \rangle \quad (1)$$

ここで  $\chi_{\mu}^+$  は非直交な原子軌道  $\mu$  に対する生成演算子であり、 $\phi_{\mu}^-$  は原子軌道  $\mu$  と双直交な軌道に関する消滅演算子である。 $\phi_i$  は原子 A、B 間に局在化した軌道である。(1)式における演算子は原子 A、B 間において、電子がカップリングしている度合いを表している。

この解析法を用いて、真空中、水中の水分子における各共鳴構造の重みを求めた (表 3)。なお、水中の水分子の電子波動関数は RISM-SCF 法で得た。表 3 のうち 2、3 と示した OH<sup>+</sup> のイオン結合を含む共鳴構造が、水中では重要となっている事がわかる。本解析を HF、HCl、NaCl などの多くの分子に適用したところ、ほぼ全ての系で同様の結果が得られ、水中ではイオン結合が強調される事がわかった。第一原理的にこの変化を求めたのは本研究が初めてである。

### 3.6 3次元溶媒和構造の解析のための新規方法

溶質周辺の局所的な溶媒和構造をより詳しく解析するために、動径分布関数から3次元溶媒和構造を再構築する方法と、実球面調和関数を用いた3次元溶媒和構造を与える新規積分方程式の開発を行った。前者は、既存の溶媒和理論のみならず、中性子散乱実験などの実験的手法から得られる動径分布関数を用いて、3次元溶媒和構造を再構築する理論である。これにより、動径分布関数のみから考察することが困難であるような場合においても、再構築した3次元溶媒和構造を用いてより明確な解析を行うことが可能となった。後者の理論では、直接3次元溶媒和構造を与えることができる。本方法は3次元溶媒和構造を非常に精度良く算出できるのみならず、様々な分子の水和自由エネルギーも従来法に比べ、より実験値に近い値を与えることが明らかとなった。

### 3.7 適用できる系を飛躍的に向上させた、新規 RISM-SCF 法の開発

溶媒和積分方程式の一つである RISM 法と量子化学計算を組み合わせた方法が RISM-SCF 法である。従来の RISM-SCF 法では、溶質の構造が複雑になると、解が得られないなどの問題があった。我々は詳しく解析を行うことで、従来法で電子の広がりを無視している点が問題であることを明らかにした。そこで、電子の広がりも考慮した新規 RISM-SCF 法を開発した。新規方法は、従来法では困難であるような複雑な溶質に対しても、安定して解が得られることがわかった。さらに、本方法は得られる溶媒和構造の精度を大きく改善できることを明らかにした。

## 4 発表、出版実績または予定

★H. Sato and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B* 110, 12714-12720 (2006). ★Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *Organometallics*, 25, 3352-3363 (2006). ★A. Ikeda, D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, 424, 449-452 (2006). ★A. Ikeda, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* 110, 9028-9030 (2006). ★K. Saito, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 110, 9710-9717 (2006). ★K. Umakoshi, T. Kojima, Y. H. Kim, M. Ohnishi, Y. Nakao, S. Sakaki, *Chem. Eur. J.*, 12, 6521-6527 (2006). ★M. Ray, Y. Nakao, H. Sato, H. Sakaba, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11927 - 11939(2006). ★T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, and H. Kurosawa, *Science*, 313,1104-1107 (2006). ★Y. Matano, T. Miyajima, T. Nakabuchi, H. Imahori, N. Ochi, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 117600-11761 (2006). ★D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, 125, (2006). ★D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* 432, 595-599 (2006). ★A. Ikeda, Y. Kameno, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Organomet. Chem.* 692 (1-3): 299-306 (2007). S. Sakaki (Invited), *The ICQC Satellite Symposium, 2006*, 5 (Okazaki, Japan). S. Sakaki(Invited), *ACS-meeting, 2006,9 (SanFrancisco)*. 横川, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2D05(東京, 2005.9). 杉山, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P046(東京, 2005.9). 中尾, 榊, 分子構造総合討論会 2P066 (東京, 2005.9). 池田, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P077 (東京, 2005.9). 大西, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 3P079 (東京, 2005.9). 他、国際学会 6 件、国内学会 33 件。

# 化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

## Theoretical studies on the classification of chemical reactions and the molecular design

○酒井 章吾、海老原 昌弘、夫馬 康博、野村 師子、山田 香織、佐野 義孝、  
若山 裕明、山口 純司、小塚 勇人、広瀬 貴文（岐阜大・工）

### 1 研究目的・内容

化学反応の進行におけるその機構の本質を見いだすために分子軌道論に基づいた電子の動的過程という観点で反応の解釈およびそれによる分類を行い定量性のある予測方法の可能性を検討することを目的とした。今年度は以下のような基底状態および励起状態のペリ環状反応について検討した。

### 2 計算方法

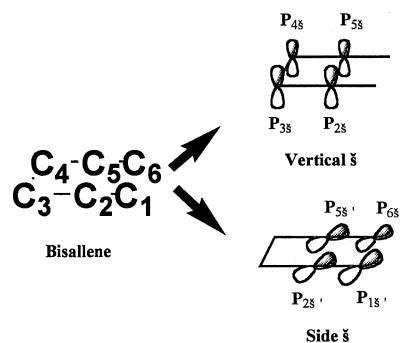
エネルギー計算に対し *ab initio* 分子軌道法を用いて行った。分子軌道法としては HF 法、密度関数法、CASSCF 法を用いた。また、基底関数としては目的等により 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) 等を使用した。反応機構の解析には反応座標に沿った CiLC 解析を行った。

### 3 研究成果

#### (A) アレン基を含む電子環状反応機構に関する新しい解釈

ポリエンの電子環状反応は実験的にも理論的にも多くの研究がなされている。我々もブタジエン、ヘキサトリエン等の環化反応について理論計算よりその反応機構の特徴について明らかにしてきた。アレン基を含む bis(allene) の気相中での熱的反応により bis(methylene)cyclobutene がブタジエンと同様 Conrotatory の反応機構で生成されることが知られている。しかし、この環化反応機構に対しアレン基の役割については明確にされていない。

特にアレン基の縦  $\pi$  軌道と横  $\pi$  軌道の働きに関しては明らかにされず、縦  $\pi$  軌道によりブタジエン類似物のように取り扱われてきた。本報告では CiLC-IRC 解析法によりこれらの軌道の相互作用、およびそれに至る機構について報告する。また、ビニルアレンについても取り扱った。

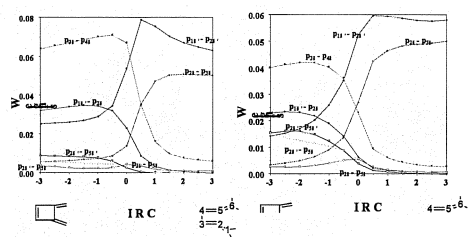


#### [ 結果および考察 ] Conrotatory の反応径路に

おける遷移状態の特徴は環形成部分が反応物では平面  $C_{2v}$  対称性であるが遷移状態においてはブタジエン同様 14.5 度の二面角を持つことである。この二面角の最大値は 32 度になる。これは反応初期において C-C 結合の  $\pi$  結合エネルギーの減少を最小減にするためだと考えられる。

次に Disrotatory および Conrotatory の反応径路に沿った各結合の重みを調べるために CiLC-IRC 計算を行った。この結果 Conrotatory 反応径路に関し遷移状態を中心にして  $C_2-C_3$  ( $C_4-C_5$ ) の  $\pi$  結合と  $C_3-C_4$  の  $\pi$  結合の交換が見られる。一方、 $C_2-C_5$  の結合に関しては縦  $\pi$  同士の相互作用は縦  $\pi$  と横  $\pi$  の相互作用と同程度で reactants から遷移状態まで進行する。遷移状態近くで  $C_1-C_2$  ( $C_5-C_6$ )

の横 $\pi$ 同士の相互作用が急激に減少し、これに対応して $C_1$  ( $C_6$ ) の横 $\pi$ と $C_2$  ( $C_5$ ) の縦 $\pi$ の相互作用が急激に増加する。このため、 $C_2$ と $C_5$ の横 $\pi$ と縦 $\pi$ の相互作用および横 $\pi$ 同士の相互作用が増加し、横 $\pi$ による相互作用が主な反応のドライビングフォースとなる。このように、ブタジェン様の相互作用は反応の初期過程で重要であり横 $\pi$ の相互作用は反応の遷移状態から重要な役割を果たすことになる。



Disrotatory 径路      Conrotatory 径路

すなわち、活性化エネルギーに対する重要な役割を果たしている。Disrotatory の反応径路に関しては $C_2$ - $C$ 生成に関する相互作用は非常に小さく、これは反応径路に沿った構造変化からの結果と一致する。また、ビニルアレンにおいて横 $\pi$ と縦 $\pi$ の相互作用が torquoselectivity (回転選択制) を決定する。

### (B) o-キシリレンの光励起電子環状反応機構に関する理論的研究

ペリ環状反応の一つであるポリエンの電子環状反応の熱的および光励起による反応過程は軌道対称性から説明されている。熱反応過程においては基底状態のポテンシャルエネルギー面からその根拠について説明される。しかし光励起の反応に関しては励起状態から基底状態への移行に関し Conical Intersection を經由されることが知られており、その反応機構は明確ではない。本発表に於いては o-キシリレンの光励起反応の機構について調べた。

光励起に関する反応は基底状態から第一励起状態ポテンシャル面に沿って第一励起安定状態を経て Conical Intersection を経て基底状態のポテンシャル面に到達する径路と Conical Intersection 付近における基底状態での反応径路について調べた。その結果、ブタジェンの励起状態のポテンシャルエネルギー面と大きく異なることが明らかとなった。ブタジェンの Conical Intersection の近傍に逆旋的反應径路の遷移状態が存在するが o-キシリレンの場合逆旋的反應径路の遷移状態はエネルギー的にも大きく隔たった所に存在し、Conical Intersection の近傍には七員環カルベンの生成する遷移状態が存在する。また、ブタジェンでは三員環生成の反応径路が存在するが o-キシリレンの場合ブタジェンの三員環バイラジカルに対応する基底状態の分子種は見いだせなかった。これらのことから o-キシリレンの光励起反応の場合、逆旋的反應径路に沿った生成物の生成確立はブタジェンよりも少ないと考えられる。

## 4 発表、出版実績

Shogo Sakai, XIIth International Congress of Quantum Chemistry, 2006年5月、京都

酒井章吾、2006分子構造総合討論会、2006年9月、静岡

木村純一郎、酒井章吾、第29回情報化学討論会、2006年11月、新潟

Shogo Sakai, Practicing Chemistry with Theoretical Tools. On the occasion of Professor Mark S. Gordon's 65th Birthday, 2007年1月、Maui

S. Morita and S. Sakai, Bull. Chem. Soc. Japan, **79**, 397-405 (2006)

S. Sakai, J. Phys. Chem. A, **110**, 6339-6344 (2006)

S. Sakai, J. Phys. Chem. A, **110**, 9443-9450 (2006)

S. Sakai, J. Phys. Chem. A, **110**, 12891-12899 (2006)

S. Sakai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **804**, 35-39 (2007)

M. Ebihara, M. Nomura, S. Sakai, and T. Kawamura, Inorg. Chim. Acta, in press

S. Sakai, Theor. Chem. Acc., in press

# 新規ホウ素求核種ポリルリチウムの性質の解明

## Evaluation of Properties of a Novel Boron Nucleophile "Boryllithium"

○山下 誠、梶原 隆史 (東大院工)

### 1 研究目的、内容

第2周期の元素では、カルバニオン、アミド、アルコキンド、ハライドと14-17族の元素が全て求核種として古くから使用されており、これらを用いた反応は広範に研究されているのに対し、13族元素のホウ素に関してはこれまで求核種そのものが存在しなかった。なぜなら、通常のアニオン性求核種は対応する中性化学種の脱プロトン化やハロゲン化物の還元で調製されるが、ホウ素においては空のp軌道に対する塩基の配位や還元における2量反応がこれを困難にしているからである。これまでに我々のグループではブロモボラン **1** の

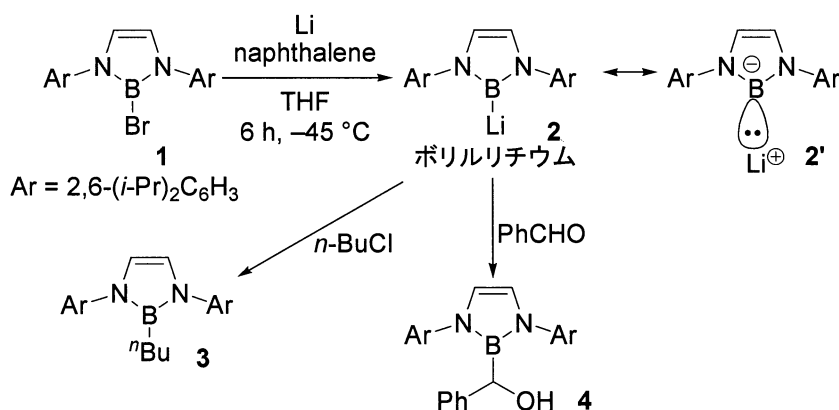


図1 ポリルリチウム **1** の合成と反応

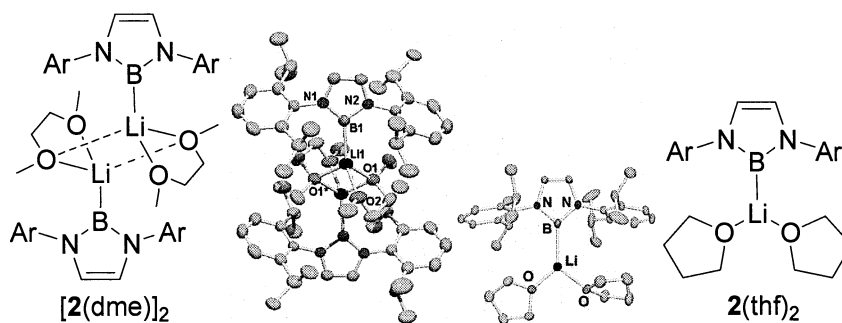


図2 ポリルリチウムの結晶構造(左: THF 溶液より再結晶、右: 同 DME)

還元により、 $sp^2$  混成のホウ素原子上にリチウム原子が結合したポリルリチウム **2** の合成に成功している(図1)。また、ポリルリチウムと1-クロロブタン、ベンズアルデヒドとの反応において、それぞれ求核置換生成物 **3** および求核付加生成物 **4** が得られることより、ポリルリチウムの B-Li 結合は共鳴構造 **2'** が示すようにホウ素が負に分極した構造であると考えられる。また、**2** を THF または DME から再結晶することにより得られた単結晶の X 線構造解析を行ったところ、 $[2(dme)]_2$  および  $2(thf)_2$  のような構造であった(図2)。 $[2(dme)]_2$  および  $2(thf)_2$  においてリチウム原子はそれぞれエーテル酸素原子の配位を受けた  $sp^3$ 、 $sp^2$  混成となっており、これらの単結晶を THF- $d_8$  に溶かして測定した  $^1H$  NMR は分離したそれぞれの結晶溶媒のピークを伴って同一のスペクトルを与えた。本研究では、ポリルリチウム **2** における B-Li 結合の極性の評価およびポリルリチウム **2** の THF- $d_8$  溶液中でのリチウム原子の溶媒和の程度を計算化学的手法を用いて明らかにすることを目的とする。

### 2 研究方法、計算方法

$2(thf)_2$  に加えて図3に示すモデル化合物  $2(thf)_3$  において、Gaussian 03 を用いた構造最適化を B3LYP/6-31G+(d) レベルで行い、AIM 解析および  $^7Li$ 、 $^{11}B$  NMR 化学シフト計算(GIAO)を B3LYP/6-31++G(d,p) レベルで行った。 $2(thf)_2$  の初期構造は結晶構造

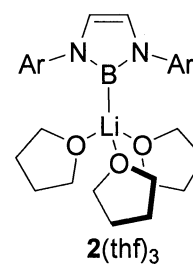


図3 モデル化合物



とし、モデル化合物 **2**(thf)<sub>3</sub> においては[**2**(dme)]<sub>2</sub> のリチウム原子上に、Me<sub>3</sub>SiLi(thf)<sub>3</sub> の Li(thf)<sub>3</sub> 部分を結合させることで初期構造とした。また、AIM 計算においては比較化合物として PhLi(thf)<sub>3</sub> を用いて同様の手順で計算を行った。GIAO 化学シフト計算においては Li<sup>+</sup>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (δ<sub>Li</sub> 0.0)および B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (δ<sub>B</sub> 16.6)を標準物質とした。

### 3 研究成果

[**2**(dme)]<sub>2</sub>、**2**(thf)<sub>2</sub>、**2**(thf)<sub>3</sub>、PhLi(thf)<sub>3</sub> についてそれぞれ結晶構造解析の結果、計算によって得られた最適化構造パラメータ、AIM 解析結果、GIAO 計算によって得られた化学シフトを表 1 に示す。構造最適化によって得られた **2**(thf)<sub>3</sub> の構造パラメータは [**2**(dme)]<sub>2</sub> の実測値と類似しており、**2**(thf)<sub>2</sub> の実測値及び最適化構造は良い一致を示した。**2**(thf)<sub>3</sub> にお

		[ <b>2</b> (dme)] <sub>2</sub>	<b>2</b> (thf) <sub>2</sub>	<b>2</b> (thf) <sub>3</sub>	PhLi(thf) <sub>3</sub>
X-ray	B(C)-Li	2.291(6)	2.276(5)		
	Li-O (av.)	2.065	1.943		
Calcd.	B(C)-Li		2.270	2.364	2.102
	Li-O (av.)		1.979	2.073	2.041
AIM analysis on B-Li bond	ρ(r)			0.02422	0.03312
	∇ρ(r)			0.06940	0.14792
NMR (experimental or calcd)	<sup>7</sup> Li	0.46 (ex)	0.46 (ex) 2.98 (calcd)	0.48 (calcd)	
	<sup>11</sup> B	45.4 (ex)	45.4 (ex) 34.2 (calcd)	47.9 (calcd)	

表 1 実験及び計算結果

ける AIM 解析の結果を参照化合物 PhLi(thf)<sub>3</sub> と比較することにより、**2**(thf)<sub>3</sub> の B-Li 結合は PhLi と同様に大きく分極していることが明らかになった。これより、構造の似ている[**2**(dme)]<sub>2</sub> においても同様の分極が存在することが推定可能である。また、GIAO 解析の結果を比べると、[**2**(dme)]<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> と **2**(thf)<sub>2</sub>/THF-d<sub>8</sub> において溶液中で実測した NMR 化学シフトは **2**(thf)<sub>2</sub> の計算結果とは大きく異なり、むしろ **2**(thf)<sub>3</sub> の計算結果に近かったことから、ポリリチウムは溶液中で 3 分子の THF の配位を受けた構造 **2**(thf)<sub>3</sub> として存在していると考えられる。このように、B-Li 結合の分極に基づくホウ素のアニオン性の確認および GIAO 計算に基づく溶液中でのポリリチウムの構造の決定に成功した。

### 4 発表、出版実績または予定

#### 出版実績

- (1) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *Science* **2006**, *314*, 113-115.

#### 発表実績

- (1) 「ポリリチウムの合成と反応」瀬川泰知・山下誠・野崎京子 日本化学会第 86 春季年会  
 (2) ★「新規アニオン性ホウ素求核種ポリリチウムの合成と構造、反応及び遷移金属ポリル錯体合成への応用」瀬川泰知・山下誠・野崎京子 第 53 回有機金属化学討論会 A105  
 (3) 「ポリル Grignard 試薬の合成と反応」山下 誠・鈴木裕太・野崎京子 日本化学会第 87 春季年会  
 (4) 「ポリリチウムを用いた求核的ポリル配位子導入による 11 族遷移金属ポリル錯体の合成とその構造」瀬川泰知・山下 誠・野崎京子 日本化学会第 87 春季年会  
 (5) ★"Synthesis, Structure, and Reactivity of Boryllithium." Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. Gratama Workshop 2006  
 (6) ★"Synthesis, Structure, and Reactivity of a Boryllithium as a Base and a Nucleophile." Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. 2006 Workshop on Organometallic Chemistry

# 分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究

## Theoretical studies of the electronic structure of molecules and the reaction dynamics

○南部 伸孝 (九大情基セ), Choe Jong-In (韓国中央大)

### 1 非断熱トンネル現象を利用した機能分子の理論提案

#### 1.1 研究目的, 内容

非断熱遷移は分子機能と呼び起こしさらに、制御するための鍵となる現象と考えられる。我々はこれまで、周期的な非断熱トンネル型交差二準位ポテンシャルを持つ系に表れる完全透過現象と完全反射現象を利用した分子スイッチの可能性をモデルではあるが、追求してきた。[1-4] さらに最近では、より現実的な系としてカーボンナノチューブやフラーレンによる原子のカプセル化のモデルになりうる環状分子の水素原子による環透過性に関する新たな提案を行っている。[5] 特に、コランニュレン及びコロネン分子を用い、中心に存在する5員環及び6員環を透過させるために電子状態をどのように変えるかが鍵となる。一般に、炭素面はかなり安定なため、ファンデルワールス力による小さな井戸が面の前には存在するが、一応に反発型のポテンシャルとなる。そこで、我々は活性を上げるため、ホウ素置換を提案してきた。しかしながら、ホウ素置換の配置制御が困難という意見もあることから、今回、フッ素原子を付加する方法を試みた。

#### 1.2 研究方法, 計算方法

上記の提案を理論的に実証するために、量子動力学に基づく理論研究を行った。まず量子化学計算を行い、反応に関与する電子基底状態と励起状態に関するポテンシャルエネルギー面の決定を行った。状態平均を取りながら多配置 SCF (MCSCF) 計算を行い、分子軌道を決定する。次に、得られた分子軌道を基に多配置参照配置間相互作用計算 (MRCI)

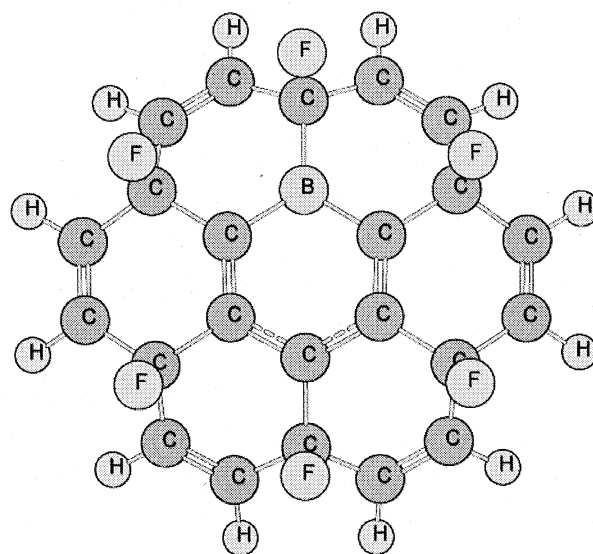


図1: フッ素付加させたホウ素置換されたコロネン分子

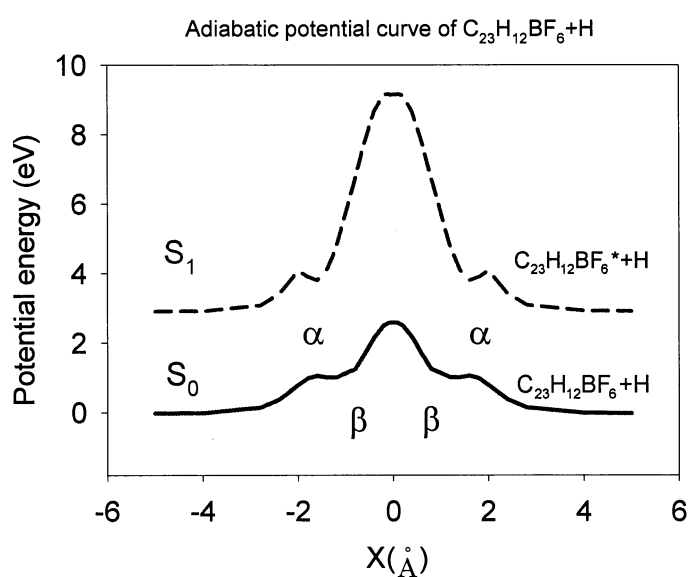


図2: 中心にある6員環を透過する時のポテンシャル曲線

を行い、電子基底状態及び励起状態を求める。典型的な CI 行列の大きさは約三千万次元となり、かなり大きくなった。しかしながら、並列計算を行うことにより、かなり効率よく計算を行うことができた。一方、CI において、非断熱計算を行う上で、重要な透熱化表現も同時に得た。この様にして得られたポテンシャル曲線を基に量子動力学計算を行い、水素原子の透過確率を求める。

### 1.3 研究成果

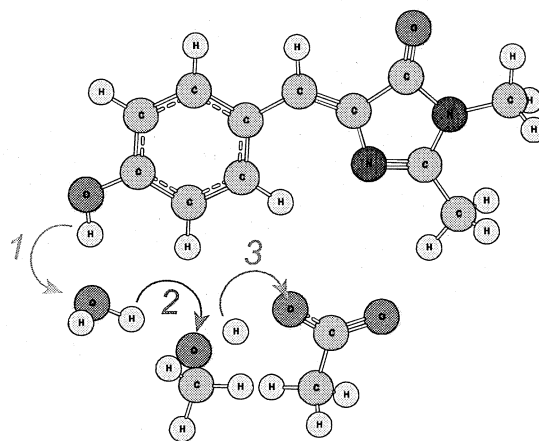
図 1 に示されるようにフッ素を付加させると 6 員環において同様な結果を得ることができた。但し、6 員環を構成する炭素の一部をホウ素へ置換することは不可欠であった。一方、ここには示さないが 5 員環ではホウ素置換の時と同様に[5]、5 員環を取り囲むように炭素へフッ素を付加させることにより同じような効果を得ることができた。6 員環の中心を透過するときのポテンシャル曲線を図 2 に示す。α の位置に弱くではあるが擬交差が現れ、電子状態の入れ替わりが起きていることがわかる。現在、一次元モデルでの透過確率の計算を行っている。

1.4 参考文献 [1] Nakamura, *J. Chem. Phys.* **97**, 256 (1992); [2] Nanbu, Nakamura, Goodman, *J. Chem. Phys.* **107**, 5445 (1997); [3] Nakamura, *J. Chem. Phys.* **110**, 10253 (1999); [4] Nakamura, “Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications” (World Scientific, Singapore, 2002); [5] Nanbu, Ishida, Nakamura, *Chem. Phys.* **324**, 712 (2006).

## 2 緑色蛍光蛋白質内励起状態プロトン連鎖移動に関する理論的研究

### 2.1 研究目的、内容

細胞内の様々な現象を光情報へ変換させるために、現在では不可欠な蛍光蛋白質の一つである「緑色蛍光蛋白質 (Green Fluorescent Protein: GFP) の蛍光過程は、結晶構造解析により、発色団の Tyr66 のフェノールプロトンが Glu222 までの三つのプロトン連鎖移動を伴う水素結合ネットワークの起点及び終点となり発光を起こすと約 10 年間、考えられてきている。[1] 特に、プロトン連鎖移動に中間体が存在し、Thr203 のカルボニル基の回転が中間体から起点および終点へのプロトン移動の引き金とされている。ところが、Wang 博士らは、同プロトン連鎖移動に対し、発色団とそれを囲む分子群を結晶解析の提



案を基にクラスターモデルを構築し、そのモデルを用いた量子化学計算を行い、プロトン連鎖移動のメカニズムを検証した。[2] それによると、最小エネルギー経路に沿ったポテンシャル曲線は、共同運動的なポテンシャル曲線を示すが、プロトン移動は逐次的に起きていることが判明した。さらに、そのプロトン連鎖移動は、Tyr66 のフェノールプロトンからプロトン移動 (図 3 中の「1」の過程) が始まるとされてきているが、最初のプロトン移動は、Ser205 から Glu222 へおこり (図 3 中の「3」の過程)、次に架橋構造を持つ水のプロトンが空いて不安定になった Ser205 グループへプロトンを移動させ (図 3 中「2」の過程)、最後に Try66 のフェノールプロトンが負の電荷を持つ架橋構造の水へ向かって移動するというものとなった。つまり、結晶解析から考えられている中間体を経るという連鎖移動経路案とは全く異なる順番でプロトンが移動していることとなる。さらに最近、別なグループも似たような提案を発表している。彼らの提案では分子面を固定

したつまり、平面上での経路探索のみを行っていることから完全な探索とは言えないが、Wang 博士らと同じ結果を得ている。但し、Wang 博士らの研究は残念なことに、この反応経路に沿ったトンネル現象を考慮した分子動力学研究はまだなされていないことと、電子励起状態上での探索を行っていないことが問題となっている。そこで、この緑色蛍光蛋白質の蛍光過程に関する反応メカニズムの理論的解明を中心に研究を行う。

## 2.2 研究方法, 計算方法

図3に示す二つの残基と水および発色団を取り出した複合体モデルを作成し、多配置参照 SCF 計算を行い、電子励起状態での安定構造を決定する。基底関数には Dunning らの aug-cc-pVDZ を用いる。一方、同様な量子化学計算方法を用い、非断熱トンネル現象と純粋なトンネル現象を同時に記述すること可能にした Herman-Kluk 半古典論を用いダイナミクスを行う。具体的には、電子励起状態上へ遷移後の核の初期波束を凍結ガウス関数で記述し直し、そのガウス関数の中心の運動を古典軌跡計算により求め、最終的にはその半古典論を基に核の運動を量子化する。特に、励起状態からの理論発光スペクトルを求め、実験との直接比較を行う。予定では、Amber9へこの半古典論を組み込み、溶液中での半古典ダイナミクスを行い、反応の全過程を理論的に解明する。

## 2.3 研究成果

昨年、Amber 9 を用い、水を含めた古典シミュレーション計算を行い、ほぼ現実系に近いモデルを作成した。一方、得られた水中の結果から複合体モデルを切り取り、電子励起状態に関する構造最適化を行い、基底状態の安定構造とは異なる安定構造を得ることに成功した。現在、複合体モデルを基に、上記の方法を取り込んだ半古典シミュレーションプログラム作成へ移行し、量子効果を取り込んだシミュレーションを行うテスト計算を行っている。GFP が光を吸収した後のエネルギー緩和過程を全て記述可能な理論を用い、発光までの反応メカニズムを解明することは、生体内の酵素反応等で基本の反応となる「プロトン移動」と「電子移動」の関係を解明するために大変意義のある研究となるものと思われる。

2.4 参考文献 [1] Brejc et al.; *Proc. Natul. Acad. Sci. USA* **94**, 2306 (1997); [2] S. F. Wang, S. C. Smith, "Mechanistic Aspects of Proton Chain Transfer: A Computational Study for the Green Fluorescent Protein Chromophore," *J. Phys. Chem. B* **110**, 5084-5093 (2006)

## 3 Bisindolylmaleimide 誘導体の蛍光及び持続性化学発光に関する理論的研究

### 3.1 研究目的, 内容

蛍光及び化学発光化合物として種々のインドール誘導体が知られている。蛍光発光極大波長が長くかつストークシフトが大きい蛍光化合物及び発光強度の強い化学発光化合物は高選択的及び高感度蛍光・化学発光検出に適している。そこで我々は、この系の光吸収及び過程及び化学発光に関する電子励起状態の解明と反応過程の理論的解明を行う。具体的には、Bisindolylmaleimide (BIM) の化学発光過程の解明である。(本研究は、九州大学薬学研究院・臨床薬学部門 中園

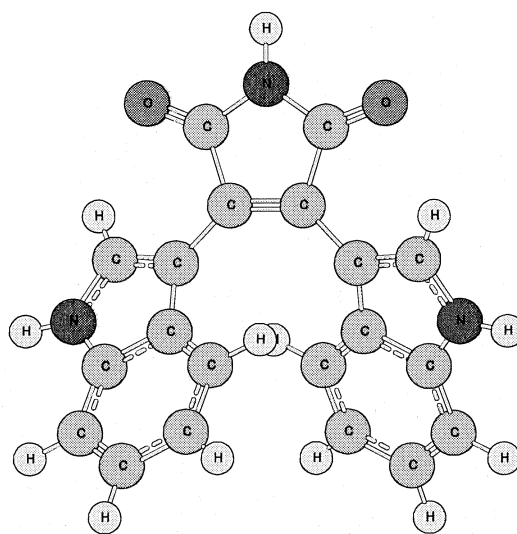


図 4 : Bisindolylmaleimide (BIM) の分子構造

学助教および財津潔教授との共同研究である.)

### 3.2 研究方法, 計算方法

DMF 溶液中においてニュートラルな電子状態, 脱プロトン化した負イオンの状態, DMF 溶液との複合体を仮定し, 分子構造の最適化を2次の摂動展開法を行った. 基底関数には Dunning らの aug-cc-pVDZ を用いた. 得られた構造を基に, 垂直励起エネルギーを求めた. また, 同じ基底関数を用い, 状態平均を取りながら多配置参照 SCF 計算を行い分子軌道を決定した後, 多配置参照配置間相互作用計算を行い, 第三電子励起状態までを求めた.

### 3.3 研究成果

これまでの理論及び実験研究により,  $\pi$  共役の延長効果による蛍光発光極大波長の長波長へのシフトとストークスシフトの増大が判明するとともに, インドール環以外の部位でジオキセタン化学発光反応を進行させることにより化学発光強度を増加させることが判明している.

## 4 発表, 出版実績または予定

### 4.1 発表

★第25回メキシカルケミストリーシンポジウム (名古屋) 11月「Bisindolylmaleimide 誘導体の合成及び蛍光特性」(九大院薬・九大情報基盤セ) 中園 学, 上崎啓裕, 南部伸孝, 財津 潔; ★第23回日本薬学会九州支部大会 (熊本) 12月「コア分子として芳香族環及び直鎖アルキル鎖を有するポリフェノール dendリマーの化学発光特性」(九大院薬・九大情報基盤セ) 阿川寛樹, 中園 学, 南部伸孝, 財津 潔; ★第23回日本薬学会九州支部大会 (熊本) 12月「Bisindolylmaleimide 誘導体の蛍光・化学発光」(九大院薬・九大情報基盤セ) 中園 学, 上崎啓裕, 南部伸孝, 財津 潔; ★化学反応討論会 2006 (岡崎) 6月「非断熱現象を利用した分子設計」(九大情報基盤セ・京大福井セ・分子研) 南部伸孝, 石田俊正, 中村宏樹; ★分子構造討論会 2006 (静岡) 9月「SiCN/NC の電子状態と振動準位」(新潟大理・九大情報基盤セ) 徳江郁雄, 南部伸孝.

### 4.2 出版実績

★ “Atomic hydrogen transmission through five-membered carbon ring by the mechanism of nonadiabatic tunneling,” Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, and Hiroki Nakamura, Chem. Phys. **324**, 721-732 (2006); “Theoretical study of the water-induced oxidation reaction on the bare Si surface  $H_2O + Si(100)-(2 \times 1)$ ,” Hidekazu Watanabe, Shinkoh Nanbu, Zhi-Hong Wang, Jun Maki, Tsuneo Urisu, Mutsumi Aoyagi, and Kenta Ooi, Chem. Phys. Lett. **424**, 133-138 (2006); ★ “Ab initio nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization,” Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, and Hiroki Nakamura J. Chem. Phys. **124**, 084313-084326 (2006); ★ “Isotope effects in the dissociation of  $B^1A_1$  state of  $SiH_2$ ,  $SiHD$ , and  $SiD_2$  using three-dimensional wave packet propagation,” Ikuo Tokue, Katsuyoshi Yamasaki, and Shinkoh Nanbu, J. Chem. Phys. **124**, 114308-114318 (2006); “HOCl Ro-Vibrational Bound-State Calculations for Nonzero Total Angular Momentum,” Hong Zhang, Sean C. Smith, Shinkoh Nanbu, and Hiroki Nakamura, J. Phys. Chem. **110**, 5468-5474 (2006); ★ “Theoretical transition probabilities for  $A^1 \cdot \cdot \cdot X^1 \cdot \cdot \cdot$  system of AlNC and AlCN isomers based on global potential energy surfaces,” Ikuo Tokue and Shinkoh Nanbu, J. Chem. Phys. **124**, 224301-224311 (2006); “Laser control of reactions of photoswitching functional molecules,” Hiroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, and Hiroki Nakamura, J. Chem. Phys. **125**, 034307-034317 (2006);

# 金属含有タンパク質の反応制御機構に関する理論的研究

## Theoretical study of the reaction mechanism of metalloprotein

○鷹野優、山崎秀樹（大阪大学蛋白質研究所）

### 1 研究目的、内容

金属は生命活動に必須の元素であり、タンパク質等の生体分子と相互作用し酵素反応や神経伝達等に重要な役割を果たしている。金属と生命活動との相互関係を明らかにすることは生命現象に関する理解を深め、さらには新しい物質・薬剤設計に多くの知見を与えるものと考えられる。その解明には活性中心の複雑な電子状態とそのまわりに配位している蛋白質を含んだ巨大な系を同時に取り扱わなければならない。しかしながら、系のサイズが巨大であるのに加えて金属の多様な電子状態のため理論計算による取り扱いが難しいので、周りの蛋白質の効果を完全に取り込んだ金属を含んだ生体系の電子状態計算は非常に少ない。これまで我々は分子磁性物質の電子状態や金属含有蛋白質・酵素の活性中心での反応機構に関する理論研究に取り組んでおり、磁性中心及び活性中心の電子状態がそれらを取り囲む配位子によりどのように制御されているかを明らかにしてきた。そこで得られた知見をもとにして理論計算を用いた金属と生体分子の相互作用の分子レベルでの解明を目指す。

具体的には以下のことを行う。

#### 1.1 シトクロム *c* 酸化酵素のプロトン輸送機構の理論的研究

呼吸の電子伝達系を担う酵素の一つであるシトクロム *c* 酸化酵素のプロトン輸送機構に着目する。この輸送経路および機構の解明は化学的、生物学的に非常に重要である。近年、高精度 X 線結晶構造解析により提案されているプロトン輸送経路では、ペプチド結合を介したプロトン移動を伴うこと、heme *a* がプロトン輸送の制御に必須の役割を果たしているという特徴がある。そこで、分子軌道法および密度汎関数法を用いてペプチド結合を介したプロトン移動機構および heme *a* がいかにしてプロトン輸送を制御しているかを明らかにしたい。

#### 1.2 光合成反応中心における電荷分離過程の理論解析

一連の光合成反応群の中で、高効率に光エネルギーを電子エネルギーに変換は光合成反応中心において、中心にマグネシウムをもつバクテリオクロフィル二量体の電子が励起することにより始まる。この電荷分離過程において、励起電子は二量体の一方に集中するがその理由は未だ明らかにされていない。そこでバクテリオクロフィルなどの補酵素のみならず、それらを取り囲むタンパク場を考慮に入れた理論計算を遂行し、タンパク場がどのようにして二量体の電荷分離状態を制御しているのかを明らかにする。

### 2 研究方法、計算方法

本申請では金属を含む巨大なモデルを金属活性中心の周りを変化させて量子化学計算を行い、タンパク質等の生体分子がどのようにして活性中心の電子状態を制御して、機能の発現に至っているのかを明らかにする。プログラムは Gaussian03 を用いた。具体的な計画については以下に示す。

#### 2.1 シトクロム *c* 酸化酵素のプロトン輸送機構の理論的研究

プロトン輸送経路に関して、まずペプチド結合を介したプロトン移動機構を明らかにするため、その反応過程を理論計算により求めた。プロトン移動に関わるペプチド結合(Tyr440-Ser441)、プロトンの供与体( $\text{H}_3\text{O}^+$ )、受容体(Asp51)、プロトン供与体と水素結合をする heme *a* と Tyr381 のモデル系 (原子数約 50-100 個) に対して HF/3-21G 法での構造最適化により reactant、transition state、product の構造を決定し、B3LYP/6-311++G(d,p) 法により各々のエネルギーを計算した。周りのタンパク質は PCM 法( $\epsilon=4.0$ )による一様場として取り扱った。次に heme *a* の酸化還元状態における電子構造を求めるために B3LYP 法による計算を行った。基底関数としては、鉄には Huzinaga の 53321/5321/41 に Hay の diffuse 関数を加えたものを、炭素、酸素、窒素には 6-31G(d) を、水素には 6-31G を用いた。

## 2.2 光合成反応中心における電荷分離過程の理論解析

電荷分離過程を調べるため、明状態(PDB ID: 1AIJ)および暗状態(PDB ID: 1AIG)の光合成反応中心の X 線結晶構造解析のデータからバクテリオクロフィル二量体を用いて B3LYP 法により電子状態を求めた。基底関数としては  $\pi$ - $\pi$  電子系でよくつかわれている 6-31G(0.25)を用いた。タンパク質の効果を調べるため PCM 法により誘電率を変化させて計算を行った。

## 3 研究成果

### 3.1 シトクロム *c* 酸化酵素の反応機構およびプロトン輸送機構の理論的研究

2.1 で示したモデルを用いた B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/3-21G 計算によって得られた反応経路から、ペプチド結合を介したプロトン移動には heme *a* のプロピオン酸基 A のプロトン親和性を下げることが必要であることが明らかとなった。プロトン移動につづくケト・エノール転位では水分子と Asp51、Ser205 の側鎖および Asp442 のアミド基といった周りの残基を利用してプロトンの受け渡しを行うプロトンワイヤモデルで転位が起こりうること、この異性化反応が律速段階であり逆反応を防いでいることがわかった (Takano and Nakamura *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *430*, 149-155)。また B3LYP 法による heme *a* の電子状態計算から、heme *a* の酸化還元変化が、プロトン移動に関わるペプチド結合と相互作用するプロピオン酸基 A およびプロトン輸送経路の一部である Arg38 と水素結合するホルミル基の電荷変化と対応していることが確認された。このことから heme *a* の酸化還元がプロトン輸送の制御に関わっているものと推察される。

### 3.2 光合成反応中心における電荷分離過程の理論解析

2.2 のモデルを用いた B3LYP 法の電子状態計算の結果から、電荷分離過程における電子の、L 系列のバクテリオクロフィルへの局在化の要因として、クロフィル環のゆがみの違いよりメチルエステル基の配向の違いが大きな影響を与えており、周りのタンパク場がそれを強調していることを明らかにした。

## 4 発表、出版実績

★鷹野、中村、*Chem. Phys. Lett.* **430**, 149 (2006)、★鷹野、中村、第 6 回蛋白質科学会 1P-084、★鷹野、中村、XII-ICQC2006 KYOTO、★鷹野、中村、MOQC OSAKA 3I-8 (招待講演)、★鷹野、中村、分子構造総合討論会 2006 4E10、★鷹野、中村、日本化学会第 8 7 回春季年会 1K1-48、★鷹野、中村、EABS & BSJ 2006 2P396、★山崎、鷹野、中村、EABS & BSJ 2006 2P354

# 生体分子の構造と機能に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Structures and Functions of Biological Molecules

○ 相田 美砂子, 榮 慶丈, 坂宗 和明, 田中 雅人, 三宅 敏子, 吉田 智喜, 小島 聡志, 原田 隆範, 松原 世明, 大久 真幸, 山田 朋範, 飯田 裕美, 宮本 秀範 (広大院理), 中山 勉 (静岡県立大)

### 1 研究目的, 内容

主に非経験的分子軌道法と分子動力学法を用いて、生体高分子の構造や反応のメカニズム、また、反応への溶媒や周りの環境の関与を明らかにすることを目的としている。研究の内容は、1) 修飾塩基の電子状態における特徴と溶媒効果および元の塩基との比較； 2) 酵素中における反応のメカニズムを明らかにするための方法論の展開； 3) QM/MM 法の溶媒系および生体系への展開； 4) 分子動力学法 (古典力学) から求まる振動数と量子力学的な振動数との対応； 5) すでに得ているポテンシャル系を用いて、核酸塩基対と蛋白質側鎖間との特異的認識のメカニズムを明らかにするための自由エネルギー計算； 6) 水クラスター等の分子集積体における異性体の分布の解析、である。

### 2 研究方法, 計算方法

使用プログラムは、Gaussian 03, GAMESS、HONDO である。QM/MM 法計算には、独自で開発を進めている HONDO を使用している。QM/MM 法にはかなり長い計算時間が必要であり、並列計算機を利用した。核酸塩基対とアミノ酸側鎖との間の相互作用の自由エネルギー変化は、独自のプログラムを開発している。グラフ理論とモンテカルロ法とを結びつけるプログラムも独自で開発した。

### 3 研究成果

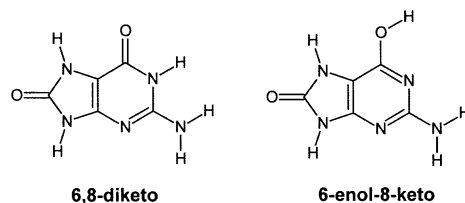
#### 【1】DNA 塩基の紫外光による直接的損傷の種類とその損傷過程

DNA 塩基のモデル化合物として 2-アミノピリジン類をとりあげ、生成した活性ラジカル種の同定と損傷過程を明らかにすることに取り組んだ。その結果、紫外光励起によってアミノ-イミノ互変異性が生じることを、マトリックス単離赤外分光法を用いて明らかにした。励起波長を選択した実験と理論的なポテンシャル曲面の計算結果から、互変異性は電子励起状態で反応が進行するのではなく、電子基底状態へ振動緩和する過程において起きることを見出した。

#### 【2】DNA 塩基の活性酸素による酸素付加体

突然変異を引き起こす修飾塩基としてよく知られている 8-オキシグアニンは、それがどのようなメカニズムで突然変異をひきおこすのか、これまで数多くの研究がなされているにもかかわらず、よくわかっていなかった。そこで、非常に高いレベルの非経験的分子軌道法計算を

適用することによって、この互変異性体の相対的安定性が、グアニンとは大きく異なり、このことが突然変異能の一つの原因であることを明らかにした。また、8-オキシグアニンが形成されることによって、DNA の糖部分やリン酸部分の安





定構造が変化し、これが DNA の高次構造の変化をもたらす可能性があることを見出した。

### 【3】 DNA 塩基の互変異性を引き起こす外的要因

DNA 塩基の互変異性化に対する溶媒効果について系統的に調べるために、様々な溶液中におけるモデル塩基の互変異性化を調べた。その結果、ピリドンおよびその誘導体の互変異性は溶媒の極性に大きく依存することが明らかとなった。これらの傾向は、ピリミジミノンモデル塩基として行った場合でも同様に得られた。これらの結果は、DNA 損傷をもたらす別の要因として、外部環境による DNA 塩基の互変異性化促進が重要である可能性を示している。

### 【4】 シチジンデアミナーゼの反応機構

酵素の結晶における構造は、Protein Data Bank (PDB)にその座標が集められている。このような「静的」なデータから、反応のメカニズムを明らかにすることを目的とした計算を進めた。シチジンデアミナーゼの場合、その活性部位に、水分子が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

### 【5】 水クラスターの水素結合パターン安定性

溶媒としての水は、ある温度において非常にゆるやかな集積体を構成している。MC 法と水素結合パターンの概念を併用することによって、水 8 量体の自由エネルギーやエントロピーを求めた。構造最適化およびその構造での基準振動解析という物理化学のこれまでの常套的手法によって求めた結果とは、大きく異なる描像を得た。

## 4 発表, 出版実績または予定

★三宅, 相田, 2006 分子構造総合討論会, 2006 年 9 月 (静岡).

★大久, 相田, 山高, 第 18 回基礎有機化学連合討論会, 2006 年 10 月 (福岡). 《学会発表はこの他にも多数》

N. Akai, T. Harada, K. Shin-ya, K. Ohno and M. Aida (2006) Photoinduced amino-imino tautomerism: An infrared study of 2-amino-5-methylpyridine in a low-temperature argon matrix. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6016-6022. N. Akai, K.

Ohno and M. Aida (2007) Photochemistry of 2-(methylamino)pyridine in a low-temperature argon matrix: Amino-imino tautomerism and rotational isomerism. *J. Photochem. Photobiol. A*, **187**, 113-118. ★A. Padermshoke,

Y. Katsumoto and M. Aida (2006) Dimerization and Double Proton Transfer-Induced Tautomerism of 4(3H)-Pyrimidinone in Solution Studied by IR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. B*,

**110**, 26388-26395. ★T. Miyake and M. Aida (2006) H-bond patterns and structure distributions of water octamer (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> at finite temperatures. *Chem. Phys. Lett.*, **427**, 215-220. ★T. Yoshida and M. Aida (2007) BSSE-corrected

Three-body Interaction Energy in the Recognition of GC Base Pair by Asparagine. *Chem. Lett.*, **36**(1), 124-125. ★T.

Yoshida and M. Aida (2006) Population of 6-Enol Form is Higher in 8-Oxoguanine than in Guanine. *Chem. Lett.*, **35**(8), 924-925. ★M. Tanaka and M. Aida (2006) Ab initio MO and quasi-classical direct ab initio MD studies on the

nitrogen inversion of trimethylamine. *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 316-319. S. A. Wahab, T. Harada, T. Matsubara and M. Aida (2006) Quantum Chemical Study of the Interaction of the Short-Chain Poly(oxyethylene)s CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub> (C<sub>1</sub>E<sub>m</sub>C<sub>1</sub>; m=1 and 2) with a Water Molecule in the Gas Phase and the Solutions. *J. Phys. Chem. A*, **110** (3), 1052-1059.

★T. Matsubara, M. Ishikura and M. Aida (2006) A Quantum Chemical Study of the Catalysis for Cytidine Deaminase: Contribution of the extra water molecule. *J. Chem. Inform. Model.*, **46**(3), 1276-1285. T. Matsubara, M. Dupuis and

M. Aida (2007) The ONIOM molecular dynamics method for biochemical applications: cytidine deaminase. *Chem. Phys. Lett.*, **437**(1-3), 138-142.

# 生体分子の光化学反応とアクチニド錯体の化学反応に関する量子化学計算とシミュレーション

## Quantum chemistry calculations and excited-state molecular dynamics simulations on photochemistries of biomolecules and chemical reactions of actinide complexes

○常田 貴夫 (東京大学 大学院工学系研究科応用化学専攻)、虎石 貴 (日本原子力開発研究機構)、服部 達哉 (東京大学 大学院工学系研究科システム量子工学専攻)

### 1 研究目的、内容

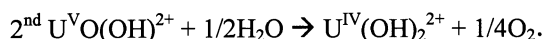
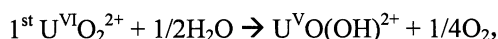
アクチニド元素の酸化数の違いによる溶解度や錯形成挙動の相違は、放射性廃棄物処分の安全評価を行ううえで非常に重要である。しかしながら、既往の研究では DFT 計算はアクチニドを含む系には適用不可であるとされてきた<sup>[1,2]</sup>。そこで、本研究ではまず、U(VI)の還元反応を例にとりあげ、DF 計算のアクチニド錯体への適応における問題点を考察した。続いて、*ab initio* 計算では取り扱うことが不可能である大規模系の酸化還元反応の検討を行った。取り上げる反応は溶液中での U(VI)の Fe(II)による還元反応である。溶液中では Uranyl(VI)はある種の有機酸存在下で Fe(II)によって還元されることが知られている<sup>[3,4,5]</sup>。そこで、Uranyl(VI/V)、Fe(II/III)錯体の酸化還元電位・式量電位の変化を理論化学計算し、反応の自由エネルギー変化の考察によって酸化還元反応機構を解明することを目的とした。

### 2 研究方法、計算方法

U(VI)の還元反応に、配位子としての水分子を導入し、配位子場と溶媒効果を組み合わせた大規模計算を行った。また、酸化還元反応に伴う、電子の長距離相互作用の影響を評価する試みとして、長距離相互作用の影響を考慮した DFT 計算を初めてアクチニドの酸化還元反応に適用した。ここでは各種 DFT 汎関数の違いと高精度 *ab initio* 計算との比較を行った。U と Fe については相対論効果を考慮した有効内核ポテンシャルを用いた。計算プログラムとしては Gaussian03 と GAMESS を用いた。

### 3 研究成果

U(VI)の還元反応を評価するために、以下の反応式を使用した。



この反応は  $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$  の水素による還元を表しており、現実には反応は進行せず、反応は吸熱 ( $\Delta G > 0$ ) となるべきである。先行研究では高精度 MO 計算のみ吸熱反応を示し、DFT 計算では発熱 ( $\Delta G < 0$ ) を示していた。この結果をもとに、DFT 計算はアクチニドの酸化還元反応を扱うには適していないと考えられてきた。しかしながら、本研究では、この問題は溶媒効果を考慮していないなどの MO 計算のコストによるモデルの不十分さが原因であると考え、水分子を陽に配位させ、配位子場と溶媒効果を考慮に入れた計算を行った。その結果、水和させていない  $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$  錯体の U-O 間三重結合力の DFT 計算における過小評価は、配位子場を適切に導入した錯体では解消されることが分かった。またその結果、上記反応式の反応熱は、DFT 計算においても吸熱

を示し、高精度 MO 法と同等の結果を得た。このような重原子錯体の配位子場と溶媒効果を導入した計算は、高精度 MO 計算では難しい。したがって、DFT 計算は、アクチニドを含む酸化還元反応計算にむしろ適していることを明らかにすることができた。

## 2 有機酸共存下での U(VI)の Fe(II)による還元反応

ある種の有機酸存在下では U(VI)が Fe(II)により還元され、U(IV)が生成する反応が自発的に進行することが知られている<sup>[3,4,5]</sup>。これは電気化学的には錯形成により、酸化還元対(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>: +0.771V), (U<sup>4+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>: +0.27 V)における酸化還元電位  $E^\circ$  の変化に起因すると考えられる。ここで、L を U(VI)の還元を促進する有機酸の一つであるリンゴ酸として半反応式： $[\text{Fe(III)L}]^+\text{aq} + e^- \rightarrow [\text{Fe(II)L}]\text{aq}$  ,  $[\text{U(VI)O}_2\text{L}]\text{aq} + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow [\text{U(IV)L}]^{2+}\text{aq} + 6\text{H}_2\text{O}$  を仮定した。酸化還元電位の評価と、それに伴う構造と自由エネルギー変化 $\Delta G$ の評価を行った結果、反応は以下の3段階の反応を経ることが分かった。ここで、リンゴ酸は架橋配位子として働き、3元錯体形成を伴った電子移動反応であることが示唆された：

- (1)  $[\text{Fe(II)L}]\text{aq} + [\text{U(VI)O}_2\text{L}]\text{aq} \rightarrow [\text{Fe(II)U(VI)O}_2(2\text{L})]\text{aq}$  (3元錯体形成)
- (2)  $[\text{Fe(II)U(VI)O}_2(2\text{L})]\text{aq} \rightarrow [\text{Fe(III)U(V)O}_2(2\text{L})]\text{aq}$  (3元錯体形成後の電子移動反応)
- (3)  $2[\text{U(V)O}_2\text{L}]\text{aq} + 4\text{H}^+ \rightarrow [\text{U(VI)O}_2\text{L}]\text{aq} + [\text{U(IV)L}]^{2+}\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O}$  (不均化反応)。

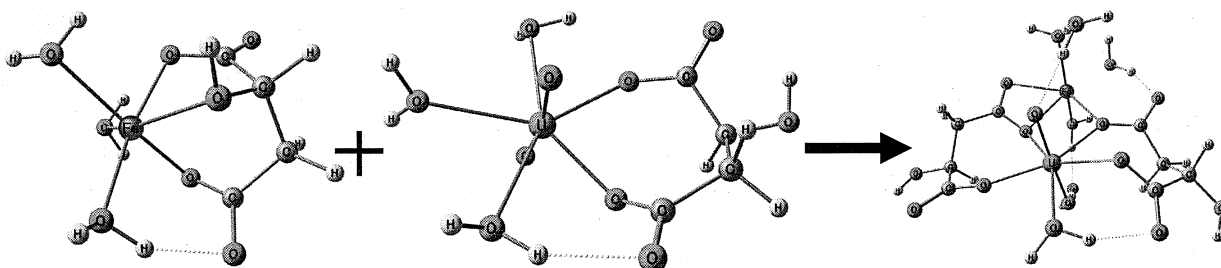


図1 B3LYP 計算によって得られた Fe(II) (左図), U(VI)O<sub>2</sub><sup>2+</sup> (中図), 複錯体構造。

## 4 参考文献

- [1] V. Vallet, *et al.*, *Chem. Phys.*, **244**, 185-193, 1999.
- [2] T. Privalov, *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **107**, 587-592, 2003.
- [3] T. Honda, T. Toraishi, T. Saito, S. Nagasaki, S. Tanaka, IAP2006, Granada, Spain.
- [4] 本多剛, 虎石貴, 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 日本原子力学会, 北海道大学, 2006 年.
- [5] 本多剛, 虎石貴, 斉藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知, 日本原子力学会, 北海道大学, 2007 年.

## 5 発表、出版実績または予定

- ★服部達哉, 本多 剛, 虎石 貴, 常田貴夫, 田中 知, 日本原子力学会, 北海道大学, 2006 年.
- ★服部達哉, 虎石 貴, 常田貴夫, 田中 知, 理論化学シンポジウム, 湘南国際村センター, 2006 年.
- ★T. Hattori, T. Toraishi, T. Tsuneda and S. Tanaka, ICCMSE, Greece, 2006.
- ★服部達哉, 本多 剛, 虎石 貴, 常田貴夫, 田中 知, 日本原子力学会, 名古屋大学, 2007 年.
- ★Tatsuya Hattori, Takashi Toraishi, Takao Tsuneda, and Satoru Tanaka, LECTURE SERIES ON COMPUTER AND COMPUTATIONAL SCIENCES, Vol. 7A, pp551-554, 2006.

# 界面および凝縮相における分子ダイナミクスの理論的解析

## Theoretical analysis for molecules of dynamics in the interface and condensed phase.

○田原太平、竹内佐年、山口祥一、石井邦彦、渡邊秀和（理化学研究所）

### 1 シス - スチルベン光異性化に伴う振動構造変化の研究

#### 1.1 研究目的、内容

シススチルベンは光励起状態で中央のC=Cまわりにねじれ、約1ピコ秒でシス→トランス異性化を起こす。我々は、この代表的な超高速反応の、異性化ダイナミクスを理解するために、反応とともに進む分子の構造変化を振動分光学的に追跡する実験研究を行っている。最近、極短パルスを用いた時間分解インパルス・ラマン分光により、反応性  $S_1$  状態の振動 ( $240\text{ cm}^{-1}$ モード) の周波数が、 $24\text{ cm}^{-1}$ だけ低波数シフトすることを観測した。この振動数変化を起こす機構と異性化ダイナミクスを明らかにするために、大型計算機を利用した量子化学計算を行った。

#### 1.2 研究方法、計算方法

密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G\*\*) を用いてシススチルベンの基底状態での構造最適化および振動解析を行った。次に反応性  $S_1$  状態のエネルギーおよび構造を調べるため、CIS/6-311+G\*\*法による計算を行った。計算はセンターライブラリの GAUSSIAN03 を用いた。

#### 1.3 研究成果

基底状態の構造最適化の結果、C=Cまわりのねじれ角は約  $6.6^\circ$  と小さいが、フェニル基は立体障害のため、分子面から大きく (約  $36.8^\circ$ ) 傾いている。CIS/6-311+G\*\*法で、基底状態からの垂直遷移における励起電子構造を計算したところ、 $S_1$  状態は HOMO→LUMO 遷移の寄与の大きい1光子遷移許容状態となり、実験と対応する。この  $S_1$  状態の最適化構造は、C=Cまわりのねじれ角が約  $48.1^\circ$  と大きくなっている一方、フェニル基のねじれ角は  $5.5^\circ$  まで小さくなっていた。これは  $\pi\pi^*$ 励起に伴い、C=Cの結合性が低下し、逆に C-Phの結合次数が上がることに対応する。

異性化に伴う  $240\text{ cm}^{-1}$ モードの振動数の振る舞いを調べるため、C=Cまわりのねじれ角を変えながら振動解析を行ったところ、ねじれ角  $60^\circ$  付近まで振動数は一様に低下する。計算のシフト量は約  $7\text{ cm}^{-1}$ で、実験値は  $24\text{ cm}^{-1}$ であるが、異性化 (ねじれ角の増大) とともに  $240\text{ cm}^{-1}$ モードが低波数シフトを示すことと、半定量的に一致する。この振動数シフトは異性化に伴う分子構造変化と  $240\text{ cm}^{-1}$ モードとの間の非調和結合に起因するものと考えられる。

### 2 銅-ジメチルフェナントレン錯イオンの励起ダイナミクス

#### 2.1 研究目的、内容

銅-ジメチルフェナントレン錯イオン ( $\text{Cu}^+(\text{dmphen})_2$ ) は、基底状態では2つの配位子が直行するが、励起状態では、金属-配位子間 (MLCT) 遷移により、銅が2価に近くなるため、2つの配位子は、平行に近付こうとする。さらに、 $90^\circ$  付近では、励起状態は、わずかに浅い極小があることが予測されている。これを調べるために、

ab initio MO により、励起状態のポテンシャルを計算した。

## 2.2 研究方法、計算方法

センターの GAUSSIAN03 を用いて、HF 法で、cc-pVDZ 基底で、銅-ジメチルフェナントレン錯体を構造最適。GAUSSIAN03 を用いた TDDFT 法および、molpro2006 を用いた CASSCF, MRCI 法により、Cu に cc-pVTZ 基底、配位子に cc-pVDZ 基底を用いて、励起状態のポテンシャルを計算した。

## 2.3 研究成果

銅-ジメチルフェナントレン錯イオンの第 1 励起状態は、ジメチルフェナントレン(dmphen)どうしの角度が約 75 度で極小となり、MLCT 遷移の構造変化なることを、定性的にしめしている。また、89 度から 90 度にかけて、わずかな極小があり、実験で示唆された様相と一致する。

## 3 非線形分光と分子軌道計算による界面分子の研究

### 3.1 研究目的、内容

非線形分光と分子科学計算による界面科学研究をおこなっている。我々のグループでは、ユニークで新しい偶数次非線形レーザー分光法を開発して、色々な界面での分子の構造やダイナミクスを研究している。実験結果として得られる界面分子の電子・振動スペクトルから分子構造を決定するには、ガウシアンを用いた分子科学計算がとても役立つ。

### 3.2 研究方法、計算方法

センターライブラリの GAUSSIAN03 を用いて、分子集団の構造最適化、振動数計算、励起電子状態計算を行った。

### 3.3 研究成果

クマリンやローダミンといった色素分子が溶質として溶けている水溶液と空気の界面においては、溶質分子を取り囲む水分子の数が、バルクに比べて有意に少ない状態が実現されている、ということがわかった。今回の研究によって、界面の面白い性質の一端を示すことが出来た。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★ The hollow on the excited-state for photo-induced Jahn-teller distortion of copper complexes.  
M. Iwamura, K. Ishii, H. Watanabe, S. Takeuchi, T. Tahara\* (in preparation)
- ★ "Fourth-Order Coherent Raman Spectroscopy for Buried Interfaces", Oral Presentation, Shoichi Yamaguchi and Tahei Tahara, 20th International Conference on Raman Spectroscopy, August 2006, Yokohama, Japan.
- ★ 竹内、S.Ruhman、田原、分子構造総合討論会、4C10 (2006)

# 複雑分子系の複合分子理論シミュレーション

## Simulations of complex molecular systems utilizing compound/hybrid molecular theories

○ 諸熊 奎治、Stephan IRLE、Marcus Lundberg、田代 基慶、河津 勤、  
太田 康人、Biswajit SAHA、Oscar CHUNG（京都大学福井謙一記念研究センター）

### 1 研究目的、内容

本研究の目的は、既に研究代表者、共同研究者たちによって開発された多層ハイブリッド理論、その他の複合分子理論をさらに大きく発展させ、またこれらを用いてナノシステム、生命分子系、並びに溶液系など複雑分子系の構造、反応、ダイナミクスなどのシミュレーションを行うことが可能であることを示すとともに、これらの分野でのいくつかの重要な問題の解明をはかることである。

ナノ物質、生命分子、あるいは溶液内化学現象の多くは、数百個から数万個の原子からなる系を対象とするため、単一の理論レベルでの解明には大きな困難が伴う。例えば、高精度量子化学 (QM) 法はいかに高速化が行われてもこのような大型分子系への応用には限度があり、また簡便な分子力場 (MM) 法では十分な精度が得られない。そこで分子系の中で最も重要な部分には高精度な量子力学法を用い、次に重要な部分にはやや簡便な方法をとるという風に、いくつかの理論的方法を多層的に用いて最も効率よく精度も高いシミュレーションを目指す必要がある。多層理論として最も頻繁に用いられているものいわゆるQM/MM法があるが、この方法はQMとMMの接続部分に本質的な欠陥があり、また量子効果が重要な系では信頼性が低下する。代表研究者たちによって開発された量子効果をフレキシブルに考慮できる多層ハイブリッド理論 (ONIOM法) はこの目的に最適である。本研究では、ONIOM法より広い適用性と信頼性の向上のために、新しい理論、技法の開発、信頼性の徹底的検証およびONIOM法の構成要素としての近似的量子力学法 (DFTB法) の開発などの新展開を行う。また、各種の複合分子理論を融合あるいは併用する方法を開発する。また複合分子理論の多層構造に最も適合した分子力学 (MD) シミュレーションの手法も開発する。さらに、本研究では開発した複合分子理論をナノシステム、生命分子系、液体系に応用できることを示すとともに、これらの分野での重要問題のいくつかのシミュレーションによる理論的解明を目指す。

### 2 研究方法、計算方法

本研究では、電子状態理論を使った分子のエネルギー計算及びそのポテンシャル面を使った分子分子力学 (MD) が主なる計算方法である。センターで公開されているプログラムとしては、我々も開発に参加した "Gaussian03" と、小型分子系の高精度計算のために "Molpro" (2002, 2006) を主に使用した。さらに、近似的量子化学法であるDFTB法のプログラム "DFTB" をインストールし、分子分子力学計算に使用した。また、"Amber" プログラムを使った予備計算も行った。これらのプログラムは単独で、あるいはGaussian03のexternalコマンドで呼び出す "slave" として利用した。

### 3 研究成果

我々の研究室は平成18年10月に発足したばかりであり、本センターの計算機システムにも精通してい

ないので、本年度はシステムのテストを当面の目標とし、いくつかのプロジェクトについて平成19年度の利用のためのベンチマークデータの収集と予備計算を行った。

### 3.1 複合分子理論によるナノシステムのシミュレーション

A. 鉄クラスターの電子状態と動力学。カーボンナノチューブ(CNT)の生成には第一周期遷移金属クラスターが触媒として使われる。第一周期遷移金属クラスター上でのCNTの生長についてはすでにDFTB法を用いたMD計算を行っているが、近似法であるDFTBによる結果の確認のため、より高精度の方法であるDFT法やMP2法でその構造と電子状態の計算を行った。特にFe55クラスターについていくつかのベンチマーク計算を行った。さらに、ab initio MD法によってこの系の動力学を追跡する可能性についてもテストを行った。

B. Gd@C82, (Gd@C82)<sub>2</sub>, ErC2@C82の構造と電子状態。Gd@C82の構造については、GdがC82の6員環上にあるとする理論計算結果と2重結合上にあるとする実験結果が不一致を示している。また2量体(Gd@C82)<sub>2</sub>については2つのC82の間に何らかの化学結合があるのではないかと推測されている。これらの問題解決のため、これらの金属内包フラーレンの構造と電子状態をDFT法を用いて詳細に検討した。

### 3.2 複合分子理論による生命分子系のシミュレーション

遷移状態近傍での反応場(タンパク質)の揺らぎの効果を含んだ反応経路ハミルトニアンを構築し、酵素反応の反応速度を評価することを狙う。酵素の多くは金属を含んでおり、その機能発現には金属が直接関与することが多い。このような金属酵素の反応機構のシミュレーションは金属とその配位タンパク残基と基質だけからなる“活性部位モデル”で議論されることが多かった。しかしながら、反応機構のより精密な解明のためにはタンパク質全体のダイナミクスを考慮する必要がある。本研究では、いくつかの含金属酵素の反応機構を周辺タンパク構造の影響をDFTB:MM ONIOM法で考慮しながら解明することにつとめた。

A. 蛍の発光機構の解明。ゲンジ蛍など昆虫の発光を司る酵素は化学エネルギーを高効率で光に変換する能力を持つ。この反応機構の理解のため、タンパク質の影響を分子力場(MM)法で取り入れて、オキシルシフェリンの電子状態の計算をCASSCF, RASSCF等で計算し、発光エネルギーがタンパク質によってどのようにシフトするかを調べた。またオキシルシフェリンから発光分子の励起状態が生成する反応機構についても大規模CASSCF計算を行なった。

B. Isopenicillin N synthase (IPNS)の反応機構に対するタンパク質の影響。IPNSは酸素分子によって活性化される非ヘム鉄酵素であり、ペニシリンなど構成物質の生合成の重要な段階を触媒する。この酵素の反応機構を、全タンパクを考慮したONIOM(DFT:MM)法で計算し、活性部位モデルのDFT法による計算結果と比較検討した。その結果、この反応の数ステップのうち特にO<sub>2</sub>分子の活性センターへの配位段階においてタンパクとO<sub>2</sub>のvan der Waals相互作用が配位を有利にしていることが明らかになった。

## 4 発表、出版実績または予定

本センターを使用して行った研究の中で、既に論文として発表されたものはまだ無い。平成19年度には、いくつかの論文が完成し、投稿される予定である。

# ナノ・バイオ物質の電子状態・構造・機能の相関

## Correlation among electron states, structures and functions of nano-bio materials

○ 押山 淳、Boero Mauro、岩田 潤一、藤本義隆、Berber Savas、高井健太郎、宮内崇、栗田貴弘、和田玲子  
(筑波大学数理物質科学研究科)

### 1 研究目的、内容

凝縮物質の性質は、構成要素である元素固有の特性と物質内での相互作用のバランスで決まっている。そのバランスは物質のサイズに依存しており、従ってナノスケールの構造体においては、マクロな物質では封印されていた、新しい物性が発現する可能性がある。言い換えれば、ナノスケールの物質・構造体では化学種に加えて、ナノ構造の形そのものが物質設計の新しい要素として登場すると我々は考えている。本プロジェクトでは、ナノ・バイオ物質の原子構造と電子的性質の因果関係を明らかにし、新しい現象を探索することを目的としている。

### 2 研究方法、計算方法

本年度の当グループでの研究成果は密度汎関数理論によって得られている。全エネルギー・電子構造計算においては、原子核と殻電子は第一原理的に構成される擬ポテンシャルでシミュレートされ、価電子同士の相互作用は密度汎関数法の局所密度近似 (LDA) ないしは局所スピン密度近似 (LSDA)、あるいは一般化 (スピン) 密度勾配近似 (GGA) で扱われている。密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式は、① 波動関数ならびに電子密度分布を平面波基底で展開するか、若しくは、② 実空間で離散メッシュを導入して微分を高次の差分で近似することによって解かれる。両者は計算パラメータを同等の精度になるように選べば同一の答えを与える。Kohn-Sham 方程式の解法としては、再帰的方法のひとつである共役勾配法若しくは残差最小化法を用いている。原子核位置についての全エネルギー最小化にも共役勾配法を用いた。さらに有限温度における動的性質の解明のためには、密度汎関数法の枠内での分子動力学法 (Car-Parrinello Molecular Dynamics: CPMD) を用いた。いずれのプログラムも当グループにより独自に開発されたものである。

### 3 研究成果

#### 3.1 実空間処理密度汎関数法とその応用

実空間に格子を導入し、全ての量を格子点上で計算する RSDFT は、FFT などの重い通信タスクが生じないこと、非周期系・周期系などの任意の境界条件を計算セルに設定できること、などから次世代並列計算機での主要シミュレーションツールになると期待されている。17年度にほぼ完成したバージョンを18年度は、並列計算機上でチューニング、洗練化を行った。主なる新規開発点は、①大規模計算で重要な Gram-Schmidt 直交化計算のアルゴリズム変更を行い、[行列 x 行列] 計算の形に帰着させ、それによりこの部分 (order  $N^3$  の負荷) の実行速度を飛躍的に向上させ、256-node 並列計算において node ピーク性能の 64 % の実効性能を達成した点、②部分空間対角化に新たなアルゴリズムである Divide and Conquer 法を採用し、同じく 71%



の実効性能を達成した点、があげられる。

### 3.2 CPMD-MetaDynamics 法による生体反応計算

密度汎関数法に基づく Car-Parrinello 分子動力学法は量子論的に系のダイナミクスを調べるのに有用な方法だが、頻度の低い化学反応を追うのは難しい。我々はそうしたレアな反応をシミュレートするために、メタ・ダイナミクス (Meta Dynamics: MeD) 法を用いている。メタ・ダイナミクス法では、各原子の座標の関数としての集団座標  $s_\alpha$  を導入し、その集団座標の自由度に対応する項を通常のラグランジアンに付け加える。この集団座標として、例えば原子の配位数をとれば、その原子のボンドの状態が変化するような反応を追うことができる。

この手法による本年度の成果として、シトクローム酸化酵素でのプロトン移動の機構解明があげられる。シトクローム *c* 酸化酵素はミトコンドリア膜蛋白質であり、呼吸作用の最終段階で、ATP 合成のためのプロトン移動を担っている。昨年度、ペプチド結合を横切るケト・エノール互変異性化によるプロトン移動の機構を提唱した。本年度は詳細な CPMD-MeD 計算を実行し、隣り合うペプチド結合部分の協奏的プロトン輸送が生じており、その自由エネルギー障壁 [図1] は実験と良い一致を示すことがわかった。

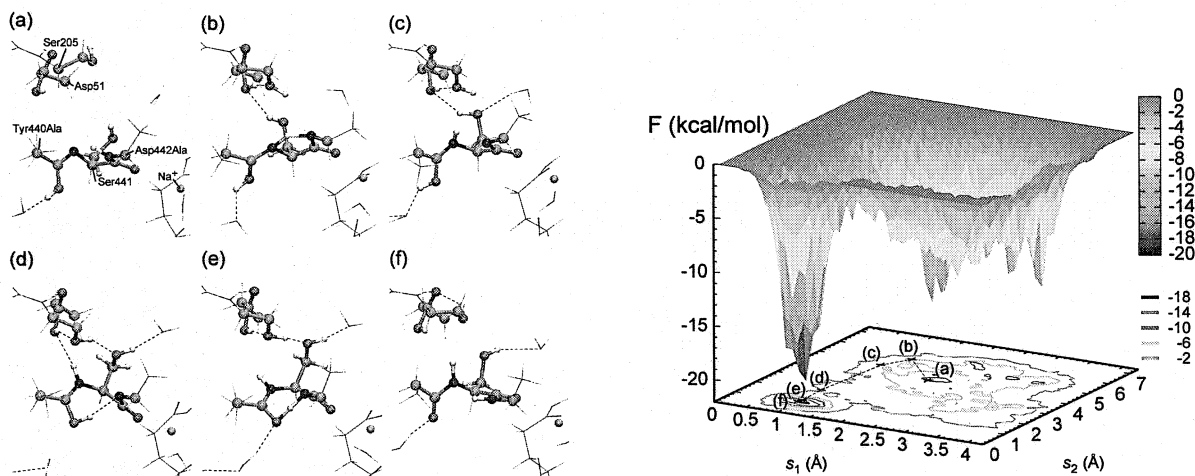


図1：シトクローム *c* 酸化酵素でのペプチド結合を横切るプロトン移動。左図は反応機構。Tyr440 と Ser441 の間の下側のプロトン (白丸で表示) が周囲の酸素 (赤丸)、炭素 (緑丸)、窒素 (青丸) と反応し、(a)-(f) の過程を経て、上側に移動している。右図は(a)-(f)過程に対応した自由エネルギー変化。

第二の成果として、HSC(Heat Shock Cognate)70 蛋白質での ATP 分解反応があげられる。HSC70 は様々なストレスから細胞を保護する蛋白質の一群であり、ストレスに反応して ATP の分解が生じ、その形状を変化させることにより、細胞保護の機能を発揮する。しかし、その ATP 分解機構については謎であった。今回 CPMD-MeD 計算により、この分解が周囲の水分子、1 価および2価の金属イオンが参加した協奏的加水分解反応であることが判明し、計算された自由エネルギーは実験と良く一致している。尚、この計算では、CPMD-MeD に加えて、QM/MM ハイブリッド手法が新たに導入され、50730 原子群のシミュレーションが実行された。

### 3.3 炭素ナノチューブ中の氷構造

炭素ナノチューブは、それ自体興味深い物性・機能を発現しているが、同時にナノスケールでの空間の提供という新しい側面を有している。実際、そのナノ空間での新しい物質相の出現が期待される。本年度、我々

は炭素ナノチューブ内での H<sub>2</sub>O の挙動に着目し、新しい氷の相が出現することを見出した。図 2 は、半径 1.2 nm 中のチューブ上氷の安定形態である。多角形を構成した水分子がチューブ状に重なりあい、1 個の水分子が 4 つの水素結合に参画するというアイスルールを満たす、チューブ氷の存在が見出された。これは最近の X 線回折実験によるチューブ状氷の発見を説明するものであり、また古典的力場計算により見出された、チューブ氷の存在に量子論的サポートを与えるものである。また、これらのチューブ氷の電子状態は通常の氷の電子状態とほぼ同一であることがわかった (図 3)。

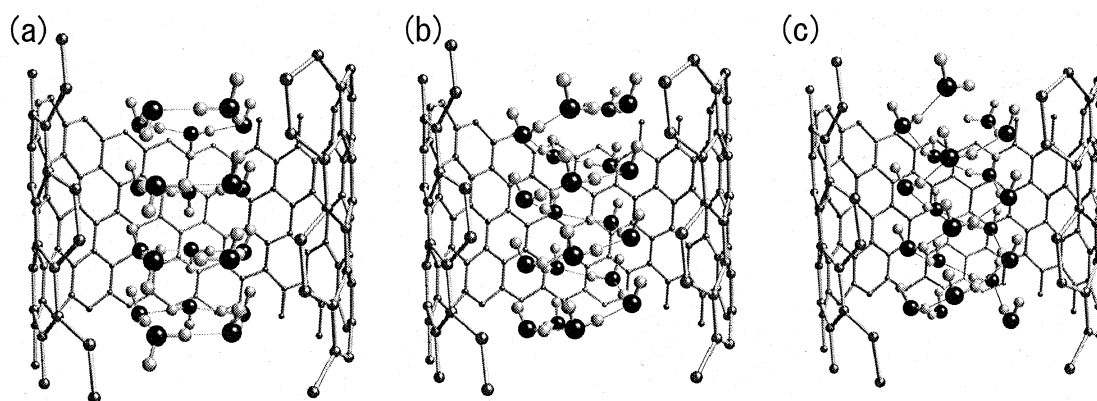


図 2 : (14,2) 炭素ナノチューブに包含されたチューブ状氷。(a) 五角形氷チューブ、(b) 螺旋五角形氷チューブ、(c) 2重螺旋五角形チューブ。濃灰色、灰色、黒色ボールがそれぞれ、炭素、酸素、水素原子を示す。氷チューブでの線は水素結合を示す。

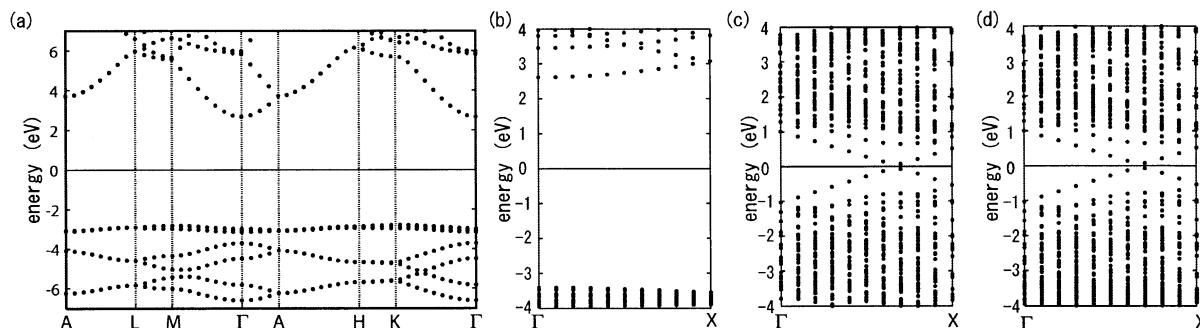


図 3 : 計算された電子エネルギー帯。(a) 通常の Ih 氷、(b) チューブ状五角形氷、(c) 炭素ナノチューブ、(d) 炭素ナノチューブ中の五角形チューブ氷。エネルギー 0 のところがフェルミ準位。

#### 4 発表論文と招待講演

##### 発表論文

- (1) M. Otani, S. Okada and A. Oshiyama, "Formation of titanium-carbide in a nanospace of C<sub>78</sub>", Chem. Phys. Lett. **438** (2007).
- (2) M. Oshikiri and M. Boero, "Water Molecule Adsorption Properties on the BiVO<sub>4</sub> (100) Surface", J. Phys. Chem. B **110**, 9188 (2006).
- (3) F. L. Gervasio, M. Boero and M. Parrinello, "Double Proton Coupled Charge Transfer in DNA", Angew.

Chem. Int. Ed. **45**, 5606 (2006).

- (4) L. M. Ramanianah and M. Boero, "Structural, Electronic, and Optical Properties of the Diindenoperylene Molecule from First-Principles Density Functional Theory", Phys. Rev. A **74**, 042505 (2006)
- (5) M. Boero, T. Ikeda, E. Ito and K. Terakura, "Hsc70 ATPase: An Insight into Water Dissociation and Joint Catalytic Role of  $K^+$  and  $Mg^{2+}$  Metal Cations in the Hydrolysis Reaction", J. Am. Chem. Soc. **128**, 16798 (2006).
- (6) M. Boero, F. L. Gervasio and M. Parrinello, "Charge Localisation and Hopping in DNA", Mol. Simul. **33**, 57 (2007).
- (7) T. Ikeda, M. Boero and K. Terakura, "Hydration of Alkali Ions from First Principles Molecular Dynamics Revisited", J. Chem. Phys. **126**, 034501 (2007).
- ★(8) K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "First-Principles Molecular Dynamics Study of Proton Transfer Mechanism in Bovine Cytochrome *c* Oxidase" J. Phys: Condensed Matter Physics (2007) in press.
- ★(9) K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Quantum Effects in Cylindrical Carbon-Nanotube Capacitor", J. Phys: Condensed Matter Physics (2007) in press
- ★(10) T. Kurita, S. Okada, A. Oshiyama, "Energetics of Ice Nanotubes and their Encapsulation in Carbon Nanotubes from Density-Functional Theory", Phys. Rev. B **75**, art no 205424 (2007).

#### 国際会議招待講演

- ★(1) A. Oshiyama, "Prediction of Atomic and Electronic Structures of Hybrid Materials with Carbon Nanotubes" International Workshop on Computational Challenges and Tools for Nanotubes (Nagano, June, 2006)
- (2) M. Boero, "Reactive hybrid QM/MM simulations of biomolecules", Workshop on large scale - high accuracy electronic structure calculation methods. Osaka University, Osaka, Japan. 13-14 July 2006
- (3) M. Boero, "Hybrid reactive CPMD based QM/MM simulations of biomolecules", 1<sup>st</sup> CMM QM/MM Workshop "Developers Meet Users". Center for Molecular Modeling (CMM), (University of Pennsylvania, September 2006).
- ★(4) A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of Carbon nanotubes on Si and Metal Surfaces" 9th Asian Workshop on First-Principles Electronic-Structure Calculations (Seoul, November, 2006).
- ★(5) A. Oshiyama, "Carbon Nanotube and its Hybrid Structures" 2nd Int. Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics (nanoPHYS07), (Tokyo, January 24-26, 2007)

# 鎖状化合物の安定性および反応性に関する理論研究

## Theoretical studies on stabilization and reactivity of acyclic systems.

○友田 修司, 金野 大助, 三浦 雅也 (東大院総合)

### 1 研究目的, 内容

鎖状化合物は複数の配座異性体が存在し, 基底状態においても一定の構造で留まらず, 常に構造を変化させている. したがって鎖状化合物が他の物質と反応を行う際に取っている構造については様々な可能性が考えられるため, 反応機構を考える際には困難が多い. 配座変化は単結合に限ったことではなく, C=C などの二重結合でも条件によっては異性化が起き, その結果発生する cis-trans 異性体の比率は, 化合物によって異なっていることが実験的に知られている. そこで我々は, 主鎖の結合数が 2~4 といった比較的小さな鎖状化合物に様々な側鎖や置換, 結合次数の変化を加えることによってできる誘導体や類縁体を取り上げ, 分子軌道計算により, (1) 基底状態における配座異性体間の安定化効果の変化, (2) 求核付加反応などにおける遷移状態での安定化効果の変化を検証することで基底状態および遷移状態の分子構造を決定している因子を探り, 面選択性の発現機構および反応経路を明らかにすることを目的とした.

### 2 研究方法, 計算方法

計算は Gaussian98 および GAMESS プログラムを用いて行った. 計算手法として構造最適化には主に HF および B3LYP を使い, エネルギー計算の際には MP2, MP4 法も用いた. 溶媒効果の検証には CPCM 法を用いた. 基底関数は 6-31G(d)~6-311++G(3df,3pd)の場合に応じて用いた. また, 面選択性の予測は当研究室で作成した EFOE プログラム(HF/6-31G(d)//B3LYP/6-3+1G(d)など)により行った.

### 3 研究成果

#### 3.1 1,2-ジハロエタンにおける gauche 効果と配座支配因子

1,2-二置換エタン ( $XCH_2CH_2X$ , Figure 1) は配座異性体を有する飽和鎖状化合物であり, 一般に gauche 体よりも trans 体の方が安定に存在すると認識されている. その理由として, trans 体では離れた位置にある二つの置換基が, gauche 体では接近しているために立体反発を生じてエネルギー的に不利となるであろうということが主な要因として考えられている. しかしながら, 置換基の種類によっては gauche 体が安定配座となっている化合物の存在が半世紀以上前より指摘されており, 立体反発では説明のつかないこれらの現象は gauche 効果と呼ばれるようになった. gauche 効果の存在は, 鎖状化合物の安定性を支配している要因が立体反発以外に存在していることを示していることから, 我々はこの立体構造決定因子の解明を目的として, 1,2-ジフルオロエタン (1) をはじめとする 1,2-ジハロエタンの配座安定性について理論化学的検証を行った. 置換基がハロゲンである 1,2-ジハロエタンでは, 1,2-ジクロロエタン (2, X = Cl) や 1,2-ジブロモエタン (3, X = Br) の場合には trans 体が安定配座として存在する一方, 置換基がフッ素 (X = F) である 1,2-ジフルオロエタン (1) では逆に, gauche 体の方が安定に存在することが実験により知られており, 配座安定性の検証として非常に興味深い対象である.

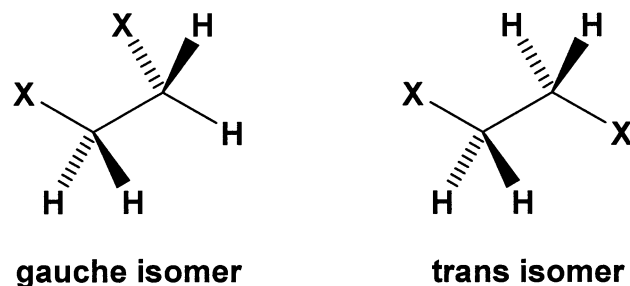


図 1. gauche and trans isomer of 1,2-dihaloethane (X = F, Cl, Br)

まず始めに、HF, B3LYP および MP2 法を用いて様々な基底関数系で *gauche*-および *trans*-1,2-difluoroethane の構造最適化を行ったところ、HF 法による計算は実験結果をうまく再現できないことが明らかとなった (表 1)。

methods	<i>E</i> (hartree)		$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
	trans isomer	gauche isomer	(= <i>E</i> <sub>gauche</sub> - <i>E</i> <sub>trans</sub> )
HF/3-21G*	-275.35385	-275.35253	0.83
HF/6-31G(d)	-276.85581	-276.85511	0.44
HF/6-31+G(d,p)	-276.87923	-276.87908	0.10
B3LYP/6-31G(d)	-278.21639	-278.21707	-0.43
B3LYP/6-31+G(d,p)	-278.25130	-278.25248	-0.74
B3LYP/6-311++G(d,p)	-278.32296	-278.32441	-0.91
MP2/6-31+G(d,p)	-277.51729	-277.51813	-0.53
MP2/6-311++G(d,p)	-277.65686	-277.65818	-0.83
MP2/6-311++G(3df,3pd)	-277.81833	-277.81987	-0.97
Exp. $\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )			-0.80±0.09

表 1. Relative energy differences (including the ZPE) between *gauche*- and *trans*- 1,2-difluoroethanes.

また、その他の 1,2-dihaloethane (X = Cl, Br) についても同様の比較を行った結果、MP2/6-311++G(3df,3pd) レベルによる計算が、実験で得られている構造パラメータおよび *gauche*-*trans* 異性体間のエネルギー差を良く再現したことから、今回の系においてはこのレベルによる計算結果の信頼性が高いことがわかった (表 2)。

次に *gauche* 効果の要因として超共役安定化効果に注目し、これらの構造について NBO 解析により electron delocalization の検証を行った。1,2-dihaloethane において考えられる electron delocalization による安定化効果は図 2 に示すように、antiperiplanar 位もしくは synperiplanar 位の関係にある C-X, C-H 結合間で発生する antiperiplanar 効果 (AP effect), および synperiplanar 効果 (SP effect) のほか、ハロゲン原子の lone pair が C-C の  $\sigma$  結合に非局在化する効果 (LP effect), さらにハロゲン原子の lone pair が antiperiplanar 位にある C-X もしくは C-H 結合に非局在化する効果 (long-range lone pair delocalization effect; LLP 効果) が考えられる。そこでこれらの影響を *gauche* 体, *trans* 体についてそれぞれ見積もったところ, SP, GC, LP effect はハロゲン原子が変化 (X = F, Br, Cl) してもその影響はあまり変化せず, いずれの場合においても, *gauche*-*trans* 間の差は 2 kcal mol<sup>-1</sup> 以下であることが明らかとなった。一方, AP effect と LLP effect の 2 つの値は *gauche*-*trans* 間で大きく

X	isomer	E (Hartree)	Calc. $\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Exp. $\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
F	gauche	-277.81986	-0.97	-0.80±0.09
	trans	-277.81833		
Cl	gauche	-977.78665	1.18	1.17±0.04
	trans	-997.78854		
Br	gauche	-5223.46488	1.76	1.77±0.14
	trans	-5223.46768		

表 2. Relative energy differences (calculated at MP2/6-311++G(3df,3dp)//MP2/ 6-311++G(3df,3dp) level, including the ZPE) between *gauche*- and *trans*- 1,2-dihaloethanes.  $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{trans}}$

変化 (>2kcal mol<sup>-1</sup>) し、また、AP 効果は *gauche* 体の安定化に、LLP 効果は *trans* 体の安定化に寄与する効果であることが示された (表 3)。さらに、ハロゲン原子が F, Cl, Br と変化するに伴って、配座異性による AP 効果の差は小さくなる一方で、LLP 効果の差は大きくなっており、AP effect と LLP effect を合わせた超共役安定化効果としては、1,2-difluoroethane (X = F) では *gauche* 体を 2.18 kcal mol<sup>-1</sup> 安定化させ、1,2-dichloroethane および 1,2-dibromoethane (X = Cl, Br) ではそれぞれ *trans* 体を 0.58 および 2.10 kcal mol<sup>-1</sup> 安定化させていることが示された。これらの結果より、1,2-dihaloethane の配座安定化は、ハロゲン原子の非共有電子対の非局在化と、結合間における電子の超共役安定化効果によって支配されていることが示唆された。

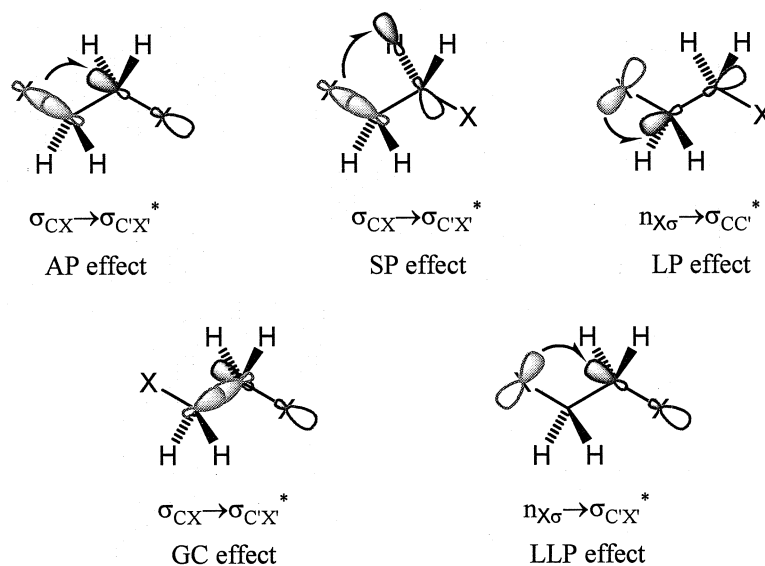


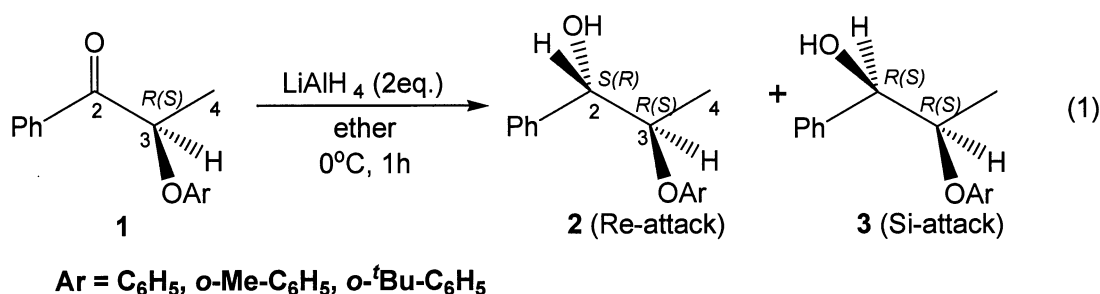
図 2. Definitions of the lone pair ( $n_{\sigma}$  and  $n_{\pi}$ ) delocalization effect ( $\sigma$ - or  $\pi$ -LP effect), the antiperiplanar hyperconjugation effect (the AP effect), the synperiplanar hyperconjugation effect (the SP effect), the geminal conjugation effect (the GC effect), and the long-range lone pair delocalization effect (the LLP effect) within the NBO framework for *cis*-1,2-dibromoethane.

X	isomer	AP		LLP		$\Delta E_{AP} + \Delta E_{LLP}$
			$\Delta E_{AP}^b$		$\Delta E_{LLP}^b$	
F	gauche	18.50	-4.68	1.08	-2.18	-2.18
	trans	13.82		3.58		
Cl	gauche	23.76	-2.02	2.44	0.58	0.58
	trans	21.74		5.04		
Br	gauche	26.66	-0.80	2.34	2.10	2.10
	trans	25.86		5.24		

表 3. NBO 2<sup>nd</sup> order perturbation analysis of *gauche*- and *trans*-1,2-dihaloethanes (calculated at MP2/6-311++G(3df,3dp)//MP2/ 6-311++G(3df,3dp) level (kcal mol<sup>-1</sup>),  $\Delta E = E_{trans} - E_{gauche}$ ).

### 3.2 $\alpha$ -アルコキシ置換カルボニルのヒドリド還元

$\alpha$ -アルコキシ置換カルボニル化合物のヒドリド還元について、分子軌道計算によって遷移状態モデルである Felkin-Anh および Cieplak モデルの妥当性を検証し、この反応における面選択性支配因子を解明することを試みた。



置換基がメトキシ基の場合について実験をおこなったところ Re-attack が優先的に起きた。この反応について理論計算による検証を行ったところ、反応の初期段階からカルボニルおよびアルコキシ基の二つの酸素がともに金属に配位したキレート構造をつくることで遷移状態を安定化させるとともに、Re 面からのヒドリド攻撃を立体的に優先化させていることを見出した。一方、アルコキシ基をオルト置換アリアルコキシ基にした場合、実験事実では Ar = Ph の場合は 2:3 = 72:28 であるのに対し、Ar = o-t-Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> の場合は 2:3 = 1:99 と、オルト位の置換基によって選択性が大きく変化するにも関わらず、理論計算で求められたキレート遷移状態構造はオルト位の置換基が違ってても大きな変化は見られず、選択性も実験値とは異なるものとなった。これらの結果より  $\alpha$ -アリアルコキシ置換カルボニルのヒドリド還元では  $\alpha$ -メトキシ置換の場合と異なり、遷移状態においてキレート構造をとることによる安定化効果の大きさが変化していることが示唆された。この系については引き続き研究を行っているところである。

## 4 発表, 出版実績または予定

- ★金野, 友田, 第2回分子情報ダイナミクス研究会, 2006年, 大阪
- ★金野, 森, 友田, 第18回基礎有機化学連合討論会, 2006年, 福岡
- ★三浦, 金野, 友田, 日本化学会第87回春季年会 2007年, 大阪

# 励起状態を生成するペニングイオン化の生成過程

## Theoretical study on Penning ionization producing excited states

○徳江 郁雄<sup>1</sup>、金井恵美<sup>2</sup>（新潟大理<sup>1</sup>、新潟大院自然<sup>2</sup>）

### 1 研究目的、内容

平成17年度に得たAINC/AICN( $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$ )状態の3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を基に、光励起あるいはケイ光に伴うAINC $\leftrightarrow$ AICN異性化反応を動力学的に解明する方法として波束伝播法を適用して、その有効性を調べた。また、大気環境上でSOXの消失過程として重要なSOラジカルの励起状態の振動構造を高精度の量子化学計算で求めて前期解離過程の重要性や電子状態間のカップリングを検討した。最後に、SiCN/SiNC( $X^2\Pi$ - $A^2\Delta$ )遷移の光吸収とケイ光スペクトルの実験データを解析するため、SiCN/SiNC( $X^2\Pi$ ,  $A^2\Delta$ )状態の3次元PESと遷移双極子曲面(TMS)を決定し、それぞれの電子状態について振動準位のエネルギーと振動波動関数を求め、遷移確率の計算を基に光吸収やケイ光の理論スペクトルを得た。

### 2 研究方法、計算方法

AINC/CNの異性化反応はReal wave packet法により、光吸収・ケイ光過程とも初期状態の振動波動関数( $\Psi_A$ )に遷移モーメント関数( $\mu$ )を掛けたものを初期波束( $\Phi_{\text{init}}$ )とした。

$$\Phi_{\text{init}}(R, r, \theta; t=0) = \mu(R, r, \theta)\Psi_A(R, r, \theta)$$

この初期波束を終状態のPES上に置き、それが時間発展した波束と初期波束との相関関数を求めて、そのフーリエ変換から得られる次式を光吸収断面積あるいはケイ光の遷移確率の理論スペクトルとした。

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{\pi \sin \theta} \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) \cos(k\theta) C_k,$$

SOラジカルの電子励起状態と振動準位の計算では、ポテンシャルエネルギーの計算にmolproライブラリプログラムを使用し、基底関数には予備的にaug-cc-pVQZを用い最終的にはcc-pV5Zを用いた。 $C_{2v}$ 対称性のもとでCASSCF/MRCI法により、1重項を12状態、3重項を13状態、5重項を5状態を取り入れ得られたエネルギーにDavidsonの補正を加えた。さらにスピン軌道相互作用の影響を見積もった。

SiCN/SiNC( $X^2\Pi$ ,  $A^2\Delta$ )状態の3次元PESと遷移双極子曲面(TMS)の決定には同じくmolproプログラムを使用し、aug-cc-pVTZ基底関数を用い、CASSCF/MRCI法により得られたエネルギーにDavidsonの補正を加えた。Jacobi座標系 ( $r$ : CN距離、 $R$ : SiとCNの重心間の距離、 $\theta$ :  $r$ と $R$ のなす角) を用いて約2100点の原子配置について $C_s$ 対称性の下で、 $A'$ ,  $A''$ についてそれぞれ3状態のエネルギー固有値とそれらの間の遷移双極子モーメントを求めた。次にIMLS/Shepard法により内捜して、3次元のPESとTMSを得た。次にそれぞれの電子状態についてDVR法により200個の振動波動関数を求めて帰属し、Franck-Condon因子(FCF)とEinstein  $A$  and  $B$  係数によって理論スペクトルを合成し、実験スペクトルと比較した。さらに、ポテンシャルエネルギーについてスピン軌道相互作用の影響を調べた。

### 3 研究成果



### 3.1 光吸収・ケイ光に伴う AINC $\leftrightarrow$ AICN 異性化反応

AINC/AICN 系の PES を  $C_s$  対称性の下で求めている [出版実績の(4)を参照] ので、光吸収による  $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  の電子励起では  $A' \rightarrow A'$ ,  $A' \rightarrow A''$  遷移それぞれについて AINC 直線形と AICN 直線形の初期波束を用いて比較した。Fig.1 は  $A^1\Pi(X)$  の AINC 直線形の振動基底準位(0,0,0)を初期波束とし、 $A' \rightarrow A'$  励起の時間発展スペクトルであり、上端の線スペクトルは Einstein の B 係数から求めた理論吸収スペクトルで比較のため入れてある。吸収スペクトルは 0.2–2.4 ps で殆ど変化が見られないが、これは  $A^1\Pi(A')$  状態では  $\theta = 45, 122^\circ$  付近に 1 eV 以上のバリアーがあって、Franck–Condon 的に低い振動準位に分布が集中してバリアーを越えられないためである。従って初期波束の形も殆ど変化しない。以上の状況は  $A^1\Pi(A'')$  状態への励起でも同様である。また、AICN 直線形の X 状態の(0,0,0)準位を初期波束とする場合も、AINC と同様で、バリアーのため異性化は起こらない。

次に、AINC の 124 番目の振動準位(1,2,3)を初期波束とする結果を Fig.2 に示す。このときは 2 カ所のバリアーをゆっくりと越えて、約 0.5 ps 後に波束が AICN 側に到達する (Fig.2b の上側) ことが解った。励起スペクトルも 2.4 ps 後までに成長していくピークはローカルモードではなく、大振幅振動(LAM)あるいは全体に非局在化した振動である。

一方、AINC の  $A^1\Pi(A'') \rightarrow X^1\Sigma^+$  ケイ光に伴う過程では、(0,0,0)準位を初期波束とすると Fig.3b に示すように AINC 側に 70 fs で到達して、以後はその周期で異性体間での移動を繰り返している。ケイ光スペクトルの横軸(Fig.3a)は基底状態の振動エネルギーをとっており、 $3000\text{cm}^{-1}$  以上に現れる主なピークは LAM である。つまり、Franck–Condon 的に生成した明るい準位から、非調和性などの相互作用で dark state に移行して、LAM を経由して異性化するというメカニズムによると解釈できる。以上の結果は振動基底状態を初期波束とする場合、AINC の  $A^1\Pi(A'') \rightarrow X^1\Sigma^+$  ケ

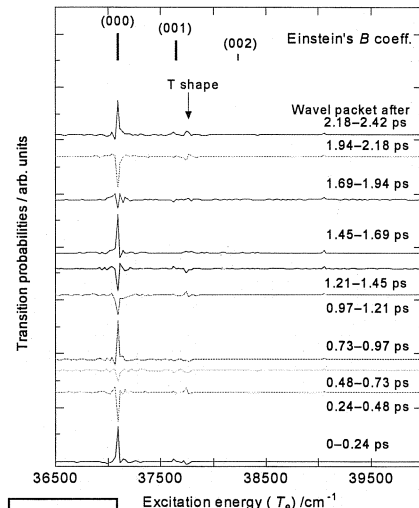


Fig.1

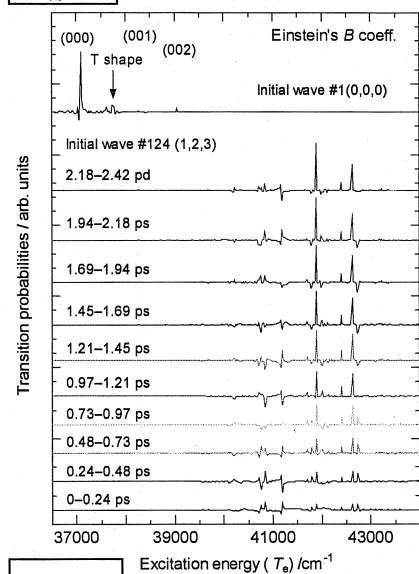


Fig.2a

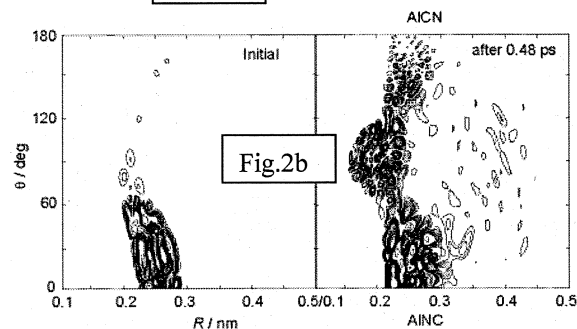


Fig.2b

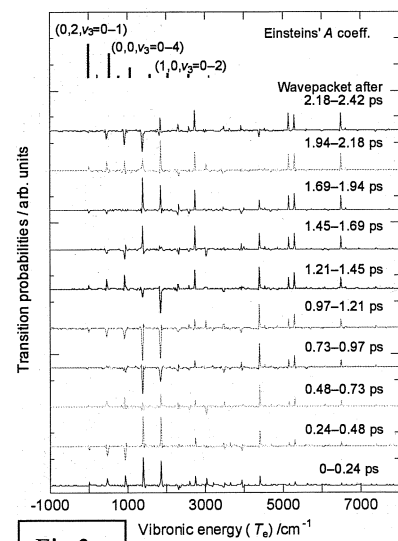


Fig.3a

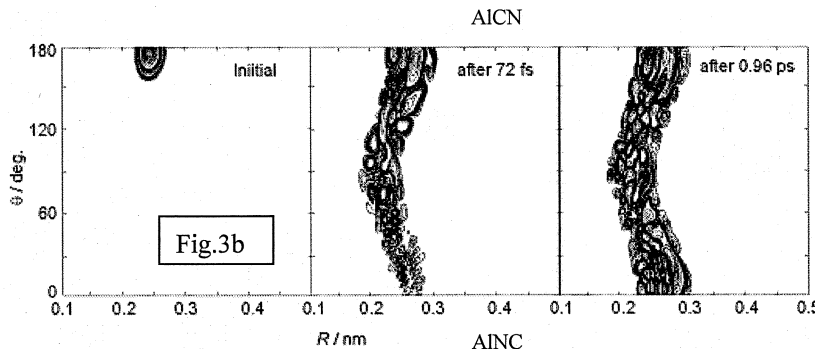


Fig.3b

イ光についても、また AICN 直線の振動基底準位を初期波束とする場合についてもほぼ同様である。

### 3.2 SO ラジカルの電子状態と振動準位の精密計算

基底関数 cc-pV5Z を用い Davidson 補正を加えたエネルギー値を内挿して得たポテンシャルエネルギーカーブ上で、振動状態の波動関数とエネルギーを計算し、基底状態  $X^3\Sigma^-$  について計算した振動エネルギーが実測と 1% で一致することを確認した。 $B^3\Sigma^-$  状態近傍の電子状態と振動準位を拡大して Fig.4 に示す。水平な破線は  $S(^3P) + O(^3P)$  の解離極限で解離エネルギー  $D_e = 5.333$  eV で実測値と比べて、 $780\text{ cm}^{-1}$  低くなっている。RKR ポテンシャルではちょうど  $B^2\Sigma^-$  状態の  $v=3$  が解離エネルギーに相当する。得られた分光定数を下表に示す。 $B^3\Sigma^-$  状態の振動準位は種々の相互作用の影響で最少二乗法の一致が悪い。また、 $B^3\Sigma^-$  状態は  $v=2$  付近で  $^5\Pi$  と交差するが、それらのスピン軌道相互作用はあまり大きくない。一方、 $d^1\Pi$  状態は RKR によれば  $C^3\Pi$  より下にな

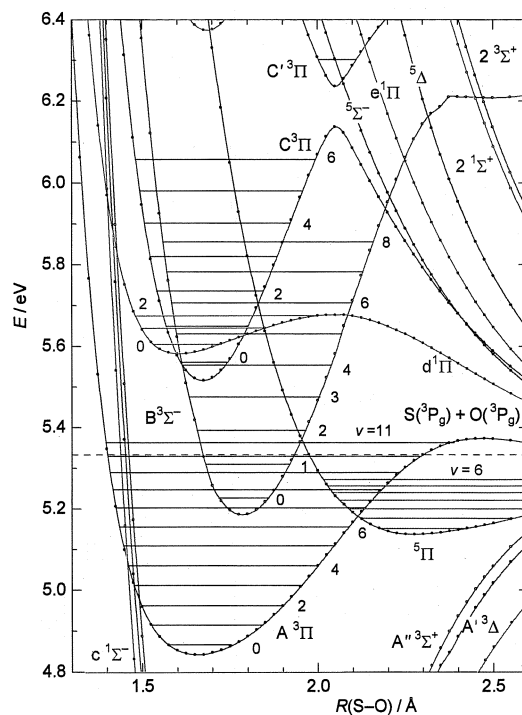


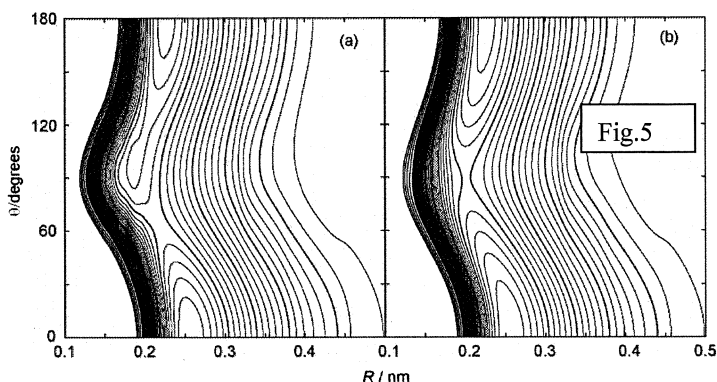
Fig.4 Close up view of electronic states

ければならぬし、3 個の振動準位のエネルギー位置も実測と比べて小さすぎるが、基底関数や CI の数を増やしても、あまり改善されるようには見えなかった。

State	$A^3\Pi$		$B^3\Sigma^-$		$C^3\Pi$		$d^1\Pi$	
	this	obs	this	obs	this	obs	this	obs
$T_e / \text{cm}^{-1}$	39055		41822		44488		45030	
$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	372.3	415.2	692.1	660.4	721.9	747.0	403.2	607.4
$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	6.22	1.6	6.52	4.8	4.90	21.1	41.5	45.4
$\omega_e y_e / \text{cm}^{-1}$	-0.586				-0.436			
$\sigma / \text{cm}^{-1}$	1.2		5.8		0.6		0.0	
$v$ range	0-10	0-4	0-11	0-6	0-6		0-2	
$B_e / \text{cm}^{-1}$	.5709	.6067	.4927	.5020	.5649	.5780	.6135	.6752

### 3.3 SiCN/SiNC の電子状態と振動準位と電子遷移の理論スペクトル

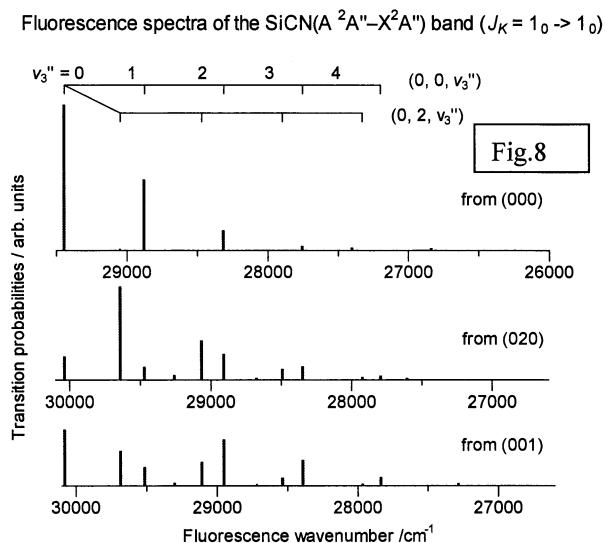
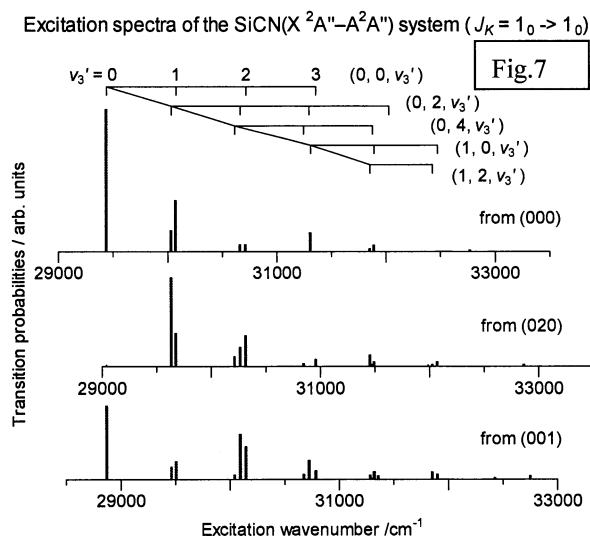
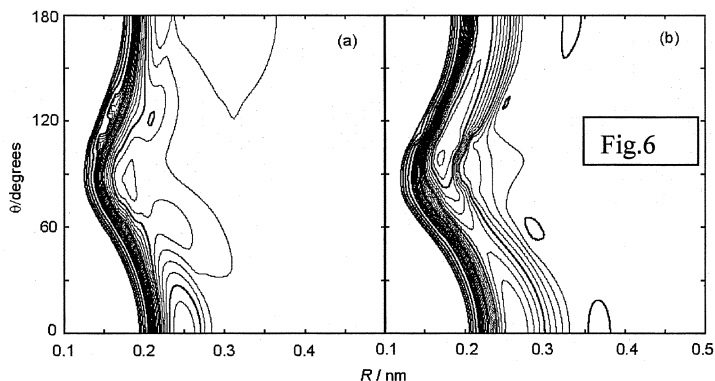
基底状態  $X^2\Pi$  の CN 平衡距離  $r=1.2$  Å における基底状態の 2 次元 PES を Fig.5 示す。最安定構造は SiCN 直線形 ( $\theta=0^\circ$ ) であり、SiNC 直線形 ( $\theta=180^\circ$ ) は  $0.08$  eV 高く、異性化の遷移状態は  $A'$  では  $R=2.14$  Å,  $\theta=64^\circ$  に、 $A''$  では  $R=2.04$  Å,  $\theta=90^\circ$  にあり、それぞれ  $0.92, 0.96$  eV のバリアーがある。これらの値は他の計算値と良い一致を示した。 $X^2\Pi$  は Renner-Teller 効果のため分裂し、直線付近では  $A''$  (右) が安定であるが、 $\theta=90^\circ$  付近では  $A'$  (左) が安定となる。一方、励起状態  $A^2\Delta$  については、直線付近では  $A^2\Delta$  が安定であるが、 $\theta=90^\circ$  付近では  $^2\Sigma^-$  の方が安定となって 2 個の  $A''$  状態が途中で avoided-crossing を起こすため PES が複雑な構造となる。しかし、PES の様子から、さらにその上の状態と相互作用



用をしていることが推測される。

次に、これらの PES 上で振動準位を 200 個計算して帰属した。 $X^2\Pi \leftrightarrow A^2\Delta$  遷移の遷移確率は 2 つの電子状態の振動波動関数と遷移モーメントの積分値の 2 乗として得た Einstein の  $B$  係数から吸収スペクトルを得て、さらに遷移エネルギーの 3 乗を考慮して Einstein の  $A$  係数を得てケイ光の理論スペクトルを作成した。

SiCN( $X^2A''$ ) 状態の振動準位(0,0,0), (0,2,0), (0,0,1)からの  $X^2A'' \rightarrow A^2A''$  吸収スペクトルを Fig.7 に示す。Si-C 伸縮振動( $\nu_3$ )の progression が最も強く現れ、次いで変角振動( $\nu_2$ )が強く励起される。Fig.8 には SiCN( $A^2A''$ ) 状態の振動準位(0,0,0), (0,2,0), (0,0,1)からの  $A \rightarrow X$  ケイ光スペクトルを示すが、やはり同様の傾向が強く現れる。



いままで 2 重項について述べてきたが、4 重項を含めて計算を行ったところ、 $4\Sigma$  状態が  $X^2\Pi$  と  $A^2\Delta$  の間くらい低い位置にあることが解った。従って  $A^2\Delta$  を含めた励起状態の解離や再結合には 4 重項状態が絡む inhomogeneous な過程が重要になる可能性がある。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★(1) 金井、徳江、南部、第 22 回化学反応討論会 (2006 年 6 月, 岡崎) 1P22.
- ★(2) 徳江、南部、第 22 回化学反応討論会 (2006 年 6 月, 岡崎) 2P14.
- ★(3) 徳江、南部、分子構造総合討論会 (2006 年 9 月, 静岡) 4B08.
- ★(4) Theoretical transition probabilities for the  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$  system of AINC and AICN isomers based on global potential energy surfaces, I. Tokue and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.* 124, 224301 (2006).
- (5) Quenching and vibrational relaxation of  $SO(B^3\Sigma^-, \nu'=3)$  by collisions with Ar and  $N_2$ ; T. Hatano, S. Watanabe, H. Fujii, I. Tokue, and K. Yamasaki; *Chem. Phys. Lett.* 413, 231 (2006).
- ★(6) The vibrational structures of the  $X^1A_1-A^1B_1$  and  $A^1B_1-B^1A_1$  systems of  $GeH_2/GeH_2$  based on global potential energy surfaces, I. Tokue, S. Ebina, M. Kanai, and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.* 126, 044313 (2007).
- ★(7) The  $X^2\Pi$  state of SiCN/SiNC, I. Tokue and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.* (2007), submitted.

# DNA素子自己組織化の第一原理計算

## The first principles study of self-organization of DNA device

○石井 晃、藤原勝敏、山本雅奈、小田泰丈（鳥大工）

### 1 研究目的、内容

半導体表面上の有機分子吸着は、新たな特性をもつデバイスの作成において重要なポイントとなってきている。例えば、超薄膜ディスプレイや分子エレクトロニクス、バイオセンサーなどが挙げられる。シリコンの(001)表面は、ほとんどすべてのマイクロエレクトロニクスデバイスの起点となっている。それゆえ、これまでもシリコン表面上での酸化、水素化などの表面反応の研究が多く行われてきた。

自己組織化を用いてデザイン通りにデバイスをつくりあげるためには、基板表面に分子を選択的に吸着させる必要がある。そこで、分子を基板表面に選択的吸着をさせるために、Si(001)表面のダイマーを利用する方法が考えられる。Si(001)表面のダイマーのSi=Si  $\pi$ 結合と有機分子の炭素原子などが反応し、Si-C  $\sigma$ 結合を起こすことにより、構造的に安定し、かつ、選択的な吸着が可能になる。

我々は有機分子の中でも塩基を用いることに注目している。塩基を一つの分子素子として用いる利点としてアデニンはチミンとグアニンはシトシンとしか水素結合しないことから、基板表面に配向性と電子状態を維持したままアデニン等を吸着することが出来れば、デバイスの自己組織化の可能性を大きく広げることになると考えられる。

そこで、我々は前年度にアデニンがSi(001)表面上に吸着する構造を調べ、アデニンがチミンとの水素結合が可能な形で吸着することを理論的に予測した。これに引き続いてSi(001)表面上でのシトシン吸着の可能な限りの吸着構造を密度汎関数法によって調べた。

### 2 研究方法、計算方法

密度汎関数理論に基づき電子状態を決定し、ヘルマン-フラインマン力を求めることにより構造最適化を行った。基底関数系としては、平面波展開を用い、周期的境界条件下でスラブ模型で分子動力学シミュレーションを行った。この手法では、100原子程度からなる系までは、種々の自由度を考慮する必要のある場合でも、全エネルギーの最適化による安定構造の決定などを行うことが出来る。計算にはVASPを用いた。用いる機種はベクトル型プロセッサを持つVPPである。エネルギーカットオフは450eVで、k点は4点、PAW擬ポテンシャルでGGAを用いている。

### 3 研究成果

我々はSi(001)表面上でのシリコン吸着についてダイマー上、ダイマー間、ダイマー列間の考えられる限りの配置について、シトシン分子のままの吸着と、水素原子、酸素原子が解離した状態での配置、その解離した水素原子、酸素原子の吸着位置など、全部で38種類の配置で計算した結果、最も結合エネルギーが低く安定となったのは、図に示した構造で、シトシン分子はシリコン表面のダイマーを跨るように吸着し、水素原子2個が解離してダイマーに結合している。この吸着構造では、シリコン表面上に吸着したシトシン分子はグアニン分子との水素結合は期待できない。

結合エネルギーは  $3.48\text{eV}$  で、かなり安定な結合を形成すると考えられる。従って、グアニンとの結合を利用することは出来なくても、図の配置で  $\text{Si}(001)$  表面全面に一層シトシン分子を吸着させる構造は安定に形成されると期待され、さまざまな有機反応を起こす触媒分子を配置する基板として活用する利用方法が考えられる。

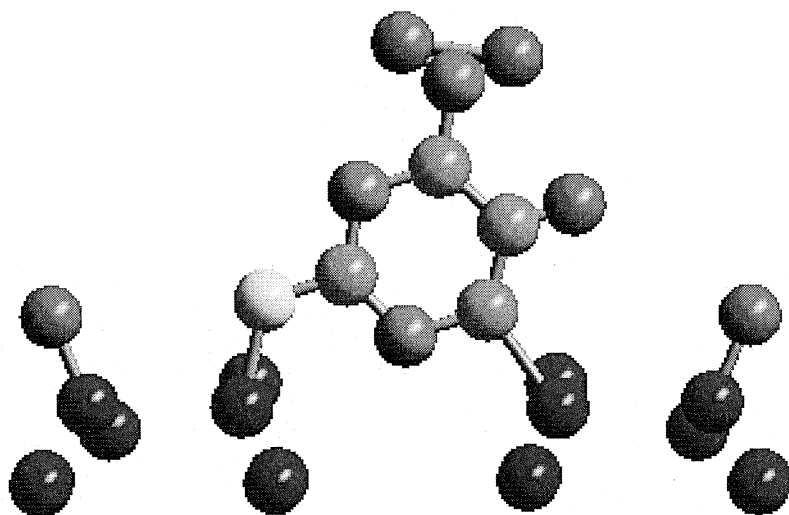


図1  $\text{Si}(001)$ 表面上のシトシン分子の最安定吸着構造。2個の水素原子が解離して別々にダイマーの片側のシリコン原子に吸着している。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ・ 石井晃、三好智弘『 $\text{Si}(001)$ 表面上のシトシン吸着構造の第一原理計算』日本物理学会 2006 年秋季大会 2006 年 9 月 26 日
- ・ T.Miyoshi, Y.Nagao and A. Ishii, "First principles calculations for the adsorption of Adenine and Cytosine on  $\text{Si}(001)$  surface" International Symposium on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07) (2007 年 1 月 1 7 日・大阪大学銀杏会館)
- ・ T.Miyoshi, Y.Nagao and A. Ishii, "First principles calculations for the adsorption of Adenine and Cytosine on  $\text{Si}(001)$  surface" 17th International Vacuum Congress/13th International Conference on Surface Science (2007 年 7 月 2 日 スtockホルム)

# 分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

## Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○中村栄一，磯部寛之，吉戒直彦，真島紘子，岩下暁彦，飯田涼子  
(東大院理)

### 1 研究目的、内容

典型金属・遷移金属を問わず，クラスター性有機金属化合物の反応機構は実験的手法のみによっては解明できない点が多い．例えば，有機リチウム・マグネシウム・亜鉛などの求核的有機金属化合物は，一般に複数の会合種の平衡状態にあり，その反応機構は複雑を極める．一方，遷移金属複核錯体は比較的強固な骨格を持つものの，微妙な構造変化が反応性に大きく影響することが示唆されている．以上の背景を踏まえ，本研究では量子化学計算による有機金属会合体の反応経路・反応機構の解明と，それに基づく反応設計を基盤とした精密合成反応の開発を行っている．本年度の研究成果のうち，有機銅アート試薬の遠隔共役付加反応の機構に関する研究，コバルト-ロジウム複核錯体によるアルキンのシリルホルミル化反応の機構に関する研究，および銅触媒による不斉共役付加反応の設計と開発について以下に報告する．

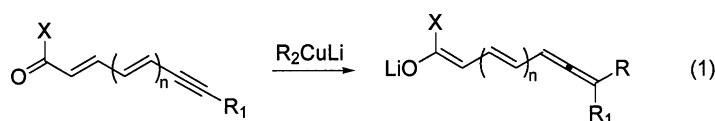
### 2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 03 プログラムを用いて行った．計算方法は主として B3LYP 法を用い，適宜 MP2 法での検討も行った．基底関数には銅について有効内核ポテンシャルを含む SDD 基底，コバルトおよびロジウムについて LANL2DZ または SDD 基底，その他の元素について 6-31G(d)または 6-311G(d,p)基底を用いた．これらの計算方法は，我々の以前の研究において用いられてきたものであり，構造・エネルギー的に信頼性の高い結果を与えることを確認している．

### 3 研究成果

#### 3.1 有機銅アート試薬の遠隔共役付加反応の機構

有機銅アート試薬  $R_2CuLi$  の多重共役カルボニル化合物に対する共役付加反応は，一般に異性体の混合物を与える．しかし，末端に炭素-炭素三重結合を有する基質の反応は高い位置選択性で進行し，末端炭素への共役付加生成物を与えることが分かっている (式 1)．これまで，本反応に関して NMR による反応中間体の解析や反応速度論解析による活性化エネルギーの測定など，実験的な検討が行われてきたものの，位置選択性の発現要因は明らかにはなっていなかった．我々は本反応について密度汎関数計算による検討を行い，反応経路を明らかにするとともに位置選択性の発現要因を明らかにした．以下に詳細を述べる．



本反応を検討するにあたり、図1に示す計算モデルを用いた。すなわち、 $\beta$ - Kuprioenoate **A** を原系として、基質 **1a-1d** について検討を行った。**1a, 1b** については1,4-および1,6-付加、**1c** については1,4-, 1,6-, および1,8-付加の考えうるすべての反応経路を検討した。また、**1d** については1,6-付加の経路を検討し、実験結果との比較を行った。

図2に**1a** について求めた反応経路を示す。実験事実と一致して、1,6-付加生成物を与える反応経路 (**1a**  $\rightarrow$  **3a**  $\rightarrow$  **5a**) が1,4-付加の経路 (**1a**  $\rightarrow$  **2a** および **1a**  $\rightarrow$  **3a**  $\rightarrow$  **4a**) に比べて速度論的にも熱力学的にも有利であることが分かった。反応の律速段階は、**1a** からの銅の炭素炭素三重結合への転位 (**1a**  $\rightarrow$  **TS2a**) である。これは、実験的に銅が末端の三重結合に配位した中間体が観測されないことと一致している。特筆すべきことに、 $\sigma/\pi$ -アレニル銅(III)中間体 **3a** からの末端炭素上での還元的脱離 (**3a**  $\rightarrow$  **TS4a**) は、他の還元的脱離 (例えば **1a**  $\rightarrow$  **TS1a**) に比べて非常に低い活性化エネルギーで進行する。構造および軌道解析の結果、これは $\sigma/\pi$ -アレニル銅(III)に特有のひずみや $\pi$ 軌道の関与によることが示唆された。**1b, 1c** についても同様の反応経路が得られ、**1b** の反応は**1a** ほど位置選択的でないこと、および**1c** の反応は末端選択的に進行すること(1,8-付加)が示唆された。

さらに、実験系に近いモデル **1d** を用いて中間体の  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト値、活性化エネルギーおよび炭素の速度論的同位体効果について実験値との比較を行った結果、いずれの実験結果についてもよい一致が得られた。

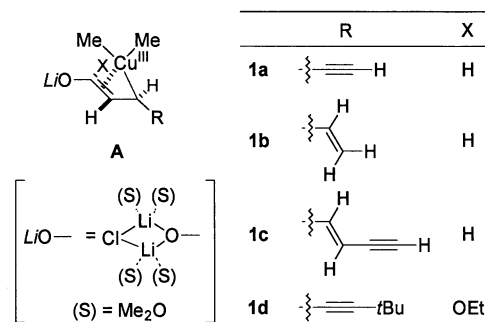


図1. 遠隔共役付加のモデル

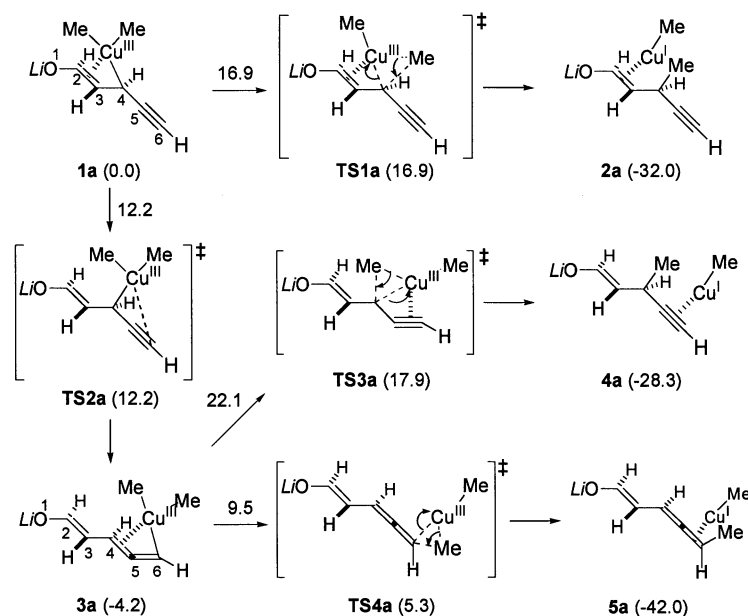
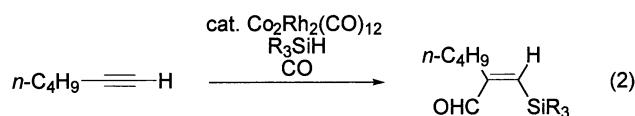


図2. 1,4-および1,6-付加の反応経路

### 3.2 コバルト-ロジウム混合クラスター触媒によるアルキンのシリルホルミル化反応の機構

尾島らは以前、コバルト-ロジウム複核錯体がアルキンのシリルホルミル化反応において高い触媒活性、位置および化学選択性を示すことを報告している(式2)。本反応においてコバルトとロジウムの協働作用が示唆されていたが、実験的な検討ではその詳細は明らかにされていなかった。本研究では、反応経路の全体像を明らかにするとともに、2金属間の協働作用について知見を得るべく検討を行った。



種々の反応経路の可能性を探索した結果、図3に示す反応経路が最もエネルギー的に有利な経路として求まった。まず、コバルト-ロジウム/アルキン錯体 **1** に対してヒドロシランが酸化的付加し、引き続き異性化によってヒドリド架橋錯体 **5** が生成する。つづいて、**5** のロジウム-ケイ素結合にアルキンが挿入してビニル錯体 **6** が生成する。さらにロジウム-ビニル炭素結合への一酸化炭素の挿入 (**7** → **8**)、架橋ヒドリドの転位 (**8** → **9**)、還元的脱離 (**9** → **10**) を経て生成物に至る。

結合の生成は主としてロジウム上で進行する一方、コバルトも反応に重要な役割を果たしているものと考えられる。すなわち、コバルトは反応経路全体を通して基質に配位することで立体選択性(シス付加)を制御し、また、ヒドリド配位子を一時的に捕捉することによってヒドロシリル化などの副反応を抑制していることが示唆された。

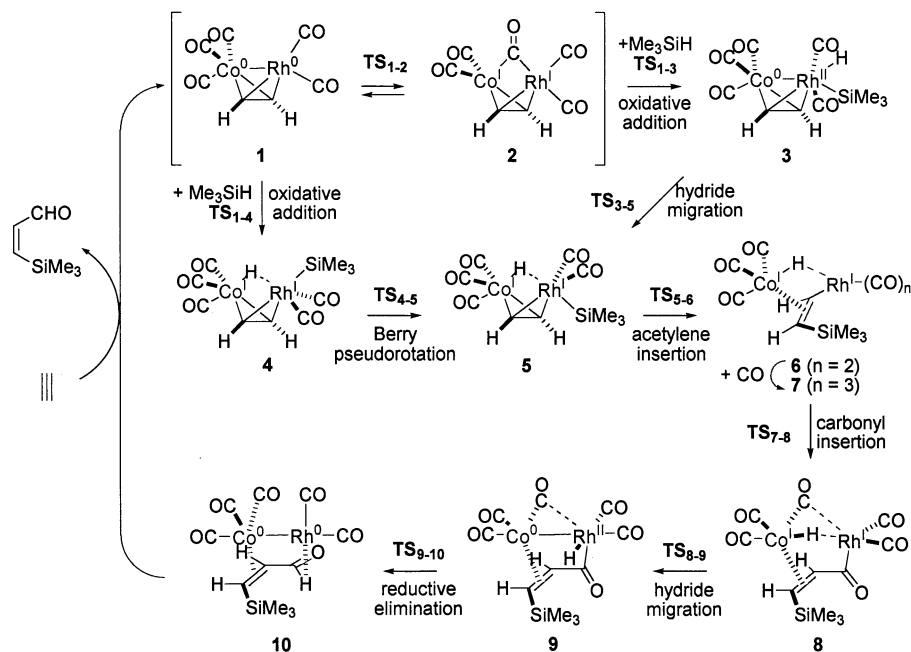


図3. コバルト-ロジウム触媒によるシリルホルミル化反応の経路

### 3.3 銅触媒による有機亜鉛試薬の不斉共役付加反応の設計/開発

銅触媒による有機典型金属試薬のエノン類への不斉共役付加反応は、複数の金属の会合活性種が関与する反応の典型的な例である。本反応は過去20年に渡り精力的に検討が行われ、これまでに高い立体選択性を与える触媒系がいくつか報告されているものの、触媒設計の一般的な指針はなお明らかとはなっていない。本研究では、我々がこれまでに行ってきた有機銅反応の反応機構研究を基盤として、新規不斉触媒系の開発を行った。

反応の律速段階であり、かつ立体化学を決定する段階と考えられるβ-クプリオ(III)エノラート中間体からの還元的脱離の効果的な立体制御を念頭に、銅と亜鉛に同時に配位しうる多座配位子として、光学活性アミノヒドロキシホスフィン **L\*** を設計した。その結果、アラニン由来の配位子 **L\*** が、銅触媒による有機亜鉛試薬の非環状エノンへの不斉共役付加反応に非常に有効であることが分かった。一般に非環状エノンに対する不斉銅触媒共役付加は困難であり、90%ee 以上の立体選択性を与える触媒系は数例しか報告されていないが、本触媒系では種々の基質に対して一様に 98%ee 以上と、従来にない高い立体選択性を発現することが分かった(図4)。

反応中間体および遷移状態について密度汎関数計算を行った。ホスフィンが銅へ、窒素が亜鉛へそれぞれ配位し、酸素が両者を架橋した会合錯体を活性種のモデルとして検討した。その結果、図5に示す通り銅が求核中心として、亜鉛がルイス酸中心として基質を協働的に活性化することで、効果的な反応加速および立



体制御が実現していることが示唆された。

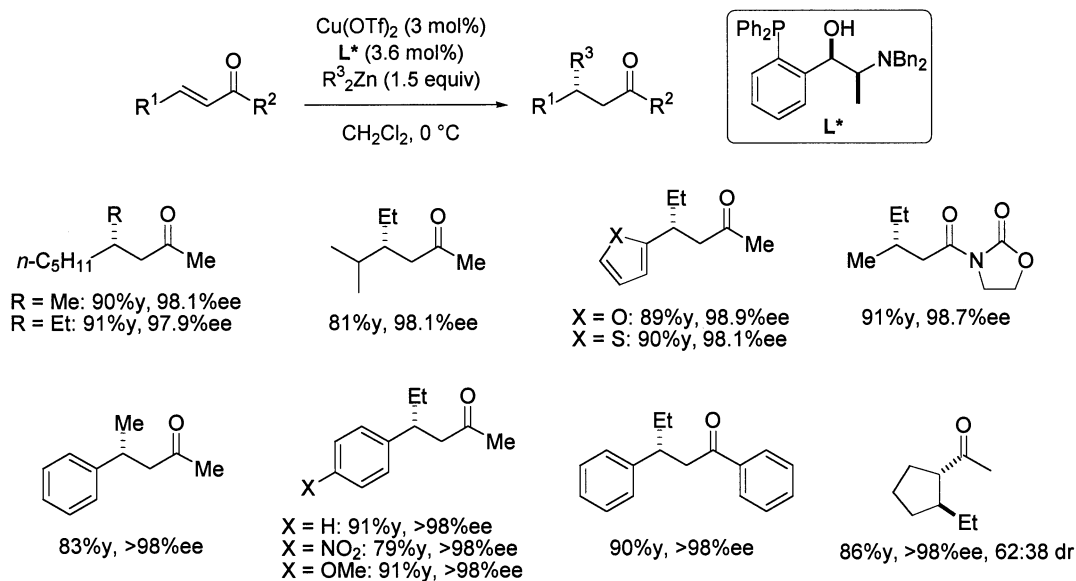


図4. アミノヒドロキシホスフィン配位子 **L\***を用いた銅触媒不斉共役付加反応

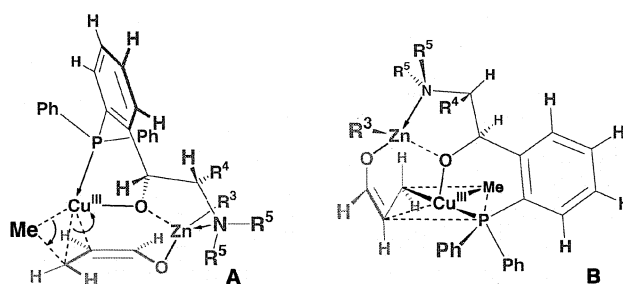


図5. 密度汎関数計算に基づく遷移状態 (**A**) およびβ-クプリオエノラート中間体 (**B**) のモデル

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★吉戒, 山下, 中村, *Chem. Asian. J.*, **1**, 322-330 (2006).
- ★吉戒, 山中, 尾島, 諸熊, 中村, *Organometallics*, **25**, 3867-3875 (2006).
- ★Hajra, 吉戒, 中村, *Org. Lett.*, **8**, 4153-4155 (2006).
- ★中村, Ilies, 大坪, 中村, *Org. Lett.*, **8**, 2803-2805 (2006).
- ★遠藤, 中村, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5264-5271 (2007).
- ★吉戒, Hajra, 中村, 第53回有機金属化学討論会, 2005年9月
- ★吉戒, 山中, 尾島, 諸熊, 中村, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月, 大阪
- ★松田, 吉戒, 中村, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月, 大阪
- ★三浦, 吉戒, 中村, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月, 大阪

# 熱化学反応および光化学反応に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions

○田林清彦、山崎勝義、高橋修、河野雄次、山本恵輔、丸山友絵、碓田真也  
(広島大院理)

### 1 研究目的、内容

本課題で行った研究の中から以下のテーマについてその結果を簡単に述べる。

- A) 酢酸クラスタの内殻励起化学反応
- B) 内殻共鳴状態の傾きの系統性について

### 2 研究方法、計算方法、研究成果

#### A) 酢酸クラスタの内殻励起化学反応

本研究では、強い水素結合によりクラスタを形成すると考えられる酢酸の内殻励起光化学反応の研究を行った。酢酸クラスタは、2つの強い水素結合により安定となる dimer を単位としてクラスタを形成すると考えられる。この強い水素結合が孤立分子と比べどのような影響を内殻励起スペクトルに及ぼすのか、また光誘起反応過程はどうなるのかについて研究を行った。

実験は SPring-8 の BL27SU で行った。同位体でラベルした酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOD}$ ) と He の混合気体を背圧  $P_0=2$  atm、または  $P_0=1.2$  atm で口径  $50\ \mu\text{m}$  のノズルから超音速自由膨張させることで“cluster beam”を生成し、励起スペクトルの測定を行った。また、“effusive”条件でも同様の測定を行った。図1に、cluster beam で測定した全イオン収量(TIY)、部分イオン収量(PIY)スペクトルを示す。クラスタを由来とする  $\text{M}_n \cdot \text{D}^+$ 、 $\text{M}_n \cdot \text{CH}_3\text{CO}^+$ 、 $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}^+$  の PIY スペクトルで、第一バンドが高エネルギー側へ、第二バンドが低エネルギー側へシフトしている。つまり、クラスタ形成がバンドシフトの原因であり、これは強い水素結合により電子状態が大きく変化したためであると考えられる。

質量スペクトルによると、 $\text{M}_n \cdot \text{D}^+$  のクラスタサイズは  $P_0 = 2$  atm では  $n=5$  まで確認できたが、 $P_0=1.2$  atm では  $n=3$  までしか確認できなかった。つまり、平均クラスタサイズは背圧を大きくすると増加することが解る。Fig.2 にクラスタ由来のフラグメントイオンの分岐比を示す。ここでは背圧を上げると  $\text{M}_n \cdot \text{D}^+$  と  $\text{M}_n \cdot \text{CH}_3\text{CO}^+$  の割合は増加するが逆に  $\text{CH}_3^+$  と  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  の割合は減少している。Gaussian03 を用いた基底状態イオンの熱力学計算から、前者は後者に比べ、比較的低エネルギーで生成するという結果を得た。このため、クラスタサイズが大きいときオージェ崩壊後に基

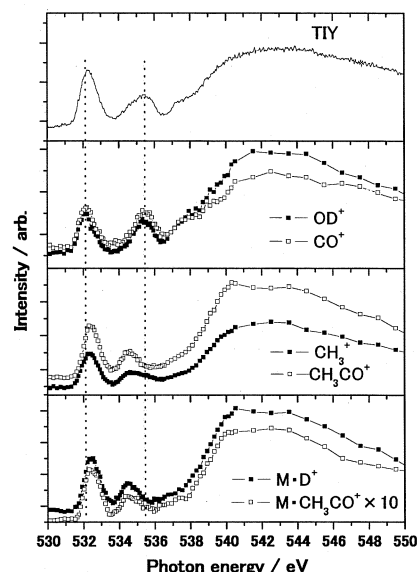


図1 背圧 2atm の cluster beam で測定した TIY、PIY スペクトル

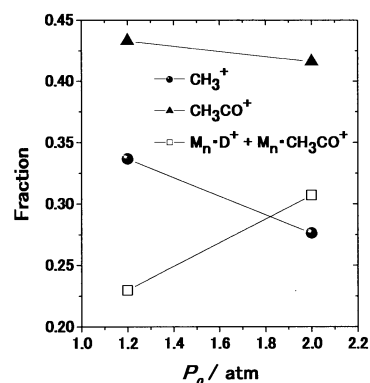


図2 クラスタを由来とするフラグメントイオンの分岐比

底状態にエネルギー緩和してから解離するものと考えられる。逆に、クラスターサイズが小さいときは緩和前の局所的に高いエネルギーを持った状態で解離することになる。これはクラスターサイズが大きいときは周囲の分子への、分子間エネルギー移動が効果的に起こるためであると考えられる。

#### B) 内殻共鳴状態の傾きの系統性について

内殻励起後の化学反応機構は主に、1.光励起、2.オージェ崩壊、3.結合解離、の3段階を経由し進行する。結合解離のほとんどはオージェ終状態に支配されるが、内殻励起されたことによる効果は内殻正孔状態におけるダイナミクスに

反映されるはずであり、ここに内殻励起化学反応の特異性の1つが発現する。我々は内殻共鳴励起状態の傾きに着目し、化学結合と傾きとの間の一般的な規則を見出した。例として図3に単結合と内殻励起状態の傾きの相関図を示す。化学結合に関与する2原子の原子番号の和が大きければ、傾きは負に、また同じ和でも原子番号の大きい原子を励起する方が傾きは負に大きくなる。内殻共鳴励起状態の反発性は反結合性軌道への励起によって解釈されるが、内殻ホールによる反発も重要であることを示す。本研究による結果によって分子の形をみただけである程度反応性が理解でき、軟X線光化学反応による反応設計を行う上で重要である。

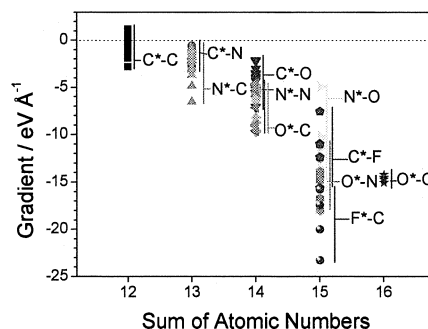


図3 単結合と内殻共鳴励起状態の傾き

### 3 発表、出版実績または予定

- Reiko I. Hiyoshi, Yuji Kohno, Osamu Takahashi, Jun Nakamura, Yoshitaka Yamaguchi, Shinya Matsumoto, Nagao Azuma, Kazuyoshi Ueda, *J. Phys. Chem. A*, 110(32), 9816-9827 (2006).
- T. Schiros, S. Haq, H. Ogasawara, O. Takahashi, H. Ostrom, K. Andersson, L.G.M. Pettersson, A. Hodgson, A. Nilsson, *Chem. Phys. Letters*, 429(4-6), 415-419 (2006).
- Kiyohiko Tabayashi, Keisuke Yamamoto, Osamu Takahashi, Yusuke Tamenori, James R. Harries, Tatsuo Gejo, Mitsuhiro Iseda, Takashi Tamura, Kenji Honma, Isao H. Suzuki, Shinichi Nagaoka, Toshio Ibuki, *J. Chem. Phys.*, 125(19), 194307-10 (2006).
- Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa and Motohiro Nishio, *Chem. Asian J.*, 1(6), 852-859 (2006).
- Kei Shin-ya, Osamu Takahashi, Yukiteru Katsumoto, and Keiichi Ohno, *J. Mol. Struct.* 827(1-3), 155-164 (2007).
- Osamu Takahashi, Takayuki Matsui, Akio Kawano, Kiyohiko Tabayashi, Katsuyoshi Yamasaki, *J. Mol. Struct. Theochem*, 808, 35-40 (2007).
- S. Nagaoka, G. Prumper, M. Hino, M. Takemoto, Y. Tamenori, J. Harries, I. H. Suzuki, O. Takahashi, K. Okada, K. Tabayashi, X.-J. Liu, T. Lischke, K. Ueda, *Phys. Rev. A*, 75, 020502(R) (2007).
- Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Ryuta Otaki, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa, Yoji Umezawa, and Motohiro Nishio, *Carbohydr. Res.*, 342, 1202-1209 (2007).
- Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa, Motohiro Nishio, *Chem. Phys. Lett.*, 440, 64-69 (2007).
- Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Yuji Kohno, Kazuyoshi Ueda, Hiroko Suezawa, Yoji Umezawa, and Motohiro Nishio, *Euro. J. Org. Chem.* to be submitted.
- C. Harada, S. Tada, K. Yamamoto, Y. Senba, H. Yoshida, A. Hiraya, S. Wada, K. Tanaka, and K. Tabayashi, *Rad. Phys. Chem.* 75(11), 2085-2089 (2006).
- K. Tabayashi S. Tada, H. Yoshida, S. Wada, and K. Tanaka, *J. Nucl. Sci. Technol.* 43(4), 441-445 (2006).
- K. Tabayashi, T. Maruyama, K. Tanaka, H. Namatame, and M. Taniguchi, AIP Conference Proceedings 879 SYNCHROTRON RADIATION INSTRUMENTATION: 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation, 1788-1792 (2007).
- R. I. Hiyoshi, Y. Kohno, J. Nakamura, K. Ueda, 13 th Int. Detonation Symp; Norfolk (2006)  
高橋,2006 分子構造総合討論会 2006 年静岡

# 化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

## Theoretical Study on the Quantum Dynamics of Chemical Reactions

○ 山下晃一、中村恒夫、神坂英幸、三嶋謙二、石井啓策、野島彰紘、平岡史歩、塩屋厚作、Kevin Lance Kelly、伊藤徳祐（東大院工）

### 1 研究目的、内容

#### 1.1 固体表面での電子移動と電子-フォノン相互作用

表面における化学反応を理解するうえで反応場としての表面物性や、電子移動（注入）過程における超高速ダイナミクスの理解が重要である。そこで、表面局在モードや吸着分子振動モードの電子状態理論（バンド理論）に基づいた解析、および、STM-IETS による電子輸送過程と電子-フォノン相互作用の理論的定式化と第一原理計算を行い、表面物性と構造、電子移動と表面反応の関係の議論を行った。

#### 1.2 第一原理計算による酸化物半導体の新規物性の探索と機構解明

透明かつ高い伝導性をもつ物質は需要が多いが、現在のところ希少元素インジウムを用いている。そこで新たな透明物質のひとつとして Nb ドープ酸化チタンが注目を浴びている。本研究ではドープによる物性の変化を、第一原理計算を用いて微視的観点から明らかにすることを目標とする。

#### 1.3 分子の光制御と量子コンピュータ

分子の電子状態や振動状態のレーザーを使った制御については、単純なモデル計算により様々な方法が提唱されている。今回我々のグループでは、分子の振動状態と電子状態を利用し、最適制御による量子ゲート構成の理論的可能性を示すことを目的とし、シミュレーションを行った。

### 2 研究方法、計算方法

#### 2.1 固体表面での電子移動と電子-フォノン相互作用

表面フォノンモードの正確な計算のために、DFPT を使いプログラム PWscf により金属清浄表面のフォノン分散関係を計算した。また表面吸着系として金属表面吸着単一分子系をとりあげ、その分子電気伝導性を密度汎関数を用いた非平衡グリーン関数法で求め、界面での電子移動を解析した。こちらは SIESTA プログラムパッケージを拡張した自作のプログラムを使用して行った。

#### 2.2 第一原理計算による酸化物半導体の新規物性の探索と機構解明

密度汎関数法に基づくバンド計算の手法で、Nb ドープしたアナターゼ型酸化チタン（8倍セル、格子間酸素、酸素欠陥挿入）を VASP プログラムにより計算した。

#### 2.3 分子の光制御と量子コンピュータ

1次元の波束計算と最適制御理論（OCT）アルゴリズムを組み合わせ、自作のプログラムで計算を行った。ポテンシャル（電子状態）計算は Gaussian プログラムを用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 固体表面での電子移動と電子-フォノン相互作用

7層で計算したCu(001)のフォノン分散では表面モード同士が薄いスラブを用いたための偽りの相互作用により分裂している。しかしFig.1に示す15層のスラブを用いた計算結果では分裂が解消した。また、分散関係、表面モードの記述ともに過去の実験と比較し整合した結果が得られた。分子電気伝導においてはテスト系としてAu(111)吸着ベンゼンジチオール分子を計算し、I-V曲線や電荷移動とそれに伴う分子内分極の定量的結果を得ることが出来た。

#### 3.2 第一原理計算による酸化物半導体の新規物性の探索と機構解明

計算の結果、Nbをドーピングした場合、ほとんどバンド構造に変化が見られず、伝導体に電子が放出されることが解った。ドーピングに伴う格子定数の変化は0.5%程度である(Fig. 2)。Nbドーピング酸化チタンの場合、純粋アナターゼと異なり酸素欠陥の導入によっても捕捉準位が生成しにくいことが解った。

#### 3.3 分子の光制御と量子コンピュータ

Na<sub>2</sub>およびLi<sub>2</sub>分子を用いてNOT、CNOT、Hadamardゲートなどを設計したが、どのレーザーパルスでも、おおよそ、500fsから700fsのパルス長を持つものが、最大の平均遷移確率とフィデリティを持つことがわかった。

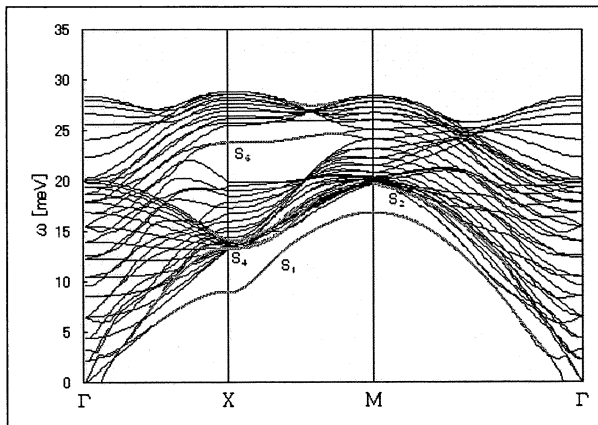


Fig. 1

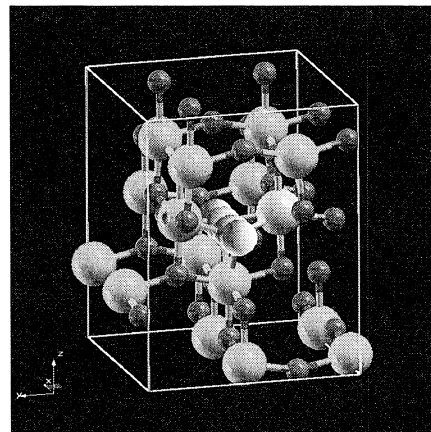


Fig. 2

### 4 発表、出版実績または予定

#### 4.1 出版 (一部のみ)

- ★[1] K. L. Kelly and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7743-7749 (2006).
- ★[2] H. Nakamura and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **125**, 84708-1 – 84708-12 (2006).
- ★[3] H. Kamisaka and K. Yamashita, *Proc. SPIE*, **6340**, 634004-1 – 634004-8 (2006).
- ★[4] H. Nakamura and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **125**, 194106-1 – 194106-12 (2006)
- ★[5] A. Nojima and K. Yamashita, *Surf. Science*, in press (2007).
- ★[6] Kenji Mishima, Kosaku Shioya, and Koichi Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, in press (2007).

#### 4.2 発表 (一部のみ)

- (1) 一杉、神坂、山下 etc. 第54回応用物理学関係連合講演会、2007年3月28日、青山学院大学、相模原
- (2) Akihiro Nojima, Koichi Yamashita, *International Congress of Quantum Chemistry*, 京都, 2006年5/21-26

# 金属錯体の構造・反応・電子遷移に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Geometries, Reactions, and Electronic Transition of Metal Complexes

○鷹野景子、渥美裕子、朱振霞、栢沼愛、土田敦子、西村智佳、小川紀子、大山美穂子、櫻井淳子、能登香（お茶の水女子大学）

### 1 研究目的、内容

本研究プロジェクトでは、以下の3系列の金属錯体を対象として研究を進めている。(1) ホスフェニウムを配位子とする6族遷移金属錯体の電子構造と反応機構、(2) dppz リガンドを含む錯体の光化学的性質の解明、(3) ジシアノマクロサイクルおよびその金属錯体の構造と電子遷移。本報告では、(1) の研究プロジェクトについて述べる。

陽イオンホスフェニウム配位子は、2本の共有結合を持つリン原子上に一組の孤立電子対および空のp軌道を有し、一重項カルベンやシリレンと等電子構造をもつ。ホスフェニウム錯体とシリレン錯体の非環状構造と

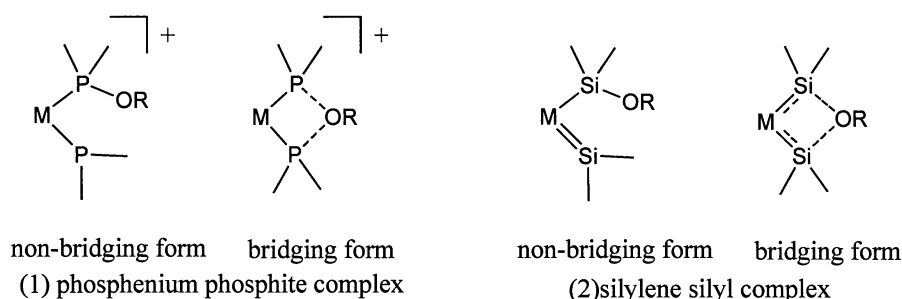


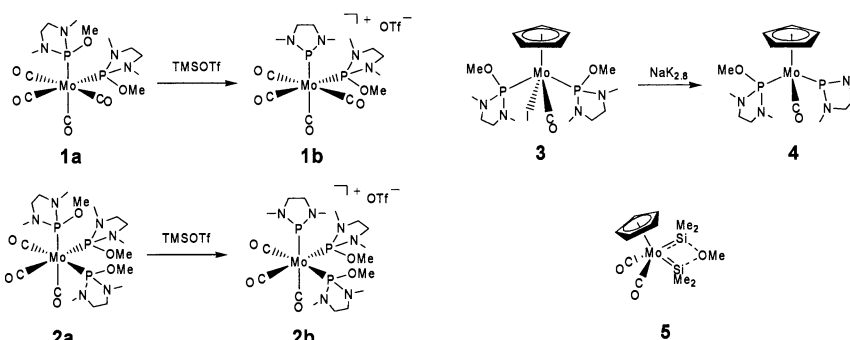
Figure 1. (1) phosphonium phosphite complex and (2) silylene silyl complex

環状構造の模式図を Figure 1 に示す。これまでに合成が報告されているシリレン錯体は環状構造であるのに対し、ホスフェニウム錯体では、非環状構造のみが報告されている。<sup>1)</sup> 本研究では、等電子構造の配位子を有しながら、幾何学構造の特徴が異なる要因を明らかにするために、ホスフェニウム錯体及びシリレン錯体に関する量子化学計算を行い、両者の相違について比較考察した。

### 2 研究方法、計算方法

ホスフェニウム錯体  $cis\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}]$  **1b**,

$\text{CpMo}(\text{CO})\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2(\text{OMe})\}\{\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2\}$  **2b** 及びシリレン錯体  $\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\text{SiMe}_2(\text{OMe})\}$  **5** について、有効内殻ポテンシャルを用いた

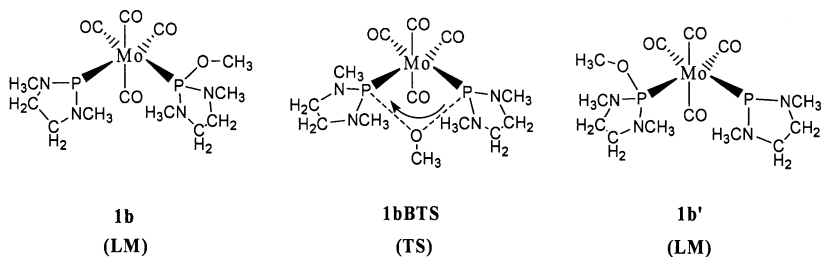


密度汎関数法 (B3LYP/SBKJC(d)) による構造最適化計算を行った。使用プログラムは GAUSSIAN03 である。

### 3 研究成果

シリレン錯体では非環状構造・環状構造共に、局所安定構造(LM)となった。環状構造は非環状構造に比べて、21.1 kcal/mol 安定である。

ホスフェニウム錯体 **1b** および **4** では、非環状構造で局所安定構造 (LM) を、環状構造で遷移状態 (TS) をとることがわかった。計算で得られた非環状構造の構造パラメータは実験値 (X線結晶解析構造解析) とよい一致を示し



た。環状構造が TS であることは、環状構造が実験的に報告されていないことと矛盾しない。TS からの IRC 計算を行ったところ、X線結晶構造解析から得られた構造には直接つながらず、メトキシ基の配向が異なる局所安定構造を見出した。さらに、メトキシ基の配向を外側から内側に変えるのに必要なエネルギー障壁を算出したところ、約 2 kcal/mol であることがわかった。

構造パラメータおよび電子密度の特徴について考察した。ホスフェニウム錯体の環状・非環状構造間における構造パラメータの変化はシリレン錯体に比べて大きい。特に、Si-O-Si 角の変化は $-6.8^\circ$ であるのに対し、P-Mo-P 角の変化は $-22.6^\circ$ 、 $-16.9^\circ$ であった。両錯体の電子密度を比較したところ、シリレン錯体では Si-Mo-Si の作る三角形の内部で電子密度が高くなっており、Si-Si 間にも電子密度の集積が見られた。一方、ホスフェニウム錯体 *cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>{P(NMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OMe)}{P(NMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] では、P-Mo 軸に沿って電子密度が高く P-P 間の電子密度はきわめて低い。P-Mo-P の角度を小さくしてもその傾向に変化はなく、P-P 間にはシリレン錯体の Si-Si 間に見られるような電子密度集積の様子は見られなかった。シリレン錯体の分子軌道を解析した。非環状構造において、Si-Si 間に結合性の拡がりを示す軌道がいくつか存在した。Si-O-Si 角を変化させたところ、Si-O-Si 角の減少と共に Si-Si 間に局在する軌道の拡がりが増し、かつ軌道エネルギーが低下する傾向が見られた。

本研究では、ホスフェニウム錯体において、架橋メトキシ基を含む環状構造と、実験的に見出されている非環状構造とを結びつけるエネルギープロファイルを明らかにした。シリレン錯体に見られる環状構造部分での電子密度の集積は、環状構造の安定性に寄与していると考えられる。

#### 4 発表、出版実績または予定

K. Ueno-Noto, M. Hara-Yokoyama, and K. Takano *J. Comput. Chem.*, **27**, 53-60 (2006).

★H. Nakazawa, Y. Miyoshi, T. Katayama, T. Mizuta, K. Miyoshi, N. Tsuchida, A. Ono, and K. Takano *Organometallics*, **25**, 5913-5921 (2006).

★Zh. Zhu, K. Takano, A. Furuhashi, S. Ogawa, and S. Tsuchiya *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 686-693 (2007).

J. Morita, S. Tsuchiya, M. Ifuku, M. Kobayashi, E. Araki, Zh. Zhu, K. Takano, and S. Ogawa *Heterocycles*, in press (2007).

★M. Atsumi, L. Gonzalez, and C. Daniel *J. Photochem. Photobiol. A*: in press (2007).

小川 (M2)、横山、鷹野 日本糖質学会年会 8月 仙台

★鷹野、土田 MSG-65 Symposium 1月 ハワイ、米国

★栢沼、古谷、細井、鷹野、益田 日本化学会春季年会、2007年3月大阪

★土田、中沢、鷹野 理論化学討論会、2007年5月名古屋

★栢沼、古谷、細井、鷹野、益田 理論化学討論会、2007年5月名古屋

★土田、中沢、鷹野 日本コンピュータ化学会春季年会、2007年5月東京

★朱、鷹野、小川 日本コンピュータ化学会春季年会、2007年5月東京

# π-d 相互作用によるペプチドナノリングの 金属イオン捕捉過程の電子論 First-principles Computational Studies on trapping mechanism of transition metal ions in peptide nanotubes via π-d interaction

○武田京三郎、村口正和（早大理工）

1 研究目的、内容：L, D体アミノ酸の交互配列からなるペプチドナノリング（PNR）は両極性イオノファーの特性を有することを理論的に見出した。またそのイオン捕捉過程はイオンとペプチド骨格との静電相互作用に依るものであり、したがって捕捉形態は捕捉イオンの半径とPNRの内径との比によって特徴づけられることも明らかにした。本年度は不飽和軌道を有する遷移金属（TM）イオンの捕捉過程を理論的に検討した。

## 2 研究方法、計算方法

密度汎関数近似（B3LYP/6-31G\*\*）により、電子構造と分子構造を算出した。

## 3 研究成果

本年度はTMイオンとして典型的な  $Fe^{2+}$  イオンに着目し、主鎖骨格に依る捕捉と側鎖基に依る捕捉を検討した。特にTMイオンで特徴的なπ-d相互を検討するため、側鎖基にπ電子を有するアリル基を持つアミノ酸残基に焦点を当てた。

(1) 主鎖骨格捕捉：アルカリ金属（AM）やアルカリ土類金属（AEM）と同じように  $Fe^{2+}$  イオン捕捉が静電相互作用に依るものとする、イオン半径とPNR内径比は  $Fe^{2+}$  イオンのスピン多重度によって変化するもののその値は0.5~0.6程度であるため、図1(a)のような土

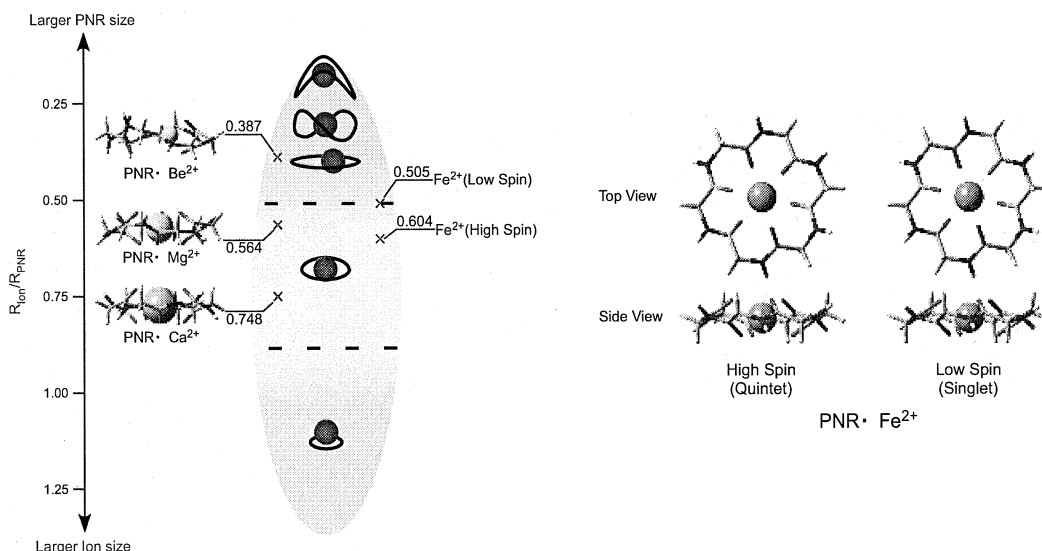


図1 半径比からの構造予測と第一原理に依る結果

星型捕捉形態が示唆される。第一原理計算はこの構造的特徴をよく与えており、また算出された分子軌道（MO）

が一様に安定化していることから明らかなように、 $Fe^{2+}$  イオンの主鎖骨格捕捉はAM, AEM同様静電相互作用によることが結論付けられる。



(2) 側鎖アリル基捕捉：PNRを構成する数種のアミノ酸は $\pi$ 電子を有するアリル基を側鎖とする。このアリル側鎖PNRの電子構造の特徴は、側鎖に局在する $\pi$ 電子軌道がPNR骨格によるHOMO-LUMOギャップ内に形成される点である。さらにTMのd電子はこの $\pi$ 電子と特徴的な $\pi-d$ 相互作用を誘発することを考えると、TMイオンを側鎖アリル基で捕捉することは、その捕捉形態だけでなく電子状態としても興味深い。先ず $Fe^{2+}$ イオンがベンゼンで捕捉されたときのエナゲティックスを考察した(図2)。ベンゼン捕捉形態としては単一ベンゼン捕捉(SBT)および二つのベンゼンに依るサンドイッチ捕捉(DBT)を想定した。DBT形態では $\pi-d$ 相互作用がSBTに比較して倍加されるため凝集エネルギーも2倍程度大きい。一方スピン多重度依存性より、SBTでは交換相互作用によるフロント則による安定化が系の安定性を決定している事が明らかとなった。これに対してDBT形態では、強化さ

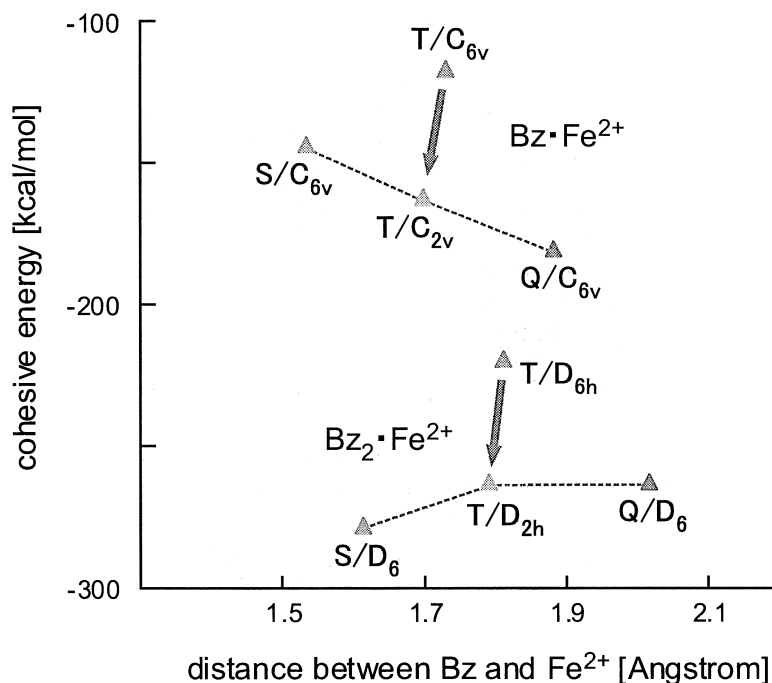


図2 SBTおよびDBT形態における凝集エネルギーと捕捉位置ならびにスピン多重度の関係

れた $\pi-d$ 相互が非占有軌道を不安定化するため、一電子励起エネルギーが増大し、むしろ一重項が基底状態となっている。

続いて6個のフェニルアラニンからなるPNR(6 $\phi$ PNR)での $Fe^{2+}$ イオン捕捉過程を密度汎関数法により解析した。 $\phi$ 基による捕捉が誘発するPNR骨格の歪みは小さいため、系が一重項の場合は $Fe^{2+}$ イオンは二つの $\phi$ 基で挟まれた状態が最安定構造となった(図3)。これは二つの $\phi$ 基で $Fe^{2+}$ イオンを挟むため $\pi-d$ 相互作用が強化され、単独の $\phi$ 基捕捉に比べ大きなエネルギー安定化が図られた事による。一方、三重項や五重項の様な高スピン状態ではスピフロップを伴った非占有軌道への電子励起が必要となるが、この非占有軌道では二つの $\phi$ 基と挟まれたTMイオンの間ではそれぞれが反結合状態の軌道位相を有するため、二つの $\phi$ 基は互いに離れてエネルギー安定化を図る。このため、二つの $\phi$ 基捕捉だけでなく単独 $\phi$ 基に依るイオン捕捉も可能となった(図3)。これら捕捉過程の電子論的な特徴としては、 $\pi-d$ MOsがつくるHOMO-LUMOギャップ内にイオン捕捉に預からない $\phi$ 基に由来する占有 $\pi$ 軌道が存在する。二つの $\phi$ 基に依るイオン捕捉では $\pi-d$ 相互作用が強化されているため、スピン一重項ではこれら $\pi-d$ 軌道並びに $\pi$ 軌道の電子占有は不変である。これに対し、スピン三重項や五重項では非占有 $\pi-d$ 軌道への電子励起が必要であるが、この電子占有は軌道エネルギー的に高位置にある $\pi$ 軌道から電子注入によって行われる。これは空間的にはイオン捕捉に預からない側鎖フェニル環からイオン捕捉しているフェニル環への電荷移行に相当する。三重項では $\alpha$ 電子にその電荷移行が生じるのに対し、5重項では $\beta$ 電子に生じているのも特徴である。またPNR環骨格も側鎖でイオン捕捉した場合は6員環構造( $S_6$ 対称)が変形し、 $C_3$ 対称を有する三角型構造となっている。この三角構造自身はPNR環の二つの安定構造である拡張型と収縮型構造の中間に位置する準安定構造でもある。

さらに典型的なTMイオンとして  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、さらには同程度のイオン半径を有する  $\text{Mg}^{2+}$ イオンに考察を

拡張した (図 4)。  $\text{Cr}^{2+}$ イオン捕捉では  $\text{Fe}^{2+}$ イオン捕捉の時と同様に、スピン一重項に対しては二つの  $\phi$  基に依る捕捉がエネルギー的に安定であるが、単独  $\phi$  基での捕捉はエネルギー的に不安定であった。しかしながら三重項や五重項状態では単独  $\phi$  基での捕捉もエネルギー的には可能である。これに対して  $\text{Ni}^{2+}$ イオン捕捉では一重項でも単独  $\phi$  基での捕捉が可能となる。これらの特徴はTMイオンの  $d$  軌道の電子占有と  $\pi-d$  軌道と  $\pi$  軌道間の電荷移行により説明が可能である。

#### 4 発表、出版実績または予定

木原, 武知和政, 高木, 武田; 分子構造総合討論会、2006年9月20日~9月23日、静岡グランシップ、

3P104. 奥西, 村口, 武田; 日本物理学会秋季大会、2006年9月23日~9月26日、千葉大学西千葉キャンパス、23pXL-9. 奥西, 村口, 武田; 日本物理学会春季大会、2007年3月18日~3月21日、鹿児島大学郡元キャンパス、19pRC-8. 村口, 奥西, 武田; 日本物理学会春季大会、2007年3月18日~3月21日、鹿児島大学郡元キャンパス、19aTA-6.

T. Okunishi, M. Muraguchi, and K. Takeda; International Conference on Quantum Simulators and Design, December 3-6, 2006, Hiroshima University Higashi-Hiroshima Campus, P-54.

T. Okunishi, Y. Ohtsuka, M. Muraguchi, and K. Takeda; "Interstate interference of electron wave packet tunneling through a quantum ring", Phys. Rev. B 75, 245314 (2007). M. Muraguchi and K. Takeda; "First-Principles Study of Time-Dependent Phenomena in Photon-Assisted Tunneling: I. An Electron Injected into Two-Dimensional Lozenge Quantum Dot" Jpn. J. Appl. Phys. 46, 1224-1235 (2006).

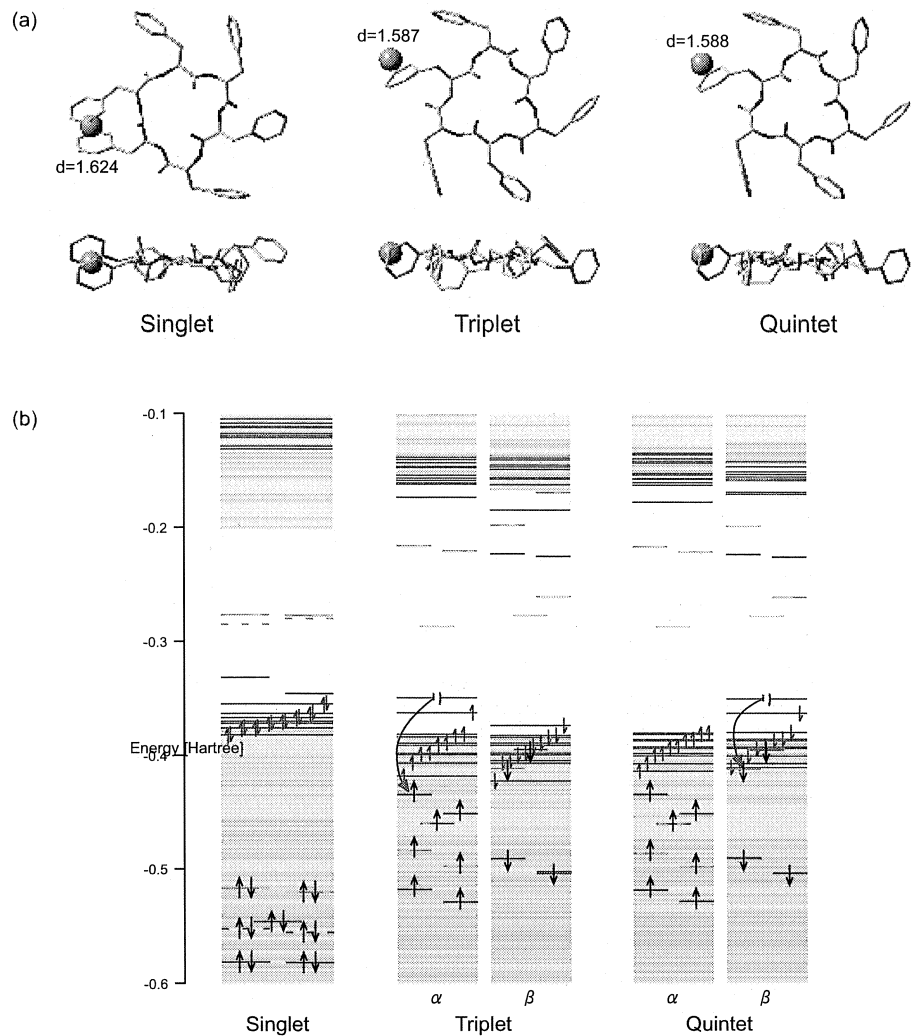


図3 6  $\phi$  PNRにおける  $\text{Fe}^{2+}$ イオン捕捉形態とその電子構造

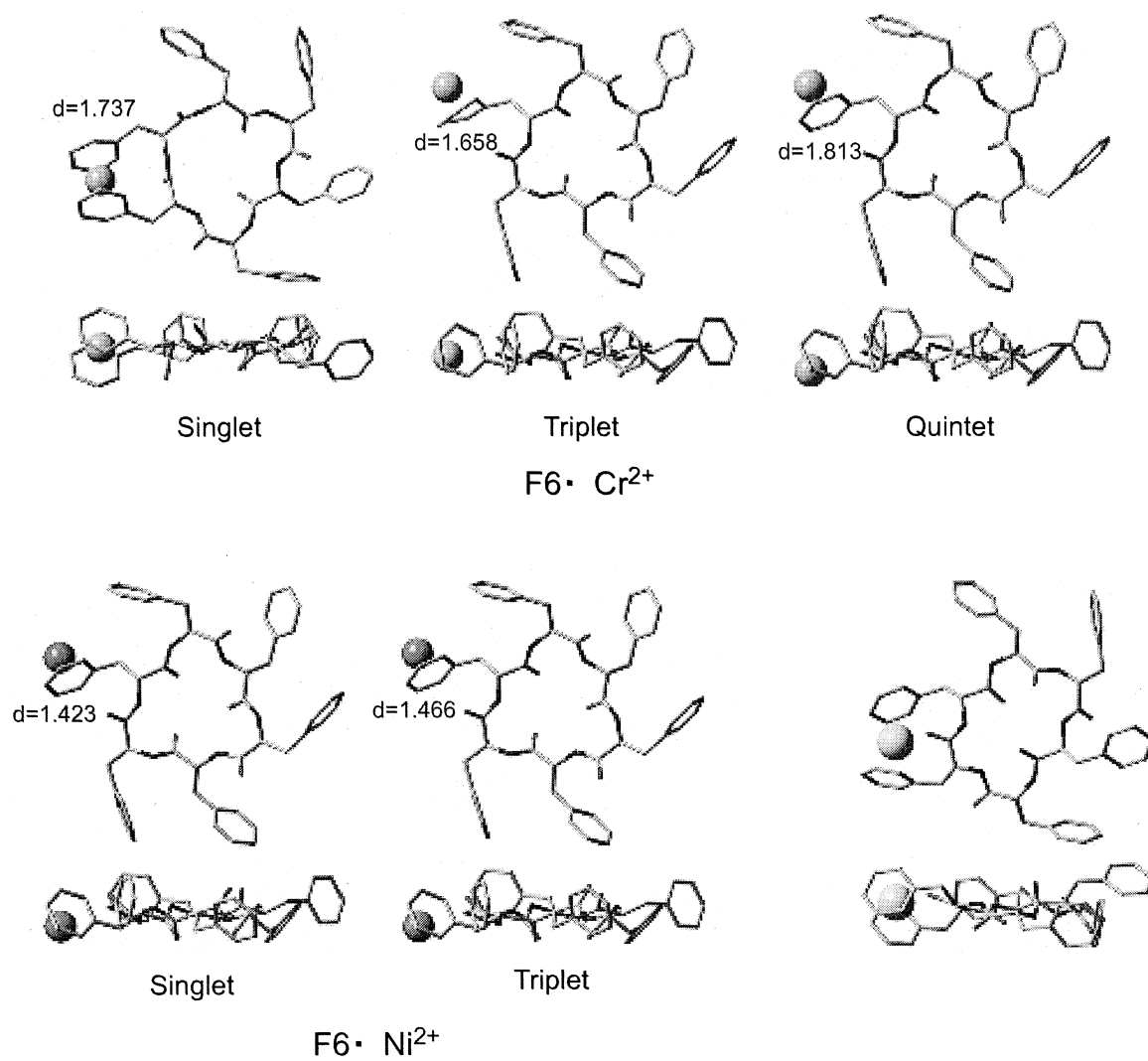


図4 6 φ PNRにおけるNi<sup>2+</sup>、Cr<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>イオン捕捉安定形態

# 種々の分子及び分子集合体の赤外・ラマン強度と 電子-振動相互作用および分子間相互作用

## Infrared and Raman Intensities, Electron-Vibration Interactions, and Intermolecular Interactions of Various Molecules and Molecular Groups

○鳥居 肇 (静岡大教育)

### 1 序

本プロジェクトでは、分子振動にまつわる理論的諸問題のうち、特に赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用に関係したものについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法などを用いて研究している。研究対象となる分子系としては、液体・溶液系やそのモデルとしての分子集合体、及び電子-振動相互作用が大きい共役 $\pi$ 電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成18年度には、以下に示す研究を行った。

### 2 振動数ゆらぎとペプチド基間振動カップリングを同時に取り入れた時間領域計算法による、水和ペプチド鎖の1次元赤外・偏光ラマンスペクトル及び2次元赤外スペクトルの理論的解析

水溶液中におけるペプチド鎖の構造・ダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした振動分光学的アプローチには、現在も多く興味を持たれている。特に、アミドI赤外バンドは、2次構造に特徴的な形状をとることが知られており、タンパク質の2次構造含量の定量などに用いられている。2次構造に特徴的な形状をとる理由は、ペプチド基どうしの距離・配向に依存した振動カップリングと、それに由来する振動モードの非局在化にある。このような結合振動子系のスペクトルを的確に計算するためには、(1) 振動カップリング、(2) 個々の振動子 (ペプチド基) の振動数シフト、(3) 系全体の (ペプチド基どうしの距離・配向を変化させる) ダイナミクス、の3要素を取り入れる必要がある。本研究では、これらを同時に取り入れた方法を用いて、水和した (Ala)<sub>4</sub> 及び (Ala)<sub>21</sub> を対象に、アミドIバンド領域の1次元赤外・偏光ラマンスペクトル及び2次元赤外スペクトルの計算を行い、その形状に関する検討を行った。

#### 2.1 計算方法・理論

計算は、MD/TDC/WFP法を拡張した時間領域計算法 [1] を、生体高分子用 MD プログラム Amber 8 [2] と組み合わせた方法により行った。まず、水和ペプチド鎖の構造の時間変化を Amber 8 を用いて MD 法により計算し、それをもとに、計算対象となる振動モード (本研究ではアミドIモード) の、1量子および2量子振動励起状態の振動ハミルトニアン  $H^{1Q}(t)$  及び  $H^{2Q}(t)$  を構築する。隣接ペプチド基間の振動カップリングは、ab initio MO 法を用いて求めたマップ (カップリングの値と  $(\Phi, \Psi)$  の対応関係) [3] をもとに定め、それ以外のペプチド基間の振動カップリングは遷移双極子カップリングメカニズムにより決まるものとした。また、アミドIモードが大きな双極子微分をもつことを考慮し、鎖内のペプチド基および溶媒の水分子に由来する静電場との相互作用による振動数シフト及び揺らぎを、

$$\Delta H_{mm}^{1Q} = \frac{\hbar}{2\sqrt{k_m}} \left( \frac{f_m}{k_m} \frac{\partial \mu_m}{\partial q_m} - \frac{\partial^2 \mu_m}{\partial q_m^2} \right) E_m$$

のようにして取り入れた。

スペクトルは、こうして計算した  $H^{1Q}(t)$  及び  $H^{2Q}(t)$  を用いて時間発展 (~32.8 ps) させた振動励起波動関数をもとに、相関関数をフーリエ変換することによって計算する。 $H^{1Q}(t)$  及び  $H^{2Q}(t)$  が時間依存性をもつため、時間発展は、MD の time step の整数倍 ( $\Delta\tau$ , 本研究では 2 fs) ごとに計算しなおす  $H^{1Q}(t)$  及び  $H^{2Q}(t)$  を用いて、 $|\psi^{(R)}(t+\Delta\tau)\rangle = \exp[-i \Delta\tau H(t)/\hbar] |\psi^{(R)}(t)\rangle$  などのように計算する。さらに、 $t=0$  の点を MD 計算の時間軸上においてある程度の時間間隔 (~2 ps) で多数 (3000 以上) とることにより、スペクトルの統計平均が得られる。

## 2.2 結果と考察

時間領域の計算法を用いることの重要性を確認するために、mode identity (非局在モードの振動パターン同一性 [4]) と振動数揺らぎの時間相関関数を計算した。図 1 に示すように、双方とも 100 fs 以下の時間スケールで速やかに減衰しており、振動パターンの時間変化を取り入れることが重要であることがわかる。後者の相関関数には、~43 fs 周期の振動が見られるが、これはペプチド基に水素結合した水分子の libration に由来するものと考えられる。

(Ala)<sub>4</sub> (主として polyproline II 及び  $\beta$ -type 構造をとる) を対象に計算した 1 次元赤外・偏光ラマンスペクトルを、図 2 (次頁) に示す。等方性ラマンが赤外および異方性ラマンより高振動数側に位置するという負符号のノンコインシデンス効果が、明瞭に見られる。この点において、実測スペクトル [5] の特徴を良く再現している。ノンコインシデンス効果が大きいということは、ペプチド基間の振動カップリングが大きいということを示す。振動カップリングの分布を計算したところ、平均して  $0.012 \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1}$  であった。また、ラマンの 2 成分間だけでなく、赤外と等方性ラマンの間にも振動数差が見られるということから、隣接するペプチド基の向きは  $90^\circ$  より大きい角度をなしていることがわかる。分布を計算したところ、 $97^\circ$  乃至  $111^\circ$  であった。

(Ala)<sub>4</sub> を対象に計算した 2 次元赤外スペクトルを図 3 (次頁) に示す。ここでは、中央の 2 つの残基が polyproline II または  $\beta$ -type 構造をとる時間領域と、少なくともどちらかの残基が別の構造をとる時間領域の 2 つに分けて計算を行った。Non-rephasing スペクトルの強度が 2 つの時間領域で大きく異なり、前者に比べて後者の時間領域の方が、強度が極めて小さいことがわかる。これは、後者の時間領域においては、ペプチド基の環境がより不均一であることに由来すると考えられる。

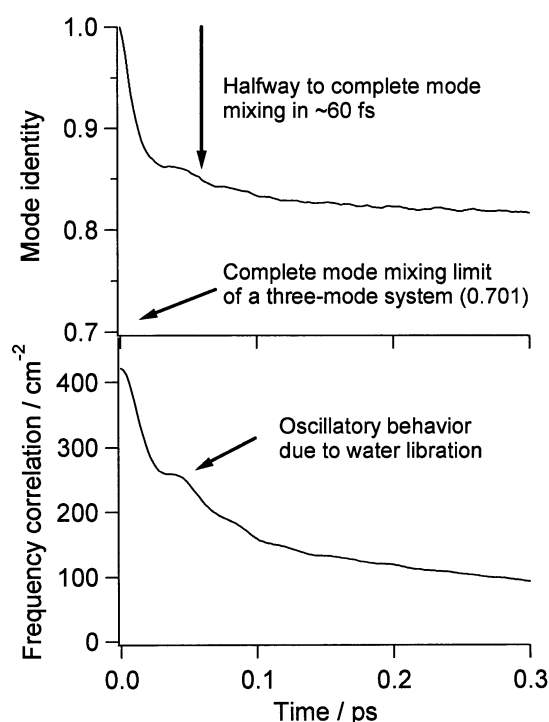


図 1 : 水和した (Ala)<sub>4</sub> を対象に計算した mode identity と振動数揺らぎの時間相関関数。

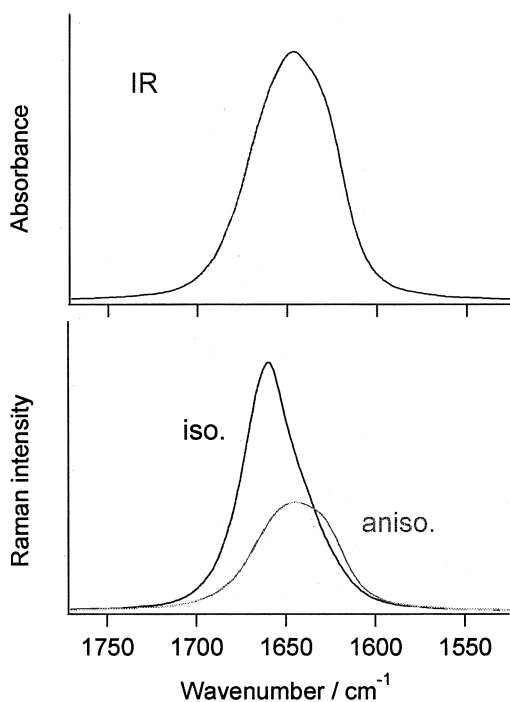


図 2 : 水和した (Ala)<sub>4</sub> を対象に計算した 1 次元赤外・偏光ラマンスペクトル。

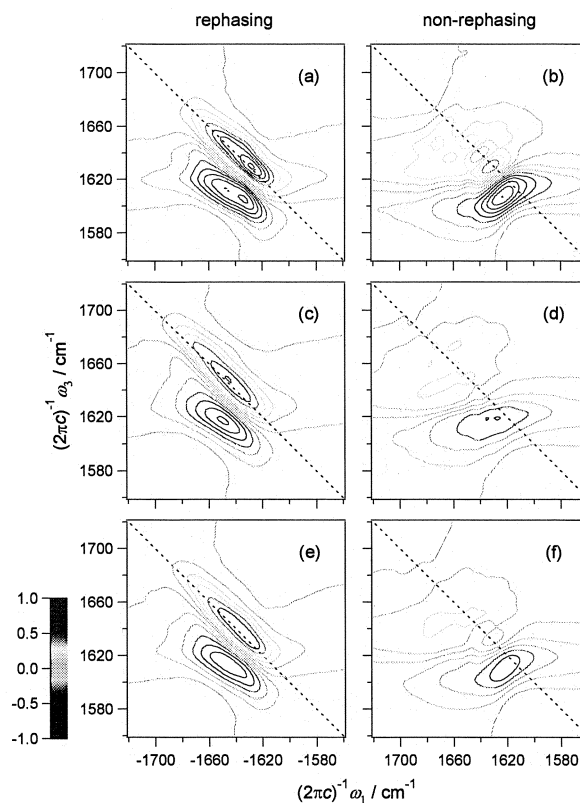


図 3 : 水和した (Ala)<sub>4</sub> を対象に計算した 2 次元赤外スペクトル。(a,b) 中央の 2 つの残基が ppII または  $\beta$ -type 構造をとる時間領域, (c,d) 少なくともどちらかの残基が別の構造をとる時間領域, (e,f) それらの和。

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006). [2] D. A. Case et al., *Amber 8* (2004). [3] H. Torii and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 81 (1998). [4] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281 (2002). [5] R. Schweitzer-Stenner et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2768 (2004).

### 3 液体 H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub>O/HDO/D<sub>2</sub>O 混合液体の線形・非線形振動スペクトルとダイナミクス：ポテンシャルモデル依存性

液体中においても、分子間の共鳴的な振動カップリングが大きい場合には、振動モードの非局在化が起こる。特に、水の OH 伸縮振動については、この非局在化に由来する現象として、振動数領域の現象であるノンコインシデンス効果のみでなく、時間領域の現象である過渡赤外吸収強度異方性の速い減衰（および同位体希釈による減衰速度の減少）が知られている [6,7]。平成 17 年の研究においては、この問題について、TIP3P モデルを用いた計算により理論的に検討した [8]。本研究では、他の 3 つのポテンシャルモデル (TIP4P, TIP5P, SPC/E) を用いた計算を行い、ポテンシャルモデル依存性を検討した。

#### 3.1 計算方法・理論

計算方法は、2.1 に記したものと同様である。但し、考察対象となる振動モードが 1 分子に複数存在するケースへの拡張を行った形で計算を行っている。

### 3.2 結果と考察

H<sub>2</sub>O/HDO/D<sub>2</sub>O 混合液体の OH 伸縮振動を対象に計算した過渡赤外吸収強度異方性の減衰挙動を、図4に示す。ある程度大きなポテンシャルモデル依存性が存在することがわかる。

この減衰速度を実測値と比較すると、長時間の挙動の記述において、TIP5P および SPC/E モデルが比較的良好な結果を与えることがわかる。しかし、液体 H<sub>2</sub>O の OH 伸縮振動バンドの形状の点からは、TIP5P モデルはあまり良い結果を与えない。こうした違いは部分的には、水素結合した分子間に働く電場の大きさの問題に帰着し、動径分布関数 (TIP4P 及び TIP5P においては、原子サイトのみならず電荷を配置する点を含む) を参照することによって理解することができる。

[6] S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999). [7] M. L. Cowan et al., *Nature* **434**, 199 (2005). [8] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9469 (2006).

### 4 発表実績・原著論文 (平成18年度)

- ★ H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110** (30), 9469–9477 (2006).
- ★ H. Torii, *Vib. Spectrosc.* **42** (1), 140–146 (2006).
- ★ H. Torii, M. Musso, and M. G. Giorgini, *J. Mol. Liq.* **134** (1–3), 129–135 (2007).
- ★ H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **111** (19), 5434–5444 (2007).
- ★ 鳥居, 12th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), May 2006, Kyoto.
- ★ 鳥居, Thermo International 2006, August 2006, Boulder (USA).
- ★ 鳥居, XXth International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), August 2006, Yokohama.
- ★ 鳥居, 日本分光学会赤外ラマン分光部会講習会「振動スペクトルの解析法」, 2006年8月, 千葉.
- ★ 鳥居, Annual Meeting of the European/Japanese Molecular Liquids Groups (EMLG/JMLG), September 2006, Barcelona (Spain).
- ★ 鳥居, 分子構造総合討論会, 2006年9月, 静岡.
- ★ 長田, 鳥居, 分子構造総合討論会, 2006年9月, 静岡.
- ★ 鳥居, 第29回溶液化学シンポジウム, 2006年11月, 山形.
- ★ 鳥居, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月, 吹田.

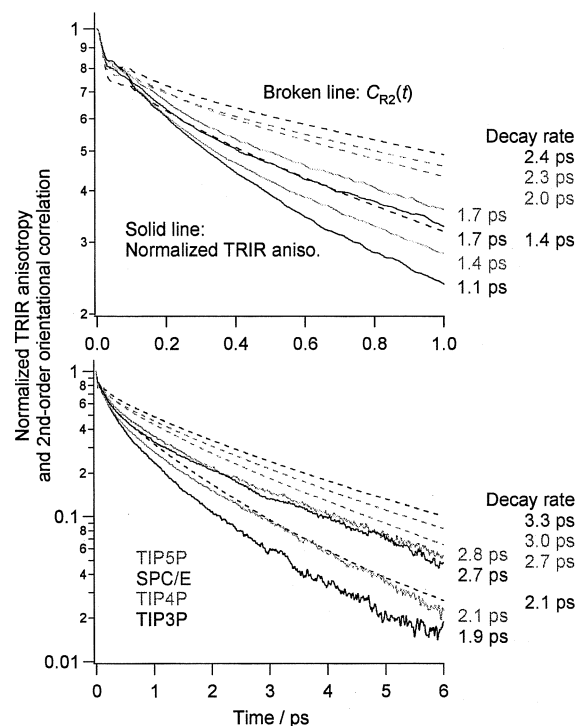


図4 : H<sub>2</sub>O/HDO/D<sub>2</sub>O 混合液体の OH 伸縮振動バンドの、過渡赤外吸収強度異方性の時間依存性 (計算値)。

# キラルリン酸触媒を用いた Mannich 反応の立体制御因子の解明

## Theoretical study on the enantioselective Mannich reaction using chiral phosphoric acids derived from BINOR

○安藤香織 (琉球大学教育)

### 1 研究目的

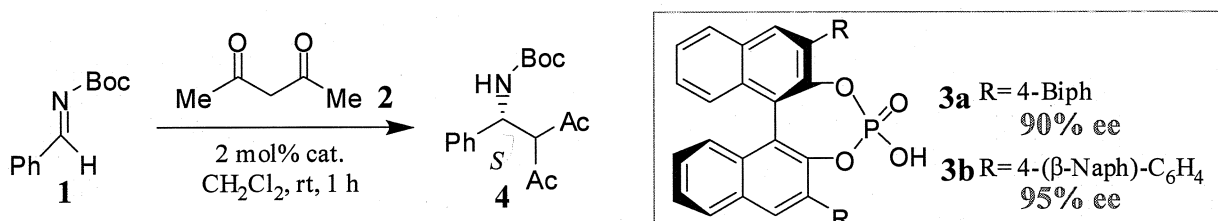
不斉合成は医薬品などの生理活性物質や液晶材料の合成だけでなく、ライフサイエンス研究のための重要な手段として年々その重要性を増している。これまで、不斉合成のために数多くのキラル触媒が開発されてきたが、不斉触媒の開発は今もなお試行錯誤によって行われ、非常に多くの触媒の中から有効な触媒を探すというのが常識となっている。本研究では、最近注目されている分子触媒の中で多くの研究が行われているキラルピナフトールから導かれるリン酸触媒を用いる Mannich 反応について分子軌道計算を用いて反応機構を明らかにし、律速段階での反応の遷移状態構造の比較から立体制御因子を明らかにすることとした。このような因子を明らかにすることにより、将来的には不斉触媒を論理的にデザインする方法論の確立を目指す。

### 2 研究方法、計算方法

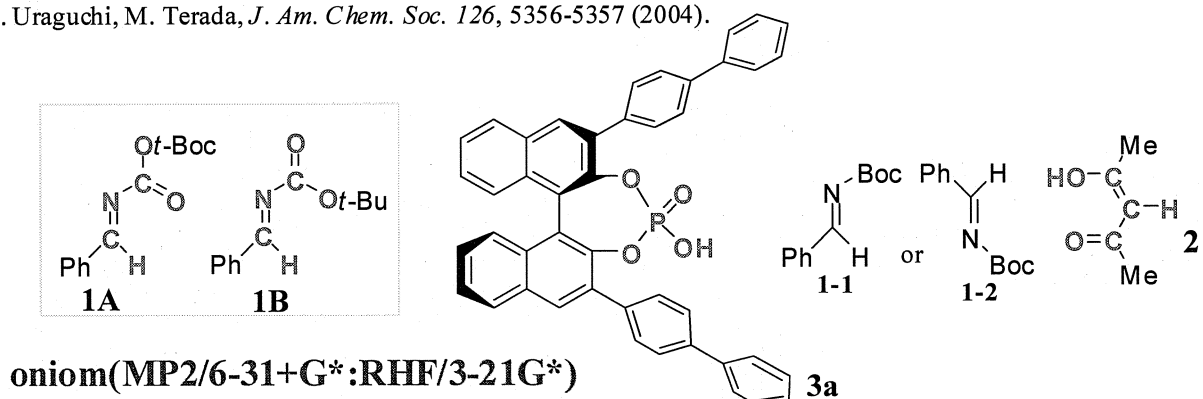
計算はすべてガウシアン 98 および 03 プログラムを用い、計算方法としては HF/3-21G\* および oniom 法 (high level:MP2/6-31+G\*, low level:HF/3-21G\*) により行った。Gibbs 自由エネルギーは 25°C、1.00 気圧での値である。遷移状態構造の振動解析は全てただ一つの imaginary frequency を与えた。出発物質、中間体、反応生成物の振動解析では harmonic frequencies のみを与えた。

### 3 研究結果

計算は触媒 **3a** 存在下イミン **1** とアセチルアセトン **2** の反応について行った。イミン **1** には 2 つの配座 **1A** と **1B** が考えられ HF/3-21G\* レベルでは両方存在していたが (**1A** の方が 0.48 kcal/mol 安定)、B3LYP/6-31+G\* および MP2/6-31+G\* では **1A** 様のコンフォメーション (エステル平面はイミン平面から若干ずれている) のただ一つの安定配座を持つことが分かった。なお、プロトン化したイミンでは **1A** および **1B** に相当する平面コンフォメーションが安定に存在し、**1A** の方が MP2/6-31+G\* レベルで 1.56 kcal/mol 安定である。反応は



D. Uraguchi, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5356-5357 (2004).



oniom(MP2/6-31+G\*:RHF/3-21G\*)



イミン **1** の **3a** によるプロトン化、続くアセチルアセトンから **3a** のリン酸アニオンへのプロトン移動と C-C 結合形成で起こると考えられる。イミンの並び方は **1-1**、**1-2** の 2 つがあり、アセチルアセトンの並び方も 2 つで、4 つの配列が可能である。これに **1A**、**1B** のイミンの配座を勘案して 8 つの遷移状態構造を計算した。イミンと触媒からなる錯体においてプロトン移動はわずかな活性化エネルギー (1 - 2 kcal/mol) で起こり、得られる中間体へアセチルアセトンが加わって新たな錯体 **5** が形成する。アセチルアセトンから触媒のリン酸アニオン部分へのプロトン移動が起こると C-C 結合形成が自発的に起こり生成物 **4** を与えた。この律速段階の 8 つの遷移状態構造のエネルギー差から選択性を計算すると S : R = 97.5:2.5 で S 体が 95 %ee で得られることとなる。実験では 90 %ee で S 体が得られており、よく一致する結果となった。S 体を与える最も安定な遷移状態構造 **TS-A** と R 体を与える最も安定な遷移状態構造 **TS-B** を Figure 1 に示す。**TS-A** ではイミンは **1A** 構造を取っており、下に示す横から見た構造において触媒の開いた空間である右上部分に大きな *t*-ブチル基が存在している。また、生成する C-C 結合軸から見た上の構造ではイミン部分とアセチルアセトン部分がねじれ型の配置を取っている。**TS-A** でイミンの向きを換えた遷移状態構造は *t*-ブチル基が左上に存在することとなり、左のビフェニル基と近く不利であることが分かった。なお、アセチルアセトンの配置としてはプロトンのつく位置を換えたものが存在するが、右のビフェニル基とアセチルアセトン酸素との水素結合ができなくなるため不安定になる。R 体を与える **TS-B** ではイミンは **1B** 構造を取っており、*t*-ブチル基がイミン窒素から離れているため、触媒の左上のビフェニル基ともぶつからず反応することができる。しかし、結合生成する C-C 軸から見た構造で分かるようにイミン部分とアセチルアセトン部分は重なり型になって不利であることが分かった。8 つの遷移状態構造全てを調べたところ、S 体を与える全ての遷移状態構造はねじれ型、R 体を与える全ての遷移状態構造は重なり型であることが分かった。アセチルアセトンアニオンの 2 つの酸素はリン酸の OH 部分および右のビフェニル基の水素と水素結合して安定化した構造をとっている。イミン部分は NH とイミンのフェニル基の水素でリン酸酸素と水素結合しており、このことが S 体を与える遷移状態はねじれ型となり、R 体を与える遷移状態は重なり型となる理由であることが分かった。なお、イミン **1B** 構造を取る S 体を与える遷移状態構造の内アセチルアセトンが **TS-B** と同じ構造のもの (**TS-A** のイミン部分を **1B** に換えただけのもの) は **TS-B** よりわずか 0.16 kcal/mol 不安定なだけで

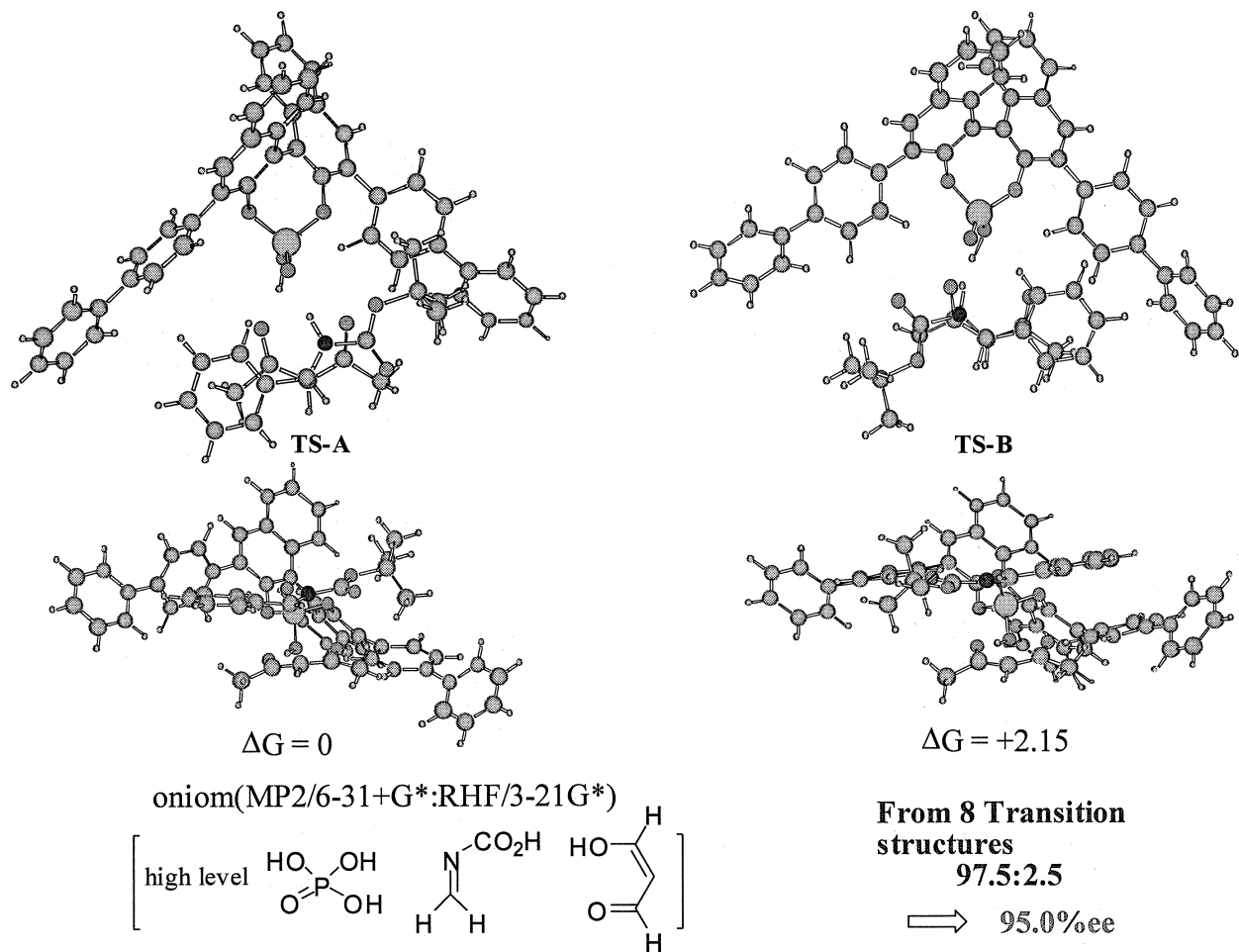


Figure 1.

ある。イミン **1B** では左右の立体的な違いがわずかで、不斉合成には適していないことが分かった。Figure 2 にはS体を与える最も安定な遷移状態構造 **TS-A** からの生成物 **4**、イミンへのプロトン移動後の錯体 **5**、イミンへのプロトン移動の遷移状態構造とそれぞれの相対エネルギー値を示す。反応の活性化エネルギーも小さく室温で容易に起こる反応であることと対応している。

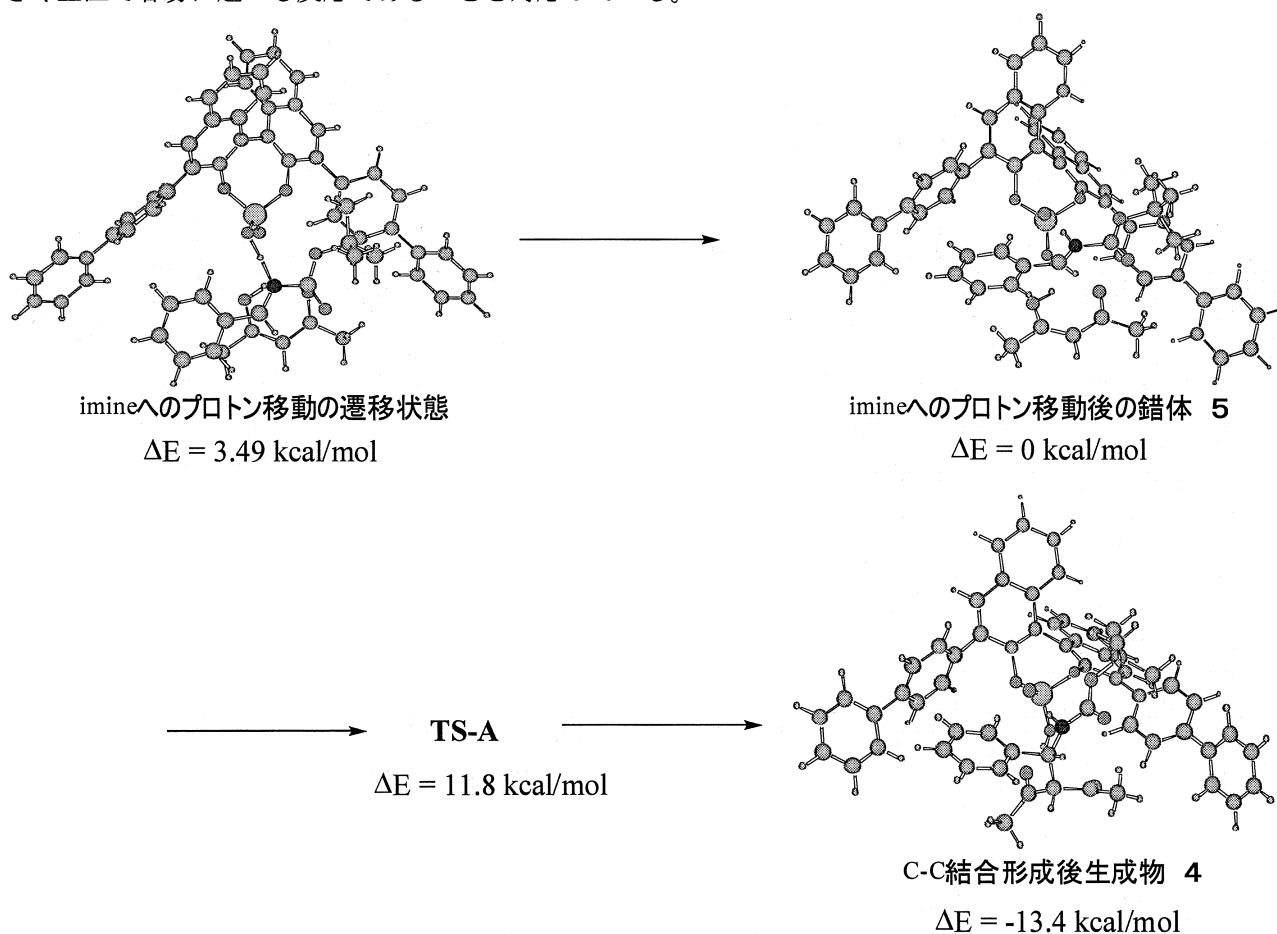


Figure 2

触媒 **3c** (R=H) を用いると実験ではR体が低い選択性で生成すると報告されているが、触媒 **3c** を用いて計算を行ったところやはりR体を与える遷移状態が最も安定であることがわかった。その安定な遷移状態を含む反応経路を Figure 3 に示した。図では生成するC-C結合を軸とした方向から眺めた絵を示しているが、側鎖がないことによりコンフォメーションが大きく変わっていることと、ねじれ型配座をしていることが分かる。イミンとリン酸の水素結合錯体から出発し、イミン窒素へのプロトン移動の遷移状態を経て、アセチルアセトンのプロトンのリン酸アニオンへのプロトン移動、その後C-C結合生成が低い活性化エネルギーで起こっているのがわかる。

今回の研究では不安定なイミンの配座を持つ遷移状態が立体反発の少ないマイナー生成物を与える遷移状態構造であることが分かった。イミンの配座のコントロールも重要であることがわかり、現在、高い選択性を与える触媒のデザイン、反応基質のデザイン、さらに溶媒効果についてさらなる研究を続けている。

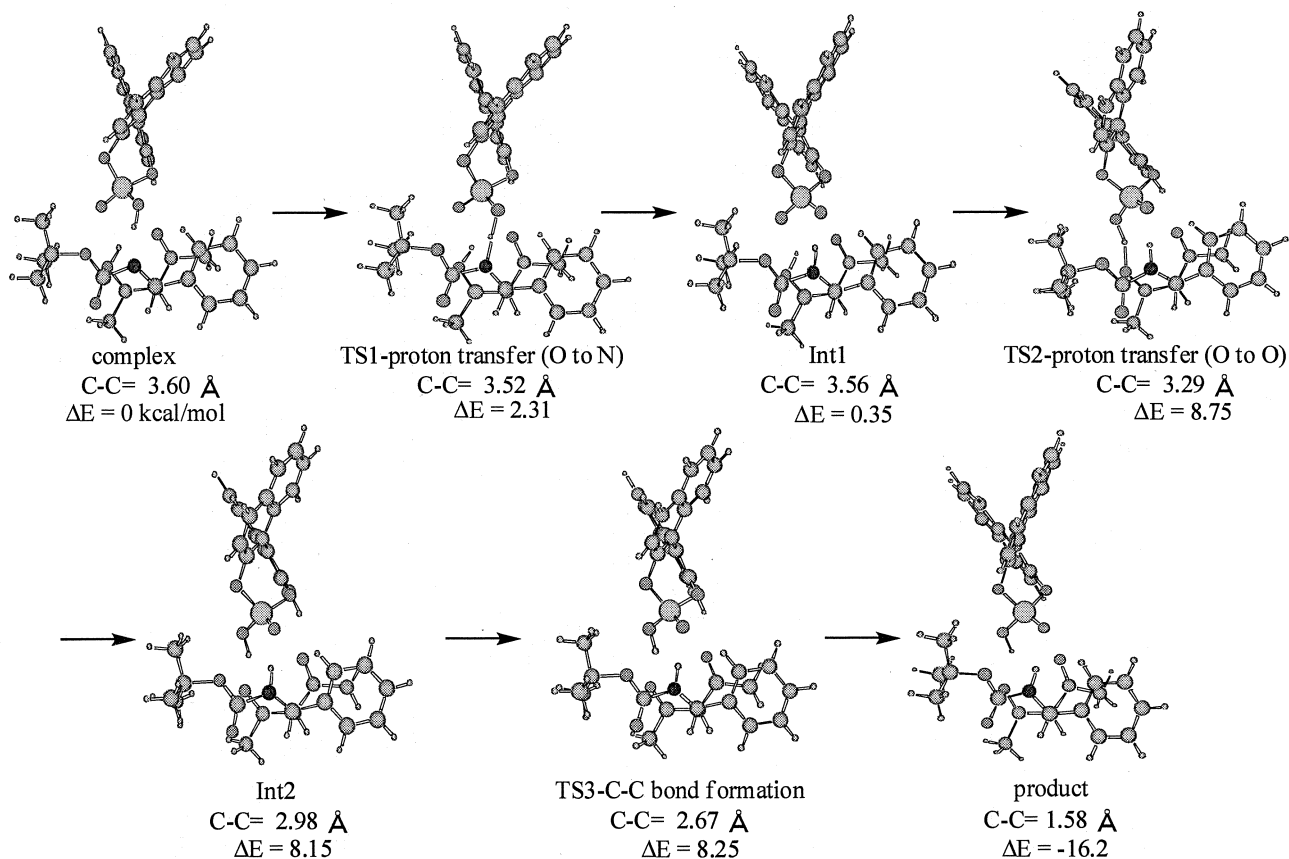


Figure 3

#### 4 発表、出版実績または予定

- 1) Kaori Ando, Theoretical study on the lithium-halogen exchange reaction of 1,1-dihaloalkenes with methyllithium and the intramolecular substitution reaction of the resulting  $\alpha$ -halo alkenyllithium, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1837-1850.
- 2) Kohji Seio, Takeshi Sasami, Akihiko Ohkubo, Kaori Ando, Mitsuo Sekine, Highly selective recognition of cytosine over uracil and adenine by a guanine analogue, 2-*N*-acetyl-3-deazaguanine, in 2'-*O*-Methyl-RNA/RNA and DNA duplexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1026-1027.
- 3) Hironori Miyauchi, Shunsuke Chiba, Kaori Ando, Koichi Narasaka, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 5940-5953.
- 4) H. Saneyoshi, K. Ando, K. Seio, M. Sekine, 投稿中.
- 5) 安藤香織、日本化学会西日本大会 ミニシンポジウム「有機合成の新たな飛躍を目指して」  
H.18年11月19日、沖縄 '理論計算から始まる有機合成への挑戦'(招待講演)
- 6) 安藤香織、日本化学会西日本大会 ' $\gamma$ -バレロラクトンエノラートのアルキル化反応における立体制御因子の解明'(ポスター) H.18年11月18日、沖縄
- 7) 安藤香織、佐藤毅、荻野由実、日本化学会西日本大会 'マグネシウムアルキリデンカルベノイドによるアリールアミンのアルケニル化反応'(ポスター) H.18年11月18日、沖縄
- 8) Kaori Ando, Theoretical study on the stereoselectivity of chiral phosphoric acid-catalyzed Mannich reaction, International Conference on Asymmetric Organocatalysis, May 28-29, 2007, Shiga, Japan (Poster).

# 固体触媒および生体分子における励起ダイナミクス と反応メカニズムに関する理論的研究

## Theoretical Study on Excitation Dynamics and Reaction Mechanism of Solid Catalyst and Biological Molecule

○中井 浩巳、今村 穰、大塚 教雄、馬場 健、袖山 慶太郎、山内 佑介、  
星野 稔、菊池 那明、中田 彩子、小林 正人、渥美 照夫、宮本 開任、  
桐生 大義、赤間 知子、鈴木 潤、佐倉 大輔、伊丹 崇裕、高橋 明日香、  
西澤 宏晃、島田 拓哉、阪田 薫穂、遠藤 一颯（早大理工）

### 1 研究目的、内容

本研究では、固体表面上で起こる触媒反応や生体分子が引き起こす現象の解明を目指して、量子化学計算による反応メカニズムとダイナミクスの検討を行った。また、そのために必要となる理論的手法の開発も同時に目指した。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1)エネルギー密度解析を用いた銅(111)表面に対する分子吸着系の解析、(2)水クラスターイオンの冷却過程に関する *ab initio* 分子動力学シミュレーション、(3)NOMO/GCM 法の開発、(4)内殻および Rydberg 励起状態計算に適した hybrid 汎関数の開発、(5) HF 交換項を含む DC 計算の実装と検証について報告する。

### 2 研究成果

#### 2.1 エネルギー密度解析を用いた銅(111)表面に対する分子吸着系の解析

固体表面への吸着現象は触媒反応や電極反応のメカニズムとして興味深く、量子化学計算においても多数研究されてきた。固体表面全体を厳密に計算することは計算コストの面から現在不可能であり、表面の一部を切り出すクラスターモデルが固体表面の再現によく用いられている。しかし、クラスターの端において本来の清浄表面にない活性が生じるなど、結果がクラスターのサイズや形状に大きく依存するという問題が生じるため、モデルクラスターの妥当性を検証する必要がある。

Gaussian プログラムを用いて、銅(111)表面に対する HCOO の吸着反

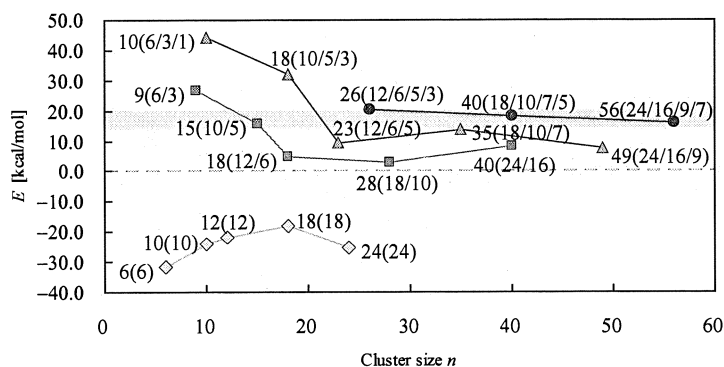


Fig. 1. Cluster-size dependency of adsorption energy on Cu(111) surface. Yellow, green, red, and blue plots correspond to one-, two-, three-, and four-layer models, respectively. Values in parentheses are the number of atoms in each layer.

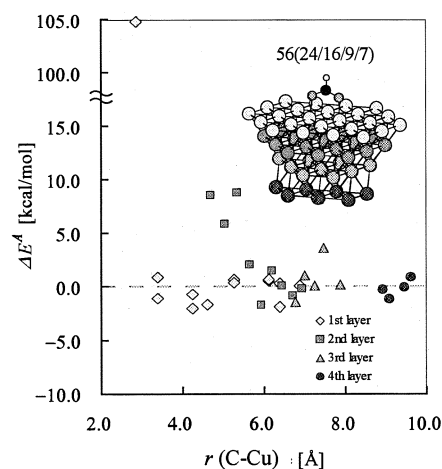


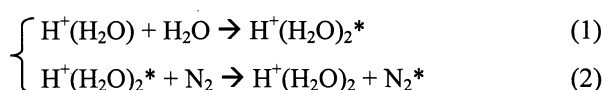
Fig. 2. Energy density changes in Cu atoms for the formate adsorption onto the cluster model Cu<sub>56</sub>(24/16/9/7).

応に関して、サイズの異なる 18 種類の  $\text{Cu}_n$  クラスター ( $n=6-56$ ) を計算し、表面-分子相互作用のクラスターサイズ依存性を検討した。解析方法として当グループで開発されたエネルギー密度解析(EDA)を利用した。図 1 に、EDA を用いて評価した各 Cu クラスターの吸着エネルギーを示す。この系の表面-分子相互作用を化学的精度(kcal/mol オーダー)で見積もるためには、少なくとも 4 層のクラスターモデルが必要であることが明らかとなった。図 2 に最も大きいクラスターである  $\text{Cu}_{56}$  に対して EDA を適用し、 $\text{HCOO}$  吸着時にクラスターを構成する各銅原子のエネルギー変化を解析した結果を示す。吸着反応によるエネルギー変化が吸着サイトからの距離に応じて減衰することがわかった。本手法により、固体触媒の理論計算で利用されるモデルクラスターの信頼性の検証が可能となった。

## 2.2 水クラスターイオンの冷却過程に関する *ab initio* 分子動力学シミュレーション

結晶成長は、様々な化学現象としてだけでなく工学など多くの分野で注目されている。しかしその成長メカニズムは未解明な部分が多い。このメカニズムを解明するために、水クラスターダイマーイオン  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  の生成過程および  $\text{N}_2$  との衝突反応の *ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションによる検討を行った。

Gaussian プログラムとリンクさせた独自の AIMD プログラムを用いて次の 2 段階の反応



のシミュレーションを行った。ここで、星印(\*)は振動励起状態を示す。当研究室で開発されてきた EDA と、短時間フーリエ変換を組み合わせたエネルギー移動スペクトログラム(ETS)を用いて結果の解析を行い、衝突によるエネルギー移動と振動状態の変化を検討した。図 3(a)に、EDA によって得られる  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  のエネルギー時間変化(実線)と  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\text{N}_2$  距離の時間変化(破線)を、(b)にそれから得られる ETS を示す。図 3(a)から  $\text{N}_2$  衝突により  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  が冷えたことが分かる。また(b)の ETS において  $\text{N}_2$  衝突の瞬間から  $3000 \text{ cm}^{-1}$  付近に大きくピークが現れた。これらのことから、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  から  $\text{N}_2$  へのエネルギー移動に約  $3000 \text{ cm}^{-1}$  の振動モードが関与したことが明らかとなった。図 4 に、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\text{N}_2$  についての基準振動解析の結果と振動モードの帰属を示す。約  $3000 \text{ cm}^{-1}$  の振動モードは  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\text{N}_2$  複合体でのみ見られる両者間での水素結合伸縮振動であることがわかった。

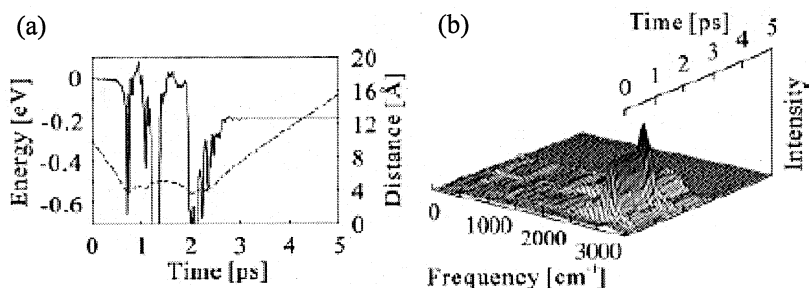


Fig. 3 Analysis results of the AIMD simulation: (a) shows the time changes of the distance between  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{N}_2$  (broken line) and the energy in  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  (solid line) and (b) shows the ETS.

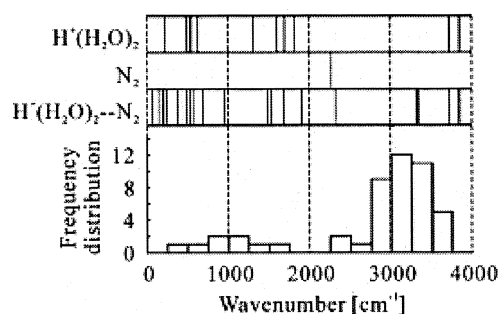


Fig. 4. Harmonic frequencies of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{N}_2$ , and active complex  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2-\text{N}_2$  calculated at the B3LYP/D95V level. The frequency of  $3328 \text{ cm}^{-1}$ , which is a stretching vibration of the hydrogen bond between  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  and  $\text{N}_2$ , is accentuated by the heavy line. The frequency distribution graph of maximum peaks in the 48 spectrograms is given below.

## 2.3 NOMO/GCM 法の開発

プロトン移動は生体内で非常に重要な反応であり、多くの興味もたれている。プロトン移動では核の量子効果を考慮する必要がある。我々はこれまでこの量子効果を考慮できる nuclear orbital plus molecular orbital

(NOMO)法の開発を行ってきた。しかし、従来の NOMO 法では基底関数中心を 1 つしか用いないため、プロトン移動に見られる二重井戸型ポテンシャルに対応した状態を記述することが困難であった。そこで、複数構造間の相互作用を考慮できる生成座標法(GCM)を NOMO 法に適用した NOMO/GCM 法を開発し、この問題の解決を目指した。NOMO/GCM 法は理論的には基底状態だけでなく、振動励起状態も求めることができる。本研究ではこの振動励起状態の妥当性を調べるため、GAMESS に NOMO 法を実装したプログラムを用いて、フッ化水素分子に対して検証を行った。NOMO/GCM 計算に用いる構造として、フッ化水素分子の平衡構造とそれを伸縮させた構造を用いる。表 1 に、本手法により得られた振動励起エネルギーを示す。MO/HF には従来の Hartree-Fock (HF)計算で調和近似を用いて求めた振動数を示した。NOMO/GCM 計算を行うことで第 1 振動励起状態を  $70 \text{ cm}^{-1}$  程度の誤差で求めることに成功した。また、第 2、第 3 振動励起状態においては、非調和性が考慮されており MO/HF では表現することができていない第 3 振動励起状態も  $90 \text{ cm}^{-1}$  程度の誤差で求めることに成功した。

Table 1. Vibrational frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ] in a hydrogen fluoride molecule obtained by NOMO/GCM, comparing with the conventional MO and experimental results.

	1st excited state	2nd excited state	3rd excited state
MO/HF	4440.7	8881.4	13322.1
NOMO/GCM	4022.0	7685.8	11428.5
Exptl.	3958.5	7737.4	11336.4

## 2.4 内殻および Rydberg 励起状態計算に適した hybrid 汎関数の開発

時間依存(TD)密度汎関数理論(DFT)は、少ない計算コストで価電子励起に関して定量的な結果を与えることから広く用いられている。しかし、TDDFT は内殻および Rydberg 励起状態にはほとんど適用されてこなかった。これに対し我々は以前、内殻および価電子の挙動がそれぞれ BHHLYP および B3LYP に従うような汎関数 core-valence-B3LYP (CV-B3LYP)を提案し、内殻励起状態計算に対して精度の改善を行った。本研究では、CV-B3LYP において、さらに Rydberg 軌道を二次モーメントにより判別し、これらが HF の挙動に従うような汎関数 core-valence-Rydberg-B3LYP (CVR-B3LYP)を提案した。CVR-B3LYP では Fock 演算子は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 F_C &= h + 2J - \left( a_{CC} \sum_k^C K_k + a_{CV} \sum_m^{OV} K_m \right) + (b_{CC} - b_{CV}) \frac{\delta E_{xc}[\rho_C]}{\delta \rho_C} + b_{CV} \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\
 F_{UV} = F_{OV} &= h + 2J - \left( a_{CV} \sum_k^C K_k + a_{VV} \sum_m^{OV} K_m \right) + (b_{VV} - b_{CV}) \frac{\delta E_{xc}[\rho_V]}{\delta \rho_V} + b_{CV} \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\
 F_{OV} &= h + 2J - \left( a_{CV} \sum_k^C K_k + a_{VV} \sum_m^{OV} K_m \right) + (b_{VV} - b_{CV}) \frac{\delta E_{xc}[\rho_V]}{\delta \rho_V} + b_{CV} \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\
 F_R &= h + 2J - \sum_i^{OCC} K_i
 \end{aligned}$$

ただし C, OV, UV, R はそれぞれ内殻、占有価電子、非占有価電子、Rydberg 軌道を表す。これらの Fock 演算子は、Roothaan の結合演算子法により統一した。表 2 に、B3LYP, BHHLYP および GAMESS に実装した CV-B3LYP, CVR-B3LYP 汎関数を用いて計算した、 $\text{N}_2$  分子の Rydberg 励起エネルギーを示す。基底関数は cc-pCVTZ に Dunning-Hay の (3s, 3p)-single Rydberg 基底を加えたものを用いた。CVR-B3LYP を用いた場合、内殻-Rydberg 励起エネルギーの平均絶対誤差は  $0.7\text{eV}$  程度であり、CV-B3LYP や BHHLYP と比較しても大きく改善されている。また価電子-Rydberg 励起に関しても BHHLYP と同程度の精度になっている。

Table 2. Rydberg excitation energies of  $\text{N}_2$  molecule [eV].

	B3LYP	BHHLYP	CV	CVR	Exptl.
1s $\rightarrow$ 3s $\sigma$	391.7 (-14.4)	403.6 (-2.5)	404.4 (-1.7)	405.8 (-0.3)	406.2
1s $\rightarrow$ 3p $\pi$	392.4 (-14.7)	404.6 (-2.5)	405.1 (-2.0)	406.1 (-1.0)	407.1
$\sigma \rightarrow$ 3s $\sigma$	11.51 (-0.69)	12.67 (+0.47)	11.51 (-0.69)	12.71 (+0.51)	12.20
$\sigma \rightarrow$ 3p $\pi$	11.83 (-1.07)	13.13 (+0.23)	11.84 (-1.06)	12.80 (-0.10)	12.90

## 2.5 HF 交換項を含む DC 計算の実装と検証

従来の HF および DFT 計算では、Fock 行列の対角化は系の大きさ  $N$  に対して  $O(N^3)$  の計算コストを要するボトルネックであるが、このコストを  $O(N)$  まで落とす方法のひとつに Yang の divide-and-conquer (DC) 法がある。これまで HF 交換項を含む計算に対する DC 法の適用例はなかったが、本研究では DC 法を HF および hybrid DFT 計算に適用し、エネルギーの再現性等について精査を行った。計算には、GAMESS に DC 法を実装したプログラムを用い、部分系は全系を構成する各原子、buffer は原子を中心とする半径  $r_b$  の球状領域とした。図 5 に  $r_b$  を変化させた DC-HF 計算によるポリエン鎖  $C_{180}H_{182}$  分子のエネルギーの、従来の HF 計算からの誤差を示す。 $r_b$  が大きくなるにつれて、DC 計算による全エネルギーは振動しながら従来の HF 計算のものに収束する。各エネルギー成分のうち、最も絶対値の小さい HF 交換エネルギーの誤差が最も大きく、DC 法による打ち切りが非局所的な HF 交換項に大きく影響することがわかった。

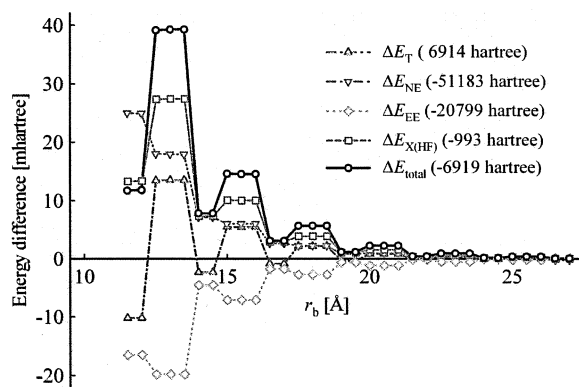


Fig. 5. Differences of DC-HF energies from conventional ones in polyene chain  $C_{180}H_{182}$  calculations at the 6-31G level.

## 3 出版実績（発表、出版実績または予定）

- ★ M. Hoshino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **124**, 194110 (2006).
- ★ T. Baba, M. Takeuchi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 193-198 (2006).
- ★ A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **125**, 064109 (2006).
- ★ K. Miyamoto, M. Hoshino, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 1544-1550 (2006).
- ★ M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **125**, 204106 (2006).
- ★ Y. Imamura and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 23-29 (2007).
- ★ K. Sodeyama, H. Nishizawa, M. Hoshino, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **433**, 409-415 (2007).
- ★ Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **126**, 034103 (2007).
- ★ T. Shimada, A. Tamaki, H. Nakai, and T. Homma, *Electrochemistry*, **75**, 45-49 (2007).
- ★ M. Hojo, T. Ueda, T. Inoue, M. Ike, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1759-1768 (2007).
- ★ Y. Yamauchi, S. Ozawa, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 2062-2066 (2007).
- ★ T. Shimada, H. Nakai, and T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D273-D276 (2007).
- ★ H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda, and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.*, **438**, 132-138 (2007).
- ★ T. Otsuka and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **28**, 1137-1144 (2007).
- ★ T. Baba, M. Ishii, Y. Kikuchi, and H. Nakai, *Chem. Lett.*, **36**, 616-617 (2007).
- ★ Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, *in press*.
- ★ T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, *in press*.
- ★ A. Nakata, T. Baba, and H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *in press*.
- ★ Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *J. Alloys Compd.*, *in press*.
- ★ A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, *in press*.
- ★ M. Hoshino, Y. Tsukamoto, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, *in press*.

# ナノネットワーク炭素系物質の構造と電子状態についての第一原理的研究

## First principle calculation for the geometric and electronic structures of nano-scale carbon materials

○岡田晋（筑波大）、大橋洋士（筑波大）、中田恭子（青学大）、若林克法（広島大）、  
堺入憲司（筑波大）

### 1 研究目的、内容

ナノスケール構造を持つ物質においては、その物性は系のサイズ、表面(端)形状等に非常に大きく依存することが知られている。このことは、他方において、既存の物質においても、物質のサイズをナノメートルオーダーとし、その形状を制御することにより、新奇物性、新機能発現を誘起させることが可能であることを示唆している。実際、興味深い物性を示す種々のナノスケール炭素物質群の合成が近年盛んになされている。例えば、有限幅のグラファイト断片（グラファイトリボン）はその端形状に依存して、端を構成する原子にスピン分極が生じる事が知られている。さらに、このリボンを丸めた有限長さのナノチューブでは、そのチューブ直径に依存して、強磁性、反強磁性磁気秩序を示す事が我々の量子論に基づく全エネルギー計算から明らかになっている。

本研究では、ナノサイズ炭素系（ナノチューブ、フラーレン）の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。今年度は、最近有機化学的に合成が報告されている、フェニル基、メチル基等によって化学修飾フラーレン分子に着目し、その電子構造と安定性を非経験的量子論に根ざした第一原理電子状態計算の手法を用いて解明し、さらに新たな機能発現の可能性探索を行った。

### 2 研究方法、計算方法

全ての計算は密度汎関数理論に基づく、第一原理電子状態を用いておこなった。電子間の多体相互作用の記述には、局所スピン密度近似(LSDA)、スピン分極一般化勾配近似(Spin-GGA)を系の特性に合わせて適用した。また、電子と原子核間、原子核間の相互作用の記述には、擬ポテンシャル法を用い、内核の電子の影響を間接的に取扱った。波動関数の基底展開には平面波を用いた。電子状態のセルフコンシステントな計算、原子構造最適化には、共役勾配法を用いた。ここで、使用したプログラムは押山淳教授(筑波大物理学系)、杉野修助教授(東大物性研)、宮本良之氏(NEC 基礎環境研)等によって開発された第一原理計算パッケージを基に本計算用に我々のグループにおいて改良を施した物である。

### 3 研究成果：

#### 強磁性ナノチューブ

グラファイトネットワークに中の原子空孔・端は、これらの欠陥近傍に磁気モーメントを誘起することが知られている。実際、zigzag型の端を持ったグラファイトリボンでは、その端の2配位サイトに局在した電子状態に起因した平坦バンドがフェルミレベル出現し、端に局在した磁気モーメントが誘起される。ここでは、このzigzagリボンをナノチューブ構造に埋め込むことにより、シームレスな、すなわち端の無い $\pi$ 電子系において同様の磁気秩序の発現可能性を探索した。初めに解析的手法から得られた、8員環と5員環からなるトポロジカル線状欠陥を持つナノチューブにおいて、その6員環ネットワーク端に局在した状態、すな



わちエッジ状態がフェルミレベル直上に存在し、波数空間の原点近傍において平坦バンドを形成することを明らかにした。そこで、我々はこのトポロジカル欠陥を有するナノチューブの安定性と電子状態を密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算から明らかにした。その結果、導入されたトポロジカル欠陥によるチューブのエネルギー損は一原子あたり 30meV 程度であり、我々が提案した構造はエネルギー的に非常に安定である事が明らかになった。また、その基底状態ではチューブに磁気的な秩序が発現し、分極したスピンはトポロジカル欠陥近傍に局在し、さらにチューブ軸方向に強磁性的な配向を示している事が明らかになった(図 1)。この磁気秩序の原因は、チューブの1次元性と、曲率による $\pi$ バンド分散の増加に起因していることが電子状態の詳細な解析から明らかになった。また、このようなトポロジカル欠陥の生成の可能性の探索を強結合近似に基づく分子動力学計算から調べ、炭素ダイマーの打ち込みにより比較的低い活性障壁の下で実現可能であることを発見した。さらに、パーフェクトなチューブ上に2原子空孔列を導入することにより、その欠陥チューブは自発的に原子空孔を解消し、強磁性状態を誘起するトポロジカル欠陥へと緩和することが明らかになった。

さらに、このトポロジカル欠陥を持つナノチューブの多層構造を考え、その外層、内層の欠陥間の相対配向をもちいて、スピン分極の制御が可能であることを示した(図 2)。すなわち、トポロジカル欠陥の誘起する平坦バンドがエッジ状態、すなわち非結合性状態であることから、欠陥が向き合った場合両者は混成し結合性、反結合性状態を形成し磁気モーメントが消失する。それに対して、欠陥間の距離が離れていると、系の磁気モーメントは両者の和となる。この事は、このトポロジカル欠陥を有するナノチューブのみを用いてスピン依存の伝導システムの構築が可能であることを示唆している。

#### 4 発表、出版実績または予定

- S. Okada, K. Nakada, K. Kuwabara, K. Daigoku, T. Kawai, "Ferromagnetic Spin Ordering on Carbon Nanotubes with Topological Line Defects", *Phys. Rev. B* **74**, 121412(R) (2006).
- S. Okada, K. Nakada, T. Kawai, "Orientation Dependence of Magnetic Moment of Carbon Nanotubes with Topological Line Defects", *Appl. Phys. Lett.* **90**, 103120 (2007).
- S. Okada, "Electronic structures of finite-length carbon nanotubes: Crossover from fullerenes to nanotubes", *NANO*, **2**, 51--57 (2007).
- S. Okada, "Radial-breathing mode frequencies for nanotubes encapsulating fullerenes", *Chem. Phys. Lett.* **438**, pp. 59-62 (2007).
- M. Otani, S. Okada, A. Oshiyama, "Formation of Titanium-carbide in nanospace of C78 fullerenes", *Chem. Phys. Lett.* **438**, pp. 274-278 (2007).

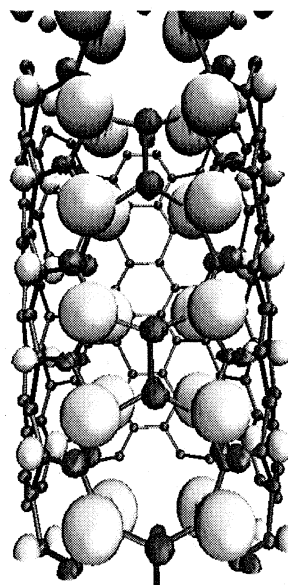


Fig: 1: Isosurfaces of spin density of (6,6) nanotube with a line defect. Pale and dark surfaces denote the positive and negative spin densities, respectively

# 分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法 による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究

## Physicochemical studies on functions and properties of proteins and nucleic acids by free energy calculation method based on molecular dynamics simulation

○ 齋藤 稔、岡崎 功 (弘前大大学院理工学研究科)

### 1 研究目的、内容

蛋白質や核酸のような巨大でかつ複雑な系を、並列計算機と独自の計算方法とを使うことにより、単純化すること無く複雑なまま取り扱うことで、高精度で信頼性の高い分子動力学(MD)シミュレーションを行なう。この MD シミュレーションに基づく自由エネルギー計算から、蛋白質や核酸の機能と物性とを、物理化学的な見地に立って理論的に解明することが研究目的である。蛋白質や核酸は水分子の存在する環境下で機能するため、それらの相互作用を正しく取り入れるために、齋藤は PPPC 法を考案し、MD シミュレーションプログラム COSMOS90 を開発した。同時に、分子置換を行なうプログラム PERTURB、自由エネルギー計算を行なうプログラム FENE を開発した。その結果、蛋白質の熱安定性や蛋白質-核酸、抗体-基質の結合自由エネルギー差を定量的に求めることに成功した[文献 4 など]。

18 年度は昨年度から引き続き、(1)エンドポリガラクトナーゼ(endopolygalacturonase)の加水分解反応に関する研究、(2) ヒトヘモグロビンの立体構造変化についての研究を行った。さらに、新しいテーマとして、(3) シャペロニンとその内部空洞の水の動的性質についての研究を行った。

### 2 研究方法、計算方法

MD シミュレーションは Primequest (64CPU コア)を利用し、独自のプログラム COSMOS90 を使用して行った。アミノ酸の力場パラメタは Amber の Force Field 96 を用いた。エンドポリガラクトナーゼの基質であるガラクトン酸、及びその硫黄置換体の力場は、R.J.Woods らによる Glycam 2000a の力場パラメタを使用した。ただし、酸素-グリコシド結合、及び硫黄-グリコシド結合の二面角パラメタは、前年度に我々が独自に決定した高精度のパラメタを使用した。

### 3 研究成果

#### 3.1 ヒトヘモグロビン

前年度に行ったヒトヘモグロビン(合計 574 残基)の酸素結合型 T 状態についての水の中シミュレーション (図 1、全原子数約 12 万個、水球の半径 66Å) について、トラジェクトリーを解析した。その結果、ヘモグロビンが水中にあるとき、 $\alpha_1\beta_1$ と $\alpha_2\beta_2$ の距離は結晶構造の場合と比較して約 2Å 離れている事(図 2)を示唆した[文献 1, 2]。

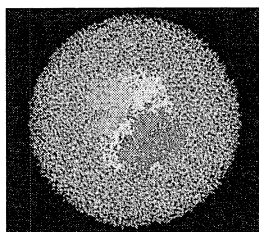


図 1. 水球に浸したヘモグロビン

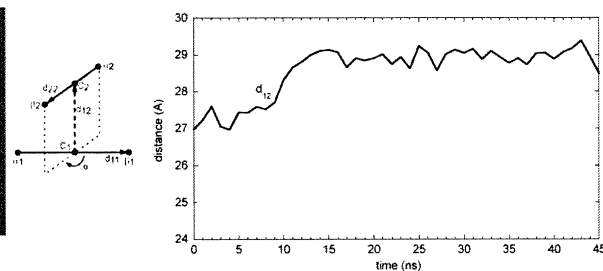


図 2.  $\alpha_1\beta_1$ と $\alpha_2\beta_2$ の距離

### 3.2 シャペロニン

シャペロニン(21 量体)は内部空洞に変性蛋白質を閉じ込めて、天然構造への折れ畳を介助する機能をもつ。我々はこの内部空洞にある空間的に制限された特殊な水溶液の物理化学的性質が、蛋白質の折れ畳に及ぼす影響について研究を行っている。今年度は、MDシミュレーションに必要な初期構造(図3、合計 8029 残基、水球の半径 140Å、系の全原子数約 113 万個)をX線結晶構造(PDB ID 1SX4)をもとに構築し、470ps までの平衡化を安定に行うことに成功した(図4)。

このシャペロニンは全体で-259e という大きな負電荷をもっている。初期構造を構築する際に、カウンターイオンとして Na イオン 259 個を適切に配置する必要があった。そのため、まず 20psMD シミュレーションを行って Asp や Glu 周囲の電位を計算した。次に電位の低い順に Na イオンを配置し、再び 20psMD シミュレーションを行い、電位計算結果をもとに、Na を再配置させた。最終的に Asp や Glu の電位に大きな違いが無くなるまで再配置の作業を繰り返すことで、Na イオンの配置を決定した。今後さらに平衡化を続け、内部空洞の水溶液の性質を調べる予定である。

### 3.3 エンドポリガラクトナーゼ

エンドポリガラクトナーゼ(endoPG、335 残基)はポリガラクトロン酸のグリコシド結合を加水分解する酵素である。我々は、宮入、橋本(弘前大)らと共同研究を行い、endoPG の加水分解反応のメカニズムを研究している[文献 3]。今年度は、endoPG とガラクトロン酸の複合体のX線結晶構造をもとに、MD シミュレーションをもとにした自由エネルギー摂動計算によって結合自由エネルギー差を求めた。

複合体の構造を半径 42Å の水球に浸し、MD シミュレーションを行った(系の全原子数は約 3 万 7 百個)。570ps かけて平衡化した後、600ps かけてグリコシド酸素を硫黄原子へと置換し、結合自由エネルギー差を得た。現在、結合自由エネルギーを解析している。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★1 M.Saito, I.Okazaki, J. Comp. Chem. **28**, p1129 (2007)
- ★2 斎藤稔, 情報処理学会論文誌 **46**, No.SIG7(ACS10), p9 (2005)
- ★3 K.Yamamoto, N.Watanabe, H.Matsuda, K.Oohara, T.Araya, M.Hashimoto, K.Miyairi, I.Okazaki, M.Saito, T.Shimizu, H.Kato, T.Okuno, Bio. Med. Chem. Letters **15**, p4932 (2005)
- ★4 M.Saito, I.Okazaki, M.Oda, I.Fujii, J. Comp. Chem. **26**, p272 (2004)

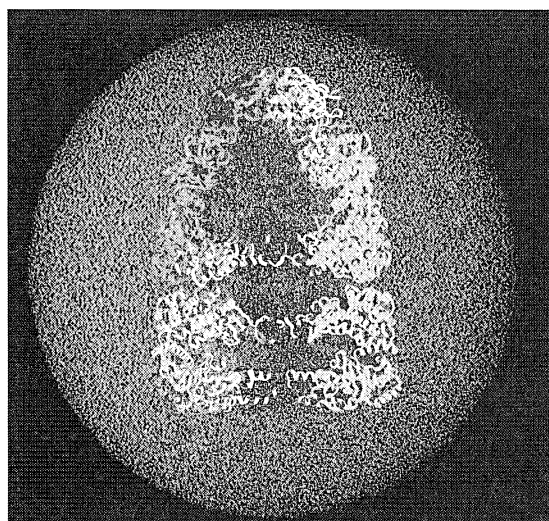


図3. 水球に浸したシャペロニンの断面図

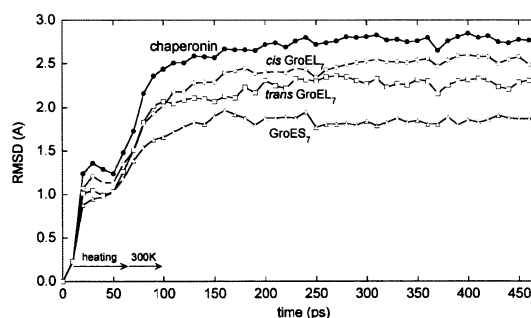


図4. シャペロニンの主鎖の RMSD

# 環境および生体内の有機化学反応機構の解明

## Theoretical Studies on Mechanisms of Environmental Or Biological-Oriented Organic Reactions

○森 聖治 (茨城大理)、新藤 充 (徳島大医薬資源研セ)、宍戸宏造 (徳島大医薬資源研セ)、伊藤 康昭 (茨城大理)、野内哲也 (茨城大理)、  
遠藤崇浩 (茨城大理)、林 輝一 (茨城大理)

### 1 研究目的、内容

本研究では、平成 17 年度に引き続き、地球規模の環境問題を解決する上で重要な課題である、

(1) 理論化学を基盤としたなるべく無駄な試薬を使用しない、かつ無駄な副生成物を出さない(すなわち環境に優しい)効率的有機反応の開発

(2) 環境科学的あるいは生化学的に興味深い有機化合物及び金属錯体の反応機構の解明を行う。

(1) 申請者は、酸素を含む 4 員環を有するオキセテン類の開環反応の実験的及び理論的検討を行い、開環段階が選択性と反応速度を決めていることを明らかにした。また有機ケイ素化合物をはじめとした有機金属化学種の反応機構についての検討を行った。(2) 環境科学で重要な密度汎関数法でメチルコバラミンのモデル錯体による重金属イオンのメチル化反応について検討中である。また、生体内のメチルチオラートイオンによるプロスタグランジン類の異性化反応のモデル系を検討した。それに関連して現在、シトクロム P450 によるプロスタグランジンからトロンボキサンへの異性化反応のモデル反応 (トロンボキサンをモデル化 ( $C_{20}H_{31}O_5$  から  $C_7H_{10}O_2$ ) し、ポルフィリン環のモデルとして、アミン( $NH_3$ )二分子とアミド( $NH_2$ )二分子に置換した系( $C_7H_{10}O_2FeN_4H_{10}SH$ ) では不十分であることがより大きな系( $C_7H_{10}O_2FeC_{20}H_{12}N_4SH$ )の予備検討によってわかりつつある。本研究では、(2) の課題のトロンボキサンおよびプロスタサイクリン  $I_2(PGI_2)$ への異性化反応を検討する。

### 2 研究方法、計算方法

Gaussian 03 プログラムを使用し B3LYP hybrid 汎関数を使用した。計算は主に SGI Origin 3800 上で行った。

### 3 研究成果

(1) 理論化学を基盤としたなるべく無駄な試薬を使用しない、かつ無駄な副生成物を出さない(すなわち環境に優しい)効率的有機反応の開発

#### 1-1 リチウムイノラートとカルボニル化合物の反応によるリチウムオキセテノキシドの生成反応

申請者らは、以前から酸素を含む 4 員環を有するオキセテン類の立体選択的環開裂反応の実験的及び理論的検討を行い、立体電子的効果が選択性を決めていていることを明らかにしている。リチウムイノラートとカルボニル化合物の反応によるリチウムオキセテノキシドの生成反応について報告する。

新藤らはリチウムイノラート  $1(R^1 = Bu)$ とベンズアルデヒド  $2(R^2 = H, X = H)$ との反応によって今まで困難であった多置換アルケンを高 Z/E 選択的( $E : Z = > 99 : 1$ )に合成する方法を確立した(図 1)。リチウムイノラー

ト **1** ( $R^1 = \text{Me}$ ) とケトン **2** ( $R^2 = \text{Me}, X = \text{H}$ ) との反応でも四置換アルケンが高 *Z/E* 選択的 ( $E : Z = 75 : 25$ ) に得られることが新藤らによって見出された (図 1). この反応はオキセテノキシド **3** を経由することが示唆されていたが, **3** に至る反応機構は未だに明らかになっていない (図 2).

カルボニル化合物 **2** とイノラート **1** との反応は, 段階的な環化反応 (図 2, path 1, 2) あるいはイノラートの三重結合とカルボニル基との [2+2] 環化付加反応 (協奏的, 図 2, path 3) で反応が進行すると予想されるが, いまだに明らかになっていない. この反応の path 1, path 2, path 3 は以前, Vieregge, Pons らの提案した機構を基にして考えたものである.

図 1 リチウムイノラートの反応

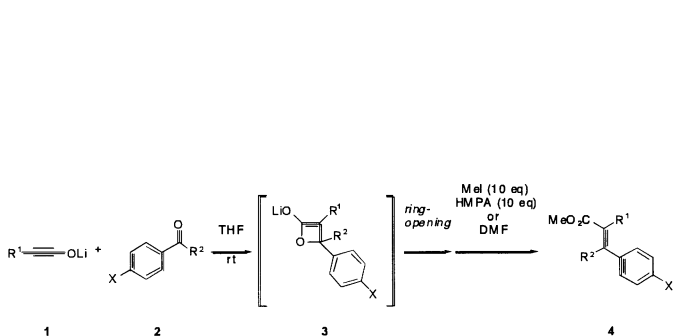
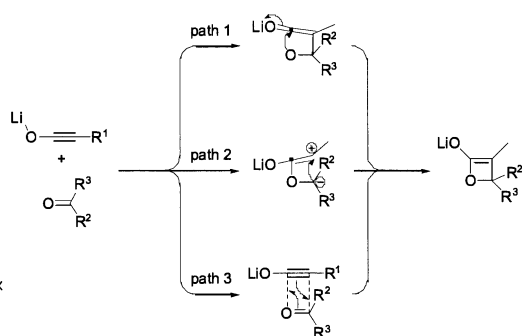
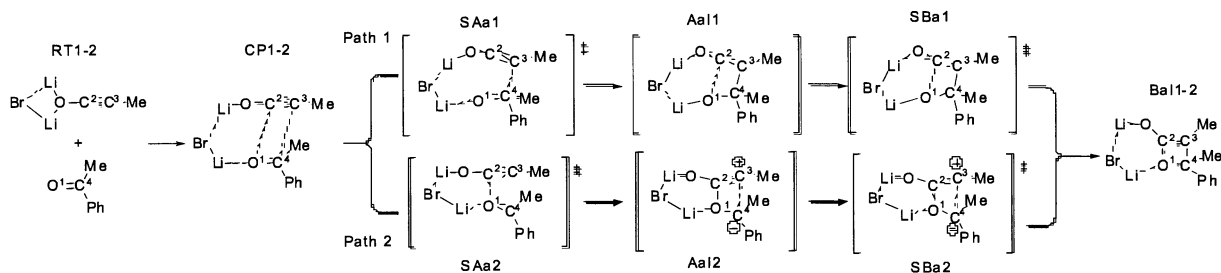


図 2 推定されている反応機構



リチウムイノラート-臭化リチウム錯体, リチウムイノラート二量体と臭化リチウム二量体の 3 種類の化学種の相対的な安定性を B3LYP/6-31+G(d) レベルで検討した. その結果, それぞれの存在比は 86 : 7 : 7 の割合であると予想できた. この知見を参考にして, リチウムイノラート-臭化リチウム錯体とメチルフェニルケトンとの環化反応について検討した. その結果 path 1 と path 2 の反応機構 (図 2, 図 3) を経由することが有力であることが分かった.

図 3. リチウムイノラート-臭化リチウム会合体とアセトフェノンとの反応によるオキセテン誘導体の生成機構.



### 1-2 (Z)-1,3-ペンタジエンの 1,5-シグマトロピー水素転位反応における量子効果

エネルギー問題, 地球温暖化, 環境汚染を解決するための一つの解決策として, 「水素」への期待が現在非常に高まっている. 例えば, 燃料電池が格段に普及するとともに, 今後近い内に水素燃焼タービン, 水素自動車, ヒートポンプ等が実用化されるであろう. 水素吸蔵材料は水素貯蔵に用いられる可能性が高いが, そればかりではなく, 吸蔵する際の水素と重水素あるいは三重水素 (トリチウム) 間の同位体差を利用して同位体分離に利用することができる. 水素転

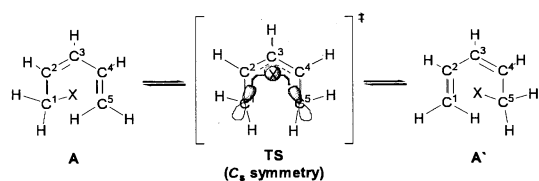


図 4. Scheme of [1,5]-hydrogen-shift from (Z)-1,3-pentadiene in a suprafacial mode ( $X = \text{H}$  or  $\text{D}$ )

移反応での水素同位体効果を原子、分子レベルで理解することは、今後とも非常に重要である。さらに水素転移反応の中でも 熱的[1,5]-シグマトロピー水素転移反応は、化学的にとても重要な反応であり、有機合成のキーステップに多用されている。粒子の質量が小さくなれば、一般的にその粒子の量子性は増していく。したがって、水素転移反応での水素同位体効果を計算化学的に検討する場合、水素の原子核を量子的に取り扱うのは重要であると考えられる。しかし、今現在、水素転移反応の理論的研究と水素同位体効果の理論的研究には、一般的に Born-Oppenheimer (B-O)近似に基づく分子軌道法が用いられている。つまり、電子の波動関数が原子核の波動関数に対して直接的に影響を与えない方法である。同位体速度定数比( $k_H/k_D$ )が実験値と B-O 近似された分子軌道法で計算された場合とで大きく異なる。このことから原子核の量子効果を考慮することは重要であると考えられる。そこで、立川らが開発した Multi-Component\_Molecular-Orbital Hartree-Fock

	$k_H/k_D^a$	$k_H/k_D^b$
MC_MO	8.28	-
RHF	4.10	4.58 (6.57)
RMP2	3.79	4.22 (5.62)
Experimental	12.2	-

表 1.  $k_H/k_D$  values of [1,5]-sigmatropic H shift at 298 K with 6-31++G(d,p) basis sets. <sup>a</sup>  $k_H/k_D$  was calculated by using Arrhenius equation. <sup>b</sup>  $k_H/k_D$  was calculated by using Bigeleisen's equation, and corrected with Wigner's tunneling corrections in parentheses.

(MC\_MO-HF)法を使用して、熱的[1,5]-シグマトロピー水素転移反応の単純なモデルとして(Z)-1,3-ペンタジエン A (or A')を用い水素転移反応の水素速度同位体効果について検討した(図 4)。

表 1 に示した様に Restricted Hartree-Fock (RHF)と Restricted Møller-Plesset second-order-perturbation (RMP2) の  $k_H/k_D$  (4.10, 3.79)に比べて MC\_MO-HF の  $k_H/k_D$  (8.28)の方が実験値の  $k_H/k_D$  (12.2)に飛躍的に近付いた(298 K)。実際、この 12.2 という値も 185-201 °C の実験値からの推測値であり、その誤差について議論の最中である。RHF レベルでの  $k_H/k_D$  (4.10)は、RMP2 レベルでの  $k_H/k_D$  (3.79)に比べて実験値に近い。このことから電子-電子相関の速度同位体効果への寄与は小さいと考えられる。さらに、Wigner のトンネル補正を考慮した  $k_H/k_D$  (RHF, MP2 レベルでそれぞれ 6.57, 5.62, 298 K)でさえも MC\_MO-HF 法での  $k_H/k_D$  よりも実験値から離れている。つまり、これらのことは、水素転移反応の速度同位体効果において、原子核の波動関数と電子の波動関数との動的な相互作用が大きく寄与していることが示唆される。よって、水素転移反応の水素同位体効果の理論的研究において原子核を量子的に取り扱うことが重要であるといえる。

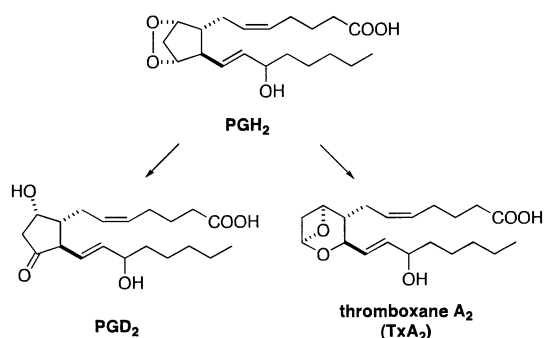


図 5 プロスタグランジン, トロンボキサン

## (2) 環境科学的あるいは生化学的に興味深い有機化合物及び金属錯体の反応機構の解明

現在、シトクロム P450 によるプロスタグランジン H<sub>2</sub> からトロンボキサン A<sub>2</sub> への異性化反応のモデル反応 (図 5) を検討中である。トロンボキサン A<sub>2</sub> (TxA<sub>2</sub>)は、血小板凝集作用、血管や気道などの平滑筋収縮作用などを示し、それ自身は不安定ですぐに TxB<sub>2</sub> に変わる。アレ

アレルギー性鼻炎の鼻詰まりの原因物質の一つとされている。一昨年から検討を開始しているが、昨年と異なるのは、PGH<sub>2</sub> のモデルでメチル置換基をつけ、ポルフィリン環をすこし大きくし現実の系に近くしたことである。基底関数は、鉄に LANL2DZ (Hay-Wadt ポテンシャル)、その他の元素に 6-31G(d)を用いた基底と、SDD 有効内殻ポテンシャルと 6-311+G(d)を重ね合わせた基底を用いたときの最適化構造はほとんど近いが、エネルギーのスピンの多重度による違いは若干異なる。この知見を元に近い将来、論文にまとめたい。

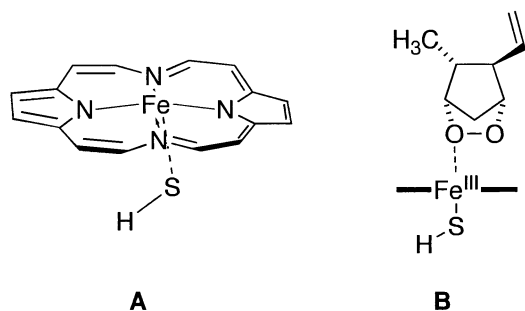


図6 プロスタグランジン H<sub>2</sub>-P450 系のモデル

#### 4 発表、出版実績または予定

1. ★森, Vreven, 諸熊, *Chem. Asian J.* **1**, 391 (2006)
2. ★森, Japan-China Crossover Science Workshop (Bio-chemical-physics), October 15, 2006, Mito, Japan
3. ★伊藤, 森, 宇田川, 立川, 石元, 長嶋, *J. Phys. Chem. A.* **11**, 261-267 (2007).
4. ★伊藤, 森, 宇田川, 立川, 長嶋, 11th International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, May 21-26 2006, A119.
5. ★伊藤, 森, 宇田川, 立川, 石元, 長嶋, 日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 日立, 2006年11月.
6. ★遠藤, 岸, 森, 日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 日立, 2006年11月.
7. ★山口, 森, 高妻, 高田, 坂田, 11th International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, May 21-26 2006, B022
8. ★山口, 森, 高妻, 高田, 坂田, Japan-China Crossover Science Workshop (Bio-chemical-physics), October 15, 2006, Mito, Japan
9. ★野内, 森, 11th International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, May 21-26 2006, D067
10. ★野内, 森, Japan-China Crossover Science Workshop (Bio-chemical-physics), October 15, 2006, Mito, Japan
11. ★野内, 森, 日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 日立, 2006年11月.

# 機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Electronic Properties of Functional Materials

○田中一義、伊藤彰浩、笛野博之、平尾泰一、徳永 健、奥村成喜、志津功将、上島基之、小林由和（京大院工）佐藤 徹（京大福井セ）、大森滋和（京大 IIC）

### 1 研究目的、内容

本研究は、分子ナノデバイスの理論設計と開発、分子磁性体、有機超分子の設計、フラーレン、カーボンナノチューブ、アモルファスカーボンなどの炭素系電子材料の開発のために、機能性有機材料の電子物性解析を量子化学の手法を用いて理論的に行うことを目的としている。

カーボンナノチューブは電子輸送について注目されており、単電子トランジスター (SET) として機能することも期待されている。SET を実現するためには量子ドット機能を持つ部位が必要であるが、欠陥などの偶発的なものではないことが望ましい。本研究では側面に水素を付加修飾した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の電流-電圧特性を理論的に解析した。また、近年、分子ワイヤーに関する研究が理論と実験の両面から盛んに行われており、オリゴイン類もその一つである。杉浦(首都大)らはポルフィリンを両末端に導入したオリゴイン類 (図 1)を合成し、その振動スペクトルでは、分子鎖の伸長とともに強度の増加と低波数側へのシフトが見出されている。本研究では、これらの振動スペクトルを量子化学計算により求め、実験で得られたスペクトルと比較した。

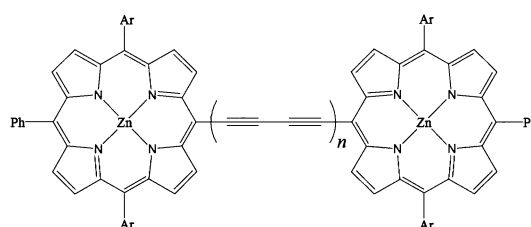


図 1 ポルフィリンを両末端に導入したオリゴイン類  $2n$ -yne-dimer

### 2 研究方法、計算方法

計算対象としたカーボンナノチューブは図 2 に示す SWCNT (6, 6) と水素修飾した SWCNT (6, 6) である (以下、それぞれ CNT、H-CNT と表記する)。図 2 に示したように、系は左右電極領域 (L、R)、及びそれらに挟まれた中央領域 (C) で構成されている。中央領域におけるゲート電圧も含めた電流電圧特性を、single zeta 基底関数を用いた LDA 近似密度汎関数法に基づく非平衡 Green 関数法により解析した。また、オリゴイン類の振動スペクトルに関しては、

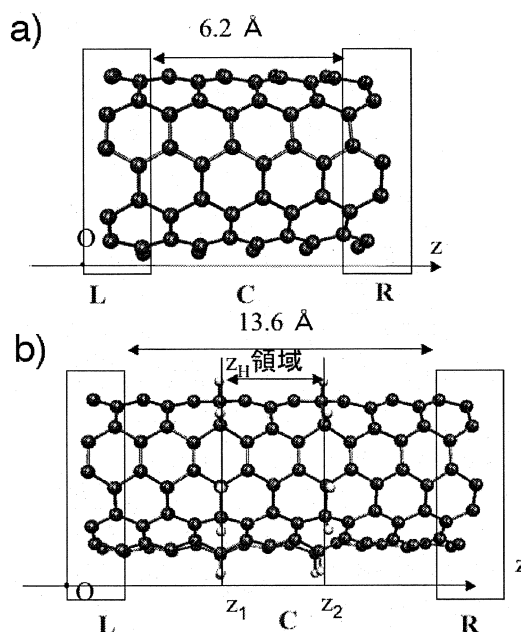


図 2 計算を行った系 a) CNT、b) H-CNT

図 1 の Ph 基と Ar 基を H に置換した構造 ( $n=1\sim 6$ )の振動スペクトルを B3LYP/6-31G\*法により求めた。構造最適化、振動解析には Gaussian03 プログラム、電流値の評価には TranSIESTA-C プログラムを用いた。



### 3 研究成果

#### 3.1 カーボンナノチューブの電子輸送

CNT と H-CNT に関するソースドレイン間の電流電圧 ( $I_{sd}-V_{sd}$ ) 特性のゲート電圧 ( $V_g$ ) 依存性を図 3 a, b に示す。CNT に関して  $I_{sd}$  は  $V_{sd}$  に対して比例しているが、H-CNT については  $I_{sd}$  は振幅し、 $V_g$  を印加することによりピークの数が増え、電流値が CNT のそれに比べて 100 分の 1 程度の小さいものとなった。

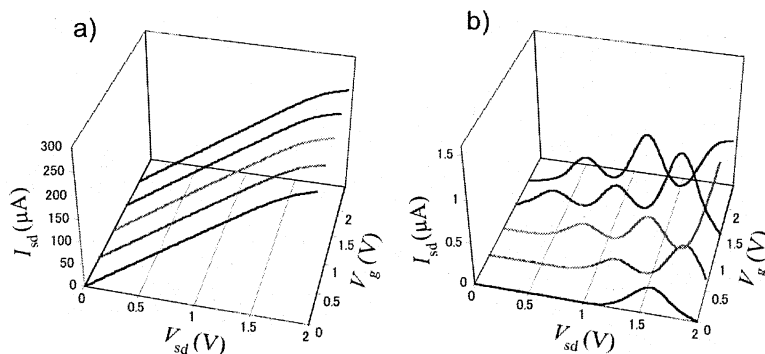


図 3 a) CNT と b) H-CNT のゲート電圧  $V_g$  における電流電圧 ( $I_{sd}-V_{sd}$ ) 特性

#### 3.2 オリゴインの振動スペクトル

計算により求められた振動スペクトルを図 4 に示す。分子鎖の伸長に伴い、強度が増加し、ピークは低波数側へシフトしていき、実験で得られたスペクトルと対応した。ピークに対応する振動についてオリゴイン C-C 結合の変位の寄与の合計を見ると、 $n=1$  では 77.0%、 $n=2$  では 84.0~89.0%、 $n=3$  では 89.0~92.0%、 $n=4$  では 91.2~93.6%、 $n=5$  では 90.4~95.0%、 $n=6$  では 90.4~93.8%であった。それにより、図 4 に現れているスペクトルはオリゴイン炭素間伸縮振動に帰属された。

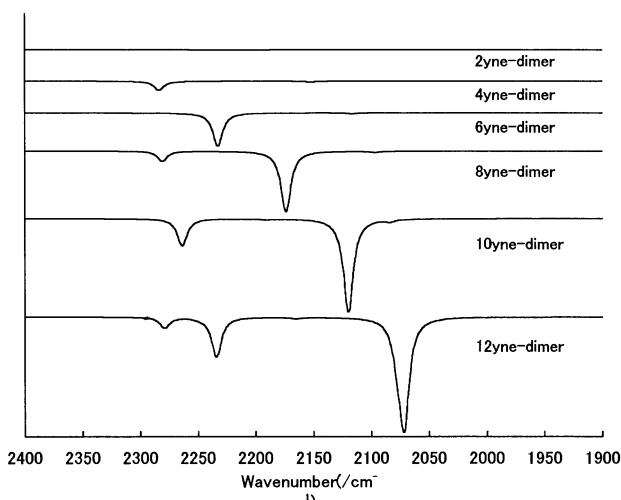


図 4  $2n$ -yne-dimer の振動スペクトル

### 4 発表、出版実績

★K. Tokunaga, T. Sato, K. Tanaka, J.Chem. Phys., **124**, 154303 (2006).

★Y. Misaki, A. Kubo, W. Matsuda, H. Fueno, K. Tanaka, Current Applied Phys., **6**, 934(2006).

H. Fueno, M. Hayashi, K. Nin, A. Kubo, Y. Misaki, K. Tanaka, Current Applied Phys., **6**, 939(2006).

A. Ito, Y. Nakano, M. Urabe, K. Tanaka, M. Shiro, Eur. J. Inorg. Chem., 3359(2006).

Y. Hirao, H. Ishizaki, A. Ito, T. Kato, K. Tanaka, Eur. J. Org. Chem., 186(2007).

Y. Hirao, A. Ito, K. Tanaka, J. Phys. Chem. A, **111**, 2951(2007).

★伊藤, 中野, 平尾, 田中, 加藤 第 12 回 ICQC サテライトシンポジウム MOQC, 2006 年 5 月, 豊中

★平尾, 浦部, 伊藤, 田中 第 12 回 ICQC サテライトシンポジウム MOQC, 2006 年 5 月, 豊中

★小林, 笛野, 田中 第 31 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2006 年 7 月, 津

松永, 平尾, 伊藤, 田中 第 18 回基礎有機化学連合討論会, 2006 年 10 月, 福岡

野間, 平尾, 伊藤, 田中 第 18 回基礎有機化学連合討論会, 2006 年 10 月, 福岡

★杉浦, 松永, 浅野, 宮坂, 山下, 田中, 川合, 宮脇, 笛野, 田中 第 18 回基礎有機化学連合討論会 2006 年 10 月福岡

★奥村, 笛野, 田中 第 26 回表面科学講演大会, 2006 年 11 月, 吹田

# 高分子濃厚系における 1 本の高分子鎖の動的性質

## Dynamics of a Polymer Chain in a Polymer Melt

○萩田 克美 (防衛大)、高野 宏 (慶大理工)

### 1 研究目的、内容

2 枚の平行な板の間に閉じ込められた高分子濃厚溶液中の高分子鎖のダイナミクスについて、多数本の高分子鎖のシミュレーションで調べた。このシミュレーションでは、 $x,y$ -面に平行な 2 枚の斥力壁を配置し、 $x,y$  方向には周期境界条件を課した箱の中に、多数本の高分子鎖を置いた場合を扱った。

薄膜状の高分子鎖のダイナミクスについては、ポリスチレンなどをスピコーティング法で薄膜にした系のガラス転移温度 (緩和時間に対応する量) が、膜厚の減少に対して増加を支持する実験と減少を支持する実験の両方が存在しており、詳細な理解が求められ、実験、理論の双方で研究が精力的に行われている。

1 本の孤立高分子鎖を高分子鎖の端点間距離よりも十分に小さい間隔の平行な板の間に閉じ込めた場合については、高分子鎖の糸まり (ブロップ) 描像に基づくスケーリング理論[1]から、二次元平面上の高分子鎖のように振舞うと考えられている。一方、多数本の高分子鎖が存在する場合は、高分子鎖の長さと同様板の間隔 (ブロップの大きさ) の関係に加えて、濃度に応じた絡まりあい点の間の距離と同様板の間隔の関係も挙動に影響を与える。幅が十分に小さい 2 枚の平行な板の間に閉じ込められた互いに絡み合う高分子鎖からなる高分子熔融体においてブロップ描像が単純に成り立つならば、二次元平面上の高分子熔融体のように振舞い、最長緩和時間  $\tau$  の  $N$  依存性がセグメント数  $N$  の 2 乗に比例することが期待される[2]。

これまでの我々の研究では、セグメント数  $N$  と間隔  $W$  を変化させ、平行な板の間に閉じ込められた高分子熔融体中の 1 本の高分子鎖の最長緩和時間の振舞いについて調べた。その結果、ボンドフラクチュエーション模型[3]で体積分率 0.5 の間隔  $W$  が小さい系で、セグメント数  $N$  を増加させた場合に、最長緩和時間が  $N$  の  $\alpha$  乗に従っているとした場合の冪の値  $\alpha$  が 3 よりわずかに大きい程度となり、バルクの場合[4]の 3.5 よりも明らかに小さくなった。また、幅を小さくしていても  $\tau$  の  $N$  依存性は  $N$  の 3 乗に近く、三次元空間中のバルクの挙動から二次元空間中の高分子熔融体の挙動には移っていなかった。本研究では、上記に示した平行板の間隔が狭い場合について、スリットに平行な方向の端点間距離や最長緩和時間の  $N$  依存性や  $W$  依存性について、調べる。特に、 $W$  が小さくなったときの絡まりあいの長さ  $N_e$ 、絡まりあい点間の距離の 2 乗平均  $a^2$ 、摩擦係数  $\zeta$  に与える変化をスケーリング関係から評価する。

### 2 研究方法、計算方法

本研究では、高分子鎖の排除体積条件のみを考慮したボンドフラクチュエーション模型[6]を用い、系としては  $z$  軸に垂直な剛体壁を間隔  $W$  で平行に配置し、 $x,y$  軸方向に周期的境界条件を課した  $L \times L \times W$  の立方格子を考える。高分子鎖の 1 つのセグメントは  $2 \times 2 \times 2$  の格子点を占め、多数本の高分子鎖がこの  $L \times L \times W$  の大きさの箱の中に配置されている場合について考える。

ここで、各高分子鎖が周期境界条件による自分自身の像と接触しないように十分大きい  $L$  を選ぶ。高分子鎖は、 $N$  個のセグメントからなり、 $k$  番目の高分子鎖の配置は、 $N$  個の格子点  $(r_{k,1}, r_{k,2}, \dots, r_{k,N})$  で表現される。緩和モードと緩和率は系の時間発展演算子の固有値問題と等価な変分問題を解くことで得られる[4,5,6]。濃厚

高分子溶液中の1本の高分子鎖に関するx,y-方向の緩和に興味があるので、以降では、1本の高分子鎖のみを考え、高分子鎖の番号を省略し、 $r_{k,j}$ を $r_j$ のように書く。また、x,y-方向のみに着目することから、 $r_j$ を平行な成分 $r_j^{\parallel}=(x_j, y_j)$ と垂直な成分 $r_j^{\perp}=z_j$ とに分け、平行な成分のみについて考える。緩和モード $X_p^{\parallel}$ の試行関数として、 $X_p^{\parallel}(Q)=\sum_{i=1}^N f_{p,j}^{\parallel(n)} \bar{R}_i^{\parallel(n)}(t_0/2; Q)$ を考える。シミュレーションでは、 $n$ 個のセグメントを粗視化したセグメントの位置座標 $\bar{R}_i^{\parallel(n)}=(1/n)\sum_{k=1}^n R_{(i-1)n+k}^{\parallel}$ の時間相関行列 $C_{i,j}^{\parallel(n)}(t)=\langle \bar{R}_i^{\parallel(n)}(t) \cdot \bar{R}_j^{\parallel(n)}(0) \rangle / 2$ を記録する。ここで、 $N=nN'$ および $R_j^{\parallel}=r_j^{\parallel}-(1/N)\sum_{i=1}^N r_i^{\parallel}$ である。シミュレーションで求めた時間相関行列 $C_{i,j}^{\parallel(n)}(t)$ に対する一般化固有値問題

$$\sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t) f_{p,j}^{\parallel(n)} = \exp(-\lambda_p t) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t_0) f_{p,j}^{\parallel(n)}$$

を $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{\parallel(n)} C_{i,j}^{\parallel(n)}(t) f_{q,j}^{\parallel(n)} = \delta_{p,q}$ の条件のもとで解くことにより、 $p$ 番目に遅い緩和モードを表す変分パラメータ $f_{p,j}^{\parallel(n)}$ と対応する緩和率 $\lambda_p$ を評価することができる。

### 3 研究成果

x,y-方向に周期境界条件を課し、z軸に垂直な2枚の斥力壁で拘束された三次元空間中における、多数本の高分子鎖のボンドフラクチュエーション模型を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行った。ここで、 $L \times L \times W$ の箱の中に、体積分率が0.5となるように、高分子鎖を配置した。高分子鎖の初期配置の作成は、最初に $N=3$ の高分子鎖(trimer)を分布させ、高分子鎖を動かしながら両端を成長させていく方法で行った。x,y-方向についての緩和モードと緩和率分布を評価するために、シミュレーション中に、粗視化したセグメントのx,y-方向の位置座標の時間相関行列を計算した。上記の時間相関関数を用いて、規格直交化条件の下で一般化固有値問題を解くことで、緩和モードと緩和率を評価した。

最初に、高分子鎖のセグメント数 $N$ が $N=32, 64, 128, 256, 512$ 、平行な板の間隔が $W=8, 16, 32, 64$ 、体積分率が $\phi=0.5$ の場合を調べた。長い高分子鎖が薄い空間に閉じ込められた場合の結果を得るために、 $W=8$ で $N=1024$ の場合についても扱った。 $L$ の値については、 $W=8, 16$ の場合に $L=256$ 、 $W=32, 64$ の場合に $L=128$ を用いた。

$\tau/N^3$ 対 $N$ の両対数プロットを図1に示す。

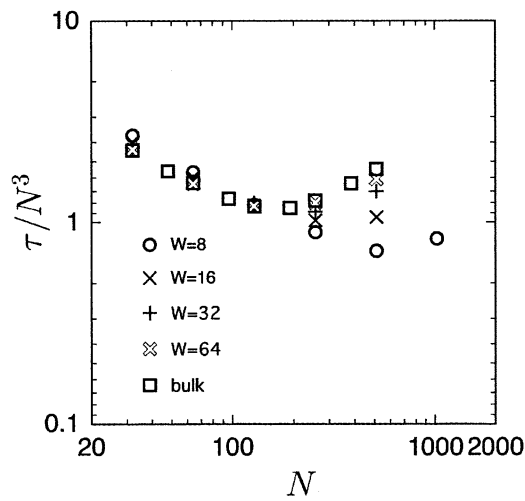


図1.  $\tau/N^3$ 対 $N$ の両対数プロット

$N$ が約100よりも小さいところでは、最長緩和時間 $\tau$ の $N$ 依存性は、 $W$ によらずほぼ同じであり、 $W$ が小さいほど $\tau$ がわずかに大きくなっている。一方、 $N$ が約100よりも大きいところでは、 $W$ が小さいほど、 $\tau$ は急激に小さくなっている。最長緩和時間 $\tau$ が $N$ の $\alpha$ 乗に従っているとみなして、 $N=256,512$ で $N$ に対する冪指数 $\alpha$ を評価すると、 $W=8$ の場合、 $\alpha$ は約2.8、 $W=16$ の場合、 $\alpha$ は約3.0であった。これらは、平行な板の間に閉じ込められていないバルク場合の $\alpha$ の値約3.5に比べると明確に小さい値である。しかしながら、 $W=8$ で $N=512,1024$ の場合の結果から、 $\alpha>3$ となり、二次元的な挙動へ単純に移り変わらないことがわかる。

体積分率が0.5の $N=512$ の系について、バルクの場合と $W=8$ の場合について比べると、緩和率は約2.55倍大きくなり、平行板に平行な方向の慣性半径は1.38倍大きくなっていた。平行板に拘束された効果を調べるために、絡まり合いの長さ $N_e$ と絡まり合い点間の距離の2乗平均 $a^2$ 、摩擦係数 $\zeta$ を $N_e \rightarrow \alpha N_e$ 、 $a^2 \rightarrow \beta a^2$ 、 $\zeta \rightarrow \gamma \zeta$ のようにスケール変化させることを考える。 $\tau = (\zeta a^2 / \pi^2) N^3 N_e$ と $R_g^2 = (N/N_e) a^2$ の2つのスケール関係から、 $\tau$ のピーク位置を一致させることで $\alpha$ と $\beta\gamma$ の値が求まり、 $R_g^2$ からは $\beta$ の値が求まるので、 $N_e$ は3.44倍、 $a^2$ は4.76倍、 $\zeta$ は1.38倍となることがわかる。また、Cavalloらの最近のシミュレーション[7]ではネットワーク構造の骨の構造を抽出するPrimitive Path Analysis[8]（あるコンフィグレーションに対して、すべての鎖の両端を固定して、鎖の排除体積を考慮しつつ鎖の長さを可能な限り短くするアルゴリズム）で絡まり合いの長さ $N_e$ や絡まり合い点間の距離が大きくなることが確かめられており、我々の結果と整合している。 $W$ を小さくすると絡まり合いの長さ $N_e$ が大きくなることから、同じ $N$ の値のバルクの場合に比べて $N/N_e$ の値が相対的に小さくなり、互いに絡まりあう効果が弱くなっていると考えられる。

$W$ を小さくすると $N/N_e$ の値が相対的に小さくなるために絡まり合いの効果が弱まることを確かめるためには、今後、 $N$ が大きい場合を扱い、最長緩和時間の $N$ 依存性の冪が3より大きくなっていくことを示す必要がある。上記の議論とは別に、垂直方向の運動に対する拘束の影響にも興味を持っており、格子上で定義されるボンドフラクチュエーション模型の代わりに格子座標ではない粗視化分子動力学法のKremer-Grest模型を用いて調べる予定である。この際にボンドフラクチュエーション模型で平衡化した配置をKremer-Grest模型の初期配置として用いる。さらに、ゴム材料に近いポリマー・フィラー系の粗視化分子動力学シミュレーションによる解析を行うために、実験データに基づいた初期条件やシミュレーション上の拘束条件の検討を行っている。

## 4 発表、出版実績または予定

### 4.1 査読付き論文

- K. Hagita, T. Arai, M. Inui, K. Matsuda and K. Tamura: "Reverse Monte Carlo Analysis for Small-Angle Scattering of Expanded Fluid Hg: Connection to the Wide-Angle Structure Factor", J. Appl. Cryst. **40** (2007) pp. s544
- ★K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya: "Two-dimensional pattern reverse Monte Carlo method for modelling the structures of nano-particles in uniaxial elongated rubbers" J. Phys.: Cond. Matter (2007) in press

### 4.2 国際会議発表

- ★K. Hagita and H. Takano: "Molecular Dynamics Simulation of Entangled Polymers Starting from Configurations Obtained by Lattice Model Simulation", Symposium on Progress and Future Prospects in

Molecular Dynamics Simulation -In Memory of Professor Shuichi Nosé- (於慶應義塾大学), 2006

- K. Hagita, T. Arai, M. Inui, K. Matsuda and K. Tamura: “Reverse Monte Carlo Analysis for Small-Angle Scattering of Expanded Fluid Hg: Connection to the Wide-Angle Structure Factor”, XIII International Conference on Small-angle Scattering (於京都国際会議場), 2006
- ★K. Hagita and H. Takano: “Acceleration of Relaxation of an Entangled Polymer Chain in a Melt by Confinement into a Slit”, 4th International workshop on nonequilibrium thermodynamics and complex fluids (於ギリシャ・ロードス島), 2006
- ★K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya: “Two-dimensional Pattern Reverse Monte Carlo Method for Modeling the Structures of Nano-particles in Uni-axial Elongated Rubbers”, 3rd RMC Conference (RMC-3) 'THE FIRST 18 YEARS OF REVERSE MONTE CARLO MODELLING (於ハンガリー・ブダペスト), 2006
- ★K. Hagita and H. Takano: “Relaxation Mode Description of Scattering Function of Polymer Melts”, International Workshop on Dynamics of Molecules and Materials (於フランス・グルノーブル), 2007
- ★K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, H. Suno, Y. Shinohara and Y. Amemiya: “Study of Structural Changes of Silica Particles in Elongated Polymer Composites filled with Silica Particles by Two Dimensional Small Angle X-ray Scattering and Extended Reverse Monte Carlo Analysis”, 4th Annual European Rheology Conference (於イタリア・ナポリ), 2007

#### 4.3 国内会議発表

- ★萩田克美、高野宏: “濃厚系の高分子鎖の緩和率と自己拡散係数の濃度依存性 II”, 日本物理学会 2006 年第 61 回年次大会 (於 愛媛大学、松山大学)
- ★萩田克美、高野宏: “格子模型のモンテカルロシミュレーションで生成した配置を初期配置とする高分子濃厚系分子動力学シミュレーション”, 日本物理学会 2006 年秋季大会 (於 千葉大学)
- ★萩田克美、坂慎弥、高野宏: “自明な結び目をもつ環状高分子の溶融体中の 1 本の高分子の動的性質”, 日本物理学会 2007 年春季大会 (於 鹿児島大学)
- 萩田克美、荒井隆、乾雅祝、松田和博、田村 剛三郎: “臨界点近傍の液体水銀の小角 X 線散乱データをを用いた逆モンテカルロ法による構造解析”, 日本物理学会 2007 年春季大会 (於鹿児島大学)

#### 参考文献

- [1] P.G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Coenell University Press Ithaca, 1984), 高分子の物理学—スケーリングを中心に—, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [2] H.-P. Wittmann, K. Kremer and K. Binder: *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6291.
- [3] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [4] K. Hagita and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 673.
- [5] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [6] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.
- [7] A. Cavallo and T. Kreer: private communication.
- [8] S. K. Sukumaran, G. S. Grest, K. Kremer, R. Everaers: *J. Poly. Sci* **43** (2005) 917.

# 蛋白質の動的構造と機能の解析

## Dynamic Structure of Proteins and its Functional Significance

○木寺 詔紀、橋戸 公則、西方 公郎、中島 恭子、  
山根 努、湊上 壮太郎（横浜市立大学）

### 1 研究目的、内容

タンパク質はそのアミノ酸配列によって決まる特定の静的および動的構造をとり、それによって特定の機能を発現する。20 種類のアミノ酸から構成される種々のタンパク質分子の性質は多様性に満ち溢れており、統一的な把握など困難に思われる。しかし、タンパク質といえどもひとつの分子であることには変わりなく、物質科学の範囲内で原子レベルの相互作用に基づいてその性質を理解できるはずである。本プロジェクトでは特にタンパク質の動的構造に着目し、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いてタンパク質の動的構造を原子レベルで再現することを目指すとともに、シミュレーション結果に基づいてタンパク質の機能発現メカニズムをタンパク質の動的構造をもとに解明することを目的とする。具体的な対象として、「光受容タンパク質であるフォボロドプシン（別名：センサリーロドプシン II）」と「ATP 合成酵素の  $F_0$  モーター」の 2 種類の膜タンパク質を取り上げ、脂質二重膜中での全原子 MD シミュレーションを行った。

### 2 研究方法、計算方法

#### 2.1 分子動力学シミュレーションのための初期構造の作成

フォボロドプシンの MD シミュレーションを実行するため、トランスデューサーとの複合体の立体構造 (PDB ID: 1H2S) をもとに機能単位である 2 対 2 の複合体を作成し、POPC 分子からなる脂質二重膜に埋め込んだ。この際、結晶構造で欠失している部分 (フォボロドプシンの C 末端、トランスデューサーの N 末端および C 末端) も機能実現に重要な役割を果たしていると考えられているので、種々の実験情報にもとづいてモデリングした。基本セル中の空いた部分に水分子を詰めた結果、系の総原子数は約 19 万となった。

$F_0$  モーターについては、その主要部分である c リング (PDB ID: 1YCE, 11 量体) を対象とし、同様に POPC 分子からなる脂質二重膜に埋め込み、水分子を付加して、約 15 万原子からなる初期構造を作成した。この際、c リングの中央に存在する空孔部分には、その体積から予想される数だけのリン脂質を挿入し、生体内における c リングの状態を再現することを目指した。

#### 2.2 分子動力学シミュレーション

MD シミュレーションの実行には当研究室で開発されたプログラムである MARBLE を用いた。力場は、タンパク質部分については CHARMM22/CMAP を、脂質分子・イオンには CHARMM27 を、水分子には TIP3P を用いた。部分剛体分子動力学法によって水素原子を含む原子団を剛体として取り扱い、時間刻み幅を 2 fs とした。周期境界条件を適用し、静電気力の計算は Particle Mesh Ewald 法を用いてカットオフ無しの計算を行った。初期構造のエネルギー最適化・平衡化の後、NPT または NPAT アンサンブル (圧力 1 気圧、温度 300K) にて MD シミュレーションを行った。

### 3 研究成果

#### 3.1 フォボロドプシン：トランスデューサーとの動的相関

フォボロドプシン (SRII) とトランスデューサー (HtrII) の複合体を脂質二重膜中に埋め込み、10 ns の MD シミュレーションを行った。このシミュレーションにおいて、膜貫通部分の構造は安定しており、モデリングに使用した実験情報はほぼ満たされていた。SRII および HtrII の構造揺らぎを調べたところ、SRII の F ヘリックスと G ヘリックス、G ヘリックスと HtrII の 2 本のヘリックス (TM1, TM2) の間に正の相関が見られた (図 1)。これらのヘリックス間に形成されている水素結合はシグナルの伝達に必須と考えられていることから、これらの動的相関もシグナルの伝達に積極的に利用されていると考えられる。また、モデリングした HtrII の C 末端部分と F ヘリックスとの間にも同様に正の相関が見られることから、シグナル伝達におけるモデリング部分の重要性が示唆される。

#### 3.2 F<sub>0</sub> モーター：c リング空孔内に存在するリン脂質の分子数

c リングの中央にある空孔の体積から、この部分に存在するリン脂質 (POPC) の数は、細胞質側に 2 分子、ペリプラズム側に 4 分子の計 6 分子であると見積もられた。リン脂質 6 分子を c リングの空孔に挿入した系を作成し、20 ns のシミュレーションを行ったところ、c リングは安定であったが、実験で観測されているリン脂質の突出が見られず、c リングの空孔内に不自然な真空領域が形成されてしまった。そこで、細胞質側とペリプラズム側にリン脂質を 1 分子ずつ増やした系を作成し、シミュレーションを行ったところ、これらの不具合は解消され、実験と整合的な結果が得られた (図 2)。以上により、c リング空孔内のリン脂質の分子数は細胞質側に 3 分子、ペリプラズム側に 6 分子の計 9 分子が妥当であると考えられる。

### 4 発表、出版実績または予定

- [1] ★M. Hashido, A. Kidera and M. Ikeguchi, "Water Transport in Aquaporins: Osmotic Permeability Matrix Analysis of Molecular Dynamics Simulations", *Biophys. J.*, in press.
- [2] ★K. Nishikata, M. Hashido, S. Fuchigami, M. Ikeguchi and A. Kidera, "Molecular Dynamics Study of Sensory Rhodopsin II Complex with Cognate Transducer", 12th International Conference on Retinal Proteins, 2006 Hyogo.
- [3] ★K. Nishikata, M. Hashido, S. Fuchigami, M. Ikeguchi & A. Kidera, "Molecular Dynamics Study of Sensory Rhodopsin II Complex with Cognate Transducer", EABS & BSJ, 2006 Okinawa.
- [4] ★K. Nakajima, S. Fuchigami, M. Ikeguchi & A. Kidera, "Molecular dynamics simulation of c-ring of F-type ATP synthase in explicit membrane", EABS & BSJ, 2006 Okinawa.

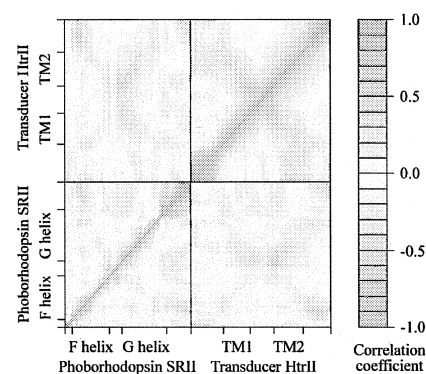
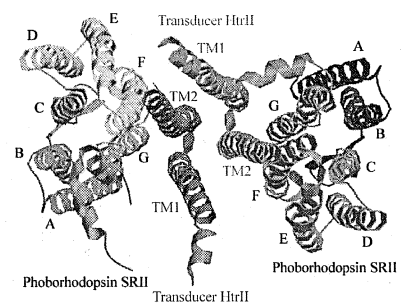


図 1. SRII と HtrII の動的相関

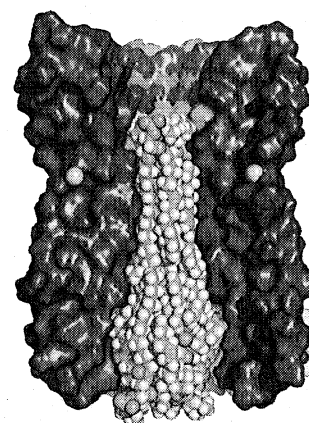


図 2. c リング空孔内のリン脂質

# 実空間差分法に基づく ナノ構造の第一原理電子状態・電気伝導特性計算手法の開発 Development of first-principles calculation method for electronic structure and electron conduction properties of nanostructures

○小野倫也、江上喜幸、佐々木孝、中山博幸、大塚 順、岩見一央、饗庭秀一郎(大阪大学)

## 1 研究目的、内容

電子デバイスの微細化と高機能化が進むにつれ、ナノスケールの構造体(ナノ構造体)の電気伝導に対する興味が高まってきている。ナノ構造体のバリスティック伝導現象についての実験的証拠は、走査型トンネル顕微鏡やブレイクジャンクション、リソグラフィといった技術を用いて電極間にナノスケールの間隙を作成し、その間に挟まれた原子鎖や分子を流れる電流を測定することによって得られている。金属原子鎖系では、電極同志の接触点を引き伸ばしていくと電極間に数原子からなる原子鎖が形成される。この原子鎖を流れる電流は量子効果を受け、コンダクタンスが  $G_0(=2e^2/h$  :  $e$  は電気素量、 $h$  はプランク定数) の整数倍に量子化されることが金の原子鎖について最初に報告された。その後、多くの金属でこのようなコンダクタンスの量子化が確認された。また、分子系に関しても、ベンゼンチオールや DNA 分子、自己組織化単分子膜 1 層のコンダクタンスの測定結果なども報告されている。分子系については、結果にはまだ検討の余地があると思われるが、新たな機能を持つ材料の可能性として興味深い。そこで、本研究では独自に開発した第一原理に基づくナノ構造体の電子輸送特性計算プログラムを用いて、 $C_{60}$  分子の 1 次元鎖の電気伝導特性の解析を行った。

## 2 研究方法、計算方法

我々の用いた第一原理分子動力学シミュレーションプログラムは、実空間差分法と呼ばれる計算手法に基づいている。この計算手法は、固体表面の電子状態計算によく用いられている平面波展開法と異なり、基底関数を全く用いないため任意の境界条件の設定が可能である。特に、従来の平面波展開法では、表面のように深さ方向に半無限に結晶が続くようなモデルを扱うことが困難であるため、薄膜が周期的に続くスラブ構造で近似せざるを得なかったが、本計算手法ではこのような問題はない。したがって、半無限の表面深部からの続く波動関数が重要な役割を担う物理現象、たとえば電極間に挟まれた分子の電子輸送特性などを正確に計算することができる。

本研究で用いた計算条件は次の通りである。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.5 a.u. とし、ポテンシャルが急峻に変化する原子の近傍のみ Timesaving Double-grid 法を用いて 0.17 a.u. とした。原子核からのクーロンポテンシャルは、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子間相互作用は、密度汎関数理論における局所密度近似を用いた。電極間に挟まれた分子の波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、コンダクタンスはランダウアーの公式を用いて計算した。

図 1 に、計算に用いたモデルを示す。 $C_{60}$  分子は金の jellium 電極で挟まれており、電極表面とは二重結合で結ばれている。モデルは、電極に挟まれていない孤立状態での  $C_{60}$  分子を構造最適化した後、端の原子と jellium 表面の距離が 0.91 a.u. になるように電極で挟み、再び構造最適

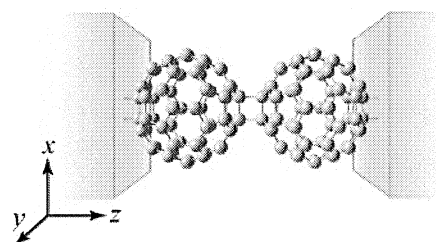


図 1 計算モデル。



化した。

### 3 研究成果

まず  $C_{60}$  コンダクタンスは、モノマーの場合  $1.13G_0$ 、ダイマーの場合  $0.11G_0$ であった。モノマーとダイマーのコンダクタンスを比べてみると、ダイマーの方が極端に小さい。仮にオームの法則が成り立つとすれば、分子と電極の接触抵抗を無視したとしてもダイマーのコンダクタンスはモノマーの場合の半分程度になるはずである。このようにダイマーのコンダクタンスが小さくなる理由は、分子内のある部分で多くの電子が散乱されるためである。図 2 に電気伝導に関わる電子の電子密度分布と電流分布を示す。入射電子の多くは、電極と分子の結合部分で散乱されている。特に注目すべき点は、分子内での散乱はほとんどないにもかかわらず、ダイマーの場合、結合部分でも電子が散乱されているところである。このことから、ダイマーよりもモノマーの方がコンダクタンスが大きいことが理解できる。しかし、この結果はフラーレン分子鎖が導電性ワイヤーとして利用できる可能性を否定するものである。そこで、分子の結合部分での散乱を抑えるべくフラーレンに金属原子(リチウム)を内包させたところ図 2(c)に示すように結合部分での散乱が抑えられコンダクタンスが  $0.88 G_0$ に回復した。これは、リチウム原子のクーロンポテンシャルにより、非占有である分子同士をつなぐ準位がフェルミ準位近傍まで下がったため、この準位を使って電子が流れるようになったためである。以上の結果より、フラーレンのみでは導電性分子ワイヤーとして機能しないが、金属原子を内包させることにより導電性分子ワイヤーとして機能させることが可能であることが分かった。

### 4 発表、出版実績または予定

T. Ono and K. Hirose: First-Principles Study of Electron-Conduction

Properties of  $C_{60}$  Bridges, Phys. Rev. Lett., 98(02), 026804 1-4, (2007); ★K. Kutsuki, T. Ono, and K. Hirose: First-principles study on electronic structure of Si/SiO<sub>2</sub> interface –effect of interface defects on local charge density–, Science and Technology of Advanced Materials, accepted; ★K. Iwami, H. Goto, K. Hirose, and T. Ono: First-principles study of electronic structure of deformed carbon nanotube, Science and Technology of Advanced Materials, accepted; ★H. Nakayama, T. Ono, H. Goto, and K. Hirose: Electronic structures of peanut-shaped fullerene tubes, Science and Technology of Advanced Materials, accepted; H. Goto, T. Ono and K. Hirose: A Path-Integration Calculation Method Based on the Real-Space Finite-Difference Scheme, Journal of Physics: Condensed Matter, accepted; ★T. Ono, K. Kutsuki, Y. Egami, H. Watanabe, and K. Hirose: First-principles study on electronic structures and dielectric properties of Si/SiO<sub>2</sub> interface, Journal of Physics: Condensed Matter, accepted; ★Y. Egami, S. Aiba, T. Ono, and K. Hirose: Relationship between Geometric Structure and Conductance Oscillation in Nanowires, Journal of Physics: Condensed Matter, submitted.

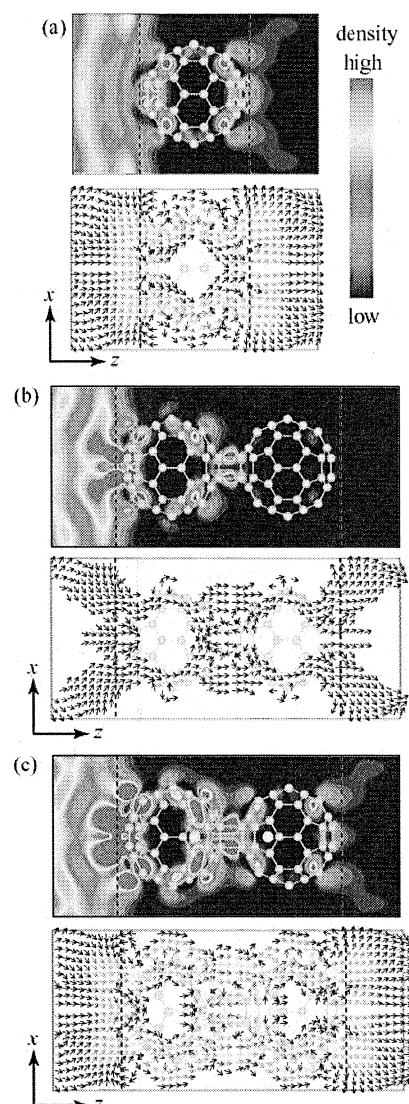


図 2 伝導に関わる電子の電子密度分布(上)と電流分布(下)。フェルミエネルギーでの左の電極から入射した電子の分布を示している。(a)  $C_{60}$  モノマー、(b)  $C_{60}$  ダイマー、(c)  $Li@C_{60}$  ダイマー。

# 次世代LSI用ゲート電極材料とゲート絶縁膜の界面物性の 第一原理計算による設計

## First principles design of the properties of the interfaces between gate electrodes and gate dielectrics for future LSI devices

○白石賢二（筑波大）、梅澤直人（NIMS）、山本修司（筑波大）、中岡高司（筑波大）、  
神谷克政（筑波大）、永田貴弘（筑波大）

### 1 研究目的、内容

本研究プロジェクトでは、第一原理量子論により、次世代LSIデバイスに最適な「ゲート電極材料とゲート絶縁膜の界面の特性」を理論的に設計することを目的とする。我々は昨年共同利用プロジェクトである「次世代LSI用高誘電率絶縁膜とそのゲート電極用金属材料の第一原理計算による設計」において、金属／絶縁体界面の解析にこれまで用いられてきた「電荷中性点の概念」が金属／高誘電率絶縁膜界面には適用できないことを明らかにした。この研究成果は、LSIの電極材料の設計指針を根本的に変える必要があることを示しており、LSI産業に大きなインパクトを与えた。本年の共同利用プロジェクトでは、従来の界面解析に用いられてきた「電荷中性点の概念」に代わる「界面物理の新概念」の創出を目指す。具体的には、Ni、Al等の各種金属電極とHfO<sub>2</sub>あるいはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の各種高誘電率ゲート絶縁膜の界面物性の詳細な解析を通して、「界面物理の新概念」を創出し、LSI産業を先導する理論を構築することを目指す。

### 2 研究方法、計算方法

計算は一般化密度勾配近似及び局所密度汎関数に基づく第一原理計算によっておこなった。今回ターゲットの中心としたのは次世代高誘電率絶縁膜の中でも最も実用化が期待されているHf系酸化物及びそのシリケートである。計算は擬ポテンシャル法によって行い、波動関数は平面波基底によって展開した。また、欠陥を表すためにスーパーセル法を用いた。スーパーセルは主に96原子からなる構成されるものを用い、酸素空孔、窒素不純物をはじめとする欠陥の電子構造と原子構造を考察し、得られた計算結果を基礎にこれらの欠陥がトランジスタ特性に与える影響についても考察を行った。なお、計算に用いたパッケージはTAPP及びCPMDである。

### 3 研究成果

平成18年度は極微細化が進んだLSIの構成要素同士の界面のショットキーバリア高さの解析には従来の常識がせず、新しい物理概念の構築が必要なことを第一原理計算の結果を用いて様々な考察を行うことで明らかにした。その結果として、2つの界面物理の新しい概念の構築に成功した。これら2つの新概念は、「ナノ界面物理」という新しい学問分野の創成につながると同時に、多くの次世代LSIデバイス設計において強力な指導原理となる。

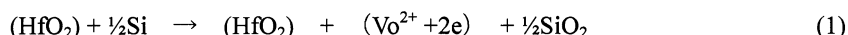
#### (1) ショットキー極限の破綻

従来、金属／半導体や金属／絶縁体界面のショットキーバリア高さには2つの極限があると信じられてきた。その2つの極限とはショットキーバリア高さが金属種に依存しない「バーディーン極限」とショットキーバリア高さが金属自体の仕事関数を反映する「ショットキー極限」であり、現実のショットキーバリア高さは上記2つの極限の間に必ず存在しなくてはならないと信じられてきた。ところが、我々の第一原理計算結果に基づく理論解析の結果、次世代絶縁膜として期待されているHfO<sub>2</sub>や炭素ナノチューブ(CNT)と金属

の界面において、これまで「ショットキーバリア高さに対する絶対的な極限」として信じられていた極限「ショットキー極限」が破綻する現象が確実に起こることを理論的に予言した。この予言は、金属/HfO<sub>2</sub>系における光電子分光の実験をはじめとする複数の実験により検証された。

(2) ナノ物質の裏側の界面反応が支配するショットキーバリア高さ

「ショットキーバリア高さは2つ物質間の界面ダイポールによって決定される」とこれまで考えられてきた。ところが、物質がナノスケールになってくるとこの極めて自然に見える前提が崩れることを明らかにした。金属/HfO<sub>2</sub>/Siの多層スタックからなる系においては、高温熱処理を行うと金属/HfO<sub>2</sub>のショットキーバリア高さが金属種に依存しなくなる。これは裏側のHfO<sub>2</sub>/Si界面で生じる界面反応



によって生じる電子がSi側ではなく、金属側に流れ込むことによって生じる界面ダイポールが金属/HfO<sub>2</sub>のショットキーバリア高さを決定するためである。「裏側の界面反応が金属/HfO<sub>2</sub>のショットキーバリア高さを決定する」という事実は、これまでの「ショットキーバリア高さは2種類の物質間の界面ダイポールによって決定される」という常識を覆す現象である。

以上2つの例でわかるように、従来の界面物理の常識が「ナノ物質の界面」では全く通用しないことを明らかにした。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### 論文

- 1) ★Y. Akasaka, G. Nakamura, K. Shiraishi, N. Umezawa, K. Yamabe, O. Ogawa, M. Lee, T. Amiaka, T. Kasuya, H. Watanabe, T. Chikyow, F. Ootsuka, Y. Nara, and K. Nakamura, "Modified Oxygen Vacancy Induced Fermi Level Pinning Model Extendable to P-Metal Pinning", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **45**, L1289-L1292, (2006).
- 2) Uedono, T. Naito, T. Otsuka, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, H. Watanabe, N. Umezawa, T. Chikyow, Y. Akasaka, S. Kamiyama, Y. Nara, and Yamada, "Introduction of defects into HfO<sub>2</sub> gate dielectrics by metal-gate deposition studied using x-ray photoelectron spectroscopy and positron annihilation", *J. Appl. Phys.* **100**, Art. No. 064501 (2006).
- 3) ★K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado and Y. Nara, "Oxygen-vacancy-induced threshold voltage shifts in Hf-related high-k gate stacks", *Thin Solid Films*, **508**, 305-310 (2006).
- 4) M. Uematsu, H. Kageshima, S. Fukatsu, KM. Itoh, K. Shiraishi, M. Otani and A. Oshiyama, "Enhanced Si and B diffusion in semiconductor-grade SiO<sub>2</sub> and the effect of strain on diffusion", *Thin Solid Films*, **508**, 270-275 (2006)
- 5) J.-I. Iwata, A. Oshiyama, and K. Shiraishi, "Real-space density-functional calculations for Si divacancies with large size supercell models", *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, **376**, 196-199 (2006).
- 6) ★N. Umezawa, K. Shiraishi, T. Ohno, M. Boero, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, and Y. Nara, "Unique behavior of F-centers in high-k Hf-based oxides", *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, **376**, 392-394 (2006)
- 7) H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama and K. Shiraishi, "Mechanism of oxide deformation during silicon thermal oxidation", *PHYSICA B-CONDENSED MATTER*, **376**, 407-410 (2006).
- 8) ★K. Shiraishi, K. Torii, Y. Akasaka, T. Nakayama, T. Nakaoka, S. Miyazaki, T. Chikyow, K. Yamada, and Yasuo Nara, "THEORETICAL STUDIES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF POLY-SI AND METAL GATES/HfO<sub>2</sub> RELATED HIGH-K DIELECTRICS INTERFACES", *ECS Transactions*, **1** (5) 479-493 (2006).
- 9) K. Higuchi, T. Naito, A. Uedono, K. Shiraishi, K. Torii, M. Boero, T. Chikyow, S. Yamasaki, K. Yamada, R. Hasunuma, and K. Yamabe, "ASYMMETRIC DISTRIBUTION OF CHARGE TRAP IN HfO<sub>2</sub>-BASED HIGH-K GATE DIELECTRICS", *ECS Transactions*, **1** (5) 777-788 (2006).
- 10) ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "New Theory of Effective Work Functions at Metal/High-k Dielectric Interfaces -Application to Metal/High-k HfO<sub>2</sub> And La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Interfaces -", *ECS Transactions*, **2** (1) 25-40 (2006).
- 11) ★N. Umezawa, K. Shiraishi, H. Watanabe, K. Torii, Y. Akasaka, S. Inumiya, M. Boero, A. Uedono, S. Miyazaki,

- T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, and K. Yamada, "Extensive Studies for Effects of Nitrogen Incorporation into Hf-based High- $k$  Gate Dielectrics", ECS Transactions, **2** (1) 63-78 (2006).
- 12) ★T. Nakayama, K. Shiraishi, S. Miyazaki, Y. Akasaka, T. Nakaoka, K. Torii, A. Ohta, P. Ahmet, K. Ohmori, N. Umezawa, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "Physics of Metal/High- $k$  Interfaces", ECS Transactions, **3** (3) 129-140 (2006).
  - 13) ★K. Ohmori, P. Ahmet, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Watanabe, Y. Akasaka, N. Umezawa, K. Nakajima, M. Yoshitake, T. Nakayama, K.-S. Chang, K. Kakushima, Y. Nara, M.L. Green, H. Iwai, K. Yamada, and T. Chikyow, "Wide Controllability of Flatband Voltage in  $\text{La}_2\text{O}_3$  Gate Stack Structures – Remarkable Advantages of  $\text{La}_2\text{O}_3$  over  $\text{HfO}_2$  –", ECS Transactions, **3** (3) 351-362 (2006).
  - 14) Hosoi S, Nakajima K, Suzuki M, Kimura K, Shimizu Y, Fukatsu S, Itoh KM, Uematsu M, Kageshima H, Shiraishi K, " Observation of Si emission during thermal oxidation of Si(001) with high-resolution RBS", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS **249**, 390-393 (2006).
  - 15) Ming Z, Nakajima K, Suzuki M, Kimura K, Uematsu M, Torii K, Kamiyama S, Nara Y, Watanabe H, Shiraishi K, Chikyow T, Yamada K, "Isotopic labeling study of the oxygen diffusion in  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ", APPLIED PHYSICS LETTERS **90**, Art. No. 133510 (2007).

招待講演 (国際会議)

- 1) ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "A new theory of the Schottky barrier heights at metal/metal oxide interfaces based on the first principles calculations", Computational Science Workshop, Tsukuba, Japan, (April 17-19, 2006).
- 2) Y. Akasaka, K. Miyagawa, T. Sasaki, K. Shiraishi, S. Kamiyama, O. Ogawa, F. Ootsuka, and Y. Nara, "Impact of Electrode-side Chemical Structure on Electron Mobility in Metal/ $\text{HfO}_2$  MISFETs", Symposium on Gate Stack Scaling - Materials Selection, Role of Interfaces, and Reliability Implications in 2006 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, (April 17 - 21, 2006).
- 3) A. Uedono, K. Ikeuchi, T. Otsuka, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, N. Umezawa, A. Hamid, T. Chikyow, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, S. Inumiya, S. Kamiyama, Y. Akasaka, Y. Nara and K. Yamada, "Characterization of Hf-Based High- $k$  Gate Dielectrics Using Monoenergetic Positron Beams", Symposium on Gate Stack Scaling - Materials Selection, Role of Interfaces, and Reliability Implications in 2006 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, (April 17 - 21, 2006).
- 4) ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "New theory of effective workfunctions at metal/high- $k$  dielectric interfaces -Application to metal/high- $k$   $\text{HfO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  dielectric interfaces-", SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DIELECTRICS FOR NANOSYSTEMS: MATERIALS SCIENCE, PROCESSING, RELIABILITY, AND MANUFACTURING at the 209th Meeting of Electrochemical Society - Denver, Colorado, USA (May 7-12, 2006).
- 5) ★N. Umezawa, K. Shiraishi, H. Watanabe, K. Torii, Y. Akasaka, S. Inumiya, M. Boero, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, K. Yamada, "Extensive Studies for the Effect of Nitrogen Incorporation into Hf-based High- $k$  Gate Dielectrics", SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DIELECTRICS FOR NANOSYSTEMS: MATERIALS SCIENCE, PROCESSING, RELIABILITY, AND MANUFACTURING at the 209th Meeting of Electrochemical Society - Denver, Colorado, USA (May 7-12, 2006).
- 6) A. Uedono, T. Naito, T. Otsuka, K. Ito, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, H. Watanabe, N. Umezawa, A. Hamid, T. Chikyow, T. Ohdaira, R. Suzuki, S. Ishibashi, S. Inumiya, S. Kamiyama, Y. Akasaka, Y. Nara, and K. Yamada, "high- $k$  gate dielectrics by means of positron annihilation", The 14th International Conference on Positron Annihilation, Ontario, Canada, (July 23-28. 2006).
- 7) ★K. Shiraishi, H. Takeuchi, Y. Akasaka, H. Watanabe, N. Umezawa, T. Chikyow, Y. Nara, T.-J. King Liu, and K. Yamada, "Theory of Fermi Level Pinning of High- $k$  Dielectrics", 2006 International Conference on Simulation of Semiconductor Process and Devices, Monterey, CA, USA (September 6-8, 2006).
- 8) Z. Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, M. Uematsu, K. Torii, S. Kamiyama, Y. Nara, H. Watanabe, K. Shiraishi, T. Chikyow, K. Yamada, "High-resolution RBS analysis of Si-dielectrics interfaces", 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, Japan, (September 12-15, 2006).
- 9) ★K. Shiraishi, H. Takeuchi, Y. Akasaka, T. Nakayama, S. Miyazaki, T. Nakaoka, A. Ohta, H. Watanabe, N. Umezawa, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Toii, T. Chikyow, Y. Nara, T.-J. King Liu, H. Iwai, and K. Yamada, "Physics of interfaces between gate electrodes and high- $k$  dielectrics", 8th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, Shanghai, China (Oct. 23-26, 2006).
- 10) Z. Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, M. Uematsu, K. Torii, S. Kamiyama, Y. Nara, H. Watanabe, K. Shiraishi, T. Chikyow, K. Yamada, "Oxidation process of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures observed by high-resolution RBS", 8th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, Shanghai, China

(Oct. 23-26, 2006).

- 11) ★H. Takeuchi, K. Shiraishi, and T-J. King Liu, "Role of Oxygen States in High-K Gate Stack Engineering", 8th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, Shanghai, China (Oct. 23-26, 2006).
- 12) ★K. Ohmori, P. Ahmet, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Watanabe, Y. Akasaka, N. Umezawa, K. Nakajima, M. Yoshitake, T. Nakayama, K.-S. Chang, K. Kakushima, Y. Nara, M.L. Green, H. Iwai, K. Yamada, T. Chikyow, "Wide Controllability of Flatband Voltage in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gate Stack Structures -Remarkable Advantages of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over HfO<sub>2</sub> -", Fourth International Symposium on High Dielectric Constant Gate Stacks at the 210th Meeting of Electrochemical Society, Cancun, Mexico, (October 29 - November 03, 2006).
- 13) ★T. Nakayama, K. Shiraishi, S. Miyazaki, Y. Akasaka, K. Torii, P. Ahmet, K. Ohmori, N. Umezawa, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai and K. Yamada, "Physics of Metal/High-k Interfaces", Fourth International Symposium on High Dielectric Constant Gate Stacks at the 210th Meeting of Electrochemical Society, Cancun, Mexico, (October 29 - November 03, 2006).
- 14) ★K. Shiraishi, K. Kamiya, S. Yamamoto, M. Boero, M. Tateno, and A. Oshiyama, "Theoretical approaches for protein function", Fifth East Asian Biophysics Symposium "Structural chemical studies on physiological functions of proteins", Okinawa, Japan, (November 12-16, 2006).
- 15) ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, H. Takeuchi, S. Miyazaki, N. Umezawa, G. Nakamura, A. Ohta, T. Nakaoka, H. Watanabe, K. Yamabe, K. Ohmori, P. Ahmet, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "What Happen at High-k Dielectric Interfaces?", 37<sup>th</sup> IEEE Semiconductor Interface Specialist Conference, San Diego, CA, USA, (December 7-9, 2006).
- 16) ★K. Shiraishi, T. Nakayama, S. Okada, S. Miyazaki, H. Watanabe, Y. Akasaka, T. Chikyow, Y. Nara, and K. Yamada, "Recent Progress in Understanding the Mechanism of Shottoky Barrier Height Formation at Various Interfaces", International Symposium on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007, Suita, Osaka, Japan, (January 15-17th, 2007).
- 17) ★K. Shiraishi, Y. Akasaka, G. Nakamura, T. Nakayama, S. Miyazaki, H. Watanabe, A. Ohta, K. Ohmori, T. Chikyow, Y. Nara, K. Yamabe, and K. Yamada, "THEORETICAL STUDIES ON METAL/HIGH-K GATE STACKS", 211th Meeting of Electrochemical Society, Chicago, USA, (May 7 -10, 2007).
- 18) K. Shiraishi, K. Kamiya, S. Yamamoto, M. Boero, M. Tateno and A. Oshiyama, "Theoretical Approaches towards Elucidation of the Cytochrome *c* Oxidase Reaction Mechanism", International Workshop on Reaction Mechanisms of Energy-Transducing Metalloenzymes, Kamigohri, Akoh, Hyogo, (June 17, 2006).
- 19) K. Shiraishi, K. Kamiya, S. Yamamoto, M. Boero, M. Tateno, and A. Oshiyama, "Theoretical approaches for protein function", Fifth East Asian Biophysics Symposium "Structural chemical studies on physiological functions of proteins", Okinawa, Japan, (November 12-16, 2006).
- 20) K. Kamiya, M. Tateno, M. Boero, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Atomistic insight into an uncommon proton transfer through peptide groups in the H-pathway of bovine CcO", International Symposium on Biological Application of Vibrational Spectroscopy, 2007年3月、Harima, Hyogo, Japan.

#### 招待講演（国内会議）

- 1) ★白石賢二、「次世代ゲート絶縁膜の理論計算による設計」、21世紀COE「原子論的生産技術の創出拠点」ワークショップ：「次世代半導体デバイス開発における計算科学の現状と将来」、大阪府吹田市、2006年5月17日。
- 2) ★中山隆史, 白石賢二, 赤坂泰志, 宮崎誠一, 中岡高司, 中村源治, 鳥居和功, 太田晃生, Parhat Ahmet, 大毛利健治, 渡部平司, 知京豊裕, Martin Green, 奈良安雄, 山田啓作：「ゲート金属の有効仕事関数の設計指針」, SEMI FORUM JAPAN 2006 - 大阪、2006年6月12-13日
- 3) ★白石賢二, 梅澤直人, 宮崎誠一, 上殿明良, 赤坂泰志, 犬宮誠治, 初田浩義, 大野隆央, 大毛利健治, 奈良安雄, 知京豊裕、「HfSiON膜中におけるSi-N結合の形成と結晶化抑制のメカニズム」、第67回応用物理学会学術講演会シンポジウム、2006年8月29日-9月1日、立命館大学、滋賀県草津市。
- 4) ★大毛利健治, Parhat Ahmet, 白石賢二, 吉武道子, 山部紀久夫, 渡部平司, 赤坂泰志, 奈良安雄, K.-S. Chang, M.L. Green, 山田啓作, 知京豊裕、「コンビナトリアル手法を用いた金属電極材料及びHigh-k絶縁膜の界面特性制御」、第67回応用物理学会学術講演会シンポジウム、2006年8月29日-9月1日、立命館大学、滋賀県草津市。
- 5) ★白石賢二、「半導体におけるシミュレーションの活用現状と将来展望」、第1回スーパーコンピューティングセミナー、2006年10月12日、石垣記念ホール、東京。
- 6) ★<基調講演>白石賢二、「High-kゲート絶縁膜の課題と今後の展開」、第6回インテリジェント・ナノプロセス研究会、2006年12月20日、東北大学流体科学研究所、仙台。
- 7) 白石賢二「ナノ界面科学の新展開とナノテクノロジー」、ナノサイエンス特別プロジェクト講演会、2007年3月8日、筑波大学。

# 第一原理分子動力学法による液体及びアモルファスの ポリアモルフィズムの研究

## A study of polymorphism in liquids and amorphous materials by *ab initio* molecular-dynamics simulations

○森下 徹也、西尾 憲吾（産業技術総合研究所）

### 1 研究目的、内容

非秩序相である液体金属やアモルファス半導体の静的及び動的な性質を、第一原理分子動力学（MD）シミュレーションによって解明することを目的としている。特に二体の原子間相互作用の足し合わせでは記述が難しい、共有結合性が保持されている液体やアモルファスをメインターゲットとする。このような液体は単純液体とは違い、温度や圧力変化に対して様々な異常な振る舞いを示す。また、異なる液相間やアモルファス相間の相転移（ポリアモルフィズム）の可能性を秘めており、固体物性や統計熱力学などの様々な分野において興味をもたれている。本研究では、広い温度・圧力領域で原子レベルの静的・動的構造を調べ、上記のような相転移の可能性や物性変化を明らかにする。

今年度は、深い過冷却下の液体シリコン(Si)の構造不均一性を、液体の局所構造に注目して調べた。第一原理 MD 計算に加えて古典 MD 計算も実行し、既存の原子間ポテンシャルの適用性を検討した。また細孔内に閉じ込められた液体 Si の構造変化を古典 MD により調べ、Si ナノ細線の形成過程を明らかにした。

### 2 研究方法、計算方法

単純液体は多くの場合、比較的単純な原子間相互作用で十分記述される。ほとんどの場合、原子間相互作用を二体間の相互作用の足し合わせで近似することができる。古典的な MD 計算でよく用いられるレナード・ジョーンズポテンシャルはその代表例である。一方、共有結合性が原子間の相互作用に占める割合が高い液体（物質）では、このような取り扱いは不十分なことが多い。共有結合性の物質を扱うための原子間相互作用関数もいくつか提案されているが、結晶や液体、アモルファス相などの異なる相を同じ精度で扱うことは難しい。従って、複数の相や様々な温度圧力下での物性を系統的に調べるには、電子状態計算に基づく原子間相互作用をあらわに取り入れた計算手法が必要となる。本研究ではそのような手法として、第一原理分子動力学法として知られる Car-Parrinello 法を採用する。電子状態計算は、密度汎関数法を基に局所密度近似を取り入れて行う。電子の波動関数は平面波で展開し、原子核（イオン）と電子の相互作用の計算には擬ポテンシャルを用いる。さらに温度制御と同時に圧力制御も行うため、圧力及び温度制御手法を組み込んだ定温定圧第一原理分子動力学（MD）法を実行し、液体やアモルファス物質の様々な物性を調べる。

### 3 研究成果

#### 3-1 過冷却液体 Si の構造不均一性

最近 Stillinger-Weber ポテンシャルを用いた古典 MD 計算で、Si の高密度液相から低密度液相への相転移が過冷却下（ $\sim 1050\text{K}$ ）で実現している[1]。しかしながら、この液-液相転移は原子間ポテンシャルの詳細に

強く依存することが指摘され[2]、より信頼性の高い計算結果が求められている。我々は液体 Si におけるポリアモルフィズムの解明を目的に、第一原理 MD 計算を実行してきている[3,4]。ここでは、液-液相転移が期待される過冷却下（～1000K）の液体構造の不均一性を報告する。密度や局所構造の大きな揺らぎが観測され、局所的な液体構造の不均一性が明らかになった。

図 1 に各原子の 4 配位構造の正四面体性（tetrahedrality）を表す秩序変数  $q_t$  [5] の時間発展を示す（全原子についての平均値： $q_t=1$  が正四面体構造に対応）。高い値側のプロットは 1000K、低い値側のプロットは融点近傍の 1600K の結果である。1600K では揺らぎは比較的小さいが、1000K では大きな揺らぎが確認できる。高い  $q_t$  値が 10ps ほど続くこともある。ポテンシャルエネルギーや密度も同様な時間発展を示し、互いに強い相関があることがわかった。一方 1600K では、エネルギーや秩序変数の時間発展の間に強い相関は見られなかった。このような深い過冷却下での大きな構造揺らぎは、他の物質でも報告されている。本計算で得られた液体 Si の結果は、過冷却水のそれと類似している。

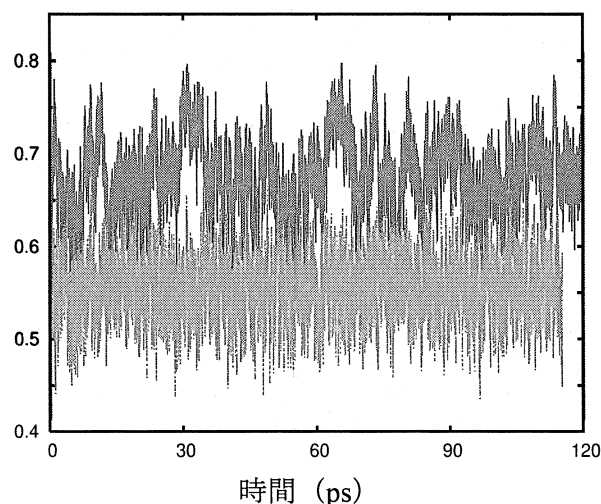


図 1: 1000K (上) と 1600K (下:破線) における秩序変数  $q_t$  の時間発展

どちらの液体も、四面体ネットワーク構造を局所的に形成するためと思われる。

比較のために Stillinger-Weber ポテンシャルを用いた古典 MD 計算を同条件で行ったが、これほど大きな揺らぎは生じなかった。元々 Stillinger-Weber ポテンシャルの液体 Si は、融点以上でも四面体ネットワークの形成を過大に評価する傾向がある。そのため、過冷却に伴う局所構造の変化が第一原理 MD（及び実験）ほど顕著ではなく、不均一性の再現が適切ではないと考えられる。これは、Stillinger-Weber ポテンシャルでは過冷却に伴う密度極大が再現できないことと関係する。

### 3-2 ナノ細孔内における Si ナノ細線の形成

高圧や過冷却などの極限環境下で、バルクの液体やアモルファス Si は様々な構造変化を起こす。同様に、狭い空間に閉じ込められた環境下で液体 Si がどのような振る舞いを示すかを調べるために、古典 MD 計算を実行した。長時間のシミュレーションを実現するため、Si 原子間の相互作用は Tersoff ポテンシャルで記述した。

液体 Si を閉じ込めるためにシリンダー型のナノ細孔を用い、細孔壁と Si 原子の相互作用を、

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < r_p \\ C(r - r_p)^2 & r_p \leq r \end{cases}, C = 5\text{eV}, r_p = 0.68\text{nm}$$

とした。ここで、 $r$  はナノ細孔の中心軸と Si 原子との距離である。温度を能勢-ポアンカレ熱浴で制御し、能勢によって提案された陽的シンプレクティック解法を用いて運動方程式を数値的に解いた。

775 個の Si 原子をランダムにナノ細孔内に配置して初期状態を作り、2200K で平衡化させた。2200K では細孔内の Si は液体状態である。その後温度を 1800K に設定して長時間のシミュレーションを行なった。16ns 経過後に、ナノ細孔内の液体 Si はエネルギーの急激な変化を伴いながら、ポリ 20 面体 Si ナノ細線へと構造変化した[6] (図 2 左)。図 2 右にナノ細孔内の液体 Si (0ns) と、ナノ細孔内に形成したポリ 20 面体 Si ナノ細線

(34ns)の原子構造を示す。ポリ 20 面体 Si ナノ細線は、20 面体 Si ナノドットを数珠繋ぎした構造を持つ。5 回対称性を有する 20 面体構造はバルク結晶の並進対称性を持ち得ない。したがって、ポリ 20 面体 Si ナノ細線は 1 次元系特有の構造である。

ポリ 20 面体 Si ナノ細線は真空中でも高い安定性を示し、1800K ( Tersoff ポテンシャルで見積もったバルク Si の融点の 77% ) まで崩れることなく存在した。さらに、以前提案された 5 角形の断面を持つ Si ナノ細線[7] や結晶のダイヤモンド構造を持つ Si ナノ細線よりも、ポリ 20 面体 Si ナノ細線の方が低い構造エネルギーを持つことがわかった ( 図 3 ) 。

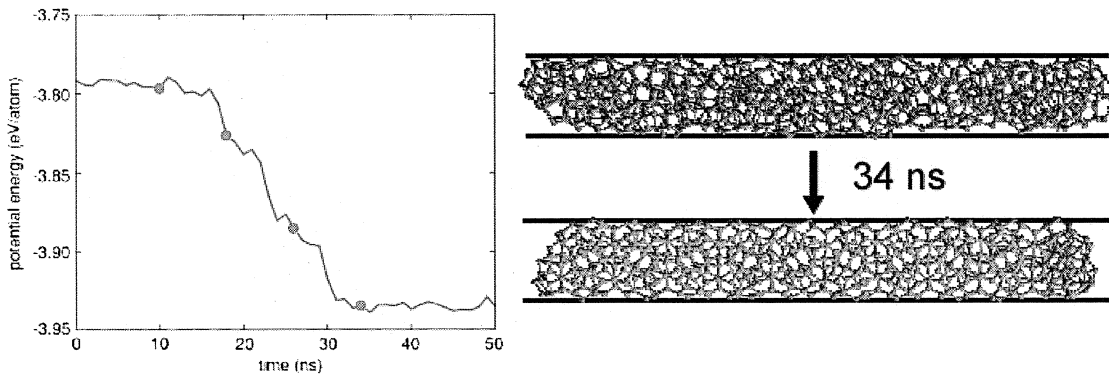


図 2: ポリ 20 面体 Si ナノ細線の自己組織化過程

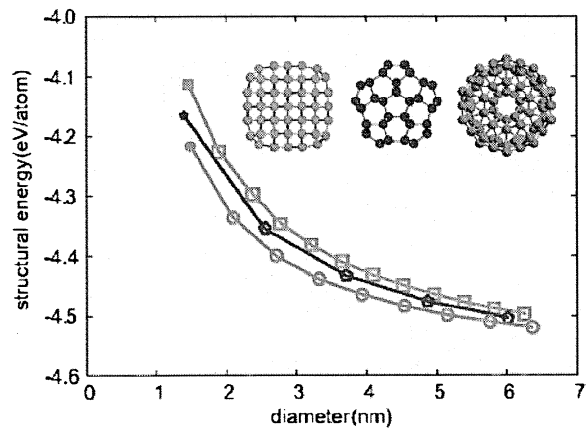


図 3: Si ナノ細線の構造エネルギー。丸, 五角形, 四角形のシンボルはそれぞれ, ポリ 20 面体 Si ナノ細線, 5 角形の Si ナノ細線, 結晶の Si ナノ細線の結果。



## 4 参考文献

- [1] S. Sastry and C. A. Angell, *Nature Mater.* **2**, 739 (2003).
- [2] P. Beaucage and N. Mousseau, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 2269 (2005).
- ★[3] T. Morishita, *Phys. Rev. E* **72**, 021201 (2005)
- ★[4] T. Morishita, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 165502 (2006).
- [5] J. R. Errington *et al.*, *Nature* **409**, 318 (2001).
- ★[6] K. Nishio, T. Morishita, W. Shinoda, and M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **125**, 074712 (2006).
- [7] Y. Zhao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 035501 (2003).

## 学会発表

- K. Nishio, T. Morishita, W. Shinoda, and M. Mikami, APS March Meeting, Mar. 6-10, 2007, Denver, U.S.A.
- 森下徹也, 日本物理学会春季大会, 2007年3月, 鹿児島大学
- 西尾憲吾, 森下徹也, 篠田渉, 三上益弘, 日本物理学会春季大会, 2007年3月, 鹿児島大学
- 森下徹也, 第20回分子シミュレーション討論会, 2006年11月, 仙台
- 西尾憲吾, 森下徹也, 篠田渉, 三上益弘, 第20回分子シミュレーション討論会, 2006年11月, 仙台
- 森下徹也, 日本物理学会秋季大会, 2006年9月, 千葉大学
- 森下徹也, 不規則系物質先端科学研究会, 2006年8月, Spring-8
- 森下徹也, 第13回理論化学シンポジウム, 2006年9月, 神奈川
- K. Nishio, T. Morishita, W. Shinoda, and M. Mikami, International Symposium on Progress and Future Prospects in Molecular Dynamics Simulation, Jun. 6-8, 2006, Yokohama, Japan
- T. Morishita, International Symposium on Progress and Future Prospects in Molecular Dynamics Simulation, Jun. 6-8, 2006, Yokohama, Japan

# フェレドキシンタンパク活性部位の電子状態および磁性

## Electronic structure and magnetism at the active site in ferredoxin protein

○小田竜樹、秋田悠次、城石裕幸、貝吹好徳、坂下浩史、辻川雅人、細川明彦  
(金沢大学自然科学研究科)

### 1 研究目的、内容

フェレドキシンタンパクに含まれる鉄イオウクラスターは、生命活動において、電子伝達の重要な機能を果たしている。本研究では、第一原理分子動力学のアプローチを用いて、アミノ酸のポリペプチドで架橋された鉄イオウクラスターの絶対零度での電子状態を明らかにし、それを基に、電子伝達メカニズムに対する電子論的な説明を与えることを目標とする。昨年度には、酸化状態を主体に大きな系(アミノ酸 20 個程度のタンパク質, 900 個のコーンシャム軌道)の計算および、このフェレドキシンが還元する補欠分子族である FAD(フラビンアデニンジヌクレオチド)の活性中心についても、その電子状態を明らかにする目的で電子構造計算を行った。本年度は、FAD について酸化型、中間体、還元型の 3 種および水を付加した計算を行った。

### 2 研究成果

#### 2.1 FAD 活性部位

FAD の活性部位は、イソアロキサジン環を含む部分であるが、10 位の窒素に続くリビトール以下の部分は、メチル基(-CH<sub>3</sub>)で置き換えて、簡略化された計算モデル(図 1 上段)を用いて、電子構造の計算を行った(図 2)。FAD (酸化型)について 1 電子準位とそれらの準位の *p* 成分を、炭素、窒素、酸素について示した(図 3)。縦の点線は、フェルミ準位を表している。HOMO 準位は、酸素を含む  $\pi$  軌道の混成軌道からなっており、LUMO 準位は、酸素の成分をほとんど含まない窒素と炭素の混成軌道から成っている。FAD の還元状態では、電子を受け取ると同時に、1 位と 5 位の窒素に陽子が付くと考えられている事実と部分的に符合する。しかしながら、計算結果の LUMO 準位は、5 位窒素の成分(窒素成分の内 64%)を多く含んでいるが、1 位窒素の成分(6%)を多く含んではおらず、10 位(メチル基に結合する)窒素の成分(26%)を比較的多く含んでいる。この結果は、1 位窒素から陽子が取れやすいことを暗示しているものの、問題点も含んでおり、還元状態の計算や FAD 分子全体の計算または、分子を取り巻く環境の影響を考慮した計算の必要性を暗示している。

酸化型モデルの 5 位の窒素に水素を付けた FADH (図 1 中段)、さらに 1 位の窒素に水素を付けた FADH<sub>2</sub> (図 1 下段)についても、電子構造を計算した。計算結果から判断すると、還元状態の活性中心は、図 3 の LUMO 準位に電子を付加して考えた電子構造であり、電子間の相互

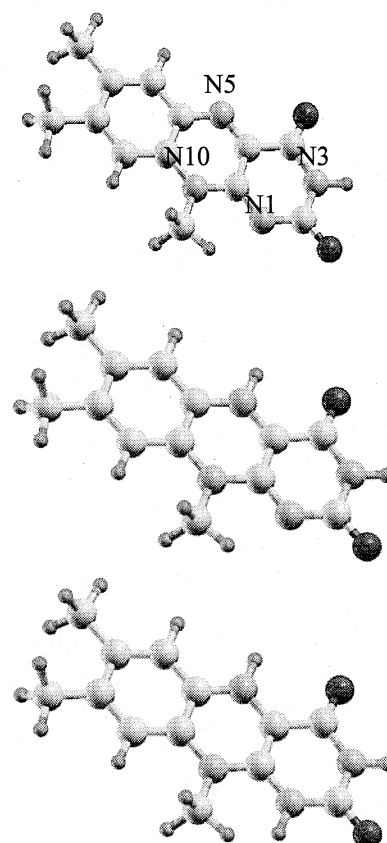


図 1 FAD の活性部位モデル(上から酸化型、中間体、還元型)

作用が、還元状態の電子構造を大きく変化させてはいないようであった。3種の型で共通して、注目している分子軌道 (HOMO、SOMO、LUMO 等) について、1位の窒素の成分が非常に少ないことが挙げられる。5位と1位の窒素に水素が付くとイソアロキサジン環を形成する炭素の結合性が変化して、結合長の顕著な変化がみられた (表1)。1重結合と2重結合の変化に合わせて結合長が変化しているのが分かる。

## 2.2 水分子を付加した系

電子伝達過程で必要となる陽子は、オキシニウムイオンから供給されると考えるのが常識的であろう。そこで、FADのイソアロキサジン環付近には、オキシニウムイオンが存在し、酸化還元作用の重要な役割を担っていると考え、オキシニウムイオンとFADの共存系を計算し、安定な状態としてFADに水分子が水素結合した系を得た。水1分子に対して、2つの水素結合  $O \cdots H-O$  (結合エネルギー380 meV) と  $O \cdots H-N$  (208 meV) が存在し、非常に安定な構造を作り得ることが分かった。得られた結合エネルギーについては、典型的な水素結合のエネルギーである。

## 2.3 まとめ

フェレドキシン活性中心と電子受容体であるFADの活性中心で電子状態を別々に計算してきたが、これまで実験的に知られている事実と計算結果はよく符号している。さらにFADの活性中心について計算を進める必要があると同時に、フェレドキシン活性中心とFADの活性中心の両方を含む系での電子構造計算が望まれる。

## 3 発表、出版実績または予定

(発表) **H. Shiroishi, T. Oda, H. Sakashita**, N. Fujima, 13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Chalmers University, Gothenburg(Sweden), 2006年7月24-25日; **H. Shiroishi, T. Oda**, N. Fujima, International Conference on Magnetism 2006, 2006年8月21日; **T. Oda**, M. Tsujikawa, A. Hosokawa, International Conference on Magnetism 2006, 2006年8月21日; **T. Oda**, K. Sugimori, H. Nagao, I. Hamada, S. Kagayama, M. Geshi, H. Nagara, K. Kusakabe, N. Suzuki, International Conference on Quantum Simulators and Design, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima Campus, 2006年12月4日; 小田竜樹, 辻川雅人, 細川明彦, 日本物理学会(2007年春季大会)

(出版実績) M. Tsujikawa, A. Hosokawa, and **T. Oda**, J. Magn. Magn. Mater., in press; **H. Shiroishi, T. Oda**, and N. Fujima, J. Magn. Magn. Mater., in press; **H. Shiroishi, T. Oda**, H. Sakashita and N. Fujima, Euro. Phys. J. D., in press; **T. Oda** et al., J. Phys.: Condens. Matter, in press; M. Tsujikawa, A. Hosokawa, and **T. Oda**, J. Phys.: Condens. Matter, in press.

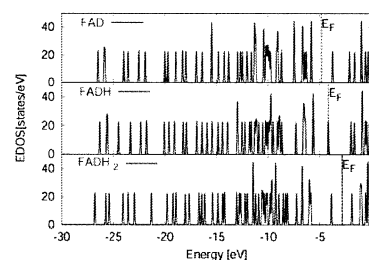


図2 FADの活性部位モデル(上から酸化型、中間体、還元型)の1電子エネルギー準位。

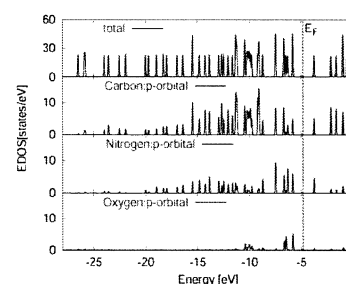


図3 FADの1電子エネルギー準位と各準位のp成分。

	FAD	FADH	FADH <sub>2</sub>
C4a-N5	1.31	1.37	1.40
C4a-C10a	1.46	1.42	1.38
C10a-N1	1.32	1.33	1.39

表1. ボンド長 (Å) の変化。1重と2重結合の変化に合わせて、ボンド長にも対応した変化が見られた。

# 光酸化還元反応によるプロトントンネルの制御を利用した 新規光スイッチ分子の理論設計

## Theoretical design of new swithing molecules that have proton tunneling controllable by photoredox reaction

○ 三好 永作、森 寛敏、塚本 晋也、マサンモン、峰 雅紀、安島英孝、寺坂 元寿、  
近藤 真之、大場 広明、中島 久樹（九大院・総理工）

### 1 研究目的、内容

未来の記録デバイス用に研究されているスイッチ分子の多くは、分子の電子状態変化を UV 光吸収により検出することで情報の読み出しを行う。しかし、UV 光は、しばしば副反応を誘起して記録情報を破壊する。そこで、近年、電子移動とプロトン移動をカップルさせた系（プロトン-電子相互作用系）を構築し、電子状態変化を NH（又は OH）伸縮振動数の変化として IR 光により検出する試みがなされている。しかしながら、実際に IR 光による情報読み出しが可能なプロトン-電子相互作用系の合成は達成されていない。その理由は、どんな分子を使用すればプロトン-電子相互作用系が設計できるかについて、明確な指針が無かったからである。

本研究の目的は、プロトン-電子相互作用系の構築に必要な条件を、理論的に導き出すことである。我々は、UV 光照射により光酸化還元反応を生じる配位子、ベンゾキノン（一電子還元体：セミキノン、二電子還元体カテコール）と、金属錯体を水素結合により連結する配位子、2,2'-ビイミダゾールに着目した。これら二つの配位子のもつ機能を上手く組み合わせることで、情報の非破壊読み出しが可能な新規分子メモリー構築の可能性を、*ab initio* 分子軌道法・密度汎関数法を用いた理論的な立場から探った。

さらに、本研究においてより高精度の計算を目指すため、当グループで開発してきたモデル内殻ポテンシャルの勾配コードを GAMESS に組み込み新しい計算環境を作り出すことに成功した。

### 2 研究方法、計算方法

プログラムは Gaussian03 と GAMESS を使用した。われわれは昨年、分子メモリーを達成でき、かつ、実験的に大量合成が可能である錯体として、図 1 の錯体を提案した。この図 1 に示した錯体の電子状態を探った。電子構造・IR スペクトル予測、UV-Vis 吸収スペクトル予測を、B3LYP 法・(TD)-B3LYP 法・Spin-Orbit CASCI 法により行った。全ての計算において基底関数は DZP クオリティのものを用いた。理論計算により得られた予想スペクトル・反応経路より、分子メモリーとしてのパフォーマンスを検討した。

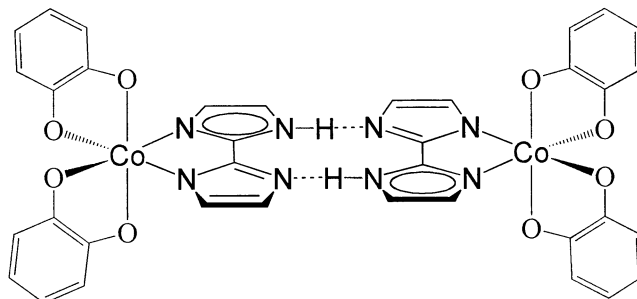


図 1 新たに設計したプロトン-電子連動系の骨格

### 3 研究成果

実際に図 1 の錯体はプロトン-電子連動系分子メモリーになり得るかについて、特に、分子内電荷移動に

よる双安定状態を生成することが出来るかについて様々な置換基の導入を行なって検討を加えた。その結果、*t*-butyl 基を導入した図 2 に示す錯体が、図中の(a)および(b)に示すような双安定状態を持つことが判明し、この錯体も以前に我々が示したモデル錯体と同様にプロトン-電子連動系となることが分かった。この錯体についての電子状態を詳細に調べた。さらに、この錯体に対してのより高精度の計算を行なうために、当グループで開発してきたモデル内殻ポテンシャルの勾配コードを GAMESS に組み込み新しい計算環境を作り出すことに成功した。

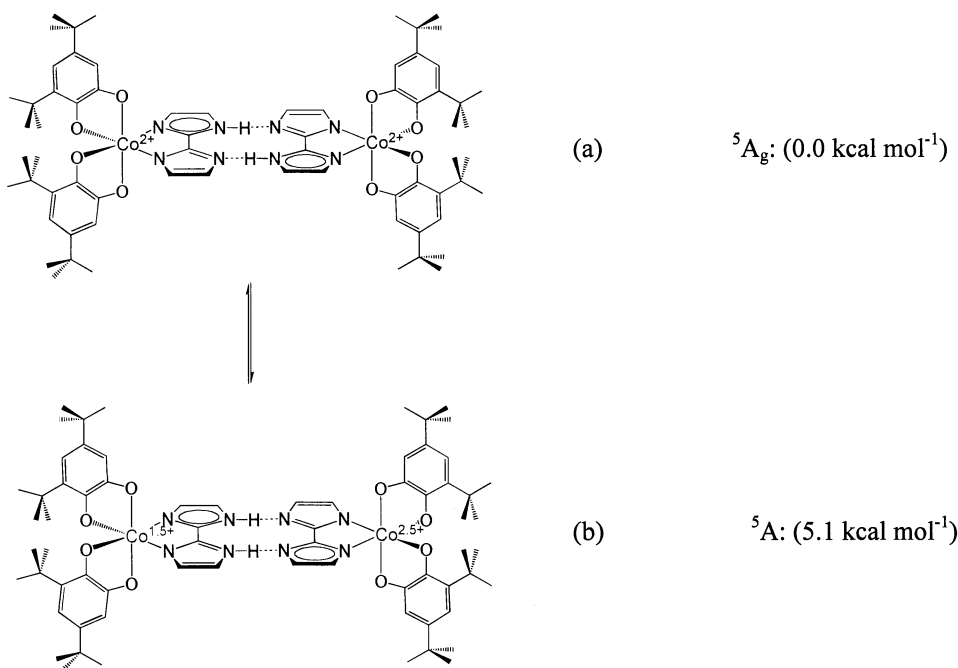


図 2 *t*-butyl 基の導入による双安定状態の達成. (a) 最安定状態, (b) プロトン移動状態 (+5.1kcalmol $^{-1}$ )

#### 4 発表、出版実績・予定

- Hirotohi Mori, Kazumi Ishii, and Eisaku Miyoshi, *J. Theor. Comput. Chem.* Vol.5 pp.887-894 (2006), “Electronic Structure and Photo Chemistry of Inorganic Photochromic Complex [Cu(N,N'-diethylethylenediamine) $_2$ ] $^{2+}$ : Planar-tetrahedral geometry change accompanied with  $d^9$ - $d^{10}$  electronic transition”
- Hidenori Anjima, Shinya Tsukamoto, Hirotohi Mori, Masaki Mine, Mariusz Klobukowski, and Eisaku Miyoshi, *J. Comput. Chem.*, in press (2007), “Revised Model Core Potential of s-block Elements”
- Hirotohi Mori and Eisaku Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, in press (2007), “Possibility of Molecular Switch with Controlled Hydrogen Bond: Electronic and Vibrational Spectra of [Co(2,2'-biimidazole)(C $_6$ H $_4$ O $_2$ )(NH $_3$ ) $_2$ ] $^{2+}$ ”
- Hirotohi Mori and Eisaku Miyoshi, International Congress of Quantum Chemistry (May 2006, Kyoto), “Theoretical design of proton-electron coupled system for optical molecular memory”
- Melissa Gajewski, Mariusz Klobukowski, Jack Tuszynski and Eisaku Miyoshi, VI-th Canadian Computational Chemistry Conference, (July 2006, Vancouver, Canada), “DFT and MP2 Calculations on the Electronic Structure and Geometry of 18-Crown-6, Hexa-Aza-18-Crown-6 and their Complexes with Cations”
- Hirotohi Mori and Eisaku Miyoshi, International Congress of Quantum Chemistry (May 2006, Kyoto), “Development of analytical energy derivatives for model core potential (MCP) method: toward large-scale relativistic quantum chemical calculation”
- Hirotohi Mori and Eisaku Miyoshi, Satellite Symposium of XII-th ICQC, Material-oriented Quantum Chemistry (May 2006, Osaka), “Heavy Elements’ Chemistry with Analytic Derivatives of Relativistic Model Core Potential”
- 森 第 55 回錯体化学討論会 シンポジウム「双安定性金属錯体の新展開」、広島、2006 年 9 月、水素結合型金属錯体と混合原子価状態を組み合わせたプロトン-電子連動系の理論設計

## 生体超分子の立体構造変化と機能

### Conformational change of biological supramolecule and its relation to function

○北尾 彰朗、城地 保昌、竹村 和浩、LOEFFLER, Hannes、YANG, Lee Wei、CHNG, Choon-Peng、二島 渉、桜庭 俊、有馬 聡史、原田 隆平（東大分生研）

#### 1 研究目的、内容

ナノメートルサイズの分子機械である蛋白質は生体内で絶えず分子の形を変化させている。蛋白質はその分子構造に由来する内部運動をもつからこそ生命活動に必要な機能を発揮することが出来る。本プロジェクトでは、蛋白質や蛋白質複合体の立体構造変化と機能との関係を分子シミュレーションにより解析し、生命現象の素過程を司る蛋白質分子の物理原理を解明することを目指す。機能と連携する蛋白質系の粒子数は数万から数百万の大規模系であるが、近年の計算機技術の発展は粒子数数百万の大規模シミュレーションをも可能にしつつある。このような状況のもと申請者らは、粒子数数百万の超分子系の機能解析を目指し、次の3つの目的で研究を行っている。

〔目的1〕細菌べん毛のフックは、1種類のフックタンパク質が約130分子会合した生体超分子であり、基幹部である回転モーターの回転力をプロペラであるべん毛繊維に伝播するユニバーサルジョイントの役割を果たしている。構成サブユニットであるフックタンパク質は分子間の相互作用を保ちながら最大20Åも分子間距離を変化させることができる。実験的には観ることのできないユニット間距離の伸縮過程を、約200万原子系の大規模分子動力学計算を用いてコンピュータ上で再現し、このフックの大きな距離変化を許容するメカニズムを明らかにする。

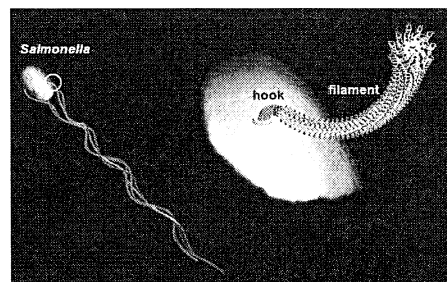


図1 細菌べん毛の概要

〔目的2〕細菌べん毛繊維は1種類の蛋白質フラジェリンが約3万分子会合してできた生体超分子であり、細菌の運動はべん毛モーターのトルクによって誘起されるべん毛繊維の左巻き→右巻き超らせん構造転移によって制御される。ここでは、フラジェリン44量体・溶媒も含めて約240万原子からなるシステムの大規模分子動力学シミュレーションによって様々な実験データを満足する原子レベルの超らせん構造を構築すると共に、これまで2状態モデルで説明されてきた構造多型の詳細な分子メカニズムを解明する。

〔目的3〕T4ファージの感染過程では、T4ファージが細胞壁（脂質二重膜）に到達した後に、gp5がDNA注入の為の穴を開けるところから始まると考えられている。gp5は、3量体・原子数約3万の蛋白質で、そのC端の硬く結合したβヘリックス構造が脂質膜に穴を開けるドリルの役割を果たしている。また、尾鞘の収縮からもgp5が回転しながら脂質膜を貫通すると予測されるなど、詳細なT4ファージの感染機構が明らかになってきている。ここでは、このgp5が外部からの強制力を加えることで、脂質二重膜を貫通する過程を、蛋白質・脂質・水合わせて約100万原子という大規模な系で分子動力学法シミュレーションを行い、ウイルスの感染がどのようなメカニズムで行われているかを原子レベルで明らかにする。

以下、それぞれの目的について平成18年度の研究成果を報告する。

## 2 研究方法、計算方法

### 2.1 細菌べん毛フックの伸縮過程解析

低温電子顕微鏡像にフィットする形で得られている直線型のらせん構造モデル (St-type) に加え、実験的にマクロな構造パラメータが知られている左巻き超らせん構造モデル (Lh-coil) と右巻き超らせん構造モデル (Rh-coil) の原子モデルを作成した。具体的には、超らせん構造の中で原子間相互作用を保つようなモノマー構造を選んでまず全体構造をモデリングし、そのあと分子動力学シミュレーションを用いて構造を緩和させ、平衡状態での振る舞いを解析した。

### 2.2 細菌べん毛繊維の超分子多型メカニズム解明

我々は直線 R 型が自由エネルギー最小構造である A449V 変異体構造を基に野生型の直線 R 型構造をモデリングし、これを出発構造として大規模分子動力学シミュレーションを適用し、いわば「外挿」によって超らせん構造を構築し、その振る舞いを観察することで超らせん多型のメカニズムを研究した。まず、直線 R 型構造から出発するとどのように構造変化していくかを観察した。その結果、R 型が最安定構造である A449V 変異体は初期構造近傍で揺らぐのみであったが、野生型は大きく構造が変化した。しかし、野生型と G426A 変異体がそれぞれの最安定構造に自発的に構造転移するには、シミュレーション可能な時間よりずっと長い時間がかかる可能性がある。そこで繊維にトルクをかけて変形させることで構造転移を加速し、効率的に準安定な構造を探索した。具体的にはまず 44 量体のうち一方の末端層の 11 量体にトルクをかけ、同時にもう一方の末端層の 11 量体に逆方向のトルクをかけて変形を強制的に起こす。そして十分変形が起きた後にトルクをゼロにし、近傍のエネルギー準安定状態に落ち込む過程をシミュレーションする。このサイクルを複数の条件で十回程度繰り返すことで準安定状態を探索した。

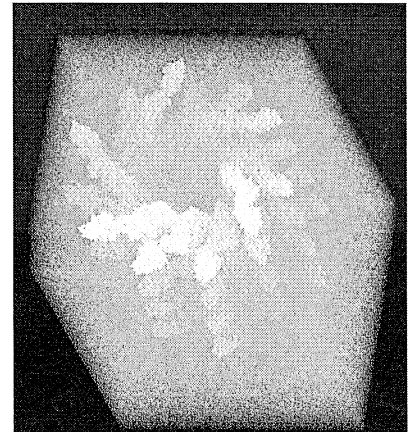


図2 べん毛繊維 44 量体システム

### 2.3 T4 ファージの感染機構解析

この研究では、蛋白質、脂質二重膜と水からなる複合系を想定し、強制的に回転する力を加えて gp5 が膜に入っていく過程をシミュレーションする。gp5 は、東工大有坂グループによって決定された X 線構造を使用した。揺らぎが大きいため 3 次元構造が決定できていないループドメインについては、アミノ酸変異体の構造解析から得られた別の構造を使用し、フィットさせることで初期構造とした。また、大腸菌の細胞膜としては、外膜主成分となっている PE (phosphatidylethanolamine) の一つである DOPE を採用、DOPE のみからなる二重膜のモデルを使用している。シミュレーションは、力場に CHARMM22 を用い、定温 (20 度)、定圧 (1 気圧) の条件で行った。また、生理的食塩水の濃度 0.146M と等しくなるように  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  イオンを加えている。

まずは、gp5、脂質二重膜の基本的な物理的性質を見るために個別に 1. 脂質二重膜と水からなる系 2. 蛋白質 gp5 と水からなる系での平衡状態でのシミュレーションを行った。

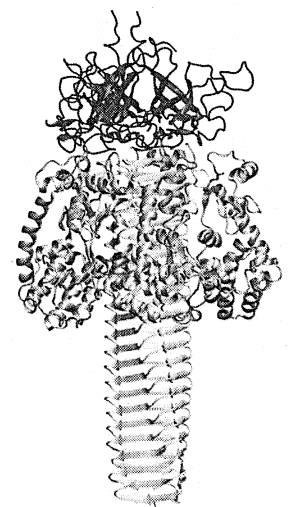
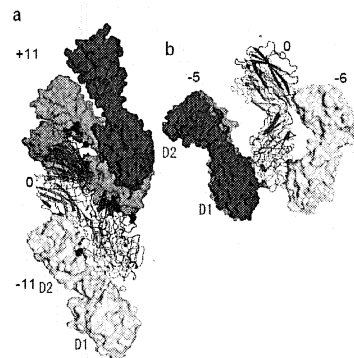


図3 gp5 3 量体の構造

### 3 研究成果

#### 3.1 細菌べん毛フックの伸縮過程解析

フックがどのように分子間相互作用を保ったまま分子間距離を 20 Å も変化させることができるのかという点に注目して解析を行った結果、フックは分子間に存在するギャップを最大限に伸縮することで大きな分子間距離を許容していることを明らかにした。例えば、らせん軸方向で分子間距離が最大となるらせんの外側では、分子間ギャップがモノマー間で何とか分子間相互作用を保てる最大長さになっている。一方、分子間距離が最短になるらせんの内側では、分子間ギャップがなくなるほど圧縮されている。同様にこれと直交する方向でも同様に分子間ギャップを最大限に活用して



いることが明らかになった。これを我々はギャップ伸縮メカニズムと名づけた。 図4 ギャップの伸縮

その際、分子間で水素結合ペアを入れ替える「スライディング」とフック蛋白質を構成するドメイン D1 と D2 の間で位置関係が変化するドメイン運動が、低エネルギー構造変化に重要な役割を果たしていることが明らかになった。

#### 3.2 細菌べん毛繊維の超分子多型メカニズム解明

2 状態モデルで予想される準安定状態の 1R/10L から 6R/5L の範囲を十分に探索したが、興味深いことに 4 つの状態 (2R/9L, 4R/7L, 5R/6L, 6R/5L) しか安定に存在しないことがわかった。つまり、我々のモデルには素繊維構造や素繊維間相互作用に関する 2 状態的な仮定がまったくないにも関わらず、実験で観察される 4 つの準安定性がよく再現されたのである。また、野生型の多型では観測されにくい 1R/10L と 3R/8L にあたる超らせん構造が、エネルギー的に安定でないこともわかった。これは 2 状態モデルでは予測できないことである。これらの結果から、我々の用いた短い繊維モデルが長い繊維 (~10μm) 全体の性質を十分に内包していることがわかる。

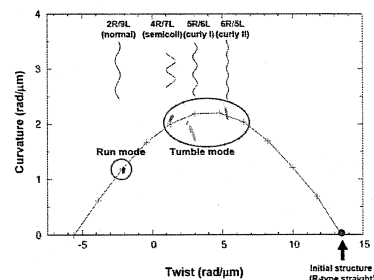


図5 得られた超らせん構造

超らせん構造構築のメカニズムには以下の 3 種類の相互作用が鍵となることがわかった。パーマメント相互作用は様々な超らせん構造において常に保たれる。スライディング相互作用は可変な疎水性および親水性アミノ酸残基ペアの間で形成され、大きなエネルギー変化なしに蛋白質サブユニット間のずれを許容する。スイッチ相互作用の形成と解消はサブユニット間相互作用とサブユニット内相互作用をそれぞれ安定化する。我々は構造多型の原因は両者の相互作用のフラストレーションであると結論付けた。超らせん構造間の転移は「変形=>緩和」機構によって起こる。すなわち、繊維構造は幾何学的に急速に変形させられ、その後相互作用を再構成しながら徐々にエネルギー的準安定状態へ緩和することを明らかにした。

#### 3.3 T4 ファージの感染機構解析

##### 3.3.1 gp5 の水中での平衡状態

gp5 は、大きく分類して、先端に位置するβヘリックスドメイン、OB フォールドドメイン、リゾチームドメインからなり、それら 3 つのドメインはリンカ部でつながった構造をしている。X 線構造解析で決定される温度因子と、シミュレーションから得られた平均 2 乗原子揺らぎとの比較を行った結果、残基による揺らぎの大きさの相違などの定性的な一致を確認した。



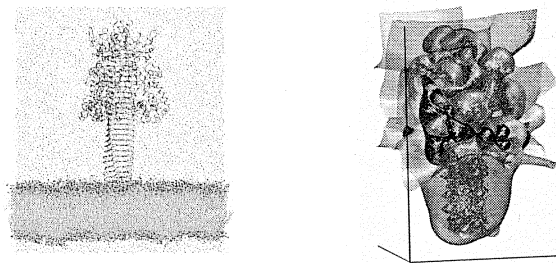
### 3.3.2 脂質二重膜(DOPE)の水中での平衡状態

膜の厚みや脂質 1 分子あたりの面積といった物性には、圧力制御の方法に大きく影響する。特に、PE については、実験値が十分に得られていないため、直接シミュレーション結果との比較することができず、解析を困難にしている。いくつかの圧力制御の方法を試みた結果、表面張力をゼロに保ち、周期境界ボックスの変形を防ぐ目的で、膜表面に平行な平面に対する周期境界ボックスの長さの比を一定に保つセミアイソトロピックな圧力制御を行うのが適当であると判明した。

### 3.3.3 gp5 と脂質二重膜(DOPE)の水中での平衡状態

脂質二重膜単体では平らな状態が安定な一方、複合系では gp5 の電荷が脂質頭部の親水基と相互作用して膜平面が変形することが予想される。gp5 は全体として負に帯電しているが、ポテンシャル分布図をみるとスパイク先端部の Arg571 がその周辺部にまで影響を及ぼしていることがわかる。感染時、gp5 は回転しながら貫通するため、この先端部のポテンシャル分布が与える影響は興味深い。現在、gp5、脂質二重膜、水からなる系での平衡化過程を計算中である。

図 6 左 シミュレーションしている gp5 の 3 量体と生体膜系の概要。右、gp5 のポテンシャルマップ



## 4 発表、出版実績または予定

- (★) T. Furuta, F.A. Samatey, H. Matsunami, K. Imada, K. Namba and A. Kitao, *Journal of Structural Biology*, 157, 2007, 481-491, Gap compression/extension mechanism of bacterial flagellar hook as the molecular universal joint
- S. Hayward and A. Kitao, *Biophysical Journal*, 91, 2006, 1823-1831, Molecular Dynamics Simulations of NAD<sup>+</sup>-Induced Domain Closure in Horse Liver Alcohol Dehydrogenase
- A. Kitao and G. Wagner, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 44, 2006, S130-S142, Amplitudes and directions of internal protein motions from a JAM analysis of <sup>15</sup>N relaxation data
- A. Kitao, K. Yonekura, S. Maki-Yonekura, F. A. Samatey, K. Imada, K. Namba, and N. Go, *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 103, 2006, 4894-4899, Switch interactions control energy frustration and multiple flagellar filament structures
- H. Nakagawa, A. Tokuhisa, H. Kamikubo, Y. Joti, A. Kitao and M. Kataoka, *Materials Science and Engineering: A*, 442, 2006, 356-360, Dynamical heterogeneity of protein dynamics studied by elastic incoherent neutron scattering and molecular simulations
- H. Nakagawa, M. Kataoka, Y. Joti, A. Kitao, K. Shibata, A. Tokuhisa, I. Tsukushi and N. Go, *Physica B*, 385-386, 2006, 871-873, Hydration-coupled protein boson peak measured by incoherent neutron scattering
- 城地 保昌, 北尾 彰朗, 分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」, 8, 2006, 44-47, 分子シミュレーションと中性子散乱による蛋白質ダイナミクスの研究
- 城地 保昌, 北尾 彰朗, 蛋白質核酸酵素, 51, 2006, 972-978, 蛋白質の効率的機能を支えるメカニズム

# シリコンナノ構造およびその酸化反応に関する理論的研究

## Theoretical study of silicon nanostructures and their oxidation reaction

○秋山 亨、佐野孝典、中村友幸、中村浩次（三重大）

### 1 研究目的、内容

近年ナノデバイスとしての応用が注目されている半導体材料を用いて作成されたナノ構造体は、様々なものが作成されている。しかしながら、これらナノ構造体の原子レベルでの構造およびその物性は解明されているとは言い難い。また、ナノデバイス作成において酸化反応は非常に重要な役割を果たしているが、ナノ構造体における酸化反応の制御は完全にはなされていないのが現状である。その理由のひとつとして、酸化反応の原子スケールでのメカニズムが未だに解明されていないことが挙げられる。本研究プロジェクトは、半導体として代表的なシリコンを中心に、密度汎数理論に基づく全エネルギー電子状態計算を系統的に行い、原子構造および反応機構の解明し、さらに電子構造の解析を行うことを目的とする。

平成 17 年度は、シリコンナノ構造体における酸化反応に関して酸化物/シリコン界面近傍における酸素拡散に関する詳細な検討を行い、酸化の進行が歪んだ酸化物領域において阻害され得ることを明らかにし、酸化物中において酸素種(酸素分子)が優先的に取り込まれるサイトが存在することを予言した。さらに、シリコンナノ構造体に関しては、シリコン(111)面基板上に成長する一次元ナノ結晶(ナノワイヤ)の構造安定性および電子構造を解明し、成長条件によって六方晶のナノワイヤが出現することを予言し、ナノワイヤのエネルギーギャップ値のサイズ依存性を明らかにした。平成 18 年度は、ナノ構造体における酸化反応に関して、ナノ構造体における酸化反応機構の統一的理解を得ることを目的として、酸化物/シリコン界面における酸化反応の解明を行った。また、シリコンナノ構造体についても、実験においてその作成が確認されている[110]方向に成長するナノワイヤの原子構造および電子状態の解明を行った。さらにナノワイヤに関しては、シリコンのみならず燐化インジウム(InP)において作成されるナノワイヤに対しても、その構造安定性および電子状態の解明を行った。

### 2 研究方法、計算方法

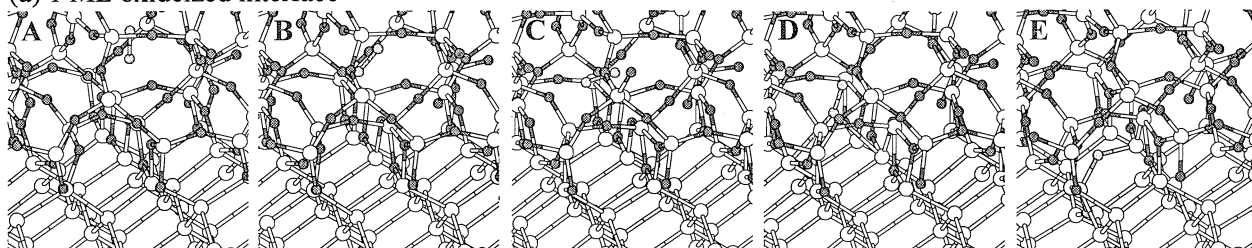
計算は、密度汎数理論に基づく全エネルギー電子状態計算によっておこなった。原子核と内殻電子は擬ポテンシャルを用いて模し、価電子の相互作用に対してはスピン分極も考慮した一般化勾配近似(spin-GGA)を適用した。波動関数は平面波基底によって展開し、電子状態および構造の最適化は共役勾配法によって行った。拡散過程における拡散径路と拡散障壁値、および酸化反応過程での反応径路と対応する反応障壁値の導出は拘束条件付きエネルギー最小法を用いた。以上の計算は、塚田捷教授(早稲田大)および山内淳講師(慶応大)らを中心とするメンバーで作成された Tokyo Ab-initio Program Package (TAPP)に、本計算用に改良を施したプログラムを用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 歪みを伴った酸化物/シリコン界面における酸化反応機構

シリコンナノ構造における酸化反応に関する研究として、酸化物/シリコン界面におけるシリコン酸化物中の酸素分子の界面反応に関する詳細な検討を行った。特に酸化に伴って蓄積するに界面歪みに注目し、歪みによる反応障壁への影響を解明した。計算モデルとして酸化によりシリコン基板が 1 層および 2 層酸化した界面を採用し、酸素分子の安定構造を求め反応経路探索を行った(図 1 参照)。その結果、酸化物/シリコン界面において酸素分子がシリコン基板に取り込まれる過程でのエネルギー障壁自体は 0.3 eV 程度であり、歪みの無い場合での値と殆ど変わらず歪みの影響を殆ど受けないのに対し歪んだ領域を通過する際の拡散障壁は

(a) 1 ML oxideized interface



(b) 2 ML oxideized interface

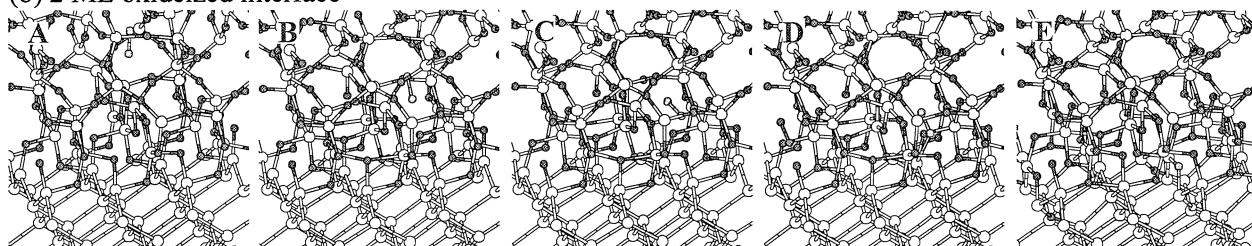


図 1: 歪みを伴った SiO<sub>2</sub>/Si 界面における酸化反応の様子。(a)および(b)はそれぞれ基板 Si 層が 1 層および 2 層酸化した場合での酸化反応を示す。白丸および黒丸はそれぞれ Si および O 原子を表す。

最大で 0.7 eV にまで増大し、酸化に伴う歪みによって界面反応の活性化エネルギー(計算での酸化物中の酸素のエネルギーを基準に算出した値)は 0.9 eV にまで増大することを見出した。しかしながら、この結果は実験における活性化エネルギーに比べて 1 eV 以上低い値となっている。これは、アモルファス構造をとる酸化物では酸素分子の固溶度は温度に依存性せず、エネルギー障壁無しに酸化物中に取り込まれるという酸化物の構造的性質に拠るもので、その効果を考慮した場合には、活性化エネルギー(気相中の酸素分子のエネルギーを基準に算出した値)は 1 層酸化された界面において実験結果とほぼ一致する。これらの結果は、シリコン酸化においては、酸化物中の安定位置にある酸素分子が歪みの残存する界面近傍において反応する過程(厳密には界面に達する拡散過程)が酸化を律速する要因となっていることを示唆するものであり、酸化物中における酸素分子が取る構造および酸化誘起歪みの蓄積とその解放がシリコン酸化を理解する上で重要であることを示している。

### 3.2 [110]方向に成長するシリコンナノワイヤの構造と電子状態

シリコンにおいて形成されるナノ構造体としてナノワイヤに注目し、これまで[111]方向に成長するナノワイヤに対して安定構造および吸着する水素原子が安定性に及ぼす効果を明らかにした。今回は、実際に化学気相堆積法によって作成されている[110]方向に成長する直径 4 nm のナノワイヤに対して、そのナノワイヤの原子構造の決定および電子状態の解析を行った。具体的には、ナノワイヤのモデルとして電子顕微鏡による観測結果をもとに 6 角柱構造を採用し、その側面を構成する{111}および{110}ファセットに対して表面再構成を考慮し、さらに表面に吸着する原子として水素を考慮して温度等の吸着条件に依存したナノワイヤ側面構造の決定を行った。その結果、水素の化学ポテンシャル $\mu_H$ に依存してナノワイヤ側面構造は変化し、 $\mu_H$ が低い場合は水素が吸着せず、高い場合は{100}ファセットが(2×1):H 表面構造、{111}ファセットが(1×1):H 表面構造をとるワイヤが安定になり、これらの構造の境界に部分的に水素が吸着した構造が現れる。また、 $\mu_H$ が高い場合においては水素によってシリコ表面が終端されているため半導体となるのに対し、 $\mu_H$ が低い場合においては{111}ファセットが(2×1)的な構造となるため金属的なバンド構造をとる。これらの結果は、水素処理条件によるナノワイヤの物性制御の可能性を予言するものであり、今後の詳細な物性の解明および実験による検証が期待される。

### 3.2 燐化インジウム(InP)ナノワイヤの構造と電子状態

ナノワイヤに対してはシリコンのみならず GaAs, InAs, InP, GaN, および ZnO 等の化合物半導体材料においても、光デバイスへの応用を目的として、その作成がなされている。そのなかでも代表的な InP ナノワイヤに対して、その構造安定性および電子状態をナノワイヤ側面の影響に注目して解明した。径が小さい場合に

おいては、側面によるエネルギー損失に起因してバルク状態での安定構造とは異なるウルツ鉱構造が安定になり、この構造は直径 12 nm まで安定となることを見積もられた。また、ウルツ鉱-閃亜鉛鉱構造のエネルギー差は 3meV/atom 以内であり、閃亜鉛鉱構造のナノワイヤにウルツ鉱構造が混入する双晶が形成され得ることも見出した。この結果は実験結果を再現するものであり、側面におけるエネルギー損失がナノワイヤ構造を決定する重要な要因となっていることを示唆している。さらに、ウルツ鉱構造をとるナノワイヤに対して電子状態を解析した結果、これらのナノワイヤは半導体となるが、その禁制帯のエネルギーおよび電化分布の特徴はサイズに依存し、図 2(a)および(b)のようにサイズが小さいワイヤにおいては、HOMO および LUMO は表面原子に起因する電子状態となり、図 2(c)および(d)のような比較的サイズが大きい場合では

それらはバルク的な電子状態となることを見出した。また、これらのナノワイヤにおけるバンド間遷移の振動子強度を見積もると、あるサイズ(図 2(c)および(d))のナノワイヤにおいては、バルクでの値に比べ 30 倍の振動子強度を持つ遷移が存在することも見出した。これらの結果は、ナノワイヤのサイズを制御することによる光学的性質の操作の可能性を示唆している。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### 国際会議発表

- [1] ★T. Ito, S. Inahama, T. Akiyama and K. Nakamura, "Systematic theoretical investigations of compositional inhomogeneity in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  thin films on GaN(0001)", 13th International Conference on Metal Organic Vapor phase Epitaxy (May 22-26, 2006) Miyazaki.
- [2] ★T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito "Structures and energetics of ZnO, ZnS and ZnSe nanowires: an empirical interatomic potential approach", 26th International Conference on the Physics of Semiconductors (July 24-28, 2006) Vienna.
- [3] ★H. Joe, T. Akiyama, K. Nakamura, K. Kanisawa and T. Ito, "An empirical potential approach to the structural stability of InAs stacking-fault tetrahedrom in InAs/GaAs(111)", 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (September 3-8, 2006) Tokyo.
- [4] ★K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "A Monte Carlo simulation study of twinning formation in InP nanowires", 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (September 3-8, 2006) Tokyo.
- [5] ★S. Maeda, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, "Orientation and size dependence on structural stability in silicon nanowires: a transferable tight-binding calculation study", 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (September 3-8, 2006) Tokyo.
- [6] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu and T. Ito, "Suppression of oxidation reaction by oxidation-induced strain at ultrathin Si-oxide/Si interface", International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices: Science and Technology (November 8-10, 2006) Kawasaki.

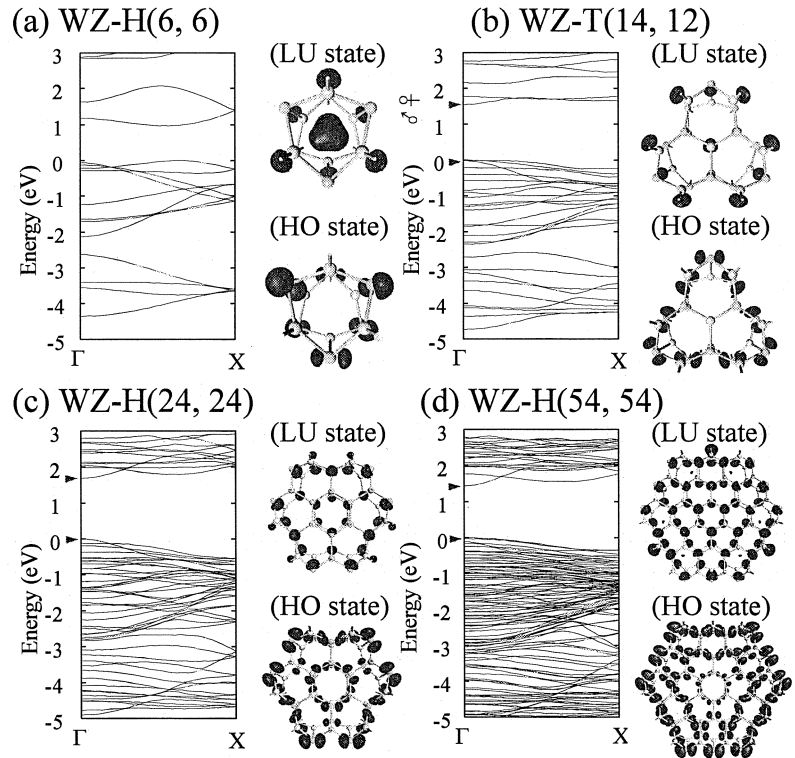


図 2: ウルツ鉱構造の InP ナノワイヤにおける電子状態および波動関数(HOMO および LUMO)分布。

- [7] ★T. Akiyama, A. J. Freeman, K. Nakamura and T. Ito, “Electronic structures and optical properties of GaN and ZnO nanowires”, America Physical Society March Meeting (March 5-9, 2007) Denver.

国内学会発表

- [1] ★城, 秋山, 中村, 伊藤: 「InAs Stacking Fault Tetrahedron の構造安定性に関する理論検討」 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日) 草津.
- [2] ★前田, 秋山, 中村, 伊藤: 「シリコンナノワイヤの構造安定性に関する理論検討」 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日) 草津.
- [3] ★伊藤, 秋山, 中村: 「ナノワイヤの構造安定性」 (招待講演) 宇宙科学研究本部ナノ半導体微結晶ワーキンググループ研究会 (2006 年 12 月 8 日) 東京.
- [4] ★伊藤, 秋山, 中村: 「半導体表面とその周辺の計算科学」 (招待講演) 第 45 回マテリアルズテラリング研究会 (2006 年 12 月 16 日) 京都.
- [5] ★秋山, 影島, 植松, 伊藤: 「酸化誘起歪を伴った極薄 SiO<sub>2</sub>/Si 界面における酸化反応の検討」 ゲートスタック研究会 (2007 年 2 月 2-3 日) 三島.
- [6] ★伊藤, 秋山, 中村: 「GaAs(001)-(2×4) 表面構造安定性に関する基本検討」 2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007 年 3 月 27-30 日) 相模原.
- [7] ★秋山, 佐野, 中村, 伊藤: 「InP ナノワイヤにおける回転双晶形成に関する理論検討」 2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007 年 3 月 27-30 日) 相模原.

論文

- [1] ★T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Structural stability and electronic structures of InP nanowires: Role of surface dangling bonds on nanowire facets”, *Physical Review B* **73**, pp. 235308-1-6 (2006).
- [2] ★T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Stacking sequence preference of pristine and hydrogen-terminated Si nanowires on Si(111) substrates”, *Physical Review B* **74**, pp.033307-1-4 (2006).
- [3] ★T. Ito, Shingo Inahama, T. Akiyama and K. Nakamura, “Systematic theoretical investigations of compositional inhomogeneity in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N thin films on GaN(0001)”, *Journal of Crystal Growth* **298**, pp. 186-189 (2007)
- [4] ★T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito, “An empirical interatomic potential approach to structural stability of ZnS and ZnSe nanowires”, *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, in press.
- [5] ★H. Joe, T. Akiyama, K. Nakamura, K. Kanisawa and T. Ito, “An empirical potential approach to the structural stability of InAs stacking-fault tetrahedrom in InAs/GaAs(111)”, *Journal of Crystal Growth*, in press.
- [6] ★K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “A Monte Carlo simulation study of twinning formation in InP nanowires”, *Journal of Crystal Growth*, in press.
- [7] ★S. Maeda, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Orientation and size dependence on structural stability in silicon nanowires: A transferable tight-binding calculation study”, *Journal of Crystal Growth*, in press.
- [8] ★T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito, “Structures and energetics of ZnO, ZnS and ZnSe nanowires: an empirical interatomic potential approach”, *Proceedings of the 26th International Conference on the Physics of Semiconductors*, in press.
- [9] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, T. Ito, “Microscopic processes of oxidation reaction at SiO<sub>2</sub>/Si(100) interfaces with oxidation-induced strain”, submitted to *Physical Review B*.

# タンパク質・生体関連巨大分子系の量子化学計算に基づく アプローチ

## Theoretical Study of Large Biomolecular Systems based on the Large-Scale Quantum Chemical Calculations

○石田豊和、Dmitri G. Fedorov、古明地勇人（産業技術総合研究所）

### 1 研究目的、内容

我々研究グループは、電子状態計算及び分子動力学法に代表される分子シミュレーションを組合せた複合的計算手法を用いて、タンパク質等生体高分子システムの構造機能相関を理論/計算化学的側面から研究する事を目的としている。主たる研究手法は、(a) 分子動力学計算に基づく自由エネルギー計算、(b) QM/MM 法によるタンパク質-基質のモデリングと反応経路計算、(c) 全系量子化学計算によるタンパク質環境下での相互作用エネルギーの精密解析、である。これら研究手法の実現の為に新規手法開発とプログラムへの実装、そして有効性検証の為に化学的に興味ある系への適用計算を行なっているが、本年度は主として (1) Chorismate Mutase の反応機構の詳細な解析、(2) タンパク質分解酵素の作用機構の解析、を行なった。

### 2 研究方法、計算方法

中心となる計算手法は QM/MM 計算による構造の精密化と反応経路の計算である。水中でのタンパク質の揺らぎ等長時間の構造変化を追跡する場合には古典分子動力学計算を併用し、QM/MM を超えた大規模な電子状態計算を行なう場合にはフラグメント法による全電子計算を行なっている。QM/MM 電子状態計算、分子シミュレーション計算に必要なプログラムは独自に作成した物を使用している (タンパク質用の分子力場としては、AMBER (parm.96) を採用している)。また FMO 計算に関しては GAMESS に実装されたプログラムを用いて計算を行った。

### 3 研究成果

#### 1) Chorismate Mutase の反応機構解析

Chorismate Mutase は芳香族アミノ酸合成経路で働く酵素で、実質単分子反応を触媒する稀な酵素であることから過去に多くの理論計算が報告されている。本年度はこれまでの解析を更に押し進めて、反応の進行に伴ったタンパク質-基質間の相互作用の詳細を全系量子計算から (電子相関も考慮して) 調べた。反応経路解析から反応の進行に伴った大きな構造変化は認められないが、基質とその周辺のアミノ酸残基との間で水素結合長が揺らいでいる事が認められた。この中でも Arg63、Arg116、Arg7、Tyr108 は基質の2つのカルボキシル基と強い水素結合を形成し、主に反応過程において基質の配座を固定する役割を行うことが認められた。反応経路に沿って構造

変化が見られる部位は、基質自身の異性化を除くと Glu78-Arg90-基質の三者間の水素結合長の微妙な変化で、これにより反応物と遷移状態の相対的安定性をコントロールしている事が確認された。全電子状態計算の解析により遷移状態で基質と強く相互作用するアミノ酸残基を調べると、Arg90、Glu78、Arg7と言った極性残基の大きな寄与が殆どである。さらに相互作用エネルギーの詳細をエネルギー成分分割を行なって分極の効果を調べると、遷移状態において強く分極する残基は domain 2 上の基質と接するアミノ酸に限られ、特に Arg90 が顕著であった。これはアナログ分子を取り込んだ酵素の構造解析から得られた知見に等しいが、実際に理論計算を行なってみると遷移状態アナログと基質の遷移状態とではタンパク質間の分極の度合いが大きく異なり、反応の遷移状態でタンパク質と基質両者が大きく分極し、結果として得られる静電相互作用により反応の遷移状態が大きく安定化する事が認められた。基質と接する位置にある残基に関しては電子相関の効果も重要であるが、この程度は基質と遷移状態アナログ両者でほぼ等しく、状態間の差をとるとほぼ打ち消し合うので、触媒過程において重要なのは静電相互作用による遷移状態の安定化であると言える。

#### 2) タンパク質分解酵素の作用機構の解析

タンパク質分解酵素は反応残基の種類により 4 種類に大別され、中でも活性中心に Ser 残基を持つセリンプロテアーゼは過去に多くの研究がなされ最もよく調べられた酵素の一つである。我々は過去にこの系に対して詳細な解析を行ないアシル化過程の反応機構の詳細を議論してきたが、今回さらに反応阻害剤の作用機構を調べるため、QM/MM 計算を中心としたモデリングを行なった。酵素基質複合体の構造を酵素阻害剤複合体の構造に置き換えて初期モデルを作成し、反応のエネルギープロファイルを計算した。阻害過程の詳細は殆ど分かっていない現状なので、酵素反応と同様の反応機構を仮定し、His-Ser 間のプロトン移動、Ser の求核攻撃を反応座標としたエネルギー空間で四面体中間体形成のエネルギー面を計算した。現時点の結果で明らかとなっている事は (1) 阻害剤複合体の場合でも酵素反応と同様の協奏的な反応経路で中間体が形成される事、(2) 中間体形成に伴った活性化エネルギーは酵素反応の場合と比較して 10 kcal/mol 近く大きくなる事である。今後は活性化エネルギーの増加をもたらす分子論的起源と、タンパク質の構造変化との関連を詳細に解析して行く予定でいる。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 石田, et al XII th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC2006), kyoto
- ★ 石田 分子構造総合討論会、2006 静岡
- ★ 石田 第 14 回量子物理化学セミナー (依頼講演) 横浜市立大学
- ★ 石田 第 34 回構造活性相関シンポジウム (奨励講演) 新潟
- ★ 石田、Biochemistry (2006) 45, 5413-5420, 石田、投稿中

# マルチドメインタンパク質のダイナミクス解析

## Analysis of multi-domain protein dynamics

○笹川 拓明 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

NMR を利用した構造ゲノミクスが急速な勢いで進展しており、その成果をナノテクノロジーや創薬への応用することへ期待が高まっている。タンパク質の多くは複数のドメインから構成されており、それらのドメインの協調的な運動を通じて精緻な機能を発揮している。したがって、このようなマルチドメインタンパク質の機能発現メカニズムを理解するためには、ドメイン間の相互作用様式とその変動を詳細に解明する必要がある。NMR 法はマルチドメインタンパク質のドメイン間の変動、つまりタンパク質のダイナミクスを解析する手法として非常に有力な手法である。今回の研究ではマルチドメインタンパク質のダイナミクス解析の一步として好熱カビ由来のプロテインジスルフィドイソメラーゼ(PDI)の *b'*および *a'*ドメインからなる組換えタンパク質 PDI-*b' a'*を用いる。PDI には酸化型、還元型の 2 種の構造が存在することが知られており、酸化型、還元型転移の際の構造変化については還元型の全体構造が X 線結晶解析法により明らかになった現在も不明な点が多く、生理的な機能発現の分子メカニズムは明らかになっていない。この PDI をマルチドメインタンパク質のモデルタンパク質として扱うことによりマルチドメインタンパク質が機能発現をする際のダイナミクスを解析することにより分子メカニズムを解明していく。

### 2 研究方法、計算方法

大腸菌に PDI の遺伝子を組み込み、同位体培地中にて培養を施すことにより同位体標識された PDI を作成した。得られた試料を各種多次元 NMR スペクトルの測定を行ったが構造計算に必要なドメイン間の距離情報を得ることができなかった。そこで磁場に配行する分子、pf1-phage を用いることにより磁場中において PDI 分子に異方性をもたせ、アミノ酸主鎖の NH ベクトルの残余双極子相互作用(RDC)の観測を行った。RDC 値は配行媒体存在下と非存在下における  $^1\text{H-coupled } ^1\text{H-}^{15}\text{N}$  HSQC スペクトルを比較して両者のカップリング値の差をとることにより得た。さらに X 線小角散乱の測定を行うことによりドメインの相対配置情報を得た。これらの測定により得られたデータを基にして PDI の立体構造計算を行った。構造計算のためのアプリケーションは NIH のグループによって開発された Xplor-NIH version 2.15.0(<http://nmr.cit.nih.gov/xplor-nih/>)を使用した。

### 3 研究成果

構造計算の結果得られた 100 個の構造から、エネルギー値の低い 10 個の構造とその最安定構造を図示する (図 1)。構造は収束しており、ドメインの相対配置を決めるために拘束条件として使用した X 線小角散乱の散乱パターン、RDC 値いずれも実測値と得られた構造から算出された値がよく一致した (図 2)。酵母由来 PDI の結晶構造と本研究により得られた構造を比べると、立体構造の  $\text{C}\alpha$  間における r.m.s.d は 4.1 Å である。*b'*及び *a'*ドメイン同士の r.m.s.d は約 2 Å 程度であることから、2つのドメインが異なる配置をしていることが明確である。これら *b'*ドメインと *a'*ドメインの間には相互作用が存在することが別の研究により明らかになっており、結晶構造中ではドメイン間で相互作用している残基は見られなかったものの、本計算により得



られた構造ではドメイン間で節操をしている残基が Lys291、Asn292 (*b'*ドメイン) と Asp402 (*a'*ドメイン) であることが明らかになった。これらの結果は *a'*ドメインの活性部位の酸化・還元状態が変化することに伴って、ドメイン間で相互作用をしているこれらの残基に何らかの相互作用変化が起きていることを示唆しているものと思われる。

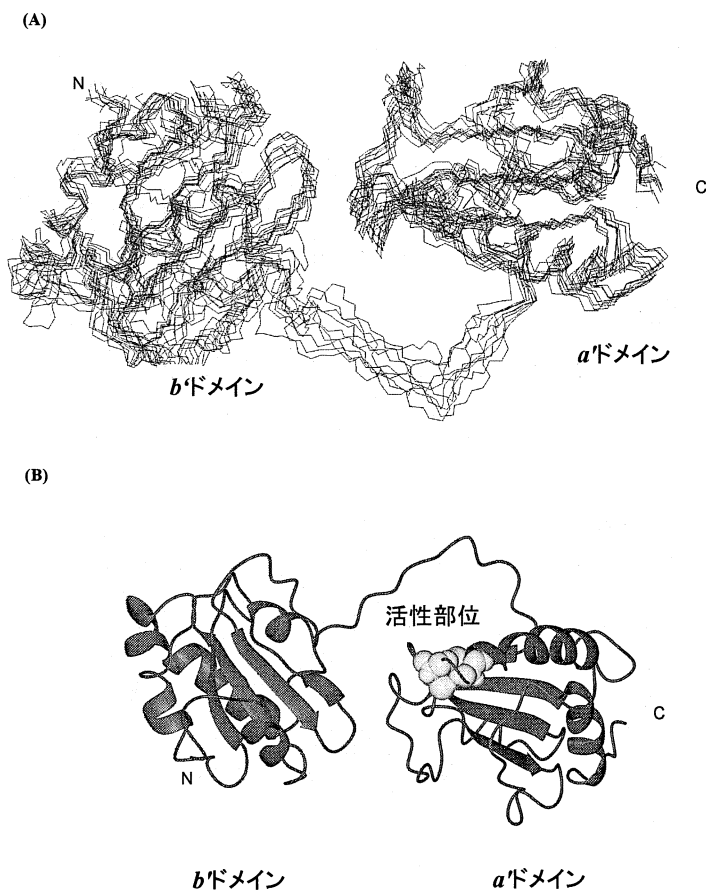


図 1.還元型 PDI-*b'a'*の立体構造

(A)10 個の構造の重ね合わせ(B)A のうち最安定構造のリボン図活性部位システイン残基を黄色のスペースフィリングモデルで示した

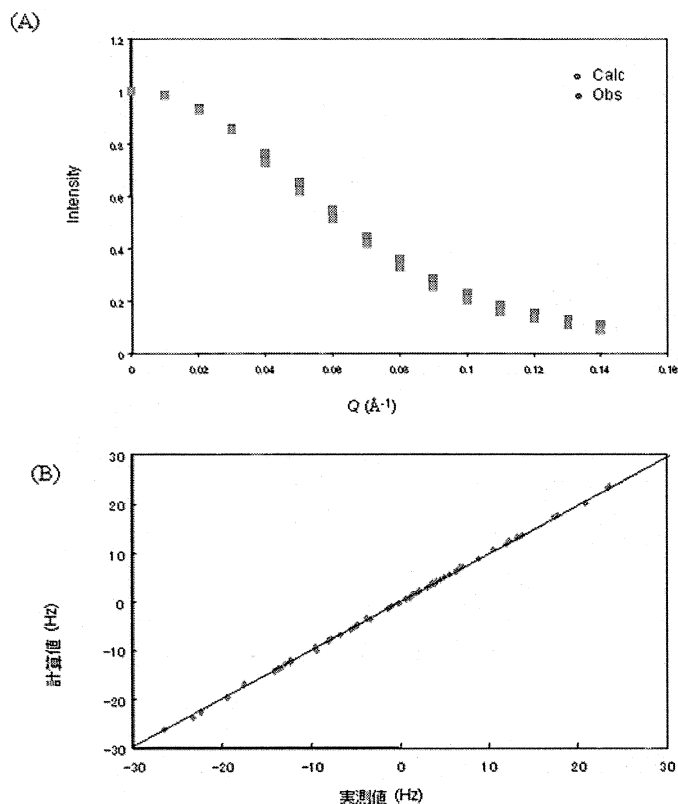


図 2.還元型 PDI-*b'a'*の立体構造の評価

(A)SAXS データの実測値と構造から得られた計算値、Q:散乱ベクトル(B)RDC の実測値と計算値の相関

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 前野, 中野, 岡, 山口, 笹川, 栗本, 浅見, 梶野, 菊地, 中迫, 加藤,第 33 回生体分子科学討論会.2006 名古屋
- ★ 前野, 中野, 山口, 笹川, 栗本, 浅見, 梶野, 岡, 中迫, 菊地, 加藤,XXIInd ICMRBS .2006 ドイツ
- ★ 前野, 岡, 菊地, 中野, 笹川, 栗本, 山口, 浅見, 梶野,中迫, 加藤, EABS & BSJ 2006.2006 沖縄

# 光誘起電子ダイナミクスの理論計算

## Theoretical Calculations of Photoinduced Electron Dynamics

○信定 克幸、久保田 陽二、岩佐 豪（分子科学研究所）

### 1 研究目的、内容

最近の実験技術の著しい進展を受けて、構造や化学組成を特定したナノメートルサイズの分子の合成・単離が可能になってきたが、これらの物質はバルクや小さな分子とは異なるナノメートルサイズ特有の電子物性や電子ダイナミクスを示すことが多く、その特異な諸性質はナノ物質の機能性発現の根源となっている。そこで我々のグループでは、ナノメートルサイズの有機分子を含む金属クラスター、半導体ナノ構造物質を対象として、その電子物性及び極短レーザーパルス光照射後の電子ダイナミクスの詳細を明らかにすることを目標として研究を行う。

本研究は金チオラートクラスターの電子物性解明と電子ダイナミクス理論の開発及びその分子系への適用の二つの課題から成る。

#### 金チオラートクラスターの電子物性解明

特に金チオラートクラスターを対象としてその電子構造の解析を量子化学計算に基づいて行う。金チオラートクラスターは、光学素子や分子レベルの伝導デバイス、更にはバルクの金ではあり得ない磁氣的性質を発現する物質としての重要性が増しているが、その電子物性は十分に理解されていない。先に我々は幾つかの金チオラートクラスターを対象としてその詳細な構造解析を行ってきたが、本研究課題では特に、様々な金チオラートクラスターの非線形光学応答や磁性発現メカニズムの解明を行う。

#### 電子ダイナミクス理論の開発とその分子系への適用

我々はこれまで時間依存密度汎関数理論に基づく数値計算プログラムを開発してきた。本研究では十数ナノメートルサイズのクラスターの光誘起電子ダイナミクスをも扱うことが出来るように、我々のプログラムの高速化、並列化を進める。このプログラムを使って、ナノメートルクラスター・半導体ナノ構造における光誘起電流・スピン流発生のメカニズムを明らかにし、分子レベルのデバイス開発への基礎的知見を得ることを目標とする。

### 2 研究方法、計算方法

金チオラートクラスターの最適化構造と吸収スペクトルの計算は、Altix にインストールされている量子化学計算プログラム TURBOMOLE を利用して行った。特に構造最適化計算に関しては、TURBOMOLE の並列化効率が非常に高いことと Altix の豊富な計算機資源を活かして、通常の PC ワークステーションの 1 CPU ジョブでは計算実行が困難な大きな金チオラートクラスターを対象とすることが可能である。一方、電子ダイナミクスの計算に関しては、我々がこれまで開発してきた TDDFT に基づく実空間差分法プログラムを SX7 において実行した。

### 3 研究成果

平成 19 年 2 月 1 日から新規利用を開始したため、実質 2 ヶ月の研究期間しかなかったが以下のような研究

成果が得られた。

#### 金チオラートクラスターの電子物性

最近実験で $[\text{Au}_{25}(\text{PPH}_3)_{10}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ が特異的に安定であることが明らかになり、その幾何学的構造に関する知見も得られた。しかしながらその電子物性に関する情報は十分ではない。そこでこのクラスターを $[\text{Au}_{25}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$ でモデル化し、その幾何学的構造の特定と吸収スペクトルの解析を行った。構造最適化計算の結果、このクラスターは2つの金13量体がチオラート分子で架橋された構造を持っていることが分かり、実験結果とも良い一致を示した。また吸収スペクトルには、2量体化することによって新たに現れる吸収ピークが存在することを見出した。この研究成果については、近日中に論文に投稿予定である。

#### 電子ダイナミクスの理論開発

これまで我々は孤立系電子ダイナミクスの理論的・数値計算的解明を目標にして、TDDFT実空間差分法を開発してきた。本研究課題では、十数ナノメートルサイズのクラスターの光誘起電子ダイナミクスを扱うことが出来るように、我々のプログラムの高速化、並列化を進めること、また、電子エネルギーの散逸を伴う電子ダイナミクス、特に分子レベルでの伝導性を記述するための本計算手法の拡張を主に行った。特に今回は、後者の課題を中心に進めた。電極はジュリウムモデルで近似し、電極に挟まれる分子は非金属としては炭素の1次元鎖、金属としては金の1次元鎖を用いた。現状ではまだプログラム開発の段階であるが、バイアスが掛かっていない状態（定常状態）での電子状態計算は可能となった。

上記、金チオラートクラスターの電子物性及び電子ダイナミクスの理論開発共に平成19年度以降も継続して進めていくための準備は十分に整った。

## 4 発表、出版実績または予定

1. Theoretical Investigation of Optimized Structures of Thiolated Gold Cluster  $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^+$ , Iwasa, T.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 45-49.
2. Photoinduced electric currents in ring-shaped molecules by circularly polarized laser pulses, Nobusada, K.; Yabana, K. *Phys. Rev. A*, **2007**, *70*, 032518-032511-032518-032517.
3. Efficient Numerical Method for Calculating Exciton States in Quantum Boxes, Kubota, Y.; Nobusada, K. *Phys. Lett. A*, **2007**, in press.
4. Gold-Thiolate Core-in-Cage Cluster  $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]$  Shows Localized Spins in Charged States Iwasa, T.; Nobusada, K. *Chem. Phys. Lett*, **2007**, in press.
5. Thiolate-Induced Structural Reconstruction of Gold Clusters Probed by  $^{197}\text{Au}$  Mössbauer Spectroscopy, Ikeda, K.; Kobayashi, Y.; Negishi, Y.; Seto, M.; Iwasa, T.; Nobusada, K.; Tsukuda, T.; Kojima, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, in press.
6. ★信定克幸、「金属 - 分子複合系クラスターの電子物性と散逸系電子ダイナミクス」、コンピューターによる材料開発・物質設計を考える会、2007.4.6、東京（招待講演）
7. ★K. Nobusada, “Nonlinear electron dynamics induced by femtosecond laser pulses: Electric currents in ring-shaped molecules”, International Symposium on Molecular Science of Ultrafast Electronic Dynamics, May 18 – May 19, 2007, (Sendai, Japan)（招待講演）

# SiO<sub>2</sub>/Si 表面上の水分子を介した生体分子相互作用の解明

## Investigation of water-mediated interaction between biological molecules on SiO<sub>2</sub>/Si surfaces

○宇理須恒緒、手老龍吾（分子科学研究所）、星野忠治（千葉大学薬学部）

### 1 研究目的、内容

細胞膜は、細胞を外界から隔て細胞固有の内部環境を形成するための生体構造物である。細胞が外部からの生体信号を受け取るために、多くの受容体が細胞膜上に存在している。近年、これらの受容体を人工的なデバイスに埋め込んで、生体センサーを作製する研究が進んでいる。膜受容体の機能発現は細胞膜の影響を強く受けるため、正常に作動する生体センサーを構築するためには、受容体タンパク質だけではなく、生体膜そのものの制御も重要となる。現在、生体膜の基板への敷設や敷設した膜上への膜タンパク質の導入が試みられており、原子間力顕微鏡（AFM）を始めとして様々な観察や測定が行われている。生体膜は、複数種類の脂質分子が入り組んだ複雑な構造をとっている。従って、実験の観測結果の解釈には、原子レベルの構造の理解が必須であり、このために生体脂質二重膜を計算機で解析する必要がある。本研究では、抗菌薬の一種であるグラミシジン A を挿入した脂質膜のモフォロジー変化の観察実験に対応して、この実験の解釈等を支援する目的で、グラミシジン挿入脂質膜の計算機解析を実行した。実験部分を宇理須、手老が分担し、計算機解析を星野が分担した。

生体分子の分子動力学（MD）シミュレーションは、AMBERやCHARMMなどの汎用ソフトウェアならびに信頼性の高い力場パラメーターの登場により、水溶性のタンパク質については多くの成果を収めてきた。しかし、生体膜のシミュレーションは、あまり多く実行されていない。なぜなら、生体膜は、(1)生体膜は多種の脂質の混合物である、(2)表裏で脂質が非対称的に分布している、(3)性質の似た脂質がクラスターを形成している、などの理由により、計算の初期構造を構築することがタンパク質に比べて格段に難しいからである。また、生体分子のMDシミュレーションの結果は、イオン濃度などの周囲の環境に大きく影響を受けることが知られている。そのため、MDシミュレーションにおいては、精密な初期構造を構築することが、実験結果を正しく反映するために必須である。本研究では、極力、緻密に実験系を再現したモデル構造を構築して、実験で観察される生体膜の物理化学的性質の算出を試みた。

### 2 研究方法、計算方法

脂質二重膜は、DPPC（ジパルミトイルホスホコリン）を脂質分子に用いて構築した。グラミシジン A は、ヘリックス構造を持つペプチド鎖であり、2つのペプチドが積層した形状をとることで（図1(a)）、脂質二重膜を貫通する。グラミシジン A の積層ダイマーが1つの時（図1(b)）、このダイマーが6つ集合して六角形状のヘキサマーを形成する時（図1(c)）、さらにヘキサマーを4つ配置させた場合（図1(d)）について、計算モデルを作成した。図1の(b'), (c'), (d')に膜に垂直方向からのモデル図を示す。図中でグラミシジン A のヘリックスダイマーを黄色で表した。3種類のモデルについて、310K、1atm でMDシミュレーションを行った。溶媒として水分子を用い、さらに [NaCl] = 150 mM となるようイオンを周囲に発生させた。計算を簡略化するために、重原子-水素原子間に SHAKE 近似を用い、周期境界条件下で PME 法を適用した。近距離のクーロン項、vdW 項に関しては、12Åの cut-off を適用して計算を行った。計算プログラムは NAMD を用いた。

力場パラメーターは、脂質には charmm27\_lipid, 糖鎖には PARM22 を用いた。

### 3 研究成果

グラミシジン A の1つの積層ダイマーが膜を貫通しているモデルでの計算では、グラミシジン A は膜に安定に存在し、膜もグラミシジン A も構造が大きく変形することはなかった。グラミシジン A のヘリックスの中央には水分子が入り込み、膜の内側と外側を繋ぐチャネルが形成された。グラミシジン A は、細菌の細胞膜に貫通してイオンが細胞膜を通過できるようにしてしまうことで、細菌を変質・破壊する作用を持つ。従って計算の結果より、グラミシジン A の積層ダイマー構造が、グラミシジンの機能を生み出していることが確認できた。脂質二重膜中のグラミシジン A に関する MD シミュレーションは、既に幾つかの研究グループで行われている。グラミシジン A のイオンチャネルについて、イオンの透過性の様子やイオンが透過する際に水分子がどのような挙動をするのかが研究されている。本シミュレーションは、過去の研究と矛盾のない結果を与えた。

グラミシジン A の積層ダイマーがヘキサマーを形成しているモデルでの計算では、ヘキサマーはシミュレーション中、必ずしも対称的な形状をとるわけではないが、崩壊することなくヘキサマー構造を保っていた。従って、ヘキサマー構造は、グラミシジン A の濃度が高い場合の安定なコンフォメーションの一つであると推測できる。計算ではヘキサマー構造はおよそ 5nm の直径を持ち安定化していたが、実際に AFM による観察でも、直径 5nm の環状の構造体が観察されている。グラミシジン A のヘリックスの中央は親水性が高いのに対して、ヘリックスの外側は疎水性が高くなっている。従って、ヘキサマー構造における各グラミシジン A は、主に疎水相互作用で凝集している。また、グラミシジン A の内部が親水性で外側が疎水性という性質のために、ヘキサマー構造でもヘリックスの内部に水チャネルが形成されていた。これに対し、ヘキサマー構造の中央部分は、間隔が広いにも拘らず、水チャネルが形成されていなかった (図 2(a))。グラミシジン A のヘキサマー部分は、周辺の膜厚に比べて、膜垂直方向の高さが小さい (図 2(b))。従って、AFM 観察では、ヘキサマー中央部は周辺より低く観察される筈であるが、これも実験の結果を良く説明するものであった。

さらにグラミシジン A の濃度を上げたときの、膜のモフォロジー変化ならびに膜中でのグラミシジン A の凝集を探るために、ヘキサマーを4つ用意して計算を実施した。ヘキサマーの膜横方向での拡散は観察されたものの、20ns のシミュレーション中では、ヘキサマー構造同士が接近するまでの構造変化を観察することはできなかった。但しヘキサマー構造は安定で、それぞれが環状の構造を保っており、また水チャネルも形成されていることが確認できた。

### 4 発表、出版実績または予定

\*凝集構造の解析が完成次第、論文発表の予定。

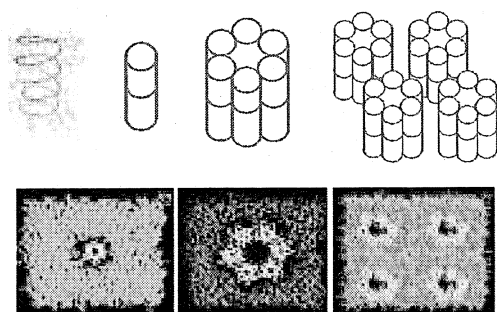


図1  
計算モデル

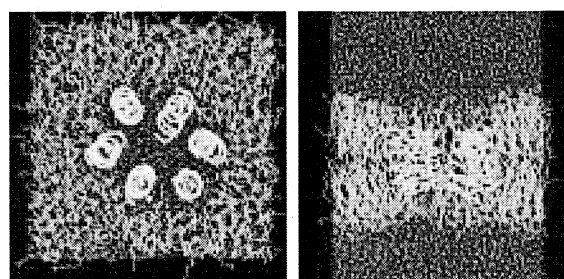


図2、計算結果  
ヘキサマーの安定性、と断面構造

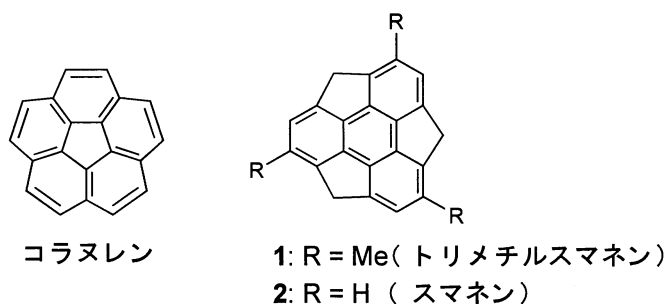
# ボウル型共役化合物の物性調査

## Properties of bowl-shaped aromatic compounds

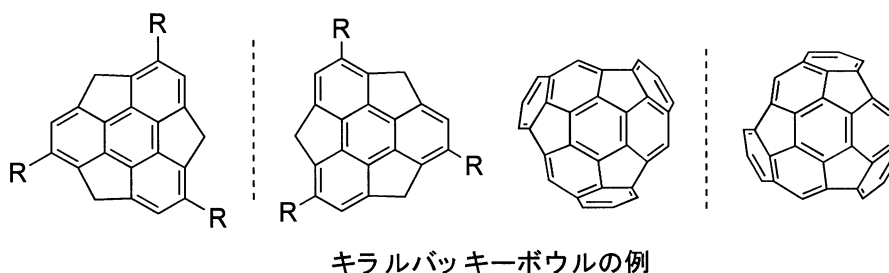
○櫻井 英博 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

コラヌレンやスマネンに代表される、フラーレンの部分骨格構造を有するボウル型共役化合物「バッキーボウル」は、単なるフラーレン類のモデル化合物としてのみならず、ボウル構造に立脚した独自の挙動、物性を示す。バッキーボウルの独特な動的挙動の一つに、ボウル構造の反転が知られている。溶液状態におけるボウル反転エネルギー障壁は浅いボウル構造 (深さは 0.89 Å) のコラヌレンは約 11 kcal/mol、やや深いボウル構造 (1.11 Å) のスマネン (2) は約 20 kcal/mol と実測されており、曲がった  $\pi$  共役面の外側と内側が速やかに相互変換することから、様々な応用が期待されている。



一方、バッキーボウルの中にはボウル構造自身にキラリティを有している誘導体が多く存在している。キラルバッキーボウルは、キラルカーボンナノチューブの先端構造に相当し、バッキーボウルを足がかりとしてチューブを成長させると、ボウルのキラリティ制御がそのままチューブ自身のキラリティ制御に対応するため、単一組成単層ナノチューブ合成の観点からもキラルバッキーボウルの合成およびその物性評価の研究は極めて重要である。多くのキラルバッキーボウルは、上記のボウル反転挙動がラセミ化過程に相当し、従現在主たる研究範囲となっている比較的浅いバッキーボウルの場合、ボウル反転障壁が小さいためにエナンチオマーとしての単離は困難を伴うことが予想される。従って、合成研究を行う前に、計算科学によってあらかじめボウル反転障壁を予測しておくことが、反応条件を考慮する際に極めて有益である。



そこで、今年度は最も単純な構造を有する  $C_{3v}$  対称キラルバッキーボウルであるトリメチルスマネン (化合物 1) をはじめとする様々なキラルバッキーボウルに関して、そのボウル反転障壁を計算により求め、実測値と比較する検討を行った。

### 2 研究方法、計算方法

全ての計算は GAUSSIAN03 プログラムにより、密度汎関数法 B3LYP を用いて行った。はじめに既に実測

値の知られているスマネン (2)、およびいくつかのコラヌレン誘導体に対して、ボウル反転障壁を計算して良い相関が得られる基底関数として 6-311+G(d,p) を選択した。今後の計算は全て構造最適化、電子状態解析ともにこの基底関数を用いて計算を行った。

### 3 研究成果

スマネン (2) のボウル反転障壁が実測値約 20 kcal/mol であるのに対し、B3LYP/6-311+G(d,p) で得られた値は 18.3 kcal/mol であり、その他のバッキーボウルと比較しても、上記の基底関数を用いた場合には多少実測値より小さな値が得られる。それを考慮してトリメチルスマネン (1) のボウル反転障壁を求めたところ、19.3 kcal/mol と 1 と比べ 1 kcal/mol だけ大きな値が得られた。従って、1 の実測値はおおよそ 21 kcal/mol 付近となることが予想された。得られた値からラセミ化半減期を求めたところ、9 min@20 °C, 2 h@0 °C, 2 day@-20 °C となり、合成の最終段階ならびに単離操作はすべて -20 °C 以下で行うこと、またラセミ化の速度を測定するのは 0 °C 前後が適していることが予想された。

以上の結果をふまえ、1 の合成の最終段階として、-40 °C 条件下での電極酸化反応を選択したところ、望みの 1 をホモキラル体として安定に合成、単離することが出来ることを見出した。得られた 1 のエナンチオマーは、-40 °C においては CD スペクトルの減衰は観測されない。一方、温度を上げると減衰、すなわちラセミ化の進行が確認され、0 °C における減衰の半減期を測定したところ 147 min と求められた。このことから 1 のボウル反転障壁は 21.1 kcal/mol であり、ほぼ予想した値であることがわかった。

このように、密度汎関数計算によるボウル反転障壁の予測は信頼性が高く、現在合成研究を行っている様々なキラルバッキーボウルのラセミ化速度の予測にも応用できるものと期待される。

### 4 発表、出版実績または予定

学会発表：

- 1) (一部★) 東林修平、櫻井英博、日本化学会第 87 春季年会、2D2-27、関西大学、2007 年 3 月
- 2) (一部★) 東林修平、櫻井英博、モレキュラーキラリティ、東京理科大学、2007 年 5 月
- 3) (一部★) S. Higashibayashi and H. Sakurai, International Symposium on Asymmetric Organocatalysis, Ohtsu, May, 2007.

発表論文

- 1) (一部★) S. Higashibayashi and H. Sakurai, in preparation

# 凝縮系ダイナミクスの多次元測定的解析と生体高分子の構造変化ダイナミクスに関する理論的研究

## Theoretical studies of condensed phase dynamics based on multi-dimensional measurements and structural change dynamics of biological systems

○齊藤 真司、金 鋼、小林 千草、矢ヶ崎 磨、Vrbka Lubos (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

非常に幅広い時間スケールにおける揺らぎや構造の変化を示すような凝縮系ダイナミクスや生体系の構造変化ダイナミクスの理解をするためのシミュレーションと理論解析を行った。具体的には以下の3つのテーマにすて研究を進めた

#### 1.1 多次元分光法による凝縮系ダイナミクスの解析

近年、様々な系の2次元赤外分光(2DIR)の実験が盛んに行われている。2DIRは系の電場に対する3次の応答を測定する手法であり、1次の応答を測定する通常の赤外分光に比べて格段に多くの情報を含んでいる。本研究は分子シミュレーションにより水の2DIRシグナルを計算し、その分子間モードに関する運動の詳細を明らかにすることを目的とする。

#### 1.2 過冷却液体・ガラス転移における遅い緩和現象の解析

ガラス転移現象は金属・高分子・単純液体などに共通してみられる液体状態から液体の不規則構造がそのまま凍結したアモルファス状固体への転移であり、その研究の歴史は極めて長い。特に低温になりガラス転移点近傍になると、粘性率や緩和時間といった輸送係数が急激に増大し、分子振動からゆっくりした構造緩和まで幅広い緩和時間分布を有することが大きな特徴として知られている。しかしながらどの運動モードが本質的でありガラス転移を引き起こしているのか未だ満足のいく答は得られていないのが現状であり、本研究ではガラス転移に関する最近にいくつかのトピックについて大規模分子動力学(MD)シミュレーションを用いた解析をすることで新しい知見集積を目指す。

#### 1.3 GTP結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

Rasは癌原遺伝子産物としてもよく知られたシグナル伝達タンパク質である。GTPと結合することにより活性型となったRasは、シグナルを伝え、最終的には核へ到達し細胞増殖が起こる。活性型に結合しているGTPの加水分解反応によりGDPと結合した不活性型に変わると、シグナル伝達を起こさない。そのため、GTPの加水分解を抑制する変異が起きると、細胞増殖が際限なく続き、細胞のガン化へとつながる。このように、Rasは細胞増殖の制御にかかわる重要なタンパク質であり、GTPの加水分解反応の解析は癌発生のメカニズムを知るうえで非常に重要となる。Rasの加水分解能は低く、生体内ではGAPと呼ばれるタンパク質との結合が必要となっている。これまでの実験研究により様々な知見が得られてきたが、GTPの加水分解反応に関する分子論的機構は未だに明らかになっていない。本研究では、GTP結合タンパク質Rasの生体機能、



とくに加水分解反応と構造変化・揺らぎの分子論的の解明を目指し、計算科学的手法に基づいた解析を進めている。

## 2 研究方法、計算方法

2DIRにおける3次の応答関数は非平衡分子動力学法と平衡状態における線形応答理論を組み合わせた手法により計算した。この方法で得られるのは $(t_1, t_2, t_3)$ の3個の時間の関数である時間領域の3次応答関数である。これを $t_1, t_3$ についてフーリエ変換することで振動数領域の2DIRシグナルが得られる。時間、振動数領域の双方のシグナルの $t_2$ 依存性を解析することにより、 $t_1$ における運動と $t_3$ における運動の相関を調べた。

過冷却液体の構造の解析にはモデルとしてこれまで数多くの研究がなされ、緩和時間や粘性率が非Arrhenius的に増大するfragileガラスのミニマムモデルとされる2成分ソフトコアポテンシャル系を採用し通常の分子動力学法に基づき行った。

GAP結合状態を含めたそれぞれの反応状態に対して全原子モデルを用いた分子動力学法計算を行い、ダイナミクスの解析を進めている。加水分解反応後に生成したPiやGAPが、どのようにRasから解離していくのかを調べるために、反応中間体(GDP+Pi)型のモデリングもあわせて行っている。本研究を通して、トラジェクトリから様々な性質や物理量を計算し、解析するツール開発も行っている。また、加水分解反応に直接関わる過程や水素結合構造ネットワーク構造の安定性に関する解析に関しては、電子状態計算(QM/MM)を用いた解析を進めている。

## 3 研究成果

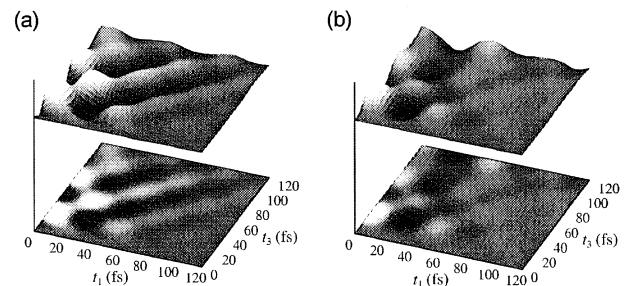
### 3.1 多次元分光法による凝縮系ダイナミクスの解析

時間領域の $t_2 < 30$  fsの応答関数では、強い対角的なシグナル(エコーシグナル)が見られる(図 a)。このエコーシグナルは $t_2$ の増加とともに徐々に失われ、200 fsでほとんど無くなってしまふ(図 b)。これは水分子の分子間モード(主に平衡振動)の相関がわずか数100 fsの時間スケールで失われていることを示している。実験と違い、計算では非現実的な環境を容易に再現することができる。分子の拡散的な

運動を拘束し、回転運動とわずかな分子間振動だけが許される条件でシミュレーションを行ったところ、 $t_2 > 200$  fsでもエコーシグナルが残った。このことから、水の運動の相関の減衰が主に水分子の拡散的な運動によることが明らかになった。振動数領域のシグナルでは平衡から並進への振動状態の遷移が見られた。この遷移は $t_2 \sim 50$  fsから見えるようになり、 $t_2 > 100$  fsではかなり目立つようになる。この遷移は前述の拡散運動を拘束した計算では見られない。以上の他にも、それぞれのピークとダイアグラムの対応、シグナル強度の $t_2$ 依存性の起源などについて解析を進めている。

### 3.2 過冷却液体・ガラス転移における遅い緩和現象の解析

凝固点以下のガラス転移点近傍にある過冷却液体において顕著な遅い緩和現象を示すといった特有の動的



時間領域のシグナル. (a)  $t_2 = 0$  fs.

(b)  $t_2 = 200$  fs.

挙動を解明するために、密度揺らぎの高次相関を含む多体相関関数を用いた解析を行った。多次元赤外あるいはラマン分光法を参照することで多次元観測量である密度揺らぎに対する多体相関関数を新しく提案し、通常の2体相関関数では見ることの出来ないガラス転移点近傍で特徴的な動的に不均一な粒子運動の時空間構造を捉えることを試みた。

近年、薄膜や多孔質媒体といった制限空間中のガラス転移現象に関して、理論・実験・シミュレーションから精力的に研究がなされている。特に最近になってガラス転移に対するモード結合理論が多孔質媒体中のガラス転移に応用され、多孔質密度が増加するとともに構造緩和特性が劇的に変化し新しいガラス相に変化することが予言されている。そこで本研究でMDシミュレーションによる検証を行うと、多孔質密度が高い領域でモード結合理論が予言するような緩和特性の変化と新しいガラス相を確認することができた。さらに新しいガラス相における遅い緩和現象は Lorentz gas から通常のガラス転移へのクロスオーバーによるものであることを明らかにした。

ガラス形成物質の多くでは拡散係数と粘性係数との間にある Stokes-Einstein 則が成り立たないことが実験的に報告されており最近多くの関心を集めている。本研究におけるMDシミュレーションではマイクロレオロジーの手法を援用し Stokes-Einstein の破れを確認することに成功し、さらに実験に対する指針を示した。

### 3.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

GTP/GDP 周辺の水素結合ネットワークの様相を解析した。分子動力学計算で得られた活性型、不活性型の水素結合ネットワーク構造は X 線構造解析の結果とほぼ一致した。また、GAP 結合型では、活性型と比べて GAP による影響（特に GAP の Arg finger からの GTP, Q61 への配位）により、GTP 周辺のネットワーク構造が変化していることが明らかとなった。これまでに、GDP と  $\text{AlF}_3$  を用いた GAP 結合型の X 線構造が測定されている。この構造は加水分解の TS 状態に近いと考えられており、近年行われている電子状態計算を用いた反応の解析はこの構造を基にしている。しかし、今回の計算で得られた GAP 結合型のネットワーク構造は実験構造とやや異なることが分かった。このことから、今までに提唱された反応経路とは異なる経路を通ることが示唆される。現在、分子動力学計算だけでなく電子状態計算 (QM/MM 法) も駆使し、加水分解反応がどのような反応経路を通るのかを調べており、反応機構の解明を進めている。

また、反応の各状態（反応中間状態も含む）での構造の違いや揺らぎについて解析を行った。その結果、状態間でのネットワーク構造の違い (GAP との結合を含む) が二次構造の違い (つまりタンパク質の構造変化) を引き起こしていることが分かった。また、GAP 結合により、タンパク質の揺らぎや GTP と結合する水分子の交代が抑えられることを明らかとした。この結果は Ras の加水分解反応における GAP の役割を示唆するものである。現在、相互作用エネルギーの解析などを進めている。

## 4 発表、出版実績または予定

★M. Kamiya, S. Saito and I. Ohmine, "Proton Transfer and Associated Molecular Rearrangements in Photocycle of Photoactive Yellow Protein; Role of Water Migration on Proton Transfer Reaction" *J. Phys. Chem. B* **111**, 2948-2956 (2007).

★T. Sumikama, S. Saito and I. Ohmine, "Mechanism of ion permeation in model channel; Free energy surface and dynamics of  $\text{K}^+$  ion transport in anion-doped carbon nanotube" *J. Phys. Chem. B* **110**, 20671-20677 (2006).

★S. Saito and I. Ohmine, "Fifth-order two-dimensional Raman spectroscopy of liquid water, crystalline ice Ih and

amorphous ices: Sensitivity to anharmonic dynamics and local hydrogen bond network structure” J. Chem. Phys. **125**, 084506 (2006).

★S. Saito, “Dynamics and hydrogen bond structure in water analyzed by using two-dimensional Raman spectroscopy and ion permeation dynamics in model channel”, Indo-Japan Joint Workshop on “New Frontiers of Molecular Spectroscopy”, Kobe (Japan), Sep 24-26 (2006).

★S. Saito, “Theoretical study of two-dimensional Raman spectroscopy of liquid and solid water”, 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama (Japan), Aug 20-25 (2006).

★S. Saito and I. Ohmine, “Theoretical study of two-dimensional Raman spectroscopy: Anharmonic dynamics and local hydrogen bond network structure in liquid and solid water”, 66th Okazaki Conference “Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena”, Okazaki (Japan), Aug 17-29 (2006).

★S. Saito, “Theoretical study of two-dimensional Raman spectroscopy and ion permeation dynamics”, Mini Workshop on Computational Aspects of Material Science, JAIST, Ishikawa (Japan), Jun 13 (2006).

★矢ヶ嶺 磨 齊藤真司 “水の分子間モードに関する 2DIR の解析” 第 1 回分子科学討論会発表予定

★金鋼 宮崎州正 齊藤真司 “多孔質中のガラス転移: ガラス転移からローレンツガスへのクロスオーバー” 日本物理学会第 62 回年次大会発表予定

★小林千草 齊藤真司 “GTP 結合タンパク質である Ras の分子動力学計算” 第 1 回分子科学討論会発表予定

★小林千草 齊藤真司 “GTP 結合タンパク質である Ras の分子動力学計算” 第 45 回日本生物物理学会発表予定

## 2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2.1項に掲載した。発表年度は必ずしも2007年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の分として載せてある。またプロジェクト別の提出状況を2.2項に掲載した。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため、複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも、明確にプロジェクト名が添付されずに提出されたものは提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされる。

### 2.1 ユーザ論文一覧

本年度提出された論文別刷数は計214件である。以下にその表題、著者名、発表誌名を掲載する。掲載順序は原則として当センターへ提出受付された順に通し番号をふってある。

1. **Effective One-Dimensional Dipole Moment Function for the OH Stretching Overtone Spectra of Simple Acids and Alcohols**  
Kaito TAKAHASHI, Michihiko SUGAWARA and Satoshi YABUSHITA /  
J. Phys. Chem., A 109 (2005) 4242-4251
2. **Quantum Dynamics Driven by Continuous Laser Fields Under Measurements: Towards Measurement-assisted Quantum Dynamics Control**  
M. SUGAWARA /  
J. Chem. Phys., 123 (2005) 204115
3. **Analysis of Interactions between Luciferase and Si Substrates Using Molecular Dynamics Simulations**  
Katsuhiko NISHIYAMA, Takanobu WATANABE, Tadatsugu HOSHINO and Iwao OHDOMARI /  
Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 1021-1025
4. **Behavior of Water Molecules in ATPase Pocket of Myosin**  
Kazunori YAMANAKA, Noriaki OKIMOTO, Saburo NEYA, Masayuki HATA and Tyuji HOSHINO /  
J. Mol. Struct. :THEOCHEM, 758 (2006) 97-105
5. **Estimation of Ligand-Receptor Binding Affinity from Fluctuation of Their Interface**  
Koji IWAMOTO, Hirotaka ODE, Masami OHTA, Takashi MISU, Masayuki HATA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO /  
Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L1370-L1372
6. **Common Semiopen Conformations of Mg<sup>2+</sup>-Free Ras, Rho, Rab, Arf, and Ran Proteins Combined with GDP and Their Similarity with GEF-Bound Forms**

- Kenichi MORI, Masayuki HATA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO /  
J. AM. CHEM. SOC. 127 (2005) 15127-15137
7. Analysis of Interactions between Green Fluorescent Protein and Silicon Substrates Using Molecular Dynamics Simulations  
Katsuhiko NISHIYAMA, Takanobu WATANABE, Tadatsugu HOSHINO and Iwao OHDOMARI /  
Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 8210-8215
8. A Theoretical Study on the Substrate Deacylation Mechanism of Class C  $\beta$ -Lactamase  
Masayuki HATA, Yoshikazu TANAKA, Yasuyuki FUJII, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO /  
J. Phys. Chem. B 109 (2005) 16153-16160
9. Quantum Chemical Study on the Deacylation Step of Human Chymase  
Yoshinori HIRANO, Naoki SHINMOTO, Masayuki HATA, Minoru TSUDA and Tyuji HOSHINO /  
J. Mol. Struct.:THEOCHEM 757 (2005) 19-27
10. Direct Alkenylation of Arylamines at the *ortho*-position with Magnesium Alkylidene Carbenoids and Some Theoretical Studies of the Reactions  
Tsuyoshi SATOH, Yumi OGINO and Kaori ANDO /  
Tetrahedron 61 (2005) 10262-10276
11. Theoretical Study on the Lithium — Halogen Exchange Reaction of 1, 1-Dihaloalkenes with Methyllithium and the Nucleophilic Substitution Reaction of the Resulting  $\alpha$ -Halo Alkenyllithiums  
Kaori ANDO / J. Org. Chem. 71 (2006) 1837-1850
12. Spectral Tuning of Photoactive Yellow Protein  
T. YAMATO, T. ISHIKURA, T. KAKITANI, K. KAWAGUCHI and H. WATANABE /  
Photochemistry and Photobiology 83 (2007) 323-327
13. Energy Transfer Pathways Relevant for Long-Range Intramolecular Signaling of Photosensory Protein Revealed by Microscopic Energy Conductivity Analysis  
Takakazu ISHIKURA and Takahisa YAMATO /  
Chem. Phys. Lett., 432 (2006) 533-537
14. Theoretical Prediction of Optical Absorption Maxima for Photosensory Receptor Mutants  
Kazutomo KAWAGUCHI and Takahisa YAMATO /  
Chem. Phys. Lett., 430 (2006) 386-390

15. Accurate Evaluation of the Absorption Maxima of Retinal Proteins Based on a Hybrid QM/MM Method  
Azuma MATSUURA, Hiroyuki SATO, Hirohiko HOUJOU, Shino SAITO, Tomohiko HAYASHI and Minoru SAKURAI /  
Journal of Computational Chemistry 27 (2006) 1623-1630
16. Linear-Scaling Molecular Orbital Calculations for the pKa Values of Ionizable Residues in Proteins  
Kazuki OHNO and Minoru SAKURAI /  
Journal of Computational Chemistry 27 (2006) 906-916
17. Molecular Dynamics Simulation of the M Intermediate of Photoactive Yellow Protein in the Crystalline State  
Shohei ARAI, Manabu TOGASHI, Mariko SHIOZAWA, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /  
Chem. Phys. Lett., 414 (2005) 230-233
18. A Quantum Chemical Method for Rapid Optimization of Protein Structures  
Mitsuhito WADA and Minoru SAKURAI /  
Journal of Computational Chemistry 26 (2004) 160-168
19. Quantum Chemical Study on the Affinity Maturation of 48G7 Antibody  
Kazuki OHNO, Mitsutoshi WADA, Seiji SAITO, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /  
Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 722 (2005) 203-211
20. First-Principles Studies on Metal Induced Gap States(MIGS) at Metal/High- $\kappa$  HfO<sub>2</sub> Interfaces  
T. NAKAOKA, K. SHIRAIISHI, Y. AKASAKA, T. CHIKYOW, K. YAMADA and Y. NARA /  
Extended Abstracts of the 2005 International Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, (2005) 860-861
21. Universal Theory of Workfunctions at Metal/Hf-based High-k Dielectrics Interfaces —Guiding Principles for Gate Metal Selection—  
K. SHIRAIISHI, Y. AKASAKA, S. MIYAZAKI, T. NAKAYAMA, T. NAKAOKA, G. NAKAMURA, K. TORII, H. FURUTOU, A. OHTA, P. AHMET, K. OHMORI, H. WATANABE, T. CHIKYOW, M. L. GREEN, Y. NARA and K. YAMADA /  
Technical Digest of IEEE International Electron Devices Meeting, Washington D. C. USA (2005) 43-46
22. New Theory of Effective Work Functions at Metal/High-k Dielectric Interfaces —Application to Metal/High-k HfO<sub>2</sub> And La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Interfaces —

- ECS Transactions 2 (2006) 25-40
23. Extensive Studies for Effects of Nitrogen Incorporation into Hf-based High- $k$  Gate Dielectrics  
N. UMEZAWA, K. SHIRAIISHI, H. WATANABE, K. TORII, Y. AKASAKA, S. INUMIYA, M. BOERO, A. UEDONO, S. MIYAZAKI, T. OHNO, T. CHIKYOW, K. YAMABE, Y. NARA and K. YAMADA /  
ECS Transactions 2 (2006) 63-78
24. Enhanced Si and B Diffusion in Semiconductor-grade SiO<sub>2</sub> and the Effect of Strain on diffusion  
Masashi UEMATSU, Hiroyuki KAGESHIMA, Shigeto FUKATSU, Kohei M. ITOH, Kenji SHIRAIISHI, Minoru OTANI and Atsushi OSHIYAMA /  
Thin Solid Films 508 (2006) 270-275
25. Oxygen-Vacancy-Induced Threshold Voltage Shifts in Hf-related High- $k$  Gate Stacks  
Kenji SHIRAIISHI, Keisaku YAMADA, Kazuyoshi TORII, Yasushi AKASAKA, Kiyomi NAKAJIMA, Mitsuru KONNO, Toyohiro CHIKYOW, Hiroshi KITAJIMA, Tsunetoshi ARIKADO and Yasuo NARA /  
Thin Solid Films 508 (2006) 305-310
26. Extended Treatment of Charge Response Kernel Comprising the Density Functional Theory and Charge Regulation Procedures  
Tateki ISHIDA and Akihiro MORITA / J. Chem. Phys., 125 (2006) 074112
27. Intermolecular Correlation Effect in Sum Frequency Generation Spectroscopy of Electrolyte Aqueous Solution  
Tatsuya ISHIYAMA and Akihiro MORITA / Chem. Phys. Lett., 431 (2006) 78-82
28. Molecular Dynamics Study of Gas — Liquid Aqueous Sodium Halide Interfaces. I. Flexible and Polarizable Molecular Modeling and Interfacial Properties  
Tatsuya ISHIYAMA and Akihiro MORITA / J. Phys. Chem. C 111 (2007) 721-737
29. Molecular Dynamics Study of Gas — Liquid Aqueous Sodium Halide Interfaces. II. Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectra  
Tatsuya ISHIYAMA and Akihiro MORITA / J. Phys. Chem. C 111 (2007) 738-748
30. Structural Stability and Electronic Structures of InP Nanowires: Role of Surface Dangling bonds on Nanowire Facets  
Toru AKIYAMA, Kohji NAKAMURA and Tomonori ITO / Phys. Rev., B 73 (2006) 235308-1-6

31. Stacking Sequence Preference of Pristine and Hydrogen-Terminated Si Nanowires on Si(111) Substrates  
Phys. Rev., B 74 (2006) 033307-1-4
32. Systematic Theoretical Investigations of Compositional Inhomogeneity in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Thin Films on GaN(0001)  
Tomonori ITO, Shingo INAHAMA, Toru AKIYAMA and Kohji NAKAMURA /  
J. Cryst. Growth 298 (2007) 186-189
33. Mechanism of Drug Resistance Due to N88S in CRF01\_ AE HIV-1 Protease, Analyzed by Molecular Dynamics Simulations  
Hirotaka ODE, Shou MATSUYAMA, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO, Junko KAKIZAWA and Wataru SUGIURA / J. Med. Chem. 50 (2007) 1768-1777
34. Implementation of  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Molecular Dynamics Simulation  
Hitomi YUKI, Yoshikazu TANAKA, Masayuki HATA, Hidenori ISHIKAWA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO / J. Comput. Chem. 28 (2007) 1091-1099
35. Computational Analysis of the Proton Translocation from Asp96 to Schiff Base in Bacteriorhodopsin  
Yoshiharu SATO, Masayuki HATA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO /  
J. Phys. Chem. B 110 (2006) 22804-22812
36. Substrate Deacylation Mechanisms of Serine- $\beta$ -lactamases  
Masayuki HATA, Yasuyuki FUJII, Yoshikazu TANAKA, Hidenori ISHIKAWA, Miho ISHII, Saburo NEYA, Minoru TSUDA and Tyuji HOSHINO /  
Biol. Pharm. Bull. 29 (2006) 2151-2159
37. Computational Simulations of HIV-1 Proteases — Multi-drug Resistance Due to Nonactive Site Mutation L90M  
Hirotaka ODE, Saburo NEYA, Masayuki HATA, Wataru SUGIURA and Tyuji HOSHINO / J. AM. CHEM. SOC. 128 (2006) 7887-7895
38. Mechanistic Study on the Oxidation of Anthocyanidin Synthase by Quantum Mechanical Calculation  
Jun-ichiro NAKAJIMA, Yoshiharu SATO, Tyuji HOSHINO, Mami YAMAZAKI and Kazuki SAITO / J. Biol. Chem. 281 (2006) 21387-21398
39. Effect of Pressure on the Vibrational Structure of Insensitive Energetic Material 5-Nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-one  
Reiko HIYOSHI, Yuji KOHNO, Osamu TAKAHASHI, Jun NAKAMURA, Yoshitaka YAMAGUCHI, Shinya MATSUMOTO, Nagao AZUMA and Kazuyoshi UEDA / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 9816-9827
40. Structure of Water Adsorbed on the Open Cu(110) Surface: H-up, H-down, or both?



- T. SCHIROS, S. HAQ, H. OGASAWARA, O. TAKAHASHI, H. OSTROM, K. ANDERSSON, L.G.M. PETTERSSON, A. HODGSON and A. NILSSON / Chem. Phys. Lett. 429(2006) 415-419
41. Inner-shell Excitation Spectroscopy and Fragmentation of Small Hydrogen-Bonded Clusters of Formic Acid after Core Excitations at the Oxygen *K* Edge  
Kiyohiko TABAYASHI, Keisuke YAMAMOTO, Osamu TAKAHASHI, Yusuke GEJO, Mitsuhiro ISEDA, Takashi TAMURA, Kenji HONMA, Isao H. SUZUKI, Shin-ichi NAGAOKA and Toshio IBUKI / J. Chem. Phys. 125 (2006) 194307-10
42. Origin of the  $\pi$ -Facial Stereoselectivity in the Addition of Nucleophilic Reagents to Chiral Aliphatic Ketones as Evidenced by High-Level *ab initio* Molecular-Orbital Calculations  
Osamu TAKAHASHI, Katsuyoshi YAMASAKI, Yuji KOHNO, Kazuyoshi UEDA, Hiroko SUEZAWA and Motohiro NISHIO / Chem. Asian J., 1(6) (2006) 852-859
43. Intramolecular CH $\cdots\pi$  and CH $\cdots$ O Interactions in the Conformational Stability of Benzyl Methyl ether Studied by Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and theoretical Calculations  
Kei SHIN-YA, Osamu TAKAHASHI, Yukiteru KATSUMOTO and Keiichi OHNO / J. Mol. Struct., 827 (2007) 155-164
44. Systematics of the Gradient on the Resonant Core-Hole State  
Osamu TAKAHASHI, Takayuki MATSUI, Akio KAWANO, Kiyohiko TABAYASHI and Katsuyoshi YAMASAKI / J. Mol. Struct. THEOCHEM 808 (2007) 35-40
45. Electron-ion-ion Triple-Coincidence Spectroscopic Study of Site-Specific Fragmentation Caused by Si:2p Core-Level Photoionization of F<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Vapor  
S. NAGAOKA, G. PRUMPER, H. FUKUZAWA, M. HINO, M. TAKEMOTO, Y. TAMENORI, J. HARRIES, I. H. SUZUKI, O. TAKAHASHI, K. OKADA, K. TABAYASHI, X. J. LIU, T. LISCHKE and K. UEDA / Phys. Rev. A 75 (2007) 020502(R)
46. The Anomeric Effect Revisited. A Possible Role of the CH/*n* Hydrogen Bond  
Osamu TAKAHASHI, Katsuyoshi YAMASAKI, Yuji KOHNO, Ryuta OHTAKI, Kazuyoshi UEDA, Hiroko SUEZAWA, Yoji UMEZAWA and Motohiro NISHIO / Carbohydr. Res., 342 (2007) 1202-1209
47. Origin of the *gauche* Preference of *n*-Propyl Halides and Related Molecules Investigated by *ab initio* MO Calculations: Importance of the CH/*n* Hydrogen Bond

- Osamu TAKAHASHI, Katsuyoshi YAMASAKI, Yuji KOHNO, Kazuyoshi UEDA, Hiroko SUEZAWA and Motohiro NISHIO / Chem. Phys. Lett. 440 (2007) 64-69
48. Photodissociation of  $Mg^+XCH_3$  (X=F, Cl, Br, and I) Complexes. I. Electronic Spectra and Dissociation Pathways  
Ari FURUYA, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / J. Chem. Phys. 125 (2006) 094309
49. Photodissociation of  $Mg^+XCH_3$  (X=F, Cl, Br, and I) Complexes. II. Fragment Angular and Energy distributions  
Ari FURUYA, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / J. Chem. Phys. 125 (2006) 094310
50. Photoinduced Dissociation Reactions of Silver Fluoride Cluster Ions  
N. HORI, A. FURUYA, M. TSURUTA, F. MISAIZU and K. OHNO /  
Eur. Phys. J. D 43 (2007) 41-44
51. Skeletal Relaxation Effect on the Charge Transfer State Formation of 4-Dimethylamino, 4'-Cyanostilbene  
Yoshiaki AMATATSU / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 8736-8743
52. Reaction Coordinate Analysis of the  $S_1$ - $S_0$  Internal Conversion of Azulene  
Yoshiaki AMATATSU and Yoko KOMURA / J. Chem. Phys. 125 (2006) 174311
53. Theoretical Studies on the Color-Tuning Mechanism in Retinal Proteins  
Kazuhiro FUJIMOTO, Shigehiko HAYASHI, Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Theory Comput. 3 (2007) 605-618
54. On the Color-Tuning Mechanism of Human-Blue Visual Pigment: SAC-CI and QM/MM Study  
Kazuhiro FUJIMOTO, Jun-ya HASEGAWA, Shigehiko HAYASHI and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett. 432 (2006) 252-256
55. Electronic Excitations of fluoroethylenes  
Sundaram ARULMOZHIRAJA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J. Chem. Phys. 126 (2007) 044306
56. On the  $O_2$  Binding of Fe-Porphyrin, Fe-Porphycene, and Fe-Corrphycene Complexes  
Hiroyuki NAKASHIMA, Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J. Comp. Chem., 27 (2006) 1363-1372
57. Electronic Circular Dichroism Spectrum of Uridine Studied by the SAC-CI Method  
Sareeya BUREEKAEW, Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI /  
Chem. Phys. Lett. 425 (2006) 367-371

58. C1s and O1s Photoelectron Satellite Spectra of CO with Symmetry-Dependent Vibrational Excitations  
M. EHARA, K. KURAMOTO, H. NAKATSUJI, M. HOSHINO, T. TANAKA, M. KITAJIMA, H. TANAKA, A. DE FANIS, Y. TAMENORI and K. UEDA /  
J. Chem. Phys. 125 (2006) 114304-1-10
59. Singly and Doubly Excited States of Butadiene, Acrolein, and Glyoxal: Geometries and Electronic Spectra  
Biswajit SAHA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J. Chem. Phys. 125 (2006) 014316-1-14
60. Symmetry-adapted-cluster/symmetry-adapted-cluster Configuration Interaction Methodology Extended to Giant Molecular Systems: Ring Molecular Crystals  
Hiroshi NAKATSUJI, Tomoo MIYAHARA and Ryoichi FUKUDA /  
J. Chem. Phys. 126 (2007) 084104
61. Elimination of Translational and Rotational Motions in Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory: Application of Møller-Plesset Perturbation Theory  
Minoru HOSHINO and Hiromi NAKAI / J. Chem. Phys. 124 (2006) 194110
62. Natural Atomic Orbital Based Energy Density Analysis: Implementation and Applications  
Takeshi BABA, Mari TAKEUCHI and Hiromi NAKAI /  
Chem. Phys. Lett. 424 (2006) 193-198
63. Hybrid Exchange-Correlation Functional for Core, Valence, and Rydberg Excitations: Core-Valence-Rydberg B3LYP  
Ayako NAKATA, Yutaka IMAMURA and Hiromi NAKAI /  
J. Chem. Phys. 125 (2006) 064109
64. Elimination of Translational and Rotational Motions in Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory: Contribution of the First-Order Rovibration Coupling  
Kaito MIYAMOTO, Minoru HOSHINO and Hiromi NAKAI /  
J. Chem. Theory Comput., 2 (2006) 1544-1550
65. Second-Order Møller-Plesset Perturbation Energy Obtained from Divide-and-Conquer Hartree-Fock Density Matrix  
Masako KOBAYASHI, Tomoko AKAMA and Hiromi NAKAI /  
J. Chem. Phys. 125 (2006) 204106
66. Analysis of Self-Interaction Correction for Describing Core Excited States  
Yutaka IMAMURA and Hiromi NAKAI / Int. J. Quant. Chem. 107 (2007) 23-29
67. Hybrid Treatment Combining the Translation- and Rotation-Free Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory with Generator Coordinate Method:

TRF-NOMO/GCM

- Keitaro SODEYAMA, Hiroaki NISHIZAWA, Minoru HOSHINO, Masato KOBAYASHI and Hiromi NAKAI / Chem. Phys. Lett. 433 (2007) 409-415
68. Grid-Based Energy Density Analysis: Implementation and Assessment  
Yutaka IMAMURA, Asuka TAKAHASHI and Hiromi NAKAI /  
J. Chem. Phys. 126 (2007) 034103
69. Molecular Orbital Study on the Oxidation Mechanism of Hydrazine and Hydroxylamine as Reducing Agents for Electroless Deposition Process  
Takuya SHIMADA, Amiko TAMAKI, Hiromi NAKAI and Takayuki HOMMA /  
Electrochemistry 75 (2007) 45-49
70. UV-Visible and  $^1\text{H}$  or  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopic Studies on the Specific Interaction between Lithium Ions and the Anion from Tropolone or 4-Isopropyltropolone (Hinokitiol) and on the Formation of Protonated Tropolones in Acetonitrile or Other Solvents  
Masashi HOJO, Tadaharu UEDA, Tomonori INOUE, Michitaka IKE, Masato KOBAYASHI and Hiromi NAKAI / J. Phys. Chem. B 111 (2007) 1759-1768
71. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Energy-Relaxation Process of the Protonated Water Dimer  
Yusuke YAMAUCHI, Shiho OZAWA and Hiromi NAKAI /  
J. Phys. Chem. A 111 (2007) 2062-2066
72. Density Functional Theory Study on the Reaction Mechanism of Reductants for Electroless Ag Deposition Process  
Takuya SHIMADA, Hiromi NAKAI and Takayuki HOMMA /  
J. Electrochem. Soc. 154 (2007) D273-D276
73. Extension of Energy Density Analysis to Periodic Boundary Condition Calculation  
Evaluation of Locality in Extended Systems  
Hiromi NAKAI, Yuji KURABAYASHI, Michio KATOUDA and Teruo ATSUMI /  
Chem. Phys. Lett. 438 (2007) 132-138
74. Wavelet Transform Analysis of *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulation: Application to Core-Excitation Dynamics of  $\text{BF}_3$   
Takao OTSUKA and Hiromi NAKAI / J. Comput. Chem. 28 (2007) 1137-1144
75. Application of Bond Energy Density Analysis(Bond-EDA) to Diels-Alder Reaction  
Takeshi BABA, Motoki ISHII, Yasuaki KIKUCHI and Hiromi NAKAI /  
Chem. Lett. 36 (2007) 616-617
76. Description of Core Excitations by Time-Dependent Density Functional Theory with LDA, GGA, Meta-GGA and Hybrid Functionals

- Y. IMAMURA, T. OTSUKA and H. NAKAI / *J. Comput. Chem.*, in press.
77. Implementation of Divide-and-Conquer Method Including Hartree-Fock Exchange Interaction  
T. AKAMA, M. KOBAYASHI and H. NAKAI / *J. Comput. Chem.*, in press.
78. Theoretical Design of Monofunctional Psoralen Compounds in Photochemotherapy  
A. NAKATA, T. BABA and H. NAKAI / *Bull. Chem. Soc. Jpn*, in press.
79. Energy Density Analysis of the Chemical Bond between Atoms in Perovskite-Type Hydrides  
Y. SHINZATO, H. YUKAWA, M. MORINAGA, T. BABA and H. NAKAI / *J. Alloys Compd.*, in press.
80. Extension of the Core-Valence-Rydberg B3LYP Functional to Core-Excited-State Calculations of Third-Row Atoms  
A. NAKATA, Y. IMAMURA and H. NAKAI / *J. Chem. Theory Comput.*, in press.
81. Development of Analytic Energy Gradient Method in Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory  
M. HOSHINO, Y. TSUKAMOTO and H. NAKAI / *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
82. Time-Domain Calculations of the Polarized Raman Spectra, the Transient Infrared Absorption Anisotropy, and the Extent of Delocalization of the OH Stretching Mode of Liquid Water  
Hajime TORII / *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 9469-9477
83. Comparison of Different Optical Processes of the Two-Dimensional Infrared Spectroscopy in the Effect of Intermolecular Vibrational Coupling Calculated in the Time Domain: The Case of Liquid *N,N*-Dimethylformamide  
Hajime TORII / *Vib. Spectrosc.* 42 (2006) 140-146
84. Modulations of Vibrational frequencies and Other Vibrational Properties of the C=O Stretching Mode of Liquid Acetone  
Hajime TORII, Maurizio MUSSO and Maria GRAZIA GIORGINI / *J. Mol. Liq.* 134 (2007) 129-135
85. Time-Domain Calculations of the Infrared and Polarized Raman Spectra of Tetraalanine in Aqueous Solution  
Hajime TORII / *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 5434-5444
86. Reverse Monte Carlo Analysis for Small-Angle Scattering of Expanded Fluid Hg: Connection to the Wide-Angle Structure Factor  
K. HAGITA, T. ARAI, M. INUI, K. MATSUDA and K. TAMURA / *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) 544-548

87. Two-Dimensional Pattern Reverse Monte Carlo Method for Modelling the Structures of Nano-Particles in Uniaxial Elongated Rubbers  
K. HAGITA, T. ARAI, H. KISHIMOTO, N. UMESAKI, Y. SHINOHARA and Y. AMEMIYA / J. Phys. Cond. Matter (2007) in press.
88. Theoretical Study on Superconductivity in Boron-Doped Diamond  
Tomonori SHIRAKAWA, Satoshi HORIUCHI, Yukinori OHTA and Hidetoshi FUKUYAMA / J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 014711
89. Orbital-Driven Spin-Singlet Formation in  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$   
T. SHIRAKAWA, Y. OHTA and T. MIZOKAWA / AIP Conference Proceedings Series 850 (2006) 1083-1084
90. Triplet Superconductivity in a Two-Chain Hubbard Model by the Ring-Exchange Mechanism  
T. SHIRAKAWA, S. NISHIMOTO and Y. OHTA / AIP Conference Proceeding Series 850 (2006) 625-626
91. Orbital Ordering and Spin-Singlet Formation in a Pyroxene Compound  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$   
T. SHIRAKAWA, Y. OHTA and T. MIZOKAWA / Physica B 378-380 (2006) 1056-1057
92. Ring Exchange Mechanism for Triplet Superconductivity in a Two-Chain Hubbard Model  
Y. OHTA, S. NISHIMOTO, T. SHIRAKAWA and Y. YAMAGUCHI / Physica B 378-380 (2006) 439-440
93. Phase Separation, Spin Polarization, and Triplet Superconductivity in the Hubbard Chains Coupled with Ferromagnetic Zigzag Bonds  
S. NISHIMOTO, T. SHIRAKAWA and Y. OHTA / J. Mag. Mag. Matter 310 (2007) 669-671
94. Spin-Triplet f-wave Superconductivity in One-Dimensional Triangular-Lattice Hubbard Models  
Y. OHTA, S. NISHIMOTO and T. SHIRAKAWA / J. Mag. Mag. Matter 310 (2007) 578-580
95. Spin-Triplet superconductivity in the Double-Chain Hubbard Model with Ferromagnetic Models  
T. SHIRAKAWA, Y. OHTA and S. NISHIMOTO / J. Mag. Mag. Matter 310 (2007) 663-665
96. Second Hyperpolarizabilities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Involving Phenalenyl Radical Units  
Masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohe

- KISHI, Suguru OHTA, Nozomi NAKAGAWA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 418 (2006) 142-147
97. *N*-Band Hubbard Models. III. Boson-Fermion and Interaction-Boson Models for High- $T_c$  Superconductivity  
K. YAMAGUCHI, M. NAKANO, H. NAGAO, M. OKUMURA, S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, S. YAMADA, D. YAMAKI, Y. KITAGAWA, R. TAKEDA and H. NITTA / Int. J. Quant. Chem., 106 (2006) 1052-1075
98. Monte Carlo Wavefunction Approach to the Exciton Dynamics of Molecular Aggregates with Exciton-Phonon Coupling  
S. OHTA, M. NAKANO, R. KISHI, H. TAKAHASHI and S. FURUKAWA / Chem. Phys. Lett., 419 (2006) 70-74
99. A QM/MM Study Combined with the Theory of Energy Representation: Solvation Free Energies for *anti/syn* Acetic Acids in Aqueous solution  
Takumi HORI, Hideaki TAKAHASHI, Masayoshi NAKANO, Tomoshige NITTA and Weitao YANG / Chem. Phys. Lett., 419 (2006) 240-244
100. Quantum Dynamics of Exciton Recurrence Motion in Dendritic Molecular Aggregates  
Hiroya NITTA, Mitsuo SHOJI, Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Daisuke YAMAKI and Kizashi YAMAGUCHI / J. Photo. Photo. A: Chemistry 178 (2006) 264-270
101. Second Hyperpolarizability of Phenalenyl Radical System Involving Acetylene  $\pi$ -Conjugated Bridge  
Suguru OHTA, Masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Benoit CHAMPAGEN, Edith BOTEK, Shin-ya UMEZAKI, Akihito TAKEBE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 420 (2006) 432-437
102. Second Hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) of Bisimidazole and Bistriazole Benzenes: Diradical Character, Charged State, and Spin State Dependences  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Suguru OHTA, Hideaki TAKAHASHI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Phys. Chem., A 110 (2006) 4238-4243
103. Monte Carlo Wavefunction Approach to the Dissipative Quantum-Phase Dynamics of Two-Component Bose-Einstein Condensates

- M. NAKANO, S. OHTA, R. KISHI, H. TAKAHASHI and S. FURUKAWA /  
Eur. Phys. J. D, 38 (2006) 523-532
104. Origin of the Enhancement of the Second Hyperpolarizability of Singlet Diradical Systems with Intermediate Diradical Character  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Akihito TAKEBE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Takashi KUBO, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI, Kizashi YAMAGUCHI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE and Edith BOTEK / J. Chem. Phys. 125 (2006) 074113
105. Second Hyperpolarizabilities of Polycyclic Diphenalenyl Radicals: Effects of *para/ortho* quinoid Structures and Central ring Modification  
Masayoshi NAKANO, Nozomi NAKAGAWA, Suguru OHTA, Ryohei KISHI, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 429 (2006) 174-179
106. Second Hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) of Open-Shell Singlet One-Dimensional Systems: Intersite Interaction Effects on the Average Diradical Character and Size Dependences of  $\gamma$   
Masayoshi NAKANO, Akihito TAKEBE, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Masahito NATE, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA and Kazuhiro NAKASUJI / Chem. Phys. Lett., 432 (2006) 473-479
107. Exciton Recurrence Motion in Aggregate Systems in the Presence of Quantized Optical Fields  
Masayoshi NAKANO, Suguru OHTA, Ryohei KISHI, Masahito NATE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Hiroya NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J Chem. Phys., 125 (2006) 234707
108. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizabilities of Tetrathiafulvalene (TTF) and Tetrathiapentalene (TTP) Using Highly Correlated *ab initio* MO and the Density Functional theory Methods  
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Synthetic Metals 156 (2006) 375-378
109. Singlet Biradical Character of Phenalenyl-Based Kekule Hydrocarbon with Naphthoquinoid Structure



- Takashi KUBO, Akihiro SHIMIZU, Mikio URUICHI, Kyuya YAKUSHI, Masayoshi NAKANO, Daisuke SHIOMI, Kazunobu SATO, Takeji TAKUI, Yasushi MORITA and Kazuhiro NAKASUJI / *Org. Lett.*, **9** (2007) 81-84
110. Computational Study on the Relative Acidity of Acetic Acid by the QM/MM Method Combined with the Theory of Energy Representation  
Takumi HORI, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Masayoshi NAKANO and Weitao YANG / *J. Phys. Chem., B* **111** (2007) 581-588
111. Novel Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Method Combined with the Theory of Energy Representation: Free Energy Calculation for the Beckmann Rearrangement Promoted by Proton Transfers in the Supercritical Water  
Hideaki TAKAHASHI, Kohsuke TANABE, Masataka AKETA, Ryohei KISHI, Shin-ichi FURUKAWA and Masayoshi NAKANO / *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 084508
112. Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons  
Kenji KAMADA, Koji OHTA, Takashi KUBO, Akihiro SHIMIZU, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Shin-ichi FURUKAWA, Kideaki TAKAHASHI and Masayoshi NAKANO / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 3544-3546
113. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizabilities of Phenalenyl Radical Systems Involving Acetylene and Vinylene Linkers: Diradical Character and Spin Multiplicity Dependences  
Suguru OHTA, masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Akihito TAKEBE, Shin-ya UMEZAKI, Masahito NATE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem., A* **111** (2007) 3633-3641
114. Theoretical Transition Probabilities for the  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$  System of AINC and AICN Isomers Based on Global Potential Energy Surfaces  
Ikuo TOKUE and Shinkoh NANBU / *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 224301
115. The Vibrational Structure of the  $X^1A_1-A^1B_1$  and  $A^1B_1-B^1A_1$  Band Systems of GeH<sub>2</sub>/GeD<sub>2</sub> Based on Global Potential Energy Surfaces  
Ikuo TOKUE, Shingo EBINA, Megumi KANAI and Shinkoh NANBU / *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 044313
116. Isotope Effects in the Dissociation of the  $B^1A_1$  State of SiH<sub>2</sub>, SiHD, and SiD<sub>2</sub> Using Three-Dimensional Wave Packet Propagation  
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / *J. Chem. Phys.*

- 124 (2006) 114308
117. Theoretical Studies on the Li<sup>+</sup> Ion Hydration System by the Molecular Dynamics Simulations with Ab Initio IMiC MO Method  
Shoji MORITA and Shogo SAKAI / Bull. Chem. Soc. Jpn. 79 (2006) 397-405
118. Theoretical Study on the Aromaticity of Transition States in Pericyclic Reactions  
Shogo KAKAI / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 6339-6344
119. Theoretical Studies on the Electrocyclic Reactions of Bis(allene) and Vinylallene, Role of Allene Group  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 9443-9450
120. Theoretical studies on the Ene Reaction Mechanisms of Propene and Cyclopropene with Ethylene and Cyclopropene: Concerted or Stepwise  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 12891-12899
121. Theoretical Studies on the Role of Bridging Group of Cp Ligands for the Ziegler-Natta Catalysis  
Shogo SAKAI / J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 804 (2007) 35-39
122. *N*-Band Hubbard Models. III. Boson-Fermion and Interaction-Boson Models for High-T<sub>c</sub> Superconductivity  
K. YAMAGUCHI, M. NAKANO, H. NAGAO, M. OKUMURA, S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, S. YAMADA, D. YAMAKI, Y. KITAGAWA, R. TAKEDA and H. NITTA / Int. J. Quant. Chem. 106 (2006) 1052-1075
123. Recent Development of Multireference Density Functional Theory  
Shusuke YAMANAKA, Kazuto NAKATA, Toshikazu TAKADA, Koichi KUSAKABE, Jesus M. UGALDE and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Lett., 35 (2006) 242-247
124. Multireference Density Functional Theory With Orbital-Dependent Correlation Corrections  
Shusuke YAMANAKA, Kazuto NAKATA, Takeshi UKAI, Toshikazu TAKADA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 106 (2006) 3312-3324
125. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizabilities of Tetrathiafulvalene (TTF) and Tetrathiapentalene (TTP) Using Highly Correlated ab initio MO and the Density Functional Theory Methods  
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Synthetic Metals 156 (2006) 375-378
126. CASSCF Version of Density Functional Theory  
K. NAKATA, T. UKAI, S. YAMANAKA, T. TAKADA and K. YAMAGUCHI /

- Int. J. Quant. Chem., 106 (2006) 3325-3333
127. A Hybrid Density-Functional Study of the One-Dimensional Ferromagnetic Ordering of (BDTA) [Ni(mnt)<sub>2</sub>]  
Chem. Phys. Lett., 420 (2006) 397-400  
Takeshi TANIGUCHI, Takashi KAWAKAMI, Youhei NISHIMURA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 420 (2006) 397-400
128. Resonating Broken-Symmetry Approach to Biradicals and Polyradicals  
R. TAKEDA, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 106 (2006) 3303-3311
129. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes III: Full Geometry Optimization and Vibration Analysis of Ferredoxin-Type [2Fe-2S] Cluster  
Mitsuo SHOJI, Kenichi KOIZUMI, Takeshi TANIGUCHI, Yasutaka KITAGAWA, Shusuke YAMANAKA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 107 (2007) 116-133
130. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes IV: Hybrid-DFT Study of Rieske-Type [2Fe-2S] Clusters  
Mitsuo SHOJI, Kenichi KOIZUMI, Yasutaka KITAGAWA, Shusuke YAMANAKA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 107 (2006) 609-627
131. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes V: Hybrid-DFT Studies of the Inorganic [8Fe-7S] Core  
M. SHOJI, K. KOIZUMI, Y. KITAGAWA, S. YAMANAKA, M. OKUMURA, K. YAMAGUCHI, Y. OHKI, Y. SUNADA, M. HONDA and K. TATSUMI / Int. J. Quant. Chem., 106 (2006) 3288-3302
132. A General Algorithm for Calculation of Heisenberg Exchange Integrals  $J$  in Multispin Systems  
M. SHOJI, K. KOIZUMI, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 432 (2006) 343-347
133. Hybrid-Density Functional Study of Magnetism and Ligand Control in Ni<sub>9</sub> Complexes  
Mitsuo SHOJI, Kenichi KOIZUMI, Tomohiro HAMAMOTO, Yasutaka KITAGAWA, Shusuke YAMANAKA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 421 (2006) 483-487
134. Theoretical Study on the Electronic Structure of [4Fe-4S] Cluster  
M. SHOJI, K. KOIZUMI, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Lecture Series on Computer and

- Computational sciences, Brill Academic Publishers, Netherlands 7 (2006) 499-502
135. The Electronic Structure and Magnetic Property of  $\mu$ -Hydroxo Bridged Manganese Porphyrin Dimer  
K. KOIZUMI, M. SHOJI, Y. KITAGAWA, H. OHOYAMA, T. KASAI and K. YAMAGUCHI / Eur. Phys. J. D 38 (2006) 193-197
136. Quantum Dynamics of Exciton Recurrence Motion in Dendritic Molecular Aggregates  
Hiroya NITTA, Mitsuo SHOJI, Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Daisuke YAMAKI and Kizashi YAMAGUCHI / J. Photochem. Photobio. A: Chemistry 178 (2006) 264-270
137. Second Hyperpolarizabilities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Involving Phenalenyl Radical Units  
Masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Nozomi NAKAGAWA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 418 (2006) 142-147
138. Second Hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) of Bisimidazole and Bistriazole Benzenes: Diradical Character, Charged State, and Spin State Dependences  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Suguru OHTA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 4238-4243
139. Origin of Enhancement of the Second Hyperpolarizability of Singlet Diradical Systems with Intermediate Diradical Character  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Akihito TAKEBE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Takashi KUBO, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI, Kizashi YAMAGUCHI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE and Edith BOTEK / J. Chem. Phys. 125 (2006) 074113
140. Second Hyperpolarizabilities of Polycyclic Diphenalenyl Radicals: Effects of *para/ortho* quinoid Structures and Central Ring Modification  
Masayoshi NAKANO, Nozomi NAKAGAWA, Suguru OHTA, Ryohei KISHI, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett. 429

(2006) 174-179

141. Exciton Recurrence Motion in Aggregate Systems in the Presence of Quantized Optical Fields  
Masayoshi NAKANO, Suguru OHTA, Ryohei KISHI, Masahito NATE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Hiroya NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys. 125 (2006) 234707
142. Second Hyperpolarizability of Phenalenyl Radical System Involving Acetylene  $\pi$ -conjugated Bridge  
Suguru OHTA, Masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Shin-ya UMEZAKI, Akihito TAKEBE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 432-437
143. Dimerization and Double Proton Transfer-Induced Tautomerism of 4(3*H*)-Pyrimidinone in Solution Studied by IR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations  
Adchara PADERMSHOKE, Yukiteru KATSUMOTO and Midako AIDA / J. Phys. Chem. B 110 (2006) 26388-26395
144. H-Bond Patterns and Structure Distributions of Water Octamer (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> at Finite Temperatures  
Toshiko MIYAKE and Misako AIDA / Chem. Phys. Lett. 427 (2006) 215-220
145. Population of 6-Enol Form is Higher in 8-Oxoguanine than in Guanine  
Tomoki YOSHIDA and Misako AIDA / Chem. Lett., 35 (8)(2006) 924-925
146. Ab Initio MO and Quasi-Classical Direct ab initio MD Studies on the Nitrogen Inversion of Trimethylamine  
Masato TANAKA and Misako AIDA / Chem. Phys. Lett., 417 (2006) 316-319
147. A Quantum Chemical Study of the Catalysis for Cytidine Deaminase: Contribution of the Extra Water Molecule  
Toshiaki MATSUBARA, Masashi ISHIKURA and Misako AIDA / J. Chem. Inf. Model. 46 (2006) 1276-1285
148. Synthesis and Properties of Higher Homologs of Extended TTP Donors  
Y. MISAKI, A. KUBO, W. MATSUDA, H. FUENO and K. TANAKA / Current Applied Physics 6 (2006) 934-936
149. Vibronic Coupling in Benzene Cation and Anion: Vibronic Coupling and Frontier Electron Density in Jahn-Teller Molecules  
Ken TOKUNAGA, Tohru SATO and Kazuyoshi TANAKA / J. Chem. Phys. 124

- (2006) 154303
150. Atomic Geometry and Stability of Mono-, Di-, and Trivacancies in Graphene  
Kazuaki YAMASHITA, Mineo SAITO and Tatsuki ODA / Jpn. J. Appl. Phys., 45  
(2006) 6534-6536
151. Magnetic Anisotropies of Iron on the Low Index Platinum Surface  
M. TSUJIKAWA, A. HOSOKAWA and T. ODA / J. Magn. Magn. Mater., 310  
(2007) 2189-2191
152. Electronic Structure and Magnetism of Fe Wire in Carbon Nanotubes  
H. SHIROISHI, T. ODA and N. FUJIMA / J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007)  
1640-1641
153. Structure and Magnetism in Carbon Nanotubes Including Magnetic Wire  
H. SHIROISHI, T. ODA, H. SAKASHITA and N. FUJIMA / Eur. Phys. J. D 43  
(2007) 129-132
154. Atomic Hydrogen Transmission Through Five-membered Carbon Ring by the  
Mechanism of Non-adiabatic Tunneling  
Shinkoh NANBU, Toshimasa ISHIDA and Hiroki NAKAMURA / Chem. Phys.,  
324 (2006) 721-732
155. Theoretical Transition Probabilities for the  $A''\text{II-X}^1\Sigma^+$  System of AINC and AICN  
Isomers Based on Global Potential Energy Surfaces  
Ikuo TOKUE and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys. 124 (2006) 224301
156. HOCl Ro-Vibrational Bound-State Calculations for Nonzero Total Angular  
Momentum  
Hong ZHANG, Sean C. SMITH, Shinkoh NANBU and Hiroki NAKAMURA / J.  
Phys. Chem. A 110 (2006) 5468-5474
157. Isotope Effects in the Dissociation of the  $B^1A_1$  State of SiH<sub>2</sub>, SiHD, and SiD<sub>2</sub> Using  
Three-Dimensional Wave Packet Propagation  
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys.,  
124 (2006) 114308
158. Laser Control of Reactions of Photoswitching Functional Molecules  
Hiroyuki TAMURA, Shinkoh NANBU, Toshimasa ISHIDA and Hiroki  
NAKAMURA / J. Chem. Phys., 125 (2006) 034307
159. *Ab initio* Nonadiabatic Quantum Dynamics of Cyclohexadiene/Hexatriene  
Ultrafast Photoisomerization  
Hiroyuki TAMURA, Shinkoh NANBU, Toshimasa ISHIDA and Hiroki  
NAKAMURA / J. Chem. Phys., 124 (2006) 084313
160. Theoretical Study of Water-Induced Oxidation Reaction on a Bare Si Surface: H<sub>2</sub>O

- + Si(100)—(2 x 1)  
 Hidekazu WABANABE, Shinkoh NANBU, Zhi-HONG WANG and Mutsumi AOYAGI / Chem. Phys. Lett., 424 (2006) 133-138
161. Theoretical Study on the Structure and the Frequency of Isomers of the Naphthalene Dimer  
 Morihisa SAEKI, Hiroshi AKAGI and Masaaki FUJII / J. Chem. Theory Comput. 2 (2006) 1176-1183
162. Structure of the Jet-Cooled 1-Naphthol Dimer Studied by IR Dip Spectroscopy: Cooperation between the  $\pi$ - $\pi$  Interaction and the Hydrogen Bonding  
 Morihisa SAEKI, Shin-ichi ISHIUCHI, Makoto SAKAI and Masaaki FUJII / J. Phys. Chem. A 111 (2007) 1001-1005
163. Size Selective Extraction of *N,N,N',N'*-Tetraoctyldingycolamide and the Structure of Its Divalent Metal Complex  
 Yuji SASAKI, TomoMASAKI and Morihisa SAEKI / Chem. Lett., 36 (2007) 488-489
164. Syntheses, Structures, and DFT Calculations of Phosphenium Phosphite Complexes of Molybdenum: Preference of Nonbridging Form to Bridging Form of a Donor Group  
 Hiroshi NAKAZAWA, Yasutaka MIYOSHI, Takafumi KATAYAMA, Tsutomu MIZUTA, Katsuhiko MIYOSHI, Noriko TSUCHIDA, Ayako ONO and Keiko TANAKO / Organometallics 25 (2006) 5913-5921
165. Theoretical Study of Geometries and Electronic Transition of Color-Switching Molecules: Tetra-Aza Macrocyclic and Its Zinc Complexes  
 Zhenxia ZHU, Keiko TAKANO, Ayako FURUHAMA, Shojiro OGAWA and Shinji TSUCHIYA / Bull. Chem. Soc. Jpn. 80 (2007) 686-693
166. Spectroscopy of Ru(II) Polypyridyl Complexes Used as Intercalators in DNA: Towards a Theoretical Study of the Light Switch Effect  
 Michiko ATSUMI, Leticia GONZALEZ and Chantal DANIEL / J. Photochem. Photobiol. A: Chem., in press (2007)
167. Electronic Structure of Finite-Length Carbon Nanotubes: Crossover from Fullerenes to Nanotubes  
 Susumu OKADA / NANO: Brief Reports and Reviews 2 (2007) 51-57
168. Orientation Dependence of Magnetic Moment on Double-Walled Nanotubes with Topological Line Defects  
 Susumu OKADA, Kyoko NAKADA and Takazumi KAWAI / Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 103120

169. Ferromagnetic Spin Ordering on Carbon Nanotubes with Topological Line Defects  
Susumu OKADA, Kyoko NAKADA, Kei KUWABARA, Kota DAIGOKU and Takazumi KAWAI / *Phys. Rev. B* 74 (2006) 121412
170. Effect of Encapsulated Atoms on the Electronic Structure of the Fullerene Cage: A Case Study on  $\text{La}_2@C_{78}$  and  $\text{Ti}_2C_2@C_{78}$  Via Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy  
Shojun HINO, Masayuki KATO, Daisuke YOSHIMURA, Hiroe MORIBE, Hisashi UMEMOTO, Yasuhiro ITO, Toshiki SUGAI, Hisanori SHINOHARA, Minoru OTANI, Yoshihide YOSHIMOTO and Susumu OKADA / *Phys. Rev. B* 75 (2007) 125418
171. Radical-breathing Mode Frequencies for Nanotubes Encapsulating Fullerenes  
Susumu OKADA / *Chem. Phys. Lett.* 438 (2007) 59-62
172. Formation of Titanium-Carbide in a Nanospace of  $C_{78}$  Fullerenes  
Minoru OTANI, Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / *Chem. Phys. Lett.* 438 (2007) 274-278
173. Electronic Structure and Photochemistry of Inorganic Photochromic Complex  $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}'\text{-Diethylethylenediamine})_2]^{2+}$ : Planar-Tetrahedral Geometry Change Accompanied with  $d^9$ - $d^{10}$  Electronic Transition  
Hirotohi MORI, Kazumi ISHII and Eisaku MIYOSHI / *J. Theo. and Comput. Chem.* 5 (2006) 887-894
174. Computational Research of the Electronic Structure of Benzene Trimer Cation by ab initio Method  
M. MINE, H. MORI, M. OGATA, S. TANAKA, T. TSUTSUI and E. MIYOSHI / *Chem. Phys. Lett.* 438 (2007) 157-161
175. Raman Scattering and Lattice Stability of  $\text{NaAlH}_4$  and  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$   
H. YUKAWA, N. MORISAKU, Y. LI, K. KOMIYA, R. RONG, Y. SHINZATO, R. SEKINE and M. MORINAGA / *J. Alloys Comp.*, in press
176. Energy Density Analysis of the Chemical Bond Between Atoms in Perovskite-type Hydrides  
Yoshifumi SHINZATO, Hiroshi YUKAWA, Masahiko MORINAGA, Takeshi BABA and Hiromi NAKAI / *J. Alloys. Comp.*, in press
177. Quantum Mechanical Study of the Proton Transfer via a Peptide Bond in the Novel Proton Translocation Pathway of Cytochrome *c* Oxidase  
Yu TAKANO and Haruki NAKAMURA / *Chem. Phys. Lett.*, 430 (2006) 149-155
178. Transition States of Binap—Rhodium(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Theoretical Studies on the Origin of the Enantioselectivity  
Seiji MORI, Thom VREVEN and Keiji MOROKUMA / *Chem. Asian J.* 1 (2006)



391-403

179. On the Ionization Energy of  $\text{CF}_3\text{SF}_5$  in the Valence Region Measured by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy  
T. IBUKI, Y. TAMENORI, K. OKADA, M. TAKEMOTO, S. NAGAOKA, Y. MORISHITA and I. H. SUZUKI / *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **152** (2006) 96-99
180. Dynamics of Photoexcited States in One-Dimensional Dimerized Mott Insulators  
Nobuya MAESHIMA and Kenji YONEMITSU / *Phys. Rev. B* **74** (2006) 155105
181. The Electronic Structure of C.I. Pigment Red 209  
Takatoshi SENJU and Jin MIZUGUCHI / *Dyes and Pigments* (2007) in press
182. Dissociation Mechanisms of Cluster Ions Resolved Using *ab-initio* Molecular Orbital Calculations  
S. T. NAKAGAWA, I. SUZUE, M. ITOH, M. KAGEYAMA, Y. MIZUNO and H. J. WHITLOW / *Journal of Nuclear Materials* **363-365** (2007) 1289-1293
183. Energetics of Ice Nanotubes and Their Encapsulation in Carbon Nanotubes from Density-Functional theory  
Takahiro KURITA, Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. B* **75** (2007) 205424
184. Quantum Treatment of Hydrogen Nuclei in Primary Kinetic Isotope Effects in a Thermal [1,5]-Sigmatropic Hydrogen (or Deuterium) Shift from (Z)-1,3-Pentadiene  
Yasuaki ITOU, Seiji MORI, Taro UDAGAWA, Masanori TACHIKAWA, Takayoshi ISHIMOTO and Umpei NAGASHIMA / *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 261-267
185. Mass Spectrometric and Theoretical Studies on the Fragmentation Mechanism of Protonated Molecules and Molecular Radical Cations of Organometallic Compounds with Si-C, Si-Si, Ge-C and Ge-Ge Bonds  
Takae TAKEUCHI, Yuko SHIRAI, Yuriko MATSUMURA, Kaoru IWAI, Takaomi MATSUTANI, Joji OSHITA and Akinobu NAKA / *Surf. Interface Anal.*, **38** (2006) 1650-1653
186. A Molecular Analysis of the Vibrational Energy Relaxation Mechanism of the  $\text{CN}^-$  Ion in Water Based Upon Path Integral Influence Functional Theory Combined with a Dipole Expansion of the Solute-Solvent Interaction  
Yoshiyuki OKAMOTO, Taiji MIKAMI, Noriyuki YOSHIII and Susumu OKAZAKI / *Journal of Molecular Liquids* **134** (2007) 34-39
187. A Molecular Dynamics Study of Free Energy of Micelle Formation for Sodium

- Dodecyl Sulfate in Water and its Size Distribution  
 Noriyuki YOSHII, Kensuke IWAHASHI and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys. 124 (2006) 184901
188. A Surface Hopping Method for Chemical Reaction Dynamics in Solution Described by Diabatic Representation: An Analysis of Tunneling and Thermal Activation  
 Atsushi YAMADA and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys. 124 (2006) 094110
189. Free Energy of Water Permeation into Hydrophobic Core of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle by Molecular Dynamics Calculation  
 Noriyuki YOSHII and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys. 126 (2007) 096101
190. A Molecular Dynamics Study of Surface Structure of Spherical SDS Micelles  
 Noriyuki YOSHII and Susumu OKAZAKI / Chem. Phys. Lett. 426 (2006) 66-70
191. A Molecular Dynamics Study of Structural Stability of Spherical SDS Micelle as a Function of Its Size  
 Noriyuki YOSHII and Susumu OKAZAKI / Chem. Phys. Lett. 425 (2006) 58-61
192. Energetics, Electronic Properties, and Geometries of B-Doped Diamond: A First-Principles Study  
 S. SAITO, T. MAEDA and T. MIYAKE / Diamond Electronics – Fundamentals to Applications, edited by P. BERGONZO, R. GAT, R. B. JACKMAN and C. E. NEBEL (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 956 (2007) Warrendale, PA J14-03
193. Electronic Structure and Energetics of MgB<sub>2</sub> Nanotube  
 S. SAITO, S. G. LOUIE and M. L. COHEN / J. Phys. Soc. Jpn. 76(2007) 043707
194. Site Selectivities of Alkali Ions in CsRb<sub>2</sub>C<sub>60</sub> and Cs<sub>2</sub>RbC<sub>60</sub> Superconductors  
 S. SAITO, S. G. LOUIE and M. L. COHEN / Solid State Commun. 142(2007) 186
195. Carbon Monoxide Inside an Open-Cage Fullerene  
 Sho-ichi IWAMATSU, Christopher M. STANISKY, R. JAMES CROSS, Martin SAUNDERS, Naomi MIZOROGI, Shigeru NAGASE and Shizuaki MURATA / Angrew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 5337-5340
196. Modified Oxygen Vacancy Induced Fermi Level Pinning Model Extendable to P-Metal Pinning  
 Yasushi AKASAKA, Genji NAKAMURA, Kenji SHIRAISHI, Naoto UMEZAWA, Kikuo YAMABE, Osamu OGAWA, Myoungbum LEE, Toshio AMIAKA, Tooru KASUYA, Heiji WATANABE, Toyohiro CHIKYOW, Fumio OOTSUKA, Yasuo NARA and Kunio NAKAMURA / Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L1289-L1292
197. Introduction of Defects into HfO<sub>2</sub> Gate Dielectrics by Metal-Gate Deposition Studied Using x-ray Photoelectron Spectroscopy and Positron Annihilation

- UEDONO, T. NAITO, T. OTSUKA, K. YAMABE, S. MIYAZAKI, H. WATANABE, N. UMEZAWA, T. CHIKYOW, Y. AKASAKA, S. KAMIYAMA, Y. NARA and K. YAMADA / J. Appl. Phys. 100 (2006) 064501
198. Real-Space Density-Functional Calculations for Si Divacancies with Large Size Supercell Models  
J. -I. IWATA, A. OSHIYAMA and K. SHIRAIISHI / Physica B 376-377 (2006) 196-199
199. Unique Behavior of F-Centers in High-*k* Hf-Based Oxides  
N. UMEZAWA, K. SHIRAIISHI, T. OHNO, M. BOERO, H. WATANABE, T. CHIKYOW, K. TORII, K. YAMABE, K. YAMADA and Y. NARA / Physica B 376-377 (2006) 392-394
200. Mechanism of Oxide Deformation During Silicon Thermal Oxidation  
H. KAGESHIMA, M. UEMATSU, K. AKAGI, S. TSUNEYUKI, T. AKIYAMA and K. SHIRAIISHI / Physica B 376-377 (2006) 407-410
201. Theoretical Studies on the Physical Properties of Poly-Si and Metal Gates/HfO<sub>2</sub> Related High-K Dielectrics Interfaces  
Kenji Shiraishi, Kazuyoshi TORII, Yasushi AKASAKA, Takashi NAKAYAMA, Takashi NAKAOKA, Seiichi MIYAZAKI, Toyohiro CHIKYOW, Keisaku YAMADA and Yasuo NARA / ECS Transactions, 1(5) (2006) 479-493
202. Asymmetric Distribution of Charge Trap in HfO<sub>2</sub>-Based High-K Gate Dielectrics  
K. HIGUCHI, T. NAITO, A. UEDONO, K. SHIRAIISHI, K. TORII, M. BOERO, T. CHIKYOW, S. YAMASAKI, K. YAMADA, R. HASUNUMA and K. YAMABE / ECS Transactions 1 (5) (2006) 777-788
203. Physics of Metal/High-*k* Interfaces  
Takashi NAKAYAMA, Kenji SHIRAIISHI, Seiichi MIYAZAKI, Yasushi AKASAKA, Takashi NAKAOKA, Kazuyoshi TORII, Akio OHTA, Parhat AHMET, Kenji OHMORI, Naoto UMEZAWA, Heiji WATANABE, Toyohiro CHIKYOW, Yasuo NARA, Hiroshi IWAI and Keisaku YAMADA / ECS Transactions, 3(3) (2006) 129-140
204. Wide Controllability of Flatband Voltage in La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gate Stack Structures – Remarkable Advantages of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over HfO<sub>2</sub> –  
K. OHMORI, P. AHMET, K. SHIRAIISHI, K. YAMABE, H. WATANABE, Y. AKASAKA, N. UMEZAWA, K. NAKAJIMA, M. YOSHITAKE, T. NAKAYAMA, K. S. CHANG, K. KAKUSHIMA, Y. NARA, M. L. GREEN, H. IWAI, K. YAMADA and T. CHIKYOW / ECS Transactions 3(3) (2006) 351-362
205. Observation of Si Emission During Thermal Oxidation of Si(001) with

- High-Resolution RBS  
S. HOSOI, K. NAKAJIMA, M. SUZUKI, K. KIMURA, Y. SHIMIZU, S. FUKATSU, K. M. ITOH, M. UEMATSU, H. KAGESHIMA and K. SHIRAIISHI / Nucl. Inst. Methods in Physics Research B 249 (2006) 390-393
206. Isotopic Labeling Study of the Oxygen Diffusion in HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si  
Ming ZHAO, Kaoru NAKAJIMA, Motofumi SUZUKI, Kenji KIMURA, Masashi UEMATSU, Kazuyoshi TORII, Satoshi KAMIYAMA, Yasuo NARA, Heiji WATANABE, Kenji SHIRAIISHI, Toyohiro CHIKYOW and Keisaku YAMADA / Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 133510
207. Mechanism of Remote Conjugate Addition of Lithium Organocuprates to Polyconjugated Carbonyl Compounds  
Naohiko YOSHIKAI, Tatsuya YAMASHITA and Eiichi NAKAMURA / Chem. Asian J. 1 (2006) 322-330
208. Bimetallic Synergism in Alkyne Silylformylation Catalyzed by a Cobalt – Rhodium Mixed – Metal Cluster  
Naohiko YOSHIKAI, Masahiro YAMANAKA, Iwao OJIMA, Keiji MOROKUMA and Eiichi NAKAMURA / Organometallics 25 (2006) 3867-3875
209. Aminohydroxyphosphine Ligand for the Copper-Catalyzed Enantioselective Conjugate Addition of Organozinc Reagents  
Alakananda HAJRA, Naohiko YOSHIKAI and Eiichi NAKAMURA / Org. Lett., 8 (2006) 4153-4155
210. 2,3-Disubstituted Benzofuran and Indole by Copper-Mediated C-C Bond Extension Reaction of 3-Zincobenzoheterole  
Masaharu NAKAMURA, Laurean LLIES, Saika OTUBO and Eiichi NAKAMURA / Org. Lett., 8 (2006) 2803-2805
211. Indium-Catalyzed 2-Alkenylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Unactivated Alkynes  
Kohei ENDO, Takuji HATAKEYAMA, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 5264-5271
212. 分子磁性の理論(その 15)  $\pi$ - $d$  ネットワークシステムによるガス吸蔵と一次元系の形成  
川上貴資、山口 兆、高見澤 聡、森 和亮 / 固体物理 41 (2006) 85-98
213. 分子磁性の理論(その 16: 最終回) BEC から BCS へのクロスオーバーと高温超伝導発現機構  
川上貴資、北河康隆、山木大輔、山口 兆、長尾秀実 / 固体物理 41 (2006) 157-169
214. 純ニオブの水素化にともなう局所格子ひずみと化学結合の変化

南部智慧、江崎尚和、湯川 宏、森永正彦 / 日本金属学会誌 第70巻 第7号  
(2006) 541-547

## 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成19年6月30日現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa7	前島 展也	1	1	180
ab3	呂 金	1		
ab5	前田 大光	1		
ab6	笹川 拓明	1		
ab9	中井 郁代	1		
ac0	柳井 毅	1		
ac2	信定 克幸	3		
ad4	中村 宏樹	1		
aj0	西 信之	3		
ak7	薬師 久弥	5		
aq9	古川 貢	1		
ax7	岡崎 進	5	6	186, 187, 188, 189, 190, 191
ay7	永田 央	1		
ay9	櫻井 英博	1		
az0	森田 明弘	4	4	26, 27, 28, 29
ax6	宇理須恒雄	2		
ca3	山内 淳	1		
ca6	海野 雅司	1		
cb1	田仲 二郎	2		
cb3	谷村 吉隆	6		
cb6	早瀬 修一	1		
cc1	星野 忠次	7	13	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 33, 34, 35, 36, 37, 38
cc2	中辻 博	24	8	53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60
cc6	斎藤 峯雄	5		
cc8	岡本 祐幸	6		
cc9	杉本 徹	1		
cd2	榊 茂好	18		
cd3	中野 雅由	9	18	96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113
ce2	酒井 章吾	10	5	117, 118, 119, 120, 121
ce4	橋高 茂治	2		
ce7	岩野 薫	1		
cf0	立花 明知	11		
cf1	山下 誠	2		
cf4	南部 伸孝	2	7	154, 155, 156, 157, 158, 159, 160
cf7	西本 吉助	1		
cg2	鷹野 優	2	1	177
cg3	西野 正理	1		
cg4	関山 秀雄	1		
cg6	石川 春樹	1		
cg7	寺尾 貴道	1		
cg8	酒井 博則	2		
cg9	相田 美砂子	15	5	143, 144, 145, 146, 147
ch0	高橋 英明	2		
ch1	立川 仁典	1		
ch3	國仲 寛人	1		
ch4	徳村 邦弘	1		
ch7	常田 貴夫	3		
ch8	森永 正彦	18	3	175, 176, 214
ch9	高須 昌子	1		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ci0	齊藤 真司	5		
ci1	赤倉 松次郎	1		
ci2	田原 太平	5		
ci3	由井 和子	2		
ci4	佐野 充	1		
ci5	諸熊 奎治	8		
ci6	前園 涼	1		
ci7	季村 峯生	4		
ci8	富永 圭介	3		
ci9	押山 淳	9	1	183
cj2	中村 康一	1		
cj3	田中 伸明	1		
cj4	新戸 浩幸	1		
cj5	藤井 正明	3		
cj7	柚木 克之	1		
ck0	櫻井 実	2	5	15, 16, 17, 18, 19
cl8	竹内 孝江	3	1	185
col	新矢 時寛	3		
co5	山邊 信一	1		
cr4	岩田 末廣	2		
cv5	須藤 進	1		
cv6	田上 勝規	3		
cv8	友田 修司	3		
cz0	徳江 郁雄	2	3	114, 115, 116
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	10	8	88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95
d14	中川 幸子	2	1	182
dn5	石井 晃	4		
dp6	長岡 伸一	2	1	179
dr3	野々山 信二	2		
ds3	竹内 浩	3		
ds6	太田 浩二	1		
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	6	5	207, 208, 209, 210, 211
du6	島 信幸	8		
du7	田林 清彦	7	9	39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47
dw5	山下 晃一	10		
dx6	藤原 毅夫	7		
dx8	大和田 智彦	9		
dy7	山口 兆	16	23	122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 212 213
ec0	天辰 禎晃	1	2	51, 52
ed8	古賀 伸明	2		
ee2	倭 剛久	9	3	12, 13, 14
ee7	大峰 巖	6		
ee8	斎藤 晋	5	3	192, 193, 194
eg2	藪下 聡	13	2	1, 2
eh3	近藤 保	4		
ei6	石田 俊正	3		
ek3	鷹野 景子	10	3	164, 165, 166

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ek5	本多 一彦	1		
e17	武田京三郎	2		
em1	鳥居 肇	1	4	82, 83, 84, 85
em6	安藤 香織	1	2	10, 11
eo6	永田 敬	4		
eo8	吉澤 一成	4		
ep1	中井 浩巳	22	21	61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81
eq9	岡田 晋	5	6	167, 168, 169, 170, 171, 172
er1	斎藤 稔	2		
es4	森 聖治	7	2	178, 184
es9	千住 孝俊	1	1	181
et4	田中 一義	11	2	148, 149
et7	萩田 克美	2	2	86, 87
et8	岩松 将一	1	1	195
eu8	光武 亜代理	1		
ev3	木寺 詔紀	6		
ew1	三上 幸一	2		
ew8	山口 敏男	3		
ew9	小野 倫也	7		
ex3	白石 賢二	6	17	20, 21, 22, 23, 24, 25, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206
ex6	森下 徹也	2		
ex7	小田 竜樹	7	4	150, 151, 152, 153
ey1	佐伯 盛久	1	3	161, 162, 163
ey5	澤田 敏彦	1		
ey6	仲西 功	3		
ey8	小田井 圭	1		
ez1	三好 永作	10	2	173, 174
ez2	北尾 彰朗	10		
ez3	秋山 亨	4	3	30, 31, 32
ez7	石田 豊和	3		
ez8	山中 正浩	2		
ez9	田中 基彦	1		
fa0	岩澤 伸治	3		
fa1	ファッション・ラテイブ	5		
fa2	高橋 卓也	2		
fa5	坂田 健	1		
oa1	望月 敦史	1		
wa1	中島 俊男	1		
wa2	福村 裕史	3		
wa7	美齋 津文典	3	3	48, 49, 50