

# センターレポート

**NO.8 APRIL 2007 - MARCH 2008**

# **RCCS**

**Research Center for Computational Science**

# I 部

## 目 次

1	巻頭言 計算科学研究センター 平田 文男 .....	1
2	スーパーコンピュータワークショップについて .....	4
3	計算機システムの運用および使い方 .....	6
3.1	システムの構成と特徴 .....	6
3.2	キュー構成方針 .....	11
3.3	キュー構成 .....	11
3.4	利用課金 .....	15
3.5	利用点数 .....	15
4	一般報告 .....	18
4.1	ライブラリプログラムの開発・公開 .....	18
4.2	データベース開発状況 .....	20
5	平成 19 年度計算機稼働状況および利用者数 .....	21
5.1	利用申請プロジェクトおよび利用者数 .....	21
5.2	電力使用および計算機稼働状況 .....	21
5.3	計算機利用状況 .....	22
5.4	クラス別 CPU 使用時間 .....	23
5.5	クラス別 VPU 使用時間 .....	24
5.6	ジョブ処理件数 .....	25
6	資料 .....	27
6.1	計算科学研究センター運営委員 .....	27
6.2	計算科学研究センター職員 .....	28
6.3	利用者数と CPU 時間の推移 .....	29
6.4	建物図 .....	31
6.5	マニュアル一覧 .....	34
7	将来計画及び運営方針 (分子研リポート 2007 より転載) .....	39

## 1 巻頭言

計算科学研究センター

平田 文男

本年4月より、名古屋大学へ移動された岡崎教授の後任として計算科学研究センター長を拝命した平田です。実は、私は以前にも2000年から3年間センター長を努め、今回が2度目の拝命となります。本稿では、計算科学研究センターの過去を俯瞰し、将来に対する私の所見を述べさせていただきます。ここで、述べる所見についてはおそらく賛否両論半ばすると思いますが、計算科学研究センターの将来を展望する上でぜひとも必要だと考え、あえてセンターユーザーの皆様の問題提起する次第です。

現在、計算科学研究センターはその第3フェーズに入っていると考えています。その第1フェーズは分子研の草創期にその「電算センター」として出発した時期で、この時期のセンターの主たる位置づけは分子科学分野のユーザーに計算機資源（ハード）を供給することだったように思います。この時期には、まだ、ワークステーションやパソコンが普及しておらず、理論・計算科学分野の分子科学者にとって、本センターがほぼ唯一の可能な選択肢だったことを多くの古手の研究者から伺っています。「センター」が理論・計算科学研究者の「メッカ」だった時期です。第2フェーズはワークステーションが急速に普及した時期で、この時期には理論・計算分子科学分野の「大口ユーザー」は自ら高性能のワークステーションを購入し、「センター」は彼らにとっては「おつきあい」程度で使用する位置づけに甘んじていたようです。しかしながら、この時期には GAUSSIAN や AMBER などの市販あるいは公開ソフトの普及とあいまって、理論・計算分子科学分野のプロパーではない他分野（特に、実験有機化学系）のユーザーに計算資源と市販・公開ソフトを提供する上で重要な役割を果たしてきました。この時期になると、実験研究者もただ「データを出す」とか「ものを作る」だけでは論文レフェリーから文句を言われ、結果の背景にある分子レベルでの物理や化学を合理的（理論的）に説明する必要に迫られるという事情があったと思います。これらの実験研究者にとってワークステーションを自ら維持・管理したり、ソフトウェアを自ら開発することは負担が大きすぎるため、「センター」は理論・計算分子科学分野以外の研究者にとって、まさに、「駆け込み寺」だったわけです。

「センター」の第3フェーズの始めは岡崎「統合バイオ」の創設に絡んで、「センター」の名称が従来の分子研「電算センター」から岡崎機構「計算科学研究センター」に変わった時期で、私はちょうどその時に第1回目のセンター長を努めました。この時期の計算機環境の特徴は並列処理を中心とするスーパーコンピュータやパソコンクラスターが主流ないしは大きなファク

ターになりつつあり、並列化に伴う高度のプログラミング技術が要求されるようになったことです。また、パソコンクラスターが巨大化し、理論・計算分子科学分野と言えども、ひとつの研究室で維持・管理することが大きな負担になりつつあったことです。このような状況のもとで、これまで「センター」から離れていた「大口ユーザー」の復帰の兆しが見えていました。そこで、私は実験研究者を中心にした「小口ユーザー」の利用を維持しながら、同時に、「大口ユーザー」の利用を奨励するために、新たに「特別利用申請」枠の創設を提案しました。この提案は、その後、私を引き継いだ永瀬センター長および岡崎センター長によって実現され、毎年、数課題が採択されて大きな研究成果を挙げています。

しかしながら、このような小さな管理・運営の修正では「センター」自身の存在すら危うくなるような「大波」に我々は直面しています。その「大波」とは「大学法人化」と連動した機関やセンターの統合・廃止の圧力で、我々の「センター」も例外ではありません。すでに、大学の附置研究所のいくつかがその矢面に立たされているように、「あなたのセンターはどのような位置づけをもっているのですか？」という問いに明確な解答ができない場合、「センター」の命脈は尽きることに成らざるを得ません。

さて、そこでこの「大波」をどう乗り越えていくかが問題ですが、私はその「答えはひとつ」だと思っています。それは従来の「ハード中心」の運営から「ソフト」を主体にした運営に根本的に切り替えることです。と言っても従来の GAUSSIAN や AMBER などの米国産市販・公開ソフトへの依存度を強めるということでは決してありません。（もし、そうであれば本センターの存在意義はほとんど明確になりません。）分子科学分野を中心とするわが国の研究者が開発した国際的にも独自性の高いプログラムを「センター」を通じて、公開していただくという意味です。別の言葉で言えば、GAUSSIAN や AMBER などでは解けない問題が解ける計算センターにしようということです。もし、この構想が実現すれば、「センター」は理論・計算分子科学分野の拠点としての位置づけを確固としたものにすることができます。何故ならば、「ナノ」や「バイオ」の分野では従来の市販・公開ソフトではとても太刀打ちできない問題に理論家や実験家が直面しているからです。

しかしながら、この構想を実現する要件はそう簡単ではありません。要件の第一は、理論・計算分子科学分野の研究者に自ら開発したプログラムを公開していただけるかどうかです。それにはおそらく二つの条件が伴うと思います。ひとつは「センター」を通じて公開することが、自らの研究の発展にも結びつくこと、さらに、「公開」するために自分が大きな負担を背負い込むことにならないこと。この二つの条件を充たすために、第二の要件が発生します。それは、理論・計算分子科学分野の高度の専門性を身につけた技術者集団を形成できるかどうかです。もし、そのような技術者集団が居なければ、プログラムを公開したことにともなう諸々の作業

(マシンの更新やソフトの改訂に伴うプログラムチューニングやマニュアル作成など)はプログラム提供者が負担することになり、その研究室のポストドクや学生がその作業をやることになります。一方、もし、そのような技術者集団がそれらの作業を負担してくれれば、プログラム提供者はその成果を享受することができ、自らの研究の発展にも結びつくことでしょう。このことはプログラム提供者にとって想像以上に強いインセンティブになると思います。何故なら、現在、マシンの超高並列化に伴い計算機工学にそれほど強くない計算科学者が容易にプログラムをチューンすることが事実上不可能になりつつあることを知っているからです。

以上、「センター」長就任にあたっての「所見」の形で「センター」の将来展望に関する問題提起を行いました。この問題提起に対する「センター」ユーザーの皆様のご意見をお待ちしています。

## 2 スーパーコンピュータワークショップについて

本年度のワークショップでは、当センターの計算資源を利用して得られた最新の研究成果の報告会を企画し、昨年度から開始した施設利用 S の課題の中から 2 件の研究成果を報告して頂いた。ポスター発表による成果報告も新たな試みとして行った。また、センターの研究成果報告に加えて、この分野の最前線でご活躍されている研究者をお招きし最近の成果についての講演をして頂いた。特に今回のワークショップでは、分子のダイナミクスを中心テーマに据えてプログラムを構成した。さらに、3月に導入予定の日立 SR11000 次世代モデルに関する説明も行った。参加者は例年の約 2 倍の 144 名であった。

### 平成 19 年度 スーパーコンピュータ ワークショップ

日時： 2008 年 2 月 18 日（月）～19 日（火）

場所： 岡崎コンファレンスセンター

参加者： 144 名

ポスター発表件数： 37 件

テーマ：「大規模計算と分子のダイナミクス」

#### 2 月 18 日（月）（大会議室）

- 13:00-13:10 はじめに 中村宏樹(分子科学研究所所長)
- 13:10-13:50 施設利用 S 研究成果報告  
「大規模分子動力学法による生体超分子の立体構造変化と機能」  
北尾彰朗（東大）
- 13:50-14:30 施設利用 S 研究成果報告  
「極限環境下で発現するシリコンの構造多様性」  
森下徹也（産総研）
- 14:30-14:45 休憩
- 14:45-15:45 特別講演  
「タンパク質の分子動力学シミュレーションに基づいた研究」  
木寺詔紀（横浜市大）
- 15:45-17:45 ポスター発表
- 17:45-18:00 休憩
- 18:00-20:00 懇親会（中会議室）

#### 2 月 19 日（火）（大会議室）

- 9:00-10:30 次期スーパーコンピュータ利用講習会  
「HITACHI SR11000 次世代モデル ご紹介」  
伊藤 新（日立）  
「HITACHI SR11000 次世代モデル プログラムチューニング」  
合田徳夫（日立）
- 10:30-10:40 休憩
- 10:40-11:40 特別講演  
「分子の核波束と電子波束のダイナミクス」  
高塚和夫（東大）

- 11:40-12:10 招待講演  
「量子開放系としての表面吸着分子の局所電子状態」  
安池智一（分子研）
- 12:10-13:30 昼食
- 13:30-14:00 招待講演  
「凝縮系における量子移動ダイナミクスの理論とシミュレーション」  
安藤耕司（京大）
- 14:00-15:00 特別講演  
「分子科学と表面科学における量子ダイナミクス」  
山下晃一（東大）
- 15:00-15:20 休憩
- 15:20-15:50 招待講演  
「Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena in Solution Systems」  
石田干城（分子研）
- 15:50-16:20 招待講演  
「多配置波動関数による強光子場中分子の電子ダイナミクスの記述」  
加藤毅（東大）
- 16:20-16:50 招待講演  
「大規模量子分子動力学のための基礎理論の開発：量子的キュムラント動力学法」  
重田育照（筑波）
- 16:50-17:00 おわりに 岡崎 進（計算科学研究センター長）

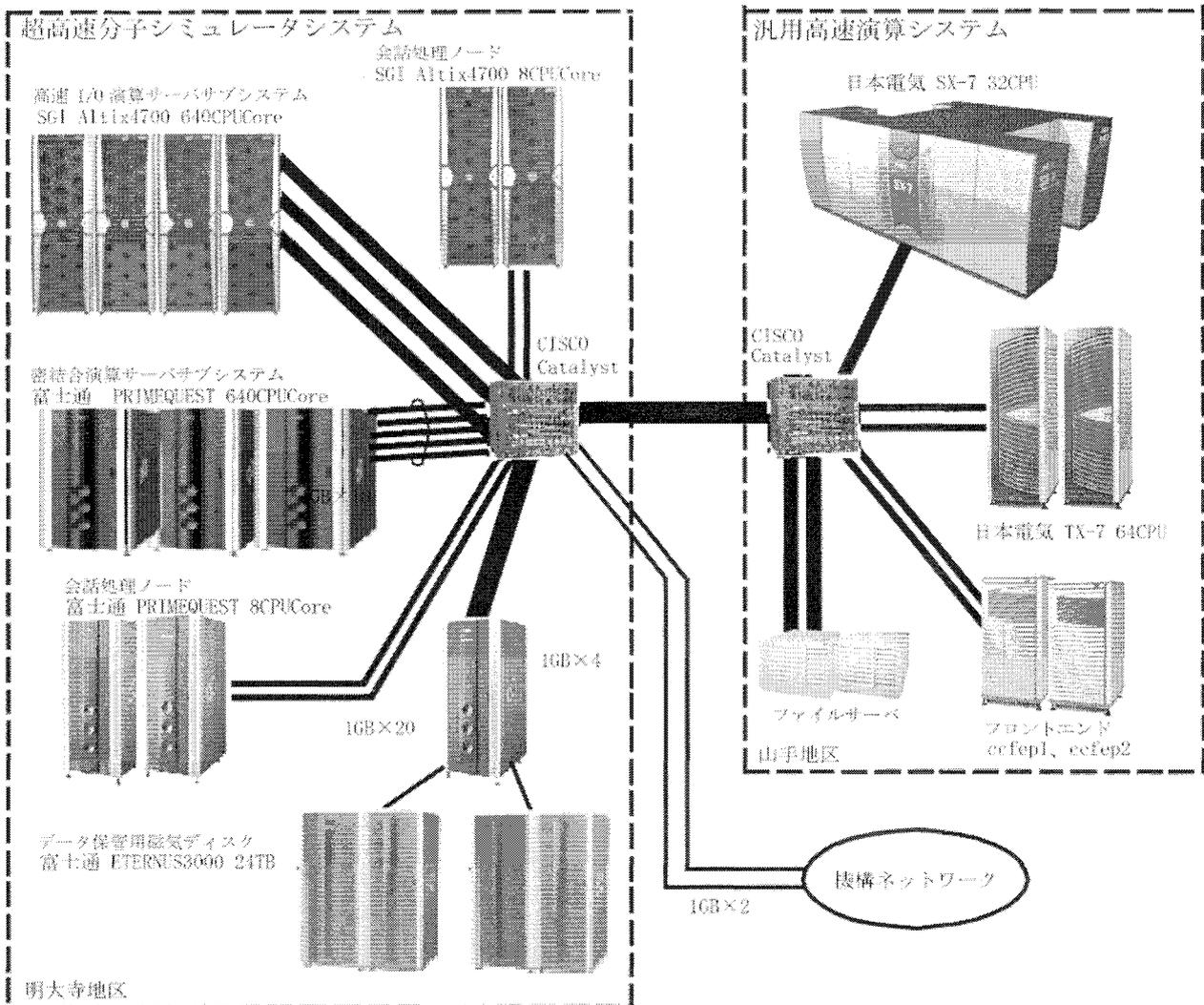


### 3 計算機システムの運用および使い方

#### 3.1 システムの構成と特徴

##### 3.1.1 2007年1月末までのシステム構成と特徴 (SX-7、TX-7は1月末で運用停止)

超高速分子シミュレータシステム (高速 I/O サーバサブシステム(SGI 製 Altix4700)、密結合サーバサブシステム(富士通製 PRIMEQUEST)、汎用高速演算システム (高速演算サーバシステム(日本電気製 SX-7)、高速演算サーバ副システム(日本電気製 TX-7)) による独立性を重視した UNIX 分散処理システムです(ユーザのホームディレクトリはファイルサーバー上にあり、各システムは NFS マウントすることによって統一しています)。



センター内は2台のスイッチングシステム(Cisco Catalyst6506E)を中心に各マシンと各バックボーンが相互に接続されています。

- ・ 機構内に GigaBitEther (8Gbps) の LAN が張り巡らせており、所内はもちろんのこと三研究所(分子科学研究所、基礎生物学研究所、生理学研究所)の支線ネットワーク間を統合的に接続・利用できます。
- ・ SINET を経由してインターネットにアクセスできます。

#### ◆超高速分子シミュレータシステム

- ・高速 I/O サーバサブシステム(SGI 製 Altix4700)

Altix ではジョブ管理(PBS Professional)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

##### <演算処理装置>

主記憶容量	8.0TB (6.0TB + 2.0TB)
総理論演算性能	3276.9GFLOPS + 819.2GFLOPS (6.4GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	640 個 (512 個 + 128 台)

OS は、1CPUCore を 1CPU と認識しています。

##### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	114TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	114TB

- ・密結合サーバサブシステム(富士通製 PRIMEQUEST)

PRIMEQUEST ではジョブ管理(Parallelnavi for Linux Advanced Edition)、バッチ処理と TSS 処理を行います。

##### <演算処理装置>

主記憶容量	2.56TB (256GB × 10node)
総理論演算性能	409.6GFLOPS × 10node (6.4GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	640 個 (64 個 × 10node)

OS は、1CPUCore を 1CPU と認識しています。

##### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	35TB
(内訳)	
一時作業領域(/work)	8TB
短期保存ファイル領域(/week)	24TB

#### ◆汎用高速演算システム

- ・高速演算サーバシステム(日本電気製 SX-7)

SX-7 ではジョブ管理(NQSII)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

##### <演算処理装置>

主記憶装置	256GB (共有メモリ)
総理論演算性能	282.5GFLOPS (8.83GFLOPS/CPU)
CPU 個数	32 個

##### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	4.5TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	3TB
短期保存ファイル領域(/week)	1TB

他はシステムで使用しています。

- ・高速演算サーバ副システム(日本電気製 TX-7)

TX-7ではジョブ管理(LSF)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

<演算処理装置>

主記憶装置	256GB (128GB × 2node)
総理論演算性能	256GFLOPS (4GFLOPS/CPU)
CPU 個数	64 個 (32 個 × 2node)

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	3TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	1TB
短期保存ファイル領域(/week)	1.5TB
他はシステムで使用しています。	

- ・ファイルサーバ(主・副)システム(日本電気製 TX-7/rp5430)

2 台によるクラスター構成です。

<演算処理装置>

主記憶装置	2GB (1GB × 2 台)
CPU 個数	2 個 (クラスター構成)

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	6TB
(内訳)	
ユーザホームディレクトリ	6TB

- ・フロントエンド(日本電気製 TX-7/i6010)

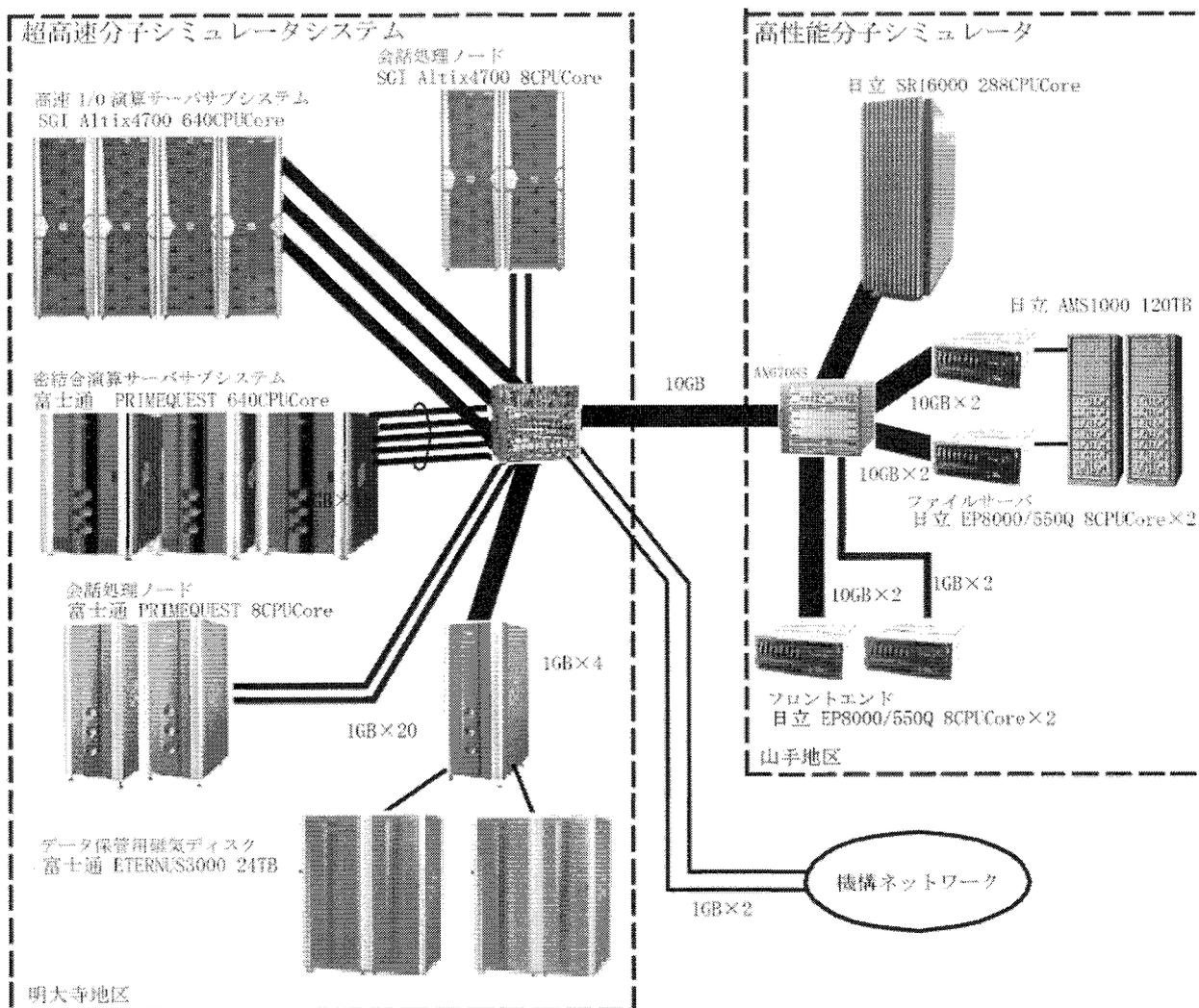
ccfep1 と ccfep2 の 2 台を使用しています。

<演算処理装置>

主記憶装置	4GB (2GB × 2 台)
CPU 個数	4 個 (2 個 × 2 台)

### 3.1.2 2007 年 3 月以降のシステム構成と特徴 (SR16000 は 3 月より運用開始)

超高速分子シミュレータシステム (高速 I/O サーバサブシステム(SGI 製 Altix4700)、密結合サーバサブシステム(富士通製 PRIMEQUEST)、高性能分子シミュレータシステム (日立製 SR16000) による独立性を重視した UNIX 分散処理システムです(ユーザのホームディレクトリはファイルサーバ上にあり、各システムは NFS マウントすることによって統一しています)。



センター内は2台のスイッチングシステム(CISCO Catalyst 6504 と Alaxala AX6708S)を中心に各マシンと各バックボーンが相互に接続されています。

- ・ 機構内に GigaBitEther (8Gbps) の LAN が張り巡らせており、所内はもちろんのこと三研究所(分子科学研究所、基礎生物学研究所、生理学研究所)の支線ネットワーク間を統合的に接続・利用できます。
- ・ SINET を経由してインターネットにアクセスできます。

#### ◆超高速分子シミュレータシステム

- ・ 高速 I/O サーバサブシステム(SGI 製 Altix4700)

Altix ではジョブ管理(PBS Professional)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

##### <演算処理装置>

主記憶容量	8.0TB (6.0TB + 2.0TB)
総理論演算性能	3276.9GFLOPS + 819.2GFLOPS (6.4GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	640 個 (512 個 + 128 台)
	OS は、1CPUCore を 1CPU と認識しています。

##### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	114TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	114TB

・密結合サーバサブシステム(富士通製 PRIMEQUEST)

PRIMEQUEST ではジョブ管理(Parallelnavi for Linux Advanced Edition)、バッチ処理と TSS 処理を行います。

<演算処理装置>

主記憶容量	2.56TB (256GB × 10node)
総理論演算性能	409.6GFLOPS × 10node (6.4GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	640 個 (64 個 × 10node)

OS は、1CPUCore を 1CPU と認識しています。

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	35TB
(内訳)	
一時作業領域(/work)	8TB
短期保存ファイル領域(/week)	24TB

◆高性能分子シミュレータシステム

・演算サーバシステム(日立製作所製 SR16000)

SR16000 ではジョブ管理(LoadLeveler)によるバッチ処理を行っています

<演算処理装置>

主記憶装置	2,304GB (256GB × 9node)
総理論演算性能	601.6GFLOPS × 9node (18.8GFLOPS/CPUCore)
CPU 個数	288 個 (32 個 × 9node)

SMT 機能を使うことにより OS は、1CPUCore を 2CPU (総合計 576 個) と認識しています

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	23TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	23TB

・ファイルサーバシステム(日立製作所製 EP8000/550Q)

2 台構成です。

<演算処理装置>

主記憶装置	64GB (32GB × 2 台)
CPU 個数	32 個 (16 個 × 2 台)

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	120TB
(内訳)	
ホームディレクトリ領域 (/home)	60TB
短期保存ファイル領域 (/week)	20TB
長期保存ファイル領域 (/save)	40TB

・フロントエンド(日立製作所製 EP8000/550Q)

ccfep1 と ccfep2 の 2 台構成です。

<演算処理装置>

主記憶装置	64GB (32GB × 2 台)
CPU 個数	32 個 (16 個 × 2 台)

OS は、1CPUCore を 2CPU と認識しています。

### 3.2 キュー構成方針

2008年1月末までの構成方針（SX-7、TX-7は1月末で運用停止）

1	パラレル利用キューには、現在のパソコン(Pentium4 3GHz, Itanium2 1.5GHz相当 6GFLOPS, Memory 2GB)の10倍程度を単位としたコンピュータ資源を提供する。多重度は1とする。課金は経過時間とする（キュー占有時間）。CPU数の可変提供するものとし、ないものがある。
2	シリアル利用キューは、最高性能のCPUを提供する。長時間開放を実現する。課金はCPU時間とする。スループットをあげるため、多重度を2とする。
3	ベクトル演算器のあるサーバはシリアル利用キューのみ、それ以外は、パラレル利用キューのみとする。
4	ライブラリ環境整備の一環として、比較的利用の多いアプリケーションについては、初級者利用の便宜を図る。特に機器更新に伴う環境の変化を隠蔽する様にウェブからの利用環境を整備する。
5	申請に特別利用枠を設け、許可されたユーザは特別利用キューを使用できる様にする。長時間利用、大規模CPU利用が可能な環境を提供する
6	キュー構成をシンプルにする。

2008年3月以降の構成方針（SR16000は3月より運用開始）

1	パラレル利用キューには、現在のパソコン(Pentium4 3GHz, Itanium2 1.5GHz相当 6GFLOPS, Memory 2GB)の10倍程度を単位としたコンピュータ資源を提供する。課金は経過時間とする（キュー占有時間）。CPU数の可変提供をする。
2	パラレル利用キューのみとする。
3	ライブラリ環境整備の一環として、比較的利用の多いアプリケーションについては、初級者利用の便宜を図る。特に機器更新に伴う環境の変化を隠蔽する様にウェブからの利用環境を整備する。
4	申請に特別利用枠を設け、許可されたユーザは特別利用キューを使用できる様にする。長時間利用、大規模CPU利用が可能な環境を提供する。
5	キュー構成をシンプルにする

### 3.3 キュー構成

キュー構成表中の言葉の意味は下記の通りです。

- キュー名 : 各ホストのバッチ投入機構(NQS、NQSII、NQE、LSF)に用意されているキューの名前
- CPU 時間 : 各キューにおいて、実行可能な最大 CPU 時間
- メモリ : 各キューにおいて、利用可能な最大主記憶容量
- 多重度 : 1CPU で同時実行できるジョブ本数
- PE/CPU 数 : 各キューにおいて、利用可能な最大 CPU 数
- ユーザ制限 : 各キューにおいて、あるユーザが同時に実行できる最大ジョブ件数
- グループ制限 : 各キューにおいて、あるグループが同時に実行できる最大のジョブ件数

◆2008年1月末までの構成（SX-7とTX-7は1月末で運用停止）

Altix4700	640CPUを次のように割り当てます。  640CPUは、PA、PAE、PASがお互いに共有して使用します。内384CPUは、PAEとPASが優先的に使用し、256CPUはPAが占有します。
PRIMEQUEST	640CPUを次のように割り当てます。  640CPUは、PB、PBE、PBSがお互いに共有して使用します。内448CPUは、PBEとPBSが優先的に使用し、192CPUはPBが占有します。
SX-7	32CPUを次のように割り当てます。  31CPUは、SNE、SNがお互いに共有して使用します。内16CPUは、SNEが優先的に使用し、15CPUはSNが占有します。  1CPUは、会話処理が占有します。
TX-7	64CPUは、PIが占有して使用します。

(注意)

- (1) 施設利用 S キュー、特別利用キューのジョブが投入された場合、既に実行されているジョブの終了を待ってから実行されます（先入先出）。

施設利用 S 用キュー(Special queue) 最優先ジョブ

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PAS	240時間	11.5GB/CPU	1	128から1	128CPU	128CPU	Altix4700 819.2GFLOPS
PBS	240時間	4.0GB/CPU	1	64から1	128CPU	128CPU	PRIMEQUEST 409.6GLOPS

特別利用キュー (Extended Queue: 特別利用申請者のみ利用可、施設利用 S 実行時は運用枠が減少する)

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PAE	240時間	11.5GB/CPU	1	128から1	128CPU	128CPU	Altix4700 819.2GFLOPS
PBE	240時間	4.0GB/CPU	1	64から1	128CPU	128CPU	PRIMEQUEST 409.6GLOPS
SNE	360時間	8.0GB	1	1	4CPU	4CPU	SX-7 8.83GFLOPS

パラレル利用キュー (施設利用 S、特別利用キュー実行時は運用枠が減少する)

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PA	72時間	11.5GB/CPU	1	64から1	64CPU	64CPU	Altix4700 409.6GFLOPS
PB	72時間	4.0GB/CPU	1	32から1	64CPU	64CPU	PRIMEQUEST 204.8GFLOPS
PI	24時間	32.0GB	1	8	32CPU	32CPU	TX-7 41.6GFLOPS

## シリアル利用キュー

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
SN	96時間	4.0GB	2	1	8CPU	8CPU	SX-7 8.83GFLOPS

## 会話処理

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
ccatx	1時間	1GB	-	4	-	-	Altix4700
ccprq	1時間	1GB	-	4	-	-	PRIMEQUEST
ccsx7	1時間	1GB	-	1	-	-	SX-7
ccfep1/2	1時間	1GB		2			TX-7/rp5430

### ◆ 2008年3月以降のキュー構成 (SR16000は3月より運用開始)

Altix4700	640CPUを次のように割り当てます。  640CPUは、PA、PAE、PASがお互いに共有して使用します。内384CPUは、PAEとPASが優先的に使用し、256CPUはPAが占有します。
PRIMEQUEST	640CPUを次のように割り当てます。  640CPUは、PB、PBE、PBSがお互いに共有して使用します。内448CPUは、PBEとPBSが優先的に使用し、192CPUはPBが占有します。
SR16000	560CPUを次のように割り当てます。  560CPUは、PH、PHE、PHSがお互いに共有して使用します。内256CPUは、PHEとPHSが優先的に使用し、304CPUはPHが占有します。

(注意)

- (1) 施設利用 S キュー、特別利用キューのジョブが投入された場合、既に実行されているジョブの終了を待ってから実行されます (先入先出)。

### 施設利用 S 用キュー (Special queue) 最優先ジョブ

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PAS	240時間	11.5GB/CPU	1	128から1	128CPU	128CPU	Altix4700 819.2GFLOPS
PBS	240時間	4.0GB/CPU	1	64から1	128CPU	128CPU	PRIMEQUEST 409.6GFLOPS
PHS	240時間	3.2GB/CPU	1	64から1	128CPU	128CPU	SR16000 1,203.2GFLOPS

特別利用キュー (Extended Queue: 特別利用申請者のみ利用可, 施設利用S実行時は運用枠が減少する)

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PAE	240時間	11.5GB/CPU	1	128から1	128CPU	128CPU	Altix4700 819.2GFLOPS
PBE	240時間	4.0GB/CPU	1	64から1	128CPU	128CPU	PRIMEQUEST 409.6GFLOPS
PHE	240時間	3.2GB/CPU	1	64から1	128CPU	128CPU	SR16000 1,203.2GFLOPS

パラレル利用キュー (施設利用S、特別利用キュー実行時は運用枠が減少する)

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PA	72時間	11.5GB/CPU	1	64から1	64CPU	64CPU	Altix4700 409.6GFLOPS
PB	72時間	4.0GB/CPU	1	32から1	64CPU	64CPU	PRIMEQUEST 204.8GFLOPS
PH	72時間	3.2GB/CPU	1	32から1	64CPU	64CPU	SR16000 601.6GFLOPS

会話処理

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
ccatx	1時間	1GB	-	4	-	-	Altix4700
ccprq	1時間	1GB	-	4	-	-	PRIMEQUEST
ccfep1/2	1時間	1GB		6			EP8000/550Q

### 3.4 利用課金

利用課金は差し当たり徴収していませんが、予算の関係上、場合によっては消耗品等を何らかの方法で利用者に負担して頂くことがあるかもしれません。

### 3.5 利用点数

計算機利用の配分のためにプロジェクト課題ごとに許可点数が割り当てられます。各グループは割り当てられた許可点数を越えて計算機を利用することはできません。

#### 3.5.1 利用点数算出法

Serial	利用点数 = CPU使用時間 × 点数換算係数  ベクトルプロセッサを持つマシンは、次のようになります。  利用点数 = (SPU使用時間 × 点数換算係数) + (VPU使用時間 × 点数換算係数)  SPU使用時間：スカラプロセッサを使用した実時間 VPU使用時間：ベクトルプロセッサを使用した実時間
Parallel	利用点数 = ジョブ経過時間 × 要求CPU数 × 点数換算係数  ジョブ経過時間：ジョブの終了時間から開始時間を引いた時間 要求CPU数：ジョブが要求したCPU数

利用点数 P は次の式に従ってジョブごとに算出されます。

◆2008年1月末までの課金式 (SX-7、TX-7は1月末で運用停止)

$$P = Patxp + Pprqp + Psx7s + Ptx7p$$

Patxp：Altix4700のシリアルジョブキューで利用した点数

Pprqp：PRIMEQUESTの平行ジョブキューで利用した点数

Psx7s：SX-7のシリアルジョブキューで利用した点数

Ptx7p：TX-7の平行ジョブキューで利用した点数

◆2008年3月以降の課金式 (SR16000は3月より運用開始)

$$P = Patxp + Pprqp + Phsrp$$

Patxp：Altix4700のシリアルジョブキューで利用した点数

Pprqp：PRIMEQUESTの平行ジョブキューで利用した点数

Phsrp：SR16000の平行ジョブキューで利用した点数

### 3.5.2 点数換算係数一覧

◆2008年1月末までの点数換算係数（SX-7、TX-7は1月末で運用停止）

	点数換算係数		CPU1時間当たりの消費点数 (3600×点数換算係数)	
	Scalar	Vector	Scalar	Vector
Altix4700(P)	0.0090	-	32.40	-
PRIMEQUEST(P)	0.0060	-	21.60	-
SX-7(S)	0.0600	0.0600	216.00	216.00
TX-7(P)	0.0040	-	14.40	-

◆2008年3月以降の点数換算係数（SR16000は3月より運用開始）

	点数換算係数	CPU1時間当たりの消費点数 (3600×点数換算係数)
Altix4700(P)	0.0090	32.40
PRIMEQUEST(P)	0.0060	21.60
SR16000(P)	0.0090	32.40

(S):Serial

(P): Parallel

### 3.5.3 キュー別コストパフォーマンス一覧

各キュークラスにおける1時間当たりの利用点数(消費点数/時)は、以下の表のようになります。

(注意)

- (1) 演算性能は、理論ピーク性能の総和です。単位は、GFLOPSです。
- (2) CP（コストパフォーマンス）は、1GFLOPSを得るのに必要な点数で、小さい方がお得です。
- (3) CP算出式は、（消費点数÷演算性能）です。
- (4) 消費点数は、利用点数算出式を使用して利用CPU1時間当たりの点数です。  
 パラレルジョブキューにおいては、経過時間1時間当たりの点数です。  
 ベクトル演算器搭載マシンにおいては、スカラのみで計算しています。
- (5) 標準時間算出式は、（消費点数÷400）です。該当消費点数を消化するCPU時間です。

◆2008年1月末までの点数換算係数（SX-7、TX-7は1月末で運用停止）

シリアルジョブキュー

キュー名	CP	消費点数	標準時間	課金係数	演算性能	マシン名	備考
SN, SNE	24.5	216.0点	0.540時間	0.0600	8.83	SX-7	

パラレルジョブキュー

キュー名	CP	消費点数	標準時間	課金係数	演算性能	マシン名	備考
PA, PAE, PAS	5.06	259.2点	0.648時間	0.0090	51.2	Altix4700	8CPU
PB, PBE, PBS	3.38	172.8点	0.432時間	0.0060	51.2	PRIMEQUEST	8CPU
PI	2.77	115.2点	0.288時間	0.0040	41.6	TX-7	8CPU

◆2008年3月以降の点数換算係数（SR16000は3月より運用開始）

パラレルジョブキュー

キュー名	CP	消費点数	標準時間	課金係数	演算性能	マシン名	備考
PA, PAE, PAS	5.06	259.2点	0.648時間	0.0090	51.2	Altix4700	8CPU
PB, PBE, PBS	3.38	172.8点	0.432時間	0.0060	51.2	PRIMEQUEST	8CPU
PH, PHE, PHS	3.45	259.2点	0.648時間	0.0090	75.2	SR16000	8CPU

## 4 一般報告

### 4.1 ライブラリプログラムの開発・公開

ライブラリプログラム開発は、新規プログラムの開発もしくは既存プログラムの改良・発展というかたちで行われたプログラム開発申請に基づいて、CPU 時間、ファイル容量などの計算資源を提供する代わりに、ライブラリプログラムのひとつとしてソフトウェアをセンターで実行可能な形式で登録し、一般ユーザーに向けて公開するものです。その他に、メーカー・ベンダーにソフトウェアのインストール作業を依頼したり、センター職員がインストール作業を実施したりしたものも、ライブラリプログラムとして公開しています。

平成 19 年度のライブラリプログラム開発の申請件数は 1 件でした。

また、平成 19 年度に新規登録または更新したライブラリプログラムは以下の 18 件です。

#### Altix4700 用 (5 件)

<u>プログラム名</u>	<u>タイトル名</u>
Gaussian03	Gaussian03 Rev E.01 : <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS2007Mar24 : General atomic and molecular electronic structure system
MOLCAS	MOLCAS 7.0 sp1 : A quantum chemistry software
TURBOMOLE	TURBOMOLE 5.9.1: One of the fastest programs for standard quantum chemical applications
TURBOMOLE	TURBOMOLE 5.10: One of the fastest programs for standard quantum chemical applications

#### PRIMEQUEST 用 (3 件)

<u>プログラム名</u>	<u>タイトル名</u>
Gaussian03	Gaussian03 Rev E.01 : <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS2007Mar24 : General atomic and molecular electronic structure system
MOLPRO	Molpro 2006.1 pl137 : A complete system of <i>ab initio</i> programs

#### SR16000 用 (6 件)

<u>プログラム名</u>	<u>タイトル名</u>
Amber 9	Amber 9 (bugfix 41) : Assisted model building with energy refinement
Gaussian03	Gaussian03 Rev D.01 : <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
Gaussian03	Gaussian03 Rev E.01 : <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS2007Mar24 : General atomic and molecular electronic structure system
MOLCAS	MOLCAS 6.4 sp1 : A quantum chemistry software
MOLPRO	Molpro 2006.1 : A complete system of <i>ab initio</i> programs

#### SX-7 用 (1 件)

<u>プログラム名</u>	<u>タイトル名</u>
Gaussian03	Gaussian03 Rev E.01 : <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations

#### TX-7 用 (1 件)

<u>プログラム名</u>	<u>タイトル名</u>
Gaussian03	Gaussian03 Rev E.01 : <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations

#### ccfep1/2 用 (2 件)

<u>プログラム名</u>	<u>タイトル名</u>
GaussiView	GaussView 4.1 : Graphical frontend for the Gaussian program
Molden	Molden 4.6 : A visualization program of molecular and structure.

よって、平成 20 年 3 月現在で登録されているライブラリプログラムは以下の通りです。

表 4.1 プログラムライブラリー一覧

\*\*\*\* SGI Altix4700 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
Amber 9	Amber 9 (bugfix20): Assisted model building with energy refinement
Amber 8	Amber 8 (bugfix61): Assisted model building with energy refinement
Gaussian 03	Gaussian 03(E.01): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2007Mar24): General atomic and molecular electronic structure system
Molcas	Molcas(7.0sp1): Quantum chemistry software
Molpro	Molpro(2006.1): A complete system of <i>ab initio</i> programs
TURBOMOLE	TURBOMOLE 5.10: One of the fastest programs for standard quantum chemical applications

\*\*\*\* Fujitsu PrimeQuest 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
Amber 9	Amber 9 (bugfix31): Assisted model building with energy refinement
Amber 8	Amber 8 (bugfix61): Assisted model building with energy refinement
Gaussian 03	Gaussian 03(E.01): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2007Mar24): General atomic and molecular electronic structure system
Molpro	Molpro(2006.1): A complete system of <i>ab initio</i> programs

\*\*\*\* HITACHI SR16000 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
Amber 9	Amber 9 (bugfix41): Assisted model building with energy refinement
Gaussian 03	Gaussian 03(E.01): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2007Mar24): General atomic and molecular electronic structure system
Molcas	MOLCAS(6.4sp1): Quantum chemistry software
Molpro	MOLPRO(2006.1): A complete system of <i>ab initio</i> programs

\*\*\*\* ccfe1/ccfe2 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
GaussView	GaussView 4.1 : Graphical frontend for the Gaussian program
Molden	Molden 4.6 : A visualization program of molecular and structure.

## 4.2 データベース開発状況

計算科学研究センターのデータベースサービスとして、以下の2件のデータベースが登録されており、現在公開中です。このうち、1件のデータベース（QCLDB）については、開発の援助を行っており、毎年データの更新を行っています。

### (1) QCLDB（量子化学文献データベース）

（開発代表者）細矢治夫

総件数： 97,718 件

主要学術雑誌に掲載された *ab initio* 分子軌道計算を扱った文献のデータベースで、日本化学情報協会（JAICI）より世界中に配布されています。また、毎年一年分のデータを、論文形式で2004年度まではELSEVIER社の「THEOCHEM」に、またそれ以降は日本コンピュータ化学会の J. Comp. Chem. Jpn. に1号分全部を使って刊行しています。WWW版QCLDBの利用については、平成15年秋からは、モニター制度の制限つきではありますが、本機構の計算科学研究センターから、WWW版QCLDBの無料公開が文部科学省から認められ、新しいQCLDBデータフォーマットに対応したQCLDB IIを、SQLを用いてWWW化したものをURL:<http://qcldb2.ims.ac.jp/> で公開しています。

平成19年度に新規登録されたデータは、8,094件です。

### (2) FCDB（力の定数に関するデータベース）

（開発代表者）田隅三生

総件数： 2,394 件

力の定数（Force Constant）に関する文献のデータベースで、WWW版FCDB（<http://fcdb.ims.ac.jp/>）を原則利用制限なしで公開サービスしています。新規開発は平成13年度で中止になっています。

## 5 平成19年度 計算機稼働状況および利用者数

### 5.1 利用申請プロジェクトおよび利用者数

利用分野	利用区分	プロジェクト数	ユーザ数	時間			点数	
				申請	許可	実績	許可	実績
分子科学	施設利用	117	537	856,486	769,737	488,637	307,894,800	195,454,866
		6	10	9,000	9,000	444	3,600,000	177,701
	所内	20	44	138,000	138,000	108,223	55,200,000	43,289,304
基礎生物学	施設利用	2	4	2,000	2,000	731	800,000	292,551
合計		145	595	1,005,486	918,737	598,035	367,494,800	239,214,422

※ CPU時間実績は、点数実績より逆算(点数/400=時間実績)を行って算出したものです。

### 5.2 電力使用および計算機稼働状況

年月	電力量 (Kwh)			
	マシン名	B,E地区合計	グリッド	総合計
平成19年4月		328,990	439,780	768,770
5月		354,209	455,860	810,069
6月		362,585	442,500	805,085
7月		390,812	474,150	864,962
8月		404,477	497,280	901,757
9月		363,775	422,120	785,895
10月		361,062	437,430	798,492
11月		341,252	405,830	747,082
12月		355,960	407,810	763,770
平成20年1月		363,419	400,370	763,789
2月		297,950	370,220	668,170
3月		352,486	392,840	745,326
合計		4,276,977	5,146,190	9,423,167

年月	システム稼働時間								
	マシン名	Altix4700	*	PRIMEQUEST	*	SX-7	*	TX-7	*
平成19年4月		611	95	610	96	616	97	614	96
5月		728	99	728	99	734	100	734	100
6月		701	98	708	100	710	100	710	100
7月		723	98	726	99	729	99	729	99
8月		732	99	735	100	731	99	731	99
9月		644	94	653	96	709	100	702	100
10月		724	98	725	99	733	100	733	100
11月		667	98	670	98	668	98	668	98
12月		730	99	713	94	734	100	734	100
平成20年1月		654	82	703	95	734	100	734	100
2月		612	89	614	90	-	-	-	-
3月		720	98	720	98	-	-	-	-
合計		8,245	96	8,304	97	7,098	99	7,088	99

※ \*は、マシン稼働率(マシン稼働時間+計画停止時間)÷通電時間(暦月度)です。

※ SX-7、TX-7は、1月末で運用停止しました。

※ SR16000は、3月の1ヶ月テスト使用期間であった為統計データがありません。

### 5.3 計算機利用状況

#### 5.3.1 CPU使用時間

年月	CPU使用時間								
	マシン名	Altix4700	*	PRIMEQUEST	*	SX-7	*	TX-7	*
平成19年4月		210,937	54	135,050	35	14,495	74	12,683	32
5月		315,109	68	196,645	42	18,027	77	10,885	23
6月		323,547	72	241,021	53	16,792	74	12,229	27
7月		350,027	76	299,651	64	20,146	86	11,032	24
8月		355,461	76	199,222	42	14,309	61	16,247	35
9月		317,145	77	147,422	35	14,972	66	12,813	29
10月		362,487	78	157,941	34	16,411	70	16,461	35
11月		332,172	78	320,970	75	17,039	80	23,412	55
12月		406,580	87	350,883	77	21,483	91	22,499	48
平成20年1月		339,891	81	386,451	86	20,942	89	20,193	43
2月		327,650	84	362,568	92	-	-	-	-
3月		380,614	83	380,488	83	-	-	-	-
合計		4,021,620	76	3,178,312	60	174,616	77	158,454	35

※ CPU時間の単位は時です。

※ CPUはスカラプロセッサ(SPU)とベクトルプロセッサ(VPU)それぞれの消費時間の和です。

※ \*は、マルチCPUの計算機における1CPU当たりのCPU稼働率(%)です。

※ SX-7、TX-7は、1月末で運用停止しました。

※ SR16000は、3月の1ヶ月テスト使用期間であった為統計データがありません。

#### 5.3.2 VPU使用時間

マシン名	SX-7	*
平成19年4月	13,440	68
5月	16,710	71
6月	15,243	67
7月	18,388	79
8月	13,552	58
9月	13,940	61
10月	15,056	64
11月	14,716	69
12月	19,364	82
平成20年1月	19,012	81
2月	-	-
3月	-	-
合計	159,421	70

※ VPU時間の単位は時です。

※ \*は、マルチCPUの計算機における1VPU当たりのVPU稼働率(%)です。

※ SX-7は、1月末で運用停止しました。

### 5.3.3 バッチジョブ処理件数

年月	バッチジョブ処理件数				合計	
	マシン名	Altix4700	PRIMEQUEST	SX-7		TX-7
平成19年4月		3,377	4,012	669	691	8,749
5月		5,813	1,495	687	760	8,755
6月		6,241	3,855	934	699	11,729
7月		6,811	4,465	788	1,416	13,480
8月		5,916	3,490	666	1,223	11,295
9月		6,547	5,189	540	654	12,930
10月		9,417	2,960	698	1,472	14,547
11月		7,806	6,403	917	921	16,047
12月		5,909	3,095	822	1,184	11,010
平成20年1月		4,890	6,046	987	1,264	13,187
2月		3,902	2,267	-	-	6,169
3月		9,053	3,299	-	-	12,352
合計		75,682	46,576	7,708	10,284	140,250

※ SX-7、TX-7は、1月末で運用停止しました。

※ SR16000は、3月の1ヶ月テスト使用期間であった為統計データがありません。

### 5.4 クラス別CPU使用時間

Altix4700	PA	PAE	PAS	会話処理	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	122438:56:06	45108:09:16	43389:58:52	0:00:00	210937:04:14	0:00:00	210937:04:14
5月	148711:38:44	87385:02:34	79012:41:01	0:00:00	315109:22:19	0:00:00	315109:22:19
6月	150020:57:27	88871:18:09	84654:17:46	0:00:00	323546:33:22	0:00:00	323546:33:22
7月	189999:54:28	107628:12:22	52398:23:54	0:00:00	350026:30:44	0:00:00	350026:30:44
8月	159999:34:49	99915:30:03	95545:34:47	0:00:00	355460:39:39	0:00:00	355460:39:39
9月	141829:20:40	110142:36:24	65173:08:17	0:00:00	317145:05:21	0:00:00	317145:05:21
10月	176333:52:29	122235:56:36	63917:17:14	0:00:00	362487:06:19	0:00:00	362487:06:19
11月	106622:52:54	145035:28:37	80514:04:26	0:00:00	332172:25:57	0:00:00	332172:25:57
12月	105706:22:05	177099:17:33	123773:55:03	0:00:00	406579:34:41	0:00:00	406579:34:41
平成20年 1月	129492:32:26	109138:38:10	101259:25:31	0:00:00	339890:36:07	0:00:00	339890:36:07
2月	125215:00:23	118310:28:30	84124:13:20	0:00:00	327649:42:13	0:00:00	327649:42:13
3月	173946:03:05	115476:31:23	91191:36:11	0:00:00	380614:10:39	0:00:00	380614:10:39
合計	1730317:05:36	1326347:09:37	964954:36:22	0:00:00	4021618:51:35	0:00:00	4021618:51:35

PRIMEQUEST	PB	PBE	PBS	会話処理	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	55375:41:23	43832:26:29	35841:43:04	0:00:00	135049:50:56	0:00:00	135049:50:56
5月	76138:23:39	76339:32:25	44167:13:43	0:00:00	196645:09:47	0:00:00	196645:09:47
6月	132077:46:41	52351:05:03	56591:52:01	0:00:00	241020:43:45	0:00:00	241020:43:45
7月	136691:05:55	81724:55:38	81234:46:00	0:00:00	299650:47:33	0:00:00	299650:47:33
8月	107874:00:37	74140:25:39	17207:23:56	0:00:00	199221:50:12	0:00:00	199221:50:12
9月	78369:09:26	52448:51:21	16603:37:20	0:00:00	147421:38:07	0:00:00	147421:38:07
10月	121048:26:58	17848:22:20	19044:05:44	0:00:00	157940:55:02	0:00:00	157940:55:02
11月	188182:25:38	119900:46:44	12887:15:03	0:00:00	320970:27:25	0:00:00	320970:27:25
12月	162035:33:01	171104:41:22	17743:06:06	0:00:00	350883:20:29	0:00:00	350883:20:29
平成20年 1月	136862:30:03	187812:53:44	61775:15:13	0:00:00	386450:39:00	0:00:00	386450:39:00
2月	128968:24:57	199371:11:58	34228:31:06	0:00:00	362568:08:01	0:00:00	362568:08:01
3月	164720:52:02	184308:21:45	31458:56:47	0:00:00	380488:10:34	0:00:22	380488:10:56
合計	1488344:20:20	1261183:34:28	428783:46:03	0:00:00	3178311:40:51	0:00:22	3178311:41:13

SX-7	SN	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	13240:10:48	14442:48:35	52:20:55	14495:09:30
5月	17043:38:33	17981:12:26	45:39:59	18026:52:25
6月	15337:35:22	16553:44:46	238:38:26	16792:23:12
7月	18741:44:54	20067:48:14	78:33:11	20146:21:25
8月	11100:34:22	14270:43:11	38:29:14	14309:12:25
9月	12063:51:06	14930:05:29	41:36:56	14971:42:25
10月	13793:15:48	16261:26:27	149:58:52	16411:25:19
11月	15212:10:45	16953:56:03	84:49:20	17038:45:23
12月	18856:03:40	21379:42:45	103:06:39	21482:49:24
平成20年 1月	17987:00:01	20642:02:33	299:36:18	20941:38:51
2月	-	-	-	-
3月	-	-	-	-
合 計	153376:05:19	173483:30:29	1132:49:50	174616:20:19

TX-7	PI	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	12682:44:30	12682:44:30	0:00:00	12682:44:30
5月	10885:10:09	10885:10:09	0:00:00	10885:10:09
6月	12229:06:57	12229:06:57	0:00:00	12229:06:57
7月	11031:37:09	11031:37:09	0:00:00	11031:37:09
8月	16246:31:51	16246:31:51	0:00:00	16246:31:51
9月	12813:12:52	12813:12:52	0:00:00	12813:12:52
10月	16461:19:25	16461:19:25	0:00:00	16461:19:25
11月	23412:17:37	23412:17:37	0:00:00	23412:17:37
12月	22498:44:47	22498:44:47	0:00:00	22498:44:47
平成20年 1月	20193:09:18	20193:09:18	0:00:00	20193:09:18
2月	-	-	-	-
3月	-	-	-	-
合 計	158453:54:35	158453:54:35	0:00:00	158453:54:35

※ SX-7、TX-7は、1月末で運用停止しました。

※ SR16000は、3月の1ヶ月テスト使用期間であった為統計データがありません。

## 5.5 クラス別VPU使用時間

SX-7	SN	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	12247:08:44	13436:40:25	3:28:11	13440:08:36
5月	15786:06:22	16710:09:28	0:01:28	16710:10:56
6月	13902:03:58	15098:14:28	145:14:45	15243:29:13
7月	17067:58:29	18356:00:46	32:28:36	18388:29:22
8月	10420:45:34	13549:20:52	2:21:03	13551:41:55
9月	11137:38:35	13934:45:20	4:59:40	13939:45:00
10月	12538:25:50	14968:10:20	87:42:57	15055:53:17
11月	13059:22:41	14704:20:26	11:36:03	14715:56:29
12月	16901:20:15	19347:39:11	15:58:25	19363:37:36
平成20年 1月	16231:53:35	18789:33:03	222:09:44	19011:42:47
2月	-	-	-	-
3月	-	-	-	-
合 計	139292:44:03	158894:54:19	526:00:52	159420:55:11

※ SX-7は、1月末で運用停止しました。

5.6 ジョブ処理件数

Altix4700	PA	PAE	PAS	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	2,208	1,027	142	3,377	0	3,377
5月	3,114	2,407	292	5,813	0	5,813
6月	3,867	1,936	438	6,241	0	6,241
7月	3,882	2,491	438	6,811	0	6,811
8月	2,419	2,739	758	5,916	0	5,916
9月	3,197	2,654	696	6,547	0	6,547
10月	4,694	3,612	1,111	9,417	0	9,417
11月	4,509	2,155	1,142	7,806	0	7,806
12月	2,718	1,959	1,232	5,909	0	5,909
平成20年 1月	2,194	1,647	1,049	4,890	0	4,890
2月	1,516	1,793	593	3,902	0	3,902
3月	6,829	1,829	395	9,053	0	9,053
合計	41,147	26,249	8,286	75,682	0	75,682

PRIMEQUEST	PB	PBE	PBS	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	3,400	562	50	4,012	0	4,012
5月	1,205	206	84	1,495	0	1,495
6月	3,500	266	89	3,855	0	3,855
7月	3,583	700	182	4,465	0	4,465
8月	2,918	530	42	3,490	0	3,490
9月	4,918	264	7	5,189	0	5,189
10月	2,354	577	29	2,960	0	2,960
11月	5,337	1,044	22	6,403	0	6,403
12月	1,793	1,164	138	3,095	0	3,095
平成20年 1月	3,910	1,693	443	6,046	0	6,046
2月	913	957	397	2,267	0	2,267
3月	1,992	1,163	144	3,299	0	3,299
合計	35,823	9,126	1,627	46,576	0	46,576

SX-7	SN	SNE	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	656	13	669	0	669
5月	634	53	687	0	687
6月	870	64	934	0	934
7月	753	35	788	0	788
8月	631	35	666	0	666
9月	462	78	540	0	540
10月	647	51	698	0	698
11月	861	56	917	0	917
12月	756	66	822	0	822
平成20年 1月	889	98	987	0	987
2月	-	-	-	0	-
3月	-	-	-	0	-
合計	7,159	549	7,708	0	7,708

TX-7	PI	Queue合計	ETC	総合計
平成19年 4月	691	691	0	691
5月	760	760	0	760
6月	699	699	0	699
7月	1,416	1,416	0	1,416
8月	1,223	1,223	0	1,223
9月	654	654	0	654
10月	1,472	1,472	0	1,472
11月	921	921	0	921
12月	1,184	1,184	0	1,184
平成20年 1月	1,264	1,264	0	1,264
2月	-	-	0	-
3月	-	-	0	-
合 計	10,284	10,284	0	10,284

※ SX-7、TX-7は、1月末で運用停止しました。

※ SR16000は、3月の1ヶ月テスト使用期間であった為統計データがありません。

## 6 資料

### 6.1 計算科学研究センター運営委員

岡崎 進	計算科学研究センター長 計算分子科学研究系 計算分子科学第一研究部門	教授
齊藤 真司	計算科学研究センター 計算分子科学研究系 計算分子科学第二研究部門	教授
森田 明弘	計算科学研究センター (2007年4月1日より併任) 東北大学大学院理学研究科	教授
永瀬 茂	分子科学研究所理論研究系 分子基礎理論第一研究部門	教授
信定 克幸	分子科学研究所理論研究系 分子基礎理論第二研究部門	准教授
長谷部 光泰	進化多様性生物学領域 生物進化研究部門	教授
望月 敦史	基礎生物学研究所理論生物学領域 理論生物学研究部門	准教授
永山 國昭	統合バイオサイエンスセンター戦略的方法論研究領域 ナノ形態生理学研究部門	教授
鍋倉 淳一	生理学研究所発達生理学研究系 生体恒常機能発達機構研究部門	教授
中井 浩巳	早稲田大学 理工学部	教授
押山 淳	筑波大学大学院 数理物質科学研究科	教授
松本 充弘	京都大学大学院 工学研究科	准教授
中井 謙太	東京大学 医科学研究所附属ヒトゲノム解析センター	教授
中村 春木	大阪大学 蛋白質研究所附属生体分子解析センター	教授

## 6.2 計算科学研究センター職員

岡崎 進	センター長
齊藤 真司	教授
森田 明弘	教授
石田 千城	助教
金 鋼	助教
大野 人侍	助教
内山 郁夫	助教
片岡 正典	助教
水谷 文保	技術職員 (班長)
内藤 茂樹	技術職員 (主任)
手島 史綱	技術職員 (主任)
岩橋 健輔	技術職員
澤 昌孝	技術職員
松尾 純一	技術職員
禿子 瞳	事務支援員
石原 麻由美	事務支援員
戸谷 明子	事務支援員

### 6.3 利用者数とCPU時間の推移

	53年度	54年度	55年度	56年度	57年度	58年度	59年度	60年度
計算機システム	M-180 2台	M-180 2台	M-200H M-180	M-200H M-180 疎結合	M-200H 2台 疎結合	同57年度	同57年度	(~11月) 同57年度 (1月~) M-680H S-810/10
運 転 方 式	3カ月 有人	9月から無人	200H 無人 180 有人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	63	176	192	183	198	199	207	226
利 用 者 数								
機 構 内 <sup>a</sup>	48	70	69	91	94	102	110	130
機 構 外	107	254	325	330	375	426	446	464
合 計	155	334	394	421	469	528	556	594
稼 働 時 間 (時間)	1,087	6,071	6,553	6,721	6,305	6,170	6,316	6,016
CPU時間利用申請 (時間)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(M-680H基準) <sup>b</sup>
申 請	929	4,666	11,033	10,230	11,938	13,053	14,799	15,536
許 可	816	3,171	7,427	8,306	10,141	10,091	10,768	12,080
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	509	2,405	5,405	6,320	8,205	8,489	8,508	12,770
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	41,521	155,980	183,840	214,847	239,771	236,519	226,727	274,431
ライブラリプログラム 新規登録数	0	20	43	20	699	10	118	160
データベース新規登録数	0	2	0	0	3	3	0	1
センター使用論文数	0	24	93	118	190	185	202	206

	61年度	62年度	63年度	平成元年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度
計算機システム	M-680H S-8210/10  疎結合	M-680H (~1月) S-810/10 (2月~) S-820/80 疎結合	M-680H S-820/80 疎結合	同63年度	同63年度	同63年度	同63年度	M-680H S-820/80(~12月) SX-3/34R(1月~)
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	234	213	231	239	256	272	271	225
利 用 者 数								
機 構 内 <sup>a</sup>	141	143	137	146	140	158	143	127
機 構 外	496	520	515	544	593	623	661	589
合 計	637	663	652	690	733	781	804	716
稼 働 時 間 (時間)	6,368	6,444	6,091	5,694	6,768	6,749	7,156	M-680H系 6,689 SX-3/34R 2,101
CPU時間利用申請 (時間)	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>
申 請	33,832/8,458*	9,880	12,439	14,694	16,622	20,606	21,153	18,311
許 可	28,184/7,046*	7,978	10,418	12,347	14,626	17,846	19,110	16,027
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	20,092/5,023 <sup>e</sup> *	6,624	7,872	8,300	11,975	11,874	12,491	16,306
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	289,915	278,956	278,104	253,418	2,955,038	346,987	297,638	227,650
ライブラリプログラム 新規登録数	39	4	7	3	0	0	0	10
データベース新規登録数	0	1	0	0	0	0	0	1
センター使用論文数	237	223	211	218	248	229	282	267

a: 機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めません。

b: 申請および使用の詳細については、5.1を参照してください。

c: CPU時間、件数ともライブラリ開発、センター業務使用分などすべてを含みます。

d: センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたものです。

e: S-810、S-820、SX-3、SX-5、SX-7、VPPのCPU時間については、スカラー時間とベクトル時間の単純な和です。

\*: 下段はM-680H基準

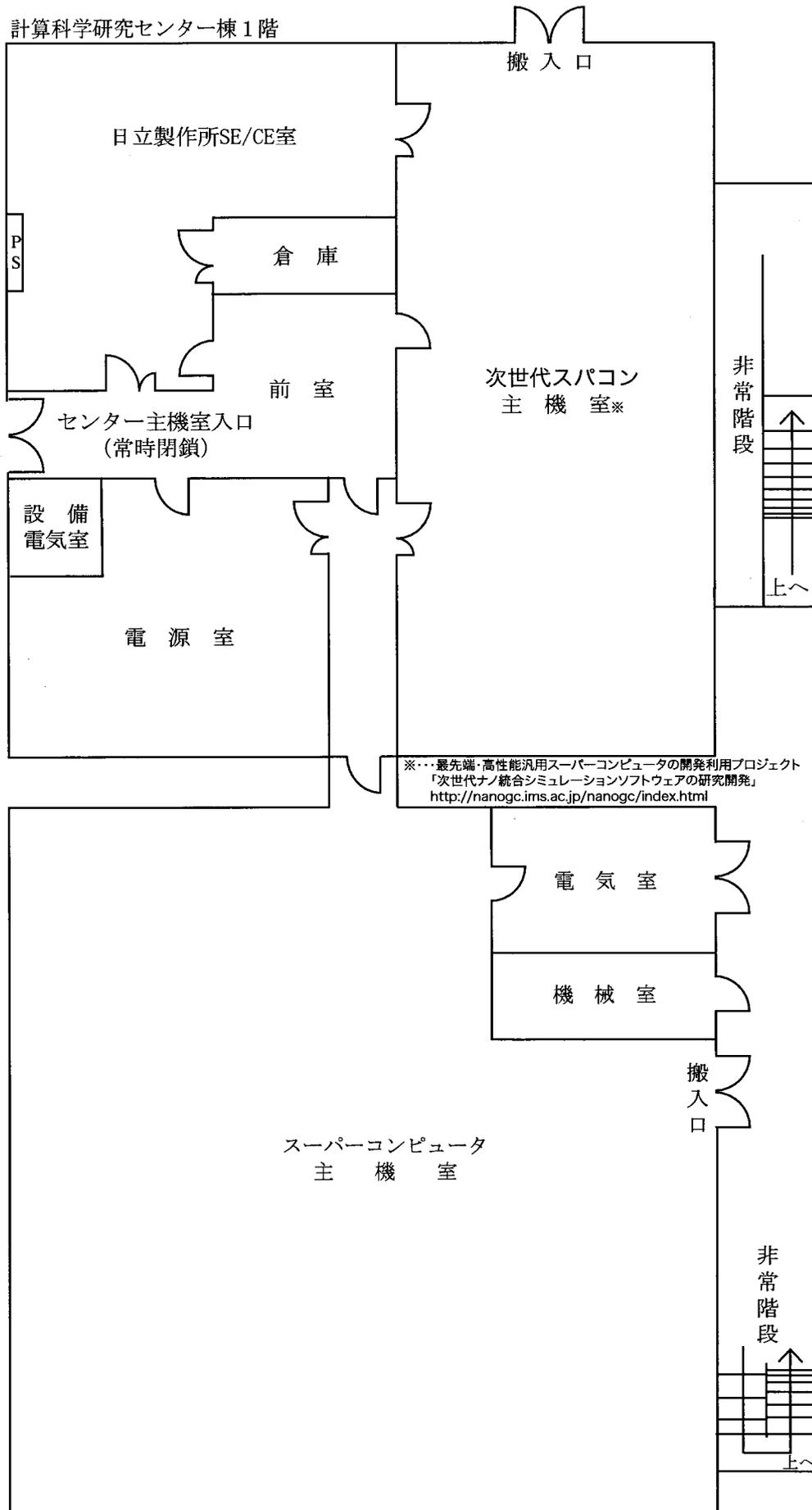
	平成6年度	平成7年度	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度
計算機システム	M-680H(～11月) SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)	SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC(9月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201(11月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201 Origin2000(10月～) SX-5(3月～)	SX-3/34R (12月まで) SX-5 SP2 HPC SR2201 Origin2000	VPP5000 SGL2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	222	210	201	188	174	166	156
利 用 者 数							
機 構 内 <sup>a</sup>	139	129	139	126	138	125	101
機 構 外	601	597	574	609	566	539	534
合 計	740	726	713	735	704	664	635
稼働時間(時間)	M-680H系 5,722 SX-3/34R 8,506 HSP 2,133 SP2 2,022	SX-3/34R 8,352 HSP 8,293 SP2 8,333	SX-3/34R 8,425 HSP 8,431 SP2 8,336 HPC(9月) 4,872	SX-3/34R 8,494 HSP 8,513 SP2 8,515 HPC 8,501 SR2201(11月) 3,561	SX3-3/34R 8,579 SX5 8,587 (SP2) 8,574 HPC 8,590 SR2201 8,694 Origin2000 3,570	SX3-3/34R 6,365 SX5 8,301 (SP2) 8,375 HPC 8,363 SR2201 8,381 Origin2000 8,380	VPP5000 8,234 SGL系 8,319 SX5 8,496 SP2 8,492 HPC 8,490
CPU時間利用申請(時間)	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin基準) <sup>b</sup>
申 請	21,781	40,358	58,425	73,910	76,804	97,788	249,405
許 可	19,393	37,446	51,499	58,650	67,159	79,964	209,393
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	24,781	156,076	207,790	262,365	273,575	239,671	619,294
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	107,194	84,102	70,308	51,738	45,173	40,697	58,685
ライブラリプログラム新規登録数	10	7	15	3	13	14	18
データベース新規登録数	1	1	0	0	0	0	0
センター使用論文数	306	275	279	331	347	347	391

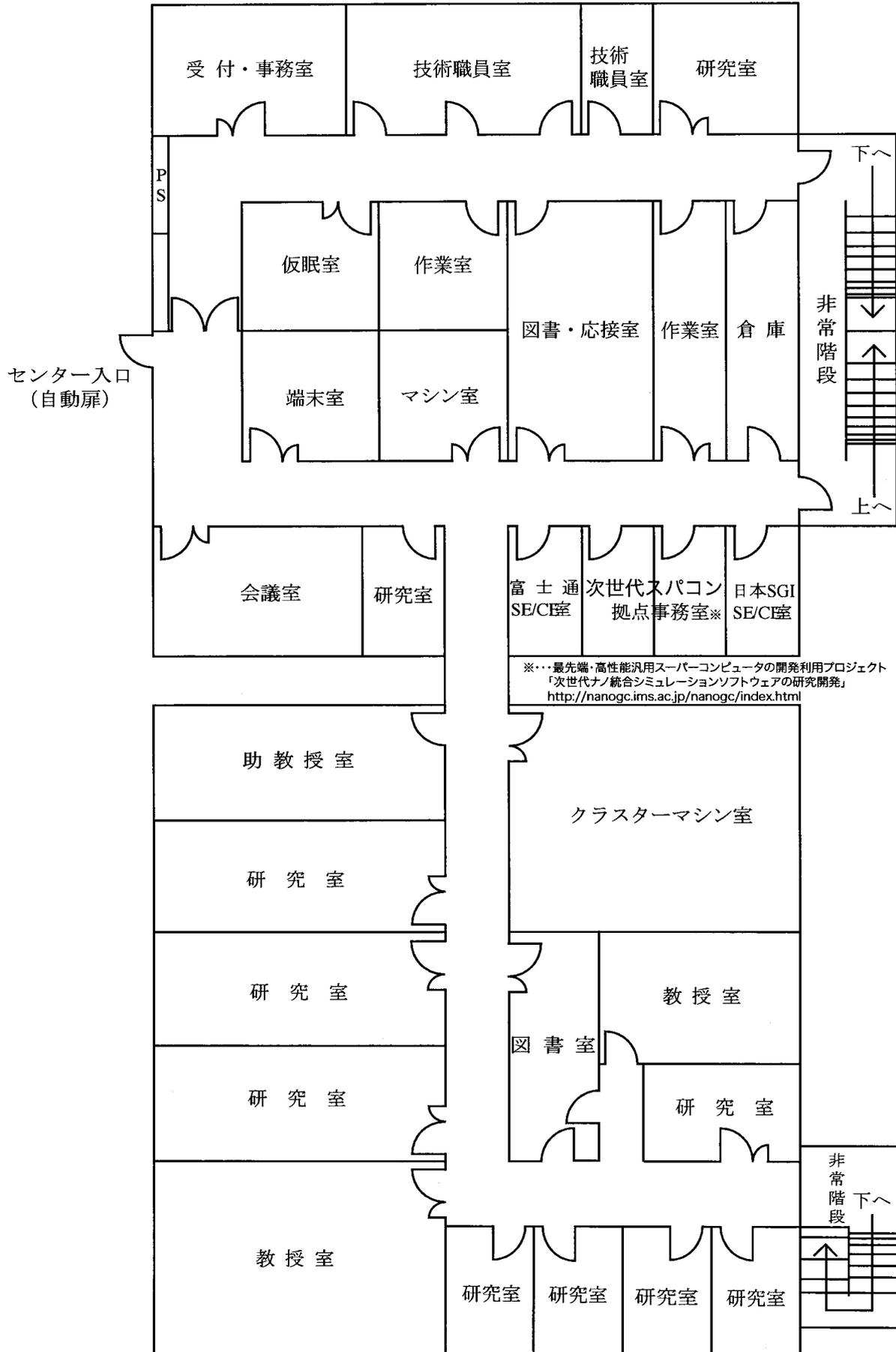
	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度
計算機システム	VPP5000 SGL2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGL2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGL2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000 SGL2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000 SGL2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000(5月まで) SGL2800,Origin3800 (5月まで) Altix4700(7月から) PRIMEQUEST(7月か) SX-7 TX-7	Altix4700 PRIMEQUEST SX-7(1月まで) TX-7(1月まで) SR16000(3月から)
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	148	144	119	154	132	141	145
利 用 者 数							
機 構 内 <sup>a</sup>	100	104	89	83	30	40	44
機 構 外	504	479	449	516	480	533	551
合 計	604	583	538	599	510	573	595
稼働時間(時間)	VPP5000 8,492 SGL系 8,422 SX5 8,558 SP2 8,555 HPC 8,555	VPP5000 8,506 SGL系 8,324 SX5 8,391 SP2 7,118 HPC 8,386	VPP5000 8,553 SGL系 8,545 SX-7 8,524 TX-7 8,525	VPP5000 8,502 SGL系 8,496 SX-7 8,451 TX-7 8,489	VPP5000 8,462 SGL系 8,492 SX-7 8,492 TX-7 8,501	VPP5000 1,402 SGL系 1,400 Altix4700 6,196 PRIMEQUEST 6,336 SX-7 8,399 TX-7 8,398	Altix4700 8,245 PRIMEQUEST 8,304 SX-7 7,098 TX-7 7,088
CPU時間利用申請(時間)	(SP2 Thin基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin基準) <sup>b</sup>	(TX-7基準) <sup>b</sup>	(TX-7基準) <sup>b</sup>	(TX-7基準) <sup>b</sup>	(TX-7基準) <sup>b</sup>	(TX-7基準) <sup>b</sup>
申 請	251,785	237,872	278,177	341,788	414,643	702,270	1,005,486
許 可	234,866	229,401	277,697	321,796	368,136	653,468	918,737
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	678,128	2,030,643	1,785,877	1,762,818	1,992,205	4,384,464	6,307,008
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	70,680	55,522	58,784	28,968	19,896	78,130	140,250
ライブラリプログラム新規登録数	4	15	5	4	4	21	18
データベース新規登録数	0	0	0	0	0	0	0
センター使用論文数	302	302	281	284	205	214	188

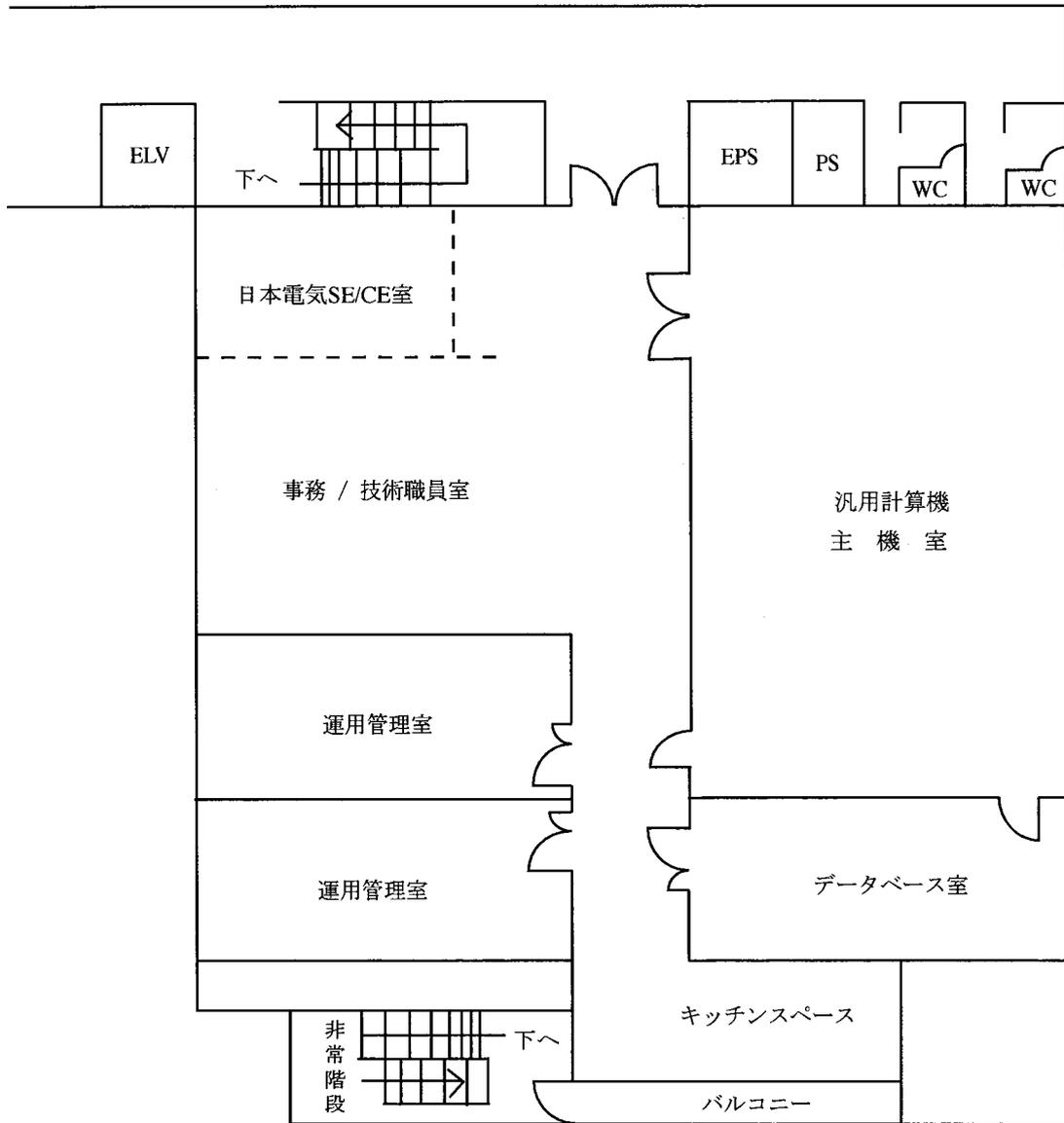
- a:機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めません。  
b:申請および使用の詳細については、5.1を参照してください。  
c:CPU時間、件数ともライブラリ開発、センター業務使用分などすべてを含みます。  
d:センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたものです。  
e:S-810、S-820、SX-3、SX-5、SX-7、VPPのCPU時間については、スカラー時間とベクトル時間の単純な和です。  
\*:下段はM-680H基準

6.4 建物図

明大寺地区 計算科学研究センター棟 1階







## 6.5 マニュアル一覧

よく利用されるマニュアルには以下のようなものがあります。センターではセンター内端末室においてありますが、個人での購入を希望される場合は 6.6.8 「マニュアルの購入と問い合わせ先」の問い合わせ先に直接連絡して下さい。

### 6.5.1 SX-7 用マニュアル（日本語版）

- (1) 利用者の手引
- (2) コマンド操作ハンドブック
- (3) 日本語機能利用の手引
- (4) プログラミングの手引
- (5) プログラミングハンドブック
- (6) ネットワークプログラミングの手引き
- (7) ストリームプログラミングの手引き
- (8) 言語支援機能利用の手引
- (9) C++言語説明書
- (10) Fortran90/SX 言語説明書
- (11) Fortran90/SX プログラミングの手引き
- (12) Fortran90/SX 並列処理機能利用の手引き
- (13) MPI/SX ユーザーズガイド
- (14) DBX 利用の手引き
- (15) PDBX 利用の手引き
- (16) PSUITE 利用の手引き
- (17) C++/SX プログラミングの手引き
- (18) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 1/4)
- (19) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 2/4)
- (20) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 3/4)
- (21) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 4/4)
- (22) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(高速機能編)
- (23) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(並列処理機能編)
- (24) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第1分冊)
- (25) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第2分冊)
- (26) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第3分冊)
- (27) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第4分冊)
- (28) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(高速機能編)
- (29) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(並列処理機能編)

### 6.5.2 SX-7用マニュアル（英語版）

英語版マニュアルについては、日本電気株式会社 中部支社公共第二営業部（6.6.8 マニュアルの購入と問い合わせ先の「SX-7用マニュアルの購入に関する問い合わせ先」を参照）に直接問い合わせして下さい。

### 6.5.3 TX-7用マニュアル（日本語版）

TX-7に関するマニュアルは、すべてオンライン版のみの提供となっています。センターホームページ <http://www.rccs.orion.ac.jp/> から、「センター利用者限定ページ」の「日本電気 TX7 オンラインマニュアル」から閲覧・取得できます。ただし、OS 関連については、RedHat Linux 7.2（平成 15 年現在）を使用していますので、一般的な「RedHat Linux に関する情報」を利用して下さい。

- (1) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第 1 分冊）
- (2) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第 2 分冊）
- (3) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第 3 分冊）
- (4) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第 4 分冊）
- (5) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（スーパーコンピュータ対応機能編）
- (6) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第 1 分冊）
- (7) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第 2 分冊）
- (8) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第 3 分冊）
- (9) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第 4 分冊）
- (10) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（スーパーコンピュータ対応機能編）
- (11) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（統計機能編）
- (12) 科学技術計算ライブラリ統計機能 ASLSTAT 利用の手引き
- (13) 科学技術計算ライブラリ外部記憶拡張機能 ASLEME 利用の手引き
- (14) NEC Fortran コンパイラ リリースノート
- (15) NEC Fortran コンパイラ ユーザーズ・ガイド
- (16) NEC Fortran プログラマーズ・リファレンスマニュアル
- (17) NEC Fortran ライブラリ・リファレンスマニュアル

### 6.5.4 TX-7用マニュアル（英語版）

英語版マニュアルに関しては、6.6.6 TX-7用マニュアル（日本語版）の(1)～(17)に対する英語版と、さらに以下の(1)～(2)が英語版で提供されています。これらについても日本語版と同様に、オンライン版のみの提供となっています。

- (1) MPI/EX ユーザーズガイド
- (2) MathKeisan ユーザーズガイド

### 6.5.5 Altix4700用マニュアル（日本語版、英語版）

Altix4700に関するマニュアルは、すべてオンライン版のみの提供となっています。センターホームページ <http://www.rccs.orion.ac.jp/> から、「センター利用者限定ページ」の「SGI Altix4700 オンラインマニュアル」から閲覧・取得できます。ただし、OS 関連については、Linux Kernel2.6(IA64 版)（平成 19 年現在）を使用していますので、一般的な「RedHat Linux に関する情報」を利用して下さい。

- (1) SGI Altix4700 User's Guide
- (2) Altix4700 プログラミングガイド
- (3) MPI マニュアル
- (4) Linux Application Tuning Guide
- (5) Intel Fortran Compiler for Linux Systems User's Guide
- (6) Intel C++ Compiler for Linux Systems User's Guide
- (7) SCSL User's Guide
- (8) PBS User Guide

#### 6.5.6 PRIMEQUEST 用マニュアル (日本語版)

PRIMEQUEST に関するマニュアルは、すべてオンライン版のみの提供となっています。センターホームページ <http://www.rcs.orion.ac.jp/> から、「センター利用者限定ページ」の「富士通 PRIMEQUEST オンラインマニュアル」から閲覧・取得できます。ただし、OS 関連については、Linux Kernel2.6(IA64 版) (平成 19 年現在) を使用していますので、一般的な「RedHat Linux に関する情報」を利用して下さい。

- (1) Fortran 使用手引書
- (2) Fortran 文法書
- (3) Fortran コンパイラメッセージ
- (4) Fortran 実行時メッセージ
- (5) C 使用手引書
- (6) C-SSL II オンラインマニュアル
- (7) C-SSL II スレッド並列機能オンラインマニュアル
- (8) MPI 使用手引書
- (9) BLAS LAPACK ScaLAPACK オンラインマニュアル
- (10) SSLII オンラインマニュアル
- (11) SSL II スレッド並列機能オンラインマニュアル
- (12) デバッガ使用手引書
- (13) プロファイラ使用手引書

#### 6.5.7 PRIMEQUEST 用マニュアル (英語版)

英語版マニュアルに関しては、6.5.9 PRIMEQUEST 用マニュアル (日本語版) が英語版で提供されています。これらについても日本語版と同様に、オンライン版のみの提供となっています。

- (1) Fortran User's Guide
- (2) Fortran Language Reference
- (3) Fortran Compiler Message
- (4) Fortran Runtime Message
- (5) C User's Guide
- (6) C-SSL II Online Documents
- (7) C-SSL II Thread-Parallel Capabilities Online Documents
- (8) MPI User's Guide

- (9) BLAS LAPACK ScaLAPACK Online Documents
- (10) SSL II Online Documents
- (11) SSL II Thread-Parallel Capabilities Online Documents
- (12) Debugger User's Guide
- (13) Profiler User's Guide

#### 6.5.8 SR16000 用マニュアル（日本語版）

下記のマニュアルは、電子マニュアル（PDF）と冊子の両方提供されています。

- (1) IBM XL C/C++ Enterprise Edition for AIX プログラミングガイド
- (2) IBM XL C/C++ Enterprise Edition for AIX コンパイラ・リファレンス
- (3) IBM XL C/C++ Enterprise Edition for AIX XL C/C++ 言語解説書
- (4) XL Fortran Enterprise Edition for AIX 言語解説書
- (5) 最適化 FORTRAN90 言語
- (6) 最適化 FORTRAN90 使用の手引き
- (7) 数値計算副プログラム MSL2 行列計算
- (8) 数値計算副プログラム MSL2 関数計算
- (9) 数値計算副プログラム MSL2 統計計算
- (10) 数値計算副プログラム MSL2 操作
- (11) 数値計算副プログラム MSL2 MATRIX/MPP
- (12) AIX 5L コマンド・リファレンス第一巻(a から c)
- (13) AIX 5L コマンド・リファレンス第一巻(d から h)
- (14) AIX 5L コマンド・リファレンス第一巻(i から m)
- (15) AIX 5L コマンド・リファレンス第一巻(n から r)
- (16) AIX 5L コマンド・リファレンス第一巻(s から u)
- (17) AIX 5L コマンド・リファレンス第一巻(v から z)
- (18) AIX 5L プログラミングの一般概念：プログラムの作成およびデバッグ
- (19) AIX 5L メッセージ・センター・リファレンス

#### 6.5.9 SR16000 用マニュアル（英語版）

下記のマニュアルは、電子マニュアル（PDF）と冊子の両方提供されています。

- (1) IBM XL C/C++ Enterprise Edition for AIX プログラミングガイド
- (2) IBM XL C/C++ Enterprise Edition for AIX コンパイラ・リファレンス
- (3) IBM XL C/C++ Enterprise Edition for AIX XL C/C++ 言語解説書
- (4) XL Fortran Enterprise Edition for AIX 言語解説書
- (5) 最適化 FORTRAN90 言語
- (6) 最適化 FORTRAN90 使用の手引き
- (7) 数値計算副プログラム MSL2 行列計算
- (8) 数値計算副プログラム MSL2 関数計算
- (9) 数値計算副プログラム MSL2 統計計算

(10)数値計算副プログラム MSL2 操作

(11)数値計算副プログラム MSL2 MATRIX/MPP

#### 6.5.10 マニュアルの購入と問い合わせ先

PRIMEQUEST 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒460-8585 名古屋市中区錦一丁目 10 番 1 号

富士通株式会社 東海営業本部 公共営業部

担 当 : 岡本、赤木

電 話 : 052-239-1110

F A X : 052-239-1154

Altix4700 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒471-0034 豊田市小坂本町 1-13-11 富士火災豊田ビル 5 階

日本 SGI 株式会社 中部支社

担 当 : 和田、平島

電 話 : 0565-35-2908

F A X : 0565-35-2189

SX-7、TX-7 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒460-8525 名古屋市中区錦一丁目 17-1 NEC 中部ビル

日本電気株式会社 中部支社 公共第二営業部

担 当 : 中村

電 話 : 052-222-2121

F A X : 052-222-2129

SR16000 用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒450-6021 名古屋市中村区名駅一丁目 1 番 4 号

JR セントラルタワーズビル オフィース棟 21 階

株式会社 日立製作所 中部支社

担 当 : 水森 隆太

電 話 : 052-388-3713

F A X : 052-388-3722

E-mail : ryuta.mizumori.my@hitachi.com

## 8-6 計算科学研究センター

計算科学研究センターにおいては、2000年度における計算科学研究センター化にともない、従来の共同利用に加えて、理論、方法論の開発等の研究以外にも、研究の場の提供、ネットワーク業務の支援、人材育成等の新たな業務に取り組んできているところであるが、2007年度においても、次世代スーパーコンピュータプロジェクト支援、分子・物質シミュレーション中核拠点形成、ネットワーク管理室支援等をはじめとした様々な活動を展開してきている。上記プロジェクトについてはそれぞれの項に詳しく、ここでは共同利用に関する活動を中心に、特に設備の運用とセンターの将来構想の検討の必要性について述べる。

2008年2月現在の計算機システムの概要を図と表に示す。システムは大きく分けて2系統からなる。最初のものとは共同利用に供しているシステムであり、超高速分子シミュレータと高性能分子シミュレータからなる。前者は2006年7月に導入し明大寺地区に設置され、後者は今年度2008年2月に更新されて山手地区に設置されている。もうひとつは、次世代スーパーコンピュータプロジェクトにおけるアプリケーションの開発環境であるが、これらはいずれも分子科学やナノサイエンスの計算科学分野における高性能システムである。

「超高速分子シミュレータ」、「高性能分子シミュレータ」は、いずれも量子化学、分子シミュレーション、固体電子論、反応動力学などの共同利用の多様な計算要求に応えうるための汎用性があるばかりでなく、ユーザーサイドのPCクラスターでは不可能な大規模計算を実行できる性能を有する。

まず、「超高速分子シミュレータ」は富士通のPrimeQuestとSGIのAltix4700から構成される共有メモリ型スカラ計算機で、両サブシステムは同一体系のCPU（Intel Itanium2）およびOS（Linux2.6）をもとに、バイナリ互換性を保って一体的に運用される。システム全体として総演算性能8 Tflopsで総メモリ容量10 TByte超である。

PrimeQuestサブシステムは、64 CPUコア/256 GBからなるSMPノード10台で構成される。演算ノード間は16 GB/sのバンド幅で相互接続され、大規模な分子動力学計算などノード間をまたがる並列ジョブを高速で実行することができる。Altix4700サブシステムは2ノード構成からなり、それぞれ512 CPUコア/6 TBおよび128 CPUコア/2 TBを有するNUMA型の共有メモリシステムである。さらに本サブシステムには、磁気ディスク装置SGI TP9700がジョブ作業領域として提供され、実効容量104 TBおよび総理論読み出し性能12 GB/sを有するディスクI/Oを実現する。本サブシステムは大容量（最大6 TB）の共有メモリおよび超高速ディスクI/Oに特徴をもち、大規模で高精度な量子化学計算を可能とする。

一方、2008年3月に導入された「高性能分子シミュレータ」は、演算サーバ、ファイルサーバ、フロントエンドサーバおよびネットワーク装置から構成される。演算サーバは、日立製作所製のSR11000後継機であり、1 CPUコアあたり18.8 Gflopsの演算性能を持ち、1ノードが32 CPUコアと256 GByteメモリを有する共有メモリ型スカラ計算機である。理論総演算性能は5.4 Tflops、総メモリ容量は2.3 TByteであり、一時作業領域として23 TByteのディスクを装備している。本演算サーバは、浮動点少数演算量が多い分子科学計算はもちろんのこと、高クロック周波数CPUの強みを生かし、従来性能が出しにくかった整数演算や論理演算を多用するプログラムも性能を発揮することが期待される。ファイルサーバは、共同利用システム全体のホームディレクトリ等のサービスを行い、128 TByteのディスクを装備している。またバックアップ領域として60 TByteのディスクも装備している。

共同利用に関しては、2007年度も144の研究グループにより、総数589名にもおよぶ利用者がこれらのシステムを日常的に利用しているが、システムの運用にあたり、世界をリードする計算科学研究を本センターから発信していくことができるよう、特に大規模ユーザのために施設利用Sを設定している。これに従い、審査により、平成19年

度は4件の利用グループに本システムを優先的に使用していただき、従来の共同利用の枠を超えた超大規模計算の環境を提供している。

さらに、次世代スーパーコンピュータプロジェクト・ナノ分野グランドチャレンジ研究におけるアプリケーション開発環境として、Hitachi SR11000とHA8000を運用している。このうち、SR11000は、総合理論演算性能5.44 Tflops、総メモリ容量3.072 TBの共有メモリ型スカラ並列コンピュータであり、システムは16way (CPU)を持つ演算ノード50台で構成され、ノード間は8 GByte/sのクロスバーで相互接続されており、周辺装置として6.8 TBのRAIDディスク装置を装備している。HA8000は、総合理論演算性能5.495 GFlops、総メモリ容量1.796 TBの分散型スカラ並列コンピュータで、演算ノードとして2 CPUを持つPCサーバ449台から構成され、128ノードごとに2 Gbpsで相互接続してクラスタを形成している。各クラスタは、周辺装置として1.1 TBのRAIDディスク装置を備えている。

計算科学研究センターは、国家基幹技術の一つとして位置づけられている次世代スーパーコンピュータプロジェクトの中で、ナノサイエンスに関わるアプリケーション開発という重要な役割の一端を担っており、分子科学に関わる計算科学研究のナショナルセンターともいえるべき分野拠点として、活動を展開している。

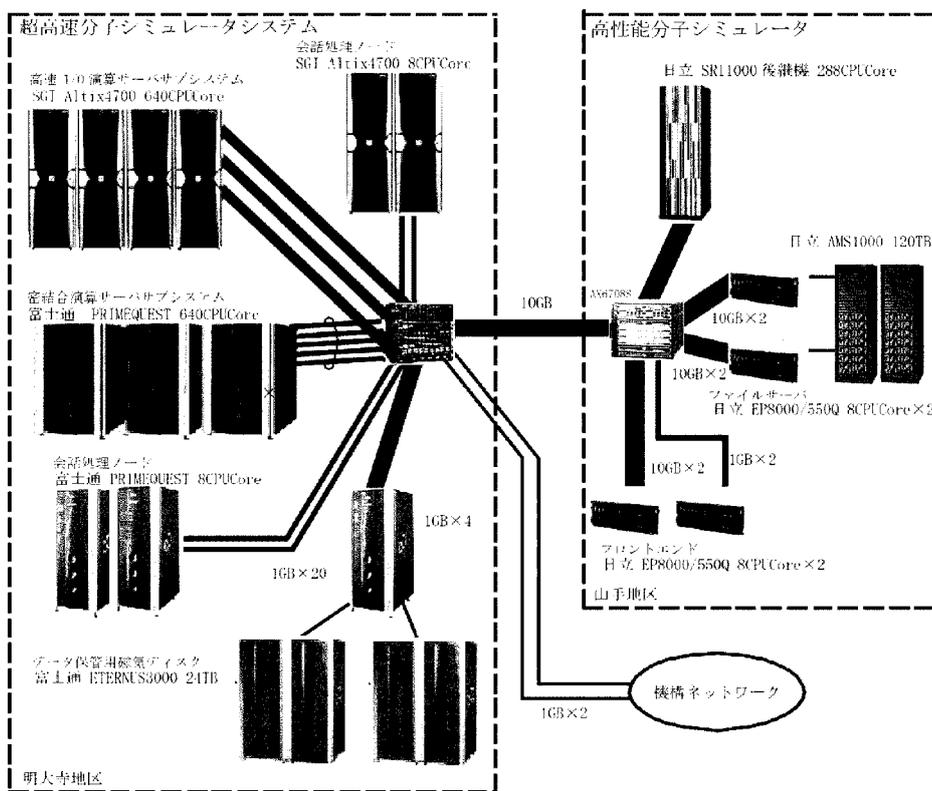
この中で、昨年度は計算科学研究センターの前身である分子科学研究所電子計算機センター設立30周年にあたり、2007年2月に開催された設立30周年記念スーパーコンピュータワークショップにおいては、基調講演、パネルディスカッション等を通して理論・計算分子科学研究コミュニティから計算科学研究センターに対する将来にわたる期待が寄せられた。これを受けて、計算科学研究センターを事務局としてセンターユーザーをはじめとした理論・計算分子科学研究コミュニティの主だった先生方により懇談会が組織され、次世代スーパーコンピュータへの関わりを中心に計算科学研究センターの位置づけ、果たすべき役割等について検討がなされた。そこでの議論は、次世代スーパーコンピュータへの提言として意見書の形にまとめられ、文部科学省へ提出される予定となっている。

その中で計算科学研究センターに期待されている重要なアクティビティの大筋は以下の通りである。

- (1) 神戸に設置される次世代スーパーコンピュータの共用に際して、理論・計算分子科学領域を含め、計算科学研究センターがナノサイエンス分野、分子科学分野の分野拠点として機能していくこと、つまり神戸センターが計算機の運用に対して責任を持つ一方で、分子研は分野の研究に対して責任を持ち、研究をリードし、取りまとめを行っていくこと。
- (2) このため、分子科学研究所に理論・計算ナノサイエンス特別研究センターを設置し、計算科学研究に加えてソフト開発を含めたライブラリの整備や研究支援活動を行っていくこと。

このような提言を受け、計算科学研究センターではこれらを実施していくための体制や事業計画等、具体的な方策を検討するために運営委員会に外部の先生も含めた将来構想委員会を設置し、議論を開始しようとしているところである。

システム構成図



高性能分子シミュレータシステム

演算サーバシステム	
型番	HITACHI SR11000 次世代モデル
OS	AIX
CPUCore 数	288 (32CPUCore × 9 ノード)
総理論性能	5.4TFLOPS
総メモリ容量	2.2TB (256GB × 9 ノード)
ディスク容量	23TB (/work)
ファイルサーバシステム	
型番	HITACHI EP8000/550Q (2 ノード)
OS	AIX
総メモリ容量	64GB (32GB × 2 ノード)
ディスク容量	120TB (/home (37.4TB)、/week (20.0TB)、/save (37.4TB))
	60TB (バックアップ用)
フロントエンドサーバ	
型番	HITACHI EP8000/550Q (2 ノード)
OS	AIX
総メモリ容量	64GB (32GB × 2 ノード)
高速ネットワーク装置	
型番	Alaxala AX6708S

超高速分子シミュレータシステム

蜜結合演算サーバサブシステム	
	型番：富士通 PRIMEQUEST
	OS：Linux
	CPUCore数：640 (64CPUCore × 10 ノード)
	総理論性能：4.096TFLOPS (409.86GFLOPS × 10 ノード)
	総メモリ容量：2.56TB (256GB × 10 ノード)
	ディスク容量：800GB × 10 ノード (/work)
	：8TB (/week)
高速 I/O サーバサブシステム	
	型番：SGI Altix4700
	OS：Linux
	CPUCore数：640 (128CPUCore + 512CPUCore)
	総理論性能：4.096TFLOPS (819.2GFLOPS + 3276.9GFLOPS) (6.4GFLOPS/CPUCore)
	総メモリ容量：8TB (2TB + 6TB)
	ディスク容量：114TB (/work)
高速ネットワーク装置	
	型番：Catalyst 6504

## II 部

### 目 次

1	平成 19 年度研究課題および利用報告書	1
1.1	19 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	19 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)	7
2	ユーザ発表論文	196
2.1	ユーザ論文一覧	196
2.2	プロジェクト別論文別刷提出状況	217

## 1 平成19年度研究課題および利用報告書

平成19年度研究課題のうち、利用実績が400,000点（CPU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（CPU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19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	代表利用者名 (メンバー数)	点数（実績／許可） 利用報告書提出状況 (×印未提出)
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 ○
wa6	薬剤分子と生体膜の相互作用に関する分子動力学シミュレーションによる研究	姫路獨協大 薬	吉井範行 (2)	0 / 400,000 ○
wa8	ランダム媒質中のガラス転移	高知工科大 総合研究所	宮崎州正 (1)	0 / 1,200,000 ○

協力研究・後期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数（実績／許可） 利用報告書提出状況 (×印未提出)
wa6	薬剤分子と生体膜の相互作用に関する分子動力学シミュレーションによる研究	姫路獨協大 薬	吉井範行 (2)	0 / 400,000 ○
wa9	過冷却液体の動的不均一性に由来する種々の輸送異常の研究	東京大 生産技術研究所	古川 亮 (1)	177,701 / 800,000 ○

施設利用（A）

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数（実績／許可） 利用報告書提出状況 (×印未提出)
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 (2)	209,707 / 400,000 ○
cb3	数値シミュレーションによる分光スペクトルの計算	京都大院 理	谷村吉隆 (10)	11,128 / 400,000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
cb6	ポイントフッ素化有機化合物の分子配座と分子間相互作用の関係	鳥取大工	早瀬修一 (1)	138,922 / 400,000 ○
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	名古屋大院理	岡本祐幸 (4)	0 / 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・材料研究機構	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)	56,522 / 400,000 ○
cg7	高分子電解質系における分子シミュレーション	岐阜大工	寺尾貴道 (1)	261,283 / 400,000 ○
cg8	ホタル生物発光に関与するジオキセタノン分解反応における酵素ルシフェラーゼの活性部位が及ぼす影響	東洋大院生命科学	酒井博則 (2)	340,060 / 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	横浜市立大院国際総合	立川仁典 (1)	141,982 / 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)	0 / 400,000 ○
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	九州大院理	季村峯生 (6)	287,459 / 400,000 ○
ci8	凝縮系における分子ダイナミクス	神戸大分子フォトサイエンス研究センター	富永圭介 (4)	133,370 / 400,000 ○
ck0	生体分子の構造と機能に関する理論化学的研究	東京工業大院生命理工	櫻井 実 (2)	0 / 400,000 ○
ck3	ペロブスカイト型遷移金属酸化物の機能発現機構の理論的研究	三重大院工	大西 拓 (1)	12 / 400,000 ○
ck4	ハロ酸脱ハロゲン化酵素とシステイン合成酵素の反応機構解析	長浜バイオ大分子生命科学	中村 卓 (1)	50,726 / 400,000 ○
c10	フォスフィンスルホン酸/Pd触媒を用いた酢酸ビニル/一酸化炭素共重合系の反応機構解明	東京大院工	野崎京子 (4)	235,422 / 400,000 ○
c12	分子軌道法によるインフルエンザHAとシアロ糖鎖受容体の相互作用解析	岐阜大地域科学	橋本智裕 (1)	0 / 400,000 ○
c15	異核金属原子間に結合をもつランタン型複核錯体の電子状態	岐阜大工	海老原昌弘 (4)	7,664 / 400,000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
cm1	共役分子の励起状態と光学的性質に関する研究	産総研 テクノロジー 研究	下位幸弘 (1)	49,572 / 400,000 ○
cm2	遷移金属錯体の構造と反応機構に関する理論的研究	お茶の水女子大 人間文化創成	福田 豊 (4)	189,584 / 400,000 ○
cm3	ガラス系の遅い動力学の基礎研究	首都大学東京 理工	赤石 暁 (2)	10,999 / 400,000 ○
cm4	2自由度系における動的局在とカオスのトンネル効果	首都大東京大院 理工	石川明幸 (1)	0 / 400,000 ○
cm5	コレステロールの有無による膜環境変化の分子動力学シミュレーション	東京大 医	藤田直也 (1)	36 / 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)	16,644 / 400,000 ○
d14	非経験的分子軌道法によるクラスターの構造について	岡山理科大 理	中川幸子 (4)	40,542 / 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)	17,505 / 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 ○
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	北里大 一般教育	江川 徹 (1)	18,320 / 400,000 ○
dx6	第一原理電子構造理論の拡張と物質設計	東京大 工	藤原毅夫 (4)	0 / 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	大阪大院 理	奥村光隆 (13)	373,303 / 400,000 ○
ee7	溶液内化学反応の理論研究	名古屋大院 理	大峰 巖 (8)	0 / 400,000 ○
eh3	金属クラスターへの分子吸着・反応過程の解明	豊田工業大 クラスター	近藤 保 (4)	56,948 / 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	電子・負イオンのヘテロ溶媒和構造と安定化メカニズム	東京大院 総合文化	永田 敬 (4)	158,556 / 400,000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
es5	生命関連星間分子の生成機構に関する理論的研究	明治学院大 法	高橋順子 (1)	0 / 400,000 ○
es9	時間依存密度汎関数法による機能性色材の光学スペクトルの高精度予測	横浜国立大院 工	千住孝俊 (1)	4,048 / 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	名古屋大院 環境	岩松将一 (1)	131,097 / 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	慶応義塾大 理工	光武重代理 (1)	110,203 / 400,000 ○
ex1	イオン液体および溶液系の液体構造の研究	東京大院 理	浜口宏夫 (4)	0 / 400,000 ○
ey1	ab initio MO法による金属イオン-抽出剤錯体の構造研究	日本原子力研	佐伯盛久 (1)	316,669 / 400,000 ○
fa0	遷移金属錯体を触媒とするアルキン類の求電子的活性化に基づく炭素骨格構築反応の機構解明	東京工業大院 理工	岩澤伸治 (2)	152,846 / 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	慶応義塾大 理工	フジヤール プラティファ (3)	0 / 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 (3)	36 / 400,000 ○
fa5	アントシアニン色素に関する量子化学的研究	星薬科大 薬	坂田 健 (1)	45,092 / 400,000 ○

施設利用 (B)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
ce7	擬1次元1/4充填有機分子性固体(EDO-TTF)2PF6の光誘起相転移の第1原理計算による解明	高エネ研 物質構造科学	岩野 薫 (1)	248,945 / 800,000 ○
cj8	階層的電子状態計算理論とナノ構造プロセス	鳥取大 工	星 健夫 (8)	0 / 800,000 ○
cr4	分子の励起状態とその動的挙動の研究	広島大院 理	岩田末廣 (2)	0 / 800,000 ○
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 (13)	0 / 800,000 ○
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	奈良県立医科大 医	平井國友 (1)	0 / 800,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
eo8	酵素系における化学反応に関する量子化学的研究	九州大 先導物質化学 研究所	吉澤一成 (3)	0 / 2,235,200 ○
ew6	重原子を含む化合物の基底・励起電子状態と分子物性に関する量子化学計算	首都大東京 理工	波田雅彦 (12)	2,669 / 600,000 ○

所内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
aa7	ハロゲン架橋金属錯体の電子状態シミュレーション	理論分子科学	前島展也 (1)	61,414 / 400,000 ○
aa8	NAD <sup>+</sup> /NADH型配位子を有するルテニウム錯体に関する理論研究	生命・錯体 分子科学	木村将浩 (1)	397,080 / 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 ○
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)	6,841 / 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	理論分子科学	柳井 毅 (3)	2,930 / 400,000 ○
ac3	積分方程式を用いた溶液内分子の電子状態理論	理論分子科学	吉田紀生 (1)	0 / 400,000 ○
ac4	光機能性リガンドのDFT計算	物質分子科学	江 東林 (1)	134 / 400,000 ○
ac5	金属酵素モデルとしての金属錯体の理論計算	バイオサイエンス センター	藤井 浩 (1)	0 / 400,000 ○
ac8	前周期遷移金属錯体の構造と反応性に関する理論的研究	生命・錯体 分子科学	石田 豊 (2)	317,440 / 400,000 ○
ac9	ヘテロ環化合物とその分子集合体に関する量子化学的研究	安全衛生 管理室	戸村正章 (1)	113 / 400,000 ○
ad4	分子の動的諸過程の理論的研究	分子研所長	中村宏樹 (1)	0 / 400,000 ○
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)	340,613 / 400,000 ○
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	生体分子情報	宇理須恒雄 (1)	117,407 / 1,200,000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
ay7	生体系を規範とする柔軟なナノ サイズ分子の分子設計	分子スケール ナノサイエンス センター	永田 央 (1)	0 / 400,000 ○

(基礎生物学)

施設利用(A)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書提出状況 (×印未提出)
qa0	SVMを用いた蛋白質のドメインリ ンカー予測法の開発	東京農工大 工	蝦名鉄平 (1)	0 / 400,000 ○
qa1	分子動力学法、及びab inio法 による分子間相互作用の評価	岐阜大 人獣感染防御 研究センター	桑田一夫 (3)	292,551 / 400,000 ○

1.2 平成19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	代表利用者名 (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	大阪大院 基礎工学	中野雅由 (6)	452,223 / 400,000 (13)
cf0	Rigged QED理論に基づく局所量に関する研究	京都大院 工	立花明知 (13)	518,840 / 2,387,200 (14)
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	愛知教育大 教育	赤倉松次郎 (1)	866,803 / 1,200,000 (16)
ci2	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	理化学研究所	田原太平 (7)	1,905,795 / 1,995,200 (18)
cj5	フェノール・希ガスクラスターにおけるイオン化誘起異性化反応～量子化学計算を用いた反応経路～	東京工業大 資源化学	藤井正明 (3)	405,356 / 1,200,000 (20)
ck7	1,4-ジヒドロキシナフタレンの0.5～6テラヘルツにおける分子間・分子内相互作用のモデル化	大阪大 レーザー エネルギー研究 センター	猿倉信彦 (2)	725,026 / 800,000 (22)
ck8	求核置換反応中間体クラスターの構造解析	東北大院 理	藤井朱鳥 (1)	406,195 / 400,000 (24)
c11	コンピュータ支援創薬を指向したタンパク質-リガンド複合体の分子シミュレーション	東北薬科大 薬	小田彰史 (1)	400,267 / 400,000 (25)
c13	色素増感太陽電池用の色素の吸収スペクトルに関する理論的研究	産総研 エネルギー技術 研究	北尾 修 (1)	488,858 / 1,200,000 (26)
c18	有機ラジカルの電子状態のab initio MO計算	奈良女子大 理	竹内孝江 (2)	428,623 / 400,000 (28)
c19	低振動数モードのラマン強度に関する分子軌道論からの研究	東北大院 理	山北佳宏 (3)	606,496 / 600,000 (29)
co1	生体内素反応過程および分子複合体形成における新規機能性発現に関する量子化学的研究	福岡大 薬	新矢時寛 (3)	400,576 / 400,000 (31)
co5	計算化学による有機化学反応の追跡	奈良教育大 教育	山邊信一 (1)	1,593,700 / 1,600,000 (32)
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 物質理学	島 信幸 (7)	413,281 / 400,000 (34)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
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	名古屋大院 情報	古賀伸明 (2)	406,268 / 400,000 (35)
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	京都大院 薬	仲西 功 (3)	401,755 / 400,000 (36)
ez8	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	立教大 理	山中正浩 (2)	1,132,554 / 1,200,000 (37)

施設利用 (B)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (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	慶應義塾大 理工	山内 淳 (1)	899,063 / 2,023,600 (39)
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)	1,162,245 / 1,597,200 (41)
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 (9)	2,338,502 / 2,924,800 (43)
cc2	分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応	京都大院 工	江原正博 (13)	2,015,401 / 2,000,000 (47)
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 (7)	800,804 / 800,000 (49)
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	京都大院 工	榊 茂好 (18)	5,662,966 / 5,600,000 (51)
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 (4)	1,916,198 / 1,898,800 (55)
cf1	新規ホウ素求核種ポリルリチウムを用いた求核的ホウ素導入法によるポリル金属錯体の合成と性質の解明	東京大院 工	山下 誠 (2)	1,730,529 / 1,991,200 (57)
cf4	分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究	九州大 情報基盤 センター	南部伸孝 (2)	3,625,097 / 3,600,000 (59)
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	大阪大 蛋白質研究所	鷹野 優 (3)	2,943,590 / 4,000,000 (63)
cg9	生体分子の構造と機能に関する理論的研究	広島大院 理	相田美砂子 (19)	4,083,668 / 5,636,400 (67)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
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	東京大院 工	常田貴夫 (2)	1,009,478 / 1,200,000 (69)
ch8	遷移金属化合物および合金の電子構造	名古屋大院 工	森永正彦 (14)	510,118 / 800,000 (71)
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)	8,623,865 / 11,596,000 (75)
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	慶応義塾大 理工	柚木克之 (1)	792,546 / 1,200,000 (79)
cj9	化学反応および生体分子系における選択性と統計性の原理的理解	神戸大 理	小松崎民樹 (5)	3,067,185 / 3,103,600 (81)
cm0	分子動力学計算を用いた、RNA結合タンパク質Pumilioの塩基認識特異性の研究	神戸大院 自然科学	栗崎以久男 (2)	743,985 / 1,200,000 (85)
cv8	鎖状化合物の安定化効果に関する理論研究	東京大院 総合文化	友田修司 (5)	1,055,492 / 1,941,200 (89)
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 (1)	3,476,598 / 3,664,400 (91)
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	東京大院 理	中村栄一 (4)	690,346 / 1,596,000 (95)
du7	熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	広島大院 理	田林清彦 (8)	1,890,722 / 1,890,000 (97)
dw5	化合反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究	東京大院 工	山下晃一 (9)	902,654 / 1,000,000 (99)
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	東京大院 薬	大和田智彦 (8)	1,071,908 / 1,930,000 (101)
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)	503,961 / 640,000 (103)
ee2	タンパク質中の分子内長距離情報伝達機構の解析	名古屋大院 理	倭 剛久 (8)	1,584,592 / 1,594,800 (105)
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	東京工業大 理工	斎藤 晋 (8)	618,019 / 2,949,600 (107)
eg2	励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	慶応義塾大 理工	藪下 聡 (14)	1,900,510 / 2,746,400 (111)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
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	京都大 福井謙一記念 研究センター	石田俊正 (2)	914,094 / 800,000 (113)
ek3	金属錯体および生体関連分子の構造・反応・励起状態に関する理論的研究	お茶の水女子大 理	鷹野景子 (9)	8,567,315 / 14,800,000 (115)
e17	$\pi$ -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	早稲田大 理工	武田京三郎 (1)	1,767,253 / 1,898,800 (117)
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	静岡大 教育	鳥居 肇 (1)	2,307,796 / 2,936,000 (121)
em6	キラルリン酸触媒を用いた不斉反応の立体選択性制御因子の解明と遷移状態構造のデータベース化の試み	琉球大 教育	安藤香織 (1)	599,366 / 1,200,000 (125)
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	早稲田大 理工	中井浩巳 (20)	5,541,106 / 6,000,000 (127)
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)	4,645,817 / 5,100,400 (131)
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)	3,073,570 / 3,159,600 (134)
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 (5)	1,516,571 / 1,511,200 (136)
et4	機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究	京都大院 工	田中一義 (9)	1,924,156 / 1,869,200 (140)
et7	高分子濃厚系における高分子鎖の動的性質	防衛大 理工	萩田克美 (2)	1,026,379 / 1,602,000 (142)
ev3	蛋白質の動的構造と機能の解析	横浜市立大院 国際総合科学	木寺詔紀 (6)	1,160,571 / 1,200,000 (146)
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	大阪大院 工	小野倫也 (5)	2,094,912 / 2,880,000 (148)
ex3	次世代LSI用ゲート電極材料とそのゲート絶縁膜の界面物性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 (8)	4,698,703 / 8,090,400 (150)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
ex7	金属クラスターの原子構造、磁気構造、および磁気異方性に関する第一原理的研究	金沢大理	小田竜樹 (8)	994,584 / 1,320,000 (154)
ez1	モデル内殻ポテンシャル法による新規機能分子の電子状態の理論的探求	九州大院 総合理工	三好永作 (14)	6,020,237 / 7,992,400 (156)
ez3	シリコンナノ構造体の原子構造および電子状態に関する理論研究	三重大工	秋山 亨 (5)	5,093,518 / 5,393,200 (158)
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 (4)	1,136,055 / 1,200,000 (162)

施設利用 (S)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
ci5	複合および非複合理論による複雑分子系の化学反応のシミュレーション	京都大 福井謙一記念 研究センター	諸熊奎治 (17)	33,546,583 / 32,000,000 (164)
ck5	計算科学の超精密化と巨大化	京都大院 工	福田良一 (4)	6,659,217 / 32,000,000 (168)
ex6	第一原理分子動力学計算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)	9,201,666 / 32,000,000 (172)
ez2	生体超分子の立体構造変化と機能	東京大 分子細胞生物学	北尾彰朗 (12)	21,974,868 / 32,000,000 (176)

所内

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
aa9	凝縮系の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 (4)	26,681,563 / 28,000,000 (180)
ac2	金属クラスターの電子構造と電子ダイナミクスの理論計算	理論分子科学	信定克幸 (4)	996,365 / 1,600,000 (184)
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 (4)	495,849 / 800,000 (188)
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 (6)	5,932,468 / 10,000,000 (190)

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者名 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
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)	2,505,157 / 3,600,000 (192)
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)	5,433,930 / 4,800,000 (194)

# 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, 岩田祐一, 梅崎慎也, 竹部晶仁, 名手将人  
(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の電子状態計算、量子ダイナミクス手法の開発を行い、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の数値シミュレーションを行った。また、従来より研究している非線形光学分子系における高精度 *ab initio* MO 法や密度汎関数法を用いた計算を実行し、そのメカニズムや新規物質設計指針を提案した。さらに、光エネルギーの効率良い伝達を行うアンテナ型 dendritic 系に関して、そのメカニズムの解析を量子マスター方程式や、それと等価な解を与え、並列処理により計算量を低減できるモンテカルロ波動関数法を用いて実行する。これらの計算には、並列計算と高速なファイル入出力が可能である分子研並列計算機システムを利用する予定である。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 凝縮ガスについて量子位相ダイナミクスの観点から研究した。これら、量子物性の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プロジェクトの目的である。

### 2 研究成果

実在の一重項開殻ジラジカル分子系であるジフェナレニル化合物について、ジラジカル因子と 3 次非線形光学 (NLO) 応答量 ( $\gamma$ ) の置換基効果や架橋様式に対する依存性を、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。また、1 次元ジラジカル分子集合体における分子内、分子間相互作用と  $\gamma$  との関係を明らかにした。さらに、2 サイトモデルにより  $\gamma$  とジラジカル因子の関係、スピン状態との関係を解析解より明らかにし、結合解離領域の電子状態や優れた NLO 特性を発現する未開拓な電子状態領域についても示唆した。

超分子や分子集団系のエキシトンダイナミクスでは、*Ab initio* MO-CI 法により状態モデルを構築し、数値的量子マスター方程式により、dendritic 系のエキシトン移動ダイナミクスを検討した。また、分子集合体モデルを用いて、分子集合体の 3 次 NLO スペクトルを制御指針する指針として、配向角度を制御することで、2 光子吸収スペクトルのピーク増強指針として提案されている共鳴増強により、ピーク値が著しく増大することを示した。

### 3 発表、出版実績または予定

- ★ (1)太田、中野、久保、鎌田、太田、岸、中川、Botek、Champagne、竹部、梅崎、名手、高橋、古川、森田、中筋、山口、J. Phys. Chem. A, 111, 3633 (2007)
- ★ (2)中野、岸、太田、高橋、久保、鎌田、太田、Botek、Champagne、Phys. Rev. Lett., 99, 033001 (2007)
- ★ (3)中野、中川、岸、太田、名手、高橋、久保、鎌田、太田、Champagne、Botek、森田、中筋、山口、J. Phys. Chem. A, 111, 9102 (2007)
- ★ (4)太田、中野、名手、岸、高橋、Chem. Phys. Lett. 448, 99 (2007)
- ★ (5)竹部、中野、岸、名手、高橋、久保、鎌田、太田、Champagne、Botek、Chem. Phys. Lett. 451, 111 (2008)
- ★ (6)中野、竹部、岸、福井、南、窪田、高橋、久保、鎌田、太田、Champagne、Botek、Chem. Phys. Lett. 454, 97 (2008)

# Rigged QED 理論に基づく局所量に関する研究

## Study of local quantities based on Rigged QED theory

○立花 明知, 土井 謙太郎, Pawel Szarek, 木村 弘太郎, 末田 豊, 杉野 真也, 福島 啓悟, 浦上 貢輔, 大森 則史, 野木 俊宏, 渡辺 宏平, 瀬波 大土, 明樂 俊幸 (京都大学大学院工学研究科)

### 1 研究目的, 内容

我々は, 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. 本研究では, これらの局所量を用いて, 様々な物質・デバイスの物理的・化学的特性を微視的視点から明らかにしていくことを目的としている.

### 2 研究方法, 計算方法

本研究では, 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. また周期的境界条件を課した無限系の計算には FHI プログラムコードを用いた. Hartree-Fock 法や Density Functional Theory 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. これらの局所量の計算は市販のプログラムコードでは不可能であり, 当研究室で開発したプログラムコードを用いた計算を行った. 分子系やクラスターモデルの計算には MRDFT を, 周期系の計算には PRDFT を使用した.

### 3 研究成果

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].

ゲート絶縁膜材料としての高誘電率酸化物の電子構造について研究を行ってきた. 特にその対象としてシリコン酸化物をはじめハフニウム酸化物 ( $\text{HfO}_2$ ) やランタン酸化物 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) に注目して研究を行った. 特にこれらの原子と酸素原子間の結合状態の理解のため, 結合状態と誘電物性の関係を議論した[5,7].

水素エネルギーの利用の観点から, グラフェンへの水素吸着における Al 原子の影響について研究を行った[8]. グラフェン近傍に Al 原子が存在することにより, グラフェンへの水素吸着が容易になることを示した. また, この効果が Al によるグラフェン構造の変形の効果から来るものではなく, 主に Al からの電荷の移動による効果であることを示した.

また, AIB ナノワイヤーへの水素吸着と, その時の伝導特性についての研究もおこなった[9]. Al および AIB ナノワイヤーの, ナノワイヤー表面の電子構造を明らかにし, 水素分子吸着過程の活性化エネルギーおよび結合エネルギー, 水素吸着がナノワイヤーの電子状態に及ぼす影響を研究した. Al および AIB ナノワイ

ヤーとこれらに水素が吸着した後の電子状態から伝導特性について明らかにし、A1 と A1B ナノワイヤーにおける伝導特性の違いについて議論を行った。

#### 4 発表、出版実績または予定

- [1] Piotr Ordon and Akitomo Tachibana, "Use of nuclear stiffness in search for a maximum hardness principle and for the softest states along the chemical reaction path: A new formula for the energy third derivative", *J. Chem. Phys.*, 126, 234115-1-11, (2007).
- [2] Pawel Szarek and Akitomo Tachibana, "The field theoretical study of chemical interaction in terms of the Rigged QED: new reactivity indices", *J. Mol. Model.*, 13, 651-663 (2007).
- [3] Kentaro Doi, Noriaki Maida, Kotaro Kimura, and Akitomo Tachibana, "First-principle study on crystal growth of Ga and N layers on GaN substrate", *Physica Stat. Sol. C* 4, No. 7, 2293-2296 (2007).
- [4] Hiroshi Nakano, Pawel Szarek, Kentaro Doi, and Akitomo Tachibana, "Theoretical studies of the transition states along the reaction coordinates of [NiFe] hydrogenase", in *Molecular Materials with Specific Interactions-Modeling and Design, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Vol. 4, Series Editor J. Leszczynski, Ed. by W. Andrzej Sokalski (Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007), Chapter 9, pp. 399-432.
- [5] Naoto Umezawa, Kenji Shiraishi, Shinya Sugino, Akitomo Tachibana, Kenji Ohmori, Kuniyuki Kakushima, Hiroshi Iwai, Toyohiro Chikyo, T. Ohno, Yasuo Nara, and Keisaku Yamada, "Suppression of Oxygen Vacancy Formation in Hf-based High-k Dielectrics by Lanthanum Incorporation", *Appl. Phys. Lett.* 91, 132904 (2007).
- [6] Chenggang Zhou, Jinping Wu, Aihua Nie, Robert C. Forrey, Akitomo Tachibana, and Hansong Cheng, "On the Sequential Hydrogen Dissociative Chemisorption on Small Platinum Clusters: A Density Functional Theory Study", *J. Phys. Chem. C*, 111, 12773-12778 (2007).
- ★[7] Kentaro Doi, Yutaka Mikazuki, Shinya Sugino, Tatsuki Doi, Pawel Szarek, Masato Senami, Kenji Shiraishi, Hiroshi Iwai, Naoto Umezawa, Toyohiro Chikyo, Keisaku Yamada, and Akitomo Tachibana, "Electronic Structure Study of Local Dielectric Properties of Lanthanoid Oxide Clusters", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 205-211 (2008).
- [8] Akinori Fukushima, Kentaro Doi, Masato Senami, Liang Chen, Hansong Cheng, and Akitomo Tachibana, "Role of aluminum atoms on graphene sheets for hydrogen adsorption", submitted.
- [9] Akinori Fukushima, Masato Senami, Kentaro Doi, and Akitomo Tachibana, "Theoretical study for A1B nanowire as hydrogen adsorption material", submitted.
- [10] Chenggang Zhou, Shujuan Yao, Jinping Wu, Robert Forrey, Liang Chen, Akitomo Tachibana, and Hansong Cheng, "Sequential Hydrogen Dissociative Chemisorption on Subnano Palladium Clusters," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.
- [11] Pawel Szarek, Yutaka Sueda and Akitomo Tachibana, "Electronic Stress Tensor Description of Chemical Bonds Using Non-classical Bond Order Concept," submitted.
- [12] Pawel Szarek, Edyta Dyguda-Kazimierowicz, Akitomo Tachibana, W. Andrzej Sokalski, "The physical nature of intermolecular interactions within cAMP-dependent protein kinase active site: differential transition state stabilization in phosphoryl transfer reaction," submitted.

# 理論化学計算を積極的に活用した有機合成反応における選択性発現の解明

## Theoretical Study of Reason for Selectivities in Organic Reaction

○赤倉 松次郎 (愛知教育大学)

### 1 研究目的、内容

有機合成を効率的に行うためには、高収率な合成反応を使用する必要がある。十分な反応速度で反応が進行し、かつ副生成物を生じない反応が理想とされる。有機合成化学の分野では、このような反応開発のために日々多くの実験を積み重ね、研究を行っている。私は実験主体の研究手法の他に、異なったアプローチは無いかと疑問に感じ、研究目標を「理論化学計算を利用した合理的な合成反応の開発」と定めた。これは、実験化学と理論化学計算の融合を目指したものである。理論化学計算を使用し、今後開発する合成反応のための情報源の発掘をする。

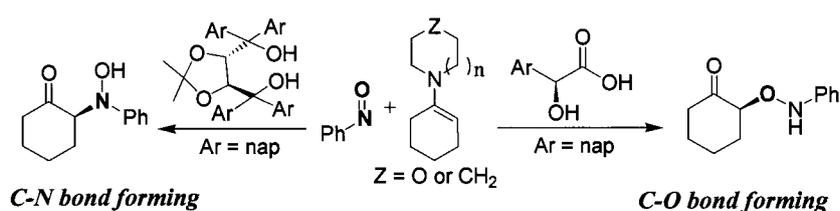
その中でも私が特に興味を持ったものは、反応選択性の根拠である。有機合成化学反応では、選択性の良し悪しは反応収率に直結する。予め、どのような因子が選択性発現に結びついているかを理解し研究を進める方が出来れば、より効率的であり、より先進的と言える。その一つのアプローチとして、理論化学計算による予備情報の供与を考えた。

### 2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 03 プログラムを使用し、計算方法は主として B3LYP hybrid 汎関数法を使用した。必要に応じて、oniom 法を使用した。計算は主に、富士通 PRIMEQUEST 上で行った。

### 3 研究成果

有機酸触媒を用いたニトロソアルドール反応における選択性発現に関して

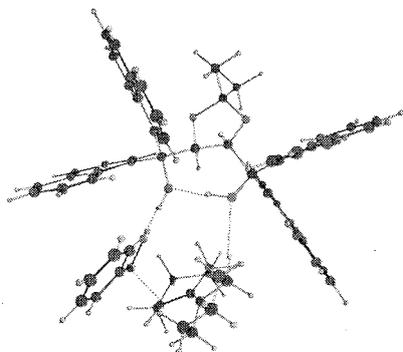


有機触媒によるニトロソベンゼン(Ph-N=O)とエナミンとのエナンチオ選択的ニトロソアルドール反応は、2005年にシカゴ大学の山本らにより発表された(*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1080-1081.)。興味深いことに、アルコールを有する有機酸(水素結合供与分子)はニトロソ官能基のN原子と反応を起こすが、カルボン酸を有する有機酸はニトロソ基のO原子と反応を起こす。有機酸の種類によって結合生成する反応パターン(regioselectivity)が異なることになる。本研究では、この要因について研究を行った。より効率的な研究を進めるために、シンプルな有機酸(MeOH or AcOH)の反応を最初に扱った。そしてレジオ選択性に関する知見を探索した。計算は主として反応遷移状態の構造最適化計算を行い、様々な反応経路を比較した。

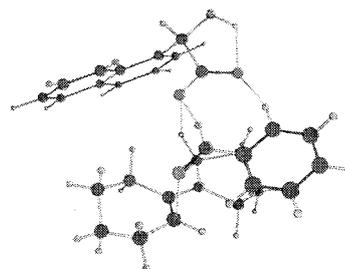
シンプルな有機酸触媒の反応の計算結果では実験結果と合致し、本研究で探索した(仮定した)知見は適正であったことが示唆された。この場合の遷移状態は、有機酸触媒(MeOH or AcOH)2分子が媒体となり、

反応基質と有機触媒がクラスタ状構造をとるものであった。

シンプルな有機酸触媒の遷移状態で得られた知見を参考にし、エナンチオ選択的反応の遷移状態の構造最適化も行った。この場合は、oniom 法を用い計算を行ったが、得られた計算結果が示したエナンチオ選択性も実験結果と一致するものであった。整理して考えると、レジオ選択性を与える要因はエナンチオ選択性を与える要因と重なり、本研究で取り扱った反応では非常に重要であることが解った。



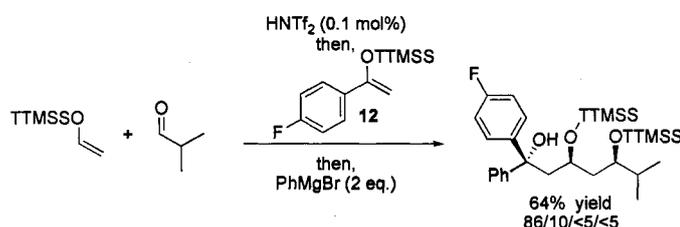
TS of (*S,S*)-TADDOL catalyzed reaction



TS of (*S*)-1-Nap glycolic acid catalyzed reaction

シリル エノール エーテル (TTMSS タイプ) を利用した向山アルドール-カルボニル付加連続反応におけるジアステレオ選択性発現に関して

#### 4-Component SA-Grignard Reaction



上記の合成反応の実験結果と理論化学計算による結果を比較検討することにより、TTMSS 基の持つ機能を探るべく、研究に着手した。本研究では特に、向山アルドール反応が進行した後に起こるグリニヤール反応剤によるカルボニル付加反応のジアステレオ選択性について扱った。向山アルドール反応により再生するカルボニル基がケトンの場合にはグリニヤール反応剤がアンチ型で付加反応で進行するのに対し、アルデヒドであった場合はシン型で進行する。この差異はどのような理由から発生するかを検討した。その結果、TTMSS 基の立体効果とケトン部分のアルキル基の立体反発が主とした要因であることが判明した。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★Kazuaki Ishihara, Kazuhiko Nakano and Matsujiro Akakura *Org. Lett.* 投稿中
- ★Matsujiro Akakura, Masanori Kawasaki and Hisashi Yamamoto *Eur. J. Org. Chem.* 投稿中
- ★Matthew B. Boxer, Matsujiro Akakura and Hisashi Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1580-1582.
- ★Kazuaki Ishihara, Shingo Fushimi and Matsujiro Akakura *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1049-1055.
- ★Matsujiro Akakura, Matthew B. Boxer and Hisashi Yamamoto *ARKIVOC Journal* **2007**, *Part X*, 337-347.
- Yuji Kosugi, Matsujiro Akakura and Kazuaki Ishihara *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6191-6203.
- ★伏見, 石原, 赤倉 日本化学会春季年会, 2008年3月東京

# 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、  
細井 晴子、岩村 宗高 (理化学研究所 田原分子分光研究室)

### 1 銅(I)錯体の励起状態とダイナミクスについての理論的研究

#### 1.1 研究目的、内容

ビス(2,9-ジメチル1,10-フェナントロリン)銅(I)錯体( $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ )は、励起状態で $D_{2d}$  対称性から $D_2$  対称性への大きな構造変化を示す事で知られる(図.1)。当研究室で行ったこの分子に対する超高速時間分解分光計測で、この分子が励起状態において構造変化をする前に準安定状態にある事を示唆する。

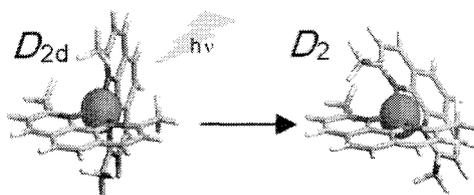


図 1.  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  の構造変化。

#### 研究方法、計算方法

$S_1$  状態の極小構造と準安定状態の存在を調べるため、TDDFT法を用いた励起状態の計算を行なった。Cuに有効核ポテンシャル(ECP)を用い、基底関数はCu, N, CはVDZレベル、HはSTO-3Gを用いた。プログラムはセンターライブラ

リのTurboMoleを使った。

#### 研究成果

図2と図3に示したように、 $S_1$ 状態では配位子間の二面角が68度で極小、90度で準安定構造があり、実験で示唆

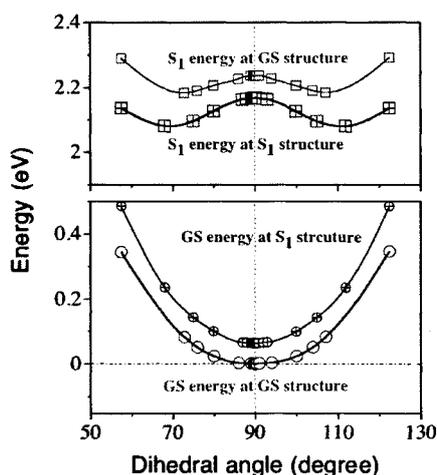


図 2.  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  の基底状態と  $S_1$  状態のポテンシャル曲線。

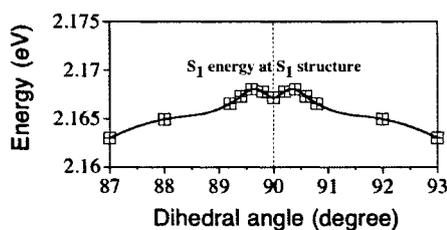


図 3.  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  の  $S_1$  状態のポテンシャルの90度付近の拡大図。

されたダイナミクスを裏付けられた。準安定構造からの発光エネルギーの計算値は2.11eVで、実験値の2.07eVと良く合っている。また $S_1$ 状態の核波束運動が過渡吸収計測で観測されているが、準安定構造の基準振動解析より非全対称の $b_1$ モードへの帰属が妥当と考えられる。

発表、出版実績または予定

- ★渡邊、岩村、南部、田原、第1回分子科学討論会、2007、仙台
- ★渡邊、岩村、南部、田原、第88回日本化学会春期年会、2008、

東京

## 2 蛍光タンパク質発色団の電子励起エネルギー計算

### 2.1 研究目的、内容

蛍光タンパク質 (GFP) は細胞のライブイメージングに不可欠な蛍光マーカーである。本研究では蛍光タンパク質の二光子励起蛍光の発光メカニズムを理解するため、マルチプレックス二光子吸収分光法を用いて、蛍光タンパク質の二光子吸収スペクトルを初めて測定した。その結果、イメージングに最も用いられている enhanced GFP (eGFP) の二光子励起スペクトルのピークが、一光子吸収スペクトルよりも約 20nm 高エネルギーシフトしていた (図 4)。eGFP の隠れた電子励起状態 ( $S_2$ ) の存在が示唆されたことから、理論的な考察のために量子化学計算を行った。

### 2.2 研究方法、計算方法

図 5 にしめす eGFP 発色団のモデル化合物について SA-CASSCF、および CASPT2 法により、電子基底状態と 2 つの励起状態の励起エネルギーを計算した。CASSCF 法では振動子強度の計算も行った。基底関数は VDZ を用いた。使用プログラムは Molpro である。

### 2.3 研究成果

表 1 に eGFP 発色団モデル化合物の遷移エネルギーの実測値と理論値を示す。 $S_0$ - $S_1$  遷移エネルギーと振動子強度はともに実測値をよく再現している。 $S_0$ - $S_2$  遷移については、理論値と実測値の定量的な一致は見られなかった。しかしながらそれぞれの状態の電子励起配置を調べたところ、 $S_1$  状態については単純な一電子励起配置が主であったのに対して、 $S_2$  状態には二電子励起配置の寄与が重要であることが分かった。二電子励起配置が一光子遷移禁制、二光子遷移許容の性質をもつことを考慮すると今回の実験結果は、一光子吸収スペクトルで観測されなかった  $S_0$ - $S_2$  遷移が、二光子吸収スペクトルで初めて観測されたと考えられる。

表 1 eGFP 発色団モデル化合物の遷移エネルギーの実測値と理論値の比較

Transition	CASSCF(6,7)		CASPT2	Obs. (methanol)
	Transition energy (nm)	Oscillator strength	Transition energy (nm)	Transition energy (nm)
$S_0$ - $S_1$	368	1.4	430	432
$S_0$ - $S_2$	240	0.01	283	421

### 2.4 発表、出版実績または予定

★H. Hosoi, S. Yamaguchi, H. Mizuno, A. Miyawaki, and T. Tahara, 235th American Chemical Society National Meeting and Exposition, April, 2008.

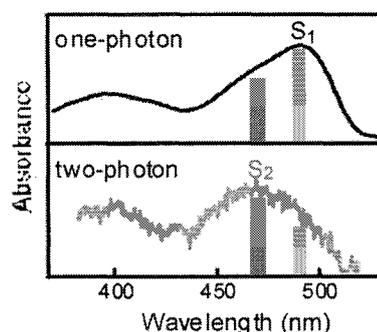


図 4 蛍光タンパク質 eGFP の一光子、および二光子吸収スペクトル

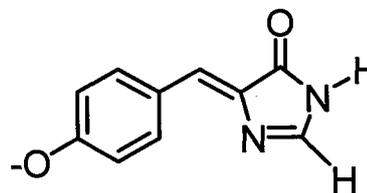


図 5 蛍光タンパク質 eGFP 発色団のモデル化合物

# フェノール・希ガスクラスターにおけるイオン化誘起異性化反応 ~量子化学計算を用いた反応経路~

## Observation of the ionization induced isomerization in Phenol rare-gas cluster ~Estimating isomerization path by ab initio calculation~

○ 藤井 正明、武田 朗宏、宮崎 充彦 (東京工業大学・資源化学研究所)

### 1 研究目的、内容

我々は、IR-UV 多重共鳴分光法を適用して OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、フェノール・Kr(1:1) クラスターのイオン化誘起異性化反応の有無を検証した。その結果、基底状態では Kr 原子がベンゼン環の上に結合する  $\pi$  型のみが存在し、カチオン状態では  $\pi$  型とともに Kr 原子が OH 基に水素結合した異性体が存在することが明らかになった[1]。光による垂直遷移を用いて基底状態で  $\pi$  型構造のクラスターをイオン化しているにも関わらず、カチオン状態で H 型構造が観測されたのは、光イオン化後に異性化反応が生じることを意味している。しかしながら、赤外分光法による OH 伸縮振動数変化の観測だけでは具体的な反応経路に関する情報が得られず、反応機構を理解することは困難である。そこで *ab initio* 計算を用いて、フェノールカチオンと Kr 原子間の分子間ポテンシャル曲面を求め、反応経路を明らかにすることを目的にした。

昨年度、 $\pi$  型の安定点であるベンゼン環から高さ 3.5 Å 付近の 3.0 Å から 4.0 Å まで 0.1 Å 刻みで、平面内の各点に Kr 原子を配置し分子間ポテンシャルを作成した。その結果、 $\pi$  型の安定点から OH 基へ向かう方向へは 250 cm<sup>-1</sup> 程度の障壁が存在するが、高さ 3.3 Å よりも低いところには OH 基とは反対側のベンゼン環よりも外側 (パラ位の C-H 結合の上付近) に  $\pi$  型の安定点よりも 50 cm<sup>-1</sup> 程度エネルギーが低い領域が存在することがわかった。これは異性化の際に Kr 原子が直接 OH 基へ向かうのではなく、OH 基の方向とは反対方向から反応する可能性があることを示している。

今年度は、ベンゼン環の外側への反応経路の存在を視野に入れて、さらに広い範囲で分子間ポテンシャルを計算した。

### 2 研究方法、計算方法

Gaussian03 を用いて、フェノールカチオンの構造最適化と振動数計算を MP2/aug-cc-pVDZ レベルで行った。次に、その安定構造の周辺に Kr 原子を配置し、各点で MP2/aug-cc-pVDZ レベルでエネルギー計算を行い、フェノールカチオンと Kr 原子間の分子間ポテンシャル曲面を作成した。Kr 原子はベンゼン環の平面から高さ 2.5 Å から 3.0 Å 及び 4.1 Å から 4.4 Å において 0.1 Å 刻みに変化させ、各高さの面内において動径方向に  $\pi$  型の安定点から 4.0 Å まで 0.4 Å 刻み、方位角は C-O 軸を 0° として反時計回りに 0° から 360° まで 15° 刻みで動かした各点に配置した。零点エネルギー及び BSSE 補正は行っていない。

### 3 研究成果

図 1 にベンゼン環から高さ 2.8、3.0、3.3、3.5、3.9、4.4 Å で輪切りにしたフェノールカチオンと Kr 原子間

の分子間ポテンシャルを示す。図中の数字は $\pi$ 型構造の安定点のエネルギーを基準としてポテンシャルエネルギーを波数単位で示したものである。

先に述べた $\pi$ 型の安定点よりもエネルギーの低い領域は、高さ 3.3 Å から 2.9 Å までは存在するが、さらにベンゼン環に近づいた高さ 2.8 Å から 2.5 Å においては消滅してしまうことがわかった。一方、 $\pi$ 型の平衡点である高さ 3.5 Å よりも離れた点に Kr 原子を配置した計算では、 $\pi$ 型構造の安定点である高さ 3.5 Å から 4.4 Å に達するすべての領域で $\pi$ 型安定点よりもエネルギーの低い領域を見出すことはできなかった。この結果は反応障壁なしに H 型への異性化反応を可能とするような経路は存在しないことを示している。これはイオン化後すべてが異性化せず、 $\pi$ 型構造が残る事実と一致するが、イオン化の際に余剰エネルギーを与えなくとも H 型へと異性化が進行することとは矛盾する結果である。今後は、分散力を正確に評価するのに不可欠な電子相関を MP2 よりも適切に取り入れる事ができる CCSD(T)を用いたより正確な分子間ポテンシャル曲面の評価や、零点エネルギーの考慮などが必要であると考えられる。

[1] A. Takeda, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443** 227 (2007).

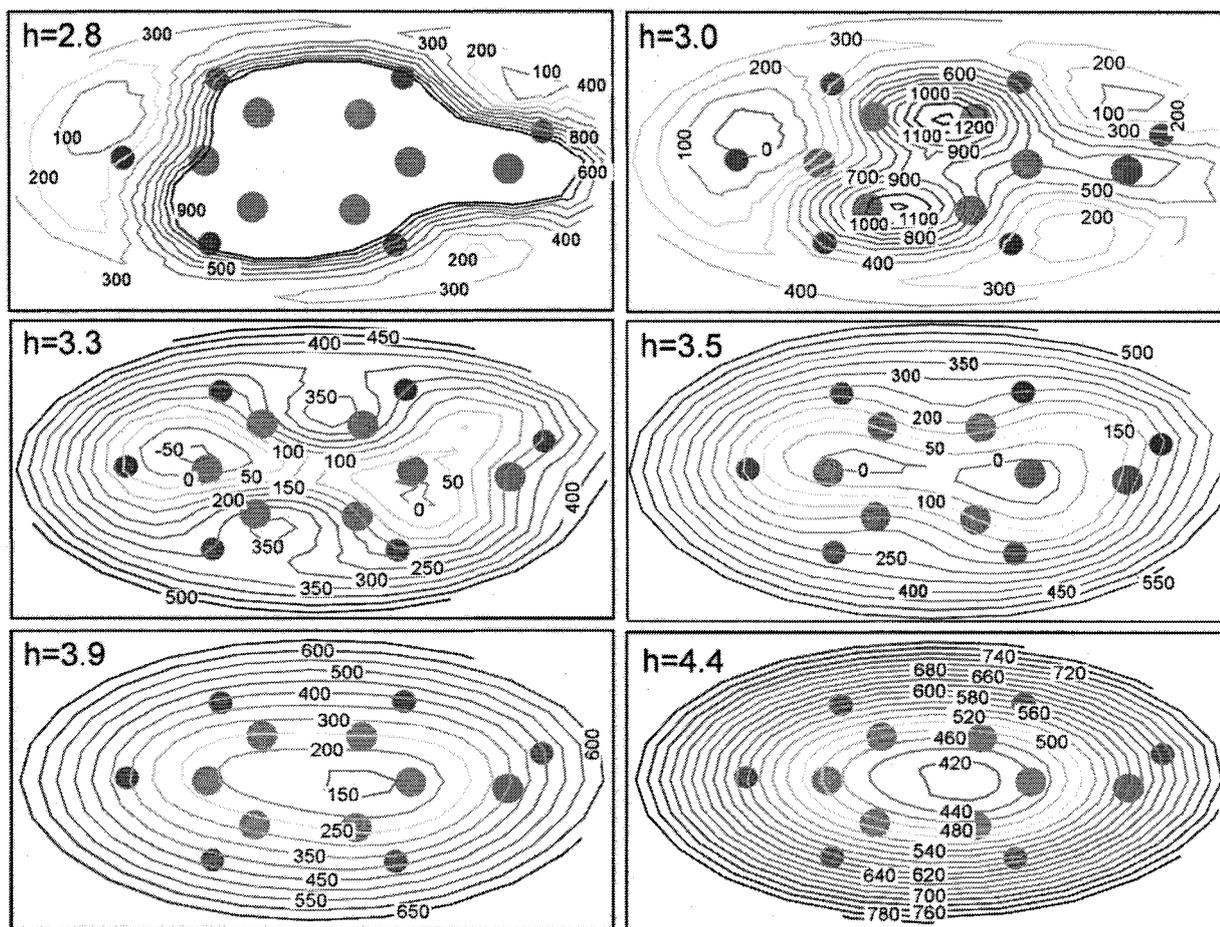


図 1. フェノールカチオンと Kr 原子間の分子間ポテンシャル

#### 4 発表、出版実績または予定

武田、宮崎、酒井、石内、藤井 分子科学討論会 2007年9月 (仙台)

藤井 Gordon research conference, 2008年1月 ルッカ (イタリア)

# ナフトールのテラヘルツスペクトル解析

## Experimental and calculated terahertz spectra of naphthalene and 1,4-dihydroxynaphthalene in the 0.5-6 terahertz region

○猿倉 信彦 (大阪大学)、カルリト ポンセカ (神戸大学)

### 1 Introduction

The terahertz (THz) frequency region is becoming important since characteristic parameters of various materials are distinct in this region. To date, spectroscopic applications of THz radiation have already been extended to characterization of chemical and biological samples. Our group has already demonstrated that THz spectroscopy can be used in identifying various naphthol isomers. We also have reported the temperature dependence THz transmission spectroscopy of 1,4-dihydroxynaphthalene (1,4-naphthol) in the 0.2- to 1.5 THz. Such spectroscopic measurements detected the onset of solid-state phase transition of the isomer. In this work [1], we report the experimental and quantum mechanical calculation results of naphthalene and 1,4-naphthol in the THz region. We have chosen 1,4-naphthol because it is a good model in understanding hydrogen-bonded molecules and has a relatively simple structure. Using difference frequency mixing, we obtained a THz spectrum from 0.5–6 THz using a GaP crystal, where the experimental spectra were compared to semi-empirical calculations.

### 2 Method

The samples were prepared by obtaining naphthalene and 1,4-naphthol. Each of the samples was grounded and mixed together with polyethylene. From this, 300 mg of PE and 15 mg of the sample were taken and pressed to form a pellet with approximately 20 mm diameter and 1 mm thick. It was then wedged with an angle of  $2^\circ$  to avoid interference fringes. A reference sample was also prepared with 300 mg PE of the same size. Nishizawa and coworkers developed a GaP THz generator based on difference-frequency generation (DFG) of widely tunable coherent THz waves via excitation of a phonon-polariton mode GaP crystal. Using the GaP THz generator as a light source, a THz spectrometer was constructed also by the Nishizawa's group (T. Tanabe *et al*, Appl. Phys. Lett., 83, 237-239 (2003)).

The THz transmission plots were compared with spectra obtained by the quantum mechanical calculation. We used Austin Model 1 (AM1), which is a semi-empirical method to obtain the low frequency vibrational modes. A graphic user interface, Facio was used to call PCGAMESS version of the GAMESS package to perform such calculations. Moreover, the first principles calculations using the Gaussian program (B3LYP method, mainly) were performed as more accurate modeling.

### 3 Results and Discussion

The left figure in Figure is the experimentally obtained absorption spectrum and the results of the semi-empirical calculation for naphthalene sample. The experimentally obtained absorption spectrum shows a dominant peak at 5.28 THz. To assign the vibrational mode of this absorption peak, we compare the spectrum with the calculation results. We surmised that the dominant peak at 4.95 THz of the calculated spectrum is the absorption peak which is also observed in the experiment. The difference in their frequency between the experiment and calculation may be due to the fact that the model used in the calculation is for an isolated molecule placed in a vacuum, while in the case of the experiment the

molecule is placed in the structure of a polycrystalline of naphthalene in room temperature. Furthermore, the theoretical level of the calculation is too low to predict the vibrational frequencies in the THz region accurately. The related vibrational mode of this absorption is a butterfly motion of the naphthalene ring as shown in the inset.

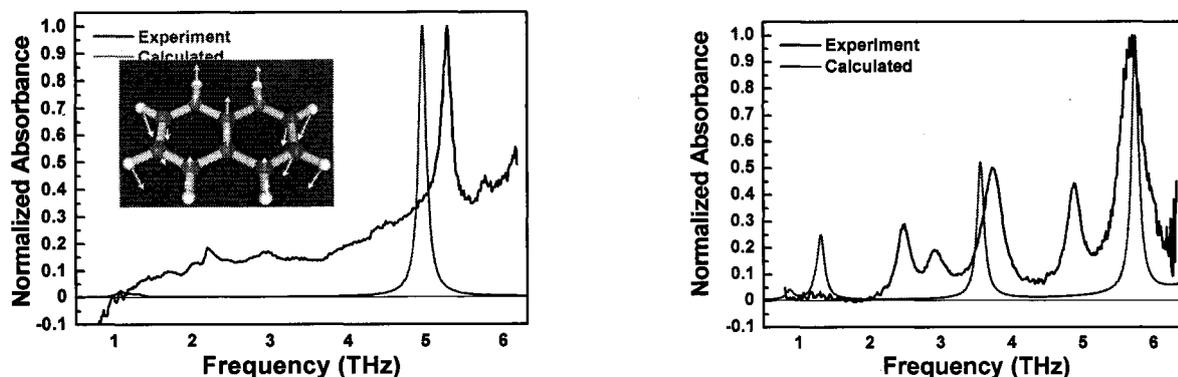


Figure. Experimentally obtained absorption spectra and results obtained by the semi-empirical calculation of naphthalene (left) and 1,4-naphthol (right). The atomic displacement of the butterfly motion is shown in the inset.

On the other hand, the right figure in Figure 2 is the experimentally obtained spectrum and calculated results of 1,4-naphthol. Five peaks are observed at 2.49, 2.91, 3.73, 4.87 THz, and 5.70 THz. A dominant peak in the experimental spectrum was at 5.70 THz while the calculation shows a dominant peak at 5.74 THz. We assigned the motion for the peak as the butterfly motion from the atomic motions along the normal coordinate, the same absorption peak previously observed in the experimental absorption of naphthalene (5.28 THz). We infer that the higher frequency shift is due to contribution of the motion of the OH bond to the normal coordinate. It is interesting to note that 1,4-naphthol has resonance frequency in the higher-frequency side though it has a larger mass than naphthalene due to the hydroxyl group. The absorption peak at 3.55 THz in the calculated spectrum, which may corresponds to the 3.73 THz peak in the experimental spectrum, has a vibrational mode with mixed motion of a butterfly vibration of the naphthalene ring and an out-of-plane OH wagging vibration, which is out-of-phase each other. However, further studies are needed to be able to accurately assign these vibrational modes. Isotope substitution shift and/or calculation including periodic structure of the crystalline state are needed. This also shows that the isolated molecule model is insufficient in predicting the vibrational frequencies in the THz region.

This work was supported by a Grant-in-Aid for Creative Scientific Research (No. 17GS0209) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan. The authors would like to express their sincere thanks to the crew of Research Center for Computational Science (RCCS) of the Okazaki Research Facilities, National Institutes of Natural Sciences (NINS) for their continuous support of the supercomputing facilities.

#### 4 Presentations

★[1] C. Ponseca Jr. *et al.*, “Accurate Modeling of Inter- and Intra- Molecular Interactions in 1,4-Dihydroxynaphthalene in the 0.5-6 Terahertz Region”, Conference on Lasers and Electro-Optics, 2007.; C. Ponseca Jr. *et al.*, “Experimental and Calculated Terahertz Spectra of Naphthalene and 1,4-dihydroxynaphthalene in the 0.5-6 Terahertz Region”, International Conference on Inertial Fusion Sciences and Application, 2007.

## 求核置換反応中間体クラスターの構造解析

### Structural analysis of nucleophilic substitution reaction intermediate clusters

○藤井 朱鳥、水瀬 賢太（東北大・院理）

#### 1 研究目的、内容

電子不足（酸化された）芳香環における基本的かつ重要な化学反応である芳香族求核置換反応において、図 1 に示す $\sigma$ -complex と呼ばれる構造が中間体もしくは遷移状態をなすとされている。ここで、 $\sigma$ -complex 構造の安定性を評価することは反応機構解明の鍵になると考えられる。そこで本研究では、気相孤立環境下において $\sigma$ -complex 構造が安定に存在するかどうかを実験的に解明することを目的とした。

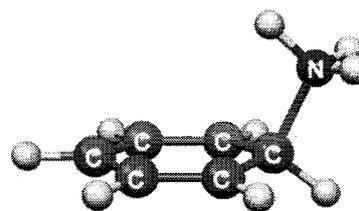


図 1.  $\sigma$ -complex 構造

#### 2 研究方法、計算方法

気相孤立中の $[C_6X_6(NH_3)_n]^+$  ( $X = H, F$ )に対して光解離分光法を適用し、赤外・可視スペクトルを測定した。得られた赤外スペクトルの解釈のため、密度汎関数法(B3LYP/6-311+G(2df,2pd))による構造探索および得られたすべての安定構造に対する基準振動解析を行い、実測のスペクトルとの比較からクラスター構造を決定した。この際、100 以上の構造候補について探索を行った。また、可視スペクトルの解釈のためには励起状態計算が必要である。本研究では時間依存密度汎関数法または 5 電子 5 軌道 CASSCF 法を適用した。すべての量子化学計算は Gaussian 03 プログラムによって行った。

#### 3 研究成果

実験と理論の両面から、本研究で観測した $[C_6X_6(NH_3)_n]^+$  ( $X = H, F$ )はいずれも C-N 間に新たな化学結合を持つ $\sigma$ -complex 型構造を持つことが分かった。この結果は、置換反応中間体としての $\sigma$ -complex 構造が安定に存在しうることを示している。今後は置換反応生成物の存在や実際の反応経路、中間体の溶媒和構造を解明していく。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★ ベンゼン-アンモニアクラスターカチオンにおける求核置換反応“中間体”の形成と構造のサイズ依存性、第 1 回分子科学討論会、仙台、ポスター発表
- ★ Infrared and electronic spectroscopy of nucleophilic substitution reaction intermediate cluster cations, Gordon Research Conference on Photoions, Photoionization, and Photodetachment, Gordon, Barga, Italy, 招待講演
- ★ Infrared Spectroscopic Observation of the Isolated Intermediate in the Nucleophilic Aromatic Substitution Reaction, 投稿中
- ★ Infrared and Electronic Spectroscopy of Benzene-Ammonia Cluster Cations  $[C_6H_6(NH_3)_{1-7}]^+$ : Nucleophilic Addition Forming the Key Intermediates in the Aromatic Substitution Reactions, 投稿準備中

# コンピュータ支援創薬を指向したタンパク質ーリガンド複合体の分子シミュレーション

## Molecular simulation of protein-ligand complexes for computer-aided drug design

○小田 彰史 (東北薬科大学)

### 1 研究目的、内容

生体高分子の立体構造を利用した創薬 (SBDD) において、タンパク質ーリガンド複合体構造の推定および評価は重要な役割を果たす。本研究では、古典分子シミュレーションを用いてタンパク質ーリガンド複合体の立体構造を予測・精密化する手法の確立を目的としている。古典分子シミュレーションにおいては分子力場が重要な役割を果たすが、そのためのパラメータの決定についても量子化学計算手法を用いて行っている。

### 2 研究方法、計算方法

本研究においては、分子シミュレーション手法として分子動力学法 (MD) とブラウン動力学法 (BD) の二種類を使用した。MD には Altix4700 にインストール済みの AMBER 9 を使用し、BD には報告者らの研究グループによって開発されたソフトウェア *brownian* を用いた。具体的な計算方法としては、まず *brownian* のタンパク質シミュレーションに対する有用性を評価するためにウシ膵臓トリプシンインヒビター (BPTI) の野生型および変異体についてシミュレーションを行い、変異体の構造安定性を BD で再現できるかどうか評価した。その後タンパク質ーリガンド複合体でのシミュレーションのための準備を行った。ここではスルホンアミドおよびチオエステルを部分構造として持つ分子について量子化学計算を行い、その最適化構造およびエネルギープロファイルを算出した。

### 3 研究成果

まず、*brownian* の BPTI シミュレーションにおける精度については、実験的に構造安定性が低いとされている変異体については BD でも構造が崩れており、それに対して安定に存在することが報告されている変異体では初期構造をおおむね保っていた。この結果は、数残基の変異についても BD によって定性的なシミュレーションが可能であることを示している。また、硫黄含有系の量子化学計算については、密度汎関数法である B3LYP 法よりもむしろ *ab initio* MO 法 (および高精度計算手法) のほうが実験構造を再現できることが示唆されている。また、CCSD(T)/6-311+G(df,p)によるエネルギープロファイルから、AMBER 9 の GAFF 力場は硫黄含有系では不十分であり、新たなパラメータを算出する必要があることがわかった。

### 4 発表、出版実績または予定

- ★小田彰史ら, スルホンアミド誘導体の構造最適化計算における手法依存性, 第1回分子科学討論会(2007).
- ★小田彰史ら, タンパク質ーリガンド複合体予測構造の分子シミュレーションによる評価, 日本生物物理学会第45回年会 (2007).
- ★小田彰史ら, 計算化学手法によるスルホンアミド誘導体の立体構造解析, 日本化学会第88春季年会(2008).

# 色素増感太陽電池用の色素の吸収スペクトルに関する理論的研究

## Theoretical Studies on the Absorption Spectra of the Dyes for the Dye-Sensitized Solar Cells

○北尾 修 (産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門)

### 1 研究目的、内容

色素増感太陽電池は、酸化物半導体光電極、増感色素、酸化還元電解質溶解液等からなる複合材料で、シリコン系太陽電池と比較して、材料および製造が安価で、かつ後者に匹敵する変換効率が期待できるので、次世代型太陽電池デバイスとして期待されている。本課題では、その色素増感太陽電池用の優秀な増感色素の溶液中における吸収スペクトルを非経験的量子化学計算法で取り扱い、実測のスペクトルとの比較から溶媒和構造を推定し、吸収スペクトルの内容を構成する各タイプの電子移動を定量的に整理し、色素増感太陽電池稼動時に、増感色素において光誘起電子移動がどのように進むのかを議論することを目的とする。

### 2 研究方法、計算方法

溶液中の増感色素の構造に関する詳細な情報は不明であるので、溶媒和構造の候補として、完全にプロトン化された構造から完全に脱プロトン化された構造までを取り上げ、アニオンとなるカルボン酸基の末端に関しては、そのままの形と Na イオンで静電的に補償された形を検討する。各構造はメタノールと水の溶媒和効果を C-PCM 法で取り入れて DFT 法を用いて構造最適化し、その各最適化構造にてメタノールと水の溶媒和下で TD-DFT の計算を実施し、その結果えられる「励起エネルギー」と「振動子強度」に基づいて、適当な分散 (通常、0.15eV (半値幅 0.35eV に相当)) のガウス型分布を想定して、計算による吸収スペクトルを構成し、既知の増感色素に関しては実測の吸収スペクトルと比較する。さらに吸収スペクトルの内容を我々の提案による TCA (Transition Component Analysis(遷移成分解析))で調べる。TCA は増感色素の吸収スペクトルの内容を、増感色素を構成する各グループ (例えば、Ru、NCS、ポリピリジル配位子) 間の電子移動の組み合わせとして、情報を漏れなく、整理する一般的方法であり、グループ化には任意性はあるものの、その自由度を上手くつかえば、増感色素の吸収スペクトルの内容を簡明に把握し、新規色素の設計指針を示唆するものである。計算は Gaussian03 を用いた。

### 3 研究成果

(3.1)まず色素増感太陽電池用の優秀な増感色素である Black Dye (BD)(図 1(a))を取り上げた。カルボン酸基の末端の種類取り扱いで区別される 11 種類の計算結果に基づく各吸収スペクトルと、我々の実験 (メタノール溶液並びに 0.01M NaOH 水溶液) を比較した結果、完全に脱プロトン化し、Na イオンで完全に静電的に補償された構造が、両溶液の場合で、主要な構造であることが推定された。計算結果に基づく吸収スペクトルは、実験のスペクトルのピーク位置並びにスペクトル形状、さらに溶媒和シフトを定量的に信頼が足る精度で再現することができた。

(3.2)次に BD の類縁色素である  $\beta$  ジケートナート Ru 錯体 ( $\beta$ -DiKetonato Ru Complexes(BDKs)) 4 種類(図 1(b)-(f))のエタノール溶液中における吸収スペクトルを非経験的量子化学計算法で取り扱い、BD の吸収スペ

クトルとの比較から、 $\beta$ ジケートナート配位子の役割について議論した。BDKs の計算に基づく吸収スペクトルの結果を BD と比較する(図 2)。BD の 3 個の NCS 基のうち、2 個を  $\beta$ ジケートナート配位子 1 個に換えたことで、長波長域にある(N $\rightarrow$ T)の吸収強度は減るが、短波長域に(M $\rightarrow$ D)が新規に現れ、 $\beta$ ジケートナート配位子の電子供与性を高める工夫をすることで、該当の吸収の位置を大幅に長波長化することができる。その結果として、BDKs は可視光域で大きな吸収強度をもつことができる。なお「N」「T」「M」「D」は「NCS 基」「4,4',4''-tricarboxy-2,2';6',2''-terpyridine 基」「Metal(Ru)」「 $\beta$ -DiKetonato 基」グループである。TCA によりこの内容が定量的に整理でき、BDKs が色素増感太陽電池用増感色素として優秀となることが説明された。

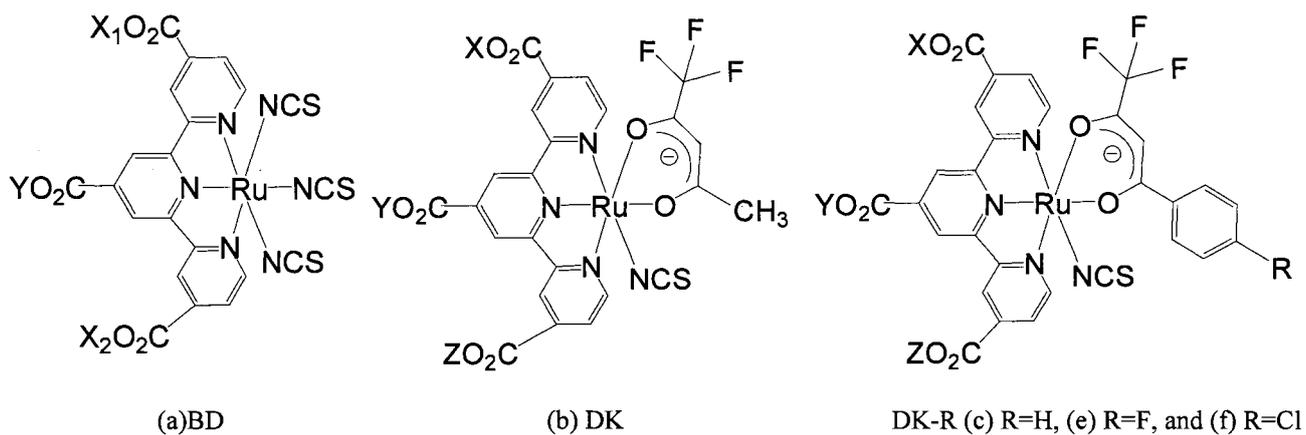


図 1. 増感色素の構造、(b)から(f) では X=Y=Z=Na

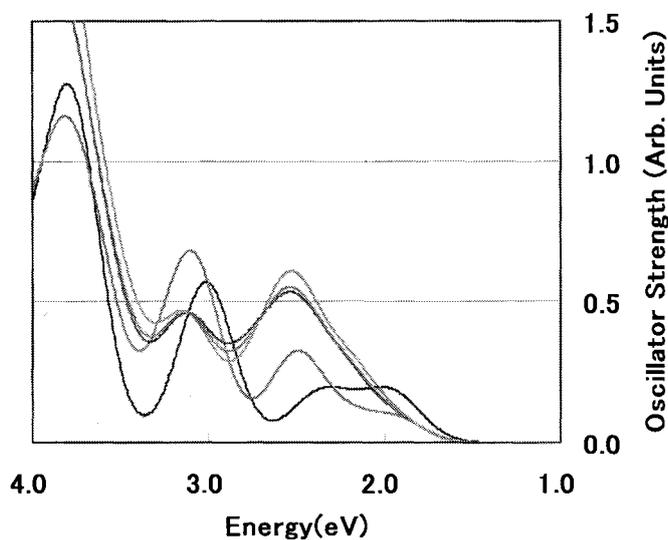


図 2. 計算に基づく吸収スペクトル

黒：BD  
赤：DK  
青：DK-H  
緑：DK-F  
橙：DK-Cl

#### 4 発表、出版実績または予定

- (1★)O. Kitao, J. Phys. Chem. C. 111, 15889-15902 (2007).  
 (2)O. Kitao and H. Sugihara, Inorganica Chimica Acta, 361, 712-728(2008).  
 (3★)O. Kitao, Electrochemistry, 76, 165-170(2008).

# 有機ラジカルの電子状態 *ab initio* MO 計算

## *Ab Initio* MO Calculation of Electronic Structure of Organic Radicals

○竹内孝江、岩井薫（奈良女大理）

### 1 研究目的、内容

糖ペプチドや翻訳後修飾したペプチドは生命現象に深い関わりのある生体分子を構成し、その構造解析は病態解明や新薬開発のために重要である。微量の試料でも測定可能な質量分析法は、高感度、高精度、また迅速な同定法としてこれらの化合物の構造解析には必要不可欠な方法であるが、マスマスペクトルで観測されるイオンのフラグメンテーションを統一的に解明する理論はまだ完成されておらず、実測のマスマスペクトルから得られた経験に基づいて解釈されているのが現状である。そこで本研究では、マスマスペクトルにおける(i)多糖イオンや(ii)リン酸化ペプチドイオンのフラグメンテーション過程を、*Ab initio* 分子軌道法および密度汎関数理論(DFT)法を用いて理論的に検討した。

### 2 研究方法、計算方法

MALDI-CID-MS のフラグメンテーション反応の始状態はプロトン化分子である。(i)についてはナトリウムイオン付加シアリルラクトースから H<sub>2</sub>O 脱離する機構について *ab initio* 計算を行った。グリセロール基から水が脱離すると仮定し、三つの反応機構を提出し、それぞれの過程におけるイオンの最適化構造とエネルギーを求め、ポテンシャルエネルギー曲線を作成した。(ii)についてはリン酸化セリンを含むトリペプチド Lys-pSer-Ile のプロトン化分子の最適化構造とエネルギーをエネルギー勾配法を用いて計算した。リン酸化ペプチドからのリン酸基の脱離反応の機構を解明するために、モデル化合物としてリン酸化セリンを含むモデル系を用い、そのフラグメンテーション反応のポテンシャルエネルギー曲線を計算した。RCCS ライブラリープログラム Gaussian 03 を用いた。

### 3 研究成果

シアリルラクトースのナトリウムイオン付加イオンからの H<sub>2</sub>O 脱離反応で重要であると思われる構造部分をモデル系とし、この系について分解機構を検討した。H<sub>2</sub>O 脱離過程におけるポテンシャルエネルギー曲面の計算結果より、シアリルラクトースのシアル酸部位からの H<sub>2</sub>O の脱離は C-8 位から起っていると考えられた。

トリペプチド Lys-pSer-Ile のプロトン化分子では、N 末端またはリシン側鎖のアミノ基とリン酸基の間にプロトン架橋した  $-H_2N \cdots H^+ \cdots O=P-$  の構造が最も安定であった。また、C 末端カルボニル基とリン酸基の間にプロトン架橋した  $HO-C=O \cdots H^+ -O-P-$  の構造も安定であった。リシン側鎖のアミノ基に付加したプロトンとリン酸基との距離は 1.80 Å であり、リン酸基からリシン側鎖のアミノ基にプロトン移動しやすい構造であると考えられた。

### 4 発表、出版実績

- ★T. Matsutani, M. Kiuchi, T. Takeuchi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **257**, 261-264 (2007).
- ★竹内, 藤田, 田尻, 和田, 第 56 回質量分析総合討論会, つくば, 2008 年 5 月.
- ★T. Takeuchi, J.Fujita, M.Tajiri, Y.Wada, 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry, Denver, June, 2008.
- ★T. Takeuchi, M.Kiuchi, 1st Asian Silicon Symposium, Zao, Miyagi, November, 2007.
- ★T. Takeuchi et al., 16th Secondary Ion Mass Spectrometry Conference, Kanazawa, October-November, 2007.
- ★T. Takeuchi M.Kiuchi, S.Yoshimura, S.Hamaguchi, 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07, Kanazawa, October-November, 2007.
- ★竹内, 中尾, 田尻, 和田, 第 54 回有機金属化学討論会, 東広島, 2007 年 10 月.
- ★竹内, 田尻, 和田, 第 1 回分子科学討論会, 仙台, 2007 年 9 月.
- ★T. Takeuchi, A.Nakao, M.Tajiri, Y.Wada, 55th ASMS Conference on Mass Spectrometry, Indianapolis, June, 2007.
- ★吉村, 木内, 竹内, 浜口, 第 4 回 Cat-CVD 研究会, 小倉, 2007 年 6 月.
- ★竹内, 第 55 回質量分析総合討論会, 広島, 2007 年 5 月.

# 低振動数モードのラマン強度に関する分子軌道論からの研究 Molecular-orbital calculations on Raman intensities for low-frequency vibrations

○山北佳宏, 岡崎智洋, 大野公一 (東北大院理)

## 1 研究目的、内容

ベンゼン誘導体では、 $200\text{ cm}^{-1}$ 以下に置換基と環の間の変角振動と分子内回転振動が存在する。一般に低振動数モードは大振幅振動であり、振動する際に大きな電子状態の変化が予想される。そこで、電子分布の広がりやを直接反映するラマン強度について、エチルベンゼンやプロピルベンゼンにおいて、置換基の C-C( $\sigma$ 軌道)とベンゼン環の C=C( $\pi$ 軌道)との $\sigma$ - $\pi$ 相互作用が低振動数モードのラマン強度へ与える影響に着目し研究を行ってきた[1,2]。 $\sigma$ - $\pi$ 相互作用は、有機ケイ素化合物に存在すると言われており、 $\pi$ 電子が支配的に関与するラマン強度について興味を持たれてきたが、電子状態からの説明は行われていなかった。本研究では、置換基としてヘテロ原子を含んだ系として、チオアニソール、ベンゾトリクロリド、ベンゾトリフロリドの回転障壁の計算、および低振動数モードのラマン強度に対する研究を行い、分子軌道と自然結合軌道(NBO)との対応関係を調べてきた[3]。また、チオアニソールのパラ位に置換基を導入した場合、 $\sigma$ - $\pi$ 相互作用がどのように変化し、それがラマン強度・配座安定性・分子内回転障壁にどのような影響を及ぼすかを研究してきた[4,5]。

複数のベンゼン環が辺を共有して縮合した分子は、多環芳香族炭化水素(PAH)と呼ばれ、最も簡単な共役 $\pi$ 電子系のひとつである。本研究では、PAHに対する基準振動計算を無限ナノ炭素構造に拡張した計算を行い[6]、カーボンナノリボンに特徴的なラマン強度を、振動分散曲線をもとに議論した[7,8]。また、コロネン( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ )、クリセン( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ )、ピレン( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ )のペニンギオン化反応( $A^* + M \rightarrow A + M_i^+ + e$ )に対する理論計算として、イオン化エネルギー計算と粒子間の相互作用ポテンシャルの計算を行った。

## 2 研究方法、計算方法

置換ベンゼンについて、B3LYP/6-31++G(d,p)レベルで構造最適化計算を行い、得られた構造のもとでエネルギー勾配法を用いて基準振動計算ならびにラマン強度計算を行った。分子内回転について、上記の計算レベルとともにMP2~MP4レベルで分子内回転障壁を算出し、平面構造と垂直構造の安定性を調べた。環が11個以上のPAHの基準振動とラマン強度の計算にはB3LYP/4-31Gレベルを用いた。これらの分子のイオン化エネルギーの計算を、6-31++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZなどの基底関数を用いてOuter valence Green's function (OVGF)法で実行し、 $\sigma$ - $\pi$ 相互作用の強さとイオン化スペクトルの解析を行った。中性分子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ との相互作用は、励起状態の計算の困難を避けるため、 $\text{He}^*$ との類似性が知られているLi原子を代用して計算し、counter poise法で基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)を補正した。上記計算は全てGaussian 03プログラムを用いて行った。

## 3 研究成果

### 3.1 置換ベンゼンの低振動数ラマン強度と $\sigma$ - $\pi$ 相互作用

置換基にヘテロ原子を含むチオアニソール( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ )を母体に、パラ位を $X = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$  (以下4-XTA)で置換した系で、低振動数モードのラマンスペクトルの計算を行った。電子供与性は $\text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{CN} > \text{NO}_2$ の順であり、置換基からもたらされる電子分布の効果がラマン強度や回転障壁の差にどのような変化を与えるかを調べた。図1に示すように、a)からd)へ行くに従い置換基の電子供与性の増加と共に、低振動数モードのラマ

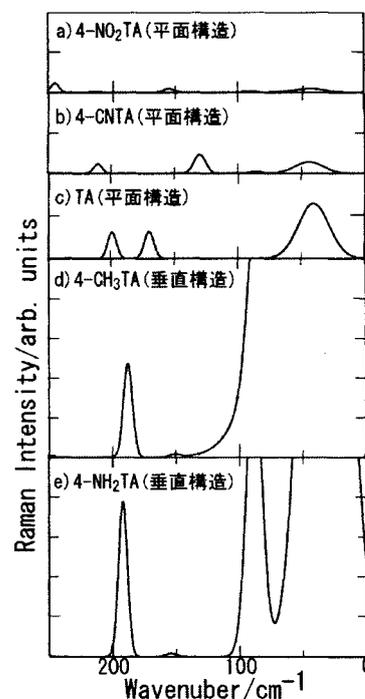


図1. 4位を置換したチオアニソール誘導体(4-XTA)の最安定構造における低振動数モード計算ラマンスペクトル

ン強度が強く計算されていることが分かる。 $X=NO_2, CN$  の場合は平面構造が最安定と計算され、これらの分子で低振動数モードは強く観測されなかった。 $X=H$  では平面構造、垂直構造共に安定構造として計算されたが、エネルギー差は-2.1 kJ/mol として小さく計算された。 $X=CH_3, NH_2$  では低振動数ラマン強度が非常に強く計算されており、これらの分子では、垂直構造が最安定と計算されることから、垂直構造で置換基と環との電子的な相互作用が強いラマン強度の寄与していることが分かる。

### 3.2 PAH のペニングイオン化電子スペクトル

図2にOVGF計算の結果得られたコロネンの理論スペクトルを実測スペクトルと共に示す[9]。ペニング電子スペクトルの断面積は、次式で与えられるような、分子のファン・デル・ワールズ面の外の領域に存在する電子密度(EED)に比例するとした。

$$(EED)_i = \int |\phi_i|^2 dr \quad (1)$$

計算されたイオン化エネルギーは、実測に比べて1 eV程度小さく計算されたが、強度について $\pi$ 電子が強く現れ $\sigma$ 電子が弱く現れる傾向はよく再現されている。低電子エネルギー領域の強いブロードなバンドには実測と不一致が見られた。クリセンとピレンではこのようなブロードなバックグラウンドは観測されず、計算でも比較的弱く計算されていることから、分子の大きさに関連して観測された信号と考えられる。

### 3.3 PAH の相互作用ポテンシャル：外形特性

図3に、計算されたコロネンとLi原子との間に働く相互作用ポテンシャルを示す[9]。面外方向(●)には90 meV程度の引力的相互作用が計算されるが、面内方向(■◆)ではほとんど引力性が見られない。面内方向、仰角45度方向(▲▼)どちらの方向にも $\phi$ 方位依存性が見られないことは、コロネンが面内方向で高い等方性を持っていることを示している。一方、クリセンとピレンでは、面内方向の異方性が顕著である。これらの相互作用ポテンシャルは、Liとの相互作用を示しているが、適切な補正を行うことによって、 $He^*(2^3S)$ との相互作用を得ることができ、衝突イオン化ダイナミクスを解明するのに役立つ。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] K. Ohno, J. Kimura, Y. Yamakita, Chem. Phys. Lett. 342, 207 (2001).
- ★[2] Y. Yamakita, Y. Isogai, and K. Ohno, J. Chem. Phys. 124, 104301 (2006).
- ★[3] 岡崎、山北、大野、平成19年度化学系学協会東北大会、山形、2007、3D04.
- ★[4] 岡崎、山北、大野、第1回分子科学討論会、仙台、2007、2P112.
- ★[5] 岡崎、山北、大野、第88日本化学会春季年会、東京、2008、2A5-35.
- ★[6] Y. Yamakita, J. Kimura, and K. Ohno, J. Chem. Phys. 126, 064904 (2007).
- ★[7] 山北、山田、大野、第1回分子科学討論会、仙台、2007、4D07.
- [8] M. Yamada, Y. Yamakita, and K. Ohno, Phys. Rev. B, 77, 054302(1-13) (2008).
- ★[9] 山北、山内、大野、第2回分子科学討論会、福岡、2008、(予定).
- ★[10] 岡崎、山北、大野、第2回分子科学討論会、福岡、2008、(予定).

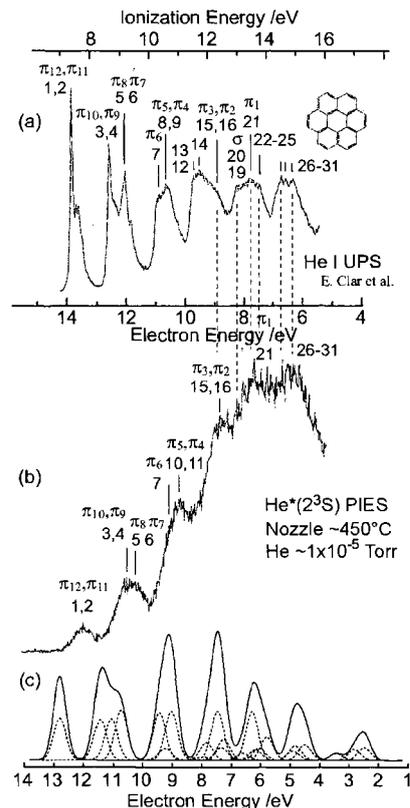


図2. コロネンの(a)紫外光電子スペクトル(UPS)と(b)実験ペニング電子スペクトル(PIES)、および(c)理論計算。

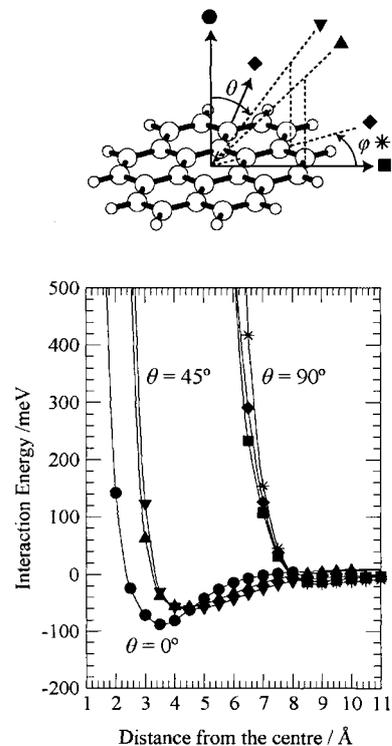


図3. コロネンとLi原子の相互作用ポテンシャル[MP2(fc)/6-31++G(d,p)レベル, BSSE補正済]。

# 生体内素反応過程および分子複合体形成における 新規機能性発現に関する量子化学的研究

## Quantum Chemical Investigation on the Elementary Reaction Process in vivo and the New Functionality by Formation of the Molecular Complex

○新矢 時寛、池田 浩人、湯川 美穂（福岡大 薬）

### 1 研究目的、内容

$\beta$ -cyclodextrin (**1**) に代表される host 分子による薬物分子 (guest 分子) の包接複合体を形成することで、guest 分子のもつ種々の特性が変化することはよく知られている。我々は、化学的に修飾した host 分子と guest 分子との新規複合体を調製することで、分子複合体としての新規機能性を発現させることを目的とし、熱力学ならびに量子化学的に検討している。胃・十二指腸潰瘍、慢性萎縮性胃炎あるいは胃ガンの一要因とされているピロリ菌を除菌するための有効な新規薬剤を開発するため、ピロリ菌除菌に使用される amoxicillin (**2**) と **1** の修飾体との包接化合物 (**3**) を調製し、下記の機能性向上または発現について検討している。

- 胃表層粘膜やピロリ菌の莢膜への **3** の親和性向上
- urea で修飾した **1** の包接化合物へのピロリ菌の捕食機能性（走化性）発現

### 2 研究方法、計算方法

H19 年度は上記 a) のテーマに関して、実験による熱力学的検討ならびに速度論的検討を行い、さらに Gaussian03 による量子化学的検討を行った。

**1** の一級水酸基の 1 つを  $\text{-NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CONH-R}$  で置換した修飾体 (**4**) と **2** との包接化合物 (**5**) を分子複合体のモデル化合物とし、**4** の置換基の R が glucose の host 分子 (**4g**)、cellobiose の (**4c**) について、計算を行った。(R に糖類を導入することにより、糖類を含む胃表層粘膜やピロリ菌莢膜への親和性が向上すると期待される。)

**4g** および **4c** の構造を Chem3D で構築し、MM 法で minimize した後、CONFLEX ver.6 で配座探索を行った。得られた各種配座のうち、目的に合う配座を選び、Gaussian によって population analysis (HF/6-31G(d)レベル) を行った。

### 3 研究成果

等温滴定カロリメータによる熱力学データ、**1**、**4g** または **4c** 存在下での **2** の分解に関する速度論的データより、**4g** および **4c** は胃表層粘膜やピロリ菌莢膜への親和性を有しつつ、胃内での **2** の安定化に寄与し、ピロリ菌除菌に有効な薬剤となる可能性が示唆された。

**4g** および **4c** の HOMO~HOMO-4 までの MO を比較検討すると、置換基部分に電子の局在化が観察された。これは、電子の局在部と上記膜成分との間で電荷移動による軌道相互作用が生起する可能性を示し、**4g** および **4c** の膜親和性を量子化学的に証明した。また、**4c** は **4g** よりも膜親和性が高い事が予測された。

### 4 発表、出版実績または予定

- 1) ★池田、副島、湯川、安藝、新矢 日本薬学会第 128 年会 (2008)
- 2) ★池田、湯川、新矢 *Chem. Pharm. Bull.*, **56**, 執筆中 (2008)

# 計算化学による有機化学反応経路の追跡

## Search for reaction paths of organic reactions by means of computational study

山邊 信一 (奈良教育大学 教育学部)

### 1 研究目的、内容

代表的な塩基性での縮合反応のアルドール縮合の素過程を解明し、またその律則段階を見出す。さらに、置換基効果や、酸性条件と反応経路の比較も検討した。

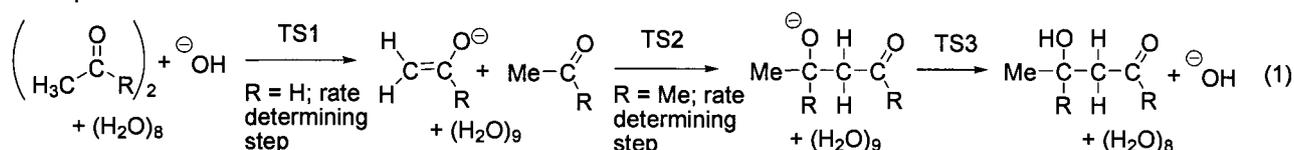
### 2 研究方法、計算方法

センターの GAUSSIAN03 を利用した。RB3LYP/6-31(+)\* の計算方法を用いて、遷移状態構造を決定し、次に固有反応座標 (IRC) 計算でそれぞれの素過程を求めた。

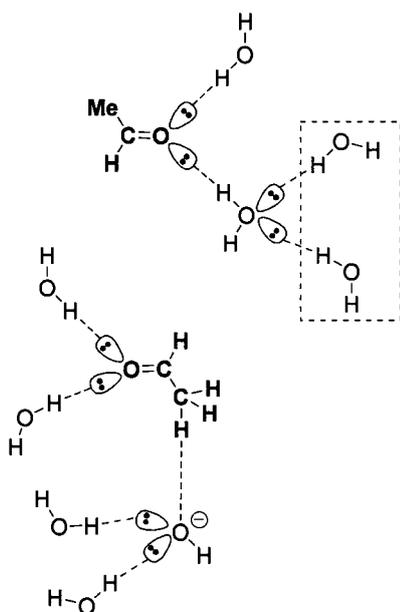
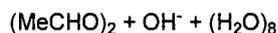
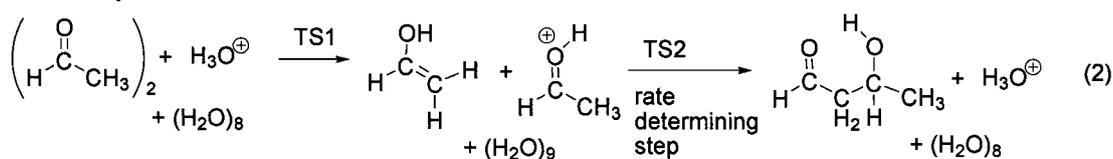
### 3 研究成果

アルドール縮合は、塩基性触媒では求核付加を含み、他方、酸触媒でも反応が起こる。酸触媒と塩基触媒で、アルドール縮合の反応機構が同様なのか異なるのか興味ある。この興味は、電極でのイオンの移動速度の差や、 $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$  (36 kcal/mol) と、 $\text{OH} \dots \text{H}_2\text{O}$  (28 kcal/mol) の結合エネルギーの差と対応するのかに由来する。また、塩基触媒下で  $\text{D}_2\text{O}$  溶媒中での反応で、アセトアルデヒドでは未反応体に D が取り込まれないが、アセトンでは取り込まれる。従来、この反応の素過程を調べた報告が無く、これらの興味や疑問に答えるべく、計算化学で反応経路を求めた。アセトアルデヒドを用いた塩基触媒下の反応モデルとし  $(\text{MeCHO})_2 + \text{OH}^- + (\text{H}_2\text{O})_8$  を用いた。酸性触媒下では、 $(\text{MeCHO})_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + (\text{H}_2\text{O})_8$  を使った (Scheme 1)。OH<sup>-</sup> を含む経路での反応前、第 2、3 番目の中間体及び生成物の構造変化において、水分子集団が、必要な共有結合と水素結合の交替に有効に関与している。OH<sup>-</sup> 関与の反応で、アセトアルデヒド及びアセトンが反応体での自由エネルギー変化により、アセトアルデヒドの方が高い反応性を有する (Figure 1)。また、アセトンでは律速段階がエノラート中間体 (Int2) の次にあり、アセトンと Int2 の平衡で、未反応体への D 置換が理解できる。酸触媒については、2 個の遷移状態 (TS) 構造がある。OH<sup>-</sup> 関与では、結合交替ごとの TS が存在したのに対し、 $\text{H}_3\text{O}^+$  関与では、複数個所の交替が同時に起る。電極でのイオンの移動速度や水分子との結合エネルギーの差は、反応経路上では、素過程数の違い (OH<sup>-</sup> 関与 3 個、 $\text{H}_3\text{O}^+$  関与 2 個) として求められた。以上、古典的反応であるアルドール縮合の経路を明らかにし、水素結合を通じた結合交替の様式が、 $\text{H}_3\text{O}^+$  と OH<sup>-</sup> で異なることが求められた (Eqs 1-2)。

base promoted



acid catalyzed



Scheme 1. A reaction model of the base promoted aldol condensation.

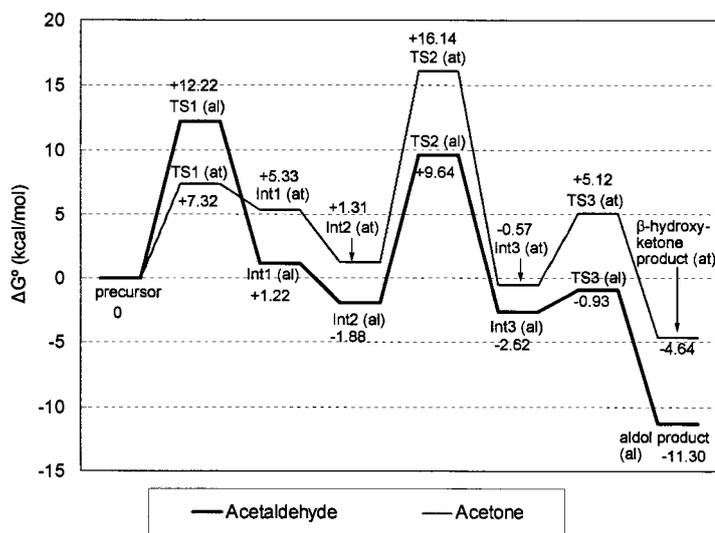


Figure 1. アセトアルデヒド(al)及びアセトン(at)が反応体の OH<sup>-</sup>関与の反応における Gibbs の自由エネルギー変化

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★How Many Elementary Processes Are Involved in Base- and Acid-promoted Aldol Condensations? \*Yamabe, S.; Hirahara, K.; Yamazaki, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 6070-6077.
- Syntheses, Characterization, and DFT Investigations of Ir(III) Tolyterpyridine Complexes, N. Yoshikawa, \* Yamabe, S.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; Takashima, H.; Tsukahara, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1911-1919.
- Reaction paths of the water assisted solvolysis of N,N-dimethyl formamide, Tsuchida, N.; Satou, H.; \* Yamabe, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 6296-6303.
- Theoretical study of the role of solvent H<sub>2</sub>O in neopentyl and pinacol rearrangements \*Yamabe, S.; Tsuchida, N.; Yamazaki, S. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1561-1571.
- The Role of Hydrogen Bonds in Baeyer-Villiger Reactions. \*Yamabe, S.; Yamazaki, S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3031-3041.
- A Reaction of o-Benzyne with Tropothione Involving Biradical Processes. \*Yamabe, S.; Minato, S.; Ishiwata, A.; Irinamihira, O.; \*Machiguchi, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2832-2841.
- Theoretical Study on the 1:1 Solvation of Triethylphosphine Oxide with the Solvent Molecule-Correlation between Empirical Solvent Parameter AN Based on <sup>31</sup>P NMR Chemical Shift and MO Calculations, \* Abe, Y.; Kusakabe, C.; Nakao, I.; Tanaka, Y.; Yamabe, S. *J. Comp. Aided Chem.* **2007**, *8*, 59-68.
- Theoretical Studies of the Addition of RMgX to Carbonyl Compounds, \*Yamabe, S.; Yamazaki, S. "The Chemistry of Organomagnesium Compounds", Wiley, in press.

# 表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程

## Electronic state and reaction process of surface, thin film and micro cluster

○島 信幸、本間 健二、馬越 健次、兼安 洋乃、野沢 和生、土手 朋  
大塚 泰弘（兵庫県立大学大学院物質理学研究科）

### 1 研究目的、内容

マイクロ及びメゾスコピックな系の電気伝導現象をより深く理解するためには、第一原理に基づく定量的な理解の他に、系の基本的なパラメータを元にした定性的な理解を深めておくこともあわせて重要である。我々は金属原子からなる量子細線を取り上げ、その電気特性を位相のずれを用いた解析によって定性的・定量的に明らかにする事を試みている。

銅酸化物における高温超伝導の発現機構等の解明に新たな知見を得るため、強相関電子系である  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の電子状態を明らかにする事を試みている。

### 2 研究方法、計算方法

金属電極とそれらに挟まれた量子細線をタイトバインディングで記述する。電極の構造は1・2・3次元単純立方格子・三角格子・六角格子などの半無限系を想定する。簡単のため単金属原子を連ねた量子細線の、電極間電圧バイアス0極限での微分コンダクタンスおよびキャパシタンスに話を限る事にする。

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の様々なサイズのクラスターモデルについて CASSCF 法を用いた電子状態計算を行う。

### 3 研究成果

全系のグリーン関数のうち細線部分に対応するブロックをGとすると、位相のずれ  $\phi_i$  は  $G/G^\dagger$  の固有値を  $\lambda_i$  として、 $2\phi_i = -\ln(\lambda_i)$  で定義される。系の微分コンダクタンスを考えると0で無い  $\phi_i$  のみが伝導チャンネルに寄与する。0で無い  $\phi_i$  の数は電極と直接結合を持つ局在軌道の数となり、細線の長さはチャンネルの数に無関係である。位相のずれは局在軌道に存在する電荷量とフリーデルの和則により結びついており、金や銀等の金属細線のコンダクタンスの量子化を説明すると思われる。伝導チャンネルに寄与する  $\phi_i$  のみを用いて微分キャパシタンスも表す事が出来る。

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  クラスター中の銅原子の数が2個及び3個のモデルについて CASSCF 計算を行った。銅原子サイトでの孤立電子の電子状態にはクラスターサイズ依存性が見られる事が分かった。

### 4 発表、出版実績または予定

大塚、島、馬越	日本物理学会、	2007年9月札幌
大塚、島、馬越	日本物理学会、	2008年3月東大阪
Y.Otsuka, N.Shima and K.Makoshi Surf.Sci. 601 (2007) 4063-4065		

# 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

## Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions

○古賀伸明、山田健太（名大情報科学）

### 1 研究目的、内容

本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法や密度汎関数法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。

### 2 研究方法、計算方法

モデル分子や、モデル反応の反応物、生成物、遷移状態の構造最適化を RHF 法および B3LYP 法などを行い、電子相関を含めたより信頼度の高い分子軌道法を用いたエネルギー計算を行った。計算には主に Gaussian03 を用いた。また、MD 計算には Amber を用いた。

### 3 研究成果

有機金属錯体の構造・物性と反応

具体的には、以下の課題について計算を行い、その成果について学会や学術誌での発表を行った。

1) オレフィンメタセシスの Grubbs 触媒の分解反応、2)  $\text{Cp}^*_2\text{Ln}^+$  と  $\text{AlR}_3$  の共触媒によるブタジエン重合のモデル反応系 ( $\text{Cp}_2\text{Gd}^+$  と  $\text{AlMe}_3$  によるブタジエン重合) の重合素反応過程。

生体関連分子の構造と性質

ONIOM 法を用いた、HIV プロテアーゼ-阻害剤複合体における構造水の役割の解明、および、MD 法による、その複合体における水素結合の動的特性。

化学的相互作用の解析

分子内相互作用の解析法の開発と、分子間静電相互作用からの、原子の電荷の決定方法の開発。

### 4. 発表、出版実績または予定

- ★ Radhakrishnan, Anasa, Suresh, 古賀, Suresh, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80, 484-490 (2007)
- ★ 田所、井上、玉木、藤井、磯谷、中沢、武田、磯辺、古賀、市村、中筋, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 46, 5938-5942 (2007)
- ★ Suresh, 古賀, Frontiers of Computational Science. Proceedings of the International Symposium on Frontiers of Computational Science 2005, 137-142 (2007)
- ★ 山田、古賀、同、253-257 (2007)
- ★ Suresh, Varghes, Vijayalakshmi、古賀、J. Comp. Chem., in press.
- ★ 山田、古賀、第10回理論化学討論会、2007、5月、名古屋、第1回分子科学討論会、2007、9月、仙台
- ★ 古賀、日本化学会第88春季年会、2008、3月、東京

# 電子状態計算によるタンパク質・低分子間相互作用解析

## Analyses of interactions between protein and ligand using molecular orbital calculation

○仲西 功、村田 克美、北浦 和夫 (京都大学大学院・薬学研究科)

### 1 研究目的、内容

蛋白質の立体構造に基づく論理的な医薬品分子設計 (SBDD) が日常的に利用されている。しかし現在の SBDD は、設計したリガンド分子の蛋白質に対する結合アフィニティーの予測精度が低いため、立体構造の定性的な解釈による化合物デザインにとどまり、定量的なデザインは困難な状況にある。アフィニティーは概ね、リガンド分子と蛋白質間の相互作用エネルギー、複合体形成時の脱溶媒和エネルギー、及び、リガンド分子のフレキシビリティ、の組み合わせと高く相関することが知られている。我々は特に、脱溶媒和エネルギーの寄与が最も大きいと考え、これを計算する新しい方法として、水分子をあらわに含んだモデルである Cluster hydration model (CHM) の開発を行っている。

### 2 研究方法、計算方法

FK506 Binding Protein (FKBP) をターゲットとし、アフィニティーと分子サイズの異なる 4 種のリガンドとの複合体について計算を行った。相互作用エネルギーの計算は、FMO-MP2/6-31G\* で行い、脱溶媒和エネルギーは FMO-PCM によって評価した。また、脱溶媒和エネルギーを計算する新しい方法として、水分子をあらわに含んだモデルである Cluster hydration model (CHM) を考案し、FKBP と 6 種の複合体に適用した。CHM では、結合エネルギーは次式によって計算される。
$$\Delta E = \{E(P-L) + E(WP-WL)\} - \{E(P-WL) + E(WP-L)\} + \Delta E_{def}$$
また、計算プログラムは AMBER8、Gaussian03、GAMESS、Delphi を使用した。

### 3 研究成果

FK506 Binding Protein (FKBP) と結合親和性の異なる 4 種のリガンド分子との複合体について FMO-PCM 計算を行い、タンパク質-リガンド間の相互作用の詳細な解析を行った。その結果、PCM の各エネルギー項は、タンパク質とリガンドの相互作用エネルギーの対応する項と非常によくバランスが取れていることが分かった。つまり、タンパク質-リガンドの結合エネルギーと部分脱水和エネルギーとの競合関係がよくわかる。この結果は、ドラッグデザインを行う際の指針とすることができる。また、溶媒効果を考慮することにより、各リガンド分子の結合親和性を実験値のオーダーで再現することができた。一方、FKBP の 6 種の複合体の CHM での計算値  $\Delta E$  と結合自由エネルギーの実験値  $\Delta G$  の間には高い相関が得られた。リガンドのアフィニティーの強さを定性的に再現することはできた。また、normal mode analysis (NMA) で振動エントロピーの評価を行ったが、この計算で評価できるのは、気相中のエントロピーであるためか、結果としては返って悪くなった。今後、CHM に適合した形でエントロピーを計算する方法を開発する予定である。

### 4 発表、出版実績または予定

★村田, 仲西, 北浦 第 35 回構造活性相関シンポジウム 2007, 京都

# 分子軌道計算を基盤とする分子触媒の設計と開発

## Design and Development of Molecular Catalysts with Aid of Molecular Orbital Calculation

○山中正浩、平田敬史（立教大理）

### 1 研究目的、内容

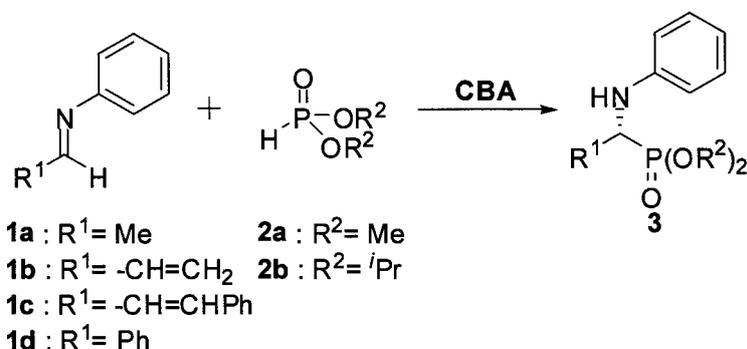
現代の精密有機合成に適した汎用性・実践性を満たす触媒開発のためには、新しい概念に基づく合理的な触媒設計指針が必要である。本研究では、反応遷移状態モデルのファインチューニングを指向して、量子化学計算に立脚した触媒の設計・開発を目的とする。キラルプレステット酸触媒（CBA 触媒）による不斉ヒドロホスホニル化反応、およびプレステット酸触媒による *o*-アルキニル安息香酸の分子内環化反応の反応機構および立体選択性の要因を、DFT 計算により解明することを目的とした。

### 2 研究方法、計算方法

錯体および遷移状態の分子構造最適化は Gaussian 03 を用い、BHandHLYP/6-31G\*レベルで行った。

### 3 研究成果

#### 3.1 不斉ヒドロホスホニル化反応



秋山らは CBA 触媒を用いたイミンとホスファイトによる不斉ヒドロホスホニル化反応を報告している。本反応では、CBA 触媒のプレステット酸部位によりイミンが活性化され、ルイス塩基部位によりホスファイトが活性化されると考えられているが、詳細は不明である。

そこで本研究では、反応機構の詳細とエナンチオ選択性の原因について量子化学計算を用いて検討した。小さなモデル(1a,2a)を用いて反応経路について検討した。まず、イミン(EI)とホスファイト(Nu)の両方が CBA 触媒(Cat)に配位した水素結合錯体(CP2n)を経て、イオン対錯体(CP2i)を形成する。次に、二点配位イオン対型遷移状態状態(TS)を経て、ヒドロホスホニル化反応が進行することを見出した。次に、本反応のエナンチオ選択性に対する反応基質の置換基効果について検討した。イミンを 1b として 2a,b を比較すると、2b では CBA 触媒の 3,3'-位の Ph 基とホスファイトの R<sup>2</sup> 基との立体反発によって、Si 面攻撃の遷移状態が不安定化して、エナンチオ選択性が向上することを見出した(Fig.1)。またホスホナート 2b を用いて 1b-d を比較すると、1d ではイミンの R<sup>1</sup> 基と CBA 触媒の 3,3'-位の Ph 基との立体反発によって、Re 面攻撃の遷移状態が不安定化して、エナンチオ選択性が低下することがわかった(Fig.2)。これらの計算結果は実験事実とよく一致している。

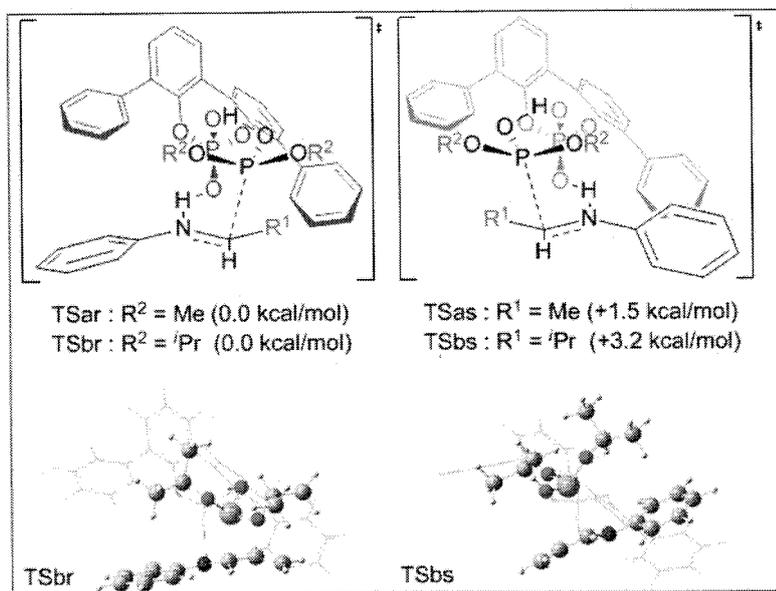
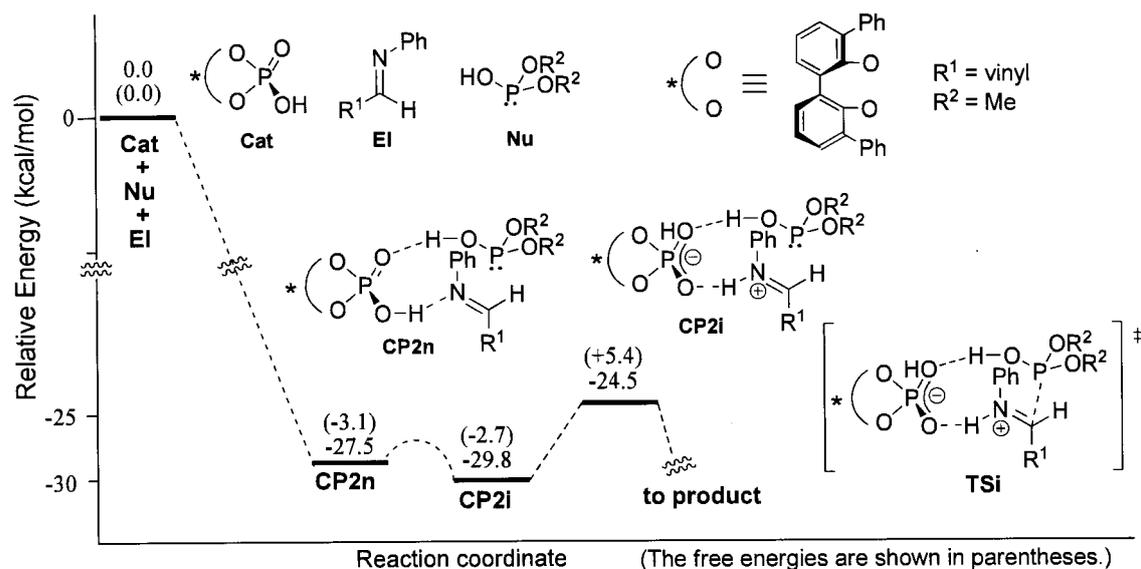


Fig.1

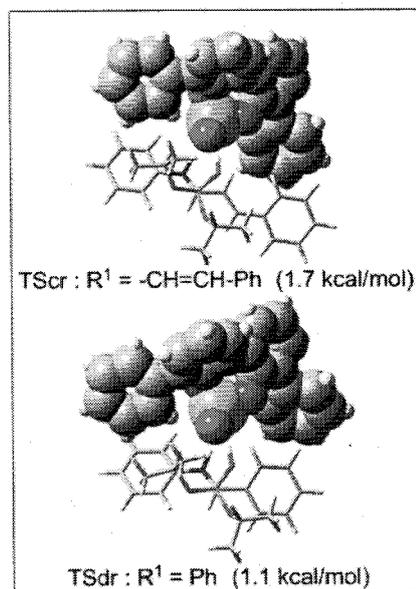
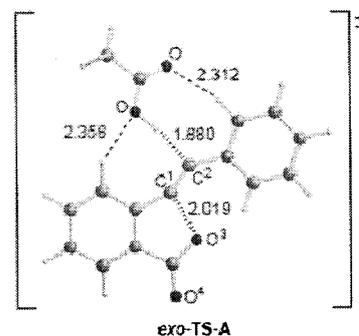


Fig.2

### 3.2 *o*-アルキル安息香酸の位置および E/Z 選択的分子内環化反応

寺田らは、*o*-アルキル安息香酸に対して、触媒量の DBU や AcOK を用いた分子内環化反応により、選択的に 5-*exo* 環化体が主生成物として高収率で得られることを報告している。本反応では、DBU の共役酸や酢酸がブレンステッド酸として環化反応を促進している。そこで DFT 計算により、5-*exo* 環化体と 6-*endo* 環化体の TS を構造最適化したところ、5-*exo* 環化体を与える TS の方が、実験事実に一致して安定であることを見出した。



## 4 発表、出版実績または予定

Terada, M.; Kanazawa, C.; Yamanaka, M. *Heterocycles* 2007, 74, 819-825.

平田、山中、秋山 第 88 回春季年会 (東京) 金澤、山中、寺田、第 88 回春季年会 (東京)

# 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。更にここ数十年では半導体製造技術の進展に伴いメゾスコピック系で取り扱う長さスケールであるサブミクロンよりも格段に小さな原子スケールでの構造制御が求められつつある。本研究の目的は、このように系の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。

### 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、終端水素に関してはultrasoft型を用いた。カットオフエネルギーは20.25Rydbergで、sampled k点は8x8, 8, 8, 4x8メッシュを<001>, <111>, <110>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(現東北大)の下で我々が開発したTAPP(Tokyo Ab initio Program Package)と言う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

<001>, <111>並びに<110>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。縦方向有効質量が、ある特定のパラメタ(結

晶方位、歪、膜厚) 組み合わせの場合に発散するという現象については、前年度の利用報告書で報告した。この有効質量異常の閉じ込め膜厚依存性は、通常は伝導帯の底の値を適用する有効質量近似をその周辺のバンドまで拡張した次のような現象論的なモデルで定性的に理解できる。バルク結晶のブリリュアンゾーン(BZ)内の点  $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp})$  における電子状態を考え、そのエネルギーを  $\varepsilon(\mathbf{k})$  とする。ここで  $k_{\perp}$  を閉じ込め方向の成分、 $\mathbf{k}_{\parallel}$  を閉じ込め方向に垂直な面内の二次元ベクトルとする。 $\mathbf{k}_{\parallel}$  を固定して  $k_{\perp}$  に関してエネルギーが最小となるような点  $\mathbf{k}^{\min} = (\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp}^{\min})$  について考える。厚さ  $L$  の薄膜のエネルギー  $\varepsilon(\mathbf{k}_{\parallel}, L)$  は以下のようにバルクのバンド構造  $\varepsilon(\mathbf{k})$  を使って表すことができる。

$$\varepsilon(\mathbf{k}_{\parallel}, L) = \varepsilon(\mathbf{k}^{\min}) + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{\text{eff}}(\mathbf{k}^{\min})} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2,$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}^{\min}) \equiv \min_{k_{\perp}} \varepsilon(\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp}), \frac{1}{m_{\perp}^{\text{eff}}(\mathbf{k}^{\min})} = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_{\perp}^2} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}^{\min}}$$

2007年度は、縦方向有効質量以外の有効質量テンソルに対して第一原理計算を行い、解析した結果、ほぼ上記のモデルで定性的に理解することが可能であった。ほとんどは定量的な変化に留まったが、一部の横方向有効質量は閉じ込めにより異常を示すことが明らかになった。

## 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の物理的起源：第一原理的研究」日本物理学会 第62回年次大会、北海道大学札幌キャンパス（2007年9月）
- ★ 山内 淳、「歪 Si 板状チャネルにおける電子有効質量異常：第一原理的研究」第55回応用物理学関係連合講演会、日本大学船橋キャンパス（2008年3月）

### 4.2 論文

- ★ J. Yamauchi, "Electronic transport properties of strained Si thin films: Effective mass anomalies", Proc. of the 28th Int. Conf. on the Physics of Semicond. ; American Institute of Physics ; Vienna, Austria ; pp.1405-1406 (2007).
- ★ J. Yamauchi and S. Matsuno, "Effective-Mass Anomalies of Strained Silicon Thin Films: Surface and Confinement Effects", Jpn. J. of Appl. Phys., vol. 46 No. 5B, pp.3273-3276 (2007).
- ★ J. Yamauchi, "Effective Mass Anomalies in Strained Si Thin Films and Crystals", IEEE Electron Device Letters, vol.29, No.3, pp.186-188 (2008).
- ★ 山内淳、「ナノ構造での第一原理計算」、応用物理学会 薄膜・表面分科会「ニュースレター」 Vol.131, pp.29-36 (2007).
- ★ 山内淳、「シリコンナノ構造の第一原理計算：有効質量異常の発現」固体物理 vol.5 (2008) (in press).

# 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 二郎、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、特徴づける構造を明らかにする目的で、モデルクラスターについて、分子軌道計算を行った。各種類の銅酸化物超伝導体について得られた結果を、比較検討して、超伝導の出現に必要な電子構造を研究する。新しい鉄一砒素をふくむ超伝導体が発見されたこともあり、これらも含めてどういう機構が超伝導の発現に重要であるかを、研究する。

#### 1.2 化学発光性分子の電子構造

化学発光効率のもっとも高い分子である、*m*-oxidophenyl-1,2-dioxetane の化学発光メカニズムについて、詳細に研究を進めてきた。とくに似たような分子であるのに、*p*-oxidophenyl-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し、化学発光を生ずる化合物の電子構造の特徴を見出すことを目的とする。

### 2 研究方法、計算方法

2.1 銅酸化物超伝導体として、最初に研究された  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  について、ドーパントである、Sr の量が、0.06 - 0.25 の範囲でしか、超伝導は発現しない。このことを、モデル クラスターについて研究した。その場合、各ドーパント量に対応した、構成元素のモル比が一致するように、組成を考えた、クラスターについて、G03 program の DFT プログラムで 計算を行う。

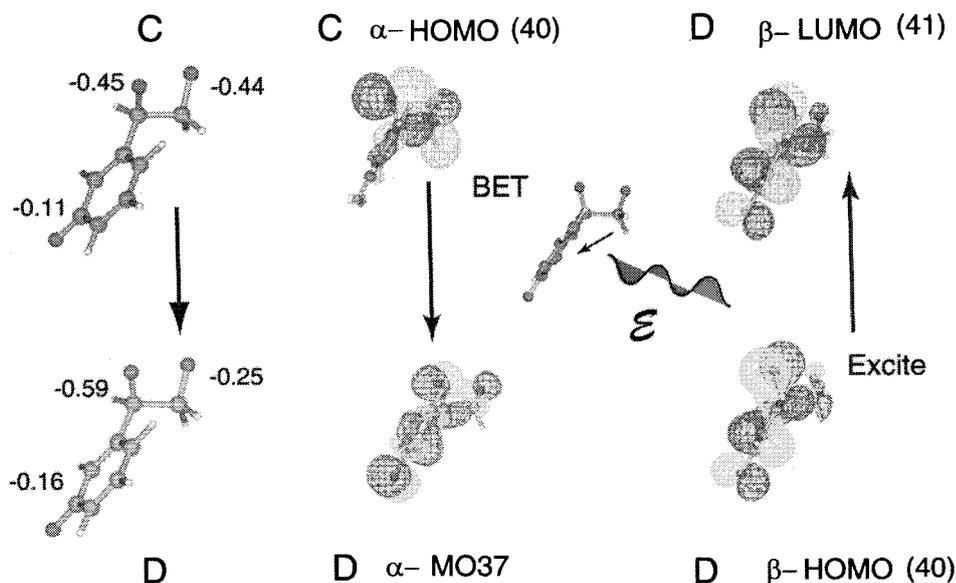
2.2 これまでに *m*-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の熱分解過程のポテンシャル エネルギー曲線と、その際の molecular orbital, Mulliken charge density, Spin density を考察してきたが、今年度は、DFT 計算で得られる、Kohn-Sham orbital energy の変化についても、考察した。また反応の重要な点 (critical point) での電子密度と分子起動の変化も、詳細に検討した。主に用いたプログラムは、G98 の IRC, G03 の hybrid-DFT 法、MCSCF CASSCF による conical intersection, 励起状態のエネルギーを求める、TDDFT などである。

### 3 研究成果

3.1 oxidophenyl-1-substituted 1,2-dioxetane の分子内電荷移動発光メカニズムについて。

上述したように、この3種の異性体について、Gaussian 98 の IRC program で分解反応のポテンシャル曲線を求めた。反応の始まりのところでは、電荷密度の変化は、RHF type の MO で表現できる。この範囲での変化は charge transfer とよぶ。電子の移動がより大きくなると、UHF type MO で表す方がよくなり、biradical 構造が出現する。このようになる電荷密度の変化は電子移動と呼ぶべきである。分子が励起状態に遷移する、critical point での電子構造の変化にも着目した。

## IEE



この図は、ベンゼン環から、ジオキセタン環の O—O 反結合軌道への電子移動のところの、O—O 分解反応の山を越えて、反応座標を進んだ分子が、次の分解反応である、C—C 結合の分解が始まる C → D のところで、電子の back electron transfer (BET) が起こり始めたところでの、分子軌道の変化を示したものである。

赤い色の原子は、酸素原子、緑色の原子は炭素原子を表す。C—C 結合が、伸び始めると、離れていく formaldehyde group から oxidophenyl 基の方へ、back electron transfer が 0.2e の程度起こる。それに伴って、 $\alpha$ -HOMO に変化が生じて、右側に示すように、 $\beta$ -HOMO の電子は励起される。これは  $\alpha$ -HOMO (40)であった軌道が、安定化して、エネルギーの放出が、光の放出のような形でおこり、これを  $\beta$ -HOMO の電子が、吸収することで、励起状態が生ずるとする新しい励起のメカニズムであり、これを、Internal Emission Excitation (IEE) と名づけた。Conical intersection の付近でも、同じような電子構造の変化が見出された。基底状態の分子の電子構造の研究だけで、化学発光は論じられないと考えている研究者もいるが、HF 計算よりも、はるかに精度の高い、DFT 計算で、分子軌道の内容を精査すれば、今後ほかの化学発光分子でも、同様の変化が見出されると考えられる。なお、モデル分子の励起エネルギーを TDDFT 法で求めたところ、実験結果とのよい一致が見出された。

発表、出版実績または予定

発表論文 1. J. Tanaka, *Physica C*, 463-465 (2007) 194-197 Ab initio calculation of the pair potentials of MgB<sub>2</sub>

2. C. Tanaka, J. Tanaka and M. Matsumoto, Intramolecular charge transfer chemiluminescence mechanism of oxidophenyl-substituted 1,2-dioxetane submitted to publication.

# 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、今井陽介、久富喜弘（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 ヒト白血球抗原によるエピトープの認識に関する研究

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。これまでに、MHCpred や PepDist など、いくつかの HLA 結合ペプチド予測プログラムが発表された。しかし、それらの多くは *in vitro* 実験結果やニューラルネットワークを用いた経験則に基づくプログラムである。これらは、既存の HLA 型に対してはかなりの高精度で予測することができる。しかし多様性をもつ HLA は個体ごとに新種の型が現れやすく、その新種に対する予測は難しい。本研究では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。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。この例のようにペプチドの N 末端側から 2 残基目(P 2 残基)は、HLA とペプチドの結合に重要な役割を果たしている。そこで P 2 残基の役割について調べるために、9 残基 Epitope と HLA-A2402 の結合複合体について分子動力学計算を実行した後、MM-PB/SA (Molecular Mechanics - Poisson Boltzmann /Surface Area) 法と基準振動解析を用いて結合エネルギー  $\Delta G_{binding}$  を求めた。

平衡化後の MD シミュレーション中の 1 ナノ秒間から 2 ピコ秒ずつ 500 個の複合体構造を取り出した。その 500 個のコンフォメーションについて、MM-PB/SA 法を用いて結合エネルギーのエンタルピー成分を計算し、

1 ナノ秒間の平均値を算出した。また、1 ナノ秒間から 100 ピコ秒ずつ 10 個のコンフォメーションについて、基準振動解析法を用いて結合エネルギーのエントロピー成分を計算し、1 ナノ秒間の平均値を算出した。静電相互作用および vdW 相互作用の算出には AMBER8 Program Package の SANDER モジュール、溶媒和効果の算出には PBSA プログラム、基準振動解析には NMODE モジュールを用いた。次に構造上の特徴を調べていく上で、ペプチドの P2 残基側鎖と HLA の各残基間の結合エネルギーを、alanine scanning を用いて算出した。Alanine scanning とは、側鎖の影響を知りたい残基をアラニンに置換した構造を用意し、未置換の構造における結合エネルギーと比較することで、側鎖の結合エネルギーへの寄与を算出する方法である。

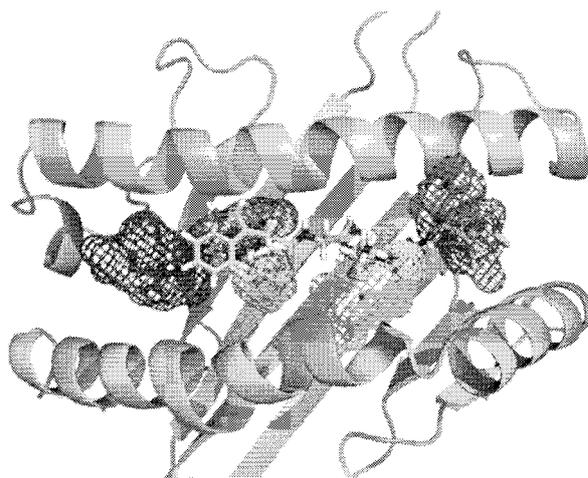


図 1 : HLA のペプチド結合部位に存在する 6 つのポケット。A: 青、B: マゼンタ、C: 橙、D: シアン、E: グレー、F: 赤で示す。それぞれのポケットはペプチドの N 末端から 1 残基目、2 残基目、3 残基目、7 残基目、8 残基目、9 残基目の結合部位である。

表 1 : 各 HLA- $\beta$ 2m/ペプチド複合体の各エネルギー成分の算出値

Peptide Name	$\Delta H_{ele}$ (kcal/mol)	$\Delta H_{vdW}$ (kcal/mol)	$\Delta H_{sol}$ (kcal/mol)	$\Delta H_{mod}^*$ (kcal/mol)	$T\Delta S_{mod}^\dagger$ (kcal/mol)	$\Delta G_{mod}^\ddagger$ (kcal/mol)
M2	-309.9	-88.2	346.7	-46.4	-31.2	-15.3
M2Y	-302.7	-105.2	347.4	-54.7	-37.6	-17.1
M2A	-325.7	-69.9	366.1	-25.6	-37.1	11.5
M2F	-304.7	-76.4	344.0	-44.2	-29.1	-15.1

\*  $\Delta H_{mod} = \Delta H_{ele} + \Delta H_{vdW} + \Delta H_{sol}$ 、 $\Delta H_{ele}$ : 静電的相互作用エネルギー、 $\Delta H_{vdW}$ : vdW 相互作用エネルギー、 $\Delta H_{sol}$ : 溶媒和エネルギー。

結合自由エネルギー値を見ると、M2F、M2A とともに M2、M2Y より大きく、結合が弱いという結果が得られた。M2A では結合エネルギーが正の値を取っている。これは P2 残基の側鎖がなくなることで HLA- $\beta$ 2m/ペプチド間の結合が不安定化していることを示している。つまり、アンカー残基である P2 残基に側鎖があることが結合を安定化する重要な鍵となりうる。また、M2F では M2 の結合エネルギーと比べてほぼ差がないことから、M2F は側鎖のベンジル基が HLA のアンカー残基として十分に機能しうると予想される。しかしながら、M2Y に比べて M2F の結合が弱いことから、チロシン残基の-OH 基が重要な役割を持つことが判る。

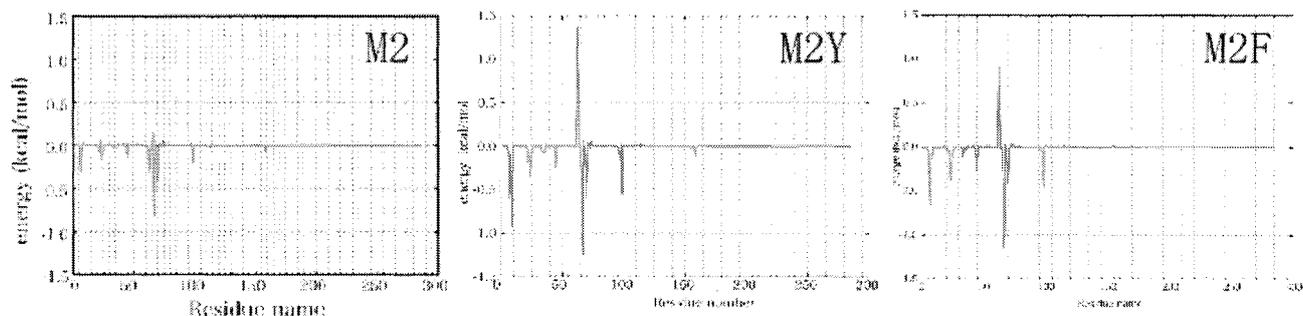


図 2 : P2 残基側鎖と HLA 各残基間の相互作用。HLA 側の残基が P2 残基側鎖に及ぼすエネルギーを探索する。横軸はアミノ酸残基番号を表し、縦軸は MM-GB/SA(molecular Mechanics-Generalized Born/Surface Area)法を用いて算出したエネルギー値である。

Alanine scanning では、側鎖の影響を知りたい残基をアラニンに置換した構造を用意し、未置換の構造における結合エネルギーと比較することで、側鎖の結合エネルギーへの寄与を算出する。図2にその結果を示すが、値が小さいほど P2 残基が安定に結合していることを示す。全ての HLA- $\beta$ 2m/ペプチドモデルで Y7、A24、M45、E63、V67、H70、F99 にピークが見られている。これらの残基と P2 残基の位置関係を図3に示す。表示された残基は B-pocket の深部を構成しているアミノ酸である。よって、この結果からポケット構成残基と P2 残基が相互作用していることを確認できた。本研究においては、ペプチドのエントロピー変化をも考慮することで、HLA-A\*2402 とペプチドの結合親和性の強弱を十分な精度で予測することができた。試しに、同じ方法を用いて、異なる HLA の型である HLA-A\*0201 と4つのペプチドの親和性を予測した。HLA-A\*0201 は、HLA-A\*2402 と同様に日本人で多く見られている HLA 型である。HLA-A\*0201 においても、同じ方法でペプチドの親和性の強弱の傾向を推定することができた。この結果から、本研究で用いた方法で、HLA 型それぞれに対するペプチドの親和性を予測することが可能であると期待される。

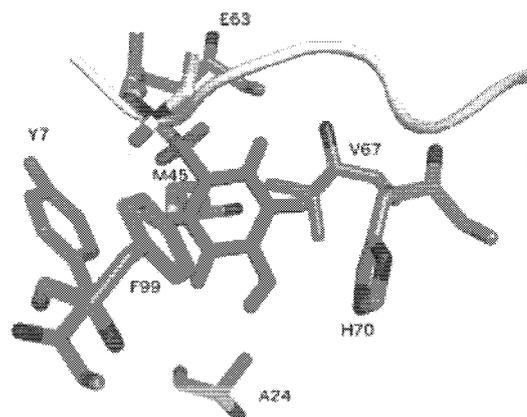


図3： Alanine scanning 解析によりペプチドとの相互作用が大きいと判断されたアミノ酸。黄：ペプチド主鎖、赤：ペプチド2番目側鎖、緑：HLA中のアミノ酸残基。

### 3.2 アミロイド $\beta$ タンパク質の神経細胞膜への凝集沈着機構の解析

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 $\beta$ 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 $\beta$ 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 $\beta$ の吸着を行ったところ、後者のみにアミロイド $\beta$ 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12Å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4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。図中、コレステロール(Chol)を黄色で示し、糖脂質(GM1)の糖鎖部分を赤色で示した。コレステロールを含むスフィンゴ脂質(SM)系膜では、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)系膜では、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

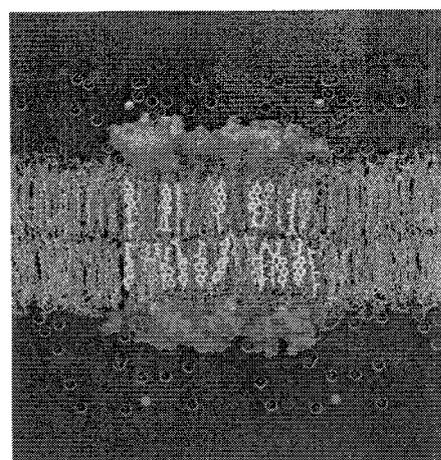


図4：混合脂質二重膜の構造。スフィンゴ骨格の炭素鎖を青で、コレステロールを黄で示す。膜の上下に水分子が存在する。

違いが現れることが判明した。計算で膜厚、アルキル鎖の配向（オーダーパラメーター）、脂質分子の拡散定数などを求めた結果、脂質膜の実験的研究で知られている値と凡そ一致しており、シミュレーションの結果は実験を再現していることが確認できた。

### 3. 3 変異体に有効に作用する抗 HIV 薬の設計

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薬物の創出に向けて、HIV の L90M 変異体に対し強い薬効を示すプロテアーゼ阻害剤の化学構造を計算機で設計した。阻害剤の計算機設計では、反応ポケットの歪み構造にフィットするように、薬物の骨格ならびに官能基を配置した。薬物には、多少の歪に合わせてコンフォメーションの変化が可能ないように柔軟性を持たせるように特に注意をした。設計した薬物について、薬物と L90M 変異型プロテアーゼとの複合体モデルを構築した上で、この複合体モデルに対し分子動力学計算を適用して実行した。生体温度・水溶媒条件下でのシミュレーションを通じて、薬物とプロテアーゼが十分になじんだ構造を作成して、薬物とプロテアーゼの結合エネルギーを算出し、薬効を予測した。50 個程の化合物構造に対して上記の手続きを繰り返して、薬効が高いと思われる構造を選び出した。設計された薬物について、有機合成を開始した。主骨格ならびに側鎖領域を、部分ごとに別々に合成することとして、全 7 工程の合成経路を考案した。ステップにおける反応中間物について、NMR や IR 吸収分光法ならびに質量分析器により構造の確認を行った。主骨格については、数 mg を合成することができた。次に側鎖領域の主骨格への結合を行っている。これには選択的な結合位置の制御が必須となるので、主骨格の合成の時点で、反応を抑制したい部分について、保護基を付けて選択的な側鎖官能基の結合を行った。現在、最終合成物まで残り一段階まで到達した。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 幸、田中、畑、石川、根矢、星野： J. Comput. Chem., **28**, 1091-1099 (2007).
- ★[2] 大出、松山、畑、星野、柿澤、杉浦： J. Med. Chem., **50**, 1768-1777 (2007).
- ★[3] 大出、松山、畑、根矢、柿澤、杉浦、星野： J. Mol. Biol. **370**, 598-607 (2007).
- ★[4] 高岡、森、沖本、根矢、星野： J. Chem. Theor. Comput. **3**, 2347-2356 (2007).
- ★[5] 畑、田中、京田、刑部、幸、石井、北田、根矢、星野： Bioorg. Med. Chem. **16**, 5134-5148 (2008).
- ★[6] 星野、岩本、大出、大泊： J. Appl. Phys. in press (2008).
- ★[7] 片桐、藤、根矢、星野： J. Comput. Chem. in press (2008).
- ★[8] 大出、松尾、根矢、星野： J. Comput. Chem. in press (2008).
- ★[9] 久富、片桐、根矢、原、星野： J. Phys. Chem. B, in press (2008).
- ★[10] 藤、他：日本薬学会第 127 年会，2007 年 3 月；レトロウイルス研究会夏期セミナー，2007 年 8 月；第 45 回日本生物物理学会，2007 年 12 月。
- ★[11] 大出、他：日本薬学会第 127 年会，2007 年 3 月；2007 Annual Meeting of CBI Society，2007 年 10 月；第 21 回日本エイズ学会学術集会，2007 年 11 月。
- ★[12] 久富、他：日本薬学会第 127 年会，2007 年 3 月；2007 Annual Meeting of CBI Society，2007 年 10 月。
- ★[13] 岩本、他：日本薬学会第 127 年会，2007 年 3 月。
- ★[14] 高岡、他：日本薬学会第 127 年会，2007 年 3 月。
- ★[15] 今井、他：日本薬学会第 127 年会，2007 年 3 月。
- ★[16] 松尾、他：2007 Annual Meeting of CBI Society，2007 年 10 月；第 51 回日本薬学会関東支部大会，2007 年 11 月；第 45 回日本生物物理学会，2007 年 12 月。
- ★[17] 星野：1st International Symposium on Nanomedicine -from Basic to Applications- (ISNM2007)，2007 年 3 月；2nd Workshop on Biological Applications of Plasma/Photon Processing，2007 年 9 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

○江原正博、長谷川淳也、Xu Xin、万 堅、D. Mukherjee, A. Das, 藤本和宏、山田直昭、西山嘉一、土方優、清田泰臣、玉置亮太、浅井康太（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3テーマについて、その結果を報告する。

- (1.1) 理論精密分光：内殻励起スペクトルの温度効果とバレンス・リドベルグ相互作用
- (1.2) 北アメリカホタルにおける生物発光エネルギー制御の分子メカニズムの解明
- (1.3) レチナール蛋白質の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) 理論精密分光：内殻励起スペクトルの温度効果とバレンス・リドベルグ相互作用に関する研究

内殻電子過程のダイナミクスは、電子スペクトルや振動構造に反映され、その理論解析は重要である。本研究では、 $N_2O$  分子の  $N1s$  内殻励起状態に観測されたスペクトルの温度効果(図 1-1)について実験の詳細を明らかにした。温度効果を解析するために、bending 方向のポテンシャル曲面と電子密度の広がり  $\langle r^2 \rangle$ (図 1-2)を計算し、変角励起状態からの励起の場合に  $ns\sigma$  リドベルグ状態の強度が弱くなるのは、バレンス・リドベルグ相互作用が弱くなることによることを明らかにした。

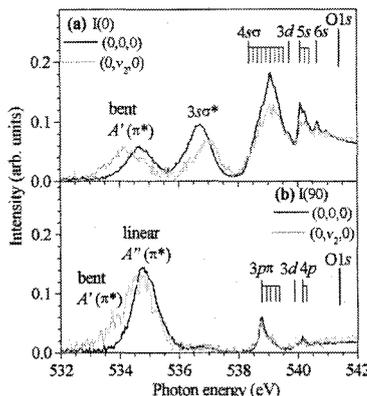


図 1-1.  $N_2O$   $N1s$  内殻励起スペクトルの温度効果

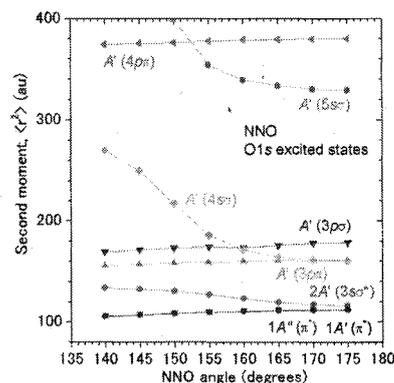


図 1-2.  $N_2O$   $N1s$  内殻励起状態の bending 方向の電子雲の広がり  $\langle r^2 \rangle$

#### (3.2) 北アメリカホタルにおける生物発光エネルギー制御の分子メカニズムの解明

蛍の黄緑色発光は蛍ルシフェリンに由来する。しかし、蛍ルシフェリンは化学発光では赤色を示す。本研究では蛋白質中において発光色が大きく青方シフトする原因について研究した。

溶液中での keto 及び enol 型 oxyluciferin について、種々の幾何異性体とプロトン化状態の化学発光エネルギーを計算した。keto 型の計算値は  $2.10\text{eV}$  であり、実験値 ( $1.97\text{eV}$ ) と良好に一致した。また、塩基性環境下での発光についても計算値は  $2.17\text{eV}$ 、実験値 ( $2.20\text{eV}$ ) を良く再現した。このように SAC-CI 計算により、化学発光における keto 型の赤色発光と enolate 型の黄緑色発光を確認できた。

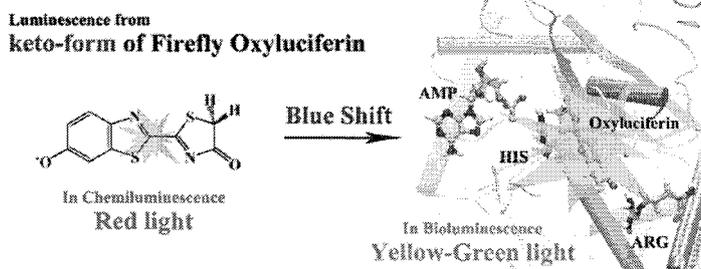


図 2-1. 蛋白質中で黄緑色発光を示す oxyluciferin は keto 型で平面構造から発光することを理論計算により特定した。

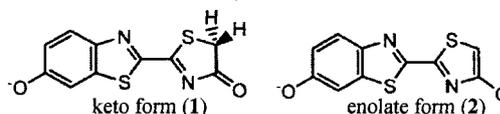


図 2-2. 蛍ルシフェリンの化学構造式

次に蛋白質環境下での計算を行った。X線構造解析の結果と実験的仮説に基づいて、蛋白質中に keto 型ルシフェリンを挿入し、分子動力学、分子力学、量子化学計算を行った。得られた構造を用いて SAC-CI 計算を行ったところ、発光エネルギーは 2.24 eV と算出され、実験値 2.23eV により一致を示した。つまり、keto 型の oxyluciferin が化学的環境下で赤色発光し、ルシフェラーゼ蛋白質環境下においては約 0.2eV 青方シフトさせて黄緑色発光することが明らかになった。

基底・励起状態の電子分布を解析した。図 2-3 の様に、ルシフェリンは励起に伴い分子末端の酸素原子の電荷分布が変化する。他方でルシフェリンは正に帯電した Arg218 と負に帯電したリン酸基に挟まれるように位置する。Arg に水素結合する酸素原子の負電荷減少と、リン酸に最も近接する酸素原子の負電荷増加により、励起エネルギーが特異的に増加し、青方シフトの原因になっていることが明らかになった。

また、従来説である蛋白質中のケト-エノール互変異性についても検討したが、蛋白質中での enol 変換は約 26 kcal/mol 不安定化な過程であった。

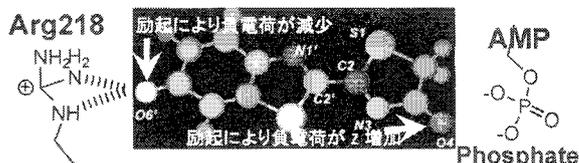


図 2-3. 励起に伴うルシフェリンの電荷分布の変化と周辺の蛋白質環境。

(3.3) レチナル蛋白質のカラーチューニングメカニズム  
視物質ロドプシン(Rh)やプロトンポンプであるバクテリオロドプシン(bR)に代表されるレチナル蛋白質は、共通のレチナル色素分子を含みながら、周辺タンパク質(オプシン)の影響で吸収波長が大きく変化する。本研究では、QM/MM 法および SAC-CI 法によりロドプシン(Rh)、バクテリオロドプシン(BR)、センサーロドプシン II (sRII)の励起状態を解析し、color tuning の起源を考察した。

まず計算方法とモデルについて検討した。Active space が不十分ならざるを得ない CASSCF 法では結合長交替を過大評価し、励起エネルギーを 0.3 eV 程過大評価する。B3LYP 構造は MP2 構造によく一致しており、励起エネルギーも妥当な結果を与える。また、レチナルの Schiff base 部位のカウンターイオン(アミノ酸残基)の量子的効果も励起エネルギーに大きな影響を与えることが分かった。B3LYP functional を用いた TDDFT 計算を行うと、bR においては 0.4 eV 程度過大評価した。

本研究では SAC-CI 法によりレチナル蛋白質の励起エネルギーを初めて系統的に再現することに成功した。Rh と sRII の励起エネルギーが bR より約 0.3 eV 大きい原因は蛋白質との静電相互作用にあることが明らかになった。HOMO から LUMO への励起は分子内電荷移動の性質をもつ(図 3a,b)。他方で蛋白質(opsin)がレチナル分子上に形成する静電ポテンシャル(図 3c)は主にカウンター・アミノ酸により分極している。従って、電荷移動励起エネルギーは静電的に分極した環境に敏感であり、スペクトルシフトの起源になっている。

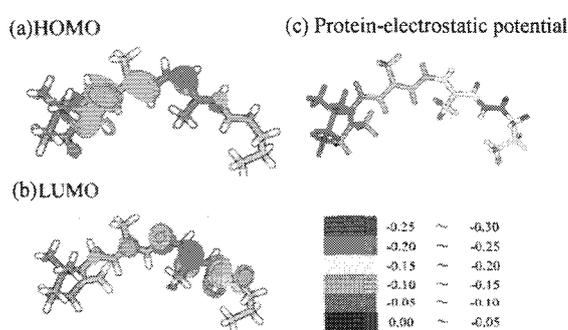


図 3 レチナル分子の(a)HOMO と(b)LUMO。(c) Opsin による静電ポテンシャル。

## 4 発表、出版実績または予定

### 出版業績

- (1) ★K. Fujimoto, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, submitted.
- (2) ★N. Nakatani, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, submitted.
- (3) Y. Abe, K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Sugimoto, M. Murakami, Y. Ito, *Organometallics*, 27, 1736-1742 (2008).
- (4) T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J.R. Harries, G. Pruemper, H. Tanaka, K. Ueda, *Phys. Rev. A*, 77, 012709-1-4 (2008).
- (5) M. Ehara, S. Fukawa, H. Nakatsuji, D. David, E. Z. Pinkhassik, M. Apostol, J. Michl, *Chemistry - An Asian Journal*, 2, 1007-1019 (2007).
- (6) B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*, 111, 5473-5481 (2007).
- (7) S. Arulmozhiraja, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 126, 044306-1-10 (2007).
- (8) Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*, 111, 2634-2639 (2007).
- (9) ★N. Nakatani, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8756-8765 (2007).
- (10) ★J. Hasegawa, S. Bureekaew, and H. Nakatsuji, *J. Photochem. Photobiology A: Chemistry*, 189, 205-210 (2007).
- (11) ★J. Hasegawa, K. Fujimoto, B. Swerts, T. Miyahara, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* 28, 2443-2452 (2007).

# 「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」

## First principles calculation on structures and functions of nano materials

○齋藤峯雄、橋知史、中本淳嗣、谷口仁、澤田啓介（金沢大学大学院自然科学研究科）

### 1 研究目的、内容

ナノ構造物は、通常バルク物質とは異なる物性を示すことが期待される。本研究では、グラフェンナノ物質、ならびに、水溶液中の DNA に関する研究を行う。前者では、グラフェンにおける基本的欠陥であるアドアトムが拡散により、どのような集合体をつくるのかを議論する。また、グラフェンナノリボンに対し、ノンコリニア磁性を考慮した第 1 原理計算を行い、新しい知見を得た。後者では、DNA のハイブリダイゼーションの検出に有効であると考えられる赤外分光法の実験結果の理論的解析を行った。

### 2 研究方法、計算方法

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行う。この計算では、文部科学省次世代基盤構築のための研究開発「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」において開発・公開が行われている PHASE を用いる。本プログラムは、国産スーパーコンピュータ向けに最適化されているのが大きな特徴である。このため、計算科学研究センターにおいてインストールされているコンピュータを用い、効率の良い大規模計算を行うことができる。また、ノンコリニア磁性計算を行うため第 1 原理計算コード OpenMX を用いた。水を含む大規模な生体分子系の解明のため、Amber を用いた古典分子動力学法計算を行い、振動解析のため、Gaussian03 を用いた。

### 3 研究成果

はじめに、グラフェン上でのアドアトムの拡散および、その集合体について調べた。拡散バリアは、0.3eV と低く見積もられ、このことは、低温でアドアトムが拡散するという実験事実と符号する。そこで、室温でアドアトムは、拡散により、集合体を作ると予想される。本研究から、とくに、2 量体では、5 員環を二つ作り極めて安定であることを結論した。また、この 2 量体が、図 1 に示すように、一列にならぶ構造は、単独の 2 量体よりもさらに安定であることが示された。このような線欠陥は、カーボンナノチューブにおいて、強磁性となることが他グループの理論計算から結論されている。本研究から、このような線欠陥は、アドアトムの拡散する温度領域では、生じる可能性が少ないが、2 量体が拡散する実験条件が満たされれば、このような線欠陥が自発的に生成する可能性が示された。

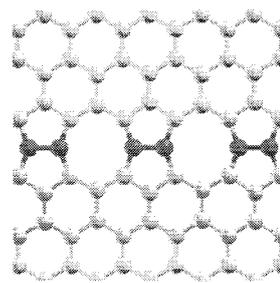


図1 グラフェン線欠陥

ジグザグ端を持つグラフェンナノリボンは、磁性を持つことが知られている。両端でそれぞれ、強磁性鎖の構造(図 2)を持つが、両端でのスピンの向きが反対(スピン軸のなす角度  $\theta$  が  $\pi$ )となる反強磁性のスピンの構造が最安定でありことが知られていた。また、二つの端で同一のスピンの向きを持つ構造( $\theta = 0$ )は準安定であることが広く知られていた。

我々は、この系ではじめてノンコリニア磁性を考慮した、密度汎関数法の計算を行った。その結果、 $0 < \theta < \pi$ の範囲にある、傾角磁性(図2)のエネルギーが上記二つのスピン構造のエネルギーの中間にあることを見いだした。 $\theta$ が $\pi$ より減少するに従い、系のエネルギーは単調増加する。また、バンドギャップは単調減少し、 $\theta = 0$ の場合、金属となることが示された。磁場の印加等により、グラフェンナノリボンのバンドギャップをコントロールできる事を予測した。本研究から、グラフェンナノリボンがナノスピントロニクス材料として有力であることが示唆された。

最近 DNA が一本鎖と二本鎖の場合について、赤外吸収スペクトルが観測され、顕著な違いがあることから、赤外吸収実験により、ハイブリダイゼーションを検出できることが報告された。このスペクトルは、水分子の影響を受けていることが示唆されているため、古典分子動力学法計算を行った。その結果、一本鎖、二本鎖の両者に対して、水分子が、DNA の赤外吸収において重要な部位に水素結合をしていることが明らかになった。さらに、第一原理計算から水の吸着エネルギーが、十分大きいことを確かめた(図3)。振動数の計算を行い、DNA が一本鎖、二本鎖のいずれにおいても、 $1600\text{cm}^{-1}$ から $1700\text{cm}^{-1}$ の領域にC=O伸縮振動に由来するピークが現れることが分かった。このことは、実験結果と一致する。本研究から、DNA の赤外吸収スペクトルの解釈において、水が塩基部分に吸着している効果を考えないと実験で得られた赤外吸収スペクトルを再現できないことが明らかとなった。

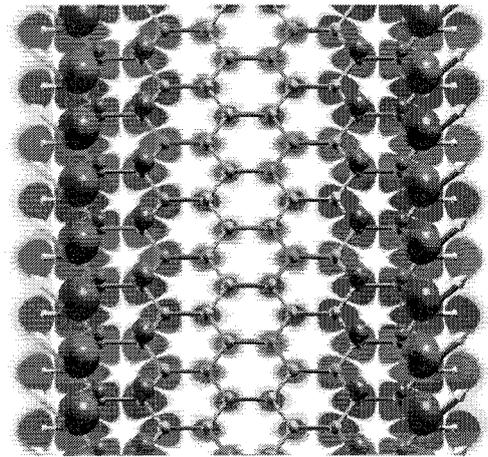


図2 グラフェンナノリボンにおける傾角磁性

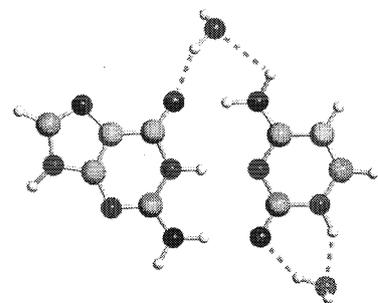


図3 グアニン-シトシン対への水の吸着

#### 4 発表、出版実績または予定

- (1) ★Two-Component Density Functional Calculations on Positron Lifetimes for Band-Gap Crystals, A. Nakamoto, M. Saito, T. Yamasaki, M. Okamoto, T. Hamada, and T. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 2213.
- (2) ★Magic Numbers of Graphene Multivacancies, M. Saito, K. Yamashita, and T. Oda, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L1185-L1187.
- (3) ★Comparative Study on the Atomic and Electronic Structures of P and Bi Nanofilms, M. Saito, Y. Takemori, T. Hashi, T. Nagao, and S. Yaginuma, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 7824-7828.
- (4) ★Band Gap Tuning in Magnetic Graphene Nanoribbons, K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito, Appl. Phys. Express, 印刷中.
- (5) ★First Principles Study on the Graphene Adatom and its Aggregation, T. Hashi, Y. Uramoto and M. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 印刷中.
- (6) Origin of Flat Morphology and High Crystallinity of Ultrathin Bismuth Films, S. Yaginuma, T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, K. Nagaoka, Y. Fujikawa, Y. T. Sakurai, T. Nakayama, Surf. Sci., 601 (2007) 3593-3600.
- (7) STM/STS Studies of the Initial Stage of Growth of Ultra-thin Bi Films on  $7 \times 7$ -Si(111) Surface, A.I. Oreshkin, J. T. Sadowski, T. Nagao, T., S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Sakurai, M. Saito, T. Ohno, Int. J. Nanosci. 6 (2007) 339-401.

# 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、安東 秀峰、栄代 良典、菊盛 千紗、城戸 健太郎、中岡 まゆ、飯田 健二、早木 清吾、伊瀬 豪彦（京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子理論化学講座）

### 1 研究目的、内容

複合電子系は性格の大きく異なる電子状態を持つ構成要素からなる分子あるいは分子集団であり、例えば、遷移金属元素の d 電子系と有機官能基の s, p 電子系や高周期元素の hypervalency、典型金属元素の空軌道などを同一分子、同一系内に含む系を指す。このような複合電子系分子やその分子集団の電子状態は柔軟であり、かつ、多様性に富むことから、構造、反応性も分子科学的に興味深い点が多い。具体的には金属酵素やナノサイズの分子、分子素子などはその代表例である。これらの複合電子系の興味深い構造、物性、反応性は電子状態に直接よるものであり、複合電子系の化学を正しく理解するためにはその電子状態を明らかにする必要がある。また、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、新しい理論計算法が必要となり、新しい化学結合論や反応理論が生み出される可能性もあり、基礎、応用双方の分野で興味深い研究対象である。

実際、複合電子系は電子状態が複雑な場合が多く、系自身が大きく、大規模高精度理論計算法の開発が要求されている。また、金属間多重結合や遷移金属と典型元素との結合などの解明には高精度理論計算が不可欠である。同時に、金属酵素、錯体分子、分子素子、金属表面や固体触媒などの複合電子系は現代の化学が重要な研究対象として位置付けられており、その構造、結合性、物性、反応性を電子状態理論の立場から明らかにすることが求められている。従って、これらの理論的研究は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)ヘテロ元素を含む遷移金属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、最近ではアセチリド-シリレン錯体の構造と結合性を明らかにした。また、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)遷移金属錯体の反応性の理論的研究では、既にパラジウム(II)、白金(II)、チタン(IV)錯体によるベンゼン、メタンの C-H  $\sigma$  結合やアンモニアの N-H 結合の活性化反応に関する理論的研究を行い、 $\sigma$  結合活性化が homolytic な酸化的付加反応と heterolytic な  $\sigma$  結合メタセシス反応に大別されることを明らかにした。(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、イリジウム錯体によるベンゼンの直接的ボリル化反応、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、反応機構と反応挙動を理論的に解明した。(4) 方法論的な面からは、遷移金属錯体では通常広く用いられている DFT 法に深刻な欠点があり、post Hartree-Fock 法が必要なことを示し、post Hartree-Fock 法を大規模系に応用するための有効ポテンシャルを開発してきた。また、(5)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) 大規模遷移金属錯体の post Hartree-Fock 計算を可能とする有効ポテンシャル法の開発、(2)

新しい P, S-含有カリックスフィリンパラジウム錯体の興味ある電子状態と反応性の理論的解明、(3) 光誘起スピン転移錯体の電子状態と構造の理論的研究、また、(4)白金(II)二核錯体の電子状態と発光過程の理論的研究、(5)水溶液中における重炭酸イオンの生成メカニズムの解明、などに取り組んできた。

## 2 研究方法、計算方法

遷移金属錯体の理論的研究では、DFT 法により構造最適化を行い、エネルギー変化を DFT, MP2 to MP4(SDQ), CCSD(T), CASSCF, CAS-PT2 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。構造最適化と DFT 計算には、主に、Gaussian03 プログラムを使用し、MOLPRO, MOLCAS, Gamess は CAS-PT2, MRMP2 計算に、RISM-SCF 計算には Gamess あるいは HONDO を使用した。

## 3 研究成果

### 3.1 配位子のための有効ポテンシャルの開発と応用研究

多くの遷移金属錯体には大きな配位子が含まれ、その存在が系のサイズを大きくさせ、post Hartree-Fock 計算を困難にしている。そのような配位子も基本骨格に置換基が導入されている場合が多いが、その置換基などは ONIOM 法で取り扱える。しかし、その際に置換基の電子的効果は無視されている。置換基の電子的効果を取り込む有効ポテンシャルで置換基を置き換えれば、post Hartree-Fock 計算が容易になる。そこで、1a, 1b 式に示すような内殻有効ポテンシャルと同様のポテンシャルを開発した。

$$(-1/2\nabla^2 - Z_v/r + U_l + W_l)\chi_l = \varepsilon_l\chi_l \quad (1a)$$

$$U_l(r) = r^{-2} \sum_i C_{il} r^{n_{il}} \exp(-\zeta_{il} r^2) \quad (1b)$$

配位子が金属と相互作用する孤立電子対軌道のエネルギー準位を再現するようにパラメーターを決定したところ、金属錯体の電子状態が正しく表現され、

DFT 法しか応用できなかった大きな系についても CCSD(T)計算が可能となり、正しい結果が得られた。この有効ポテンシャルを Frontier-Orbital-Consistent Quantum-Capping Potential (FOC-QCP)と命名した。配位子の立体的効果は図 1 の Model Substituent と Real Substituent のように置換基のみの系を計算することによって、立体反発補正(SRC)として取り込むことができる。SRC で計算される系には金属原子が含まれないため、電子状態が複雑でなく MP2 法で十分な精度が得られた。このことは、巨大な系に対しても FOC-QCP 法と SRC の組み合わせが有効であることを意味する。

FOC-QCP 法と SRC を組み合わせて、 $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$  への  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  の配位安定化エネルギーを CCSD(T)法と DFT 法で計算し、実験値と比較した。DFT 計算ではモデル化を行わない場合でも、実験値と 10 kcal/mol 以上異なった値を示したが、FOC-QCP 法と SRC を用いた CCSD(T)計算は、全ての反応で 3 kcal/mol 以内の精度で実験値を再現することができた。

### 3.2 P, S-含有カリックスフィリンのパラジウム錯体の電子状態と反応性

新規の配位能や物性などを開発する目的からポルフィリンのピロールをチオフェンやホスホールで置換したカリックスフィリン Pd(II)錯体が最近合成された。一般に Pd(II)錯体への酸化付加過程は困難であるが、

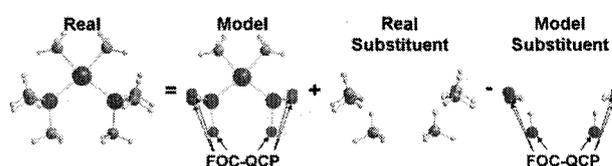


図 1. FOC-QCP 法の概略

この錯体は酸化付加過程を含む Heck 反応が起こるため、興味を持たれている。本研究ではカリックスフィリン Pd(II)錯体へのフェニルブロマイド(PhBr)の酸化付加過程に関する理論的研究を行った。図 2 に示すように Pd(II)錯体はカリックスフィリン配位子が形式的に2 価の状態にあるが、共役部位のわずかな構造変化によりカリックスフィリン配位子が0 価の状態である Pd(0)錯体へ変化することが明らかとなった。

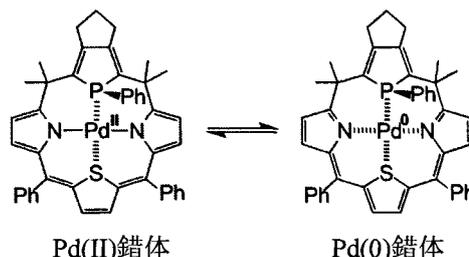


図 2. Pd カリックスフィリン錯体

Pd(II)錯体の分子軌道を Pd 原子とカリックスフィリン配位子の 2 つのフラグメント分子軌道で展開し、population 変化を解析した結果、Pd(II)錯体におけるカリックスフィリンの  $\pi^*$  軌道の population が  $1.50 e^-$  であるが、Pd(0)錯体へ変化するに伴い  $0.12 e^-$  と大きく減少し、本反応では  $\pi^*$  軌道が重要な役割を果たすことがわかった。以上のようにカリックスフィリンが柔軟な  $\pi$  共役系をもつため酸化付加反応が進行する。

### 3.3 光誘起スピン転移 Fe(III)錯体の構造と電子状態に関する理論的研究

光誘起スピン転移 (LIESST) は、光照射により、錯体の電子状態が低スピン状態と高スピン状態の間で転移する現象である。我々は、その機構の詳細と支配因子を明らかにするために、Fe(III)錯体としてはじめて LIESST が報告された、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$  の構造、電子状態、ポテンシャルエネルギー面を DFT 法で検討した。その結果、図 3 に示すように低スピン状態から高スピン状態に転移することで Fe-配位原子距離は  $0.2 \text{ \AA}$  程度伸長するが、エネルギーはほぼ変わらないこと、中間スピン状態の安定構造では、すべてのポテンシャルエネルギー面が交差しており、低スピン状態、高スピン状態の両方へ項間交差しえること、低スピン状態と高スピン状態のポテンシャルエネルギー面の障壁は約  $10 \text{ kcal/mol}$  と大きく、熱によるスピン転移は抑制されることを明らかにした。これらの結果は、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$  で LIESST が観測された事実と合致している。

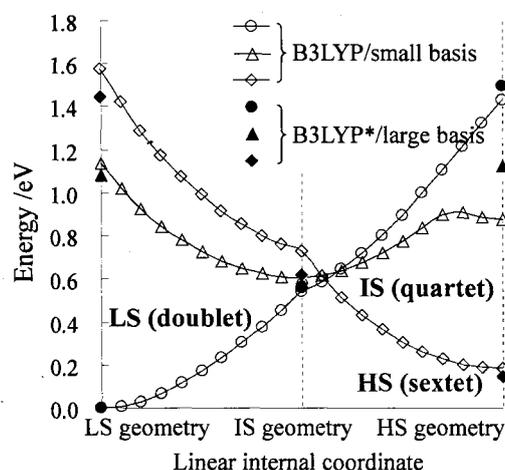


図 3. ポテンシャルエネルギー面

### 3.4 蛍光性ピラゾラト架橋白金(II)二核錯体の理論的研究

ジフルオロフェニルピリジン (dfppy) の配位したピラゾラト (pz) 架橋白金(II)二核錯体  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{dfppy})_2]$  (1)、 $[\text{Pt}_2(\mu\text{-}^i\text{Bu})_2\text{pz})_2(\text{dfppy})_2]$  (2) に関して、Pt-Pt 間距離に対する三重項励起状態 ( $T_1$  状態) のポテンシャルエネルギー曲線を DFT 法で記述し、発光機構を議論した。図 4 に示すように錯体 1 の  $T_1$  状態には 2 種類の安定構造、すなわち、Pt から dfppy への電荷移動励起状態をとる安定構造 ( $1T_{1a}$ ) と dfppy の  $\pi\text{-}\pi^*$  励起状態をとる安定構造 ( $1T_{1b}$ ) が存在した。そして、2-MeTHF 溶媒中では  $1T_{1a}$  から発光が放出されるために発光エネルギーが低くなる ( $1.98 \text{ eV}$ ) こと、ポリスチレンフィルム中では  $1T_{1b}$  から発光が放出されるために発光エネルギーが高くなる ( $2.52, 2.71 \text{ eV}$ ) ことを明らかにした。錯体 2 の

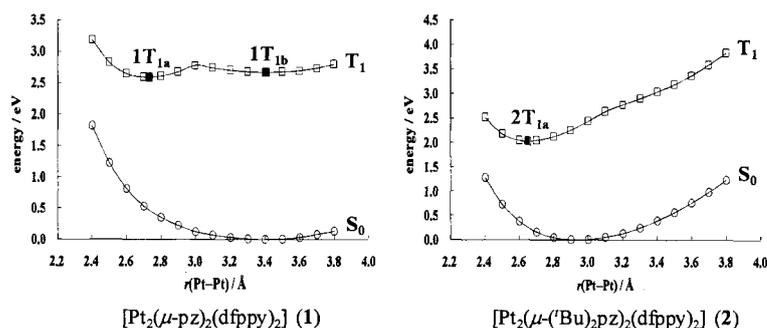


図 4. 白金(II)二核錯体のポテンシャル

T<sub>1</sub>状態には1種類の安定構造(2T<sub>1a</sub>)のみが存在し、その安定構造は1T<sub>1a</sub>と同様の電荷移動励起状態であった。この錯体では、2-MeTHF 溶媒中とポリスチレンフィルム中の双方で構造2T<sub>1a</sub>から燐光が放出され、この結果、双方の測定条件で燐光エネルギーが同程度(2-MeTHF 溶媒中で1.80 eV、ポリスチレンフィルム中で1.96 eV)になることを明らかにした。

### 3.5 共鳴理論に基づいた波動関数解析法の開発と溶媒和分子の解析

化学結合をイオン結合と共有結合の重ね合わせとして理解する共鳴理論は、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るためには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。そこで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。

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

ここで $\chi_{\mu}^{\pm}$ は非直交な原子軌道 $\mu$ に対する生成演算子であり、 $\varphi_{\mu}^{\pm}$ 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。この方法で真空中および水中におけるNaClを、その原子間距離にそって電子構造を解析した。特に平衡核間距離附近では、水中ではイオン結合が20%程度も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 水溶液中の重炭酸イオンの生成メカニズム

水溶液中の重炭酸イオンの生成( $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ )は、生体内から海水中など至るところで見られる普遍的な反応である。その反応障壁は10kcal/mol程度であるが、興味深いことに気相中では障壁なしに速やかに進行することが知られている。そこで昨年度開発したRISM-SCF-SEDD法を用いて、反応障壁のメカニズムについて調べた。動径分布関数や電子状態の詳細な解析から、反応の進行に伴ってOH由来の酸素原子が脱水和することが障壁の大きな要因になっていることを明らかにした。また軌道エネルギーの観点からは、OH<sup>-</sup>のレベルが大きく安定化することが障壁が生じる要因と見なせることもわかった。なお、この計算は従来からの点電荷表示に基づくRISM-SCF法では実行不可能であり、電子分布の広がりや露に考慮したRISM-SCF-SEDD法の開発によって初めて計算が可能となった系である。

## 4 発表、出版実績または予定

★Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, J. Phys. Chem. A, 111, 7915-7924 (2007). ★N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, J. Am. Chem. Soc., 129, 8615-8624 (2007). ★H. Ando, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, J. Phys. Chem., 111, 5515-5522 (2007). ★M. Ray, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, Organometallics, 26, 4413-4423 (2007). ★A. Ikeda, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, J. Phys. Chem. A, 111, 7124-7132 (2007). ★T. Amano, N. Ochi, H. Sato and S. Sakaki, J. Am. Chem. Soc., 129, 8131-8138 (2007). ★D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, J. Chem. Phys., 126, 244504 (2007). ★H. Sato and S. Sakaki, J. Phys. Chem. B, 111, 672-674 (2007). ★T. Amano, H. Sato and S. Sakaki, Cond. Matt. Phys., 10, 463-470 (2007). ★H. Sato and S. Sakaki, Cond. Matt. Phys., 10, 373-380 (2007). ★A. Ikeda, D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, Chem. Phys. Lett., 443, 264-268 (2007). ★H. Sato, I. Kawamoto, D. Yokogawa and S. Sakaki, J. Mol. Liq., 136, 194-198 (2007). ★H. Sato, D. Yokogawa and S. Sakaki, J. Mol. Liq., 136, 190-193 (2007). ★A. Ikeda, D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, Int. J. Quantum Chem., 107, 3126-3131 (2007). ★T. Nakayama, H. Fukuda, T. Kamikawa, Y. Sakamoto, A. Sugita, M. Kawasaki, T. Amano, H. Sato, S. Sakaki, I. Morino and G. Inoue, J. Chem. Phys., 127, 13402 (2007). H. Sato (Invited), ICCMSE, 2007, 9 (Corfu, Greece). Y. Ohnishi, APCTCC, 2007, 9 (Beijing, China). 横川,中尾,佐藤,榊, 分子科学討論会 2D05(仙台 2007.9)、他、国際学会15件、国内学会31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、若山 裕明、小塚 勇人、武田 敬太郎（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

#### 3.1 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

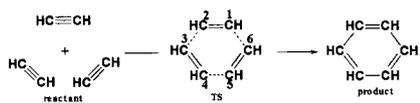
ペリ環状反応の一つであるポリエンの電子環状反応の熱的および光励起による反応過程は軌道対称性から説明されている。熱反応過程においては基底状態のポテンシャルエネルギー面からその根拠について説明される。しかし光励起の反応に関しては励起状態から基底状態への移行に関し Conical Intersection を経由されることが知られており、その反応機構は明確ではない。そこで o-キシリレンの光励起反応の機構について調べた。

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。第一励起状態及び Conical Intersection の構造から、第一励起状態の構造では2つのエチレン基の間の C-C 結合が長くポリエン型の構造を示すが Conical Intersection に於いては一方のエチレン基の C-C 結合が長く、もう一方のエチレン基は環に垂直状態になっておりブタジエンの場合に類似の傾向を示す。o-キシリレンの基底状態から垂直励起状態、第一励起状態安定構造を経て Conical Intersection にいたる各結合の状態をも調べた。

この結果から基底状態と第一励起状態におけるベンゼン環の局在化が大きく異なり HOMO から LUMO への電子状態変化を顕著に示している。o-キシリレンの2つのメチレン基の間の電子状態が Conical Intersection の構造では大きくなり4員環形成過程への導入になっていることを明らかにした。

#### 3.1 [2+2+2]反応機構と芳香族性に関する研究

[2+2+2]反応はペリ環状反応の一つであり、三量体の環化反応としてその有効性が期待される。本研究においては、アセチレン系の三量体の環化反応についてその反応機構を分子軌道理論に基づいた CiLC-IRC 法により解析を行なった。また、芳香族性に関しては先に我々が提案した、IDA (Index of Deviation from Aromaticity) を用いた。IDA =  $D_s + D_p + G_{sp}$  ここで  $D_s$  は各結合における Singlet coupling の平均値からのズレの平均、 $D_p$  は各結合における Polarization の平均値からのズレの平均、そして  $G_{sp}$  は各結合における Singlet coupling と Polarization の差の平均値を示す。



左にアセチレン三量体の反応 ( $D_{3h}$  対称) を示す。アセチレン三量体の CiLC 解析において、次の3つの解析を行なった。(i) アセチレン系の  $\pi'$  (横  $\pi : \sigma$ ) 軌道のための解析

(ii) アセチレン系の  $\pi$  軌道のための解析

(iii) アセチレン系の  $\pi$  及び  $\pi'$  (横  $\pi : \sigma$ ) 軌道の全空間を用いた解析

以上の結果を図 1-3 に示す。図中の a-b S 及び a-b PA, B は a-b 結合間の Singlet coupling 及び Polarization の項の重みを示す。図 1 には  $\pi'$  ( $\sigma$ ) 結合のための解析結果を示してあり、遷移状態を過ぎた -0.5 付近でアセチレン分子内の  $\pi'$  結合と分子間の  $\sigma$  結合生成との結合交換が起こっている。図 2 の  $\pi$  結合の解析結果を見ると -8 のところで三量体のベンゼン環の  $\pi$  結合が生じていることがわかる。

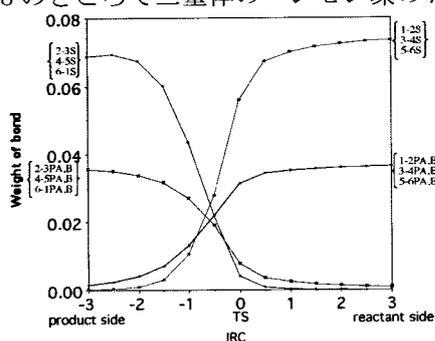


図 1 CiLC-IRC 解析結果 [ $\pi'$  ( $\sigma$ ) 軌道]

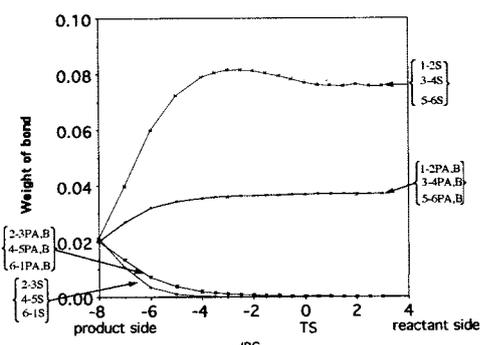


図 2 CiLC-IRC 解析結果 [ $\pi$  軌道]

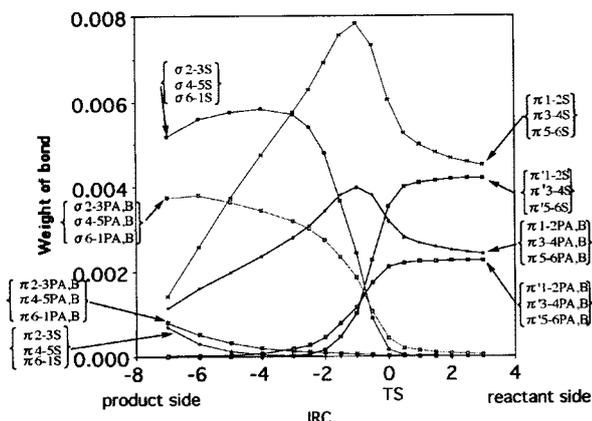


図 3 CiLC-IRC 解析結果 [ $\pi'$  ( $\sigma$ ) &  $\pi$  軌道の全空間]

図 3 には  $\pi'$  ( $\sigma$ ) 軌道及び、 $\pi$  軌道の全空間を解析した結果を示してある。 $\pi'$  ( $\sigma$ ) に関して図 1 と比較すると、 $\pi'$  ( $\sigma$ ) 軌道のための解析の場合は -0.5 付近で結合の入れ替わりが起こっているのに対し、 $\pi'$  ( $\sigma$ ) 及び  $\pi$  軌道の場合は -1 と -0.5 の間で結合の入れ替わりが起こっている。次は IDA の解析に基づいた芳香族性を求めた。この結果から、この反応が協奏的機構で進行していることがわかる。 $[2+2+2]$  反応機構における置換基の影響についても、同様に解析を行ない調べた。

#### 4 発表、出版実績

山田豊和、酒井章吾、第 10 回理論化学討論会、2007 年 5 月、名古屋

K.takeda, S. Sakai, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems、2007、7 月、京都  
武田敬太郎、酒井章吾、2007 分子科学討論会、2007 年 9 月、仙台

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

M. Ebihara, M. Nomura, S.Sakai, and T. Kawamura, Inorg. Chim. Acta, 360, 2345-2352 (2007).

H. Wakayama, S. Sakai, J. Phys. Chem. A, 111, 13575-13582 (2007).

S. Sakai, Theor. Chem. Acc., 120, 177-183 (2008).

# 低原子価ホウ素化学種「ボリルアニオン」および「ボリレン」

## Low-Valent Boron Compounds "Boryl Anion" and "Borylene"

○山下 誠 (東大院工)

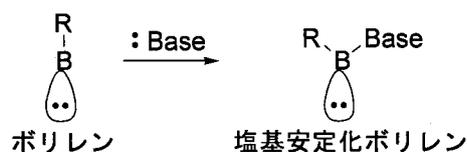
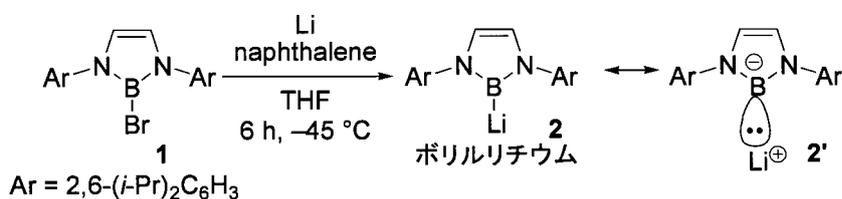
### 1 研究目的、内容

これまでに我々のグループではブロモボラン **1** の還元により、 $sp^2$  混成のホウ素原子上にリチウム原子が結合したボリルリチウム **2** の合成に成功している。また、ボリルリチウムと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および求核付加生成物が得られることより、ボリルリチウムの 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。これらの構造において、ホウ素原子の形式酸化数は 1 となり、ボリルリチウムは低原子価ホウ素化学種であると言える。

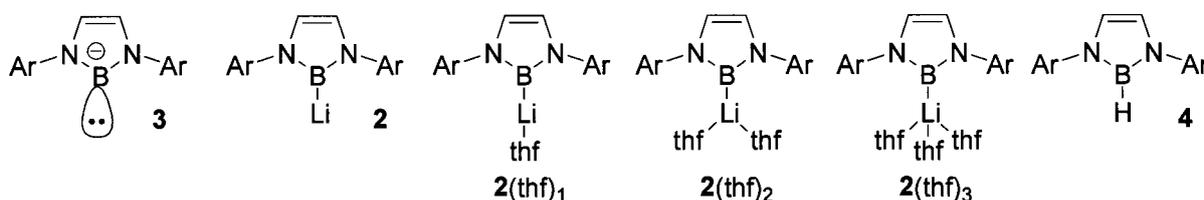
低原子価炭素化学種カルベンに対応する低原子価ホウ素化学種は古くからボリレンとして気相中で観測がなされ、また計算化学的にもその存在が示唆されているが、溶液系の化学に

おいてこれらが存在することを示した例はない。しかし、遷移金属ボリレン錯体は比較的多くの研究例があり、ボリレンの配位子としての特異性が注目されている。もし、ボリレンの空の軌道を塩基の配位により安定化して単離することができれば、上記のような特異な配位子としてこれまで以上に応用が広がる可能性がある。

本研究では、ボリルリチウム **2** の B-Li 結合の特殊性の評価、および低原子価ホウ素類縁体と考えられる塩基安定化ボリレンの合成に対する最適な分子デザインを得ることを目的とする。

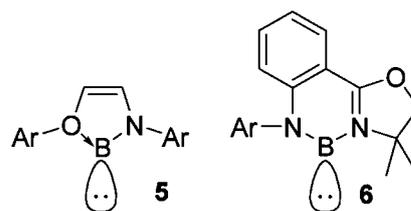


### 2 研究方法、計算方法



図に示すモデル化合物 **3**, **2**, **2(thf)<sub>1</sub>**, **2(thf)<sub>2</sub>**, **2(thf)<sub>3</sub>**, **4** 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、<sup>11</sup>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)<sub>2</sub>** および **4** の初期構造は結晶構造とし、**2,3** においては **2(thf)<sub>2</sub>** より Li および THF 分子を除いたものを C<sub>2</sub> 対称に固定して初期構造とし、**2(thf)<sub>1</sub>**, **2(thf)<sub>3</sub>** においてはそれぞれ対応するアルキルリチウム誘導体の構造を参考に Li(thf)<sub>n</sub> 部分を入力したものを初期構造として構造最適化した。GIAO 化学シフト計算においては B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $\delta_B$  16.6) を標準物質とした。また、塩基安定化ボリレンに関しては図に示す化合物 **5,6** の構造最適化を B3LYP/6-31G+(d) レベルで行った。



### 3 研究成果

何度か構造最適化を試みたが、**2**(thf)<sub>1</sub>に関しては global minimum が得られなかった。その他の化合物についてそれぞれ最適化構造パラメータ、Mulliken および NPA charge、GIAO 計算によって得られた <sup>11</sup>B NMR 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>2</sub> の構造パラメータは実験値と良い一致を示し、<sup>11</sup>B NMR 化学シフトも実験値と比較して妥当な値であった。特筆すべきはボリルアニオンのホウ素原子上が正電荷を有していることであり、これは電氣的に陰性な窒素原子がボリルアニオンを安定化していることを示している。これらの化合物において、HOMO を比較したところ、図 1 に示すようにボリルアニオンの HOMO はフェニルアニオンと類似してホウ素原子上の lone pair に対応しており、ヒドロボラン **4** の HOMO がπ軌道であることと対照的であった。

	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b> (THF) <sub>2</sub>	<b>2</b> (THF) <sub>3</sub>	<b>4</b>
B-Li	-	2.159	2.268	2.363	-
B-N	1.495	1.467	1.481	1.491 1.487	1.436
N-B-N	97.74	101.02	99.22	98.77	105.28
B	0.673 (0.104)	3.687 (0.032)	0.028 (0.072)	-1.338 (0.084)	1.039 (0.656)
Li	-	-1.932 (0.769)	0.473 (0.755)	0.669 (0.768)	-
N	-0.006 (-0.770)	-0.264 (-0.712)	-0.107, -0.111 (-0.728)	-0.040, 0.025 (-0.742, -0.739)	-0.187 (-0.663)
δ <sub>B</sub>	51.3	36.1	41.4	56.9	19.6

表 1 ボリルアニオンの最適化構造および Mulliken charge, NPA charge および GIAO 計算による <sup>11</sup>B NMR 化学シフト値

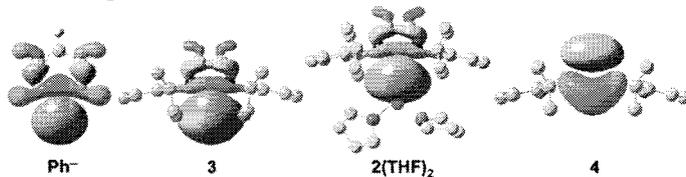


図 1 HOMO の比較

ボリレンに関しては化合物 **5** が global minimum において 5 員環構造を保てなかったのに対し、化合物 **6** は安定な 6 員環を形成することがわかった。塩基安定化ボリレンのデザインとして、弱い配位結合を用いる際には環歪みの少ない 6 員環構造が有利なことが示唆された。

### 4 発表、出版実績または予定

#### 出版実績

- [1] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710-6713.
- [2] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570-9571.
- [3] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, accepted.
- [4] ★M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, accepted.

#### 発表実績

- [1] ★"Borylanion Chemistry: Syntheses, Structures, Transmetallation Reactions of Boryllithium" Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki (8th International Symposium on Carbanion Chemistry)
- [2] ★"Syntheses, Structures, and Reactivities of Boryllithium and Borylmagnesiums" M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki (OMCOS-14)
- [3] "Direct Nucleophilic Borylation of Azines" Y. Takeuchi, M. Yamashita, K. Nozaki (OMCOS-14)
- [4] ★"Transmetallation of Boryllithium to Form New Borylmetal Species" M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki (Euroboron 4)
- [5] "ボリルアニオンと有機化合物の反応" 山下・瀬川・鈴木・竹内・野崎 第 57 回有機反応討論会
- [6] "前周期遷移金属ボリル錯体の合成" 山下・寺林・野崎 日本化学会第 88 春季年会
- [7] "ボリルリチウムを用いた含窒素複素環の直接ホウ素化反応" 山下・竹内・野崎 日本化学会第 88 春季年会
- [8] ★"ボリルリチウムの構造と反応性" 瀬川・山下・野崎 日本化学会第 88 春季年会

# 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

#### 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、ホウ素置換やフッ素原子を付加する方法を提案してきた。しかしながらその一方で、水素原子の吸蔵を対象としてきたため、水素分子ではどうなるか? という疑問が残る。本研究では、水素分子での可能性を探索した結果を報告する。

これまで、主に炭素フラーレンやナノチューブを対象に探索してきたが、窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を用いることにより非断熱遷移を人工的に引き起こすことが可能となった。

#### 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)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

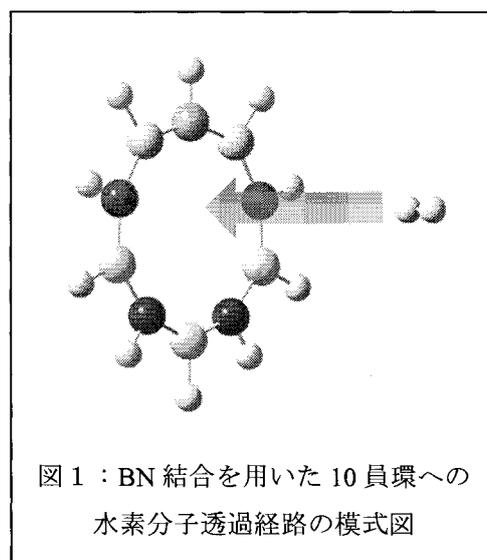


図1: BN結合を用いた10員環への水素分子透過経路の模式図

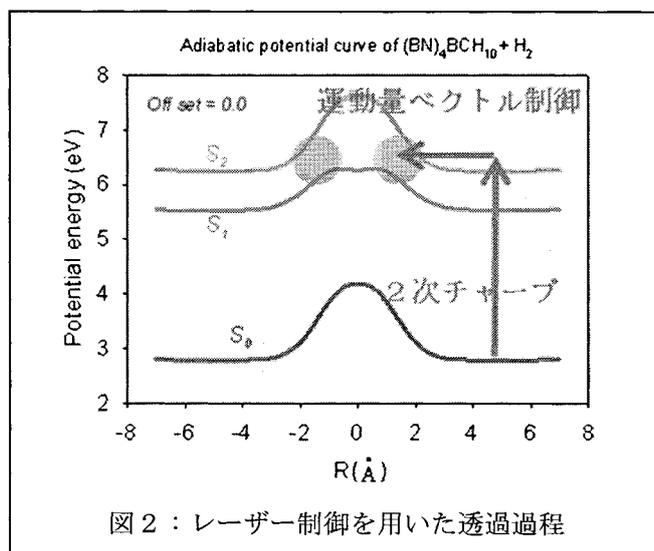


図2: レーザー制御を用いた透過過程

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 R 行列伝播法を行い、水素分子の透過確率を求める。

#### 研究成果

図 1 は BN 結合を用いた 10 員環の環透過経路の模式図である。図 2 は環の中心を透過しかつ、水素分子の核間距離を 2 倍にしたときのポテンシャルエネルギー曲線である。接近距離  $R = \pm 2.0 \text{ \AA}$  のときあまり明確ではないが二つの電子励起状態間で混合が現れ(二つの茶色の円)、非断熱遷移の可能性が見出された。そこで、我々はレーザー制御を用い、まず 2 次チャープにより  $S_2$  状態へ励起後、運動量ベクトル制御による更なる制御を行い、 $S_1$  状態の障壁を乗り越える新しい提案を行った。特に、BNNT に不純物を導入し、励起状態を実現可能領域まで下げるデザインとともに新提案果も実施している。

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 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

#### 研究目的, 内容

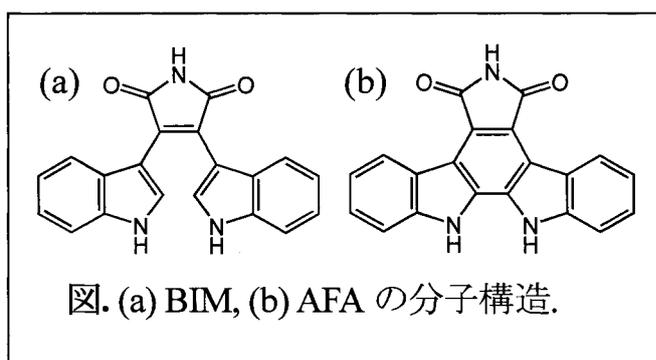
bisindolemaleimide (BIM) および arcyriaflavin A (AFA) の光吸収・発光特性について量子化学計算により検討した。このようなインドール誘導体においては一般的に、電子基底状態あるいは励起状態に分子内電荷移動 (ICT) の性質をもつと考えられ、その CT 性をもつ状態が極性溶媒や水素結合などの分子間相互作用の強弱により影響を受け、ソルバトクロミック現象がしばしば起こる。本研究では溶媒効果によって BIM 誘導体の電子状態変化に伴う吸収・発光の遷移エネルギー等が孤立気相状態からどのように変化するかについて理論的に検討した。[1]

#### 研究方法, 計算方法

BIM または AFA (右図) が DMF のような極性非プロトン性溶媒中に存在する場合を想定し、中性の電子状態および脱プロトンしたアニオン状態 (1 価) に対して、基底状態、第一励起状態に関する構造最適化計算 (CASPT2 法/cc-pVDZ 基底) を実施した。[1]

#### 研究成果

BIM の中性種の電子励起状態のエネルギーは非常に高いが、片方のインドール部位の NH 基から水素が脱離したアニオン状態 (1a) では  $S_1$  と  $S_2$  状態の著しいエネルギー低下がみられた。計算からはマレイミド部位の NH 基から水素が脱離したアニオン種 (1b) も得られ、この 1b は基底状態に関しては 1a より低エネルギーであったが励起状態のエネルギーは高いままであった。これには励起状態の性質が深く関係している。1a の  $S_1$  状態は主に HOMO→LUMO の 1 電子励起、 $S_2$  状態は主に HOMO-1→LUMO の 1 電子遷移から成っており、どちらも片方のインドール環に局在した・軌道からマレイミド部位に局在した・\*軌道への電子遷移である。これはいわゆる ICT にあたり、電子が反結合性の軌道に移る反面、静電相互作用の増大により結合性が増強され、励起状態の安定化に寄与することが示唆される。一方、1b の電子励起に大きく関与する軌道は全てマレイミ



ド部位に局在した軌道であり電荷移動が生じないため、エネルギー的安定化が小さいと考えられる。このように、脱プロトン位置が溶媒に依存すると吸収・発光の Stokes shift に特異性が現れることが示唆された。類似の現象は、例えば蛍光タンパク中の発色団でも期待できる。AFA も BIM とほぼ同様の傾向を示したが、インドール部位の自由回転による配座異性体が存在せず、また励起状態の安定構造の構造等に違いがみられる。

参考文献 [1] Nakazono et. al, *Organic Letters* **9**, 3583-3586, (2007).

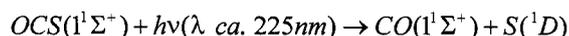
### 3 硫黄原子を含む分子の光分解と同位体効果

#### 研究目的, 内容

本研究課題では、対流圏における硫黄原子を含む光化学反応サイクルの解明に寄与すること目的とし、亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) と等原子価分子である硫化カルボニル ( $OCS$ ) の同位体分離係数を理論的に決定するとともに、近年、注目を集めつつある地球の形成メカニズムに関連するジュラ紀の地層、木星の大気および隕石等から観測される非質量依存性同位体効果のなぞの解明を目指す[1]。それはつまり、上記に示した亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) の光分解反応において Yung と Miller の説明[2]が、まさに非質量依存性同位体効果(MIE)の反対である質量依存性同位体効果(MDE)によるとされ、地球化学あるいは分析化学分野ではよく利用されている同位体種の分布および濃度が、分子の振動エネルギーが同位体の質量差によって説明される現象である。ところが、我々の最近求めた理論同位体分離係数[3]を見直すと、ある波長で幾つかの線が明らかに交差している点が現れていることがわかる。そして、これら交差点で仮に濃縮が起こるとすれば、質量比に依存せず、同程度濃縮が起こると予想される。つまり、MIE の可能性が垣間見られる。では、ここで何が起きているかであるが、化学反応は時に分子の対称性を保ちながら起こることを、我々化学者は既に把握している。つまり、この交差も実は、光を吸収する基底状態上の振動波動関数の形状と密接に関連し、それが同位体非質量依存性として結果に現れる。さらに、このような現象は、オゾンの光解離過程の研究[4]において報告されている。つまり、オゾンに含まれる同位体成分の比に関する報告である。質量依存分配過程が起きた場合、 $\delta^{17}O/\delta^{18}O=(1/16-1/17)/(1/16-1/18)\approx 0.52$  となるが、実際は  $m=1$  の直線上に反応進むこととなり、同位体が同量存在することとなる。一方、大気の酸素分子は、ほぼ 0.5 の線の上に現れる。つまり、大気のオゾンと酸素分子は、同じ酸素原子から構成されるが、生成される過程が全く異なっていることを自明ではあるが、明確に示している。

#### 研究方法, 計算方法

$OCS$  分子の成層圏の紫外線窓領域における光解離反応は以下の通りである。



この反応は、上式より 5 つの電子状態の関与が示唆されるが、電子基底状態を含めて 3 つの電子状態が解離過程に関係する電子状態と考えられている。そこで 3 つの電子状態に関し、多配置参照 SCF 計算および多配置参照電子相関計算 (MR-CI 法/aug-cc-pVTZ 基底) を実施し、2 つの電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面および遷移双極子モーメント関数を求めた。さらに得られた結果を用い、核波束を時間発展させ、フェルミの黄金律より、以下の式を用い、光吸収断面積を決定した。ここで  $A(k)$  は自己相関関数である。

$$\sigma^{tot}(\nu) = \frac{\pi\nu}{3c\epsilon_0\hbar} \frac{1}{\pi \sin\theta} \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) \cos(k\theta) A(k)$$

さらに、上記の結果を基に以下の方法により同位体分離係数の決定を行う。ここで  $J$  は光分解速度、 $I(\lambda)$  は

紫外線量、 $\sigma(\lambda)$ は吸収断面積を示す（OCS の場合）。

$$\varepsilon_{ijk} = \frac{J_{ijk}}{J_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}}} - 1 = \frac{I(\lambda)\sigma_{ijk}(\lambda)}{I(\lambda)\sigma_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}}(\lambda)} - 1 = \frac{\sigma_{ijk}(\lambda)}{\sigma_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}}(\lambda)} - 1$$

また、千分率（パーミル）で評価する。

#### 研究成果

右図に結果を示す。（実験値は観測精度がないため比較が困難である。）炭素（黄色）及び酸素（青色）のみ重くした同位体種が、硫黄のみ変えた結果と全く異なった係数となることが判明した。特に、地球化学では硫黄の同位体効果において長い議論の歴史があるが、図の通り約 205nm より長波長側では、非質量依存性同位体効果（MIE）の可能性が示唆された。

参考文献 [1] Yung and Miller, *Science* **278**, 1778, (1997); [2] Thiemens et. al *Science* **309**, 1062 (2005); [3] Nanbu and Johnson, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8905 (2004); [4] Thiemens, *Science* **293**, 226 (2001).

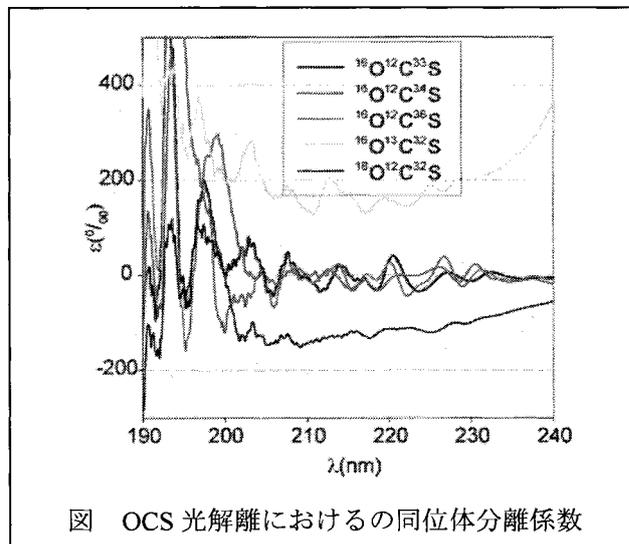


図 OCS 光解離におけるの同位体分離係数

#### 4 発表, 出版実績または予定

##### 発表

★中園 学, **南部伸孝**, 柏原 学, 桑野良一, 財津 潔, (九大院薬・九大情報基盤セ・九大理) 「Bisindolylmaleimide 誘導体の蛍光, 化学発光及びその分子科学計算」, 講演要旨集 p45, 第44回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場) 7月; 中園 学, ★**南部伸孝**, 桑野良一, 柏原 学, 財津 潔, (九大院薬・九大情報基盤セ・九大理) 「Bisindolylmaleimide 誘導体の蛍光及び持続性化学発光」, 講演要旨集 p16, 第25回生物発光化学発光研究会 (北海道大学) 6月; ★**南部伸孝**, Hong ZHANG, 石田俊正, 中村宏樹, (九大情基セ・クイーブランド大・京大福井セ・分子研) 「非断熱現象を利用した分子設計」, 1P30, 第23回化学反応討論会 (神戸大学) 6月.

##### 出版実績

★H. Yang, K.-L. Han, **S. Nanbu**, H. Nakamura, G. G. Balint-Kurti, H. Zhang, S. C. Smith, M. Hankel, “Quantum dynamical study of  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$  reaction employing three electronic state potential energy surfaces,” *J. Chem. Phys.* **128**, 014308, 5 pages (2008); ★X. Zhang, Y. Komoto, K. Sakota, M. Nakagami, T. Shinmyozu, **S. Nanbu**, H. Nakano, H. Sekiya, “Remarkable suppression of the excited-state double-proton transfer in the 7-azaindole dimer due to substitution of the dimethylamino group studied by electronic spectroscopy in the gas phase,” *Chem. Phys. Lett.* **443**, 194–198 (2007); ★Manabu Nakazono, **Shinkoh Nanbu**, Akihiro Uesaki, Ryoichi Kuwano, Manabu Kashiwabara, and Kiyoshi Zaitzu, “Bisindolylmaleimides with Large Stokes Shift and Lasting Chemiluminescence Properties,” *Organic Letters* **9**, 3583–3586 (2007).

# 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、小泉健一、山崎秀樹（大阪大学蛋白質研究所）

### 1. 研究目的、内容

金属はタンパク質等の生体分子と相互作用することで、酵素反応や神経伝達等の生命活動に重要な役割を果たしている。従って金属と生命活動との相互関係を明らかにすることで生命現象に関する理解が深まるのみならず、新しい物質・薬剤の設計指針が得られる。しかしながら、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う必要がある。そのため、周りの蛋白質の効果を取り込んだ金属タンパク質の電子状態計算は非常に少ない。そこで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った。

#### 1.1 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

シトクロムc酸化酵素は呼吸の電子伝達系においてプロトン輸送を行う。プロトン輸送経路やその機構を明らかにするため多くの研究がなされているがいまだ完全に解明されていない。そのような中、最近シトクロムc酸化酵素の高分解能のX線結晶構造解析から新しいプロトン輸送経路（H-pathway）が提唱された。この経路の興味深い特徴としてペプチド結合を介したプロトン移動およびヘムaの酸化還元によるプロトン輸送の制御の可能性が示唆されているが、その分子レベルの機構は不明である。そこでタンパク場を取り込んだ理論計算によりペプチドを介したプロトン移動反応機構とをそれを制御していると思われるヘムaの酸化還元との関係を調べた。

#### 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。実験からスペシャルペアのカチオンラジカルのスピン分布が自然株で非対称に分布することが示唆されている。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調べた。

#### 1.3 ヘモシアニンの酸素結合脱離過程における配位子効果

ヘモシアニンは軟体動物や甲殻類の血液に含まれ、その活性中心は二核の銅イオンを含みヒスチジンが3個ずつ配位している。これまでの理論研究では主にヒスチジンをアンモニア(NH<sub>3</sub>)のような小さな配位子を用いて調べられてきたが以前の我々の研究(Takano et al. *Chem. Phys. Lett.* **2001**)によりその酸素の結合エネルギーが小さく、安定な結合構造の形成が困難であることがわかっている。また一方ヘモシアニンの酸素結合構造である  $\text{Cu}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{O}_2)\text{Cu}$  構造を初めて再現した合成モデル  $[\text{Cu}(\text{HBpz}_3)]_2(\text{O}_2)$  (HBpz<sub>3</sub> = hydrotris{3,5-diisopropyl-pyrazolyl}borate) (Kitajima et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**)では酸素が不可逆的に結合することからも、銅イオンの配位子が銅-酸素結合の制御を行っていると考えられる。そこで、銅イオンの酸素結合における配位子の効果を明らかにするため、様々な配位子を用いたヘモシアニンのモデルに対して密度

汎関数法による理論計算を実施した。

## 2. 研究方法, 計算方法

本申請では、収束の悪い金属をもつ巨大系の理論計算を数多く実行するため多くの計算資源を必要とする。具体的な計画については以下に示す。

2.1 酸化型および還元型ヘム $a$ の構造は最近得られたウシチクロム $c$ 酸化酵素のX線結晶構造解析のデータ (PDB ID: 1v54 (酸化型)、1v55 (還元型)) をもとに、周りのメチル基、ビニル基、ファルネシルエチル基は水素に、軸配位子のヒスチジンはイミダゾールに置き換えたモデルを構築した。それらに対して、基底関数として鉄イオンにはTatewaki-Huzinagaの533(21)/53(21)/(41)にHayのdのdiffuse関数を加えたものを、炭素、窒素、酸素には6-31G(d)を、水素には6-31Gを用いて、B3LYP交換相関汎関数による密度汎関数計算を行った。またタンパク質環境の溶媒効果に関してはPCM (比誘電率4.0) とタンパク質を構成する原子を点電荷に置き換えたモデル(point charge model)を用いて計算した。Point charge modelの点電荷はAMBER96 force fieldで使われているものを採用した。

2.2 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得られたスペシャルペア (バクテリオクロフィル $a$ 二量体) の構造を用いて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法およびPoint charge modelを用いて計算した。

2.3 ヘモシアニンのモデルに対する構造パラメータはMagnusらの論文から引用した。本研究のモデルでは配位子としてはアンモニア、ヒスチジンの側鎖であるメチルイミダゾール、HBp $_3$ を用いた。それらに対して、基底関数として鉄イオンにはTatewaki-Huzinagaの533(21)/53(21)/(41)にHayのdのdiffuse関数を加えたものを、炭素、窒素、酸素には6-31G(d)を、水素には6-31Gを用いたB3LYP交換相関汎関数による密度汎関数計算を行い、エネルギー、スピン密度・電荷密度分布を求めた

また本申請における全ての計算にはGaussian03を用いた。

## 3. 研究成果

3.1 密度汎関数法を用いて得られた酸化還元におけるヘム $a$ の差分電子密度を図1に示す。酸化型のヘム $a$ の最安定電子状態はポルフィリン環およびヒスチジンのイミダゾール環の $\pi$ 軌道と軌道相互作用することのできる $d\pi$ 軌道に不対電子が入ったものであることがわかった。また鉄イオンの酸化還元状態の変化がポルフィリン環の $\pi$ 共役を介してプロトン移動に関わるArg38と相互作用するヘム $a$ のホルミル基の電荷の変化だけでなく、ポルフィリン環の $\pi$ 共役が切れているにもかかわらずペプチド結合を介したプロトン移動に関わるヘム $a$ のプロピオン酸基Aの電荷変化をも誘起していることが判明した。その原因としてポルフィリン環の $\pi$ 共役に加えてプロピオン酸基のC-C結合の $\sigma^*$ 軌道を介した軌道相互作用により鉄イオンの酸化還元変化が伝播することが考えられる。その際プロピオン酸基のカルボキシル基部分の二面角が重要であるが、それは周りのタンパク質の主鎖アミド基との水素結合により制御されていることが判明した。さらにpoint charge modelの結果から、タンパク質によって作られる電場はプロピオン酸基Aへの電荷変化を強調するように働くことも明らかとなった。このことからヘム $a$ の鉄イオンの酸化還元が周りのプロピオン酸基、ホルミル基の電荷を変化させることでプロトン輸送の制御に行っているのではないかと推察される。また構造最適化したものと

の比較の結果、ポルフィリン環の構造のゆがみやヒスチジンの回転等は周辺部位の電荷変化にほとんどを影響を与えないことがわかった。このようにヘム $a$ はタンパク質環境などに引き起こされる構造ゆがみに対して重要な電子構造を保つことができるため、"flexible electron mediator"として電子移動に関わっている。この構造のゆがみに対する耐性があるため非常に多様なタンパク質の電子移動の補因子としてヘムが使われているのではないかと考えられる。

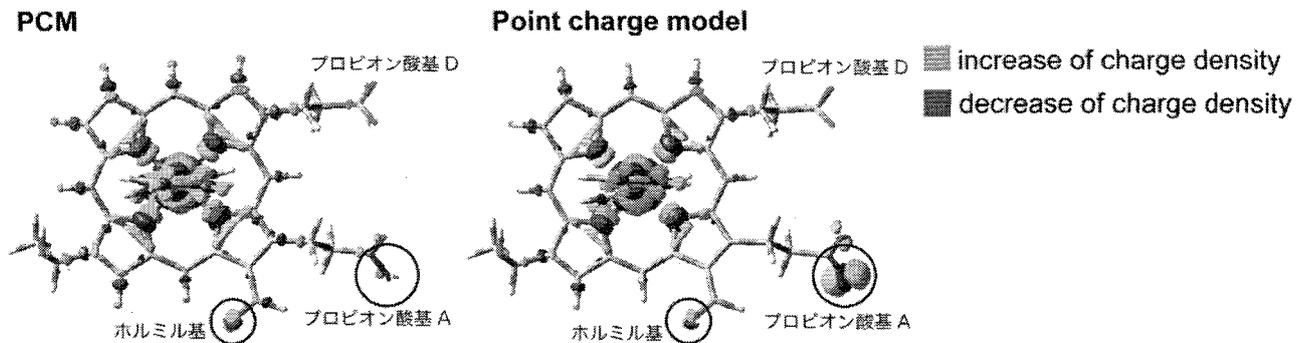


図 1. ヘム $a$ の差分電荷密度

3.2 光合成細菌の光合成反応中心のスペシャルペアカチオンラジカルのスピンドensity分布を密度汎関数法を用いて調べたところ、真空中の計算でもスピンドensity分布の非対称性があらわれたことから(図2)、電子状態の非対称性はスペシャルペアカチオンラジカルそのものに起因し、スペシャルペアを構成するバクテリオクロロフィル $a$ のメチルエステル基およびフィチル基の配向がそれぞれ異なることから生じることが明らかとなった。タンパク質の効果はPCMとpoint charge modelを用いて調べられ、一電子酸化がL鎖のバクテリオクロロフィル $a$ で起こりやすくすること、つまり電荷分離の非対称性が強められることが判明した。(Yamasaki, Nakamura, and Takano *Chem. Phys. Lett.* **2007**) またバクテリオクロロフィル $a$ 二量体の各々のメチルエステル基(MetL, MetM)やフィチル基(PhytL, PhytM)の配向の違いは周りのアミノ酸残基が立体障害になることで制御されており、それが他の様々な種においても見られる一般的な性質であることを配列相同性や活性中心周りの構造相同性を調べることで明らかにした。(Yamasaki, Takano, and Nakamura *J. Phys. Chem. B* 投稿中)

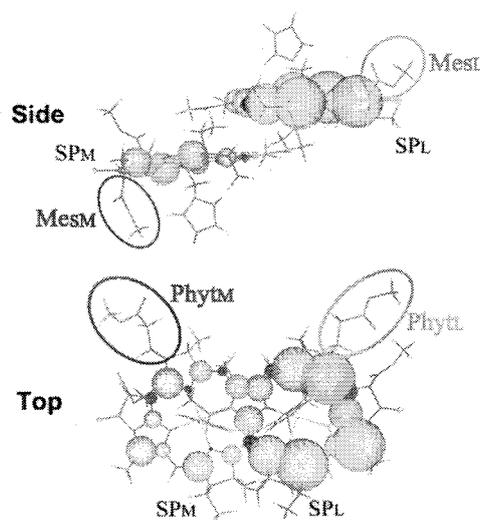


図 2. スペシャルペアカチオンラジカルのスピンドensity分布

3.3 密度汎関数法(B2LYP法)による計算結果から、配位子が銅イオンの軌道エネルギーを制御しており、配位子がアンモニア、メチルイミダゾール、HBpz<sub>3</sub>の順に酸素結合に関わる銅のd軌道エネルギーが酸素のLUMOに近づいていった。この軌道エネルギーの準位が近づくほど酸素との軌道相互作用が大きくなり酸素結合性に違いが生じていることがあきらかとなった。ヒスチジンは結合できないアンモニアモデルと不可逆な結合をするHBpz<sub>3</sub>モデルの中間にあり、このことが可逆的な酸素結合を発現するものとする。(Takano and Yamaguchi *Int. J. Quant. Chem.* 2007)

#### 4. 発表、出版実績

##### ・口頭発表

★鷹野、中村、ICCMSE07、2007 ギリシア（コルフ） 招待講演

★鷹野、中村、第1回分子科学討論会、2007 仙台

★山崎、鷹野、中村、日本生物物理学会第45回年会、2007 横浜

★鷹野、中村、日本化学会第88回春期年会、2008 東京

##### ・ポスター発表

★鷹野、中村、Electro-chemical signaling by membrane proteins: biodiversity and principle、2007 岡崎

★鷹野、中村、International Symposium on Molecular Theory for Real Systems、2007 京都

★鷹野、中村、第7回蛋白質科学会、2007 仙台

★鷹野、中村、日本生物物理学会第45回年会、2007 横浜

★鷹野、中村、「特定領域研究」生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構第3回ワークショップ、2007 熱海

★鷹野、中村、「特定領域研究」生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構第4回公開シンポジウム、2007 大阪

★山崎、鷹野、中村、「特定領域研究」生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構第4回公開シンポジウム、2007 大阪

★鷹野、中村、48th Sanibel symposium、2008 アメリカ合衆国（ジョージア州）

★鷹野、中村、スーパーコンピュータワークショップ2008、2008 岡崎

##### ・出版実績

★鷹野、山口、*Int. J. Quant. Chem.* 2007, 107, 3103-3119.

★山崎、中村、鷹野、*Chem. Phys. Lett.* 2007, 447, 324-329.

★鷹野、磯部、山口、*Bull. Chem. Jpn. Soc.* 2008, 81, 91-102.

★山崎、鷹野、中村、*J. Phys. Chem. B* 投稿中

# 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, 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, 安藤 広司, 正木 竜太 (広島大院理), 中山 勉 (静岡県立大)

### 1 研究目的, 内容

非経験的分子軌道法と分子動力学法・モンテカルロ法を用いて, 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: 1) アミノ酸側鎖と核酸塩基対との相互作用; 2) プロトン化水分子クラスターの構造; 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。

### 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。数え上げのプログラムは, 独自に開発した。

### 3 研究成果

#### 【1】アミノ酸側鎖と核酸塩基対との相互作用における多体の相互作用エネルギー (論文リスト[1]参照)

相互作用エネルギーを多体の項に分割し解析することは, 分子間相互作用を理解するための方法の一つである。しかし, アミノ酸側鎖-核酸塩基対間相互作用における多体の相互作用エネルギーについてはこれまで調べられたことがない。そこで, アミノ酸側鎖 (アスパラギン (N)) と核酸塩基対 (GC) との相互作用に対し, 多体の相互作用エネルギーを *ab initio* MO 法により, MP2/6-31G\* の計算レベルで BSSE を補正して求めた。その結果, 2 体と 3 対の相互作用エネルギーの両方が同程度に Major groove 側からの相互作用と Minor groove 側からの相互作用における, 結合エネルギーの違いに寄与していることが見出された。すなわち, 3 体の相互作用エネルギーが, アミノ酸側鎖と核酸塩基対との相互作用において重要である。

#### 【2】プロトン化水分子クラスターの構造 (論文リスト[2]参照)

プロトン移動は, 多くの溶液内反応や生体内反応において重要な役割を果たしている。プロトンは単独で移動するのではなく, 多くの場合, 水分子と結合することによって, プロトン移動は進行する。そのため, プロトン化した水クラスターがどのような構造をとりうるのか, どのような安定性を持つのか, について知ることが, 溶液内反応の理解のためだけでなく, 生体高分子の機能発現における水分子の寄与を理解するためにも, 重要である。

プロトン化水クラスター  $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  は, トポロジー的に異なる多様な構造をとることができる。トポロジー的に可能な水素結合パターンをすべて得るために, プロトン化水クラスターの構造を水素結合パターンによって粗視化する。水素結合パターンをルート有向グラフによって置き換え, それを数え上げること

によって、トポロジー的に可能なすべての水素結合パターンを列挙することができる。

プロトン化水クラスター  $(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1})$  ( $n=3\sim 5$ ) において、すべてのトポロジー的に可能な水素結合パターンに、四つの制限を加えた。小さなクラスター ( $n=2\sim 4$ ) について、制限を付けずにすべての安定構造を得た結果を、この四つの制限を付けても同じ結果を出すことを確認した。さらに、制限を付けずにすべての安定構造を得ることができない  $n=5$  の場合に、この制限を適用することによって、すべての安定構造を MP2/6-31G\*\* レベルの ab initio MO 計算によって得た。これまでに知られていなかった新しい構造も含まれている。

### [3] 水溶液中の置換反応の自由エネルギーマップ (論文リスト[3]参照)

気相中における反応の経路は、絶対零度の場合の経路は IRC によって、温度のあるときの経路は、ab initio MD によって、求めることができる。溶液中における反応の経路は、大量の溶媒分子を伴うため、自由エネルギーを求めることが必須となる。溶質分子と溶媒分子との分離が可能な場合は、溶質の、ある分子内座標を反応座標と定義して、自由エネルギー曲面を描くことができる。

ここでは、求核置換反応である  $\text{RX} + \text{X}^-$  ( $\text{R}=\text{alkyl}$ ,  $\text{X}=\text{halogen}$ ) を対象とし、溶媒として 100 個の水分子をあらわに計算に入れこみ、反応の進行に伴う自由エネルギー変化を求めることによって、溶媒の反応経路に与える影響を明らかにした。この計算により、*t*-Bu の場合、水溶液中と気相中では反応経路が大きく異なること、また、水溶液中における  $\text{S}_{\text{N}}1$  型の反応経路として、イオン対の状態を経由することを、初めて明らかにした。

### [4] quasi-classical direct ab initio MD 法による 3 原子分子の基本音と平均構造 (論文リスト[4]参照)

古典力学と量子力学の対応関係を考慮することによって、分子の振動固有状態を MD でシミュレートする。このようにして、水分子の振動の基本音、および回転スペクトルや電子線回折から得られる OH 間距離と HOH 角に相当する値を計算し、実測とよく一致する値を得た。

## 4 発表, 出版実績または予定

★Jieli&相田第 10 回理論化学討論会 2007 年 5 月名古屋, ★宮本&相田, 第 1 回分子科学討論会 2007 年 9 月 仙台★安藤&相田, 第 30 回情報化学討論会 2007 年 11 月京都★正木&相田, 第 57 回有機反応化学討論会 2007 年 9 月東広島★大久&相田, 第 30 回溶液化学討論会 2007 年 11 月福岡★榮, 相田, 近藤, 正木&家藤, 第 4 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム 2007 年 12 月東広島 (他多数)

[1] BSSE-corrected Three-body Interaction Energy in the Recognition of GC Base Pair by Asparagine, Tomoki Yoshida and Misako Aida, *Chemistry Letters*, **36**(1), 124-125(2007).

[2] Enumeration of Topology-Distinct Structures and Possible Stable Structures of Protonated Water Clusters,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n\leq 5$ ), Maihemutijiang Jieli, Toshiko Miyake and Misako Aida, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **80**(11), 2131-2136 (2007).

[3] Two-dimensional free-energy surface on the exchange reaction of alkyl chloride/chloride using the QM/MM-MC method, Masayuki Ohisa, Hiroshi Yamataka, Michel Dupuis and Misako Aida, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 844-849 (2008).

[4] Fundamental absorption frequencies and mean structures at vibrational ground state from quasi-classical direct ab initio MD: Triatomic molecule, Tomonori Yamada, Misako Aida, *Chemical Physics Letters*, **452**(4-6), 315-320 (2008).

# 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 on 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)、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、鉱物表面への吸着挙動は、放射性廃棄物処分の安全評価を行う際に非常に重要な指標となる。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(18年度)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、適切な配位子場と溶媒効果を考慮した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した<sup>[3,4]</sup>。昨年度の研究では鉱物表面へのU(VI)の吸着挙動を解明することを目的とした。対象鉱物としてはアルミノ珪酸塩鉱物の風化によって生じるギブサイト( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>)を用いた。

### 2 研究方法、計算方法

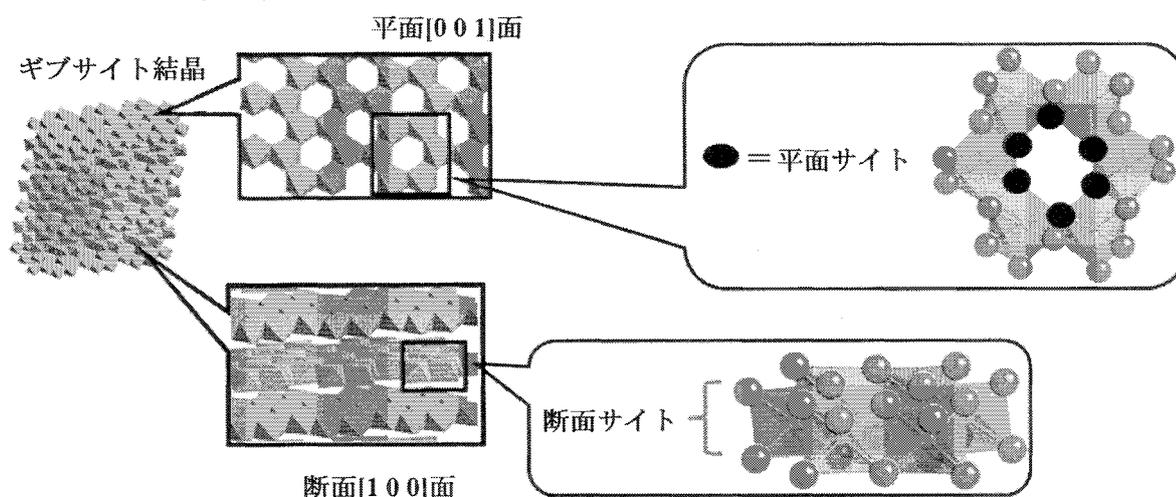


図1 ギブサイトクラスタモデル。ギブサイト結晶 (左), 吸着サイト:(平面と断面) (中央), 本研究で用いた  $\text{Al}_6\text{O}_{24}$  クラスタモデル (右)。

ギブサイトには特徴的な表面(吸着サイト)として平面と断面が存在し、吸着現象が固液界面で起こることから、一般に固体を計算するときには有用な周期境界条件計算法よりも、特徴的な部分を抽出するクラスタ計算が有効であると判断した。平面と断面吸着サイトを模擬するために、図1に示したような  $\text{Al}_6\text{O}_{24}$  クラスタを用いた。計算法としては Gaussian03 を使い、B3LYP 汎関数を用いた。U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、O, Alについても計算コストを下げるために同様のポテンシャルを用いた。

### 3 研究成果

既往の研究<sup>[5]</sup>では、U(VI)はギブサイトの断面へ吸着することが示唆されており、EXAFS<sup>[5]</sup>の結果から結合距離として  $\text{U-O}_{\text{ax}}=1.80$ ,  $\text{U-O}_{\text{eq}}=2.39$ ,  $\text{U-Al}=3.33$ ,  $\text{U-U}=4.22$  (Å) が得られている。U(VI)-ギブサイト断面の吸着構造としては Corner-Sharing と Edge-Sharing という様式があるが、本研究の計算結果から Corner-Sharing 吸着の

方が 89.6kJ/mol 安定であることが分かった。さらに、EXAFS から得られる平均的な情報である結合距離を比較しても、計算による U-Al 間距離は Corner-Sharing モデルが実験値により近い結果となった。

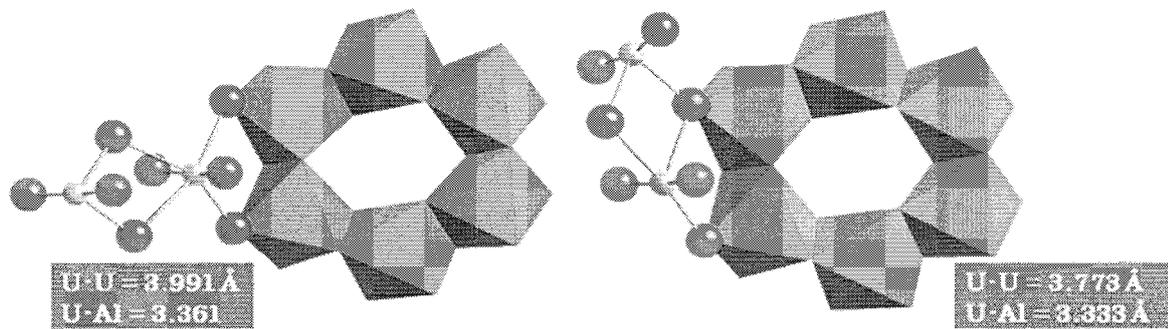


図2 ギブサイトクラスタモデルによる2量体 U(VI)O<sub>2</sub><sup>2+</sup>ユニットの吸着構造 (真空中)。

先行研究では U-U 間の距離として 4.22 Å との結果が得られている。これは低 pH 領域でも容易に形成される U(VI)<sub>2</sub> 量体が吸着していることを示唆しており、図2に示す計算結果ともよく一致しているといえる。

本研究では U(VI)<sub>2</sub> 量体のギブサイトへの吸着構造がマイクロレベルで初めて明らかになり、1次元情報しか得られない EXAFS 法に相補的な情報を提供することが可能となった。本件研究で構築した表面モデルクラスタを用いた計算で、放射性核種の吸着挙動解明、さらに表面での酸化還元といったより複雑・実環境に近い反応解析、安全評価における移行挙動予測を行う手法が確立されつつあるといえる。

#### 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] Tatsuya Hattori, Takashi Toraiishi, Takao Tsuneda, and Satoru Tanaka, LECTURE SERIES ON COMPUTER AND COMPUTATIONAL SCIENCES, Vol. 7A, pp551-554, 2006.
- [4] T. Hattori, T. Toraiishi, T. Tsuneda and S. Tanaka, ICCMSE, Greece, 2006.
- [5] A. Scheinost; *et al.* *Annual report 2006*, Report FZD-459, 2007, p53.

#### 5 発表、出版実績または予定

★服部達哉, 村上健太, 石田圭輔, 常田貴夫, 斎藤拓巳, 田中 知, 日本原子力学会 2007 年秋の大会, 北九州国際会議場, 2007 年 9 月。

★服部達哉, 石田圭輔, 斎藤拓巳, 常田貴夫, 田中 知, 日本原子力学会 2008 年春の年会, 大阪大学吹田キャンパス, 2008 年 3 月。

★T. Hattori, k. Ishida, T. Tsuneda, T. Saito and S. Tanaka, 1<sup>st</sup> Joint International Symposium on Nuclear Science and Technology “Global Sustainability and Nuclear Engineering, Education and Research”, Xi’an Jiao Tong University, China, March 2008.

★T. Hattori, k. Ishida, T. Tsuneda, T. Saito and S. Tanaka, SJTU-UT Joint Workshop on Nuclear Engineering 2008, Shanghai Jiao Tong University, China, March 2008.

# 遷移金属化合物および合金の電子構造

## Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、吉野正人、新里喜文、渡辺直、斉藤由樹、  
守作直人、白木厚寛（名古屋大）、江崎尚和、南部智憲（鈴鹿高専）、  
松本佳久（大分高専）、関根理香（静岡大学）

### 1 研究目的、内容

従来のバンド理論とは違う分子軌道理論の立場から材料を理解するために、これまで種々の化合物および合金の電子状態を計算してきた。そして、電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探求するとともに、その結果を材料設計に適用してきた。平成 19 年度の研究では、以下のテーマを主に取り上げた。

- (1) ペロブスカイト型酸化物をはじめとする種々の酸化物に対してエネルギー密度解析(EDA)を適用し、酸化物の原子化エネルギー図 (Atomization Energy Diagram) を提案した。この結果に基づき、酸素の局所的な結合をエネルギーの観点から明らかにした。
- (2) Er が示す発光特性に注目し、物質中の Er の配位環境の発光特性に与える影響を調べた。Er をドーピングした  $\text{TiO}_2$  について、相対論 DV-ME 法を用いて計算し、多電子系波動関数および多重項エネルギーを求めた。計算より Er の発光と吸収特性について調べた。
- (3) アラネート系(AI-H 系)およびボロハイドライド系 (B-H 系) の錯体系水素化物について、ラマンスペクトルのシミュレーションと AI-H の伸縮振動モードの解析を行い、実験スペクトルとの対応を検討した。
- (4) 種々のアクセプタドーパントを含むペロブスカイト型プロトン伝導体、 $\text{AZrO}_3$  (A=Sr, Ba, Ca) 中のプロトンの電子状態の計算を行い、プロトン伝導のメカニズムを明らかにした。
- (5) 昨年度に引き続き、ニオブ合金中の水素の電子状態を計算している。一連の計算より、水素の固溶のエンタルピーに及ぼす合金効果と水素周りの原子配置の影響を明らかにした。

本レポートでは、(1)の結果を中心に報告することにする。

材料科学の分野では、電子系の全エネルギーが盛んに計算されている。今から約 50 年前に、固体物理の 2 人の先駆者である Wigner と Seitz は、『大型計算機が現れれば今のような状況になる』と予言している。しかし、『それによって科学は何も変わらないかもしれない』とも言っている。全エネルギーの更なる解析が望まれるわけである。また、分子軌道計算の分野において有名な Mulliken のポピュレーション解析もやはり約 50 年前に開発され、化学結合の標準的な解析方法として今でも使われている。しかし、この方法では多くの物質の化学結合を定量的には比較できない。そのため、化学結合を共有結合、イオン結合のような定性的な表現ではなく、「エネルギー」のスケールで定量的に記述することが強く望まれている。

ペロブスカイト型酸化物の強誘電性、超伝導性、イオン伝導性などの様々な物性は相変態と密接に関係している。しかしながら、従来の全エネルギー計算のみでは、相変態の議論をすることは難しい。化学結合をエネルギースケールで記述し、相変態を基礎的な立場から調べることは重要である。

このような背景のもと、本論文では電子系の全エネルギーを構成原子に原子エネルギー密度として振り分け、原子化エネルギーを求める方法を提案する。すなわち、全エネルギーの解析を進め、物質中の各構成原

子の原子化エネルギーを導出して、各原子の化学結合への役割を明らかにすることを試みた。この解析を通して、全エネルギー計算のみでは分からなかった物質中の「構成原子の顔」が初めて現れるため、材料設計にも利用できる可能性がある。

本稿では、この方法を種々の酸化物へ適用した結果を報告する。そして、酸化物の化学結合の新しい見方を考える。

## 2 研究方法、計算方法

### 2.1 原子化エネルギー

原子化エネルギーは、例えば酸化カリウム MgO では、以下のように定義される。

$$\Delta E_O = E_O^{atom} - E_O^{MgO}$$

$$\Delta E_{Mg} = E_{Mg}^{atom} - E_{Mg}^{MgO}$$

ここで、 $\Delta E_H$ ,  $\Delta E_K$  は、MgO 中の O および Mg 原子の原子化エネルギーである。また、 $E_O^{atom}$ ,  $E_O^{MgO}$  は、それぞれ孤立中性原子および MgO 中の O のエネルギーである。 $E_{Mg}^{atom}$ ,  $E_{Mg}^{MgO}$  も同様の意味である。

凝集エネルギー  $E_{coh}$  を、以下のように定義する。

$$E_{coh} = \Delta E_O + \Delta E_{Mg}.$$

従って、 $\Delta E_O$ ,  $\Delta E_{Mg}$  は、凝集エネルギー  $E_{coh}$  の成分である。 $\Delta E_O$ ,  $\Delta E_{Mg}$  を通して、構成原子の顔が見えてくる。酸素の原子化エネルギーが正で大きいほど、酸素は酸化物中で安定に存在する。また、(2)式において、 $\Delta E_H = y$ ,  $\Delta E_K = x$  とおくと、 $y = -x + E_{coh}$  となるので、 $E_{coh}$  は  $x = 0$  の  $y$  切片となる。言うまでもなく、凝集エネルギー  $E_{coh}$  が大きいほど、化学結合は強い。

3 元系酸化物(例:CaTiO<sub>3</sub>)では、酸素以外の構成原子の平均値  $\Delta E_M$  を、以下のように求める。

$$\Delta E_M = (\Delta E_{Ca} + \Delta E_{Ti}) / 3.$$

この  $\Delta E_M$  は、酸素 1 原子あたりに換算した Ca 原子と Ti 原子の平均の原子化エネルギーである。

### 2.2 計算方法

まず、平面波基底擬ポテンシャル法を用いて、構造の最適化を行う。次に、その最適化構造について、Gaussian03 を用いて周期的境界条件の下で計算し、全エネルギーを求める。その後、全エネルギーを、エネルギー密度解析法(Energy Density Analysis(EDA))を用いて、構成元素に振り分け、酸化物中の各原子のエネルギー密度を計算する。次に式に従って、孤立中性原子のエネルギーとの差をとり、各構成原子の原子化エネルギーを求める。

二元系水素化物の凝集エネルギーの計算値と実験値の差は 0.44eV 以下である。

## 3 研究成果

一例として CaTiO<sub>3</sub> の結晶構造を図 1 に示す。Ti 原子は 6 個の O 原子によって囲まれている。図 2 に、ペロブスカイト型酸化物の  $\Delta E_O - \Delta E_M$  図 (以下、原子化エネルギー図と呼ぶ) を示す。図 2 において、 $\Delta E_O$  の値は、 $\Delta E_M$  の値が減少すると共に増加する傾向がある。 $\Delta E_M$  と  $\Delta E_O$  の変化に比べれば、その和である凝集エ

エネルギー、 $E_{coh}$  の変化は小さい。このことは、酸化物において、M原子の種類が変われば凝集エネルギー、 $E_{coh}$  ができるだけ大きくなるように、酸素原子とM原子の電子状態の調整が起こり、電子密度の空間分布が変化して、酸素-M原子間に最適な化学結合が形成されることを示唆している。その結果、O、M両原子の間で巧妙なエネルギーバランスができ、 $\Delta E_M$  と  $\Delta E_O$  の値が増減する。

また、原子化エネルギー図において、 $\text{CaTiO}_3$  は  $\text{CaO}$  よりも  $\text{TiO}_2$  の近くにプロットされている。これはペロブスカイト型酸化物  $\text{CaTiO}_3$  の化学結合の性質は  $\text{CaO}$  よりも  $\text{TiO}_2$  の性質を引き継いでいることを示している。

この傾向は他のペロブスカイト型酸化物にも同様に見られる傾向である。

図2において、原子化エネルギーの値は結晶構造に依存して大きく変化する。例えば、cubic 相と orthrhombic 相の  $\text{CaTiO}_3$  に比べ、tetragonal 相の  $\text{CaTiO}_3$  の  $\Delta E_O$  は高く、 $\Delta E_M$  は低い。

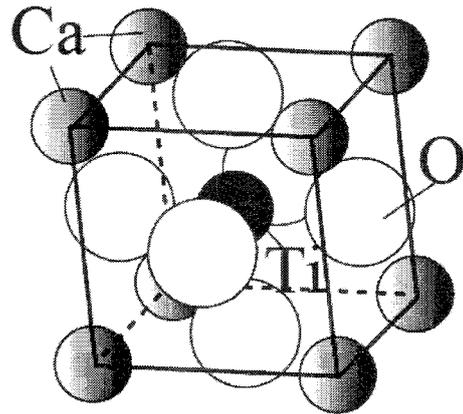


図1 ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaTiO}_3$ の結晶構造

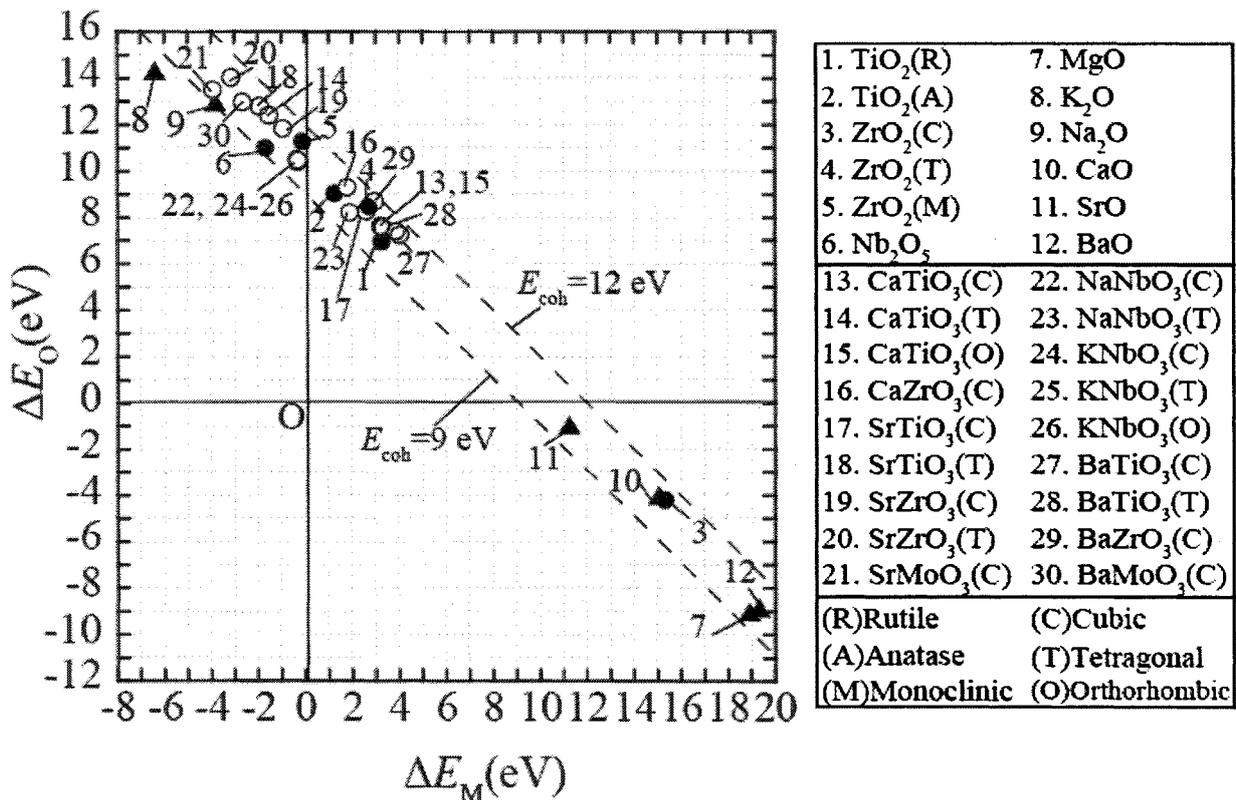


図2 ペロブスカイト型酸化物の原子化エネルギー図

さらに詳しく構成原子の役割を調べるため、図3に $\Delta E_{M1}$  vs.  $\Delta E_{M2}$  図を示した。M1 と M2 の間にはエネルギーバランスが存在し、M1 によってそのエネルギーバランスが異なっている。また、 $\text{CaTiO}_3$  や  $\text{SrTiO}_3$  のような tilting-type の相変態をする酸化物は結晶構造による原子化エネルギーの変化が大きい。一方、 $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{KNbO}_3$  のように displacement-type の相変態をする酸化物は結晶構造による原子化エネルギーの変化は小さい。

どちらのペロブスカイト型酸化物においても、cubic相からtetragonal相への相変態によって、酸素イオンの状態が安定化していることが分かった。このように原子化エネルギーによって、従来の全エネルギー計算のみでは行うことのできない相変態の解析も可能となる。

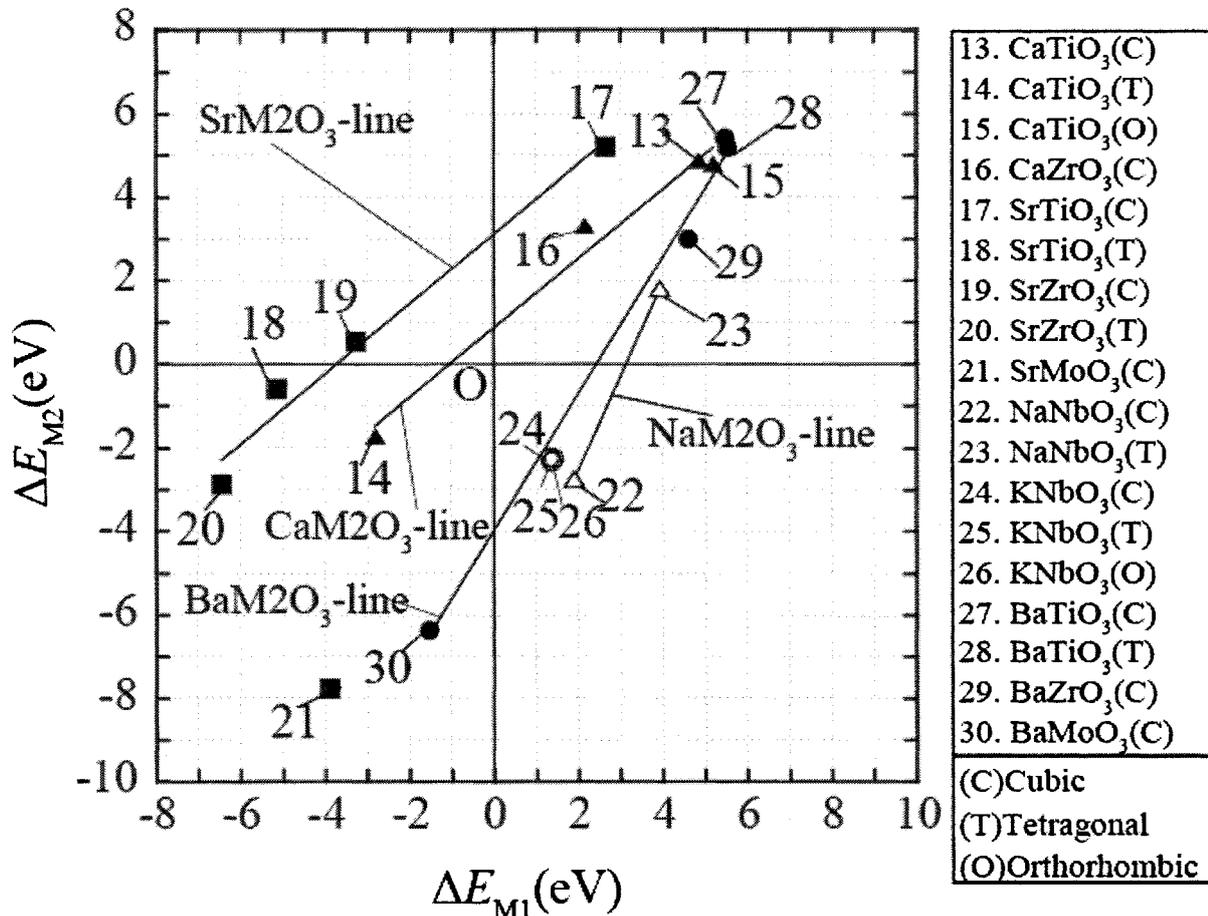


図3 ペロブスカイト型酸化物の $\Delta E_{M1}$  vs.  $\Delta E_{M2}$  図

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★H.Yukawa, K.Komiya, R.Rong, Y.Shinzato, N.Morisaku,, R.Sekine, M.Morinaga, Raman scattering and lattice stability of NaAlH<sub>4</sub> and Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, J. Alloys Comp. 446-447(31), 237-241, 2007
- ★Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba, H.Nakai, A unified approach to the analysis of the chemical bond in hydrides and hydrocarbons, Acta Materialia, 55(20), 6673-6680, 2007
- ★M.Abdel-Hady, K.Fuwa, K.Hinoshita, H.Kimura, Y.Shinzato, M.Morinaga, Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys, Scripta Materialia, 57(11), 1000-1003, 2007.
- ★Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba, H.Nakai, Energy Density Analysis of the Chemical Bond Between Atoms in Perovskite-type Hydrides, J. Alloys Comp., 446-447(31), 96-100, 2007
- ★森永、湯川他：日本金属学会秋季大会（2007年9月：岐阜大学）、および春期大会（2008年3月：武蔵野工大）で発表

# 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、  
栗田貴弘、Abavare Eric、和田玲子  
(筑波大学数理物質科学研究科)  
\* (東京大学工学系研究科)

### 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。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

#### 実空間処理密度汎関数法とその応用

密度汎関数理論は、物質の構造的・電子的性質を非経験的に解明する有力な手法であり、今後、より大規模な系 (ナノメートル系) における諸現象の問題解明に期待がかかっている。次世代ペタフロップス計算機では相当数 (10,000 – 100,000 ノード) の超並列アーキテクチャが不可避であり、それに向けた手法の開発が重要である。通信負荷が膨大になる高速フーリエ変換 (FFT) を必要としない実空間手法はひとつの有力なアプローチである。岩田は、実空間格子上で波動関数および電子密度を求める実空間差分法 (RSDFT 法) を開発し、超並列計算機システム上で、そのチューニングを行っている。計算機工

学、数値計算の研究者との共同により、現時点では Si 10,000 原子群の密度汎関数計算が可能となっており、1024 ノードでの実効性能は理論ピーク値の 20 % 程度に達している。

図 1 は、水素で端を末端されたダイヤモンド構造 Si クラスターのエネルギー・ギャップの計算結果である。密度汎関数計算によるバンド・ギャップは、通常、非占有最低 Kohn-Sham 準位 (LUKS) と占有最高 Kohn-Sham 準位 (HOKS) とのエネルギー差を用いて議論する (HOKS-LUKS gap)。しかしそれは厳密には正当化されるものではなく、

$$\varepsilon_{gap} = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N$$

のように N 体系、N-1 体系、N+1 体系の全エネルギー差から求めるべきものである ( $\Delta_{SCF}$ )。周期的結晶系ではそうした計算は実際上不可能であるが、有限サイズのクラスターでは可能である。クラスターサイズを大きくとれば、クラスターは無限結晶系をシミュレートできるであろう。図 1 には、 $\Delta_{SCF}$  と HOKS-LUKS gap のクラスターサイズ依存性が示してある。両者の相違とそのサイズ依存性が興味深い。

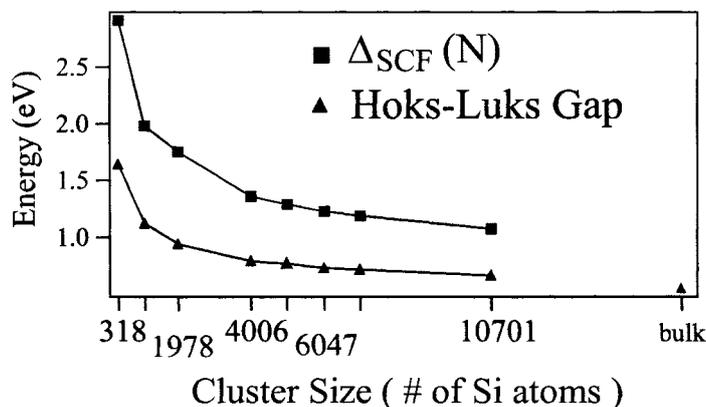


図 1

#### 準安定体心正方格子構造の Si と Ge

IV 族元素はダイヤモンド構造をとり半導体であることは良く知られている。しかし最近、斎藤晋 (東工大) のグループでは、炭素ナノチューブの圧力下での MD シミュレーションを行い、図 2 のような新しい body-centered tetragonal (bct) な結晶型の存在を、炭素原子に対して見出した。この構造においては全ての原子は 4 配位であり、またボンド角は  $sp^3$  の角度に近いが、唯一 90 度のボンド角が存在する。Si および Ge においては 4 配位構造は一般的に安定であることが期待される。そこで藤本 (東京大学博士研究員) は、押山、是常 (東工大)、斎藤、三宅 (産総研) とともに、Si および Ge に対するこの bct 構造の安定性と電子構造を、密度汎関数法局所密度近似による原子構造最適化計算と GW 近似による準粒子スペクトル計算で調べた。その結果、bct 構造が図 3 のように、ダイヤモンド構造に比べて約 7% の体積膨張で最安定となる新しい結晶相であること、-100 kbar の負の圧力でダイヤモンド構造から相転移を起こし得ること、bct Si は約 0.5 eV のギャップをもつ半導体であること、bct Ge は  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  のキャリアをもつ半金属であることを見出した。この bct 構造では、全ての原子は、ダイヤモンド構造と同様に、最近接原子と 4 配位をとっており、その構造での金属化は極めて興味深い。

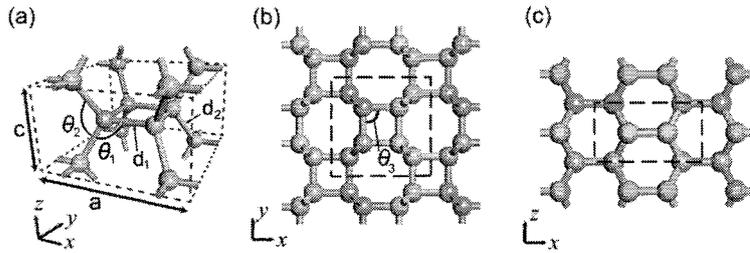


図2：新しい体心立方格子構造

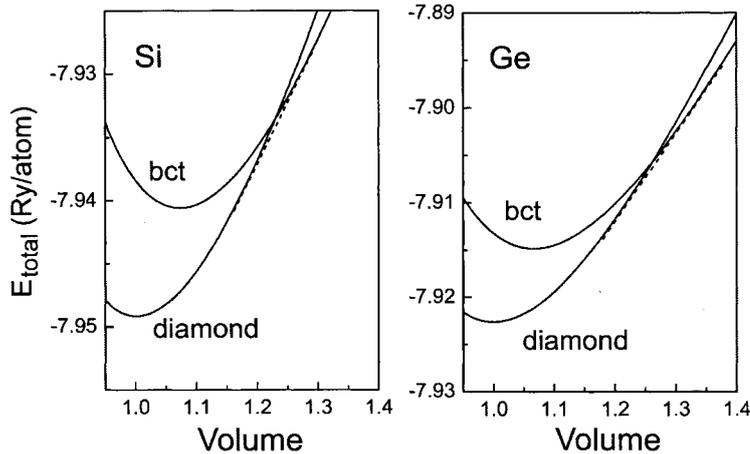


図3：bct Si および bct Ge での全エネルギーの体積依存性

#### 炭素ナノチューブ中の複原子空孔の構造と電子状態

Berber は押山とともに、炭素ナノチューブ中の複原子空孔の構造決定と生成エネルギーおよび対応する電子状態の計算を密度汎関数法で行った。単原子空孔の生成エネルギー（約 5 eV）の和に比べて、大きな結合エネルギーのために大きく安定化すること、構造的には周囲原子による 5 員環と 8 員環の生成がその安定化の起源であること、周囲原子の再結合の方向により、特長的な生成エネルギーの変化が生じること、誘起される電子状態は STM ないしは STS 実験により検出可能であること、等が明らかとなった（図 4）。

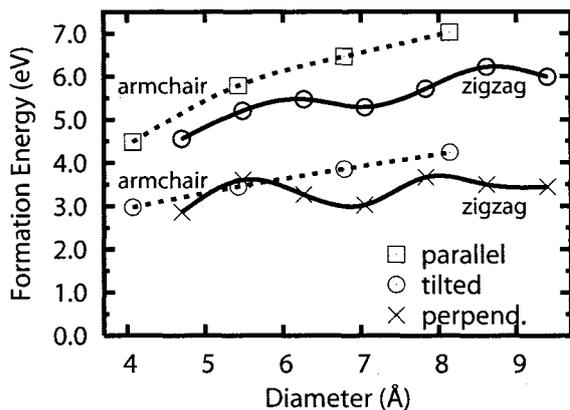


図4：armchair および zigzag 炭素ナノチューブにおける複原子空孔の生成エネルギーのチューブ径依存性。ボンド再結合の方向（チューブ方向に対して平行、垂直、傾き）に依存して生成エネルギーは異なる

## 4 発表論文と招待講演

### 発表論文

- ★(1) K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Possible Mechanism of Proton Transfer through Peptide Groups in the H-pathway of the Bovine Cytochrome c Oxidase" Journal of the American

Chemical Society **129**, 9663-9673 (2007).

- (2) M. Boero, "Excess electron in water at different thermodynamic conditions" *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 12248-1226 (2007).
- ★(3) K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Quantum Effects in Double-Walled Carbon Nanotube Capacitor" *Phys. Rev. B* **76**, art no 155436 (2007)
- ★(4) K. Takai, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Ge Vacancies at Ge/Si Interfaces: Stress Enhanced Pairing Distortion" *Phys. Rev. B* **77**, 045308 (2008).
- ★(5) J.-I. Iwata, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Large-scale density-functional calculations on silicon divacancies" *Phys. Rev. B* **77**, art. no. 115208 (2008).
- ★(6) S. Berber and A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of Divacancy in Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. B* **77**, art. no. 165405 (2008).

#### 国際会議招待講演

- ★(1) A. Oshiyama, "Proton Transfer in Cytochrome c Oxidase using CPMD + Metadynamics" Roberto Car 60-th Birthday Symposium, (Trieste, June 21-23, 2007).
- ★(2) A. Oshiyama, "Density-Functional Approach to Nano- and Bio-Materials" ICYS(NIMS)-ICMR(UC Santa Barbara) Summer School on Nanomaterials (Tsukuba, July 23-28, 2007).
- ★(3) A. Oshiyama, "Microscopic Mechanisms of Proton Transfer in Cytochrome c Oxidase: Car-Parrinello Metadynamics Approach" Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium (Osaka, September 26-28, 2007)
- ★(4) M. Boero, "Reactive simulations for biochemical processes: the example of cytochrome c oxidase", Materials-Biology Interface: A Simulation Approach, Institute of Physics and Chemistry of Materials (IPCMS), (Strasbourg, France, March 2008) .
- (5) M. Boero, "Computer simulations from silicon to DNA: nanoscience in a virtual laboratory: From Micro to Nanotechnologies", International Workshop, Italian Cultural Institute, (Tokyo, May 2007).
- (6) M. Boero, "ATP Synthase and Cytochrome c Oxidase: Reactive Simulations for Biochemical Processes", 10<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN10), (Hiroshima , October 2007).

# 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

## Predicting reaction rate of human β-galactosidase using molecular simulations

### 分子シミュレーションを用いたケミカルシャペロン療法の作用機序説明

○ 柚木克之、徐広幸、榊原康文（慶應義塾大学理工学部）

#### 1 研究目的、内容

ケミカルシャペロン療法は、ライソゾーム酵素の阻害剤を与えることによってその酵素の変異体を救済する療法である。変異体が救済され、酵素の細胞内活性が回復するまでのストーリーは、1；変異体酵素に阻害剤が結合し安定化する、2；変異体酵素が分解されずにライソゾームに輸送される、3；ライソゾーム内においては変異体酵素と阻害剤の結合強度が弱くなり、また本来の基質が過剰に蓄積するので変異体酵素が正常に働く、というものである。ここで1、2の段階は実験的に確かめられているが、3の段階は予想されているストーリーであり、結合強度が弱くなる要因はライソゾーム内における低 pH の影響ではないかと考えられている。

本研究はヒトβ-ガラクトシダーゼに作用する阻害剤の探索と低 pH 条件化における阻害剤と酵素の結合強度の低下について、分子動力学シミュレーションを用いて解析した。

#### 2 研究方法、計算方法

まず、ヒトβ-ガラクトシダーゼの立体構造予測を行った。ホモロジーモデリングにより構造を予測したのち、分子動力学法を用いて最適化した。テンプレートにはアオカビβ-ガラクトシダーゼを選択した。ホモロジーモデリングには3D-JURY、分子動力学法の実行にはAMBER9を用いた。

次に、阻害剤探索のため、結合強度を予測する化合物を決定した。既にケミカルシャペロン療法の候補となっているNOEVとその類似化合物10種（図1）を用意した。

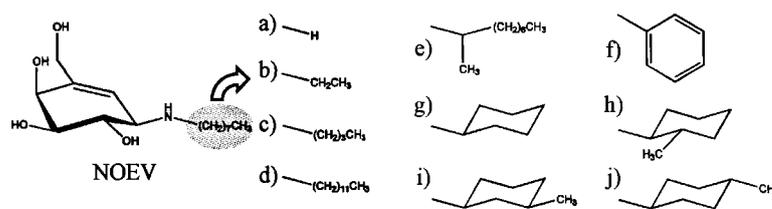


図1 実験に用いた化合物

それら11種の阻害剤、および阻害剤候補について、それぞれ

AUTODOCK4を用いてヒトβ-ガラクトシダーゼとドッキングさせた。その際にはアオカビβ-ガラクトシダーゼとガラクトース複合体の構造を参考にAUTODOCK4の出力結果の中から1~2配座を選出した。その後、AMBER9によって400psの分子動力学シミュレーションを行った。

結合強度は結合自由エネルギーで評価した。シミュレーションで得られた結果よりMMPBSAを用いて結合自由エネルギーを計算した。

また、中性条件時との変化を見るため、低 pH 条件で同様の実験を行った。低 pH 状態は酵素のイオン性残基の水素化状態を調節することで実現し、化合物はNOEVのみを用いた。イオン性残基の水素化状態を判断する際にはPROPKAを用いた。PROPKAはタンパク質のイオン性残基についてプロトンの解離定数pKaを予測するツールである。条件として考えるpHよりpKaが高ければその残基は水素付加状態、低け

ればイオン状態と判断した。水素化状態を判断したのち、ドッキング、シミュレーション、結合自由エネルギー予測を行った。

### 3 研究成果

ホモロジーモデリングの際に得られたヒトβ-ガラクトシダーゼとアオカビβ-ガラクトシダーゼのアラインメントでは、前半部分がより高い相同性を示し、両酵素の活性残基も一致していた。この前半部分が糖質分解酵素によく見られるTIMバレルを構成しており、精度よく構造予測できたと考えられる。

この構造にNOEVをドッキングさせ、各化合物の結合自由エネルギーを予測した結果を図2に示す。これら11種の化合物の中ではNOEVの結合自由エネルギーが最も低くなった。これはNOEVの結合強度が最も強いということであり、残念ながらより結合強度の強い化合物の発見には至らなかった。

PROPKAを用いてイオン性残基のpKaを予測した結果を表1に示す。pH7からpH5の変化において水素化状態に変化のある残基、つまり、 $pK_a > 5$ である残基は131番目及び188番目のグルタミン酸のみであった。188番目のグルタミン酸残基は活性残基の一つで水素供与体である。つまり、ヒトβ-ガラクトシダーゼが正常に機能するためにはこの残基が水素を保持していなければならない。よってヒトβ-ガラクトシダーゼが正常に働くpH5の条件で188番目のグルタミン酸が水素化されるという予測は生物学的に妥当な結果であり、このPROPKAの結果をもとに水素付加されたヒトβ-ガラクトシダーゼがpH5の条件を再現しているという判断も信頼できると考えられる。

上記の結果を受けて、131番目および188番目のグルタミン酸を水素付加状態にした酵素と188番目のグルタミン酸のみ水素付加状態にした酵素の2種の酵素を用意した。これらの酵素にNOEVをドッキングし、シミュレーションを実行したのち結合自由エネルギーを予測した。結果を表2に示す。この結果より、pH5ではpH7のときより結合自由エネルギーが高い、つまりライソゾーム内ではヒトβ-ガラクトシダーゼに対するNOEVの結合強度が弱くなるということが出来る。これはケミカルシャペロン療法において予想されている作用機序を支持する結果である。

### 4 発表、出版実績または予定

(★) 徐広幸、柚木克之、榊原康文：Molecular simulations toward predicting free energy change of Human beta-galactosidase-NOEV complex、日本生物物理学会第45回年会、ポスター番号1P044、2007

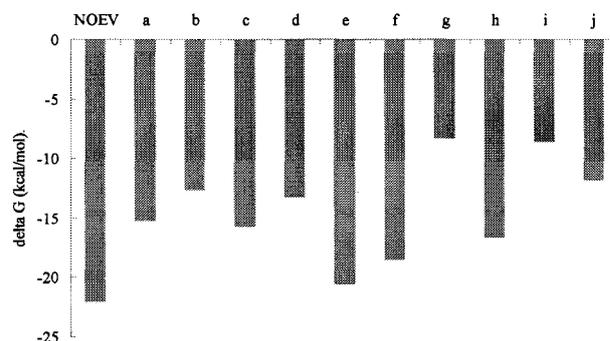


図2 各化合物の結合自由エネルギー予測結果

表1 PROPKAによるpKaの予測結果

(+: protonated, -: not protonated)

	Predicted pKa	pH7	pH5
131GLU	6.32	-	+
188GLU (proton donor)	5.60	-	+
others	<5	-	-

表2 結合自由エネルギーのpH依存性

Protonated GLU	188	131 & 188	None
pH	5	5	7
ΔG(kcal/mol)	-16.96	-16.57	-22.06

# 化学反応および生体分子系における選択性と統計性の原理的理解

## Understandings of Principle of Selectivity and Stochasticity in Biomolecules and Chemical Reactions

○小松崎 民樹、寺本 央、馬場 昭典、清 一人（北海道大学電子科学研究所）

### 1 研究目的、内容

#### 1. 1 背景

B. C. Dian ら (J. Chem. Phys. 120, 133-(2004)) の実験により、36 原子からなる N-acetyl-tryptophan methyl amide (NATMA) と呼ばれるアラニンとプロリンからなるジペプチドの末端をメチル基によって修飾した比較的大きな生体高分子に対してもモード選択性が存在することが示された。ここでモード選択性がみられたとは、初期に分子のどの振動モードを励起するかによって異なる終生成物が得られたことを示す。この現象は、分子の振動緩和の時間スケールが分子の構造転移の時間スケールよりも十分短いために、分子がどのような構造転移反応を起こすのかはどの振動状態から出発したかには依存せず、構造転移反応の際に分子が通過するサドル近辺の相空間体積の比によって確率的に定まる、という標準的な化学反応論の枠内では決して説明できない。また、多くの化学者は NATMA のようなモード選択的な挙動は、特殊な少数原子系のみにおいて観測される病的な振舞いであり、分子が大きくなればなるほど化学反応は標準的な化学反応論で仮定されているように統計的になるだろうと信じてきたので、この実験結果はインパクトを持って受けとられた(Science 296, 2369-(2002))。下図にこの実験の結果を示すが、図の左のようにこの分子は A,B,C という 3 つの主要な配座異性体を持っている。また左の図は各配座から出発したときに得られる終状態分布の triangle plot であり、配座 C から出発したとき(青)は $\Psi$ 、 $\Phi$ のどちらを励起したかによって異なる終状態分布が得られたことを示す。

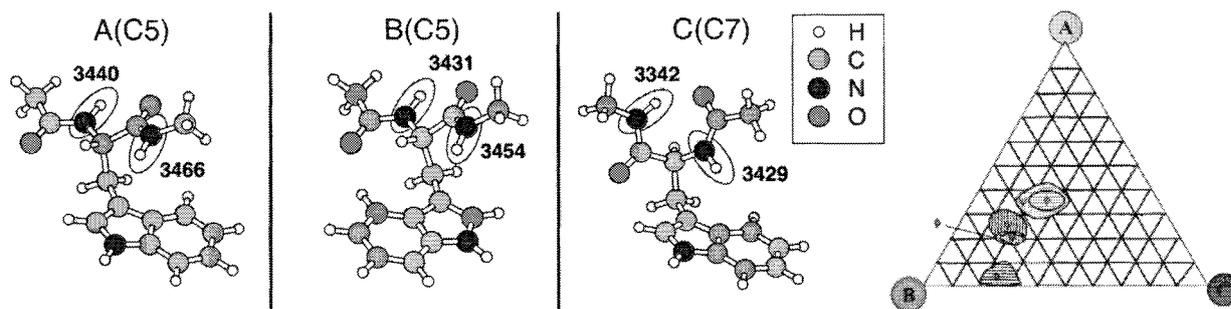


図 1. NATMA における 3 つの主要な配座(左)と ( $\Psi, \Phi$ )NH 振幅振動を振動励起したときの終状態分布(右)  
(D. A. Evans et al., J. Chem. Phys. 120, 148-(2004))

先行研究としては、D. A. Evans ら (D. A. Evans et al., J. Chem. Phys. 120, 148-(2004)) によって amber99 力場を用いたポテンシャル地形の解析がなされ、この分子は約 170 もの極小構造が存在する複雑なエネルギー地形をもっていること、J. K. Agbo ら (J. K. Agbo et al., J. Chem. Phys. 123, 124304 (2005)) によって構造選択性と呼ばれる、初期条件としてどの構造を選ぶかで終状態分布が異なるというモード選択性とは別の実験事実が説明されたのにとどまっています、モード選択性自体を説明する理論的な枠組みは存在しない。よって、モー

ド選択性を説明でき、それを利用した制御を可能とするような新しい化学反応論の構築が必要とされている。

## 1. 2 目的と内容

以上のような背景を受けて、本研究の目的は NATMA のモード選択性の存在を支えている背後の相空間構造を解明することを通し、より一般的な分子に対して、どのような条件下でモード選択性が生き残るのかということやモード選択性が生き残っている場合にはその選択性を制御することが可能なのか、ということを解明することである。

具体的には、まず分子動力学計算を用いて、B. C. Dian らの実験結果を再現し、異なる初期条件から出発した軌道がお互いに A, B, C のどの終生成物に行き着くのかを同定し、各初期条件を A, B, C のどの終状態に行き着いたかで分類する。3 種類に分類された初期条件が初期条件の空間の中でどのように分布しているのかを調べる。配座異性体 C から出発したときには、どの振動励起状態から出発するかによって終生成物が異なることを意味するので、終状態は初期状態の記憶を残している。このことは終状態によって 3 種類に分類された初期状態の空間では、3 種類の点が一様に分布するのではなく、ある秩序を持って分布していることが予想される。一方、A, B から出発して同様の解析をすると、3 種類の点が一様に分布していることが予想される。以上の予想を検証することにより、分子がどのような条件でモード選択性ないしは従来の RRKM 的な振る舞いを見せるのかということを明らかにする。

## 2 研究方法、計算方法

NATMA の実験結果を再現するためには、電子状態計算プログラム Gamess を用いる。計算手法としては NATMA の構造緩和の時間スケールである数十 ps 程度の軌道のサンプルを十分とることができるように、AM1 を用いる。実際に、AM1 で計算された各平衡構造 A, B, C の周りでの振動数は、IR の実験で帰属された振動数と数十  $\text{cm}^{-1}$  程度しかずれが無かったことから、少なくとも平衡構造周りにおいては妥当なポテンシャルであると推察される。また、分子動力学計算を行うに当たっては、武次らによって開発された drc をもちいる。初期条件としては、励起する  $(\Psi, \Phi)$ NH 伸縮振動に 1.5 振動量子、他の振動モードにゼロ点エネルギーを drc のオプション VIVENG を用いて指定した。しかし、この drc のオプションでは振動運動の初期位相を連続的に変化させることができないので、申請者らはその部分を改良し、実行のたびに各振動運動の初期位相をランダムに割り当てることができるように改良した。NATMA のポテンシャル地形の概形を得るための分子動力学計算には、プログラムとしては amber99、フォースフィールドも amber99 にねじれ角のポテンシャルに修正をくわえたものを用いた。

## 3 研究成果

はじめに、amber99 力場を用いて、NATMA 分子がどの程度複雑なエネルギー地形を持っているのかを検証した。その結果、図 2 の左(次のページ)にみられるように、NATMA 分子が持っているエネルギー地形は、単分子反応のような単純な地形ではなく、入り組んだ複雑な地形をしていることがわかる。また、室温でのダイナミクスでも NATMA は構造転位をする際にならざるファーストランクのサドルを越えるのではなく、頻繁に高次のランクのサドルを行き来していることが、局所基準座標解析をして、軌道の各点の周りに何方向下る方向があるのか、ということ計算することによって解明された。

次に、Gamess を用い、B. C. Dian らの実験結果の再現を試みた。本研究では、比較のために実験に於いてモード選択性がみられなかった配座 A からとモード選択性がみられた配座 C から出発する場合の 2 通りの場

合について分子動力学計算を行った。サンプルの数はそれぞれ 200 軌道とし、軌道の長さは NATMA の構造緩和の時間スケールよりも長い 50ps と設定した。実際、50ps において分布がある平衡値に収束することを確認した。その解析の結果、配座 A から出発した場合には終生物の比は図 2 の真ん中に示すようにどちらの NH 伸縮振動を励起するかによらず 10fs 程度の短い時間で二つの分布はほぼ一致していることがわかった。このことは、配座 A が構造転位反応を起こす前に内部で振動状態が緩和したためと考えられる。一方、配座 C から出発した場合には図 2 の左に示すようにお互いの分布は 50ps 経ったあとでも有意に違う分布となっていることがわかった。 $\psi$  を励起した方が A の収量が  $\phi$  の場合よりも多いという実験的な傾向(図1, 右)ともよく一致していることがわかる。以上のように、AM1 のような比較的精度の低いポテンシャルを用いてもモード選択性を再現できたことは、このモード選択性の背後にある相空間の構造が構造安定であるということを示唆する。今後は、以上のような配座 C で NH 伸縮振動の遅い緩和がなぜ引き起こされているのか、および、モード選択性の有無を決めているのは、相空間のいかなる構造なのかということ、本研究で得られた配座 A と配座 C から出発した軌道群を比較検討することによって解明する。

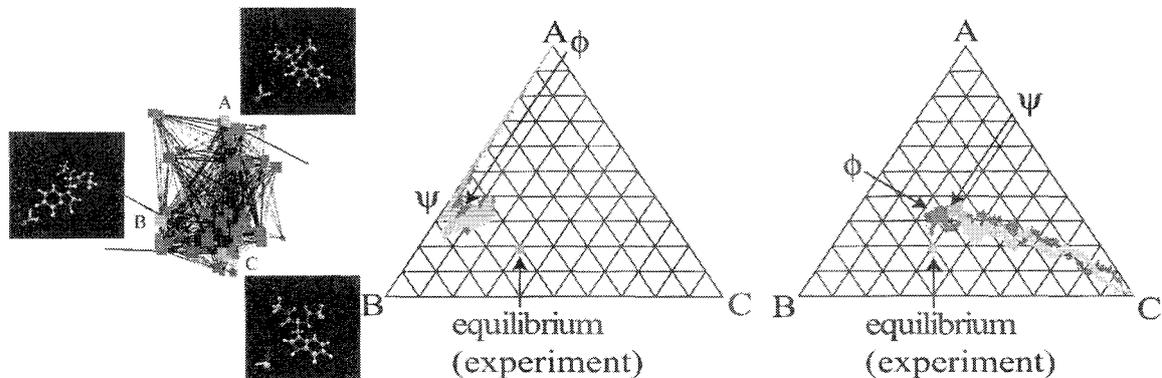


図 2. NATMA のエネルギー地形の様子(左、ネットワークの頂点が NATMA の各極小構造、辺の太さが分子動力学計算でどの程度頻繁に行き来するの、頂点同士の空間的な近さはその頂点に対応する極小構造同士が似ているということを表す。)、配座 A から出発し( $\Psi, \Phi$ )NH 振幅振動を振動励起したときの分布の時間発展の様子(中)、配座 C から出発し( $\Psi, \Phi$ )NH 振幅振動を振動励起したときの分布の時間発展の様子(右)

#### 4 発表、出版実績または予定

発表実績(2008)

Akinori Baba, Tamiki Komatsuzaki "Effective energy landscape from single molecule time series" the 9th RIES-Hokudai International Symposium, Creative Research Initiative "Sousei", Sapporo, Jan. 27, 2008

Hiroshi Teramoto, Tamiki Komatsuzaki "A method to extract intermittent regular and chaotic behavior and their local properties from 1-dimensional time series" the 9th RIES-Hokudai International Symposium, Creative Research Initiative "Sousei", Sapporo, Jan. 27, 2008 ★

Tamiki Komatsuzaki "Construction of an Effective Free Energy Landscape from Single-Molecule Time Series" 1st Annual Protein and Peptide Conference, BIT's 4th Life Spring Forum, Shenzhen, April 22-24, 2008 (invited)

Li Chun Biu, Tamiki Komatsuzaki "Capturing the Multiple-Time-Scale Dynamical State-Space-Network in the Time Series of Single Molecule Experiment" 1st Annual Protein and Peptide Conference, Shenzhen , April 22-24, 2008 (poster)

出版実績(2007-2008)

Akira Shojiguchi, Chun Biu Li, Tamiki Komatsuzaki, and Mikito Toda 『Erratum: Fractional Behavior in Multi-Dimensional Hamiltonian Systems Describing Reactions』 **Physical Review E 77, 019902(E) (2008)** [PDF]

Chun Biu Li, Haw Yang, and Tamiki Komatsuzaki 『Multiscale Complex Network of Protein Conformational Fluctuation Buried in Single Molecule Time Series』 **Proceedings of National Academy of Sciences USA, 105, 536-541 (2008)**.

Akira Shojiguchi, Chun Biu Li, Tamiki Komatsuzaki, and Mikito Toda 『Dynamical Foundation and Limitations of Statistical Reaction Theory』 **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation 13, 857-657 (2008)** [PDF]

Akira Shojiguchi, Chun Biu Li, Tamiki Komatsuzaki, and Mikito Toda 『Fractional Behavior in Multi-Dimensional Hamiltonian Systems Describing Reactions』 **Physical Review E 76, 056205(14pages) (2007)**[PDF].

Akinori Baba and Tamiki Komatsuzaki 『Construction of effective free energy landscape from single molecule time series』 **Proceedings of National Academy of Sciences USA 104(49), 19297-19302 (2007)**.

Yasuhiro Matsunaga, Chun Biu Li, and Tamiki Komatsuzaki 『Anomalous Diffusion in Folding Dynamics on Minimalist Protein Landscape』 ' **Physical Review Letters 99, 238103 (2007)**[PDF].

Masahito Kinoshita, Kiyoto Kamagata, Akio Maeda, Yuji Goto, Tamiki Komatsuzaki and Satoshi Takahashi 『Development of a technique for the investigation of folding dynamics of single proteins for extended time periods』 **Proceedings of National Academy of Sciences USA 104, 10453(2007)**

出版予定

Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki, 『Probing remnant invariants to mediate energy exchange in highly-chaotic many-dimensional system』 , submitted to Physical Review E (R).★

Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki 『Extracting slowly varying actions buried in a deep potential well in chemical reactions』 to be submitted for publication. ★

Hiroshi Teramoto and Tamiki Komatsuzaki, 『Dynamical System Approach in Complex Network Reconstructed from Time Series』 , to be submitted for publication. ★

Mustafa Demirplak and Tamiki Komatsuzaki 『Dynamical Modules in Complex Network Buried in Time Series』 to be submitted for publication

Chun Biu Li, Mikito Toda, and Tamiki Komatsuzaki 『Bifurcation of Transition States in Many-Degrees of Freedom Chemical Reactions』 to be submitted for publication.

Chun Biu Li, Haw Yang, and Tamiki Komatsuzaki 『Scale-Free Properties in Multiscale Complex Networks Reconstructed from Single-Molecule Time Series』 , **Journal of Physical Chemistry B** submitted for publication.

Yasuhiro Matsunaga, Chun Biu Li, and Tamiki Komatsuzaki 『Collectivity at Different Space and Time Scales in Multiscale Protein Dynamics』 **Physical Review E** submitted for publication.

# 分子動力学計算を用いた、RNA 結合タンパク質 Pumilio の塩基認識特異性の研究

## Molecular dynamics study on sequence-specific recognition mechanism of RNA-binding protein, Pumilio

○栗崎以久男(神大・自然科学) 田中成典(神大・人間発達環境)

### 1 研究目的、内容

RNA-binding protein(RBP)とは、RNA の塩基配列や高次構造を認識、結合するタンパク質であり、種々の RBP は特定の RNA の安定化、分解、翻訳調節などに関与する。RBP の一種である Pumilio では結合部分のアミノ酸を置換して特異的認識配列を変えることに成功しており[1,2]、天然の RBP の RNA 結合部位に、適当なアミノ酸変異を導入することで、目的とする RNA に特異的に結合する人工 RBP がデザインでき、分子内イメージングや、翻訳制御など様々な用途に役立てられると期待されている。Pumilio の RNA 結合ドメイン、Puf ドメインは 36 残基を単位とした 8 個のリピートからなり、各リピートには潜在的に RNA 塩基と水素結合を形成するアミノ酸残基が備わっている。一見すると、Pumilio は 8 塩基からなる塩基配列を特異的に認識するように思われるが、生化学実験から Puf ドメインは 5'UGU3' という、3 塩基からなる配列が特異的認識において重用であることが分かっている。立体構造上は、2 番目から 8 番目までのリピートが各々、アミノ酸との水素結合を形成しているが、配列特異的認識に関与しているものは三箇所のみで、残りリピートは配列特異的認識をしないことになる。そこで私たちは、Pumilio-RNA 複合体の分子動力学計算を行い、各リピートと塩基の結合界面での水素結合形成、破壊の頻度など、局所的構造に由来する性質を解析し、結合特異性に関与するリピートと、関与しないリピート間の違いを検証することで、RNA 結合タンパク質 Pumilio の塩基配列特異的認識機構の解明を試みた。

### 2 研究方法、計算方法

分子動力学計算ソフトウェア AMBER9 [3]を用いて 7.88 ナノ秒の分子動力学計算を行った。立体構造として Protein Data Bank に登録されている Pumilio-RNA 複合体 (PDBID: 1M8Y)を用いた。AMBER9 に用意された立体構造編集モジュール LEaP で X 線には映らない水素原子や、欠損残基を補完して初期構造とした。系を水和し、イオンを加えて中性化した後に、緩和を行った。その後の等温(300 K)、定圧(1 atom)過程の分子運動計算を行い運動状態のトラジェクトリーを解析した。水素結合の解析には AMBRE に含まれている解析用モジュール、ptraj を用いた。分子モデルの描画には Visual molecular dynamics[4]を用いた

### 3 研究成果

#### 3.1. 計算結果と考察

計算から得られたトラジェクトリーのうち、平均自乗距離(RMSd)が安定している 1.88 ナノ秒以降の 6 ナノ

秒(トラジェクトリーの幅は1ピコ秒)を解析した。アミノ酸側鎖-塩基間での水素結合を計算・解析し(表.1)、特異的認識部位と、非特異的認識部位についてどのような違いが見られるかを調べた。その結果、(a)2つのアミノ酸と水素結合を形成する塩基と、(b)1つのアミノ酸と水素結合を形成する塩基、の二通りに各リピートが分類された(図.2)。特異的認識配列である5'UGU3'は(a)に含まれる。また、それ以外にも3'末端のU19,A20も(a)のタイプに属することから、5'UGU3'に準じて、特異性をもつと考えられる。一方、(b)に分類された塩基は、複合体の安定化には関与するが、特異性は持たないと考えられる。

### 3.2. 今後の展望

今回、結合界面での水素結合のパターンという形で、塩基認識特異的部位の違いが明らかになった。しかし、各リピートは潜在的にRNAの塩基と水素結合を形成することが可能であると考えられる。今後の展望としては、(b)タイプ、即ち1つのアミノ酸しか塩基の水素結合に関与しないリピートを改変して、(a)のタイプに変えられるかを検証することを考えている。結合強度の定量的な比較を行なうために、AMBER10から導入された自由エネルギー計算を行う予定である。また、今回は言及しなかったRNA側の安定構造について、レプリカ交換MDを用いてアプローチしていく予定である。

## 4 発表、出版実績または予定

本研究成果は日本コンピューター化学会から出版されている”Journal of computational chemistry Japan”に投稿する予定である。

### [引用文献]

[1] Cheong, CG., Hall, TM., “Engineering RNA sequence specificity of Pumilio repeats”, PNAS, 2006, vol 103, pp. 13635-9.

[2] Ozawa, T., Natori, Y., Sato, M., Umezawa, Y., “Imaging dynamics of endogenous mitochondrial RNA in single living cells”, Nature Methods, 2007, vol. 5, pp. 413-419.

[3] <http://amber.scripps.edu/>

[4] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics", J. Molec. Graphics, 1996, vol. 14, pp. 33-38.

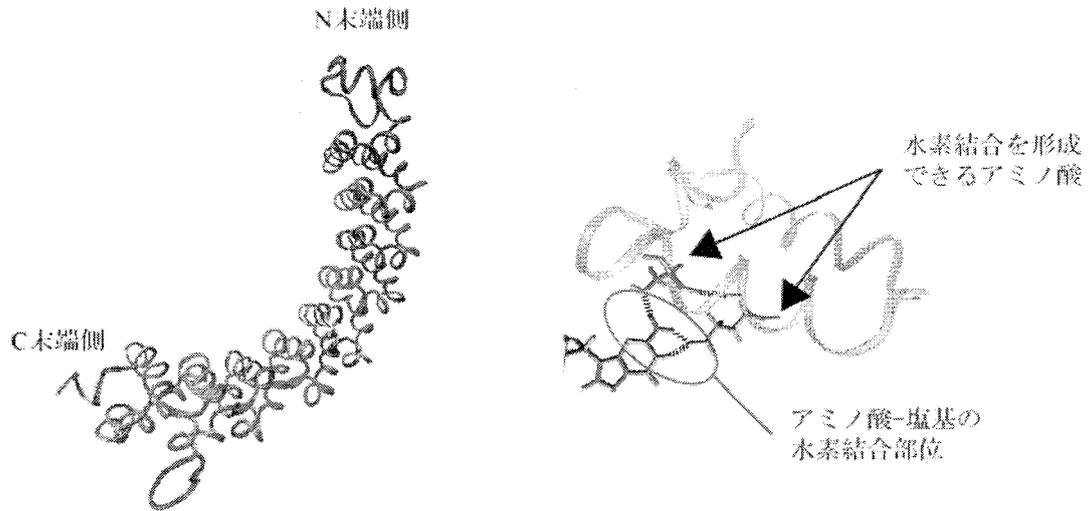
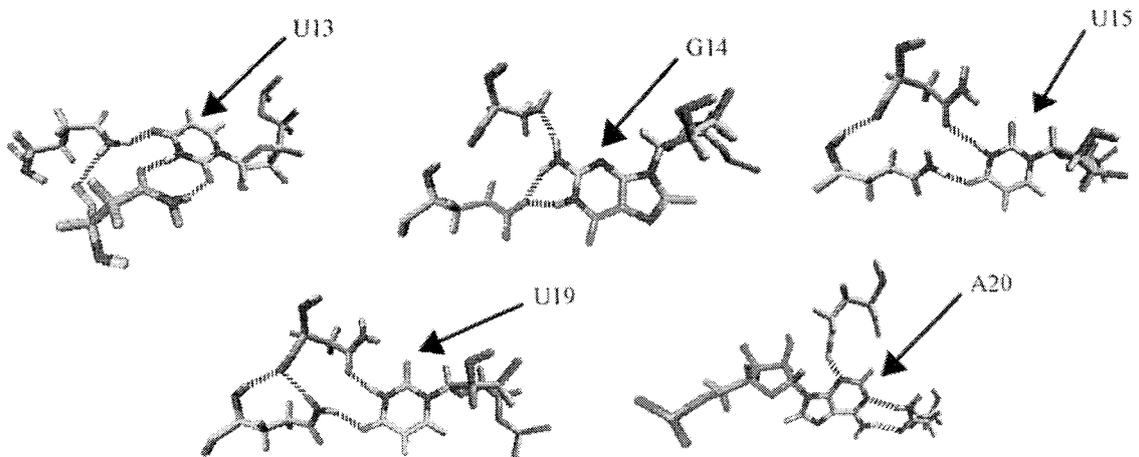
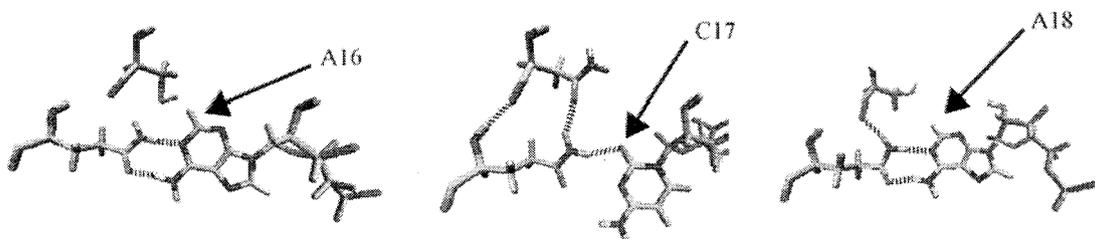


図1. 左: *Pumilio*のRNA結合ドメイン、Pufドメイン。奇数番目のリピートは青、偶数番目のリピートは緑で表している。右: リピート中のRNA結合残基-塩基間の水素結合リピートは3本の $\alpha$ -ヘリックスからなり、2本目にヘリックスから塩基と直接相互作用するアミノ酸側鎖がある。この例は7番目のリピート。



(a) 塩基が2つのアミノ酸と同時に水素結合を形成する



(b) 塩基が1つのアミノ酸と水素結合を形成する

図2. アミノ酸側鎖-塩基間の水素結合形成

base	amino acid	donor	acceptor		%occupancy	lifetime	
						average	max
A11	Tyr	:217@OH	:350@H61	:350@N6	3.62	1.7	7
	His	:350@N1	:253@HD21	:253@ND2	23.98	1.7	9
U12	Arg	:351@O4	:339@HZ2	:339@NZ	0.07	1	1
	Arg	:351@O4	:336@HZ3	:336@NZ	0.07	2	3
	Arg	:351@O4	:336@HZ2	:336@NZ	0.07	1	1
	Arg	:351@O4	:339@HZ3	:339@NZ	0.03	1	1
	Arg	:351@O4	:339@HZ1	:339@NZ	0.03	1	1
U13	Asn	:295@OD1	:352@H3	:352@N3	70.65	3.6	34
	Gln	:352@O4	:299@HE21	:299@NE2	88.55	8.9	56
	Gln	:352@O2	:295@HD21	:295@ND2	68.27	3.4	33
G14	Gln	:256@OE2	:353@H1	:353@N1	58.98	2.5	16
	Ser	:252@OG	:353@H22	:353@N2	49.5	2.1	13
	Gln	:256@OE2	:353@H21	:353@N2	46.15	1.9	13
	Gln	:256@OE1	:353@H1	:353@N1	0.05	1	1
	His	:353@N3	:253@HD21	:253@ND2	7.4	1.4	5
U15	Asp	:216@OD1	:354@H3	:354@N3	51.93	4.3	39
	Gln	:354@O4	:220@HE21	:220@NE2	88.12	8.6	78
	Gln	:354@O2	:216@HD21	:216@ND2	23.97	2.2	14
A16	Gln	:184@OE1	:355@H61	:355@N6	61.05	2.8	25
	Gln	:355@N1	:184@HE21	:184@NE2	85.37	7.1	54
C17	Gln	:148@OE1	:356@H41	:356@N4	23.25	2.8	44
	Gln	:356@N3	:148@HE21	:148@NE2	22.82	2.1	15
	Gln	:356@O2	:148@HE21	:148@NE2	51.87	2.9	21
A18	Gln	:112@OE1	:357@H61	:357@N6	50.27	2.3	18
	Gln	:357@N1	:112@HE21	:112@NE2	92.98	14.7	129
U19	Asp	:72@OD1	:358@H3	:358@N3	71.48	3.6	22
	Gln	:358@O4	:76@HE21	:76@NE2	84.83	6.9	51
	Asp	:358@O2	:72@HD21	:72@ND2	38.6	1.7	11
A20	Gln	:40@OE1	:359@H61	:359@N6	78.83	5.4	56
	Gln	:359@N1	:40@HE21	:40@NE2	94.25	18.1	128
	Gln	:359@N3	:33@HE22	:33@NE2	8.27	1.9	7
	Arg	:359@N7	:37@HH21	:37@NH2	0.98	1.3	3
	Arg	:359@N7	:37@HH11	:37@NH1	0.02	1	1

表 1. RNA塩基とアミノ酸側鎖の水素結合形成

donor: 電子を提供する原子 acceptor: 電子を受け取る原子 lifetime: 水素結合の生存時間(単位:ピコ秒)

%occupancy: 解析したトラジェクトリーの中で、水素結合が形成されていた割合

イタリック: 特異的認識に重要とされる塩基 青太字: 結合界面のアミノ酸

# 分子配座と安定性・反応性に関する理論研究

## Theoretical studies of conformational effect on stabilization and reactivity.

○友田 修司、金野 大助、鈴木 康光、平良 俊一、宮沢 秀男（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するため、反応機構を考える際には困難が多い。そこで我々は、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 Gaussian03 プログラムを用いて行った。構造最適化およびエネルギー計算には主に計算手法として HF、MP2 および様々な DFT 法を用いた。基底関数は 6-31G(d)~6-311++G(3df,3pd)を場合に依りて用いた。また、分子の結合や電子状態を検証する手段として NBO5.0 を使用した。

### 3 研究成果

#### 1,2-dihalodiazene の cis 効果

diazene および 1,2-dihalodiazene ( $XN=N X$ ;  $X = F, Cl, Br$ ) は実験および理論研究により、(1)  $X = H, F$  のとき *cis* 体の方が安定に存在することおよび (2)  $X = Cl, Br$  のときはいずれの異性体も安定に存在しないことが知られている。そこで我々は、理論計算を用いることにより 1,2-dihalodiazene の安定化効果因子の解明を目指した。

実験で得られている構造パラメータおよび *cis-trans* 間のエネルギー差を良く再現した BP86/6-311++G(3df,3pd)/MP2/6-311++G(3df,3pd)レベルによる計算結果を用いて、NBO 解析により electron delocalization の検証を行ったところ、 $\sigma_{NX} \rightarrow \sigma_{NX}^*$  および  $n_N \rightarrow \sigma_{NX}^*$  の二つの

antiperiplanar 効果 (AP 効果) が *cis* 体の安定化に大きく寄与していることが示された (表 1)。またハロゲン原子が F、Cl、Br と変化するに従って AP 効果は増大し、それに伴って N=N 結合が短くなり、一方 X-N 結合は通常のハロゲン-窒素結合よりも長くなっていることが明らかとなった。つまりハロゲン原子が大きくなるにつれて AP 効果が X-N 結合を不安定化させ、一方で N=N 結合を N=N 結合すなわち窒素分子の構造に近づけていると推察された。以上の結果より、1, 1,2-dihalodiazene の *cis* 効果および  $X = Cl, Br$  のときの不安定性はともに、結合間における電子の超共役安定化効果によって引き起こされていることが示唆された。

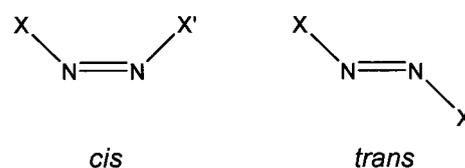


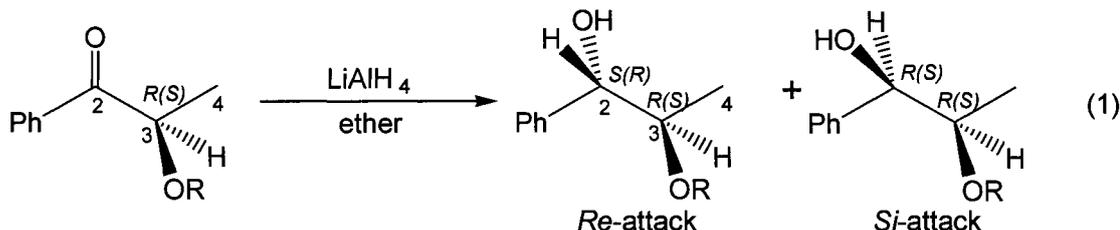
図 1. *cis* and *trans* isomer of 1,2-dihalodiazene ( $X = F, Cl, Br$ )

X	isomer	AP&SP effect		LP effect		$\Delta E_{AP+SP} + \Delta E_{LP}$
			$\Delta E_{AP+SP}$		$\Delta E_{LP}$	
F	<i>cis</i>	34.88	16.42	43.08	6.58	23.00
	<i>trans</i>	18.46		36.50		
Cl	<i>cis</i>	48.86	22.54	27.28	2.34	24.88
	<i>trans</i>	26.32		24.94		
Br	<i>cis</i>	60.50	17.34	14.66	1.20	18.54
	<i>trans</i>	43.16		13.46		

表 1. NBO 2<sup>nd</sup> order perturbation analysis of *cis*- and *trans*-1,2-dihalodiazenes (calculated at BP86/6-311++G(3df,3dp)/MP2/ 6-311++G(3df,3dp) level (kcal mol<sup>-1</sup>)).

#### α-アルコキシ置換カルボニルのヒドリド還元

我々はこれまでにα-メトキシフェニルプロパノン(1)の LiAlH<sub>4</sub>還元について、*Re*-attack が優先的に起きることを実験によって、また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ていることを理論計算によって見出していたが、アルコキシ基をアリールオキシ基にした場合 (2, 3)、理論計算で求められたキレート遷移状態構造から予測される選択性は、実験値とは異なるものとなった。そこで溶媒分子が反応機構に関わってくる可能性を考慮し、溶媒分子をあら



わにしたシミュレーションにより反応機構を検討した。その結果、LiAlH<sub>4</sub>還元反応の初期錯体構造において、溶媒のエーテル分子が2つ Li に配位した構造が最も安定な構造として存在し、遷移状態においても溶媒が Li 原子に配位することで安定化されることを見出した。溶媒が配位した遷移状態をもとに算出された選択性は実験結果を高精度で再現したことから (表 2)、溶媒が面選択性に大きく影響を与えていることが示唆された。

R	Calc.		Exp.	
	<i>Re</i>	<i>Si</i>	<i>Re</i>	<i>Si</i>
Me (1)	91.9	8.1	93	7
Ph (2)	48.8	51.2	50	50
<i>o</i> - <sup>t</sup> Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (3)	1.3	98.7	<1	>99

表 2. Calculated and experimental diastereoselectivity on LiAlH<sub>4</sub> reduction of α-substituted-phenylpropanone.

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★Y. Suzuki, D. Kaneno, S. Tomoda, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *in press*.
- ★T. Yamamoto, D. Kaneno, S. Tomoda, *J. Org. Chem.* **2008**, *in press*.
- ★金野、友田、第 57 回有機反応化学討論会、2007 年、東広島
- ★鈴木、金野、友田、日本化学会第 88 回春季年会 2008 年、東京
- ★平良、金野、友田、日本化学会第 88 回春季年会 2008 年、東京
- ★宮沢、金野、友田、日本化学会第 88 回春季年会 2008 年、東京

# 励起状態を生成するペニングイオン化過程

## Theoretical study on Penning ionization producing excited states

○徳江 郁雄 (新潟大理)

### 1 研究目的、内容

大気環境中の同位体分離における光解離の役割について、YungとMiller (1997)は零点振動エネルギー(ZPE)モデルを提案した。このモデルによれば同位体種とのゼロ点エネルギー(ZPE)の差異によるバンド位置のシフトにより、重い同位体種の光分解速度を遅らせることとなる。ところが最近、ZPEモデルによる同位体濃縮効果と観測値とが2倍程度の差異を生じていることが判ってきた。そこで、大気環境科学上重要な硫黄化合物( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ )の光吸収励起・解離過程の速度論的・動力的解明を目指し、平成19年度には存在比の多い $\text{H}_2^{32}\text{S}$ 、 $\text{H}_2^{34}\text{S}$ 、 $\text{DH}^{32}\text{S}$ について波束伝搬法により得た光吸収解離断面積における同位体効果を見出したので報告する。また、同様な趣旨を $\text{SO}_2$ について実行するため、量子化学計算によって励起状態を含めた3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の精密決定を行った。

### 研究方法、計算方法

$\text{H}_2\text{S}$ のポテンシャルエネルギーの計算にはmolpro 2006.1プログラムを使用し、aug-cc-pVQZ基底関数を用いてMCSCF/MRCI法により、Jacobi座標系 ( $r$ : HH距離、 $R$ : SとHHの重心間の距離、 $\theta$ :  $r$ と $R$ のなす角)を用いて約3200点の原子配置について $C_s$ 対称性の下で、1重項のA'状態を3個とA''状態を2個、3重項のA'状態を2個とA''状態を2個含めた計算により断熱近似のエネルギーを求め、Davidsonの補正を加えた。X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, A<sup>1</sup>B<sub>1</sub>, B<sup>1</sup>A<sub>2</sub>の3状態について、IMLS/Shepard法により内挿して、3次元のPESを得た。また、光吸収とケイ光過程の実験結果を解析するため、X-A、X-B遷移について遷移双極子曲面(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た。量子振動準位の計算はDVR法により、X, B状態についてそれぞれ80個を計算して帰属した。A状態はPESが解離性のため振動波動関数は求めなかった。次に、光励起解離過程 $\text{H}_2\text{S}(X) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(A) \rightarrow \text{SH}(X) + \text{H}$ を明らかにするため、実数波束時間発展法を用いて解離過程の動力的情報を得て、また初期波束と時間発展した波束との相関関数のフーリエ変換から光吸収解離の断面積を求めて、同位体種の比較を行った。また、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。

$\text{SO}_2$ については、基底関数aug-cc-pVTZで、3200点の原子配置について、1重項(A'を3個、A''を3個)と3重項(A'を3個、A''を3個)を含めてポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの計算を同様に行っており、IMLS/Shepard内挿法により、X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, A<sup>1</sup>B<sub>1</sub>, B<sup>1</sup>A<sub>2</sub>, C<sup>1</sup>B<sub>2</sub>の4状態について3次元のPESと、X-A、X-B、X-C遷移についてTMSを得た。

### 2 研究成果

$\text{H}_2\text{S}(X, A, B)$ のポテンシャルエネルギー曲面

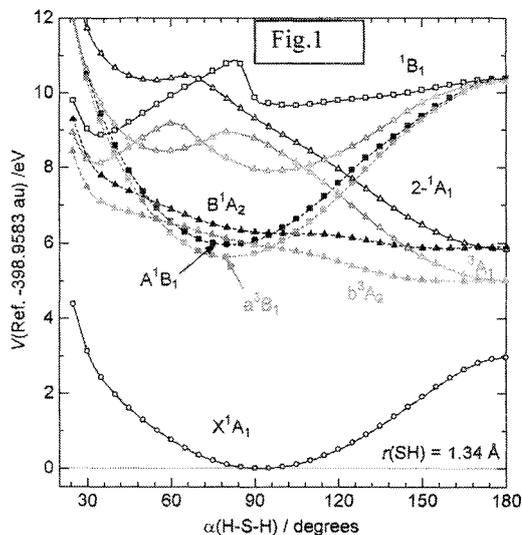


Fig.1 に  $\text{H}_2\text{S}$  のポテンシャルエネルギーの  $\langle\text{HSH}\rangle$  角による変化を示す。ここでは SH 原子間の距離を基底状態の平衡距離 0.134 nm に固定している。基底状態の Franck-Condon 領域付近で  $A^1B_1$ ,  $B^1A_2$  は conical intersection を示すことが解る。

Fig.2 に  $\text{H}_2\text{S}(X, A, B)$  の 2 次元 PES を示す。ここでは基底状態の平衡距離  $r = 0.19$  nm に固定し、横軸を  $R$ 、縦軸を  $\theta$  で図示してある。Fig.1 から解るように  $C_s$  対称性の下では、 $A$  と  $B$  は avoided-crossing のため  $A$  状態が下に来て解離性となり、 $B$  状態は極小を生じる。このため、両状態の振動準位は非断熱近似では相互作用をする可能性があるが、本計算では断熱近似のもとで  $A, B$  状態について振動状態の計算をおこなっている。

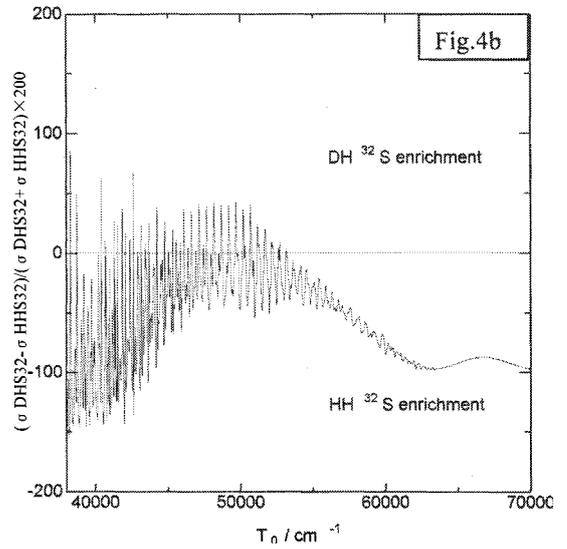
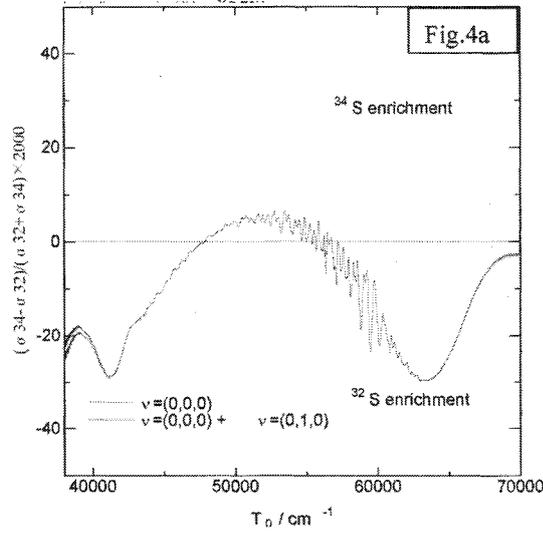
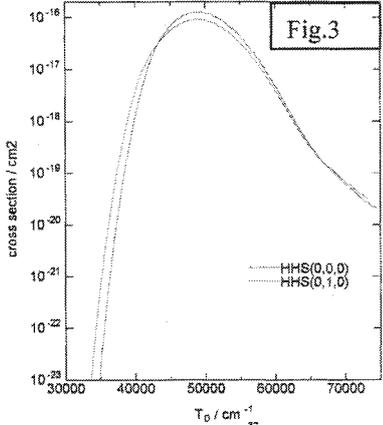
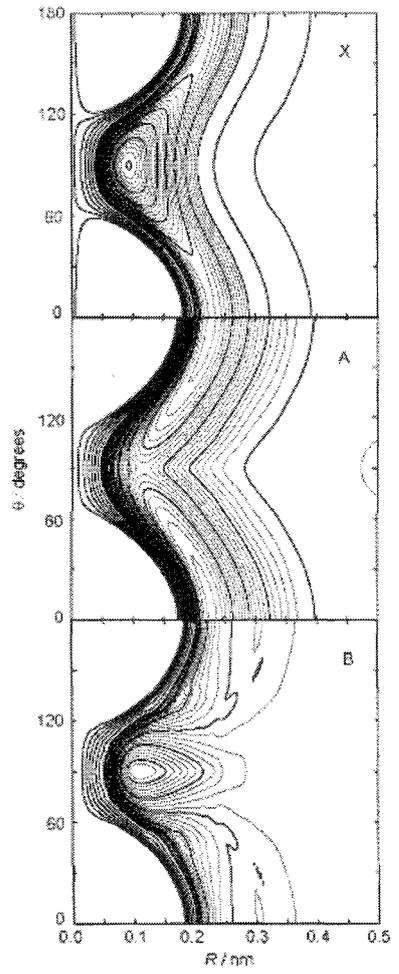
振動エネルギーは  $J=0, 1$  について計算した。ここでは計算結果は示さないが、基底状態における  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ ,  $\text{DH}^{32}\text{S}$  の振動エネルギーの計算値と実測値の差は殆どが 1% 以内であり一致は非常に良い。この結果から今回得られた PES が極めて精度の高いものであることが解った。

$\text{H}_2\text{S}(X) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(A) \rightarrow \text{SH}(X) + \text{H}$  の光吸収励起解離過程

$\text{H}_2^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ ,  $\text{DH}^{32}\text{S}$  について、 $X$  状態の振動波動関数と  $X-A$  の遷移モーメントの積を初期波束として  $A$  状態の PES 上に置き、その時間発展

から断面積を得た。初期波束として  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  の  $(000)$ ,  $(010)$  準位を用いたときの断面積 ( $\sigma_{32}$ ) を Fig.3 に示す。 $\text{H}_2^{34}\text{S}$  の断面積 ( $\sigma_{34}$ ) の同位体効果を現すため、300 K の平均分布を考慮して  $[\sigma_{32} - \sigma_{34}] / [\sigma_{32} + \sigma_{34}]$  比をとり、% で表示したのが Fig.4a、同様に  $\text{DH}^{32}\text{S}$  について % で現わしたのが Fig.4b である。これから大気環境上の 250-300 nm 領域では  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  に対し  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  が約 2% 濃縮されること、 $\text{H}_2^{32}\text{S}$  に対して  $\text{DH}^{32}\text{S}$  が 100% 濃縮されることが解った。次に波束の時間発展からみた解離過程のダイナミクスに

Fig.2



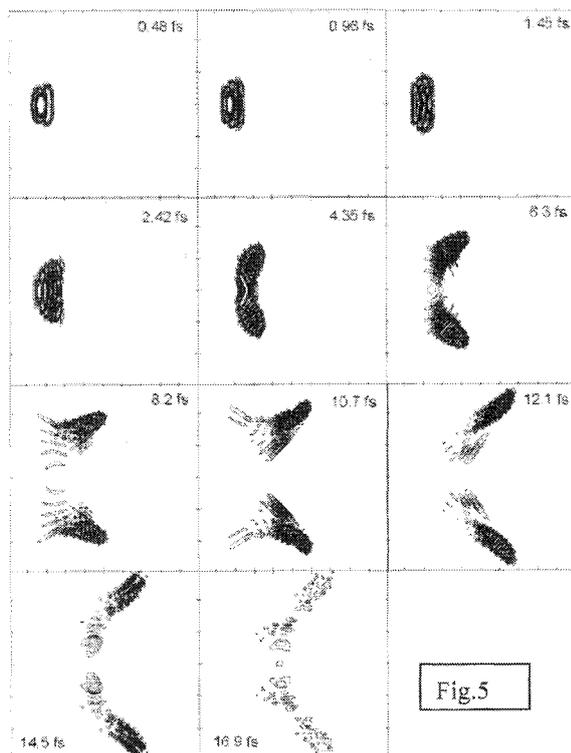


Fig.5

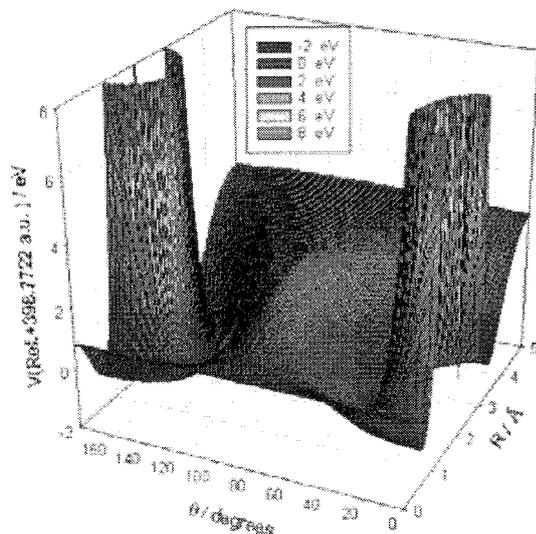


Fig.7

年度には A, B 状態について非断熱近似のエネルギー計算を行って PES を得る計画である。

#### SO<sub>2</sub>(X, A, B, C)のポテンシャルエネルギー曲面

1 重項 (A' を 3 個、A'' を 3 個) と 3 重項 (A' を 3 個、A'' を 3 個) について、 $r(\text{SO})=0.1455 \text{ nm}$  (基底状態の平衡距離) に固定して、ポテンシャルエネルギーの角度変化をとった結果を Fig.8 に示す。X <sup>1</sup>A<sub>1</sub> の Franck-Condon 領域で A <sup>1</sup>B<sub>1</sub> と B <sup>1</sup>A<sub>2</sub> が交差して conical intersection をしている。今回の断熱近似の計算では C<sub>s</sub> 対称性の下で A, B 状態はともに A'' となるため avoided-crossing し、常に A 状態が下側で B 状態が上側の

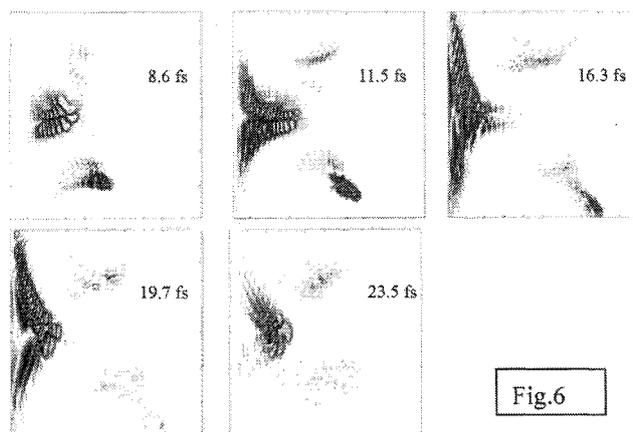


Fig.6

ついて、まず H<sub>2</sub><sup>32</sup>S の(000)を初期波束としたときの、波束の二次元画像を Fig.5 に示す。ここで、横軸は R、縦軸は  $\theta$  である。Fig.2 の A 状態の鞍点付近の反発型の急斜面に初期波束が生成し、上下に分裂して谷に沿って解離していく様子が解る。解離の時間は非常に速くて 17 fs でほぼ終了し、そのうち大部分は  $R=0.4 \text{ nm}$  付近で消えるのに対し、わずかに  $R=0.1 \text{ nm}$  付近で消える成分がある。前者は SH + H 直線形、後者は HS + H 直線形の解離に対応し、どちらの成分も SH の回転状態が強く励起されることを示唆する。

一方、DH<sup>32</sup>S の初期波束は D 原子側に偏った非対称の位置 (Fig.7 で  $\theta=60^\circ$  付近、Fig.6 では波束の中心が下側) に出現する。その後、一部は直接解離するが、大部分は外側の壁で反射してから内側で反転して、また外側の壁で反射することを繰り返しながら、周期的に一部が上下斜め方向に解離していく。これらの波束の干渉から断面積に振動構造が現われる(Fig.4B)と考えられ、また波束のダイナミクスの違いが、DH<sup>32</sup>S について大きな同位体効果が生じる原因と結論できる。さらに、以上のような解離の動力的解析から解離過程が非常に速いことが解ったので、解離過程をより精密な明らかにするためには非断熱効果を考慮する必要がある。このため、平成 20

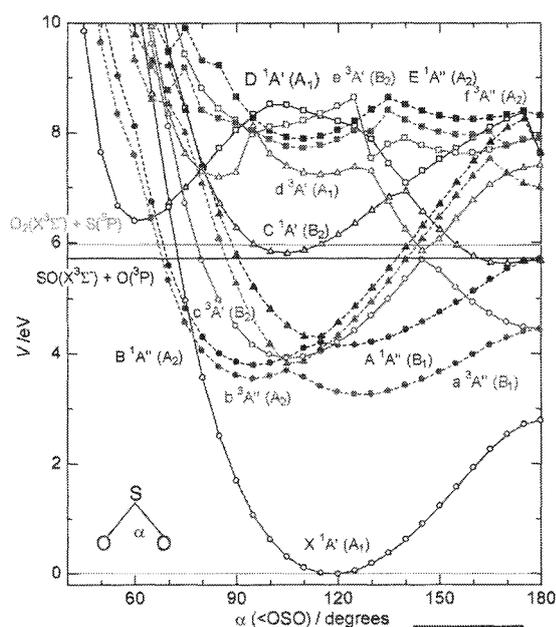


Fig.8

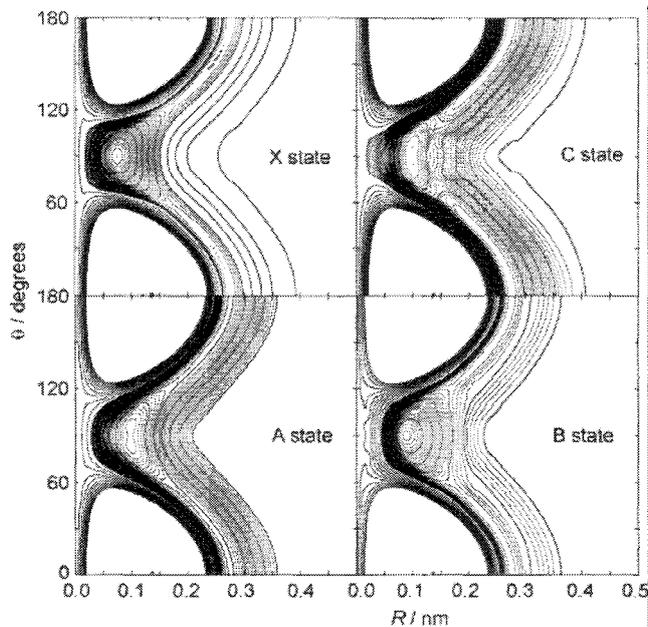


Fig.9

PESとなる。同様に  $C^1B_2$  と  $D^1A_1$  はともに  $A'$  となるため avoided-crossing していることがわかる。X, A, B, C 状態の2次元 PES を Fig.8 に示す。ここで、O...O の距離  $r$  は基底状態の平衡距離 0.25 nm に固定している。既に文献にあるように C 状態の平衡構造は SO の長さが異なることが知られているが、この図から明確に見られる。これらの電子状態の振動準位の計算や、それに続く光励起解離過程  $SO_2(X) \rightarrow SO_2S(A, B, C) \rightarrow SO(X) + O$  あるいは  $\rightarrow O_2 + S$  の研究は平成 20 年度の課題であるが、現在のところ振動状態は  $J=0, 1$  について 80 個の準位について行う予定である。また、上述したように解離過程を精密に議論するためには非断熱効果を取り入れる必要があり、非断熱近似のエネルギー計算やスピン軌道相互作用を調べるのも平成 20 年度の課題である。

#### その他の計算結果

DNA やタンパクなどのエネルギー移動や連鎖水素移動などを分子レベルで明らかにするため、二重水素結合を持つ最も簡単なモデル分子である 7-アザインドール 2 量体 (7-AI2) の二重水素原子移動反応のダイナミクスを調べた。未だ予備的であるが、normal 体と tautomer の構造異性体に関する基底状態と励起状態における電子状態の報告(L. S.-Andres, M. Merchan, CPL 418, 569 (2006)) とはかなり異なる結果を得ている。

### 3 発表、出版実績または予定

- ★(1) 徳江、南部、第 23 回化学反応討論会 (2007 年 6 月, 神戸) 1A04。
- ★(2) 徳江、南部、山崎、第 23 回化学反応討論会 (2007 年 6 月, 神戸) 2P44。
- ★(3) 脇川、徳江、南部、第 1 回分子科学討論会 (2007 年 9 月, 仙台) 2P102。
- (4) Efficient vibrational relaxation of  $O_2(X^3\Sigma_g^-, \nu=8)$  by collisions with  $CF_4$ ; Yamasaki, Fujii, Watanabe, Hatano, Tokue; Phys. Chem. Chem.Phys. 2006, 1936 (2006).
- ★(5) Quenching and vibrational relaxation of  $SO(B^3\Sigma^-, \nu'=3)$  by collisions with Ar and  $N_2$ ; Hatano, Watanabe, Fujii, Tokue, Yamasaki; J. Phys. Chem. A 111, 1200 (2007).
- ★(6) Electronic states and vibrational levels of SO in the 4.8–8.0 eV region; Tokue, Nanbu, Yamasaki, J. Chem. Phys. (投稿予定)

# 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, 吉戒直彦, 張 松林, 三浦功太郎 (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。本年度の研究では、主に(1)有機銅アート反応剤によるアシル求電子剤の置換反応の機構および(2)ニッケルおよびパラジウム触媒によるハロゲン化アリアルルのクロスカップリング反応における酸化的付加の機構について理論的および実験的検討を行い、明らかにした。これらのうち、(1)の研究成果について以下に報告する。

### 2 研究方法、計算方法

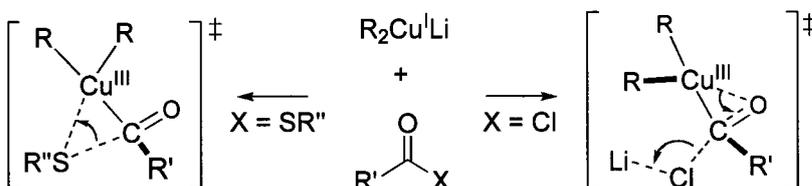
計算は Gaussian 03 プログラムを用いて行った。計算方法は主として B3LYP 法を用い、適宜 MP2 法での検討も行った。基底関数には銅について有効内核ポテンシャルを含む SDD 基底、その他の元素について 6-31G(d) またはそれに準ずる基底関数を用いた。

### 3 研究成果

有機金属試薬による酸塩化物やチオエステルをはじめとするアシル求電子剤の置換反応は、ケトン合成の基本的かつ重要な手法として精力的に検討されている。一般に、 $d^{10}$  電子構造を有する銅(I)、パラジウム(0)、ニッケル(0)錯体が触媒または反応剤として有効であり、特に銅(I)は触媒反応・量論反応ともに良好に働くことが知られているが、その反応機構の詳細は分かっていない。そこで、本研究では量論反応として最も確立されている有機銅リチウムアート錯体 ( $R_2CuLi$ ) による酸塩化物およびチオエステルの置換に焦点を当て、反応機構研究を行った。

密度汎関数計算により、リチウムクプラート二量体  $[Me_2CuLi]_2 \cdot 2S$  ( $S = OMe_2$ ) と酸塩化物およびチオエステルの反応経路を検討した。その検討の結果、これら2つのアシル求電子剤の反応は全く異なる機構で進行することが明らかとなった。すなわち、スキーム1に模式的に示す通り、チオエステルの反応が銅の炭素-硫黄結合に対する挿入を経て進行するのに対し、酸塩化物の反応では炭素-塩素結合は銅と相互作用することなく脱離し、リチウムカチオンによって捕捉される。これら、3中心型および

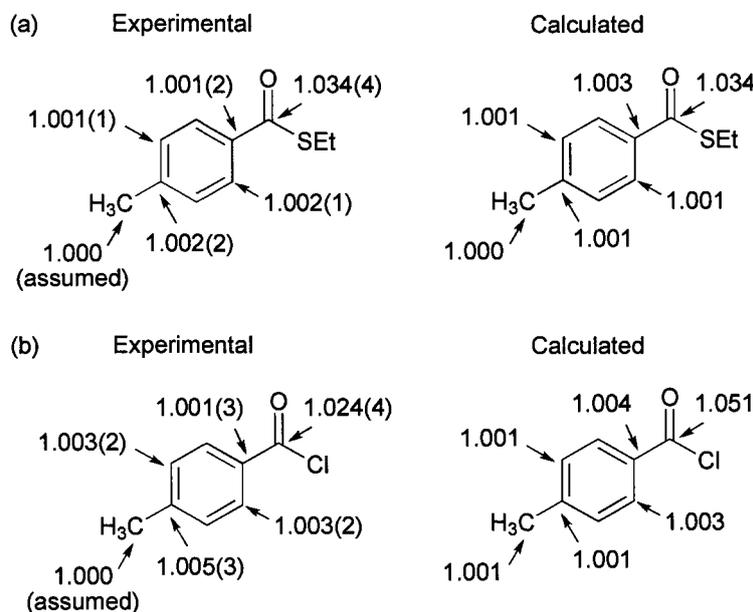
Scheme 1.



脱離型と呼ぶべき2通りのC(sp<sup>2</sup>)-X結合の酸化的付加の機構は、以前に我々が反応経路を明らかにしたハロゲン化ビニルの置換反応にも見られるものであり、d<sup>10</sup>金属の酸化的付加機構において一般的な問題であると考えられる。この点は、本年度行ったニッケル及びパラジウム触媒の反応機構研究からも示唆された。

理論計算によって求めた反応経路の妥当性を検証するため、実際の置換反応について<sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C速度論的同位体効果(KIE)の測定を行い、遷移構造から予測される理論値と比較した(Figure 3)。その結果、チオエステル反応について、KIEの実験値は理論値と極めてよい一致を示した。一方で、酸塩化物反応では実験値は理論値より小さい値となった。酸塩化物反応が極めて速く、かつポテンシャル面が非常に平滑であることを考慮すると、実際の遷移状態はポテンシャル面上での鞍点より相当に進んだものであることが示唆された。

**Figure 1.** Experimental and calculated <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C KIE values for the substitution of (a) thioester and (b) acid chloride with Me<sub>2</sub>CuLi.



#### 4 発表、出版実績または予定

★吉戒, 飯田, 中村, Mechanism of the Nucleophilic Substitution of Acyl Electrophiles using Lithium Organocuprates, *Adv. Synth. Catal.*, **350**, 1063-1072 (2008). 辻, 山形, 伊藤, 遠藤, 中村, Indium-Catalyzed Cycloisomerization of  $\omega$ -Alkynyl- $\beta$ -ketoesters into Six- to Fifteen-Membered Rings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8060-8062 (2007). 辻, 三津井, ILIES, 佐藤, 中村, Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Tetraarylbenzo[1,2-b:4,5-b']difurans as Hole-Transporting Material, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11902-11903 (2007). 畠山, 伊藤, 山根, 中村, Regioselective  $\alpha$ -Alkylation of Ketones with Alkyl Chlorides and Fluorides via Highly Nucleophilic Magnesium Enamides, *Tetrahedron*, **63**, 8440-8448 (2007). 辻, 藤本, 遠藤, 中村, Stereoselective Synthesis of Trisubstituted *E*-Iodoalkenes by Indium-Catalyzed syn-Addition of 1,3-Dicarbonyl Compounds to 1-Iodoalkynes, *Org. Lett.*, **10**, 1219-1221 (2008). ILIES, 辻, 佐藤, 中村, Modular Synthesis of Functionalized Benzosiloles by Tin-Mediated Cyclization of (*o*-Alkynylphenyl)silane, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4492-4496 (2008). NORINDER, 松本, 吉戒, 中村, Iron-Catalyzed Direct Arylation through Directed C-H Bond Activation, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5858-5859 (2008). ★吉戒, "Bimetallic Synergism in Copper Catalysis: From Theoretical Study to Reaction Design", International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2007年7月, 京都, ★吉戒, 松田, 中村, "Mechanism of Aryl Halide Activation in Nickel- and Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", OMCOS-14, 2007年8月, 奈良, ★吉戒, 松田, 中村, "Mechanism of Aryl Halide Activation in Nickel- and Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", 第54回有機金属化学討論会, 2007年10月, 広島, ★吉戒, 中村, "Design of Copper and Nickel Catalysis Based on Cooperative Effect of Transition Metal and Lewis Acid", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007, 2007年12月, シンガポール

# 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、碓田真也、丸山友絵、渡辺信嗣、山中剛司（広島大院理）、  
河野雄次（横浜国大工）

### 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。

- (1) 分子動力学法による高圧下芳香族ニトロ化合物結晶の構造変化に関する研究
- (2) アンモニアクラスタの内殻励起状態および光解離過程

### 2. 研究方法・研究成果

- (1) 分子動力学法による高圧下芳香族ニトロ化合物結晶の構造変化に関する研究

高エネルギー物質としての芳香族ニトロ化合物にはさまざまな物質があり、それぞれが異なる感度と威力を持つ。起爆されてから生じる物理的な現象、すなわち威力に関わる値、についてはさまざまな研究が行われており、圧力、温度に関わる計測について多くの報告がなされている。しかしながら、起爆過程の化学的な現象は、火薬類が放出する光・熱・圧力などのエネルギーがあまりに大きいため *in situ* の計測が難しく、いまだ詳しく解明されていない。爆薬として使用されている芳香族ニトロ化合物の中で DATB(1,3-Diamino-2,4,6-Trinitrobenzene)等は、分子間及び分子内に水素結合を有し、衝撃感度が極めて低い高エネルギー物質(爆薬)として知られている。高エネルギー物質(爆薬)を起爆する際には、高熱を伴った数 GPa の衝撃波を与えるが、その時どのような化学変化が起きているのかはいまだ解明されていないのが現状である。試料を加熱して構造変化や分解生成物を解析する研究は広く行われているが、特に芳香族ニトロ化合物に関する圧力による変化に関しての報告例はあまりみられない。そこで、DATB の結晶構造における圧力効果を検討するため、分子動力学計算を行った。芳香族ニトロ化合物-特にニトロ基に対応する適切なポテンシャルパラメーターは、殆ど発表されていないので Gaussian03 を使って B3LYP/6-31G(d,p) レベルでの DFT 計算等により求めた。

MD 計算は、54 分子を含む 27 の単位格子で構成される Primary simulation cell で行った。全ての計算は、NPT アンサンブルで実行した。MD 計算は、大気圧(1atm) から 0.5GPa ごとに 25.0 GPa まで実行したが、加圧時の分子間距離(分子間水素結合距離)に注目し、それと関係があると考えられるニトロ基及びアミノ基の二面角の変化にも注目した。大気圧(1atm) から 0.5GPa ごとに加圧すると、分子間の水素結合距離はそれぞれ単調に減少していく。しかしながら、7.5 GPa から分子間距離が伸び始め、8.5 GPa まで増加し続ける。更に、9.0 GPa からは、再度、単調に減少する。従って、7.5 GPa 付近で分子間の水素結合距離と関係のある分子構造上のパラメーターに変化が生じていることが考えられるので、ニトロ基及びアミノ基の二面角の加圧下での変化を詳細に解析した。ニトロ基は隣接したアミノ基の数によって 2 種類存在するが、分子間水素結合距離の変化の様子と同様にして、7.5 GPa 付近で何れの置換基も大きく変化していることが判る。これら置換基の二面角の変化は、加圧に抗して結晶系全体のエネルギーを安定化する役割を果たしていることが、判明した。更に、結晶パラメーターの圧力依存性を検討したが、分子間の水素結合と関係のある a 軸だけが殆ど変化していないことは興味深い。この様に、DATB の分子間及び分子内の水素結合が、高圧中の結晶系

を安定化する安全システムとしての役割を果たしている可能性が示唆された。我々は DAC での加圧実験も同時におこなっている。今回のシミュレーション結果は実験で見出された現象を良く再現しているものと考えられる。

## (2) アンモニアクラスタの内殻励起状態および光解離過程

アンモニア分子は N 原子上の孤立電子対の存在により比較的強い分子間相互作用をもたらすと予想される。そのため、分子クラスターを形成すると電子状態が影響を受け、内殻励起過程にも変化が生じると考えられる。本研究では、N1s 内殻励起スペクトルの測定および量子化学シミュレーションを行い、電子状態の変化と光励起過程を考察した。

実験は HiSOR の BL-6 で行った。10 %NH<sub>3</sub>/He 混合気体を背圧 1.5 atm で口径 50 μm 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、内殻励起スペクトルの測定を行った。また、effusive beam においても同様の測定を行った。励起スペクトルのシミュレーションは StoBe-deMon で行い、対象となる分子クラスターの構造最適化には Gaussian03 を使い、MP2/cc-pVTZ レベルの計算を行った。

図 1 は cluster beam の条件で測定した部分イオン収量(PIY)スペクトルである。モノマーを主な由来とするフラグメントイオン(N<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>)と、クラスターを主な由来とするフラグメントイオン(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)の PIY スペクトルを比較したところ、後者の第 1・第 2 共鳴励起バンドのピークが共に ~0.05 eV 低エネルギー側にバンドシフトし、また FWHM も増大していることがわかった。これは、分子間水素結合の形成に伴って電荷の移動が起こり、内殻電子の束縛エネルギーが変化するためであると考えられる。アンモニア分子には励起サイトとなる N 原子が 1 種類しか存在しないが、クラスターを形成することで、非等価な N 原子が複数存在するようになる。

このため、これらのバンドが分裂し、上記のような変化が生じたと考えられる。StoBe-deMon によるシミュレーションにおいても、これを支持する結果が得られた。

## 3. 発表・出版実績または予定

D. Nordlund, et al, Phys. Rev. Lett., 99, 217406-4 (2007).

K. Yasunaga, et al, Chem. Phys. Lett., 451(1-3), 192-197 (2008).

★O. Takahashi, et al, Tetrahedron, 64, 2433-2440 (2008).

Y. Tamenori, et al, J. Chem. Phys., 128,124321-8 (2008).

★O. Takahashi, et al, Tetrahedron, 64,(24), 5773-5778 (2008).

★O. Takahashi, et al, Chem. Phys., in press.

T. Tokushima, et al, Chem. Phys. Lett., in press.

★O. Takahashi, et al, Tetrahedron, to be submitted.

T. Yamanaka, et al, *International Conference on Materials for Advanced Technologies 2007; Symposium N: Synchrotron Radiation for Making and Measuring Materials*, Singapore, Jul.1-6, 2007.

河野ら, 第 45 回燃焼シンポジウム, 2007 年仙台

山中ら, 第 21 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2008 年 1 月, 大津市)

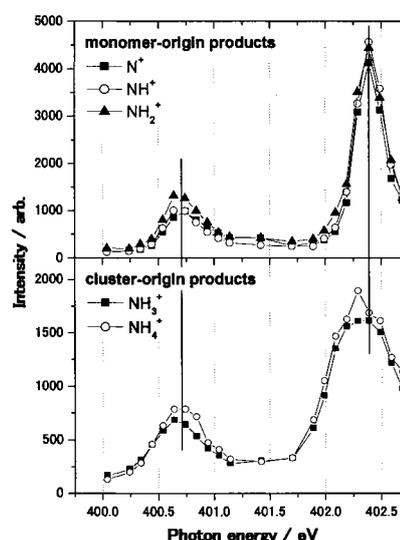


図 1 Cluster 条件において測定した PIY スペクトル

# 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、牛山浩、中村恒夫、神坂英幸、三嶋謙二、石井啓策、野島彰紘、伊藤徳祐、藤田聡（東大院工）

### 1 研究目的・内容

固体表面での電子移動と電子-フォノン相互作用（伊藤、野島、中村、山下）

表面における反応場として、表面物性や電子移動過程における超高速ダイナミクスの理解が重要である。本研究では、表面局在モードや吸着分子振動モードとフェルミ準位近傍での電子との非断熱相互作用についての解析、STM-IETS の第一原理計算などを行い、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。

第一原理計算による金属酸化物の新規物性（藤田、神坂、牛山、山下）

金属酸化物には、それに対するドーピングなどと併せ、導電性、触媒などの機能を有した物性が期待される。本研究では機能性物質として、透明伝導体 Nb ドープ酸化チタン、固体酸触媒として  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  を取り上げ、その物性を計算により探索した。

分子の光制御と量子コンピュータ（石井、三嶋、山下）

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、2つの分子の回転状態を qubit と見立てた量子ゲート構成と、Deutsch-Jozsa アルゴリズムへの適用を行った。

### 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

金属表面フォノンモードと表面状態の記述については、現実的方法としては rigid-ion 近似とスラブモデルによる第一原理計算 (DFT) が考えられる。そこでこれら2つの近似の定量性を検証し、deformation potential の検討を行なった。これをもとに Cu(111) 清浄表面の表面励起状態の寿命を見積もった。一方、これとは別に金属表面吸着単一分子系における電気伝導をとりあげ、その分子電気伝導性と非断熱効果を非平衡グリーン関数法による方法で解析した。

#### 2.2. 第一原理計算による金属酸化物の新規物性

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）を計算し、その体積膨張を実験と比較による検証とバンド構造、セル内化学結合様式の解析を行った。また固体酸触媒については、クラスターモデルを採用し、Gaussian03 により安定構造、ケミカルシフト計算を行い、その酸点の特定を試みた。

#### 2-3. 分子の光制御と量子コンピュータ

2分子の回転相互作用を双極子相互作用で記述し、時間依存シュレディンガー方程式と最適制御理論 (OCT) アルゴリズムにより計算を行った。

### 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

まず、数値計算による検証の結果、デバイ模型では表面状態の記述が不十分であることが分った。そこで第一原理計算と併せ、新しい解析モデルを導入し、Cu(111)に適用したところ、Eliashberg 関数に Reyleigh モード由来の表面モードピークが得られた。これは表面状態-表面モードのカップリングを取り込んだものとなっている。一方、分子電気伝導として、架橋に金属ナノワイヤーを選び、そのコンダクタンス、IETS を計算した結果、非弾性電流についても強い導波管効果が存在することがわかった。(Fig. 1)

#### 3-2. 第一原理計算による金属酸化物の新規物性

計算の結果、Nb をドーパントでの a 軸方向体積膨張率(0.37%)を非常によく再現(0.53%)した。Nb ドーパントでは  $O_{vac}$  近傍 Nb 存在条件下では不純物準位が生成され、Nb-Ti 結合状になるなど、大きな違いが見出せた。これは還元雰囲気下での TNO のもつ  $Nb^{+4}$  シグナル等の実験結果を説明する。固体酸化物においては、3種類の表面構造をとりあげ(Fig. 2)、結果、一層すべて含めると、表面(a)に対応する構造が、プロトンの最安定であり、ケミカルシフトも実験値に近かった。つまり(a)が強酸点として推測できる。

#### 3-3. 分子の光制御と量子コンピュータ

NaBr, NaCl 分子を例に計算したところ、NaBr において、Deautshe-Jozsa アルゴリズム効率が高いことが分った。(97.95%) これは回転状態が qubit として非常に有望であることをしめしている。

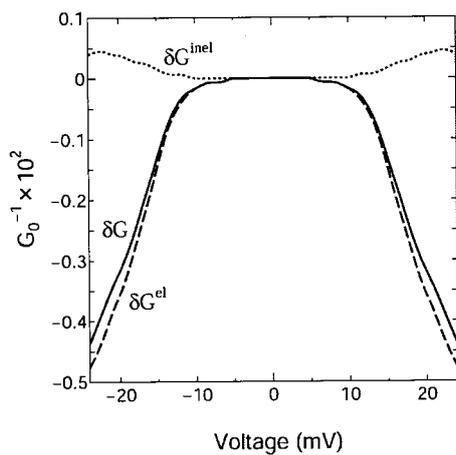


Fig. 1

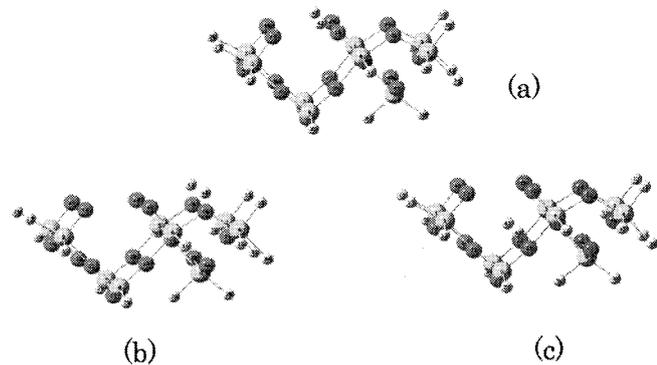


Fig. 2

### 4 発表、出実績または予定

#### 4.1 出版 (一部のみ)

- ★[1] J. C. Castro-Palacios, J. Rubayo-Soneira, K. Ishii, and K. Yamashita, J. Chem. Phys. **126**, 134315 (2007).
- ★[2] A. Nojima and K. Yamashita, Surf. Science, **601**, 3003-3011 (2007)
- ★[3] K. Mishima, K. Shioya, and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett., **442**, 58-64 (2007).
- ★[4] H. Kamisaka and K. Yamashita, Surf. Science, **601**, 4824-4836 (2007).
- ★[5] B. F. Habenicht, H. Kamisaka, K. Yamashita and O. V. Prezhdo, Nano Lett., **7(11)**, 3260-3265 (2007).
- ★[6] H. Nakamura and K. Yamashita, Nano Lett., **8**, 6-12 (2008).

#### 4.2 発表 (一部のみ)

- (1) A. Nojima, K. Yamashita, B. Hellsing, Vibrations at Surfaces (VAS-12) Erice, Italy, 2007年7月
- (2) N. Ito, H. Nakamura, and K. Yamashita, APS Spring Meeting, New Orleans USA, 2008年3月

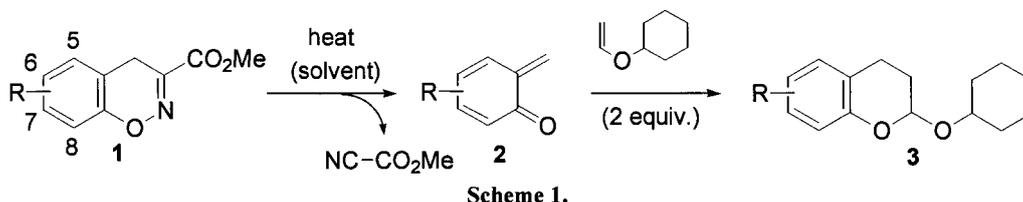
# 分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構造予測

## Theoretical Evaluation of Structures and Energetics of Molecules Relevant to Reactions and Molecular Architecture

○大和田 智彦、中村 聡、木村 峻輔、杉本 浩通、内山 聖一、辻 俊之、槇野 友美、尾谷 優子（東京大学大学院薬学系研究科）

### 1 研究目的、内容

*o*-キノンメチドを与える 4*H*-1,2-ベンズオキサジンのヘテロ逆 Diels-Alder 反応 *o*-キノンメチド(*o*-QM, **2**) は合成化学上有用な反応活性種であるが、その発生には通常 200°C 程度の高温や強い酸性、塩基性などの過酷な条件、または特殊な前駆体を必要とする。当研究室は、強酸触媒を用いた 2-アリアル-1-ニトロエタンの環化反応によって、ベンゼン環上に様々な置換基を有する 4*H*-1,2-ベンズオキサジン **1** の合成法を開発した。この 4*H*-1,2-ベンズオキサジン **1** は熱的逆 Diels-Alder 反応により *o*-QM **2** を発生することができる新しい前駆体である (Scheme 1)。これまでに逆 Diels-Alder 反応について詳細な解析が行われた例は極めて少なく、本反応についての詳細な検討はヘテロ逆 Diels-Alder 反応を理解する上での有用な知見を与え、また、*o*-QM のより有効な発生法の開発を目指す上でも重要であると考えられる。そこで我々は、実験的、計算化学的にこの反応について詳細に検討を行うこととした。



### 2 研究方法、計算方法

Gaussian 03 プログラムを用いて **1** のヘテロ逆 Diels-Alder 反応の解析を行った。詳細は下に記す。

### 3 研究成果

4*H*-1,2-ベンズオキサジン **1** のヘテロ逆 Diels-Alder 反応についての実験的検討

Scheme 1 において、**3** の生成速度は **1** のヘテロ逆 Diels-Alder 反応の速度に対応するものであると言える。そこでこれらを用いて、溶媒や種々の置換基 (R) がこのヘテロ逆 Diels-Alder 反応においてどのような影響を与えるのかを調べた。まず溶媒効果について、この逆 Diels-Alder 反応は DMSO のような極性の高い溶媒中で加速することがわかる。また、CF<sub>3</sub> 基のような電子求引基を 5,6,7 位に有するものでは無置換のものに比べて反応

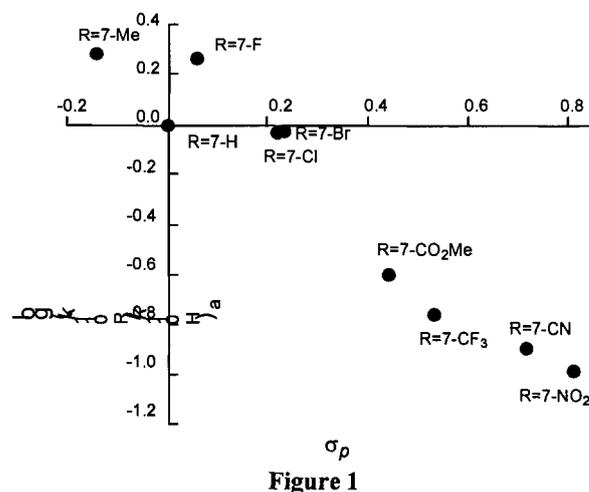


Figure 1

速度の低下、それを 8 位に有するものでは逆に反応速度の上昇が見られた。

続いて、置換基の種類による効果についてより詳細な検討を行うため、置換基の位置を 1 の 7 位に固定し様々な置換基を有する 1 の逆 Diels-Alder 反応のトルエン中 110°C における反応速度を求め、それらについてハメットプロットを行った (Figure 1)。その結果、反応速度と  $\sigma_p$  値は互いに相関し、電子求引性が大きくなるほどその反応速度は低下することがわかった。さらに、置換基の位置による効果を  $\text{CF}_3$  基について検討したところ、5,6,7 位にそれぞれ  $\text{CF}_3$  基を持つ場合には無置換に比べて活性化エネルギーの上昇が見られ(反応減速)、8 位に  $\text{CF}_3$  基を持つ場合には活性化エネルギーは低下する(反応加速)ことがわかった (Table 1)。

R	H	5- $\text{CF}_3$	6- $\text{CF}_3$	7- $\text{CF}_3$	8- $\text{CF}_3$
$E_{a,\text{exp}}$ (kcal/mol)	28.8	30.6	30.4	30.6	27.7

Table 1

計算化学を用いた 4H-1,2-ベンズオキサジン 1 のヘテロ逆 Diels-Alder 反応の解析

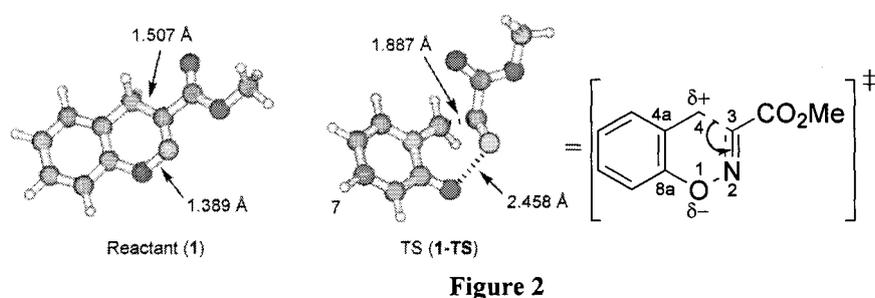


Figure 2

上の実験結果についてより詳細に検討するため、計算化学による解析を行った。遷移状態を求めたところこの逆 Diels-Alder 反応は O1-N2 結合の解離が C3-C4 結合の解離に先行する非同期型の協奏的反應で

あることがわかった (Figure 2)。また NPA 解析によりこの遷移状態は、O1 に電子が蓄積し C4 は電子が欠乏したような電子構造を有することがわかった。このような電子的に偏った構造を有する遷移状態のため、DMSO のような極性溶媒中では遷移状態の安定化による反応の加速が起こったと考えられる。また、遷移状態近傍における O1-N2、C3-C4 結合の距離の変化や振動解析の結果から C3-C4 結合の解離がこの反応において律速となることがわかった。NPA 解析によると C3-C4 結合間の電子は N2-C3 結合へと流れることが示唆されており (Figure 2)、したがって、1 が TS においてこのような電子の分極を安定化するような置換基を有する場合に反応は加速し、それとは逆にそれを不安定化するような置換基を有する場合には反応は減速すると考えられる。確かにこれは上で示した置換基の種類や位置による効果と合致するものである。すなわち、5,6,7 位に  $\text{CF}_3$  基を有する場合に見られた反応の減速は、1 上の  $\text{CF}_3$  基の誘起効果により C3-C4 結合の解離が妨げられたために起きたと考えられ、また、一方で 8 位に  $\text{CF}_3$  基を有する場合に見られた反応の加速はそのオル

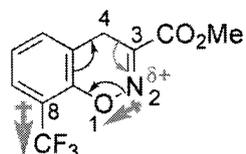


Figure 3

ト位にあたる O1 に対する誘起効果が強く働き、その結果 N2 が電子欠乏性を帯び C3-C4 結合間の電子の N2-C3 結合への流れこみが加速されるためであると考えられる (Figure 3)。本反応の詳細な解析により、このようなヘテロ逆 Diels-Alder 反応では同じ置換基であってもその置換位置によって反応速度に対して及ぼす影響が大きく異なることがあるという興味深い現象を見出すことができた。

#### 4 発表、出版実績または予定

Sugimoto, H.; Nakamura, S.; Ohwada, T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 669-679.

★ Sugimoto, H.; Nakamura, S.; Ohwada, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10088-10095.

# 気相および凝縮相における光化学反応に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Photochemical Reactions

### in Gas and Condensed Phases

○天辰 禎晃 (秋田大・工学資源学部)

#### 1 研究目的、内容

近年のレーザー分光実験の著しい進歩により、電子励起状態の分子の構造やダイナミクスについての詳細な結果が数多く報告されているが、その解釈のために理論的研究が望まれている。本プロジェクトは、基礎的な分光学の面からだけでなく、材料工学的、また、生物物理などの観点からも大いに興味を持たれている  $\pi$  電子共役分子を対象とし、CASSCF や MRMP2 法などによって電子基底状態や励起状態のポテンシャル面の計算をし、その光化学反応を理論的立場より検討するものである。本年度はジフェニルジホスフェンのトランス体領域におけるポテンシャル面、アズレン類縁体の芳香族性に関する検討を行った。

#### 2 研究方法、計算方法

CASSCF および MRMP2 レベルでの非経験的分子軌道法により、電子基底状態や励起状態の分子の安定構造や性質の計算を行った。用いたプログラムは GAUSSIAN03 および GAMESS である。また、振動解析など結果の一部の解析においては自作のプログラムを用いた。

#### 3 研究成果

##### 3.1 ジフェニルジホスフェンのトランス体領域におけるポテンシャル面

ジフェニルジホスフェン (DPP) はアゾベンゼンの N=N 二重結合を P=P の二重結合で置換した化合物である。従来、P=P 二重結合はその結合距離の大きさから安定な二重結合としては存在できないとされてきたが、1981 年に Yoshifuji らにより立体保護された DPP が報告されて以来、多くのジホスフェン類が合成されている。しかし、ジホスフェン類の電子励起状態に関する情報は UV-VIS 吸収スペクトルや resonance Raman excitation スペクトルなど極めて限られている。そこで本テーマでは、DPP の電子励起状態に関する理論計算を行い、DPP の類縁体であるアゾベンゼンとの比較をした。

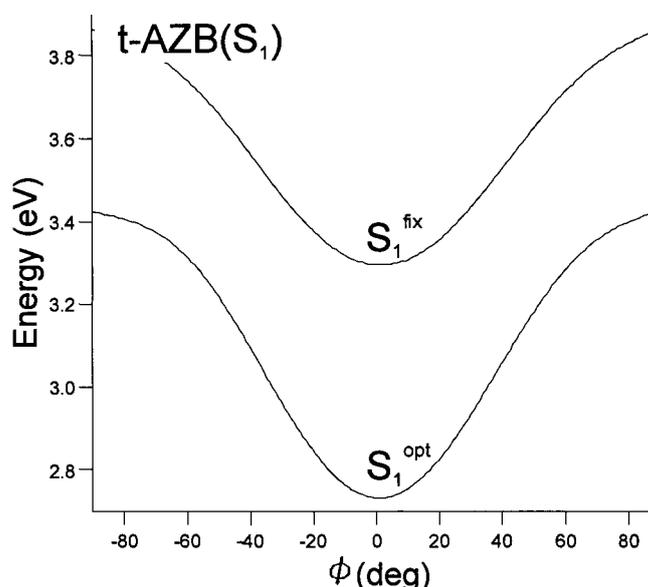


図1. トランスアゾベンゼンフェニル振れに関する  $S_1$  状態のポテンシャル面： $S_1^{\text{fix}}$  はフェニル振れ ( $\phi$ ) 以外のパラメーターを  $S_0$  安定構造の値に固定した場合。 $S_1^{\text{opt}}$  は  $\phi$  以外をすべて構造最適化したもの。 $\phi$  の正の値は2つのフェニル振れが同じ値、すなわち  $C_2$  対称性、負の値は2つのフェニル振れの符号が異なる  $C_i$  対称性を有する。

まず、DPPのトランス体の $S_0$ 状態における安定構造を求めたところ、フェニル基が $P=P$ に対して約 $30^\circ$ 傾いた $C_2$ または $C_i$ 対称性を有する構造が安定であることが分かった。これは、 $P=P$ とフェニル基を連結するPCの結合が単結合性を有していることに由来する。一方、アゾベンゼンの場合には、 $C_{2h}$ 構造が安定で、これは $N=N$ とフェニル基の共役によるものである。

次に、 $S_0$ の安定構造における電子励起状態を検討したところ、 $S_1$ は $n-\pi^*$ 、 $S_2$ は $\pi-\pi^*$ 状態であり、アゾベンゼンと同様の電子状態的特質を有していることが分かった。しかし、フェニル基の傾き振動に関するポテンシャル面の検討を行ったところ、DPPとアゾベンゼンでは全く異なることが分かった。アゾベンゼンに関しては $S_0$ の場合に比べ、その曲率がさらに増大した(図1)。これは、アゾベンゼンの $n-\pi^*$ 遷移によりNC結合部分の $\pi$ 結合性が増大したためである。一方、DPPの場合には、フェニル基が $90^\circ$ に傾いた構造が安定になり(図2)、アゾベンゼンの場合とは対照的である。この違いは、 $P=P$ 二重結合と $N=N$ 二重結合の特質の違いが電子励起状態においてあらわになるということを示すものである(論文3)。

### 3.2 アズレン類縁体の芳香族性に関する検討

アズレンはヒュッケルの $(4n+2)$ 則に従う $10\pi$ 電子系の非ベンゼノイド系芳香族分子であり、基底状態においては双極子モーメントを持つこと、また、励起状態に関しては、 $S_2$ からは強い蛍光が観測されるが、 $S_1$ からはほぼ無蛍光であるというKasha則に反する性質を有する。このようにアズレンは基底状態、励起状態の両方の観点から多くの興味を集めている。我々は最近、その無輻射過程については、新たな描像の提唱、さらにその妥当性を確認するための理論計算の立場からの6-シアノアズレンの光化学的挙動に関する予測(論文2)などを行ってきた。本テーマにおいては、アズレン骨格の1つの炭素を高周期元素によって置換した場合、芳香族性を有するか否かの検討を行った。その結果、1位の炭素原子をケイ素で置換した1-シラアズレンに関しては、芳香族アズレンの特徴の一つである平面性を有しないことが分かった(論文4)。

## 4 発表、出版業績または予定

- ★1) Y.Amatatsu, Y.Komura, 20<sup>th</sup> Colloquium of High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon (France), 2007年9月.
- ★2) Y.Amatatsu, J.Phys.Chem.A, **111** 5327-5332 (2007).
- ★3) Y.Amatatsu, 投稿中.
- ★4) Y.Amatatsu, 投稿準備中.

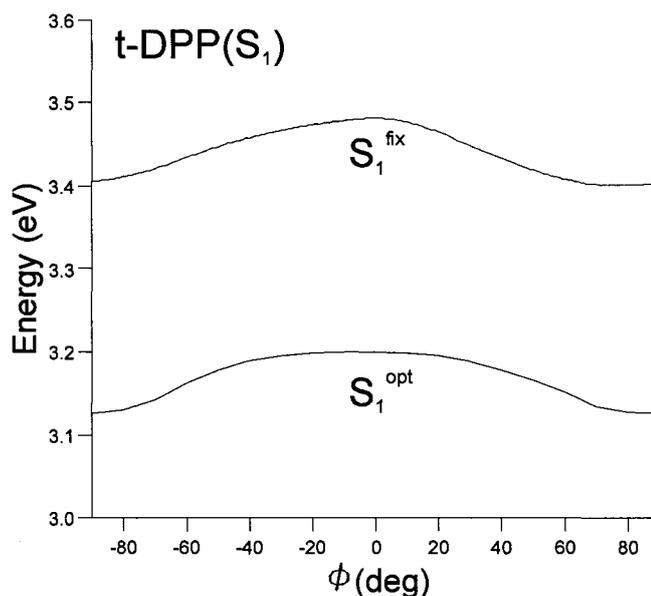


図2. トランス-DPPのフェニル傾きに関する $S_1$ 状態のポテンシャル面： $S_1^{fix}$ 、 $S_1^{opt}$ の意味は図1と同じ。エネルギースケールは図1の1/2になっていることに注意。

# タンパク質の分子内長距離情報伝達機構の解析

## Analysis of long-range intramolecular signal transduction of protein

○倭 剛久、木村明洋、石倉孝一、川口一朋、小池香奈、  
渡辺宙志、長澤拓、松宮亜弥、森義治（名古屋大学）

### 1 研究目的、内容

タンパク質の重要な機能の一つは光・分子・圧力などの刺激に応答して構造変化をおこし、生体内に情報を伝えることである。タンパク質分子のダイナミクスがサブピコ秒からサブ秒まで、オングストロームからナノメートルまでの広い時間空間的スケールを被覆していることが、機能発現のために重要であることは間違いないが、その物理的な機構は十分に理解されているとはいえない。

本研究では、光受容タンパク質イエロープロテインが発色団で吸収したエネルギーを用いて大規模な構造変化をする機構を明らかにすることを目的とする。

そのため、(1) イエロープロテイン中のエネルギー移動経路を解析する。(2) イエロープロテイン中のストレステンソル場の解析をもちいて ProteinQuake の微視的な機構を調べる。

### 2 研究方法、計算方法

1. イエロープロテインの pG(PYP)状態、pR(PYP/M)状態、および pB(PYP/L)状態の長時間分子動力学シミュレーションを実行する。
2. 各状態におけるサイトーサイトエネルギー伝導度を解析する。
3. 各状態におけるエネルギー伝達経路を解析する。
4. タンパク質分子内ストレス計算プログラムを開発する。
5. イエロープロテインの各状態についてのストレステンソル場を解析する。
6. イエロープロテイン中の長距離情報伝達機構を考察する。

### 3 研究成果

本研究では、連続体力学的な概念を活用して、タンパク質の力学的な特徴をとらえることで、光受容タンパク質のエネルギーを構造変化に変換するメカニズムに迫った。タンパク質の内部に局所的に蓄えられたストレスを解放する過程で特定の構造変化を起こす様子を「地震」になぞらえて、「タンパク質震」とよぶことがある。本研究では、タンパク質内部におけるストレステンソル場を解析することにより、光受容タンパク質の一種、イエロープロテインにおけるタンパク質震の震源地が Tyr42 という残基であることをつきとめた。分子動力学シミュレーションの結果、タンパク質分子内部において、ストレステンソルは激しく熱揺らぎをしていることがわかった。興味深いことに、機能発現にかかわる構造変化の途中で、いくつかの部位において蓄積していたストレスが大きく解放されていることを見出した。これらの箇所特に注目して解析をおこなった。また、本研究では、タンパク質震の震源地に関する物理的に明確な定義を与えた。

また、研究の意外な展開により大きな成果を得た。フラビンを含む DNA 光補修酵素は青色光を吸収して紫外線損傷を起こした DNA を補修することが知られている。DNA 光補修酵素の分子動力学シミュレーションと電子状態計算を組合せ、DNA 修復機構を調べた。その結果、蛋白質中のメチオニン残基が重要な役割を果

たしていることを理論的に指摘した。さらに、網羅的な遺伝子配列の比較をおこなった。その結果、このメチオニン残基はすべての補修酵素で100%保存されていることが明らかになり、従来の「蛋白質がDNA修復に関与していない」という定説を覆す重要な結果を得た。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### Invited Presentations

[1] “Computational studies of photoreceptor function: From primary photochemistry to protein structural-changes”, Photosensory Receptors & Signal Transduction, *Gordon Research Conferences*, Crown Plaza, Ventura, CA, United States, Jan 27-Feb 1, 2008.

[2] “Signal transduction of photoreceptor proteins. I. Color tuning mechanism”, “Signal transduction of photoreceptor proteins. II. Excited-state dynamics”, “Signal transduction of photoreceptor proteins. III. Long-range intramolecular signaling”, *2007 NCTS Spring Workshop on Complex Systems and Signals*, three lectures, Mar. 22-26, 2007, Taipei, Taiwan.

[3] H. C. Watanabe, Theoretical modeling of the O-intermediate structure of bacteriorhodopsin, *Workshop on Computational Biology*, Nov. 20, 2007, Nagoya, Japan.

[4] T. Yamato, Computational biophysics of photosensory proteins, *Workshop on Computational Biology*, Nov. 20, 2007, Nagoya, Japan.

##### Research Publications

★[1] K. Koike, K. Kawaguchi, and T. Yamato, Stress tensor analysis of proteinquake of photoactive yellow protein, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10: 1400-1405, 2008

★[2] Y. Miyazawa, H. Nishioka, K. Yura, T. Yamato, Discrimination of class I CPD photolyase from blue light photoreceptors by single methionine residue, *Biophysical Journal*, 94: 2194-2203, 2008

★[3] T. Yamato, T. Ishikura, T. Kakitani, K. Kawaguchi, H. Watanabe, Spectral tuning of photoactive yellow protein, *Photochemistry and Photobiology*, 83: 323-327, 2007

[4] S. Yokoyama, T. Tada, T. Yamato, Modulation of the absorption maximum of rhodopsin by amino acids in the C-terminus. *Photochemistry and Photobiology*, 83: 236-241, 2007

##### その他

科学新聞3月28日号などで発表論文[2]の研究成果が報道された。

# 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

### Chemical and Physical Properties of Nanotubes, Fullerenes, and Nanostructured Carbon Materials

○斎藤 晋、是常 隆、山上 雄一郎、前田 智久、上野 裕亮、加藤 幸一郎、櫻井 誠大（東工大）、三宅 隆（産総研）

#### 1. 研究目的・内容

カーボンナノチューブ・フラーレン系およびグラフェン、 $sp^3$  ネットワークを持つ新結晶相、さらには、 $sp^2$ - $sp^3$  ハイブリッドネットワーク相をも含むナノカーボン系は、今世紀を担うナノサイエンス・ナノテクノロジー分野における最重要物質群として、その研究が広く展開されつつある。これは、ネットワークトポロジーが分子相・固体相の物性を直接左右し、かつ、支配していることから、多様な物性が設計・実現できることがその背景にある。量子論に基づいた、定量的物性予測が可能な理論研究が大きな役割を果たしてきた分野である。また、ナノチューブ、フラーレン系共に、その内部空間に大きな異種原子・分子・クラスターなどを内包することで、無限のバリエーションと、さらなる新奇物性の発現が期待されている。本プロジェクトでは、ナノチューブ・フラーレン、さらには新ネットワークナノカーボン系を固体凝集相も含めて研究対象とする。そして、電子構造の解明、新奇物性を持つ物質の設計と安定性の解明、さらには、各種ナノカーボン化合物相の電子構造解明をも進めることにより、これらネットワークトポロジーが物性を支配する興味深い系の総合研究を展開することを目的としている。

本年度、特に重点を置いて研究展開を進めた項目は、下記の通りである。

- (1) フラーレンの生成過程解明研究
- (2) 圧力一定分子動力学を用いた、フラーレン固体相およびカーボンナノチューブ固体相の圧力誘起構造相転移予測研究
- (3) 半導体カーボンナノチューブへのホウ素ドーピング効果と不純物準位の予測

#### 2. 研究方法・計算方法

本プロジェクトでは、研究対象・研究課題の詳細により、いわゆる第一原理電子構造計算から、タイトバインディング法、さらには、原子間モデルポテンシャル法まで、多様な手法を駆使して研究を展開している。

第一原理電子構造計算手法としては、密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法を、平面波基底関数と組み合わせて用いている。Troullier-Martins 型の「ソフト」擬ポテンシャルを用いることにより、平面波のいわゆるカットオフエネルギーを 50Ryd にとることで、種々の炭素構造体における微少なエネルギー変化を 1meV のオーダーまで議論できることが知られている。この手法を炭素系に適用すると、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、全エネルギー最適化による安定構造の決定を行うことができる。無論、固体のエネルギーバンド分散・状態密度計算なども高精度で行うことが可能である。

他方、高精度の第一原理電子構造計算として知られる密度汎関数法で得られる電子構造よりも、さらに精度の高い準粒子電子構造を求める必要がある場合、例えば、バンドギャップ値の予測研究等には、いわゆるGW法と呼ばれる、グリーン関数を用いた準粒子計算手法を用いた。

また、圧力誘起構造相転移研究では、設定圧力が実現されるように結晶の変形をも許容した、圧力一定の分子動力学手法を用いている。さらに、炭素クラスターからフラーレンへの成長過程に関する研究では、温度一定の分子動力学手法を用いて、系の成長から構造ゆらぎ・変形までを、詳しく研究した。これら各種の分子動力学手法を用いる場合、時間発展する系の各時間ステップに必要な計算はなるべく軽くする必要がある。ただし、各種ナノカーボン固体相の安定性を議論する場合、化学結合のみならず、 $sp^2$ シート間に働く面間相互作用の距離依存性も、十分な精度を保って記述することが求められる。当研究室では、このような要請を満たす、炭素系に対する新たなタイトバインディングハミルトニアンを構築し、研究展開を進めている。

### 3. 研究成果

#### ○ フラーレンの生成過程解明研究

1990年の $C_{60}$ 大量合成により、フラーレンの科学がスタートし、その後のナノチューブ・ナノカーボン研究の展開に繋がってきたことは、記憶に新しい。しかし、その $C_{60}$ の微視的な生成メカニズムは、未だ解明されていない。エネルギー論に基づく考察からは、この問題は解決されないからである。炭素凝集体としては、グラファイト（黒鉛）、即ち平面状のグラフェンシート積層系がエネルギー的には最安定である。そのため、もしも籠状のフラーレンができるとしても、より平面に近い、大きなフラーレンほどエネルギー的に安定であり、生成し易いはずである。しかし、現実には、最も小さいフラーレンである $C_{60}$ のみが、他を圧倒して大量に合成されている。この謎の解明研究として、各種フラーレンの反応性の比較研究、さらには、小さな炭素クラスターの有限温度における構造と融合過程の研究を進めてきた。特に、原子間相互作用を遠距離まで記述できるタイトバインディング法を用いることにより、これまで、リング形状が安定とされてきた $C_{30}$ 程度のクラスターでも、コンパクトな形状であるフラーレンが、有限温度においても安定であることが判明した。小さなクラスターから籠状のフラーレンへと成長する過程が、これまでの予想以上にスムーズに進行する反応過程であったことになる。さらに、これまでも知られていた、 $C_2$ ユニットを放出してクラスターサイズが小さくなるプロセスである「 $C_2$ ロス機構」は、 $C_{60}$ までのサイズのフラーレンで起こる頻度と、 $C_{60}$ より大きなフラーレンにおいて差があり、後者においてより頻繁に起こることも判明した。これは、 $C_{60}$ 大量合成の謎に直接迫る、興味深い結果として捉えられる。

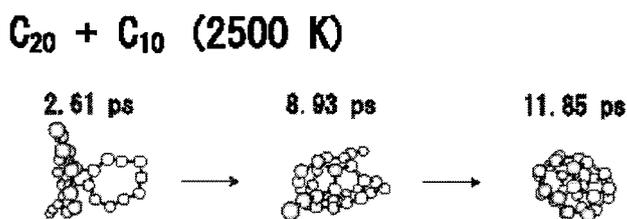


図1  $sp^2$ ネットワークを持つ $C_{20}$ と、 $sp$ ネットワークを持つ $C_{10}$ の反応の様子 [Y. Ueno and S. Saito, Phys. Rev. B 77, 085403 (2008)]

### ○ フラーレン・カーボンナノチューブ固体相の圧力誘起構造相転移

フルーレン固体結晶、特に  $C_{60}$  固体結晶においては、圧力下で、様々な新ネットワーク固体相に相転移することが知られている。それら新相においては、 $C_{60}$  フラーレンユニット同士に化学結合が形成され、無限ポリマーネットワーク構造をとる。そのネットワーク構造の次元性から、1次元ポリマー、そして、2次元ポリマーに分類される。3次元ポリマー相の存在に関しては、当グループの理論予測研究や2次元ポリマー相へのさらなる加圧研究がなされ、その存在が議論されてきた。最近では、2次元ポリマー相に対する再加圧実験研究により、直方体セルを持ち、体心位置の  $C_{60}$  とコーナー位置の8個の  $C_{60}$  とが結合した、体心斜方晶3次元ポリマーの合成も報告されている。この度、 $sp^2$  面間相互作用を取り込んだタイトバインディング法を用いて2次元ポリマー相に対する圧力一定の分子動力学法による構造相転移研究を進めた結果、広い圧力範囲に渡って、ほぼ同一の3次元ポリマー結晶相が得られることが判明した。この3次元ポリマーは、やはり斜方晶セルを持ち、体心位置の  $C_{60}$  は、8個の隣接コーナー位置の  $C_{60}$  と結合しているのに加えて、残る4つの隣接  $C_{60}$  との間にもフルーレン間結合が形成されている。その結果、もともと12個あった隣接  $C_{60}$  全てと化学結合を持つ、いわば完全にポリマー化した3次元固体結晶であることが判明した。実験で得られた相が、この完全3次元ポリマー相であるか否か、大変興味を持たれる結果である。

### ○ ホウ素ドーピング半導体ナノチューブの電子構造と不純物準位

カーボンナノチューブは、その発見直後になされた理論研究により、半導体から金属まで、トポロジーに依存した多様な電子輸送特性を示すことが予測され、実験研究を刺激するとともに、将来のナノメートルサイズデバイスの構築素材として着目されてきた。この、半導体デバイス素材としてのナノチューブの応用を考えた場合、 $p$  型と  $n$  型のナノチューブユニットの構築が非常に重要な課題となる。Si 同様、半導体カーボンナノチューブにおいても、置換型不純物をドーピングすることによる不純物準位の出現が期待される。しかし、ナノメートルサイズの試料への置換型不純物の導入実験は、まだこれからの研究課題に留まっている。そこで、密度汎関数法を用いて、ホウ素原子をドーピングしたナノチューブ系の電子構造とエネルギー論研究を系統的に展開している。

まず、ドーピングに必要なエネルギーについては、細いチューブほどホウ素置換ドーピングを行いやすい、という興味深い結果がえられた。さらに、ジグザグチューブと呼ばれる、螺旋性を持たない一群のナノチューブに関してみると、微少バンドギャップ系においてドーピングしやすい、という明確な傾向があることも判明した(図2)。

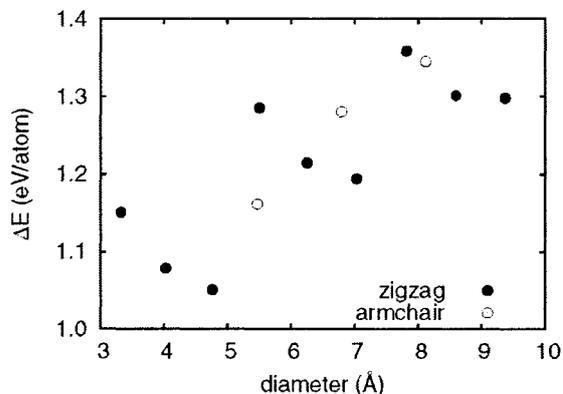


図2 ホウ素ドーピングに必要なエネルギーの直径依存性。ジグザグナノチューブ(4,0)~(12,0)およびアームチェアナノチューブ(4,4)~(6,6)に対する結果 [T. Koretsune and S. Saito, Phys. Rev. B (in press)]

さらに、不純物準位に関しては、ドーピング濃度を希釈した極限から、0.10eV という値が得られた。この極限值に多体効果の補正を加えることにより、不純物準位の予測値として、約0.20eV という結果が得られている。

#### 4. 発表・出版

##### 国際会議招待講演：

- 1 ★ 齋藤 4th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (京都, 2007 年 10 月)
- 2 ★ 齋藤 Yukawa International Seminar (Kyoto, 2007 年 11 月)
- 3 ★ 齋藤 University of Minnesota, Department of Chemical Engineering and Materials Science Colloquium (Minneapolis, 2007 年 12 月)
- 4 ★ 齋藤 International CNT Conference in Nagoya University Commemorating Professor Sumio Iijima's inauguration as a Distinguished Invited University Professor (Nagoya, 2008 年 2 月)

##### 国内招待講演：

- 1 ★ 齋藤 日本物理学会第 63 回年会・領域 7 シンポジウム (東大阪、2008 年 3 月)

##### 国際会議発表：

- 1 ★ 是常、齋藤 Materials Research Society Fall Meeting (Boston, 2007 年 11 月)
- 2 ★ 是常、齋藤 4th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (京都, 2007 年 10 月)
- 3 ★ 櫻井、是常 齋藤、4th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (京都, 2007 年 10 月)
- 4 ★ 加藤、齋藤 4th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (京都, 2007 年 10 月)
- 5 ★ 是常、齋藤 International CNT Conference in Nagoya University Commemorating Professor Sumio Iijima's inauguration as a Distinguished Invited University Professor (Nagoya, 2008 年 2 月)

##### 国内会議発表：

- 1 ★ 齋藤 第 33 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2006 年 7 月、福岡)
- 2 ★ 是常、齋藤 第 33 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2006 年 7 月、福岡)
- 3 ★ 上野、齋藤 第 33 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2006 年 7 月、福岡)
- 4 ★ 上野、齋藤 第 32 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2007 年 2 月、名古屋)
- 5 ★ 齋藤 日本物理学会第 62 回年会 (2007 年 9 月、札幌)
- 6 ★ 是常、齋藤 日本物理学会第 62 回年会 (2007 年 9 月、札幌)
- 7 ★ 加藤、齋藤 日本物理学会第 62 回年会 (2007 年 9 月、札幌)
- 8 ★ 櫻井、齋藤 日本物理学会第 62 回年会 (2007 年 9 月、札幌)
- 9 ★ 山上、齋藤 第 21 回ダイヤモンドシンポジウム (2007 年 11 月、長岡)
- 10 ★ 是常、齋藤 第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2007 年 3 月、名古屋)
- 11 ★ 山上、齋藤 第 34 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2007 年 3 月、名古屋)
- 12 ★ 是常、齋藤 日本物理学会第 63 回年会 (2008 年 3 月、東大阪)
- 13 ★ 山上、齋藤 日本物理学会第 63 回年会 (2008 年 3 月、東大阪)
- 14 ★ 櫻井、齋藤 日本物理学会第 63 回年会 (2008 年 3 月、東大阪)
- 15 ★ 加藤、齋藤 日本物理学会第 63 回年会 (2008 年 3 月、東大阪)

##### 論文：

- 1 ★ 上野、齋藤 *Physica E* **40**, 285 (2007)
- 2 ★ 齋藤、山上、梅本 *ニューダイヤモンド* 23 巻 (2007) p.6
- 3 ★ 上野、齋藤 *Physical Review B* **77**, 085403 (2008)
- 4 ★ P. Zhang、齋藤、S. G. Louie、M. L. Cohen *Physical Review B* **77**, 052501 (2008)

# 励起状態とその緩和過程に関する理論的研究

## Theoretical studies on excited states and their relaxation processes

○藪下 聡、菅原道彦、森田将人、小鷲聡美、千田谷直樹、常盤浩太郎、増田友秀、山本拓磨、畑中美穂、八代和徳、後藤綾美、高橋博一、前川智亮、松岡貴英（慶應大理工）

### 1 研究目的、内容

我々は分子の励起状態や不安定非定常状態からの緩和現象一般を理論化学的に研究している。最近の例では、超励起状態や光イオン化過程の複素座標法による記述、金属-有機分子サンドイッチクラスターの開殻電子状態とその物性に関する研究などである。ここでは後者の応用計算について述べる。

### 2 研究方法、計算方法

我々は、g03, gamess などの応用ソフトを利用しながら、特定分野の研究用には必要なプログラムを開発、追加してきた。複素座標法の計算プログラムやスピン軌道 C I 法のプログラムはそのような例である。

### 3 研究成果

#### 3.1 一次元 $M_2(C_6H_6)_3$ ( $M=Sc, Ti, V$ ) サンドイッチクラスターのスピン状態とその磁気モーメントの緩和現象に関する理論的研究

ナノサイズの物質は新奇な物性を示す新材料として期待されている。中嶋らによって遷移金属( $M$ )とベンゼンが交互に積み重なった一次元サンドイッチクラスター  $M_n(C_6H_6)_{n+1}$  (図 1) が生成され、さらに最近、 $M_2(C_6H_6)_3$  ( $M=Sc, Ti, V$ ) の磁気モーメントが、Stern-Gerlach 型ビーム実験により測定され、磁気モーメントが部分的に

緩和されていることが分かった。この原因はスピン軌道相互作用(SOC) による

磁気異方性および、スピン回転相互作用などによる内部磁場が引き起こすスピン緩和によると考えられている。またその緩和の程度はクラスターのスピン状態

などの違いによって異なり、 $Sc_2(C_6H_6)_3$ 、 $Ti_2(C_6H_6)_3 > V_2(C_6H_6)_3$  である。本研究では、これら金属クラスターのスピン状態を検討し、さらに磁気異方性を表現するゼロ磁場分裂定数  $D$  を見積もることで磁気モーメントの緩和現象について理論的な解析

を行うことを目的とした。g03 を用い、DFT(B3LYP/6-311G\*\*)法によりクラスターの電子状態計算を行った。 $D$  値の計算は GAMESS を用いた MRCI 法によ

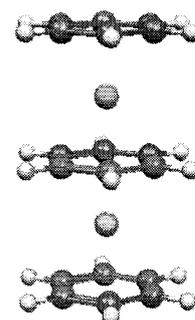


図 1. 一次元サンドイッチクラスター:  $M_2(C_6H_6)_3$

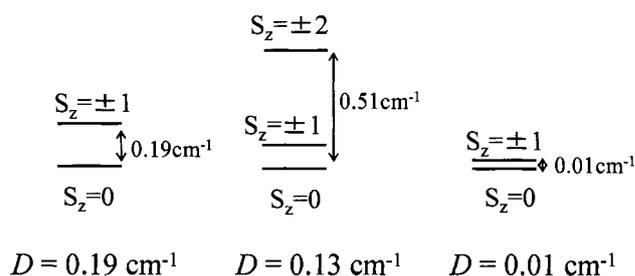


図 2.  $M_2(C_6H_6)_3$  の  $D$  値

### 3.2 ランタノイドーシクロオクタテトラエン負イオン錯体の動的電子相関効果に関する理論的研究

重原子ランタノイド金属を含む  $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$  錯体は、Ln 金属 (2 価、3 価) と、環状  $8\pi$  電子系である 1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン  $\text{C}_8\text{H}_8$  (以後、COT) からなるイオン結合性のサンドイッチ錯体で、内殻かつ開殻軌道である 4f 軌道の影響により多数の低励起状態を持ち、理論的な取り扱いが困難な系である。Doig らは、量子化学計算により、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  中の Ln 金属は形式電荷+3 価を取ると報告しているが、実験結果からは、Ln が Eu, Yb の場合はそれぞれ 4f 電子を 7 個、14 個含む半閉殻あるいは閉殻電子構造を好み+2 価を取ると考えられている。本研究では、Ln が Sm, Eu, Yb の場合に、その強い動的電子相関効果に着目して、Ln の形式電荷が異なる状態間の相対安定性が計算方法に強く依存し、Ln が Eu, Yb の場合には定性的にも誤った理論予測を与える可能性があることを明らかにした。汎関数 B3LYP の DFT 法、UHF 法、MPn 法および CC 法による計算を Gaussian03 で、状態平均(SA-)CASSCF、MC-QDPT2 法の計算を、GAMESS を用いて行った。

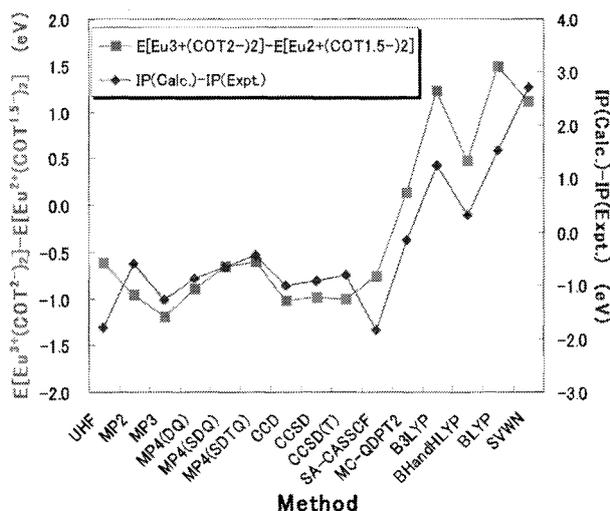


図 3.  $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$  の  $\Delta E$  と  $\text{Eu}^{2+}$  の IP の相関

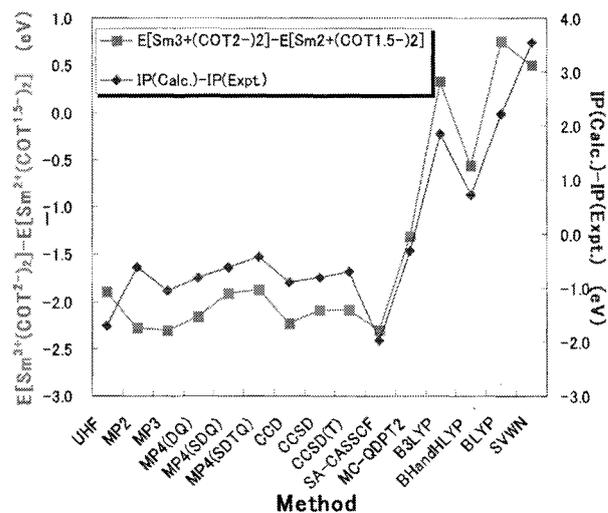


図 4.  $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$  の  $\Delta E$  と  $\text{Sm}^{2+}$  の IP の相関

図 3、4 のそれぞれに、 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$  と  $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$  について、4f 電子が関与する、 $\text{Ln}^{2+}$  から  $\text{Ln}^{3+}$  へのイオン化エネルギー(IP)の再現性と、 $\Delta E (=E[\text{Ln}^{3+}(\text{COT}^{2-})_2] - E[\text{Ln}^{2+}(\text{COT}^{1.5-})_2], \text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm})$  の相関を示す。この結果から、各計算方法による Ln 金属の動的電子相関効果の評価の違いが、錯体の電子状態計算に強く反映されていることが分かり、Eu の場合、実験的 IP をほぼ再現する MC-QDPT2 法による  $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$  の結果が最も信頼性が高く、Eu の形式電荷+2 価が基底状態、+3 価は励起状態であり、実験結果を支持する結果となった。 $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$  に関しても、 $\Delta E$  と IP は良く相関するが、 $\text{Eu}^{2+}$  の場合に比べて IP は小さいため、相対的に形式電荷+3 価の状態が安定になる。また DFT 法は IP を過大評価するため、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  系の電子状態の記述には不適切である。 $\text{Yb}(\text{COT})_2^-$  の記述についても、動的電子相関効果の考慮が必要不可欠であることが分かった。

## 4 発表・出版実績または予定

(\*)中西、斉藤、大野、小鷲、藪下、永田、J. Chem. Phys. 126, 204311(2007); 宮島、藪下、M. B. Knickelbein, 中嶋, J. Am. Chem. Soc. 129, 8473(2007); 菅原、玉木、藪下、J. Phys. Chem. A111, 9446 (2007); 森田、藪下、J. Comp. Chem, 印刷中; (\*)後藤、藪下、Chem. Phys. Lett. 454, 382 (2008); 森田、藪下、Chem. Phys. 印刷中; 森田、藪下、J. Comp. Chem, 印刷中; (\*)高橋、菅原、藪下、J. Phys. Chem. A 投稿予定; (\*)増田、藪下、投稿予定; (\*)小鷲、菅原、永田、藪下、投稿予定;

理論化学討論会、2007年5月、名古屋大学、口頭発表2件、ポスター6件; 千田谷、藪下、反応化学討論会; 分子科学会、2007年9月、東北大学、ポスター11件; 藪下、日本化学会関東支部大会、2007年9月; 藪下、The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, 2007年12月、京都; 日本化学会第88春季年会、2008年3月、立教大学、口頭発表4件

# 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・反応動力学的研究

## Quantum Chemical and Reaction Dynamics Study on Polyatomic Chemical Reactions in Gas Phase and in Interstellar Space

○石田俊正（京都大福井センター）、相原惇一（静岡大理）

### 1 研究目的

気相および星間空間における化学反応を理論的に研究する。

1. 量子化学的手法と反応動力学的手法を組み合わせ、ポテンシャル面を生成しながら、断面積などを求めていく手法を開発する。
2. フォトクロミズム系など、励起状態の関係する反応を非断熱遷移の理論を用いて取り扱う。

### 2 方法・計算

1. 視覚に関連するタンパク質ロドプシン中のレチナールのモデル系2つについて、ab initio 動力学計算を行った。用いたモデルは比較的小さい  $6\pi$  系の 2-cis-ペンタ-2,4-ジエンイミニウム陽イオンおよび 11-cis レチナールのプロトン化 Schiff 塩基の6員環からメチル基を2つ取り除いたモデル分子イオンの2つである。初期のシス型の基底状態は B3LYP/6-31G レベルで最適化した。基底状態と第一励起状態の平均状態 CAS(6,6) 計算により、励起状態および遷移後の基底状態ポテンシャル面を記述した。励起後の基底状態への遷移については、Zhu-Nakamura 公式で見積もった。Time step は 0.5fs である。周りのタンパク質の影響は考慮していない。電子状態計算には Molpro を用い、非断熱遷移トラジェクトリ計算のプログラムは自作のものである。

bovine rhodopsin を用い、タンパク質を考慮した予備的な計算を行った。0K での構造を初期構造として、300K に徐々に温度を上げながら、20ps 間平衡化計算を行った。平衡状態を確認するため、エネルギー一定の計算を約 30ps 間行った。計算には Amber を用いた。

2. ポリインの励起状態寿命とエネルギーギャップの関係を調べるため、短い鎖長のポリインの励起状態を調べた。all-trans 型のブタジエン、1,3,5-ヘキサトリエン、1,3,5,7-オクタテトラエンの3状態( $1^1A_g$ ,  $1^1B_u$ ,  $2^1A_g$ )に対する MRCI 計算を行い、断熱・透熱ポテンシャル面を決定した。また、状態間の円錐交差点の構造を最適化した。円錐交差点の空間を特徴付ける tuning ( $g$ ) および coupling ( $h$ ) ベクトルを、勾配差と

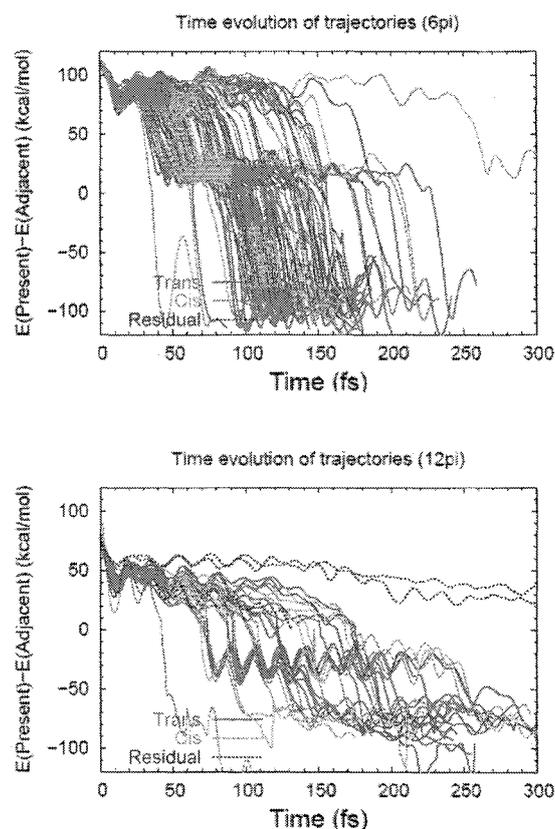


図1 各トラジェクトリの状態間のエネルギー差の変化 ( $S_1$  上にあるとき正、 $S_0$  上にあるとき負になるようにとってある)。上  $6\pi$  系(1)、下  $12\pi$  系(2)。

derivative coupling matrix を用いて解析し、励起状態緩和を促進する分子運動を明らかにした。

### 3 研究成果

1. 図に各トラジェクトリの励起後の経過時間における励起状態と基底状態のエネルギー差をプロットした。6 $\pi$ 系においては基底状態へ落ちたあと、ほぼワンステップで最安定な構造付近へと落ち着くが、12 $\pi$ 系においては最安定構造になる前にトラジェクトリがトラップされていることがわかる。準安定な構造にトラップされたトラジェクトリは振動をししばらくしたのち、最安定構造へと落ち着くことがわかった。この様子は、6 $\pi$ 系、12 $\pi$ 系それぞれの典型的なトラジェクトリの挙動をみても確認された。以上のことも、

系をモデル化するときには現実的な系を使う必要を示す一例となっていると考えられる。さらに、Fourier 解析を行った結果、2,000 $\text{cm}^{-1}$ 程度であることが示された。ある場合には、時間の経過に従って、振動数は1,600 $\text{cm}^{-1}$ 程度に低下した。この振動数領域は CC 共役結合の伸縮の振動数に近い。したがって過渡的な状態で、CC 共役系の振動をしながら安定な構造をさぐり、最終的に最安定構造へと安定化すると考えられる。

遷移の起こったときにおける点での振れ角  $\phi$  と振れ角の速度 ( $d\phi/dt$ ) の分布を調べた。 $\phi$  が大きい場合やこの振れ角が大きくなるうとしている ( $d\phi/dt > 0$ ) 場合に、トランス型が生成しやすいという予測される。 $\phi$  に関しては、 $\phi < 70^\circ$  では cis 型のみが生成し、 $\phi > 92^\circ$  では trans 型のみが生成しているが、 $d\phi/dt$  については明確な傾向は現れなかった。

2. 分岐面の解析の結果、最低エネルギーの  $a_g$  および  $a_u$  モードが tuning および coupling 座標において重要であることを示した(図 2)。 $a_u$  モード(Fig. 2a) はさらに下にある  $S_1-S_0$  ( $2^1A_g-1^1A_g$ ) 円錐交差へ接近しやすい道筋を示している。

### 4 発表・出版実績

1. 相原、菅野、石田、J. Phys. Chem. A (2007), 111(36), 8873-6.
  2. 石田、菅野、相原、Polish J. Chem. (2007), 81(5-6), 699-710.
  3. 相原、菅野、石田、J. Phys. Chem. A (2007), 111(36), 8873-8876.
  4. 相原、石田、菅野、Bull. Chem. Soc. Jpn (2007), 80(8), 1518-1521.
  5. 石田、菅野、相原、Bull. Chem. Soc. Jpn (2007), 80(11), 2145-2148.
  6. 高口、鈴木、南部、石田、Mil'nikov、Oloyede、中村、J. Phys. Chem. A (2008), 112(5), 818-825.
  7. 牧野、相原、PCCP (2008), 10(4), 591-9.
  8. 相原、牧野、Chemistry, an Asian journal (2008), 3(3), 585-91.
  9. 相原、J. Phys. Chem. A (2008), 112(18), 4382-5
  10. 牧野、相原、Phys. Chem. Chem. Phys. (2008), 10(4), 591-599.
  11. 相原、J. Phys. Org. Chem. (2008), 21(1), 79-85.
  12. 田村、石田、南部、中村、The 3<sup>rd</sup> Asian Pacific Conference. on Theoretical and Computational Chemistry, Beijing, 2007/9/23
  13. 石田、The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Kyoto, 2007/12/8
- 講演 他 6 件

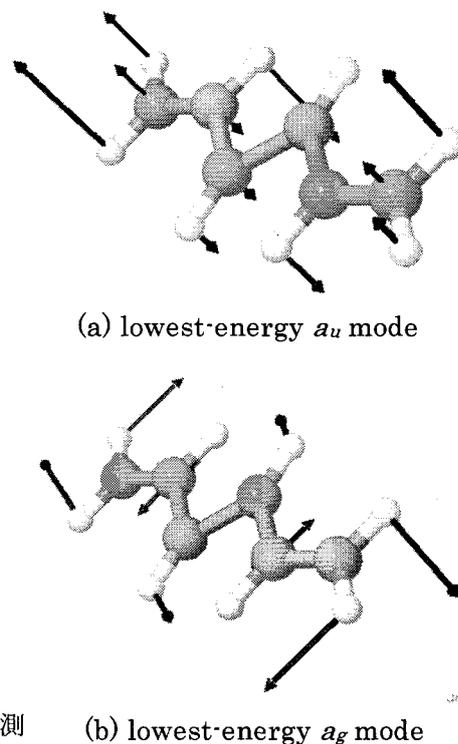


Fig. 2. all-trans hexatriene  $1^1B_u-2^1A_g$  c 円錐公差での最低エネルギーの重要な tuning・coupling モード。

# 金属錯体および生体関連分子の構造・反応・励起状態に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Geometries, Reactions, and Excited States of Metal Complexes

○ 鷹野景子、能登香、栢沼愛、土田敦子、西村智佳、大山美穂子、成田和世  
(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、2系列の金属錯体の構造・機能・電子遷移の研究と、生体系に関係する2つのテーマ、計4つのサブテーマに取り組んでいる。(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) 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、(3) アデニンおよびモノメチルアデニンの励起状態に関する理論的研究、(4) 糖鎖認識機構の理論的解明、である。本報告では、(4)の研究プロジェクトについて述べる。

糖鎖は、細胞中の至るところに、糖タンパク質、糖脂質などの複合糖脂質として存在し、さまざまな生命維持機能に関与している。酵素が糖タンパク質や糖脂質の糖鎖部分を識別していることを示唆する実験結果が報告されており、糖鎖認識機構に糖鎖の高次構造が関与する可能性があるとの指摘もある。このように、糖鎖科学において、糖鎖高次構造の重要性が認識されつつある。

糖脂質の糖鎖構造をタンパク質が認識する例として、NAD分解酵素CD38が、タンデムシアル酸を含む糖脂質(ガングリオシド)によって酵素機能を阻害されるという報告がある。酵素による認識部位が2リン酸部分であるとすれば、タンデムシアル酸における2つのカルボキシル基のつくる負電荷部分を酵素が誤認識するという機構が推察される。われわれは、これらの糖脂質を取り上げ、糖鎖の幾何学構造と電子構造の観点から、タンデムシアル酸の存在が阻害に及ぼす影響を検討した。本研究では、孤立分子についての系統的な考察に加えて、溶媒効果についても検討した。

### 2 研究方法、計算方法

酵素阻害実験に用いられた5種のガングリオシドの他にシアル酸、タンデムシアル酸、糖鎖の長さを変えたガングリオシドを比較のために加え(図1)、含まれる糖鎖の高次構造について、NADとの類似性を比較検討するために、分子軌道法(PM3およびab initio RHF)による構造最適化計算を行った。溶媒効果は、ONIOM法およびsuper molecule法により評価した。

使用プログラムはGAUSSIAN03である。

### 3 研究成果

タンデムシアル酸とNADの構造式からは、局所的な二価の負の電荷をもつこと以外、構造的類似性は見られな

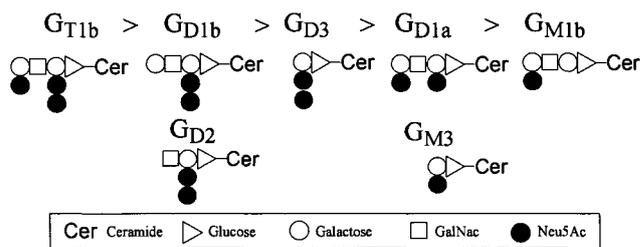
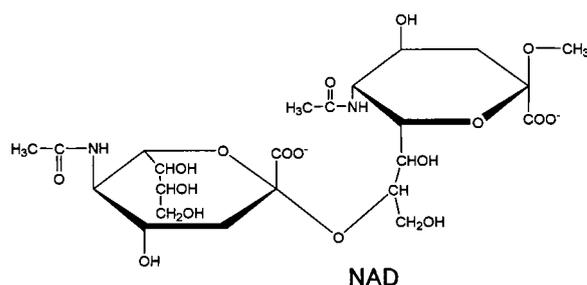


図1. 計算対象としたガングリオシドの模式図  
(阻害効果の大きい順)



い。われわれは、タンデムシアル酸と NAD に対して、幾何学構造及び電子構造における類似性を分子軌道計算によって明らかにした。さらに、酵素 CD38 がガングリオシドのタンデムシアル酸部分を誤認識することによる競争的な阻害であると考えてフロンティア軌道の解析を行うことにより、求核的な反応性の指標である HOMO のエネルギー準位に、阻害効果との良い相関を見出した。(K. Ueno-Noto et. al, *J. Comput. Chem.*, **27**, 53-60 (2006))

この結果をもとに、平成 19 年度は、生体内環境における糖鎖に近い構造を得るために、ONIOM 法および super molecule 法を用いて溶媒を考慮したモデルによる考察を行った。

溶媒を考慮した場合に得られた HOMO のエネルギー準位は、孤立分子の結果と半定量的に一致した。図 2 に、ガングリオシド G<sub>D3</sub> について、super molecule 法を用いて得られた構造 (ball-and-stick model) と孤立分子の構造 (line) とを示す。

溶媒の影響を大きく受けているのは、タンデムシアル酸とガラクトースの間のグリコシド結合であり、認識部位と考えられるタンデムシアル酸部分の局所的な構造は、ほとんど変化しないことがわかった。HOMO が局在しているタンデムシアル酸部分の溶媒による局所的構造変化が小さいことにより、エネルギー準位の変化も小さいと考えられる。

現在、基質-CD38 複合体の結晶構造をもとに、阻害剤とのドッキングシミュレーションおよび活性部位における分子間相互作用の解析を行っている。

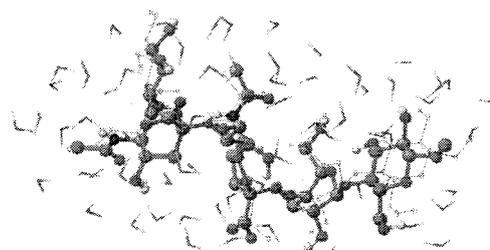
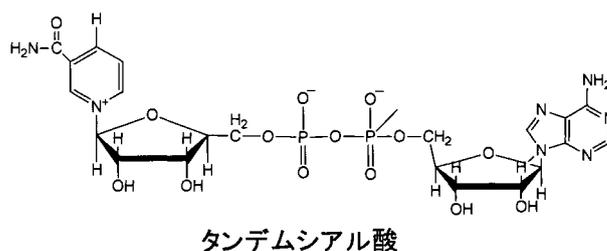


図 2. 溶媒の有無による構造変化

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★Zh. Zhu, K. Takano, A. Furuhashi, S. Ogawa, and S. Tsuchiya *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 686-693 (2007).
- ★M. Atsumi, L. Gonzalez, and C. Daniel *J. Photochem. Photobiol. A*, **190**, 310-320 (2007).
- F. Yoshii, S. Ayabe-Kanamura, H. Hagiwara, Y. Yamada, K. Kubota, and K. Takano *Nat. Sci. Rept. Ochanomizu Univ.*, **58**, 57-69 (2007).
- ★K. Ueno-Noto, M. Hara-Yokoyama, K. Takano *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, accepted (2008).
- ★鷹野、土田 化学工業, **58**, 148-153 (2007)
- ★土田、中沢、鷹野 1<sup>st</sup> Asian Conf. on Coord. Chem., 2007 年 7 月岡崎
- ★成田、小川、大山、能登、鷹野 第 27 回日本糖質学会年会、2007 年 8 月福岡
- ★土田、中沢、鷹野 第 1 回分子科学会、2007 年 9 月仙台
- ★栢沼、古谷、細井、鷹野、益田 The 3<sup>rd</sup> Asian Pacific Conf. on Theoret. & Comput. Chem., 2007 年 9 月北京
- ★土田、中沢、鷹野 日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月東京
- ★栢沼、古谷、細井、鷹野、益田 日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月東京
- ★櫻井、鷹野 日本化学会第 1 回関東支部大会、2007 年 9 月東京
- ★土田、中沢、鷹野 有機金属化学討論会、2007 年 10 月広島
- ★能登、鷹野、横山 Pacific Symposium on Biocomputing, 2008 年 1 月ハワイ
- ★能登、鷹野 第 88 回日本化学会春季年会、2008 年 3 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補足過程

## First-principles Computational Studies on trapping mechanism of transition metal ions in peptide nanotubes via π-d interaction

(ペプチドナノリング骨格の構造異性化変形)

○武田京三郎 (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、その両極性イオン捕捉能により注目を集めている人工蛋白質である。この捕捉能はナノオーダーの空孔により発現されるため、孔径の制御が重要である。今回、金属イオン補足過程を検討する上で基本となる口径変化に着目したところ、このペプチド骨格立体構造に二つの安定構造が存在することを理論的に見出した。従って本年度はこらら二つの安定構造間の変形を動力学的に検討するとともに、PNR が積層したペプチドナノチューブでは両者の二相混合状態が安定構造として存在する可能性を理論的に検討した。

### 2 研究方法、計算方法

第一原理電子構造計算をハートリー・フォック近似並びに密度汎関数近似を用いて実行し、本系のエネルギー安定分子構造と電子構造の算出を行った。また構造変化 (異性化) の動的過程を探るため古典的分子動力学計算を行った。(使用したプログラム; AMBER9 と Gaussian03)

### 3 研究成果

#### EリングとBリング

ペプチド骨格の立体構造の多様性は主にその二面角の自由度に起因する。多くの蛋白では通常アミド面が保存されていることを考えると、ペプチド単位内三つの二面角の内  $\phi$  と  $\psi$  の変化が重要である。L,D 体アミノ酸交互配列からなる PNR の立体構造にはトランスジグザグ的に骨格が広がった E (extended) 型とシス構造的に骨格が収縮した B (bound) 型の二つの骨格構造がエネルギー的に安定になり得ることを理論的に明らかにした (図 1(a))。この二つのリング構造は 20 種の残基置換に依っても不変である。このためペプチドのキラリティーがアミノ酸残基の側鎖配位に対し axial と equatorial の二つの配位を生じさせるため、計 4 種の構造異性体が存在する。従ってこれら異性体間の 6 個の変形路が理論的に示唆される (図 1(b))。

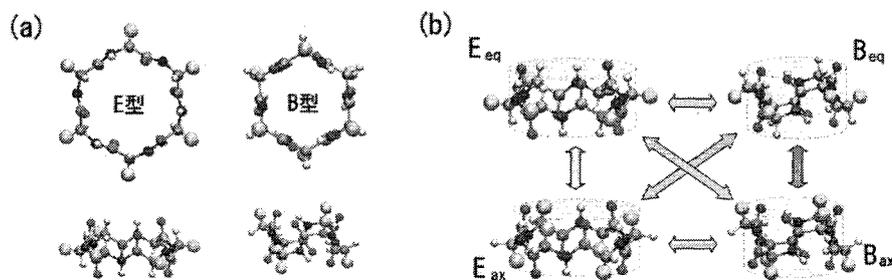


図 1. 第一原理で求めた二つの PNR 構造異性体 (a) と異性体間の構造変形路 (b)

## エナーゲチックス

最も簡単な Gly 残基からなる PNR により、異性化経路を探った。図 2 は Eeq (E 型 equatorial 配座) から Bax (B 型 axial 配座) への構造変形によるエナーゲチックスである。この異性化は複数の遷移状態 (TS) 並びに局所安定構造を含む中間状態を介して行われることが明らかとなった。またその活性化エネルギー値から Eeq→Bax は比較的容易に進行するのに対しその逆 Bax→Eeq は困難であり、異性化構造変形の一方非可逆性が予測される。

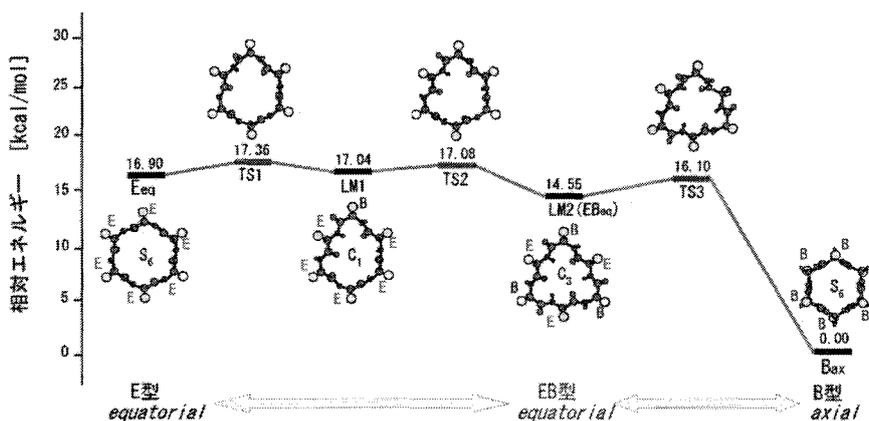


図 2. Eeq から Bax 間の構造変形路

## 動的過程

AMBER ポテンシャルは第一原理計算による PNR 安定構造をよく再現するので、この経験的ポテンシャルを用いて NVE アンサンブル下での異性化構造変形を動的に追尾した。その結果、Eeq→Bax 構造変形は 5 kcal/mol 以上の運動エネルギーを与えることにより生じるのに対し (図 3)、Bax→Eeq に体操する構造変形は認められなかった。この結果は第一原理計算による異性化反応の一方向きとよく対応している。さらに構造変形の詳細を検討するために各アミノ酸残基の二面角  $\phi$ 、 $\psi$  の時間変化を追跡したところ、この異性化構造変形はペプチド骨格内を音速程度で伝搬することが明らかとなった。

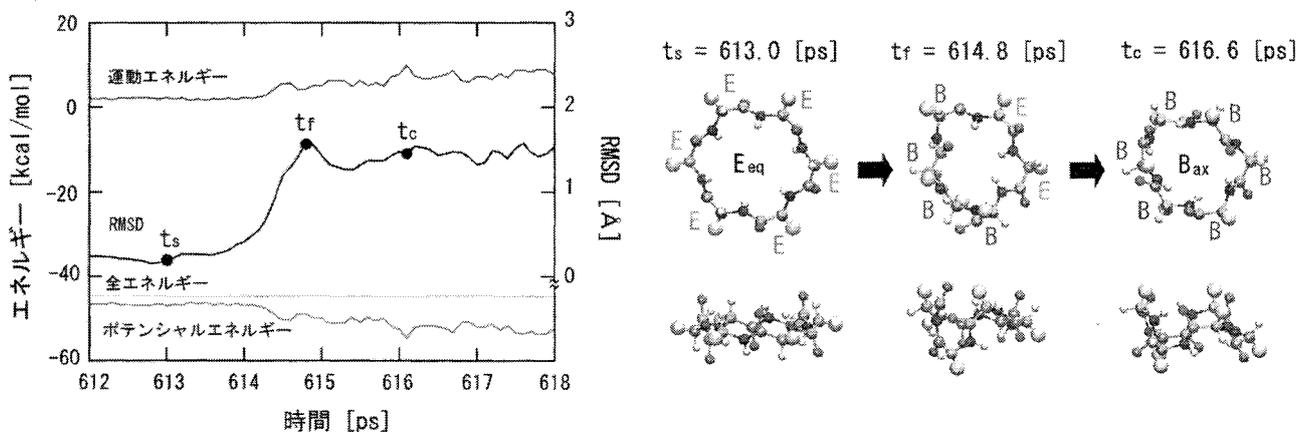


図 3. NVE 集合下での系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの時間変化。代表的な構造も示す。

## EB 二相混合チューブ

続いて E リングと B リングをそれぞれ単独で積層させたペプチドナノチューブ (PNT) のエネルギーチェックスを検討した (図 4 (a))。安定 E チューブの方が安定 B チューブより積層間隔が  $0.4\text{\AA}$  程小さくまた凝集エネルギーも大きい。しかしながら注目すべき事は両者のエネルギープロファイルに共通接線が引けることから PNT は E リングや B リング単独で構成されるより両者の二相混合状態の方が安定であると予測される。本研究では、積層間隔を変えた E チューブと B チューブそれぞれ用意して MD 計算を実行し、その定常状態存在の有無を検討した。

その結果、積層間隔を保存した定常状態に対する断熱ポテンシャル曲線を決定することが可能となり、その積層感覚依存性を図 4 (a) 中波線で示す。系は二相共存を呈しているにもかかわらず単相ポテンシャル曲線より不安定となっているのは、今回の MD 定常状態では中途の局所安定構造に補足されてしまい、必ずしも最安定状態に落ち着いていないためと考えられる。従って MM 計算をこの MD 定常構造に対して実行し、断熱ポテンシャル曲線を決定した (図 4 (a) 実線)。二相共存により系のエネルギー安定化が図られ、E および B チューブそれぞれの単相断熱ポテンシャル曲線より安定するばかりでなく、Maxwell 等配則に基づく接線近似の断熱ポテンシャル曲線より安定化が図られた。この Maxwell 等配則からの著しい逸脱は二相共存内における E リングと B リングの組成比にも現れている (図 4 (b))。積層間隔が増大することにより、チューブ内の E リングは急速に B リングへ構造転移し、 $5\text{\AA}$  を超すと系はほぼ B リングで形成されると予測される。その結果、最もエネルギー的に安定な状態は積層間隔が  $5.2\text{\AA}$  程度で 9 割を B リングしめる構造となることが理論的に明らかとなった。

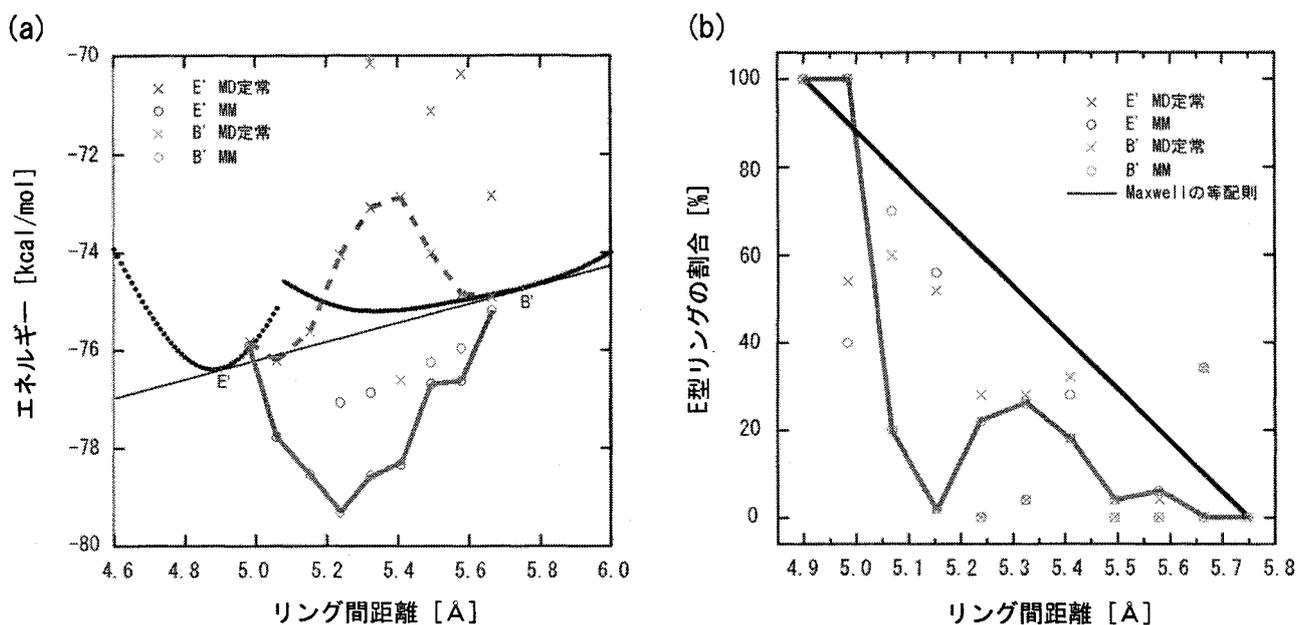


図 4. 二相 PNT の断熱ポテンシャル曲線 (a) と E,B リング組成比 (b)

## 4 発表、出版実績または予定

- (★) S. Kihara, K. Takechi and K. Takeda, *Chelation of transition metal ions by peptide nanoring*, J. Phys. Chem. in press.(2008)

- (★)H. Okamoto, K. Takechi and K. Takeda, *Conformational Transitions of Cyclic D,L-Peptides*, J. Comp. Chem. in press (2008).
- (★)鈴木, 武知, 深澤, 木原, 武田 ; 日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日～3 月 30 日、立教大学、1E3-50.
- (★)寺西, 住家, 武田, 野村, 中野, P. Vashishta, R. Kalia ; 日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26 日～30 日、立教大学、1E3-51.
- 杉山, 奥西, 木下, 武田 ; 日本物理学会 第 62 回年次大会、2007 年 9 月 21 日～9 月 24 日、北海道大学札幌キャンパス、24pTG-9.
- 木下, 奥西, 杉山, 武田 ; 日本物理学会 第 62 回年次大会、2007 年 9 月 21 日～9 月 24 日、北海道大学札幌キャンパス、21aRJ-7.
- 木下, 武田 ; 日本物理学会 第 62 回年次大会、2007 年 9 月 21 日～9 月 24 日、北海道大学札幌キャンパス、22aPS-129.
- (★)M. Teranishi, N.Sumiya, K. Takechi, and K. Takeda ; Chem-Bio Informatics Society, October 3-5, 2007, Hiroshima University, P12.
- (★)K. Takechi, S. Kihara, H. Takagi, M. Teranishi, S. Fukazawa, and K. Takeda ; Chem-Bio Informatics Society, October 3-5, 2007, Hiroshima University, P13. • T. Okunishi, M. Muraguchi, and K. Takeda ; American Physical Society March Meeting 2008, March 11-14, 2008, Morial Convention Center, New Orleans, Y28.00009.

# 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19年度には、以下に示す研究を行った。

### 2 2成分混合液体の構造の微視的不均一性による、分子間に共鳴的振動相互作用が働く振動モードのスペクトル形状の変化の理論的解析

多くの実在混合液体の熱力学的性質は、多かれ少なかれ理想溶液とは異なるが、その相違が特に大きいものについては、液体構造の微視的不均一性との関連が、Kirkwood-Buff理論 [1] に基づいて議論されている。液体構造を直接的に検討するために、X線および中性子線回折法、さまざまな分光法、および計算科学的手法を用いた研究も多く行われている。しかし、例えばメタノール/水混合液体について、最近の中性子線回折測定からは十分に大きな微視的不均一性の存在が示唆されている [2] のに対して、従来からの多くの研究（熱力学測定、X線回折、低振動数ラマンなど）ではその存在を示すような特徴が確認できない、といった相違があり、方法論的な展開をさらに進めることが、より明確な知見を得るためには必要であると考えられる。

振動スペクトルのノンコインシデンス効果 (NCE) は、同一モードに由来する赤外・等方性ラマン・異方性ラマンバンドの振動数位置が互いに異なる現象である [3]。これは、振動モードに対する分子間相互作用の効果を“対角的”“非対角的”に大きく分けたときの“非対角的”（異なる分子の振動の間の直接的カップリングに起因する）に分類されるものであり、共鳴的な場合（振動カップリングの大きさが振動数差より大きい場合）に特に顕著に見られる。そのため2成分混合液体のNCEは、ほぼ完全に、同種分子の振動間のカップリングのみに起因し、化学的希釈のみならず同位体希釈（例えばアセトン- $^{12}\text{C}=\text{O}$ /アセトン- $^{13}\text{C}=\text{O}$ ）によっても大きさが減少する [4]。そこで、同種分子どうしの距離と相対的配向に関する性質である、液体構造の微視的不均一性の評価においても、NCEの解析が有用と考えられる。

本研究では、この点について、モデル液体系を対象とした計算を行うことにより、検討した。

#### 計算方法・理論

本研究で計算対象としたモデル液体系は、振動遷移双極子とラマンテンソルをもつ1次元振動子を埋め込んだ粒子から成る Stockmayer 流体であり、熱力学的状態として  $(T^*, \rho^*) = (2.0, 0.9)$  を想定した ( $T^* \equiv T/\varepsilon$ ,  $\rho^* \equiv \rho\sigma^3$ ) [5,6]。Lennard-Jones および dipole-dipole 相互作用パラメータは、全粒子共通 ( $\varepsilon = 150$  K,  $\sigma = 4.2$  Å, and

$\mu^* \equiv \mu(\epsilon\sigma^3)^{1/2} = 2.5$ ) としたが、振動子の性質を表すパラメーター（力の定数、双極子微分など）は2種類用意し、想定したモル分率 ( $x = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$ ) にしたがって各分子に割り当てた。液体構造の微視的不均一性の起源となる、同種分子どうしの選択的溶媒和をこのモデル液体系でシミュレートするため、第1溶媒和層内の同種分子どうしのみ働く仮想エネルギー (virtual energy of self association, VESA) を設定し、振動子の性質を表すパラメーターの割り当てを、この仮想エネルギー値を参照して行った。つまり、粒子の位置と配向は、 $\epsilon, \sigma, \mu$  で決まるエネルギーを基にモンテカルロ法でサンプリングし、分子種の割り当ては、それとは別のエネルギースケールを参照したモンテカルロ計算により行った。これにより、液体構造の微視的不均一性に由来するスペクトル上の特徴を、他の要因によるものと区別して検討することができる。

分子間の振動カップリングは、遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズムにより定まるものとした。これは、NCE が大きな値をとる振動モード (C=O 伸縮, O-H 伸縮など) に典型的な振動カップリングメカニズムである。このメカニズムに基づいて振動ハミルトニアンを構築し、対角化することにより、液体全体の振動モードを計算した。これと強度の因子 (遷移双極子およびラマンテンソル) を掛け合わせるにより、スペクトルを計算した。

### 結果と考察

分子種1の分子どうしに働く VESA を  $VESA_{11} = -0.4 kT$ , モル分率を  $x_1 = 0.5$  と設定した時の動径分布関数を図1上側に示す。分子種1どうし及び分子種2どうしの局所モル分率  $x_{11}^L$  及び  $x_{22}^L$  が、液体全体のモル分率  $x_1$  及び  $x_2 (= 0.5)$  より大きくなっていることがわかる。このケースでは、液体構造の微視的不均一性は第2溶媒和層に及んでいる。この液体構造を基に計算した赤外・偏光ラマンスペクトルを図1下側に示す。 $\tilde{\nu}_{NCE(\text{aniso-iso})} \equiv \tilde{\nu}_{\text{aniso}} - \tilde{\nu}_{\text{iso}}$  及び  $\tilde{\nu}_{NCE(\text{IR-iso})} \equiv \tilde{\nu}_{\text{IR}} - \tilde{\nu}_{\text{iso}}$  と定義される NCE が、

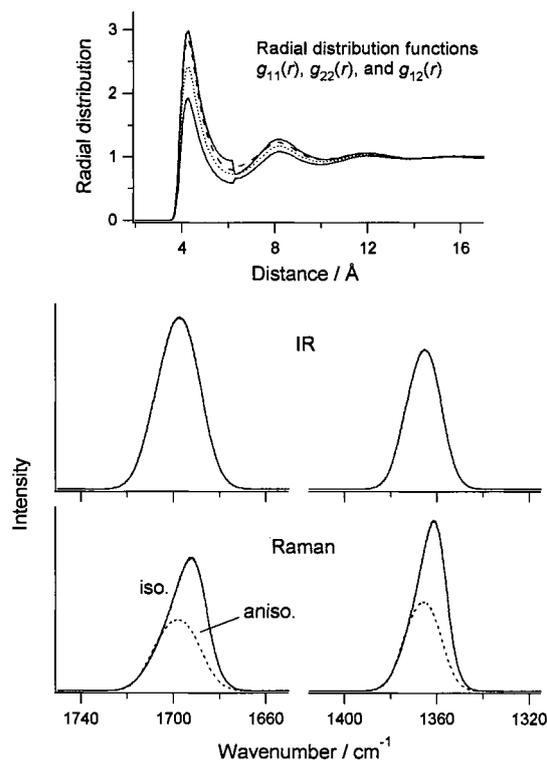


図1：(上側)  $VESA_{11} = -0.4 kT$ , モル分率  $x_1 = 0.5$  と設定した時の動径分布関数[上側実線： $g_{11}(r)$ , 破線： $g_{22}(r)$ , 下側実線： $g_{12}(r)$ ]。点線は  $VESA = 0$  の場合の動径分布関数を表す。(下側) この液体を対象に計算した赤外・偏光ラマンスペクトル。

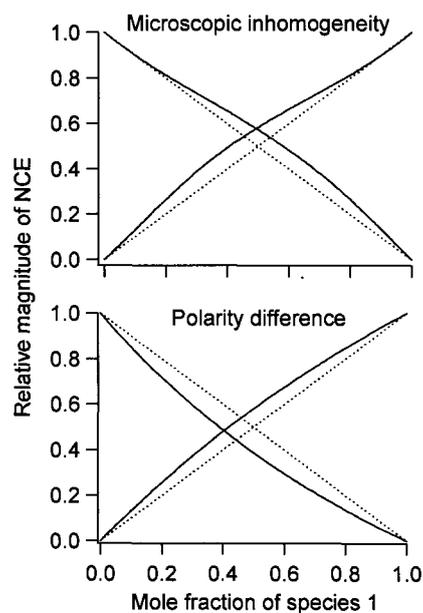


図2：液体構造の微視的不均一性 (上側) および極性の相違 (下側) に由来する、NCE 相対値の非直線的濃度依存性のスキーム図。点線は、参照として描いた直線的な振舞いを示す。

両方の分子種の振動バンドに明瞭に見られる。

NCE の大きさの相対値 (純液体の値で除した値) の濃度依存性を、図 2 上側に示す。ここで特徴的なのは、NCE 相対値の濃度依存性を示す曲線が、両方の分子種の振動バンドについて上に凸となることである。NCE 相対値の濃度依存性の非直線的振舞いは、両分子種の極性が異なる時にも見られるが、このときには極性の大きい分子種の振動バンドの NCE が上に凸、極性の小さい分子種の振動バンドの NCE が下に凸の曲線を描く ([7], 図 2 下側)。实在混合液体では、液体構造の微視的不均一性を NCE の振舞いから評価する場合に、極性の相違も同時に考慮に入れる必要があるが、NCE の濃度依存性が、極性の小さい分子種の振動バンドについても上に凸となれば、液体構造に微視的不均一性が存在することを示唆するものと考えられる。

[1] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951). [2] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Nature* **416**, 829 (2002). [3] H. Torii, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*; edited by J. Samios and V. A. Durov (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 2004), pp. 343–360. [4] M. Musso, M. G. Giorgini, H. Torii, R. Dorika, D. Schiel, A. Asenbaum, D. Keutel, and K.-L. Oehme, *J. Mol. Liq.* **125**, 115 (2006). [5] H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 382–388 (2000). [6] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2103 (2004). [7] D. E. Logan, *Chem. Phys.* **131**, 199 (1989).

### 3 双極性分子の電解質溶液の構造形成に関する、振動スペクトルのノンコインシデンス効果による解析

電解質溶液を構成する溶媒としては、水などのプロトン性極性溶媒を用いるケースが多いが、2次電池など電気化学的応用を中心に、非プロトン性極性溶媒を用いるケースにも、興味を持たれている。そして、そのような場合に、分子レベルでの液体構造が、重要な基礎的知見と考えられている。本研究では、LiClO<sub>4</sub> のアセトン溶液および関連する溶液系を対象に、C=O 伸縮振動ラマンバンドに見られるノンコインシデンス効果 (等方性・異方性ラマンバンドの振動数位置に差が見られる現象 [3], 以下 NCE) の符号と大きさから、陽イオン周辺に形成される液体構造について検討した。

#### 計算方法・理論

計算は、(acetone)<sub>n</sub>Li<sup>+</sup> (n = 3, 4) および (acetone)<sub>n</sub>Na<sup>+</sup> (n = 3, 4, 6) を対象に HF/6-31+G(2df,p) レベルで、また (acetophenone)<sub>n</sub>Li<sup>+</sup> (n = 3, 4) を対象に HF/6-31+G(2d,p) レベルで行った。両者の比較のために、補足的に (acetone)<sub>n</sub>Li<sup>+</sup> (n = 4) を対象とした HF/6-31+G(2d,p) レベルの計算も行った。

それぞれ、構造最適化を行った後、振動数およびラマン強度を計算し、C=O 伸縮振動モードのラマン等方性・異方性成分に関して、強度の重み付き平均振動数

$$\tilde{\nu}_{\text{iso}} = \sum_{j=1}^n I_j^{\text{iso}} \tilde{\nu}_j / \sum_{j=1}^n I_j^{\text{iso}}, \quad \tilde{\nu}_{\text{aniso}} = \sum_{j=1}^n I_j^{\text{aniso}} \tilde{\nu}_j / \sum_{j=1}^n I_j^{\text{aniso}}$$

をもとに、NCE ( $\equiv \tilde{\nu}_{\text{aniso}} - \tilde{\nu}_{\text{iso}}$ ) の値を計算した。また、各アセトン分子の C=O 結合の中央に、この結合に平行で大きさが 2.3 D Å<sup>-1</sup> amu<sup>-1/2</sup> の双極子微分を配置し、transition dipole coupling (TDC) メカニズムを仮定して NCE の値を計算し、比較検討した。

#### 結果と考察

スケールファクター 0.9 でスケールリングを施した後の NCE の計算値は、(acetone)<sub>n</sub>Li<sup>+</sup> (n = 3, 4) では -6.9 および -19.6 cm<sup>-1</sup>, (acetone)<sub>n</sub>Na<sup>+</sup> (n = 3, 4, 6) では -4.2, -16.9, -18.1 cm<sup>-1</sup>, (acetophenone)<sub>n</sub>Li<sup>+</sup> (n = 3, 4) では -21.5 およ

び $-20.7\text{ cm}^{-1}$ となった。アセトンに $\text{LiClO}_4$ を溶解した際に新規に現れるサブバンドのNCEは $-16.0\text{ cm}^{-1}$ である [8] ことから、これは $\text{Li}^+$ の周囲にアセトン4分子が、 $\text{Li}^+$ と $\text{O}(\text{=C})$ が近接する形を取り囲んだ構造に由来するものであることがわかる。また、アセトンに $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaB}(\text{Ph})_4$ を溶解した際に現れるサブバンドのNCEは $-14.7$ ,  $-14.3\text{ cm}^{-1}$ であり、 $\text{LiClO}_4$ の溶液の場合からの減少程度を比較すると、これは $\text{Na}^+$ の周囲にアセトン6分子が、 $\text{Na}^+$ と $\text{O}(\text{=C})$ が近接する形を取り囲んだ構造に由来するものであることがわかる。同様に、 $\text{LiClO}_4$ のアセトフェノン溶液に現れるサブバンドのNCEは $-16.5\text{ cm}^{-1}$ であり、これは $\text{Li}^+$ の周囲にアセトフェノン4分子が、 $\text{Li}^+$ と $\text{O}(\text{=C})$ が近接する形を取り囲んだ構造に由来すると考えられる。

TDCメカニズムに基づいた計算の結果は、上記 *ab initio* MO 計算の結果を比較的良く再現する。したがって、この現象は（アセトン純液体の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動バンドに見られるNCEと同様に）TDCメカニズムにより説明できることがわかる。

[8] M. G. Giorgini, H. Torii, M. Musso, G. Venditti, *J. Phys. Chem. B*, in press.

#### 4 発表実績・原著論文（平成19年度）

- ★ H. Torii, *J. Chem. Phys.* **127** (5), 054508/1–4 (2007).
- ★ H. Torii, *J. Mol. Liq.* **136** (3), 274–280 (2007).
- ★ M. Yoshida and H. Torii, *Computing Letters* **3** (2–4), 449–455 (2007).
- ★ 鳥居, 第10回理論化学討論会, 2007年5月, 名古屋.
- ★ 鳥居, 13th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, May 2007, Freising (Germany).
- ★ 鳥居, 第1回分子科学討論会, 2007年9月, 仙台.
- ★ 吉田, 鳥居, 第1回分子科学討論会, 2007年9月, 仙台.
- ★ 鳥居, 67th Okazaki Conference, November 2007, Okazaki.
- ★ 鳥居, “A New Step in Solution Chemistry from Yokohama”, the Pre-Symposium for the Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, November 2007, Yokohama.
- ★ 鳥居, “Solution Chemistry; from Solvation to Biomolecules”, the Post-symposium for the Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, November 2007, Kyoto.
- ★ 鳥居, 日本生物物理学会第45回年会, 2007年12月, 横浜.
- ★ Giorgini, 鳥居, Musso, Venditti, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月, 東京.

# キラル分子触媒の立体選択性に関する理論研究

## Theoretical study on the enantioselective reaction using chiral molecular catalysts

○安藤香織（岐阜大工学部）

### 1 研究目的

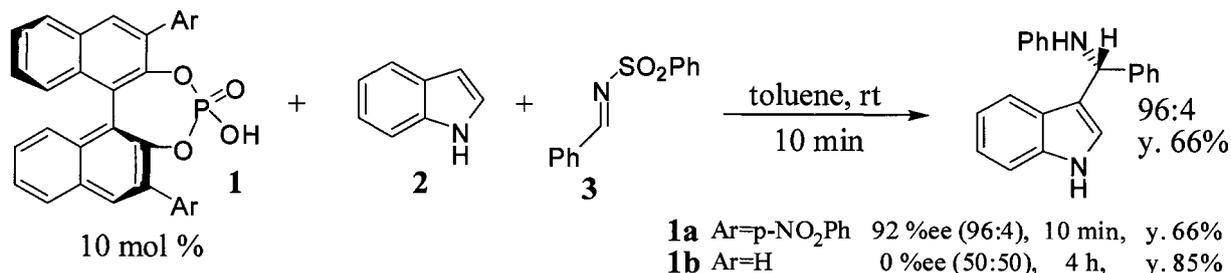
不斉合成は医薬品などの生理活性物質や液晶材料の合成だけでなく、ライフサイエンス研究のための重要な手段として年々その重要性を増している。これまで、不斉合成のために数多くのキラル触媒が開発されてきたが、不斉触媒の開発は今もなお試行錯誤によって行われ、非常に多くの触媒の中から有効な触媒を探すというのが常識となっている。本研究では、最近注目されている分子触媒の中で多くの研究が行われているキラルピナフトールから導かれるリン酸触媒を用いる Friedel-Crafts 反応について分子軌道計算を用いて反応機構を明らかにし、律速段階での反応の遷移状態構造の比較から立体制御因子を明らかにすることとした。このよ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

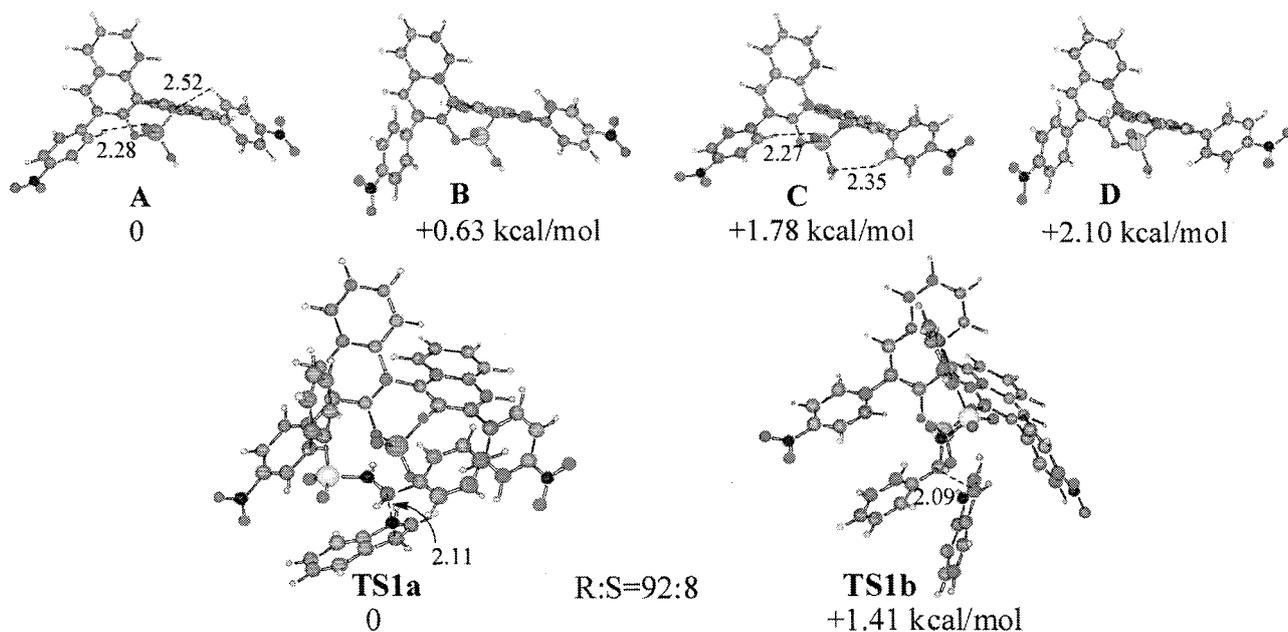
### 2 研究方法、計算方法

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 B3LYP/6-31G\* で行なった。Gibbs 自由エネルギーは 25℃、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

インドール 2 とイミン 3 との Friedel-Crafts 反応は 1a により触媒され、トルエン中室温、10 分で起こる容易な反応である。実験では R 体が 96:4 (92 %ee) の選択性で得られている。触媒 1a のコンフォメーション解析を行なったところ、オルト位の Ar 基の向きに関して 4 つのコンフォメーションが可能であった（下図）。左の Ar 基についてはその芳香環プロトンがリン酸の P=O 部分と水素結合している A と C の方が安定で、右側の Ar についてはピナフトール酸素と水素結合している A の方が安定であった。これら全てについてイミン 3 とインドール 2 との反応を B3LYP/6-31G\* で解析した。イミンのプロトン化反応は自発的に起こる過程であった。その後インドール 2 と C-C 結合形成をおこして  $\sigma$  錯体が生成する。イミンのプロトン化でプロトンを失った触媒のリン酸アニオンが  $\sigma$  錯体からプロトンを取り去り生成物を与え、触媒は再生される。反応の律速段階は C-C 結合の生成であった。最も安定な R 体を与える遷移状態構造 TS1a の触媒部分は C の形を取っており、最も安定な S 体を与える遷移状態構造 TS1b の触媒部分は A の形であることが分かった。2 つの遷移状態構造のエネルギー差 1.41 kcal/mol から Boltzmann 分布から生成物の R : S を計算すると 92 : 8 となり、実験で得られた 92 %ee (96:4) とだいたい一致していることが分かった。反応の活性化エネルギーは 9.26 kcal/mol で、室温 10 分で容易に起こる反応によく対応している。触媒 1a を用いるこの反応の立体制御機構を明らかにするために触媒 1b (R=H) について現在検討を行なっている。触媒 1b





を用いると反応は室温で進行するものの反応時間が4時間と長くなり、立体選択性は失われる。パラ位ニトロ基の影響によると考えられる。今後、触媒 **1a** と **1b** の比較により立体制御因子の解明を行なっていく予定である。

#### 4 発表、出版実績または予定

- 1) 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.
- 2) Hironori Miyauchi, Shunsuke Chiba, Kaori Ando, Koichi Narasaka, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 5940-5953.
- 3) Hisao Saneyoshi, Kaori Ando, Kohji Seio, Mitsuo Sekine; New Aspects of the Cyanoethyl Group at the Smallest-Sized Protecting Group of the 2'-Hydroxyl Function Capable of Smooth Condensation and Easy Protection-Deprotection under Mild Conditions in the Chemical Synthesis of RNA; *Tetrahedron*, **2007**, *63*(45), 11195-11203.
- 4) Mao-Yi Lei, Koji Fukamizu, Yong-Jun Xiao, Wei-Min Liu, Scott Twiddy, Shunsuke Chiba, Kaori Ando, and Koichi Narasaka  
Nucleophilic Substitution at an  $sp^2$  Carbon of Vinyl Halides with an Intramolecular Thiolate Moieties: Synthesis of 2-Alkylidene-thietanes; *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4125-4129.
- 5) 安藤香織、平成19年11月11日 第38回中部化学関係学協会支部連合秋季大会特別討論会「理論計算から始まる有機合成への挑戦」(依頼講演)
- 6) Kaori Ando, Theoretical study on the stereoselectivity of chiral phosphoric acid-catalyzed Mannich reaction, International Conference on Asymmetric Organocatalysis, May 28-29, 2007, Ohtu, Japan (Poster).
- 7) 平成19年12月第34回有機典型元素化学討論会、安藤香織、山道秀映、松川史郎、山本陽介『3座配位子で固定された5配位アンチモン化合物の立体異性化機構に関する研究』口頭発表
- 8) 平成19年12月第34回有機典型元素化学討論会、山道秀映、松川史郎、山本陽介、安藤香織『新規三座配位子を有する5配位アンチモン化合物の合成とその異性化』ポスター
- 9) 平成20年3月27日日本化学会第88春季年会(2008)、山道秀映、松川史郎、山本陽介、安藤香織『強固な三座配位子を有する5配位アンチモン化合物の異性化機構の解明』口頭発表
- 10) 平成19年8月12日-16日, 8th International Conference on Heteroatom Chemistry, Riverside, U.S.A., Hideaki Yamamichi, Shiro Matsukawa, Yohsuke Yamamoto, Kaori Ando, 'Synthesis of a Rigid Tridentate Ligand and Construction of Pentacoordinate Organoantimony Compounds' (ポスター)
- 11) 平成19年8月12日-16日 8th International Conference on Heteroatom Chemistry, Riverside, U.S.A., Shiro Matsukawa, Hideaki Yamamichi, Yohsuke Yamamoto, Kaori Ando 'Stereoisomerism of Pentacoordinate Organoantimony Compounds Bearing a Rigid Tridentate Ligand' (ポスター)

# 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、Sahnoun Riadh、馬場 健、山内 佑介、菊池 那明、  
中田 彩子、小林 正人、渥美 照夫、赤間 知子、鈴木 潤、佐倉 大輔、  
伊丹 崇裕、高橋 明日香、西澤 宏晃、安倍 朋弘、塚本 泰弘、  
土持 崇嗣、阪田 薫穂、遠藤 一顕（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)光化学治療における単官能性ソラレン化合物の量子化学計算による理論設計、(2)分割統治電子状態計算法の発展: MP2 計算への展開と $\pi$ 共役系への応用、(3) NOMO/DFT の開発、(4)自己無撞着場収束性の改善による *ab initio* 分子動力学シミュレーションの高速化について報告する。

#### 2 研究成果

##### 2.1 光化学治療における単官能性ソラレン化合物の量子化学計算による理論設計

ソラレン化合物は乾癬、白斑などの皮膚病に対する光治療薬の一種である。ソラレン化合物は DNA と 2 段階の光環化付加反応を起こすのが一般的だが、2 段階目の付加反応は副作用の原因となる恐れがあるため、2 段階目の反応が起こさない単官能性ソラレンの開発が望まれている。

本研究では、量子化学計算を用いたソラレン化合物の光化学反応機構や DNA との環化付加反応の理論的検討から、3 重項励起状態における 8-メトキシソラレンは他のソラレン類とは異なり、ピロン環の一部が開裂した開環構造のみが安定に存在することを明らかにした。開

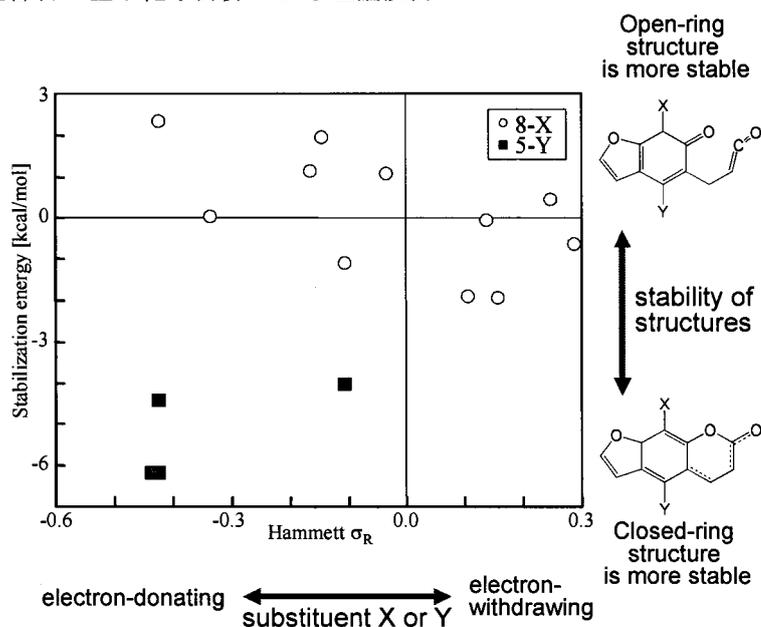


Fig. 1. Correlation between Hammett constants and the stabilization energies of the energy differences between the closed- and open-ring structures.

環構造では付加反応部位が単結合化しているために、2段階目の反応が進行しにくいことも明らかにした。さらに、5-および8-メトキシソラレンのメトキシ基を数種類の置換基に置換して電子状態の比較を行った。図1に、Hammett定数と、5位または8位を置換したソラレン化合物の閉環構造・開環構造間の安定化エネルギーの差との相関を示す。この結果から、8位に電子供与性の置換基を付加することで励起状態での開環構造が誘導できることが理論的に予測できた[2]。

## 2.2 分割統治電子状態計算法の発展: MP2 計算への展開と $\pi$ 共役系への応用

固体表面系における物理吸着や、生体分子であるタンパク質の立体構造には、van der Waals力などの弱い相互作用が重要とされている。これらの弱い相互作用を記述するためには、分子軌道法に基づく post-HF 電子相関計算が有力な手段である。しかし、これらの方法は計算コストが高いため、実在系の計算を可能にするためには計算コストを削減する必要がある。我々はこれまでに、Yang によって提案された分割統治(DC)法を、HF法および hybrid DFT に適用し、これらの計算の高速化を行ってきた[6]。本研究では、DC-HF 計算で得られた局所系の分子軌道(MO)を用いて2次の MP2 エネルギーを得るための手法を開発し、DC-MP2 法と名付けた[3]。分割された部分系の相関エネルギーは、以下のように定義した。

$$E_{\text{corr}}^{\alpha} = \sum_{i^{\alpha} j^{\alpha}}^{\text{occ}(\alpha)} \sum_{a^{\alpha} b^{\alpha}}^{\text{vir}(\alpha)} \left[ w_{\text{occ}} \sum_{\mu \in S(\alpha)} C_{\mu}^{\alpha} \langle \mu j^{\alpha} | a^{\alpha} b^{\alpha} \rangle + w_{\text{vir}} \sum_{\nu \in S(\alpha)} C_{\nu}^{\alpha} \langle i^{\alpha} j^{\alpha} | \nu b^{\alpha} \rangle \right] [2\tilde{t}_{ijab}^{\alpha} - \tilde{t}_{ijba}^{\alpha}] \quad (1)$$

図2に、 $\beta$ -ストランド型グリシンペプチド( $\text{gly})_n$ に対する従来の MP2 および DC-MP2 計算の計算時間を示す。従来の MP2 計算では系が大きくなると急激に増加していた計算コストが、DC-MP2 計算ではほぼ線形になり、計算時間が大幅に短縮されたことがわかる。計算精度についても検証を行い、1 kcal/mol 程度の誤差で相対エネルギーが見積もられることを明らかにした。このように、精度を保ったまま post-HF 電子相関計算である MP2 計算を高速化することに成功した。

また、一般に、非局在電子系である $\pi$ 共役系を分割に基づく高速化法を用いて記述することは難しいと言われている。我々は、 $\pi$ 共役系であるポリエン鎖(結合交替有・無)に対して DC-HF 計算を適用し、これらの系であっても効率的な計算が可能であることを示した[10]。

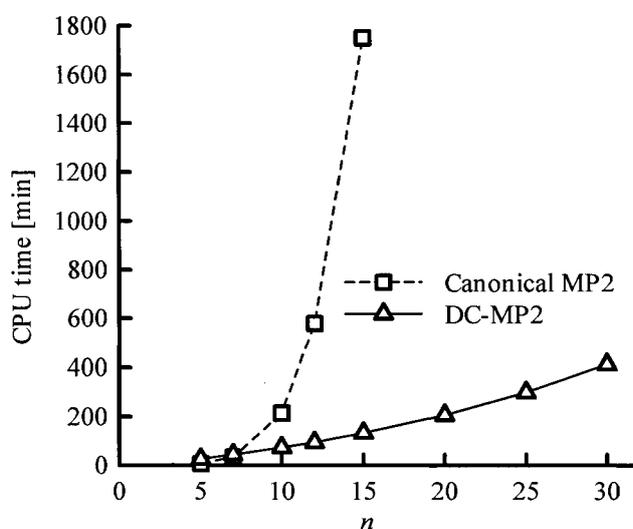


Fig. 2. System-size dependence of CPU time (min) for canonical MP2 and DC-MP2 calculations of  $\beta$ -strand ( $\text{gly})_n$  at the 6-31G level.

## 2.3 NOMO/DFT の開発

我々はこれまでに、原子核の量子効果を考慮できる nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO)法を開発し、さらに NOMO 法の高精度化にむけて、多体効果を考慮した NOMO/MBPT, CC 法の開発を行ってきた。しかし、これらのアプローチは計算コストが大きいため、固体表面や生体分子等の系を取り扱うには、より安価

な計算コストで電子-核相関を取り込める手法の開発が必要である。そこで、電子状態理論で広く用いられている DFT を NOMO 法に拡張し、低コスト・高精度な相関手法の開発を行った。電子-電子相関には通常の汎関数を用いることとし、核-電子相関を表現するために、Colle-Salvetti 型相関因子に基づく核-電子相関エネルギーを新たに構築した[17]。これを式(2)に示す。

$$\Delta E_{\text{en}} = \sum_{\alpha} \int d\mathbf{R} \rho_{\alpha}(\mathbf{R}) \rho_e(\mathbf{R}) \frac{\pi Z^2 [(24 + (-9 + 2\sqrt{2})\pi)Z + 4(-4 + \pi)\sqrt{\pi\beta}]}{2\pi\beta^4 \exp\left[\frac{4Z(Z - \sqrt{\pi\beta})}{\pi\beta^2}\right]} \quad (2)$$

ここで、 $\rho_{\alpha}$ ,  $\rho_e$  はそれぞれ核種  $\alpha$  ( $\alpha = \text{H, D, T, } ^4\text{He, } \dots$ ) の核密度、電子密度を表す。相関長の逆数  $\beta$  は、パラメータ  $q$  を用いて  $\beta(\mathbf{R}) = q\rho_e(\mathbf{R})^{1/3}$  で与えられると仮定し、核種ごとに決定した。

本手法の適用例として振動結合系である  $\text{N}_2\text{H}_7^+$  分子の場合を示す。図 3 のように Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づく計算では  $C_{3v}$  構造の方が安定な結果が得られるが、実際に実験で得られる構造は  $D_{3d}$  構造である。この違いは主に零点振動のためであるが、その記述には従来の BO 近似に基づく場合多次元のポテンシャルエネルギー面を求める必要があった。今回開発した NOMO/DFT では  $D_{3d}$  構造が安定となり実験と矛盾しない結果が得られた。このようないわゆる振動結合系を取り扱うためには、電子-電子および電子-核相関も考慮することが重要であることが示唆された。

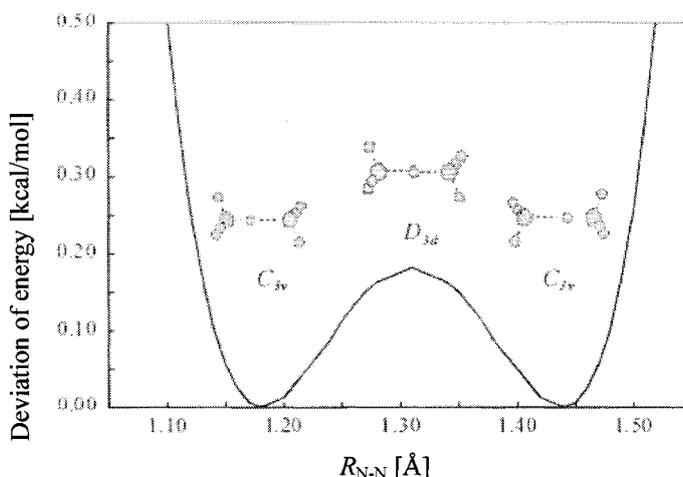


Fig. 3. Potential energy curve of  $\text{N}_2\text{H}_7^+$ .

#### 2.4 自己無撞着場収束性の改善による *ab initio* 分子動力学シミュレーションの高速化

*Ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションは、MO 法または DFT のエネルギー勾配計算から求められる力場を用いて分子動力学シミュレーションを行う方法であり、結合の生成・開裂を伴う化学反応ダイナミクスを追跡できるという特長を持つ。しかし、ステップごとの MO/DFT 計算を必要とするために、計算コストが非常に大きく適用できる分子サイズやシミュレーション時間には制限がある。我々は、連続した核座標変化を伴うというシミュレーションの特徴を利用した新しい分子軌道時系列予測法を提案し、MO/DFT 計算の自己無撞着場(SCF) 収束性の改善による高速化を行った[14]。従来の AIMD シミュレーションでは、SCF 計算の初期値として直前のステップの収束値をそのまま用いることが多い(従来法)。本手法では、過去数ステップ分の収束値を用いて次のステップの収束値を予測し、これを SCF 計算の初期値とした(LIMO 法)。具体的には、過去数ステップ分の収束値の線形結合により、次のステップの分子軌道を予測した。

$$\mathbf{C}_{\text{prd},k}^{(n+1)} = L_{k,0} \mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n)} + L_{k,1} \mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-1)} + \dots + L_{k,k} \mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-k)} = \sum_{l=0}^k L_{k,l} \mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-l)} \quad (3)$$

ここで、 $(n+1), n, (n-1), \dots$  はシミュレーションのステップ、 $k$  は予測次数、 $\mathbf{C}_{\text{prd}}$  と  $\mathbf{C}_{\text{cnv}}$  は予測および収束した分子軌道行列を表す。また、 $L$  は予測係数であり Lagrange 多項式より決定した。

様々な系の AIMD シミュレーションに、従来法および LIMO 法を適用した結果を表 1 に示す。 $\overline{N_{SCF}}$ 、 $\overline{T_{Total}}$  は、SCF が収束するまでにかかった反復回数および全計算時間のそれぞれの平均値である。 $\overline{N_{SCF}}$  は従来法の 7.99–13.26 回に比べて、LIMO 法は 3.05–4.51 回へと大幅な改善が図られている。結果として、 $\overline{T_{Total}}$  は 44.0–57.6% に減少しており、LIMO 法により AIMD シミュレーションの高速化に成功した。

Table 1. Comparison between the conventional and present (LIMO) techniques. Mean values of SCF iterations  $\overline{N_{SCF}}$  and total CPU times  $\overline{T_{Total}}$  [sec] in AIMD simulations [Pentium4/3GHz].

System	Conventional		LIMO	
	$\overline{N_{SCF}}$	$\overline{T_{Total}}$	$\overline{N_{SCF}}$	$\overline{T_{Total}}$
CH <sub>3</sub> OH    Methanol	7.99	5.4	3.13 (39.2%)	3.1 (57.5%)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Benzene	9.78	32.9	3.12 (31.9%)	16.6 (50.3%)
(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub> Water cluster	8.98	303.6	3.05 (33.9%)	146.0 (48.1%)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> TATB	13.26	406.6	4.51 (34.0%)	178.9 (44.0%)
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O     Retinal	9.76	819.4	3.57 (36.6%)	405.6 (49.5%)
C <sub>47</sub> H <sub>51</sub> NO <sub>14</sub> Taxol	9.68	8605.8	3.64 (37.6%)	4440.7 (51.6%)
C <sub>54</sub> H <sub>90</sub> N <sub>6</sub> O <sub>18</sub> Valinomycin	8.02	14943.6	3.28 (40.9%)	8602.4 (57.6%)

### 3 出版実績（発表、出版実績または予定）

- ★ [1] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **3**, 1295-1305 (2007).
- ★ [2] A. Nakata, T. Baba, and H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1341-1349 (2007).
- ★ [3] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **127**, 074103 (2007).
- ★ [4] M. Hoshino, Y. Tsukamoto, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 2575-2585 (2007).
- ★ [5] Y. Yamauchi, K.-y. Akiba, and H. Nakai, *Chem. Lett.*, **36**, 1120-1121 (2007).
- ★ [6] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **28**, 2003-2012 (2007).
- ★ [7] Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **28**, 2067-2074 (2007).
- ★ [8] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *J. Alloys Compd.*, **446-447**, 96-100 (2007).
- ★ [9] H. Nakai, Y. Iwabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, and M. Hoshino, *Mol. Phys.*, **19-22**, 2649-2657 (2007).
- ★ [10] T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Mol. Phys.*, **19-22**, 2799-2804 (2007).
- ★ [11] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *Acta Materialia*, **55**, 6673-6680 (2007).
- ★ [12] Y. Shinzato, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *Material Science Forum*, **561-565**, 1823-1826 (2007).
- [13] T. Baba, Y. Imamura, M. Okamoto, and H. Nakai, *Chem. Lett.*, **37**, 322-323 (2008).
- ★ [14] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **128**, 094101 (2008).
- ★ [15] Y. Imamura, T. Baba, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **108**, 1316-1325 (2008).
- ★ [16] K. Sakata, S. Ishizaki, H. Nakai, and T. Homma, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3538-3542 (2008).
- ★ [17] Y. Imamura, H. Kiryu, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29**, 735-740 (2008).
- ★ [18] Y. Imamura and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, *in press*.
- ★ [19] T. Tsuchimochi, M. Kobayashi, A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, *in press*.
- [20] 中井浩巳, 表面科学, **28**, 150-159 (2007).
- [21] 中井浩巳, 星野稔, *Mol. Sci.*, **1**, A0010 (2007).
- [22] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 2849-2869 (2007).
- [23] Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, *Adv. Quant. Chem.*, **54**, 145-160 (2008).

# 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）、中田恭子（青学大）、若林克法（広島大）、戸塚英臣（日大理工）、田中倫子（日大理工）

### 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。また、チューブに5員環と8員環からなるトポロジカル欠陥を導入することにより、欠陥にそって分極電子が局在しチューブ軸にそって強磁性的秩序を発現する。

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。

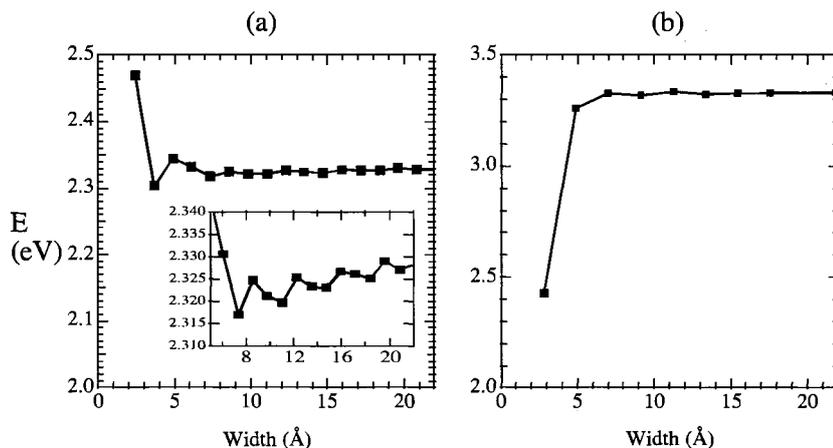
### 3 研究成果：

#### グラフェンの端のエネルギー論

グラファイト、CNT 等の  $sp^2$  炭素ネットワーク物質の端に対するエネルギー論はこれまでまったくなされていない。しかしながら、CNT やグラファイトをデバイスとして用いる際、その端の存在、さらには端と異種物質との複合界面の存在は本質である。例えば、シリコン等の半導体に対しては、その表面の生成エネルギー等が詳細に調べられている。そこで、我々は  $sp^2$  炭素ネットワークの端（1次元表面）生成のエネルギー

一論の解明を行った。ここでは、グラファイトリボンに対して、その端の生成エネルギーの計算を行った。その結果、清浄、水素化端両者に対して、アームチェア型と呼ばれる端形状がより安定であることが明らかになった。清浄端の生成エネルギーは、アームチェアで  $2.3\text{eV/bond}$ 、ジグザグで  $3.3\text{eV/bond}$  であり、水素終端により、このエネルギーは著しく減少し、アームチェアでは  $0.1\text{eV/bond}$ 、ジグザグでは  $0.3\text{eV/bond}$  となる。清浄端におけるアームチェアの高い安定性は、端における2配位サイトの構造緩和によるものである。すなわち、端の2つの2配位サイトが強くダイマー化し、三重結合を形成し安定化する。これにたして、ジグザグ端ではそのような構造緩和ができない。水素化端における、ジグザグ端の高い生成エネルギーの起源は、グラファイトジグザグ端において本質である、フェルミレベルに発現する平坦バンド状態によるものである。また、ジグザグ端の生成エネルギーが比較的リボン幅に依存しないのに対して、アームチェアのそれは明らかにリボン幅依存性を示す。

これは、アームチェア端を持つリボンにおいて、その幅の3倍周期で、金属（スモールギャップ半導体）、ラージギャップ半導体と電子状態の特徴を反映している。すなわち、 $sp^2$  炭素ネットワークにおける端形成においては、その電子状態が端安定性と密接に関係している

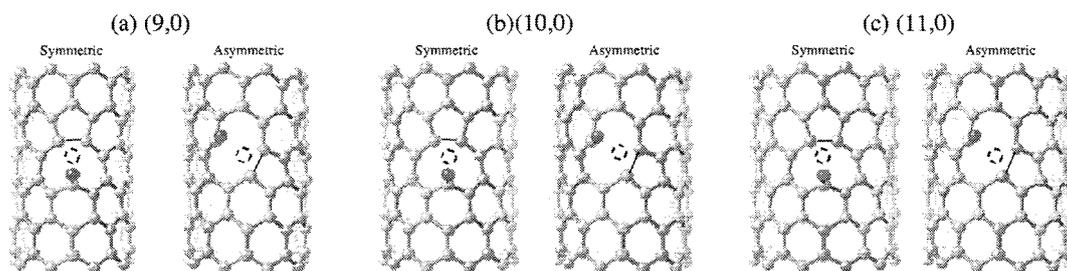


グラファイトリボンにおける端の生成エネルギー(a)アームチェア端、(b)ジグザグ端

### ピーポッドにおける電子状態変調

我々はこれまでに、ナノチューブにフラーレンを挿入することにより得られるピーポッドにおいて、その電子物性が構成単位であるフラーレン、ナノチューブの単純な足し合わせではないことを示してきた。すなわち、空隙に存在する電子状態を介して、両者の電子構造の間の混成が生じ、空隙の大きさに依存した電子構造の変調が生じる。この事は、ホストであるチューブ固有の物性にたいしても何らかの影響を及ぼしていることが予想される。そこで、我々は、 $C_{60}$  を内包したアームチェアナノチューブにおいて、その動径収縮モードの内包前後での変調を調べた。その結果、 $(10,10)$ チューブでは、RBM振動数のハードニングが起こることがあきらかになった。これは、内包  $C_{60}$  が $(10,10)$ チューブに対して、その動径方向の構造変化に対して障害物として働くためである。それに対して、太いチューブにおいては、そのRBMシフトは僅かにソフト化することが明らかになった。これは、 $C_{60}$  とチューブの間の波動関数混成により、空隙領域での電荷分布の増加し、その結果としてCNTの $\pi$ 電子密度が有効的に減少したことに起因するものである。また、この混成がCNTの電子構造に及ぼす影響もあきらかにした。すなわち、半導体ナノチューブにおける、第一ギャップ・第二ギャップが、 $C_{60}$  の内包の前後においてわずかにシフトする。また、このシフトは、チューブのカイラリティに依存し、内包分子-CNTの複合構造の直接的な影響に加えて、複合構造体+構成単位の詳細構造も重要な物性決定の条件である。

### 欠陥を持つナノチューブの電子状態



ダイマー-アドアトムペアからなる欠陥構造。(a) (9,0)CNT, (b) (10,0) CNT, (c) (11,0) CNT。

熱処理による欠陥修復が可能なナノチューブの実験的報告がなされている。我々は、そのような欠陥構造の構造候補の同定を行った。その結果、アドアトム-原子空孔欠陥がその生成のエネルギー障壁が大きく、修復のエネルギー障壁が小さいことが明らかになった。計算の結果得られた、欠陥生成の活性障壁は約 10eV、これに対して、修復の活性障壁は 2eV 程度となり、実験で報告されている可逆的な現象の説明となる。

また、特筆すべき特徴として、(9,0)CNT では欠陥導入により電子状態が半導体的に変調される。また、全ての CNT の電子状態は、導入される欠陥の向きに大きく依存し、対称に導入された場合は2本の欠陥順位がディープレベルとしてチューブのギャップ中に形成される。それに対して、非対称に導入された場合は、1本の深い順位と1本の浅い順位が形成され、浅い順位は CNT のバルク状態と強く混成することが明らかになった。

#### 4 発表、出版実績または予定

- S. Okada: "Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures": *Phys. Rev. B*, **77**, 041408(R) (2008).
- K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi, A. Oshiyama: "Quantum effects in a double-walled carbon nanotube capacitor": *Phys. Rev. B* **76**, 155436 (2007).
- T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow, and S. Iijima, "Optical Bandgap Modulation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, 4122 - 4128 (2008)
- S. Okada, "Energetics and Electronic Structures of Carbon Nanotubes with Adatom-Vacancy Defects", *Chemical Physics Letters*, Vol. 447, pp 263-267 (2007).
- K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Quantum effects in cylindrical carbon-nanotube capacitor", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 19, 365218 (2007).
- S. Okada, K. Nakada, and T. Kawai, "Energetics and Electronic Structure of Armchair Nanotubes with Topological Line Defect", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 19, 365231 (2007).
- T. Kurita, S. Okada, and A. Oshiyama, "Energetics of ice nanotubes and their encapsulation in carbon nanotubes from density-functional theory", *Physical Review B* Vol. 75, art. no. 205424 (2007).

# 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

○ 斎藤 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の目的である。蛋白質や核酸は水分子の存在する環境下でのみ機能する。それらの相互作用を正しく取り入れるために、筆者（斎藤）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（1990 年）。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（1994 年）。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 1 など]。

19 年度は昨年度から引き続き、(1) シャペロニンについての内部空洞水溶液とそれに浸っている蛋白質の折れ畳についての研究、(2) ヒトヘモグロビンの立体構造変化についての研究、(3) エンドポリガラクトナーゼの加水分解反応に関する研究を行った。

### 2 研究方法、計算方法

MD シミュレーションは、Primequest 上で、独自のプログラム COSMOS90 を用いて行った。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 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、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 シャペロニン

シャペロニン(21 量体)の内部空洞水溶液が蛋白質の折れ畳に及ぼす影響を調べるために、昨年度に引き続きシャペロニン-水系の全自由度を考慮した MD シミュレーションを行った。今年度はシャペロニン内部空洞にラクトアルブミンを含む系を新たにセットアップして、MD シミュレーションを実施した (図 1)。ラクトアルブミンの有無の場合について、620ps まで平衡化を安定に行うことに成功した。シャペロニン主鎖の RMSD を図 2 に示す。内部空洞とバルク領域について、水の平均二乗変位を計算したところ、時間と共にほぼ直線で平均二乗変位が増加した。これをもとに拡散係数を高い計算精度で得ることができた。また、シャペロニンの溶液構造が結晶中の X 線構造と異なる可能性があることがわかった。今後、更に平衡化を続けることによって、シャペロニン全体の水溶液中での安定構造を得る計画である。

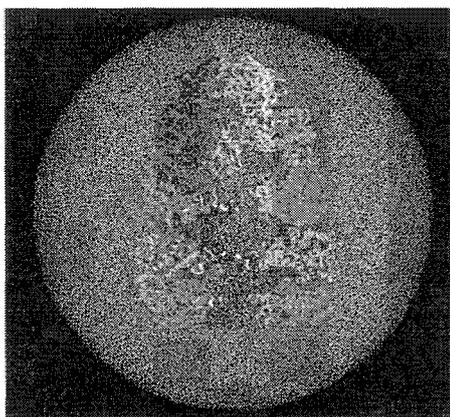


図 1.内部空洞にラクトアルブミンを含むシャペロニン(断面図)。ラクトアルブミンを桃色リボンモデルで示す。水球の半径は 140Å。全原子数は 113 万個。

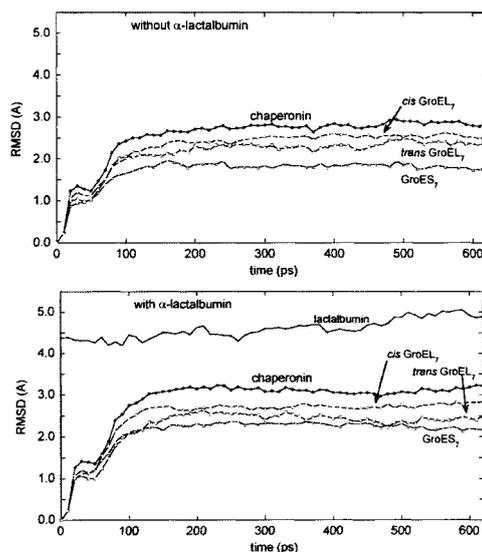


図 2. シャペロニン主鎖の RMSD

### 3.2 ヒトヘモグロビン

酸素結合型 T 状態 (不安定構造) のヘモグロビンの MD シミュレーション [文献 2, 3] と同様に、酸素結合型 R 状態 (安定構造) について、セットアップを行った (図 3、合計 574 残基)。そして T 状態の場合と同じく 45nsec まで MD シミュレーションを実施した。酸素結合型 R 状態のヘモグロビン主鎖の RMSD を図 4 に示す。RMSD が時間とともに増大しているのは、 $\alpha 2$  サブユニットの一部のループが大きく構造変化したためであり、シミュレーションは安定に推移している。現在トラジェクトリーを解析している。

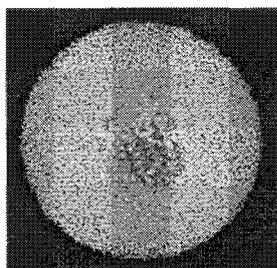


図 3. 水球に浸したヘモグロビン。水球の半径は 66Å。全原子数は 12 万個。

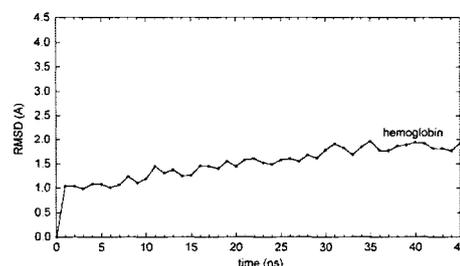


図 4.ヘモグロビン主鎖の RMSD

### 3.3 エンドポリガラクトナーゼ

ポリガラクトン酸のグリコシド結合を加水分解する酵素であるエンドポリガラクトナーゼ (335 残基) について、加水分解反応のメカニズムを、宮入・橋本 (弘前大)らと共同で研究している [文献 4]。今年度は、グリコシド酸素を硫黄に異なる手法で置換して、MD シミュレーションに基づく自由エネルギー摂動計算を行った。得られた結合自由エネルギー差から、加水分解反応のメカニズムを解析した。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★1 M.Saito, I.Okazaki, M.Oda, I.Fujii, J. Comp. Chem. **26**, p272 (2004)
- ★2 M.Saito, I.Okazaki, J. Comp. Chem. **28**, p1129 (2007)
- ★3 斎藤稔, 情報処理学会論文誌 **46**, No.SIG7(ACS10), p9 (2005)
- ★4 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)

## 環境中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 (九州大先導物質化学研究所)、伊藤 康昭 (茨城大理)、  
遠藤崇浩 (茨城大理)、野内哲也 (茨城大理)

#### 1 研究目的、内容

本研究では、平成 19 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。

#### 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 Altix4700、PRIMEQUEST 上で行った。

#### 3 研究成果

(1) 申請者は、オキセテンのトルク選択的開環反応機構を解明し、立体電子的効果の要因を明らかにした。現在、リチウムイノラートとカルボニル化合物からオキセテンが生成する反応について論文執筆中である。また、1,3-ペンタジエンの 1,3-シグマトロピー水素転位の水素・重水素速度同位体効果において、水素の量子効果が重要であることを見いだした。

(2) 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、生理活性物質であるトロンボキサンのシトクロム P450 による合成反応機構において、ポルフィリン環を持つモデル錯体 ( $C_8H_{12}O_2FeC_{20}H_{12}N_4SH$ ) での検討を行った。現在、論文投稿中である。このテーマに関して、反応の 5 つの段階を二重項と四重項の錯体及び異なる電子配置に関して計算を行ってきた。途中の O-C 結合形成による環化反応の遷移状態を求めようと試みたが求まらず、一電子移動を伴う反応である可能性が出てきた。そこで、この段階について O-C 間距離を固定しプロットした。検討の結果、一電子移動を伴う環化反応を経由することが明らかになった。本研究報告では、(2) の課題の、トロンボキサンへの異性化反応の成果について述べる。

シトクロム P450 の一つであるトロンボキサン合成酵素によってプロスタグランジン  $H_2(PGH_2)$  はトロンボキサン  $A_2(TXA_2)$  へ異性化され、同時に副生成物のマロンジアルデヒド (MDA) とヘプタデカトリエン酸 (HHT) が、1:1:1 で生成する。(図 1)

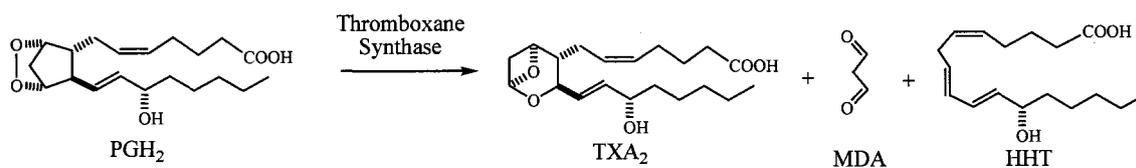


図1 トロンボキサン生成

トロンボキサンA<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、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。シトクロムP450は水酸化反応などの一原子酸素添加反応を触媒することがよく知られているが、本反応はシトクロムP450の触媒する反応の中でも非常に珍しい異性化反応である。シトクロムP450による異性化反応は、一原子酸素添加反応と異なり、還元酵素や酸素原子供給源を必要としないことが明らかになっている。また、以前にUllrichらによって反応機構も提唱されている。しかし、反応が非常に速いため、EPRなどいかなる分光学的手法を用いても反応中間体はおろか、電子状態変化の観測にも成功していない。そこで、電子状態など反応機構の詳細、さらには鉄-ポルフィリン錯体の役割について明らかにするために非制限B3LYP密度汎関数法を用いて検討した。

シトクロムP450のモデルとして中心鉄にポルフィリン環とSHを配位させたモデルを用い、プロスタグランジンH<sub>2</sub>のモデルとして、二本の側鎖をメチル基とビニル基に置換したモデルを用いた。(図2(a)) 基底関数は構造最適化、基準振動解析、Kohn-Sham分子軌道解析にBII (FeにLAN2DZ、SH基および中心鉄に隣接原子に6-31G(d)、そのほかの原子に3-21G)を用いた。エネルギー一点計算にはBI (FeにSDD、そのほかの原子に6-311+G(d))を用いた。開殻系であるのでS = 1/2、S = 3/2について検討した。また、本反応の対象である開殻六配位鉄錯体はいくつかの電子配置を取り得るため、それらについても検討した。(図2(b))

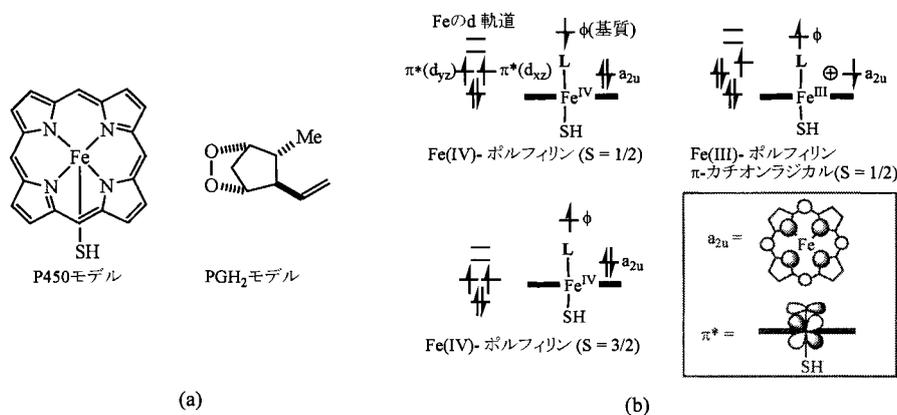


図2 (a) シトクロムP450とPGH<sub>2</sub>のモデル、(b) 今回検討した電子配置

検討の結果反応全体を通して安定であったFe(IV)-ポルフィリン中間体(S = 1/2)を通る経路の概略を図3、図4に載せた。まず、最初の段階として、基質がFe(III)-ポルフィリンに配位した<sup>2</sup>1においてO-O結合開裂がおこる。このO-O結合開裂はスピン密度と分子軌道の解析によって均一開裂であることが確認された。O-O結合の均一開裂により、Fe(III)がFe(IV)に一電子酸化され、アルコキシラジカル中間体<sup>2</sup>IVが形成する。次にアルコキシラジカルのβ開裂によって、アリルラジカル中間体<sup>3</sup>IVが形成し、より安定なアリルラジカル中間体<sup>2</sup>IVを形成する。この<sup>2</sup>IVがTXA<sub>2</sub>を生成するか、HHTとMDAを生成するかの岐点になる。

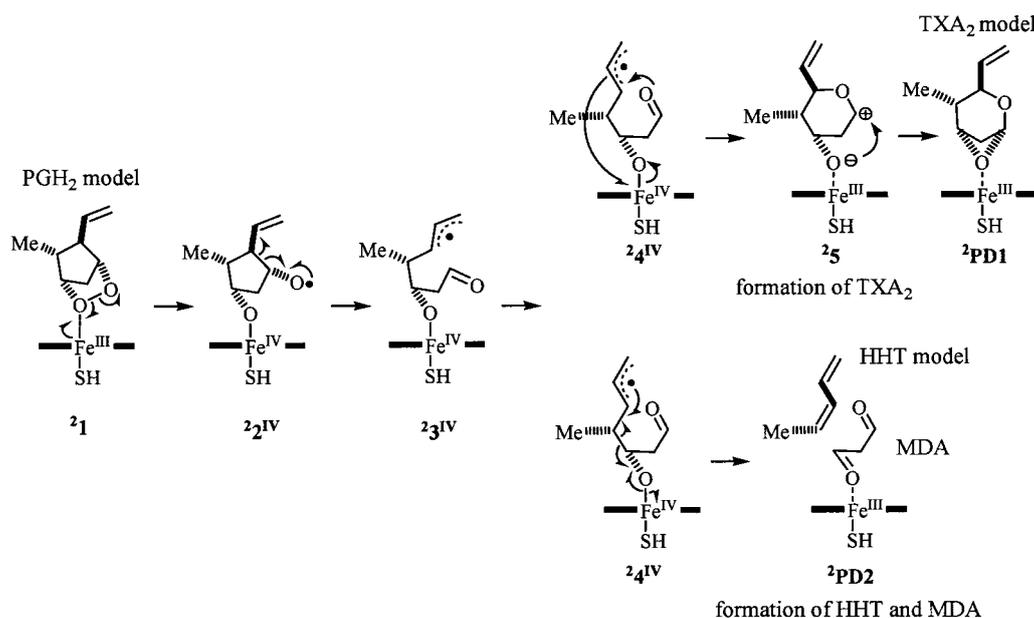


図3 Fe(IV)-ポルフィリン中間体 ( $S=1/2$ ) を経由する反応機構

${}^24^{IV}$ においてC-C結合均一開裂がおこると基質が開裂しHHTモデルとMDAを形成する。一方、 ${}^24^{IV}$ においてカルボニル酸素とアリル炭素が結合すると、双極イオン中間体 ${}^25$ を形成し、その後生成物に至る。これらの段階の活性化エネルギーは前者が20.4 kJ/mol、後者が29.5 kJ/molであった。 ${}^24^{IV}$ と ${}^25$ の間の遷移状態について構造最適化を試みたが、Gaussian 03プログラムの既存の方法では求めることができなかった。そこで、C-O間距離を固定して構造最適化を行いエネルギープロットした。また、電子状態の変化を確認するために分子軌道を詳細に解析した(図5)。

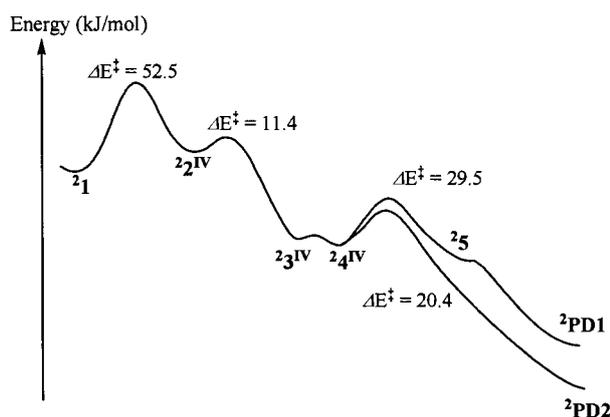


図4 エネルギープロファイル

図5をみると、 ${}^24^{IV}$ ではFeの $\pi^*$ が空軌道でアリル基の $\phi$ が占有軌道である。C-O間距離が短くなるに従って占有軌道の $\phi$ と空の $\pi^*$ 軌道が混ざり合い、 ${}^25$ では入れ替わっているのがわかる。つまり、この段階はアリル基から中心鉄への一電子移動を伴った環化反応である。鉄-ポルフィリンの役割を明らかにするために、P450モデルを除きPGH<sub>2</sub>モデルのみでこのC-O結合段階を検討したところ、双極イオン中間体ではなくピラジカル中間体を形成し、その活性化エネルギーは100 kJ/molほどであった。これらの結果より、TXA<sub>2</sub>生成には一電子移動が可能な触媒が必要であることが示された。

今回の密度汎関数法を用いた検討をもとに、以前に提唱されていた反応機構とは異なった反応機構を提唱した。また、TXA<sub>2</sub>生成における鉄-ポルフィリンの役割が明らかになった。

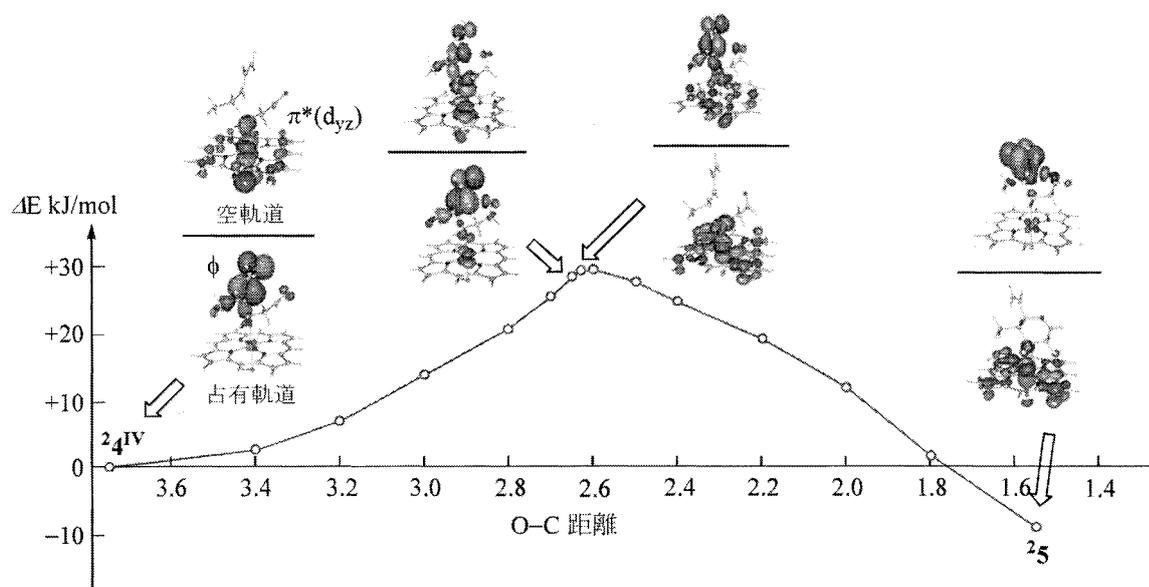


図5 C-O 距離に沿ったエネルギープロフィールと分子軌道

#### 4 発表、出版実績または予定

1. ★新藤, 森, 有機合成化学協会誌, **66**, 28-38 (2008).
2. ★新藤, 森, Synlett, 印刷中。
3. ★伊藤, 森, 宇田川, 立川, 石元, 長嶋, 第57回有機反応化学討論会, 広島, 2007年9月
4. ★山口, 森, 高妻, 高田, 坂田, 分子科学討論会 2007, 2007年9月
5. ★森, 山口, 高妻, 高田, 坂田, International Conference on Heteroatom Chemistry-8, Aug 12-16 2007, Riverside, CA, USA
6. ★野内, 森, 投稿中。
7. ★野内, 森, 第57回錯体化学討論会, 名古屋, 2007年9月
8. ★森, 野内, 山口, 高妻, 高田, 坂田, The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Beijing, 2007年9月(招待講演)
9. ★矢口, 熊谷, 遠藤, 野内, 森, 12族金属イオンとシステインの相互作用における水和の影響に関する理論的研究, 日本化学会第88春季年会, 東京, 2008年3月
10. ★野内, 森, Japan-China Crossover Science Workshop (Bio-chemical-physics), February 28, 2008, Mito, Japan

# 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、志津功将、板倉広朗、井上修治、徳永 健  
(京大院工) 佐藤 徹 (京大福井セ)

### 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。

分子ナノデバイスを実現する上で、分子ワイヤーの骨格部位と金属電極を安定に結合させるための官能基であるアンカー部位は非常に大切な要素であり、電極に吸着した分子の伝導特性では、分子と電極の接合様式が重要な役割を担う。金原子と Au-S 結合を形成するチオール基がアンカーとして多用されている。しかし近年、他のカルコゲン原子 (Se, Te) のアンカーとしての可能性についても興味もたれている。そこで本研究では、カルコゲン原子をアンカーとする有機分子ワイヤーモデルが Au 表面に吸着した系について軌道解析を行う。また、近年、大規模集積回路(LSI)の高性能化をめざし配線の微細化が進み、比誘電率  $k$  が 2 以下の低誘電率絶縁材料(low-k 材料)の開発がさかんに行われている。誘電率は配向分極・振動分極・電子分極の和で表されるが、LSI 動作領域では電子分極が分極の主な寄与である。誘電率は分極率と密度の積に依存し、現在はケイ素系材料について密度を低減させることで low-k を実現させる研究が盛んであるが、ケイ素は原子分極率が高いため分極率低減に限界がある。また、空隙の導入による密度の低減は、機械強度や耐熱性の観点から問題がある。そこで本研究では、原子分極率の比較的小さい元素を用いて低分極率分子を設計する。

### 2 研究方法、計算方法

有機分子ワイヤーモデル ( $C_4H_5S$ ,  $C_4H_5Se$ ,  $C_4H_5Te$ ) が Au(111)面のモデルである 3 層からなる  $Au_{30}$  クラスタに吸着した系について構造最適化を行った。得られた吸着構造に対し Natural Bond Orbital (NBO)を用いて軌道解析を行い、金表面とアンカー原子の間の相互作用について検討した。また、低誘電率絶縁材料の研究では、分極率の計算は CPHF 法ならびに SOS 法により行った。

### 3 研究成果

#### 3.1 金-カルコゲン原子電極接合における電子構造

分子ワイヤーが金クラスタに吸着した系について構造最適化を行った結果、接続アンカーが Te 原子の時の最も強く吸着し、同一のアンカー原子の場合 bridge site が atop site より強く吸着していることが分かった。接続アンカーである S 原子が bridge site に吸着した構造の NBO の概形を図 1 に示す。Au-S 結合性軌道は、S

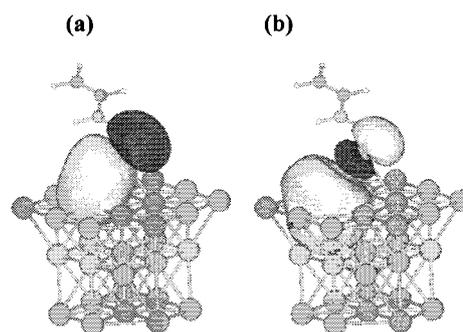


図 1 NBO の概形 (a) Au-S 結合性軌道と (b) Au-S 反結合性軌道

原子の 3p 軌道と Au 原子の 6s 軌道が主に寄与している。次に、接続アンカーが atop site に吸着した構造の NBO 解析を行い、Se、Te 原子の場合とも比較し、アンカー原子の相違と吸着サイトの相違による電子伝導への影響を解析した

### 3.2 低誘電率絶縁材料の材料設計

一般的に、共役分子では結合ごとの分極率の加成性は成り立たないが、今回設計したベンゼン系共役分子では適当な構造ユニットを単位とすることで、加成性が成り立つことがわかった。(図 2) またこの構造ユニットから構成される大環状分子の分極率は、ユニット数の同じ鎖状分子の分極率よりやや低い。この大環状分子は鎖状分子よりかさ高く、低密度であると考えられるため、分極率だけでなく密度の点からも低誘電率材料として期待できる。さらに分極率を低減するため、ベンゼンを BN 置換したボラジンをを用いた分子を設計し、分極率計算を行ったところ、目標である  $k = 2$  が実現可能である分極率の値を得た。また、t-butyl 基を導入した系について検討した結果、HOMO-LUMO エネルギーギャップがベンゼン系共役分子と比較して大きく、分極率が小さくなり、またフロンティア軌道が局在し遷移双極子モーメント  $\mu$  が減少することがわかった。これにより、ボラジン系分子は低誘電率材料として期待できる。

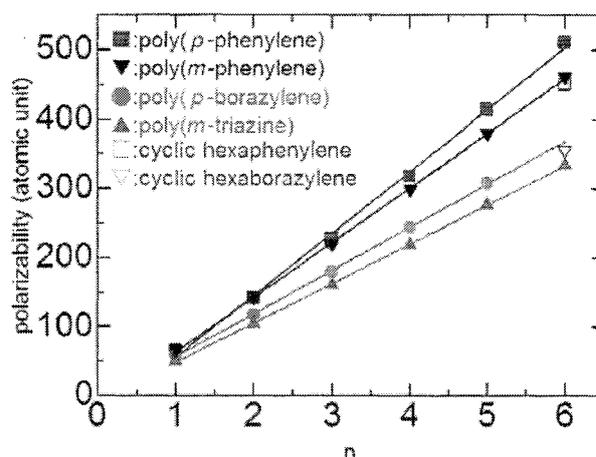


図 2 構成ユニット数(n)と分極率の関係

## 4 発表、出版実績

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

Y. Hirao, M. Urabe, A. Ito, and K. Tanaka, Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 3300(2007).

★ Ken Tokunaga, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka, J. Mol. Struct. **838**, 116 (2007)

★ T. Sato, Y. Kuzumoto, K. Tokunaga, H. Imahori, K. Tanaka Chem. Phys. Letters, **442**, 47(2007)

S. Matsumoto, M. Hayashi, H. Fueno, K. Tanaka, H. Miyamoto, Y. Misaki, Multifunctional Conducting Molecular Materials, RSC Publishing, 127(2007).

★ S. Iwamoto, S. Watanabe, H. Fueno, K. Tanaka and Y. Misaki Chem. Lett., **37**, 82 (2008).

A. Ito, K. Tanaka, H. Kawaji, T. Atake, N. Ando, Y. Hato 62nd Calorimetry Conference 2007年8月 Hawaii, USA

A. Ito, Y. Hirao, Y. Nakano, K. Tanaka, T. Kato 2007 Europ. Conf. on Molecular Electronics 2007年9月 Metz, France

★ 小林, 笛野, 田中, 梅山, 今堀 第32回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2007年2月 名古屋

★ 志津, 佐藤, 田中, 日本コンピュータ化学会 2007 春季年会 2007年5月 東京

横山, 松永, 平尾, 伊藤, 田中 第37回構造有機化学討論会 2007年10月 札幌

山岸, 井上, 平尾, 伊藤, 田中 第37回構造有機化学討論会 2007年10月 札幌

★ 神谷, 佐藤, 田中, 日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会 2007年10月 姫路

★ 板倉, 笛野, 田中, 日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会 2007年10月 姫路

★ 岩原, 徳永, 佐藤, 田中, 田中, 日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会 2007年10月 姫路

野間, 平尾, 伊藤, 山本, 垣内, 田中 第27回表面科学講演大会 2007年11月 東京

★ 佐藤, 志津, 久我, 田中, 梶 第5回有機EL討論会 2007年11月 春日市

# 高分子濃厚系における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

これまで、高分子が互いに絡まりあう系中の高分子の動的性質を大規模シミュレーションによって、調べた[1,2]。特に、長年の課題であった多数本の高分子鎖が絡まりあっている状況下で実験的に観測される1本の高分子鎖の最長緩和時間が重合度  $N$  の 3.4 乗に比例する振る舞い[3]を、高分子鎖が自分自身に沿って動くレプテーション運動を仮定しない大規模なシミュレーションで確かめた。平成19年度の施設利用では、昨年度に引き続き「2枚の平行な板の間に閉じ込められた高分子溶融体中の1本の高分子鎖」と「環状高分子の高分子溶融体中の1本の高分子」について、多数本の高分子シミュレーションを行い、動的性質を調べた。

2枚の平行な板の間に閉じ込められた高分子溶融体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ニ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。これまでの研究から、拘束の方向に複数の鎖が存在するため、1本の高分子鎖の場合のように高分子鎖の糸まり（プロップ）描像に従った2次元平面内の運動として捉えることはできないことと、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でバルクの場合[1,2]の3.5よりも小さくなることがわかっている。多数本の高分子鎖が存在する場合は、高分子鎖の長さ  $l$  と平行な板の間隔（プロップの大きさ）  $W$  の関係に加えて、濃度に応じた絡まりあい点間の距離  $l_c$  と平行な板の間隔  $W$  の関係も挙動に影響を与えると考えられる。最近、Cavallo らの最近のシミュレーション[4]によって、ネットワーク構造の骨の構造を抽出する Primitive Path Analysis[5]（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）で絡まりあいの長さ  $N_e$  や絡まりあい点間の距離が大きくなることが報告されている。 $W$  を小さくすると絡まりあいの長さ  $N_e$  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ると考えられる。我々は、この予想について、シミュレーションで確かめる。

多数本の環状高分子を扱ったシミュレーションでは、周期境界条件を課した箱の中に、多数本の環状高分子を配置した場合を扱った。最近、環状高分子の合成法に進展があり、環状高分子のメルトでは絡まり合いが起こらないという予想の検証を目指した実験が注目を浴びている。過去の実験では、環状高分子のメルトの中に存在する合成の際に取り除くことができなかった線状の高分子鎖が、多数本の環状高分子に絡みつき、架橋のような役割を果たして粘性率（緩和時間）を大きくすることが問題点であった。最近の実験では、線状高分子鎖は十分に無視できるほど微量な物になっている。我々は、シミュレーション中で、線状高分子鎖がまったく存在しない場合を扱い、実験との対応をとり詳細な挙動について調べることを考えている。

## 2 研究方法、計算方法

化学的な詳細を無視した高分子の“ひも”としての物理的な性質を調べる場合には、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]や Kremer-Grest 模型[7]が良く用いられる。本研究では、平行な板内に閉じ込めた高分子メルトのシミュレーションでは、ボンドフラクチュエーション模型を用い、環状高分子のシミュレーションでは、Kremer-Grest 模型を用いた。ボンドフラクチュエーション模型は格子模型であり計算が速いという特長があり、Kremer-Grest 模型はランジュバン動力学に従う分子動力学法なので非格子模型であるという特長がある。

2 枚の平行な板の間に閉じ込められた高分子メルトのシミュレーションでは 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  $2 \times 2 \times 2$  の格子点を占める。この箱の中に  $N$  個のセグメントからなる高分子鎖を  $M$  本、体積分率が 0.5 となるように配置する。平行な板の幅  $W$  の値に応じた 1 本の高分子鎖の端点間距離や最長緩和時間の  $N$  依存性の変化を調べる。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。本研究では、緩和モード・緩和率スペクトルの評価には、位置座標の時間相関関数から評価する方法を用いる。 $N$  個のセグメントからなる高分子鎖や環状高分子の  $k$  番目の高分子の配置は、 $N$  個の位置座標  $(r_{k,1}, r_{k,2}, \dots, r_{k,N})$  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[1,8,9]。濃厚高分子溶液中の 1 本の高分子鎖に関する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、 $r_{k,i}$  を  $r_i$  のように書く。2 枚の平行な板の間に閉じ込められた高分子メルトのシミュレーションでは、x, y-方向の緩和に興味があるので、 $r_i$  を平行な成分  $r_i^{\parallel} = (x_i, y_i)$  と垂直な成分  $r_i^{\perp} = z_i$  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、 $X_p^{\parallel}(Q) = \sum_{i=1}^N f_{p,i}^{\parallel(n)} \bar{R}_i^{\parallel(n)}(t_0/2; Q)$  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  $f_{p,i}^{\parallel(n)}$  と対応する緩和率  $\lambda_p$  を評価することができる。

一方で、環状高分子の高分子メルトのシミュレーションでは、周期境界条件下で、 $L \times L \times L$  の立方体の中に、 $N$  個のセグメントからなる環状高分子を  $M$  本、数密度が 0.85 となるように配置する。1 本の環状高分子の慣性半径や最長緩和時間の  $N$  依存性を調べる。環状高分子の場合は、並進対称性から、緩和モードはフーリエモードで与えられる。(上記の変分パラメータ  $f_{p,i}^{\parallel(n)}$  を  $\cos$  関数とすることと同じである。) 位置座標の時間相関行列から、緩和モード  $X_p^{\parallel}$  の時間相関関数を求め、単指数緩和の関数から緩和率  $\lambda_p$  を評価する。

## 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。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。 $N$  が約 100 よりも小さい場合には、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た。一方、 $N$  が約 100 よりも大きい場合には、 $W$  が小さいほど、 $\tau$  は急激に小さくなった。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 倍大きくなっていった。平行板に高分子鎖が拘束された場合の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、 $\tau/N^3$  は  $N$  に対して凹状でありそのピーク位置を一致させることで  $\alpha$  と  $\beta \gamma$  の値が求まる。 $R_g^2$  は  $N$  に比例し、先に求めた  $\alpha$  の値から  $\beta$  の値が求まる。結果として、 $N_e$  は 3.44 倍、 $a^2$  は 4.76 倍、 $\zeta$  は 1.38 倍となることがわかった。 $W$  を小さくすると  $N/N_e$  の値が相対的に小さくなり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、より大きい  $N$  の場合を扱い、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、格子座標ではない Kremer-Grest 模型を用いて調べる予定である。

一方で、環状高分子メルトのシミュレーションでは、Kremer-Grest 模型を用いて、 $N=32, 64, 128, 256, 512$  の場合の計算を行い、最長緩和時間  $\tau$  は  $N$  の 2.15 乗、重心の拡散係数は  $N$  の -1.5 乗、慣性半径の二乗は  $N$  の 0.83 乗に比例する結果が得られた。数密度 0.85 の Kremer-Grest 模型の場合は、体積分率 0.5 のボンダフラクチュエーション模型と同じように振る舞い、 $N=100$  程度でレプテーション的な振る舞いをし、 $N=256$  あたりで  $N$  の 3.4 乗に比例する振る舞いを示し始める。環状高分子の場合には、 $N=512$  でも絡まり合い効果による遅い緩和 ( $N$  の 3 乗に比例するようなレプテーションの振る舞い) は見られないことがわかる。今後は、実験との対応関係をはっきりさせて、より詳細な挙動の比較を行うことを考えている。

上記の研究に加えて、今後は、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ことと考えており実験データとの対応や化学的詳細を考慮したモデルとの対応を検討する。

## 4 発表、出版実績または予定

### 査読付き論文

- K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya: J. Phys: Condens. Matter Vol. 19 (2007) 330017 (9pp).
- ★K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, H. Suno, Y. Shinohara, and Y. Amemiya: Rheo Acta. (2008) online published (in press). DOI 10.1007/s00397-008-0272-5

- K. Hagita and T. Teramoto: *Phys. Rev. E* **77** (2008) 056704.

#### 国際会議発表

- ★K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, H. Suno, Y. Shinohara and Y. Amemiya: 4th Annual European Rheology Conference (於イタリア・ナポリ), 2007
- ★K. Hagita and H. Takano: XXIIIth IUPAP International Conference on Statistical Physics (STATPHYS23), (於イタリア・ジェノバ) (2007.07)
- ★K. Hagita, S. Shinya, and H. Takano: Soft, Complex, and Biological Matter Conference, (於イタリア・パレルモ) (2007.07)
- K. Hagita, T. Arai, H. Suno, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya: 1st Thailand-Japan Rubber Symposium, (於タイ・パタヤ) (2007.08) 招待講演.
- K. Hagita and T. Teramoto: March Meeting 2008, American Physical Society (於アメリカ・ニューオリンズ) (2008.03)
- ★K. Hagita, Y. Hirose, N. Gouda, Y. Bito, Y. Minagawa, M. Omiya, H. Takano, H. Morita, and M. Doi: International symposium on Mesoscale Dynamics on Interface 2008 (於日本・東京) (2008.03)

#### 国内会議発表

- 萩田克美、寺本敬: “ダブルジャイロイド状の粒子群から計算した2次元散乱パターンのリバースモンテカルロ解析による構造再構成”, 第56回高分子学会年次大会 (於 京都国際会館)
- 萩田克美、荒井隆、岸本浩通、梅咲則正、数納広哉、篠原佑也、雨宮慶幸: “延伸ゴム中のシリカ粒子の構造に関する2次元極小角 X 線散乱パターンのリバースモンテカルロ解析”, 第56回高分子学会年次大会(於 京都国際会館)
- ★萩田克美、高野宏: “平行板間に閉じ込められた濃厚系中の高分子鎖の緩和と拡散 V”, 日本物理学会 2007 年第 62 回年次大会 (於 北海道大学)
- ★萩田克美、高野宏: “高分子濃厚系における高分子鎖の動的性質”, スーパーコンピューターワークショップ 2008 “大規模計算と分子のダイナミクス” (2008.02) (於 自然科学研究機構)
- ★萩田克美、高野宏: “大規模な高分子濃厚系分子動力学シミュレーションの初期配置の効率的な作成”, 日本物理学会 2008 年第 63 回年次大会 (於 近畿大学)

#### 参考文献

- [1] K. Hagita and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 673.
- [1] K. Hagita and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1824.
- [3] 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して—, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [4] A. Cavallo and T. Kreer: private communication.
- [5] S. K. Sukumaran, G. S. Grest, K. Kremer, R. Everaers: *J. Poly. Sci* **43** (2005) 917.
- [6] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [7] K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5057.
- [8] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [9] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.

# 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、西方 公郎、中島 恭子、成富 佑輔、  
山根 努、瀧上 壮太郎（横浜市立大学）

### 1 研究目的、内容

タンパク質の立体構造はアミノ酸配列にしたがって一意的に決定される。同時に、タンパク質の揺らぎや構造変化といった動的構造もアミノ酸配列によって規定され、特異的な機能が実現される。タンパク質は多様な形状・性質を示すため、その統一的な把握は困難に思われる。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、物質科学の枠組みで原子レベルの相互作用に基づいた理解が可能ははずである。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、全原子分子動力学 (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。そして、得られたシミュレーション結果にもとづきタンパク質の動的構造が機能実現に果たす役割を明らかにすることによって、高度な機能が実現されるメカニズムを解明することを目的とする。具体的な対象として、「光シグナルの伝達の出発点である光受容タンパク質・センサリーロドプシン II」と「ATP 合成酵素の膜内在部分である  $F_0$  モーター」の2種類の膜タンパク質を取り上げ、脂質二重膜中における長時間の 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

センサリーロドプシン II (SRII) のシミュレーションには、機能単位であるトランスデューサー (HtrII) との複合体の結晶構造 (PDB ID: 1H2S) を用いた。さらに、シグナル伝達に重要な HtrII の HAMP ドメインの立体構造をホモロジー・モデリングし、実験情報を満たすように複合体の結晶構造とドッキングさせた。このモデル構造に欠失している SRII の C 末端部分と HtrII の N 末端部分を補った後、POPC 分子からなる脂質二重膜に埋め込んだ。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。このとき、c リングの中央に存在する空孔部分には、リン脂質 (POPC) を脂質二重膜のように上下 2 段に挿入した。挿入するリン脂質の分子数は 6, 7, 9, 10, 12 の 5 通りを考え、それぞれ初期構造を作成した。

#### 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 センサリーロドプシンII:トランスデューサーのHAMPドメインを含む複合体の作成とMDシミュレーション

構造未知である HtrII の HAMP ドメインの立体構造をホモロジー・モデリングによって作成した。水中における 50 ns の MD シミュレーションにおいてモデル構造は安定であり、その妥当性が確認できた。この HAMP ドメインの立体構造を SRII/HtrII 複合体の結晶構造にドッキングさせ、脂質二重膜中で 50 ns の MD シミュレーションを行った(図1)。このシミュレーションでは膜貫通部分、HAMP ドメインの構造はいずれも安定しており、電子常磁性共鳴の実験から得られる距離情報も満たされていた。HAMP ドメインの溶媒露出度も実験結果と整合的であり、構築したモデル構造は生体内の状態を再現していると考えられる。

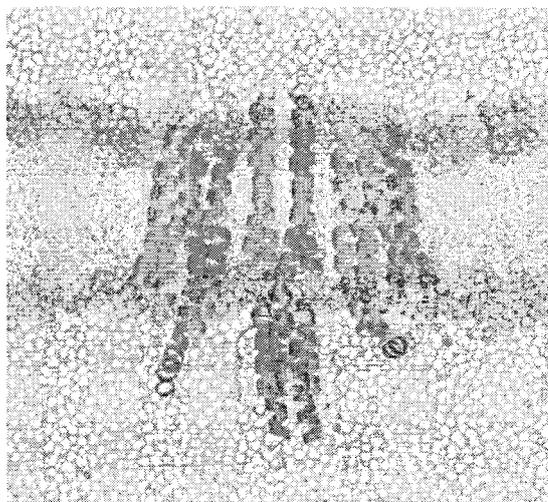


図1. 脂質二重膜中の SRII/HtrII 複合体。モデリングした部分に色がつけてある。

#### 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の推定

c リング中央の空孔内に存在するリン脂質の分子数は、その体積から少なくとも 6 分子と見積もられた。そこで、リン脂質の分子数が 6, 7, 9, 10, 12 である 5 つの系を作成し、10 ns の MD シミュレーションを行った。いずれの系においても、c リングは安定であり、c リングの空孔を水分子が通り抜けることはなかった。しかし、リン脂質が 6 分子と 7 分子の系では実験で観測されているリン脂質の突出が見られず、10 分子と 12 分子の系では c リングの空孔内に不自然な真空領域が形成された(図 2)。以上より、c リング空孔内のリン脂質の分子数としては 9 分子が最も実験と整合的であり、妥当であると考えられる。

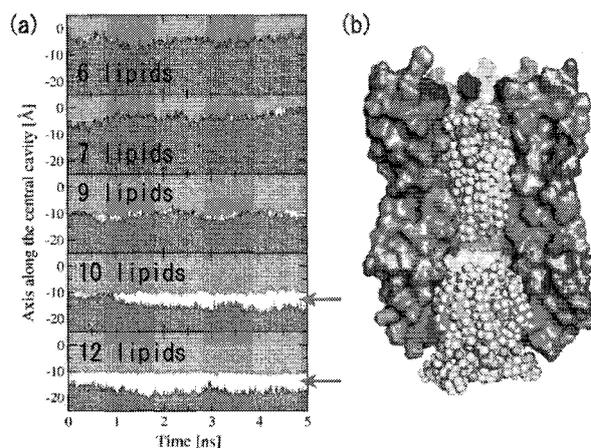


図 2. c リング空孔内における真空領域の形成：  
(a) リン脂質が存在する領域(上側：赤、下側：青)。  
(b) リン脂質 12 分子を挿入した c リングの断面図。

### 4 発表、出版実績または予定

- [1] ★M. Hashido, A. Kidera & M. Ikeguchi, “Water Transport in Aquaporins: Osmotic Permeability Matrix Analysis of Molecular Dynamics Simulations”, *Biophys. J.*, **93**, 373-385 (2007).
- [2] ★西方、渕上、池口、木寺、「センサリーロドプシン II トランスデューサーHAMP ドメインの分子動力学研究」、第7回日本蛋白質科学会年会、2007年仙台。
- [3] ★渕上、中島、池口、木寺、「F型ATP合成酵素cリングの空孔に存在するリン脂質は何分子か? : 分子動力学シミュレーションによる推定」、日本生物物理学会第45回年会、2007横浜。
- [4] ★西方、渕上、池口、木寺、「センサリーロドプシン II トランスデューサーHAMP ドメインの分子動力学研究」、日本生物物理学会第45回年会、2007横浜。

# 第一原理シミュレーションによるナノスケール構造の機能予測

## First-principles study on functionality of nanostructures

○小野 倫也, 江上 喜幸, 中山 博幸, 饗庭 秀一郎, 岩見 一央 (大阪大学)

### 1 研究目的、内容

走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy; STM) は、その名から分かるように、表面を走査する探針と試料表面間を流れるトンネル電流を測定し、表面の原子構造を観察する装置である。しかし、このトンネル電流は固体表面の原子構造だけでなく、表面の電子状態にも影響されるため、測定結果として得られた STM 像には、これらの情報が入り交じった形になっている。そのため、実際の原子構造から予測されるものとは異なる STM 像、すなわち幾何学的に高い位置にある原子よりも低い位置にある原子の方が明るく見えることがしばしばある。一枚の STM 像から表面の原子構造と電子状態の情報を分離することは事実上不可能であり、未知の表面に対する正確な STM 像の解釈は非常に困難であるとされている。そのため、STM 像の生成メカニズムについて理論的側面からの研究が多く行われている。これまでに、STM 像の形成理論として Tersoff と Hamann により提唱された近似理論がよく用いられてきた。しかし、この近似では電子の伝導率を評価する際に、シミュレーションに用いる準位の寄与の度合いや探針と試料間の相互作用による影響が考慮されていないなど、正確な評価ができない可能性がある。さらに、トンネル電子がどのような準位を介して伝播するのか、空間においてどのような流れを形成するのか、といった詳細な解析は全くできない。ここでは、我々が開発した Overbridging Boundary-Matching (OBM) 法を用いた実空間差分法に基づく第一原理電子輸送特性計算プログラムを用いたアプリケーションのひとつとして、STM 像のシミュレーションについて報告する。

### 2 研究方法、計算方法

ここでは、表面原子が非対称 dimer を形成している Si(001) 表面に 1 つのアセチレン( $C_2H_2$ )分子が吸着したモデル  $C_2H_2/Si(001)$  の STM 像を計算する。Si 表面は(001)面の原子層 7 層から構成される。また、 $C_2H_2$  分子の吸着構造は、実験的にその存在が確認されており、他の理論計算においてもエネルギー的に安定な構造であることが分かっている on-top di- $\sigma$ 構造を用いる。また、この構造を STM で観察すると、前述のような逆転現象が起こることも実験的に確認されている。計算において、Kohn-Sham 方程式における運動エネルギー項は 9 点差分によって近似した。グリッド幅は約 0.6bohr とし、原子核近傍では Double-grid 法を用いて約 0.2bohr としている。また、原子核はノルム保存型擬ポテンシャルを用いて価電子のみを扱い、交換相関項には局所密度近似を使用した。

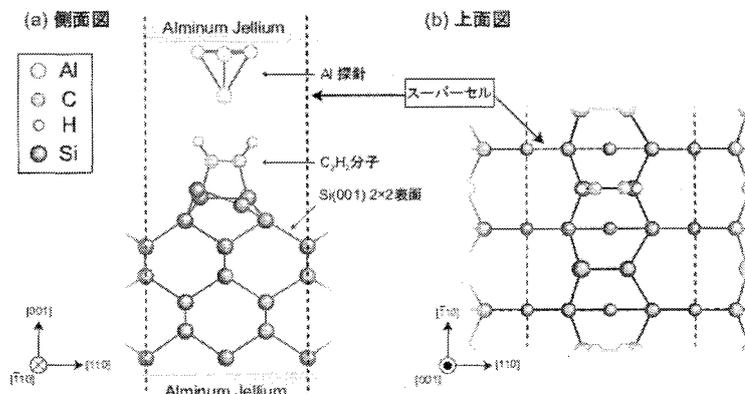


図 1 半無限 AlJellium 電極間に挟まれた Al 探針- $C_2H_2/Si(001)$  試料の計算モデル。破線はスーパーセルを表している。

試料モデル  $C_2H_2/Si(001)$  については、境界条件として表面平行方向に周期境界条件、表面垂直方向に孤立境界条件を課して構造最適化をしている。このとき、Si 基板の底面は水素で終端化し、真空層を 14.4bohr とし、 $4 \times 4 \times 1$  点のサンプリング k-point を用いている。また、最下層の Si 原子および底面を終端化している H 原子は固定して計算を行っている。得られた最適化  $C_2H_2/Si(001)$  構造の上方に STM 探針として Al 原子 4 つからなるピラミッド状の構造を置き、さらにこれらを半無限に続く Al Jellium 電極( $r_s=2.07$ )間に挟んだモデルを用いて電気伝導特性計算を行う(図 1)。トンネル電流は Landauer-Büttiker の理論に基づき、入射電子の透過率を用いて算出する。

### 3 研究成果

サンプルバイアスを -1.5 V としたときの計算結果を図 2 に示す。bare Si-dimer 付近にバックリング構造を反映した鮮明な像が現われている。一方、 $C_2H_2$  分子付近にも明点が見られるが、bare Si-dimer 周りよりも暗くなっている。すなわち、幾何構造的に高い位置にある  $C_2H_2$  分子よりも、bare Si-dimer の方が高い位置にあるかのように見えており、実験結果と一致する計算結果が得られている。解析を行った結果、 $C_2H_2$  分子の吸着により、電子の伝導に最も寄与する Si-dimer の  $\pi$ -state が終端化されることでトンネル電流が bare Si-dimer モデルよりも減少し、結果として bare Si-dimer よりも  $C_2H_2$  分子が低い位置にあるかのような STM 像が得られることが分かった。

ナノ構造体における第一原理電気伝導特性計算について最近のアプリケーションのひとつを紹介した。第一原理計算の分野では、計算モデルに原子構造を考慮した電気伝導計算がようやく可能になり、これまで実験のみではなかなか見えてこなかったナノ構造体中の電流経路や電子輸送を支配している要因が明らかになりつつある。今日、シリコンを用いたデバイスもナノスケールまで微細化されつつあり、今回示したようなナノ構造体は、ナノデバイス素子開発に利用できるとして注目を集めている。このようなデバイス素子の電気伝導特性も計算機の性能向上に伴い第一原理電気伝導計算を通じて明らかになるものと期待される。

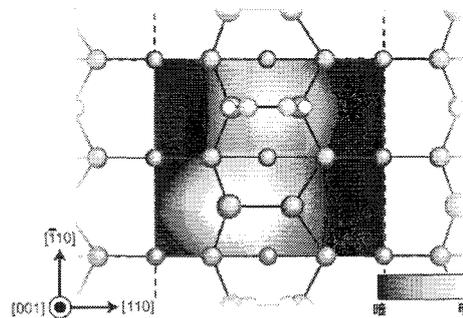


図 2 STM Current 像の計算結果(サンプルバイアス  $V_s=-1.5V$ )。

### 4 発表、出版実績または予定

★H. Nakayama, T. Ono, H. Goto, and K. Hirose, Electronic structures of peanut-shaped fullerene tubes, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 196-199, (2007); ★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*, 8, 200-203, (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*, 8, 204-207, (2007); ★Y. Egami, S. Aiba, K. Hirose and T. Ono; Relationship between geometric structure and conductance oscillation in nanowires, *J. Phys. Cond. Matt.*, 19, 365201, (2007); ★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, *J. Phys. Cond. Matt.*, 19, 365202, (2007); ★H. Goto, T. Ono, and K. Hirose, A Path-Integration Calculation Method Based on the Real-Space Finite-Difference Scheme, *J. Phys. Cond. Matt.*, 19, 365205, (2007); ★T. Ono and K. Hirose, Real-Space Density-Functional Calculations for Transport Properties of Nanostructures, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 4(5), 840-859, (2007).

# 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)、山本修司 (筑波大)、中岡高司 (筑波大)、神谷克政 (兵庫県立大)、梅澤直人 (物材機構)、村口正和 (筑波大)

### 1 研究目的、内容

近年の半導体デバイスの微細化は極限に達し、ナノスケールの構成要素同士が互いに接する「ナノ界面」から構成されている。さらに、高誘電率絶縁膜等の新しい物質の導入が不可避となった現在では、種々の界面制御を行うことが不可避となっている。ところが、ナノスケールの界面の科学の統一的な理解は得られていない。そこで本研究プロジェクトでは「ナノ界面科学」という分野の創成を目指し、界面科学に関するシステムティックな理論研究を行った。

### 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早稲田大学の塚田教授を中心に我々で開発したTAPPコードを中心に用いた。

### 3 研究成果：

#### 3.1 ショットキーバリア高さ極限の破綻

これまで「バーディーン極限」と「ショットキー極限」がショットキーバリア高さにおける絶対的な極限として信じられてきた。我々は界面の選択的な軌道混成と界面構造を第一原理量子論等で詳細に検討することにより、上記2つの極限は本当の極限ではないことを理論的に明らかにした。さらに、ショットキー極限の破綻については実験グループと共同でこのことを検証し、界面物理学に新しい展開を与えることに成功した(図1)。

#### 3.2 ショットキー障壁高さの制御指針の研究

平衡プロセス(高温プロセス)でCMOS構成が可能なプロセスを模索した。その結果、Si基板側の界面を

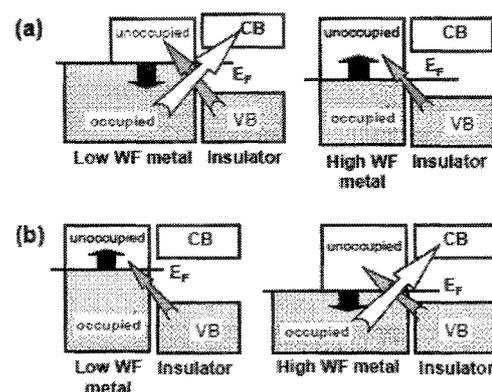


図1：従来信じられてきたショットキーバリア高さの極限の破綻の模式図。(a)バーディーン極限の破綻、(b)ショットキー極限の破綻。

制御することは有効な指針となることを示すとともに、酸素を導入して酸素空孔を消滅させる手法について特に考察した。その結果、フェルミレベルピンニングが起こっている状況では酸素空孔を消滅させる反応は基板のSiを酸化する反応と熱力学的には等価であることを証明した。この結果は、酸素空孔の消滅と有効絶縁膜厚の増加はトレードオフの関係にあり、酸素空孔だけを消滅させるプロセスウインドーは極めて狭いことを明らかにした。上記考察は、酸素注入による酸素空孔の消去を行うプロセスは、集積化を目指した手法としては望み薄であることを意味している（図2）。

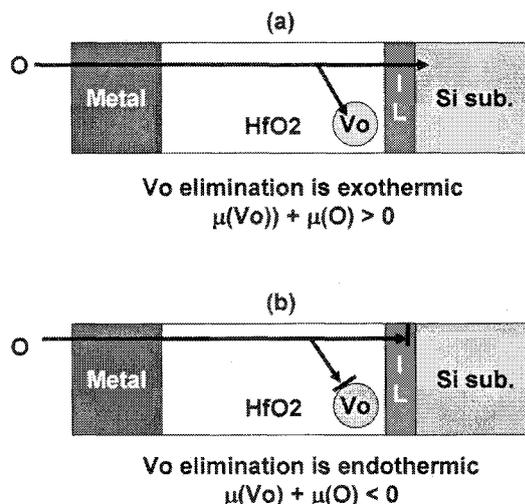


図2：酸素注入による酸素空孔消去プロセス。(a)酸素空孔が消去できるとSi基板も酸化される。(b)基板酸化が進まない条件では酸素空孔も消去できない。

### 3.3 SiN 電荷蓄積層の量子論的考察

MONOS型メモリの電荷蓄積層であるSiN絶縁膜の電荷蓄積機構を第一原理計算で検討した。その結果、SiN絶縁膜の堅固さと柔軟さが電荷トラップ機構に密接に関係することを明らかにし、酸素が混入して柔軟になったSiN絶縁膜は電子トラップ・ホールトラップ双方ともに形成されやすいことを明らかにした（図3）

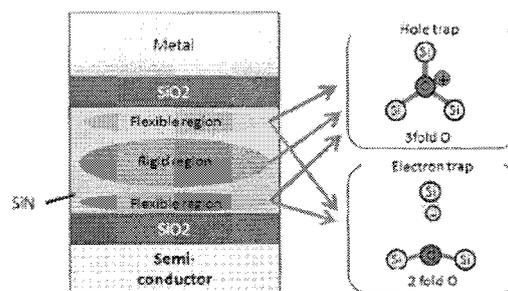


図3：SiN絶縁膜の堅固さとキャリアトラップとの関係の模式図。

## 4 発表、出版実績または予定

### 【論文】

- K. Takai, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Ge vacancies at Ge/Si interfaces: Stress-enhanced pairing distortion", Phys. Rev. B, Vol 77, Art. No. 045308 (2008)
- N. Umezawa, K. Shiraishi, S. Sugino, A. Tachibana, K. Ohmori, K. Kakushima, H. Iwai, T. Chikyow, T. Ohno, Y. Nara, and K. Yamada, "Suppression of oxygen vacancy formation in Hf-based high-k dielectrics by lanthanum incorporation", Appl. Phys. Lett., Vol 91, Art. No. 132904 (2007)
- N. Umezawa, K. Shiraishi, S. Miyazaki, T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamada, and Y. Nara. "Hafnium 4f core-level shifts caused by nitrogen incorporation in Hf-based high-k gate dielectrics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 46, pp,3507-3509 (2007).
- N. Umezawa, K. Shiraishi, S. Miyazaki, A. Uedono, Y. Akasaka, S. Inumiya, R. Hasunuma, K. Yamabe, H. Momida, T. Ohno, K. Ohmori, T. Chikyow, Y. Nara, and K. Yamada, "Guiding principle of energy level controllability of silicon dangling bonds in HfSiON", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 46, pp. 1891-1894 (2007).
- A. Uedono, T. Naito, T. Otsuka, K. Ito, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, H. Watanabe, N. Umezawa, T. Chikyow, T. Ohdaira, R. Suzuki, Y. Akasaka, S. Kamiyama, Y. Nara, and K. Yamada, "Characterization of

metal/high-k structures using monoenergetic positron beams”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 46, pp,3214-3218 (2007)

- K. Doi, Y. Mikazuki, S. Sugino, T. Doi, P. Szarek, M. Senami, K. Shiraishi, H. Iwai, N. Umezawa, T. Chikyow, K. Yamada, and A. Tachibana, “Electronic Structure Study of Local Dielectric Properties of Lanthanoid Oxide Clusters”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 47, pp. 205-211 (2008).
- N. Umezawa, K. Shiraishi, K. Torii, M. Boero, T. Chikyow, H. Watanabe, K. Yamabe, T. Ohno, K. Yamada, and Y. Nara, “Role of nitrogen atoms in reduction of electron charge traps in Hf-based high-kappa dielectrics”, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, Vol 28, pp. 363-365 (2007)
- K. Ohmori, P. Ahmet, M. Yoshitake, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Watanabe, Y. Akasaka, Y. Nara, K.-S. Chang, M. L. Green, and K. Yamada, “Influences of annealing in reducing and oxidizing ambients on flatband voltage properties of HfO<sub>2</sub> gate stack structures”, J. Appl. Phys., Vol 101, Art. No. 084118 (2007)
- Kazuyuki Uchida, Susumu Okada, Kenji Shiraishi, and Atsushi Oshiyama, “Quantum effects in cylindrical carbon-nanotube capacitor ” Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 19, Art. No. 365218 (2007).
- Kazuyuki Uchida, Susumu Okada, Kenji Shiraishi, and Atsushi Oshiyama, “Quantum effects in double-walled carbon nanotube capacitor”, Physical Review B, Vol. 76, art. no. 155436 (2007)
- 白石賢二、中山隆史、「金属/絶縁体界面の統一理論」、表面科学, Vol 29, pp. 92-98, (2008).

#### 【講演】

- 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). [招待講演]
- K. Shiraishi, “How can first principles calculations give large contributions to industries?”, (invited) ISSP International Workshop/Symposium on Foundation and Application of Density Functional Theory, Kashiwa, Japan, (Aug. 1-3, 2007). [招待講演]
- R. Hasunuma, T. Naito, C. Tamura, A. Uedono, K. Shiraishi, N. Umezawa, T. Chikyow, S. Inumiya, M. Sato, Y. Tamura, H. Watanabe, Y. Nara, Y. Ohji, S. Miyazaki, K. Yamada and K. Yamabe, “Tight Distribution of Dielectric Characteristics of HfSiON” (invited), 212th Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7 –12, 2007). [招待講演]
- M. Zhao, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, M. Uematsu, K. Torii, S. Kamiyama, Y. Nara, H. Watanabe, K. Shiraishi, T. Chikyow and K. Yamada (invited), “Interface Reaction of High-k Gate Stack Structures Observed by High-Resolution RBS”, 212th Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7 –12, 2007). [招待講演]
- K. Shiraishi, Y. Akasaka, G. Nakamura, M. Kadoshima, H. Watanabe, K. Ohmori, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, Y. Ohji and K. Yamada (invited), “Theoretical Studies on Fermi Level Pining of Hf-Based High-k Gate Stacks Based on Thermodynamics”, 212th Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7 –12, 2007). [招待講演]
- M. Kadoshima, Y. Sugita, K. Shiraishi, H. Watanabe, A. Ohta, S. Miyazaki, K. Nakajima, T. Chikyow, K. Yamada, T. Aminaka, E. Kurosawa, T. Matsuki, T. Aoyama, Y. Nara and Y. Ohji, “Improvement in Fermi-Level Pinning of p-MOS Metal Gate Electrodes on HfSiON by Employing Ru Gate Electrodes” (invited), 212th

Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7–12, 2007). [招待講演]

- N. Umezawa, K. Shiraishi, S. Miyazaki, A. Uedono, Y. Akasaka, S. Inumiya, A. Oshiyama, R. Hasunuma, K. Yamabe, H. Momida, T. Ohno, K. Ohmori, T. Chikyow, Y. Nara and K. Yamada, “Role of the Ionicity in Defect Formation of Hf-Based Dielectrics”, (invited) 212th Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7–12, 2007). [招待講演]
- M. Sato, K. Yamabe, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamada, C. Tamura, R. Hasunuma, S. Inumiya, T. Aoyama, Y. Nara and Y. Ohji, “Microscopic Understanding of PBTI and NBTI Mechanisms in High-k / Metal Gate Stacks”, (invited) 212th Meeting of Electrochemical Society, Washington D. C., USA, (Oct. 7–12, 2007). [招待講演]
- K. Shiraishi, “Interface Properties of Hf-Based High-k Gate Dielectrics -O Vacancies and Interface Reaction-“ 14th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, Mumbai, India (Dec. 16-20, 2007) [招待講演]
- K. Shiraishi, “Characteristic Nature of High-k Dielectric Interfaces”, IEEE EDS WIMNACT 2008 on NANOELECTRONICS, Sikkim, India, (Mar. 6-8, 2008). [招待講演]
- T. Nakayama, R. Ayuda, H. Nii, K. Shiraishi, "Physics of Schottky barrier at Metal/high-k Interfaces" (invited), 2008 MRS Spring Meeting, H5.5, Mar.24-28, 2008, San Francisco, USA. [招待講演]
- K. Takai, K. Shiraishi, and A. Oshiyama: “Atomic Structures and Energetics of Ge Vacancies at Ge/Si Interfaces”, 5<sup>th</sup> International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructure,, Marseille France, May 20-25, 2007
- M. Kadoshima, Y. Sugita, K. Shiraishi, H. Watanabe, S. Miyazaki, T. Chikyow, K. Yamada, T. Aminaka, E. Kurosawa, T. Matsuki, T. Aoyama, Y. Nara, Y. Ohji, “Gate-component-induced high-k compositional change for dual-metal/dual-high-k CMOS- Cost-effective approach to utilize the effective work function stabilization by pinning –” 2007 Symp. on VLSI Tech. June 13-15, 2007 Kyoto, Japan.
- M. Kadoshima, T. Matsuki, M. Sato, T. Aminaka, E. Kurosawa, A. Ohta, H. Yoshinaga, S. Miyazaki, K. Shiraishi, K. Yamabe, K. Yamada, T. Aoyama, Y. Nara, Y. Ohji: “Practical dual-metal-gate dual-high-k CMOS integration technology for hp 32 nm LSTP utilizing process-friendly TiAlN metal gate”, 2007 International Electron Devices Meetings, Dec. 12-14, 2007, Washington D.C. USA.
- K. Ohmori, T. Chikyow, T. Hosoi, H. Watanabe, K. Nakajima, T. Adachi, A. Ishikawa, Y. Sugita, Y. Nara, Y. Ohji, K. Shiraishi, K. Yamabe, K. Yamada: “Wide Controllability of Flatband Voltage by Tuning Crystalline Microstructures in Metal Gate Electrodes”, 2007 International Electron Devices Meetings, Dec. 12-14, 2007, Washington D.C. USA.

#### 【受賞】

- 応用物理学会 JJAP 論文賞 (平成19年9月)

#### 【新聞発表】

- 日刊工業新聞 (平成19年6月12日号)「原子レベルの界面制御により高誘電率絶縁膜を用いたトランジスタの閾値制御に指針確立」

# 金属クラスタの原子構造、磁気構造、および磁気異方性

## に関する第一原理的研究

### First-Principles Studies on Atomic Structures, Magnetic Structures, and Magnetic Anisotropies in Metallic Clusters

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

#### 1 研究目的、内容

ナノテクノロジーの実験的発展により、金属基板表面上の、原子スケールでの、磁性担体の自己組織化の制御やデザインが可能となりつつある中で磁性担体における、その形状と磁気異方性の関係を明らかにすることが重要な実験的指針を与えるものと考えられる。例えば、高密度な磁気メモリを作りあげるには、温度擾乱による記憶情報の喪失をなくすため大きな保磁力をもつ物質、別の言葉では、大きな磁気異方性エネルギーをもつ材料が必要となる。大きな磁気異方性エネルギーをもつ材料の代表格は、Pt-Fe系である。そこで、Pt-Fe系から構築される磁性クラスタにおける原子構造、磁気構造、および磁気異方性を、密度汎関数法を用いた非経験的手法により明らかにするとともに、基板上での磁気クラスタの性質を検討する。近年、いわゆる第一原理分子動力学法の計算コードに相対論効果を導入し、スピン軌道相互作用をも考慮した計算手法を開発した。すでに結晶の白金、金、鉛といった相対論が重要となる系に適用しこれまでの計算とよい一致が得られることが分かっている。我々が開発しているものは、擬ポテンシャルを用いた第一原理分子動力学法であり、その特徴は、比較的容易にクラスタの構造最適化を可能とし、しかもノンコリニア磁性の手法を用いていることから、磁性クラスタの計算に適用することが可能となっている。本研究では、主にPt-Fe系の磁性クラスタおよびそのクラスタの軌道磁気モーメントや磁気異方性に注目して研究を進める。原子に付随した磁気モーメントは、半径2.5a.u.の原子球内で積分した値を計算した。計算では1辺20 a.u.の立方体にクラスタを配置した。

#### 2 研究成果

##### 鉄白金2量体クラスタ

2量体のクラスタの原子間結合の方向をz軸([001])に平行方向に配置して計算を行った。鉄白金間の原子間距離に対するエネルギー依存性が図1に示される。スピン軌道相互作用(SOI)を考慮した(考慮しない)ものが、上(下)の曲線である。2つの曲線ともほとんど同じ平衡原子間距離2.13 Åである。クラスタ内の固有振動数は、SOIを考慮した場合11.1 THzであり、考慮しない場合11.3 THzであり、両者ほとんど違いはなかった。

図1では、磁気モーメントの方向について考慮していないが、SOI

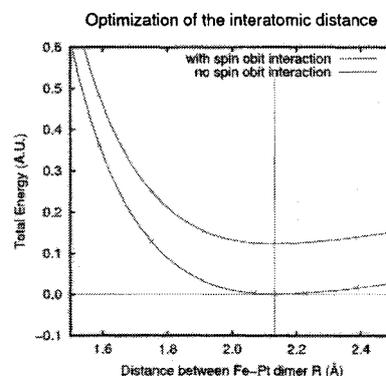


図1 クラスタエネルギーの原子間距離依存性

	magnetization direction	Energy (meV)	Spin( $\mu_B$ )		Orbital( $\mu_B$ )	
			Fe	Pt	Fe	Pt
FePt	[001] easy axis	0	3.166	0.755	0.806	0.272
dimer	(001)-plane	22.31	3.167	0.746	0.184	0.249
Fe <sub>2</sub>	[001] easy axis	0	2.691	-	0.489	-
dimer	(001)-plane	9.31	2.691	-	0.077	-

表 1 : 鉄白金, 鉄の 2 量体クラスタの磁気異方性および磁気モーメント(原子球内のスピンおよび軌道磁気モーメント)

を考慮した計算を行うと、磁気モーメントの方向によりエネルギーが異なっている。この磁気モーメントの方向によるエネルギーの違いが、磁気異方性エネルギーである。表 1 には  $z$  軸を基準にしたときのエネルギー、つまり磁気異方性エネルギーを示している。鉄白金 2 量体では、クラスタ軸に磁気モーメントが向くほうが安定であり、軸に垂直な場合は、22.3 meV だけエネルギーが高い。この値は、白金表面に置いた鉄層の鉄 1 原子当りの磁気異方性エネルギーに比較して、1 桁程度大きな値となっている。

鉄の 2 量体に対する計算 (表 1) も行った。平衡原子間距離および分子内振動数は、それぞれ 1.96 Å および 13.2 THz である。軌道磁気モーメントが大きな系で系のエネルギーが低くなっていることが分り、磁化方向に対する磁気異方性エネルギー差が、軌道磁気モーメントの差と SOI 係数と関係付けられる Burno の関係式がよく成立していることが分かる。この関係から SOI 係数をも積むと、45.2 meV/atom であり鉄鎖で求められる値や鉄に関する実験結果の値などとほぼ同程度の値となっている。また、クラスタ軸 ( $z$  軸) を磁化容易軸にもつ基底状態では、全磁気モーメントがほぼ  $7\mu_B$  となっており実験結果にほぼ対応している。

#### まとめ

第一原理分子動力学法の計算コードに相対論効果を導入し、SOI をも考慮した計算手法を開発し、鉄白金クラスタへ適用した。鉄白金 2 量体では、SOI が構造や振動数にほとんど影響を与えることはなかった。軸方向に方向な磁気モーメントが安定である磁気異方性が得られた。現在、クラスタの大きな系についても計算を進めている。

### 3 発表、出版実績または予定

(発表) (★) Yuji Akita, Tatsuki Oda, "Electronic structures of the active site in flavin adenine dinucleotide", The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Hiroshima University, October 29 2007.; (★) 横尾 康弘, 坂下浩史, 辻川雅人, 細川明彦, 小田竜樹, 「小さな鉄白金磁性クラスタの構造と磁気異方性」, 分子シミュレーション討論会, 2007 年 11 月 26 日.; (★) 横尾康弘, 坂下浩史, 辻川雅人, 細川明彦, 小田竜樹, 「鉄白金クラスタの原子構造と磁気異方性」, 日本物理学会, 近畿大学, 2008 年 3 月 24 日. (出版実績) M. Tsujikawa, A. Hosokawa, and T. Oda, J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007) 2189.; H. Shiroishi, T. Oda, and N. Fujima, J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007) 1640.; H. Shiroishi, T. Oda, H. Sakashita and N. Fujima, Euro. Phys. J. D., **143** (2007) 129.; T. Oda et al., J. Phys.: Condens. Matter, **19** (2007) 365211; M. Tsujikawa, A. Hosokawa, and T. Oda, J. Phys.: Condens. Matter, **19** (2007) 365208.; M. Tsujikawa, A. Hosokawa and T. Oda, Phys. Rev. B, **77** (2008) 054413.

# モデル内殻ポテンシャル法による新規機能分子の電子状態の理論的探求

## Theoretical investigation of electronic structures of new functional molecules using model core potential method

○三好 永作, 森 寛敏, 安島英孝, 塚本 晋也, 近藤 真之, マサンモン, 峰 雅紀, 寺坂 元寿, 大場 広明, 中島 久樹, 副島英子, 小田原洋介, 藤原崇幸, 山下康範  
(九大院・総理工)

### 1 研究目的, 内容

本研究室において過去20年にわたってモデル内殻ポテンシャルの開発が行なわれてきた。このモデル内殻ポテンシャル (MCP) 法は有功内殻ポテンシャル (ECP) 法の一つであるが、自然に原子価電子に節 (node) を持たすことが出来る点で他の ECP にはない有意な特徴を持っている。節を持たない原子価軌道が重なり分布間の電子反撥の過大見積りの結果をもたらすことが知られており、計算の質の劣化をもたらす。MCP のハミルトニアンは以下の形を持っている。

$$H_{\text{MCP}}(1, 2, \dots, N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$h_{\text{MCP}}(r_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2)$$

$$V_{\text{MCP}}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[ 1 + \sum_{j=1}^3 A_j e^{-\alpha_j r^2} + \sum_{j=1}^3 A_{j'} e^{-\alpha_{j'} r^2} \right] \quad (3)$$

$N_v, N_c$  は、それぞれ、原子価電子数、内殻電子数であり、 $B_c, A_j, A_{j'}, \alpha_j, \alpha_{j'}$  は MCP のパラメータである。これらのパラメータは、上のハミルトニアンから導かれる Hartree-Fock 様方程式の解 (原子価軌道とその軌道エネルギー) が参照となる相対論的全電子計算によるものを再現するように決められる。MCP において自然に原子価電子に節を持たすことが出来るのは(2)式の中の第三項のシフト演算子の効果による。これまで開発してきた MCP に加えてさらに高精度の MCP を開発しつつある。また、MCP ハミルトニアンについての積分計算ルーチンを GAMESS や ABINIT-MP のプログラムシステムに組み込み、MCP のエネルギー勾配計算コードを完成させそれらのプログラムシステムに組み込みつつ、原子や簡単な分子、さらには新規機能分子の電子状態の探求を行なうのが目的である。

### 2 研究方法, 計算方法

この間に我々は s ブロック元素や第一遷移金属元素に対する高精度の MCP を開発してきた。それらが原子内の様々な励起状態やイオン化状態を精度良く記述し、簡単な分子の電子状態にも良いパフォーマンスを示すことを確かめた。これらの MCP の応用として、(1) 第一遷移金属 2 原子分子の電子状態、(2) 金、銀および銅クラスターの安定構造、(3) 3 ハロゲン化ランタニド化合物の構造パラメータ、(4) 3 価ランタニドイオンの水和構造などについて主に GAMESS を使用して研究を行なった。

### 3 研究成果

ここでは (1) 第一遷移金属 2 原子分子の電子状態、(2) 金、銀および銅クラスターの安定構造についての研究成果を簡単に報告する。Mn<sub>2</sub> の 2, 3 の低い電子状態に対して、最近開発した相対論的 spdsMCP (6s6p6d4f2g)/[5s4p4d3f2g]を使用した中野の MCQDPT2 計算によって得られたスペクトル定数を、山本等

(JCP2006)の大きな基底函数(18s15p8d4f2g)/[7s6p4d4f2g]を使った全電子(AE) MCQDPT2 計算によるスペクトル定数および実測データと比較したものを表1に示す. 開発した相対論的 spdsMCP が高精度に AE 計算の結果を再現しているのがわかる.

表1. MCQDPT2 計算による Mn<sub>2</sub> のスペクトル定数.

State / Method	Spectroscopic constants		
	R <sub>e</sub> (Å)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>e</sub> (eV)
<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>			
spdsMCP	3.13	55.2	0.17 <sup>c)</sup>
AE/ non-relativistic <sup>a)</sup>	3.29	53.5	0.14 <sup>c)</sup>
AE/ relativistic (DK2) <sup>a)</sup>	3.18	59.2	0.16 <sup>c)</sup>
Exptl. <sup>b)</sup>	3.4	68.1	~0.1
<sup>11</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>			
spdsMCP	3.47	65.0	0.15 <sup>c)</sup>
AE/ non-relativistic <sup>a)</sup>	3.42	62.6	0.13 <sup>c)</sup>
<sup>11</sup> Π <sub>u</sub>			
spdsMCP	2.55	240.3	1.34 <sup>d)</sup>
AE/ non-relativistic <sup>a)</sup>	2.53	240.5	1.21 <sup>d)</sup>

a) 山本等, JCP(2006). b) Kant 等, JCP(1968). c) Relative to 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup> (<sup>6</sup>S) + 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup> (<sup>6</sup>S). d) Relative to 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup> (<sup>6</sup>S) + 3d<sup>6</sup>4s<sup>1</sup> (<sup>6</sup>D).

金, 銀および銅の8量体クラスターの様々な構造に対して MP2 計算により最適化計算を行ない, さらに電子相関をより正確に見積もるために CCSD(T)計算を行ない様々な構造の安定性を比較した. その結果, 銀および銅の8量体クラスターは図1(a)の様な立体構造が安定であるが, 金の8量体クラスターは図1(b)の様な平面構造が安定であることが明らかとなった.

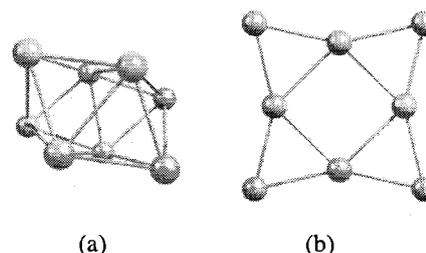


図1. 銀, 銅8量体(a)と金8量体(b)の安定構造

#### 4 発表, 出版実績・予定

- H. Anjima, S. Tsukamoto, H. Mori, M. Mine, M. Klobukowski, and E. Miyoshi, *J. Comput. Chem.*, **28**, pp.2424-2430 (2007), "Revised Model Core Potentials of s-block Elements"
- H. Mori and E. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, pp.1335-1340 (2007), "Theoretical Design of a Molecular Switch with Controlled Hydrogen Bond: Electronic and Vibrational Spectra of [Co(2,2'-biimidazole)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>"
- M. Mine, H. Mori, M. Ogata, S. Tanaka, T. Tsutsui, and E. Miyoshi, *Chem. Phys. Lett.*, **438**, pp.157-161 (2007), "Computational research of the electronic structure of benzene trimer cation by ab initio method"
- T. Zeng, Z. Jamshidi, H. Mori, E. Miyoshi, and M. Klobukowski, *J. Comput. Chem.*, **28**, pp.2027-2033 (2007), "Electron affinities of heavier phosphoryl and thiophosphoryl halides APX<sub>3</sub> (A = O, S and X = Br and I)"
- E. Miyoshi, Y. Osanai, M. S. Mon, H. Mori, H. Nakashima, and T. Noro, Proceedings of the 1st WSEAS International Conference on Computational Chemistry, p.14-18 (2007), "Applications of Newly Developed spdsMCPs for First-Row Transition Metal Atoms"
- H. Nakashima, H. Mori, M. S. Mon, and E. Miyoshi, Proceedings of the 1st WSEAS International Conference on Computational Chemistry, p.11-13 (2007), "Theoretical Study on Structures of Gold, Silver, and Copper Clusters Using Relativistic Model Core Potential"
- Y. Osanai, M. S. Mon, T. Noro, H. Mori, H. Nakashima, M. Klobukowski, and E. Miyoshi, *Chem. Phys. Lett.*, **452**, pp.210-214 (2008), "Revised Model Core Potentials for First Row Transition Metal Atoms from Sc to Zn"
- H. Mori and E. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, pp.235-240 (2008), "Photo-induced State-Conversion Mechanism of an Optical Durable Molecular Memory with Controlled Hydrogen Bond: A Spin-Orbit CI Study of [Co(2,2'-biimidazole)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>"
- Melissa Gajewski, Jack Tuszynski, Hirotohi Mori, Eisaku Miyoshi, and Mariusz Klobukowski, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, p.2166-2171 (2008), "DFT studies of the electronic structure and geometry of 18-crown-6, hexaaza [18] annulene, and their complexes with cations of the heavier alkali and alkaline earth metals"

# シリコンナノ構造体の原子構造および電子状態に関する理論研究

## Theoretical study on atomic and electronic structures of silicon nanostructures

○秋山 亨、羽田優也、佐野孝典、中村友幸、中村浩次（三重大院工）

### 1 研究目的、内容

近年、ナノデバイスへの応用を目的として、半導体材料を用いて様々なナノ構造体が作成されている。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。本研究プロジェクトでは、半導体材料として代表的なシリコンを中心に扱い、密度汎数理論に基づく全エネルギー電子状態計算を行い、原子構造および電子構造の解析、さらにナノ構造体形成機構の解明を行うことを目的とする。平成 19 年度は、ナノ構造体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酸化反応のナノ構造に起因する界面応力の影響を調べた。さらに、シリコンナノ構造に関する研究に加え、化合物半導体材料を用いて作成されるナノ構造(ナノワイヤ)の電子構造および光学的性質を解明し、ナノ構造形成初期過程に関する検討も行った。

### 2 研究方法、計算方法

計算は、密度汎関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経路と拡散障壁値、および酸化反応過程での反応経路と対応する反応障壁値の導出は拘束条件付き最適化法を用いた。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。また光学的性質の検討は、全電子計算(FLAPW 法)による高精度の電子状態計算を用いて行った。

### 3 研究成果

#### 3.1 酸化物/シリコン界面における酸化反応における界面応力の影響

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検討を行った。実際のシリコンナノ構造においては、初期ナノ構造に起因する界面応力によって酸化形状が変化する(酸化反応が影響を受ける)ことが知られており、その制御がナノデバイス作製における課題となっている。界面応力による酸化物/シリコン界面での酸化反応の影響を解明するために、これまでの界面反応過程の研究で用いた界面モデルに対して基板垂直方向に拘束条件を課すことによって界面応力を導入し、酸素分子の安定構造を求め反応経路探索を行った。5.8 GPa までの応力が導入された場合においても、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、応力の影響を殆ど受けないのに対し、反応前での酸素の拡散障壁は最大で 0.7 eV にまで増大する。この結果から、界面反応における活性化エネルギーの変化を示す指標である活性化体積を求めると  $7.9 \text{ \AA}^3$  となり、拡散方程式に基づき数値シミュレーションによって得られる値と一致する。酸化膜領域での酸素拡散に対応する活性化堆積値は  $\sim 32 \text{ \AA}^3$  程度であるので、界面反応過程における酸化反応の抑制は拡散過程におけるそれよりは顕著ではないものの、シリコンナノ構造における酸化においては、界面での酸化反応の抑制も酸化形状の変化を起こす要因となっていると考えられる。

### 3.2 GaN および ZnO ナノワイヤの電子構造および光学的性質

これまでに、ナノ構造体としてナノワイヤに注目し、シリコンナノワイヤにおける原子構造および電子状態に関する研究を行ってきた。本年度は化合物半導体材料に注目し、(GaAs や InAs 等の)他の化合物半導体材

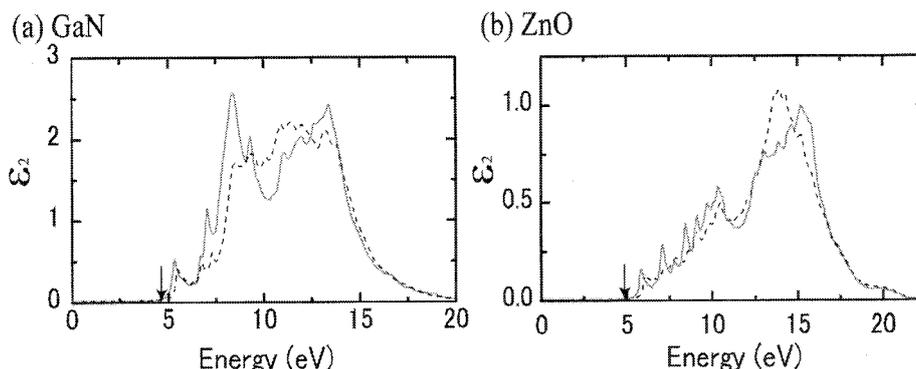


図 1: 直径 1 nm の(a)GaN および(b)ZnO ナノワイヤにおける誘電関数 $\epsilon_2$ 。実線および点線はそれぞれワイヤに平行な成分( $\epsilon_2^{\parallel}$ )および垂直な成分( $\epsilon_2^{\perp}$ )を示す。

料で作製されるナノワイヤに比べ双晶の発生が少なく、高品質のナノワイヤの作製が期待される GaN および ZnO に注目して、電子状態および光学的性質の検討を、FLAPW 法を用いて行った。具体的には、1 nm の直径のナノワイヤのモデルを想定してその一次元バンド構造を求め、誘電関数の計算を行った。水素終端された場合でのバンドギャップは、バルク状態でのものに比べ $\sim 0.7$  eV 増大し、それを反映して図 1 に示す誘電関数 $\epsilon_2$ (ただし、バルク状態でのエネルギーギャップの実験値を再現するように補正を加えている)のピークはバルク状態のものに比べ高エネルギー側にシフトする。また、 $\epsilon_2$ には方向依存性があり、ワイヤ垂直成分 $\epsilon_2^{\perp}$ に比べて平行成分 $\epsilon_2^{\parallel}$ のピークがより顕著となっている。さらに、ワイヤにおいてはバルク状態での遷移に対応するピークに加え、ワイヤ特有のピークが現れることを見出された。

### 3.2 化合物半導体表面における結晶成長初期過程

前述のナノワイヤは、金(Au)粒子を触媒として利用して成長させる方法(VLS 成長)あるいは半導体基板に SiO<sub>2</sub> マスクを施し開口部に選択的に成長させること(選択成長)によって作製される。選択成長においては、基板表面によってはナノワイヤ成長しないことが報告されており、表面における結晶成長過程が影響していることが考えられる。その検討として GaAs に注目し、GaAs(111)表面における結晶成長初期過程、特に Ga および As 原子の吸着・脱離の詳細を、表面構造状態図を作成することによって明らかにした。図 2 は As 極性表面である GaAs(111)B 表面において、その代表的な再構成表面である(2×2)表面に存在する As トライマーの吸着・脱離の相図を温度および As<sub>2</sub> 分子線圧力の関数として示したものである。図 2(b)および(c)に示すように、(2×2)表面において Ga 原子が存在すると脱離温度は劇的に減少し、層状成長するのに不可欠な As トライマーの脱離が促進される。また、これら脱離温度は実際の結晶成長温度とも対応しており、結晶成長初期過程において吸着 Ga 原子がセルフサーファクタントとして重要な役割を果たしていることを示唆している。

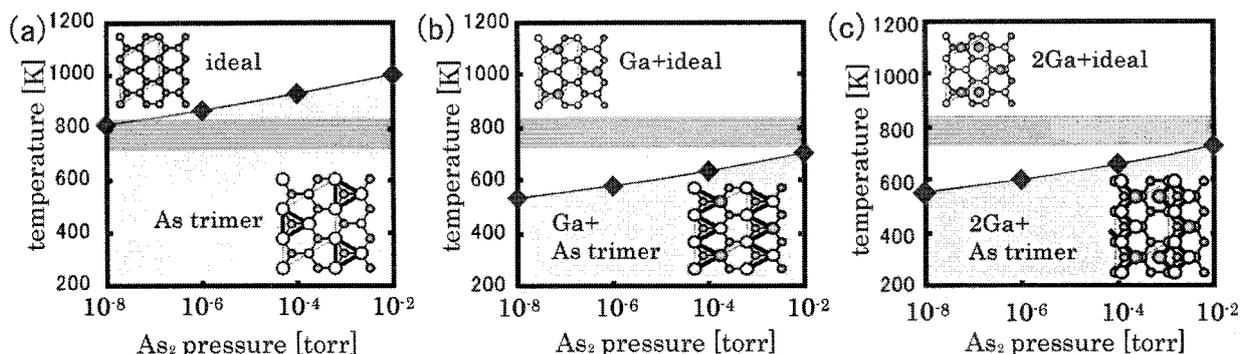


図 2: GaAs(111)-(2×2)B 表面における温度-As 分子線圧力の関数として示した表面構造状態図および表面構造。(a)通常の(2×2)B 表面、(b)Ga 原子が 2 個吸着した場合、および(c)Ga 原子が 2 個吸着した場合での状態図を示す。灰色の帯は実験において(2×2)B 表面の観測される温度領域。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### 国際会議発表

- [1] ★T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito and A. J. Freeman, “First-principles study of electronic structures and optical properties of GaN and ZnO nanowires”, 13th International Conference on Surface Science (July 2-6, 2007) Stockholm.
- [2] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu and T. Ito, “Microscopic processes of oxidation reaction at SiO<sub>2</sub>/Si(100) interfaces with oxidation-induced strain”, 13th International Conference on Surface Science (July 2-6, 2007) Stockholm.
- [3] ★T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, “An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaAs (001)-(2x4) $\gamma$  surfaces”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [4] ★T. Ito, T. Nakamura, T. Akiyama and K. Nakamura, “An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaN(0001) surfaces”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [5] ★T. Yamashita, K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigations on the formation of wurtzite segments in group III-V semiconductor nanowires”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [6] ★T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigation on structural stability of InN thin films on 3C-SiC(001)”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [7] ★H. Tatematsu, K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigations on the initial growth processes on GaAs(111)B-(2x2) surfaces”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [8] ★T. Kanno, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, A. Konno and M. Suemitsu, “Theoretical study of the structural stability for 3C-SiC/Si(110)”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [9] ★N. Takasu, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical study of miscibility for GaN<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> on V-grooved substrates”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [10] ★Y. Haneda, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigations for zinc blende-wurtzite polytypism in GaAs layers at Au/GaAs(111) interfaces”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nov. 11-15, 2007) Tokyo.
- [11] ★T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Structure and electronic properties of silicon nanowires grown along the [110] direction: role of surface reconstructions”, American Physical Society March Meeting (March 10-14, 2008) New Orleans.

##### 国内学会発表

- [1] ★羽田, 秋山, 中村, 伊藤: 「Au/GaAs(111)界面における GaAs 層のウルツ鉱-閃亜鉛鉱構造多形に関する理論検討」2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.
- [2] ★山下, 佐野, 秋山, 中村, 伊藤: 「III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける回転双晶形成の理論検討」2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.
- [3] ★伊藤, 秋山, 中村: 「GaAs(001)-(2x4) $\gamma$ 表面構造状態図作成への量子論的アプローチ」2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.
- [4] ★菅野, 秋山, 中村, 伊藤, 今野, 末光: 「Si(100)基板上 3C-SiC 薄膜の構造安定性に関する理論検討」2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.
- [5] ★伊藤, 秋山, 中村, 伊藤: 「3C-SiC(001)基板上の InN 薄膜の構造安定性に関する理論的検討」2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.
- [6] ★高須, 秋山, 中村, 伊藤: 「V 溝基板における GaNAs 混和性の理論的検討」2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.

- [7] ★秋山, \*影島, 植松, 伊藤: 「Si 熱酸化における界面反応過程の SiO<sub>2</sub>/Si 界面応力による影響」 2007 年秋季第 68 回応用物理学学会学術講演会 (2007 年 9 月 4 日-9 月 7 日) 札幌.
- [8] ★秋山, 中村, 伊藤: 「[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」 日本物理学会第 63 回年次大会 (2008 年 3 月 22 日-26 日) 東大阪.
- [9] ★伊藤, 城, 秋山, 中村, 蟹澤: 「積層欠陥四面体と貫通転位の構造安定性に関する理論検討」 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008 年 3 月 27-30 日) 船橋.
- [10] ★秋山, 羽田, 中村, 伊藤: 「Au/GaAs(111) 界面におけるウルツ鉱構造 GaAs 層の形成に関する理論検討」 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008 年 3 月 27-30 日) 船橋.

論文・解説

- [1] ★秋山亨, 中村浩次, 伊藤智徳, “化合物半導体ナノワイヤにおける閃亜鉛鉱-ウルツ鉱構造多形と回転双晶形成: 計算科学的アプローチ”, 日本結晶成長学会誌 **34**, 233 (2008).
- [2] ★T. Ito, T. Araki, T. Akiyama and K. Nakamura, “A simple approach to temperature dependence of strain energy: application to GaN-based semiconductors”, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 62 (2007).
- [3] ★H. Joe, T. Akiyama, K. Nakamura, K. Kanisawa and T. Ito, “An empirical potential approach to the structural stability of InAs stacking-fault tetrahedron in InAs/GaAs(111)”, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 837 (2007).
- [4] ★K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “A Monte Carlo simulation study of twinning formation in InP nanowires”, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 861 (2007).
- [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”, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 871 (2007).
- [6] ★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*, 55 (2007).
- [7] ★T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito, “An empirical interatomic potential approach to structural stability of ZnS and ZnSe nanowires”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1783 (2007).
- [8] J. -H. Song, T. Akiyama and A. J. Freeman, “Stabilizing mechanism of dipolar structure and its effect on formation of carriers for wurtzite {0001} films: InN and ZnO”, *Phys. Rev. B* **77**, 35332 (2008).
- [9] ★T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, and A. J. Freeman, “Electronic structures and optical properties of GaN and ZnO nanowires from first principles”, *J. Physics: Conf. Series* **100**, 52056 (2008).
- [10] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, T. Ito, “Impact of oxidation-induced strain on microscopic processes related to oxidation reaction at the SiO<sub>2</sub>/Si(100) interface”, *Phys. Rev. B* **77**, 115356 (2008).
- [11] ★T. Ito, T. Nakamura, T. Akiyama and K. Nakamura, “An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaN(0001) surfaces”, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [12] ★T. Ito, T. Nakamura, T. Akiyama and K. Nakamura, “An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaAs(001)-(2×4)γ surfaces”, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [13] ★T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigations on the formation of wurtzite segments in group III-V semiconductor nanowires”, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [14] ★T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigation on structural stability of InN thin films on 3C-SiC(001)”, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [15] ★Y. Haneda, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Theoretical investigations for zinc blende-wurtzite polytypism in GaAs layers at Au/GaAs(111) interfaces”, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [16] ★H. Tatematsu, K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito, “Ab initio-based approach to initial growth processes on GaAs(111)B-(2×2) surfaces: self-surfactant effect of Ga adatoms revisited”, submitted.
- [17] ★T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, T. Ito, “Stress dependence of oxidation reaction at SiO<sub>2</sub>/Si interfaces during silicon thermal oxidation”, submitted.

# 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 Fedorov、古明地勇人、千葉真人（産業技術総合研究所）

## 1 研究目的、内容

我々研究グループでは、タンパク質など生体高分子系の構造—機能相関を理論／計算化学的側面から明らかにする事を目的に研究を行っている。一般に生体高分子の関与する化学過程は時間的空間的にも異なった階層で現象が観測されるため、単独の理論計算手法のみ（例えば電子状態計算、古典分子動力学計算）を用いて現象を一元的に解析するのは多くの場合困難である。そこで我々は既存の方法を拡張、統合した複合モデリング手法を開発し、複雑な実在系への適用計算を平行して実行する事で、分子科学の観点からタンパク質機能を理解することを目指している。具体的な研究手法の幾つかは、(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、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、等であるが、本年度の研究では主として(a) , (b) の課題に対して計算機を使用しており、それぞれ以下の2つのテーマの研究を実施した：(1) 糖タンパク質—糖鎖複合体の構造解析、(2) 酵素反応経路の詳細な分子モデリング。

## 2 研究方法、計算方法

主としてこれまで独自に作成を続けて来たプログラムを用いて研究を実行している。タンパク質の分子動力学計算は独自開発のコードを SX-7 上でチューンした物を利用し（タンパク質用の分子力場としては AMBER (parm.96) を採用）、同じく独自開発の QM/MM プログラムとリンクさせて（反応経路モデルの枠内で）水和したタンパク質系に対して QM/MM サンプリング計算が実行できるよう機能拡張を行なった。また 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を用いた近似レベルの量子計算を実行しているが、これまで作成して来たコードを徐々に GAMESS-FMO 側へと移植し、タンパク質計算の為の統合的な環境整備も平行して実施している。

## 3 研究成果

### 1) 糖タンパク質—糖鎖複合体の構造解析

糖鎖を特異的に認識して結合する糖タンパク質を総称してレクチンと呼び、中でも特に生物内

の細胞間の分子認識、細胞接着、細胞内の物質の取り込みには C 型レクチンが重要である。しかし分子レベルで見た場合の糖基質認識機構の詳細な理解は殆ど得られておらず、理由の一つとしては糖鎖のとりうる複雑な配座の多様性や、高分解能の結晶構造に基づいたタンパク質-糖鎖複合体の情報の不足が考えられる。本課題に関しては上記の実験情報の不足を補う意味も込めて、ヒトレクチンを対象として、糖タンパク質-糖鎖複合体の階層的なモデリング手法を提案し、糖鎖認識機構の原子レベルの情報を引出す事を目標とした。

X線構造を用いてレクチン-糖鎖複合体の初期構造モデルを準備して、QM/MM 計算による構造の精密化と FMO レベルの相互作用解析を組み合わせ、E、P レクチン間の活性相関の差異を調べた。結果としてこのような構造比較ベースの解析では糖鎖の様な弱い高次複合体の解析は困難な事が明らかとなったので、別の解析手法の開発を試みた。溶液中でタンパク質が基質である糖鎖を結合した状態を、自由エネルギー空間上での安定構造間の状態遷移だととらえ、自由エネルギー空間上での糖鎖の構造をマップする事を試みる。この場合の自由エネルギー面は、(1) 糖鎖の溶媒和の度合いと (2) 糖鎖の配座の内部エネルギーの 2 つの情報を反応座標に反映させた 2 次元エネルギー面で、この縮訳された情報をもとに糖鎖の Bioactive conformation と Binding epitopes を解析する事を試みている。

## 2) 酵素反応経路の詳細な分子モデリング

これまで解析を続けて来た Chorismate Mutase をテスト系として取り上げて、QM/MM 計算による反応経路のモデリングと FMO 法を組み合わせた階層的な解析手順を実行し、酵素反応過程におけるタンパク質環境の静電場の効果を特に詳細に検討した。複数の初期構造を用いて得られた反応経路モデルに対して、QM/MM、FMO の両手法で HF/MP2/B3LYP レベルのエネルギープロファイルを詳細に計算し、両者を比較する事で QM/MM 計算で無視されている高次の分極項の寄与を見積もった。結果として QM 領域の電子状態の変化に応答して分極するタンパク質の領域も活性中心のアミノ酸残基のみに限られ、QM 領域を広く取った反応経路モデルでは QM/MM、FMO とともにほぼ同様のエネルギープロファイルが再現できる事が分かった。また ab initio QM/MM レベルでのサンプリング計算を実行して、構造と電場の揺らぎの程度を見積もり、タンパク質内での静電相互作用の強さや分極の程度を統計平均をもとに評価した。

出版実績または予定

- ★ Ishida, ICCMSE 2007, Corfu, Greece, 2007
- ★ 石田 第 10 回理論化学討論会、名古屋大学
- ★ 石田 第 1 回分子科学討論会 2007、仙台
- ★ 石田 第 2 1 回分子シミュレーション討論会、金沢
- ★ 石田 投稿中

## 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、Marcus Lundberg、田代基慶、河津勤、太田康人、Biswajit SAHA, Oscar CHUNG、岡本佳子、石田大樹、武田桃太郎、寺尾祥吾、Xi LIN (京都大学福井謙一記念研究センター)、Ahmet ALTUN, Ioannis KERKINES, Zhi WANG (エモリー大学化学科), Stephan IRLE, Ying WANG (名古屋大学高等研究院)

#### 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、量子化学分子動力学、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、次ぎに重要な部分にはやや簡便な方法をとる風、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動力学 (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動力学 (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 "Molpro2006" 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、分子動力学計算に使用した。また、"Amber" プログラムを使った計算も行った。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、さらにはスクリプトを用いて連結して利用した。また、特別ライセンスプログラム "GaussianDV" もインストールし、これに自己開発中の DFTB ルーティンや電子密度発展動力学法のルーティンなどを搭載して各種のテストおよび応用に利用した。

### 3 研究成果

平成18年10月からの初利用を基礎に、本年度はS課題として、自己所有のクラスター計算機では出来ないような超大型計算を数個のテーマについて実施した。そのうちのいくつかについては平成20年度に引き続き計算を実施の予定であるが、他のいくつかについては計算が終了し、学会での口頭およびポスター発表を行った他、論文が印刷中、投稿中あるいは作成中である。以下に各テーマ毎に、進行状況を報告する。

#### 分子理論によるナノシステムのシミュレーション

A. グラファイト表面への水素原子吸着の理論的研究。グラファイト表面への水素原子吸着構造については、最近プラズマ/核融合物理、星間化学、水素貯蔵など広い分野で関心が集まっている。水素原子-グラファイト相互作用の理論研究については多くの論文が有るが、系の大きさのため、半経験的な計算に限られている。半経験的方法の信頼性の確認あるいはパラメータ決定のためには小さなモデル分子系に対する高精度理論計算が必要である。我々はコロネン $C_{24}H_{12}$ とピレン $C_{16}H_{10}$ をグラファイト(0001)面のモデルとして選び、これら分子とH原子との相互作用ポテンシャル面をcc-pVDZおよびcc-pVTZ基底を用いたUB3LYP, RMP2, RCCSD, RCCSD(T)法から正確に求める計算を行った。大容量メモリーと長時間が必要なこの計算は、本センターを使って初めて可能となった。中間結果の一部を図1に示すが、平成20年度に完成を目指して、計算を継続中である。

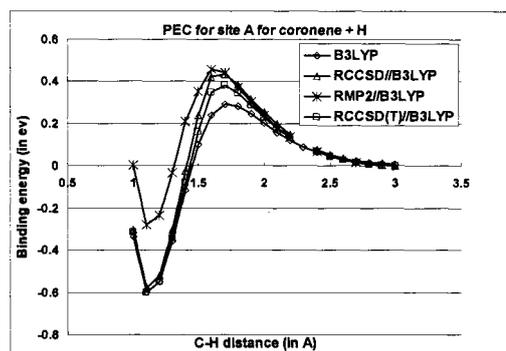


図1 コロネン-H系の種々の方法によるポテンシャルエネルギー曲線

B.  $Gd@C_{82}$ ,  $(Gd@C_{82})_2$ ,  $ErC_2@C_{82}$ の構造と電子状態。 $Gd@C_{82}$ の構造については、Gdが $C_{82}$ 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 $(Gd@C_{82})_2$ については2つの $C_{82}$ 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、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中であり、平成20年度には結論が出る。

C. 鉄クラスター上に付着させたカーボンナノチューブの生長に関する動力学計算。単層カーボンナノチューブ(SWCNT)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。この生長機構は実験的にもほとんど解明されていないし、理論的にも正しい量子化学ポテンシャルを用いて研究された例はない。我々は、量子化学法としてDFTBを用い、 $Fe_{38}$ クラスター上にあらかじめ付着した(5,5)-SWCNTの鉄-炭素結合付近に炭素原子を衝突させる動力学(DFTB/MD)計算を行った。このとき、遷移金属クラスターのd軌道の多重偽縮退を記述する電子温度を導入すると、図2に一例を示すようにSWCNTが非常に効率的に再成長することを世界で初めて見いだした。さらに、反応機構の更なる解明に向けて、反応条件を多様に変化させた多くのトラジェクトリー計算が進行中である。

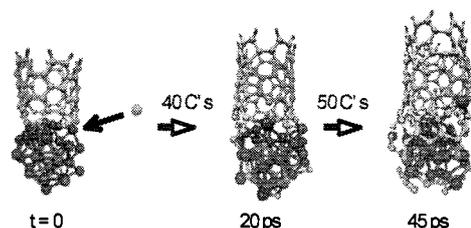


図2 DFTB/MD法による $Fe_{38}$ クラスター上にあらかじめ付着させられた(5,5)-SWCNTの再成長トラジェクトリーの一例

#### 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、主に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 ONIOM 法で考慮しながら解明することにつとめた。

A. 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)法で計算した結果、酸素分子の反応により高原子価鉄オキソ中間体が生成し、それによって基質が酸化されることで反応が進行することを明らかにした。反応プロセスの中で、基質会合と形成物解離の段階では大きな (8-15 kcal/mol)酵素環境効果が認められたが、結合生成および結合切断段階は主として金属中心によって制御されていることが明らかになった。しかし QM/MM 法で一般に用いられるいくつかの近似 (特に QM と MM の接合部の取り扱い方) によっては誤った結果が得られるが、低位 QM(DFTB)を加えた3層 ONIOM(DFT:DFTB:MM)法 (図3参照) は QM/MM 法に比べて、分極および電荷移動効果をより正しく記述するため、より安定な結果を与えることを示した。さらに、MM 部分について大規模な分子動力学計算を必要とする自由エネルギー摂動計算を行い、蛋白質や溶媒の熱運動ダイナミクスの寄与を計算した。これによって ONIOM(QM:MM)法で得られた結果をさらに補完すると、反応中間状態でエネルギー変化が小さくなり、結果として通常の ONIOM(QM:MM)法の結果よりも O<sub>2</sub> 結合の活性化エネルギーが減少することを見いだした。

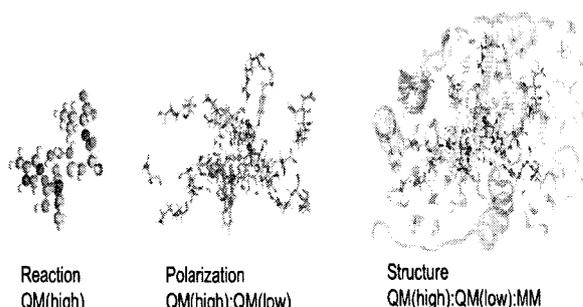


図3 IPNS の3層 ONIOM(DFT:DFTB:MM)法

B. B<sub>12</sub> 依存 methylmalonyl-CoA mutase (MMCM)反応機構の解明。MMCM の反応機構について、ONIOM(DFT:Amber)法を用いて、3つの重要問題の解決を図った。1. 酵素触媒によってアデニルラジカル生成の活性化エネルギーが低下するのはなぜか? 2. Co-C 結合切断とそれに続く H 原子移動は協奏的に起るか段階的に起るか? 3. 基質ラジカルが生成したあとの異性化反応に酵素はどのように働くか? 得られた活性部位モデル (気相計算) と蛋白中のポテンシャルプロファイルを図4に示す。1について、酵素の触媒効果はケージ効果 (蛋白が有るのでアデニルラジカルは完全には解離しない)、構造効果 (蛋白のひずみ)、蛋白の環境効果 (主として静電力) に帰属できる。2について、気相モデルでは段階的の反応の方が障壁が低い、蛋白中ではこの遷移状態は存在せず協奏反応が起ることがわかった。3ではいくつかの蛋白残基が反応性に大きな影響を持つことを見いだした。

➤ PES for the whole rearrangement steps

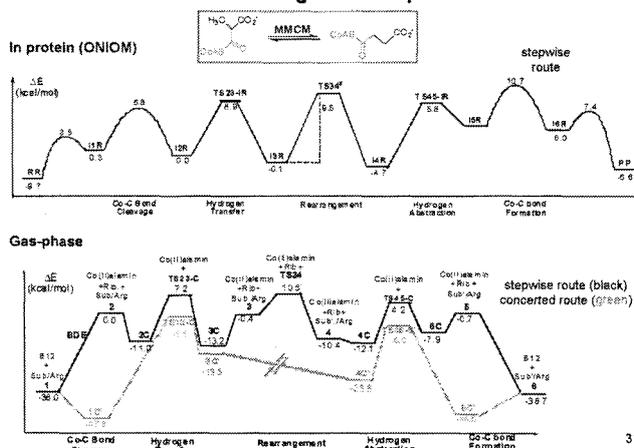


図4 MMCM の全過程の蛋白中と活性部位モデルのポテンシャルプロファイル

3ではいくつかの蛋白残基が反応性に大きな影響を持つことを見いだした。

C. 源氏蛍の発光機構の解明。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 計算を行ない、反応経路をほぼ解明した。さらにより信頼性の高い結果を得るため、研究は平成 20 年度に継続されている。

#### 気相分子の反応動力学シミュレーション

$N_3$  分子の基底並びに 4 個の励起状態のポテンシャルエネルギー面。  $N_3Cl$  および  $N_3H$  分子は光解離によって  $N_3$  を生成するが、我々の CASSCF 分子動力学計算により既に、高励起  $N_3Cl$  からは  $N_3$  の励起状態をへて高エネルギー異性体である環状  $N_3$  を生成する経路が存在することが見いだされている。本研究は、この反応過程の解明のむけて量子動力学計算を行うため、 $N_3$  分子の基底並びに 4 個の励起二重項状態の全座標に対するポテンシャル面を決定することを目標とする。そのため、full valence-CASSCF/aug-cc-pVTZ および MRCI/aug-cc-pVTZ 法によって、各状態の平衡構造や遷移状態、状態間の最低交差点を決定した。さらに MRCI/aug-cc-pVTZ で 1500 点でのエネルギーを計算した(このレベルの大規模計算は分子研においてのみ実行可能)。これらの断熱ポテンシャルを原子核置換対称性を満たす解析関数にフィットし、さらに状態間交差付近では透熱ポテンシャルにフィットする作業が進行中である。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### 出版論文

★L. W. Chung, X. Li, H. Sugimoto, Y. Shiro, and K. Morokuma, An Alternative Mechanism for Indoleamine 2,3-Dioxygenase (IDO) and Tryptophan 2,3-Dioxygenase (TDO). A DFT Study on a Missing Piece in Understanding of Heme Chemistry, 投稿中

★Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations, ACS nano, 印刷中

Z. Wang, S. Irle, G. Zheng, and K. Morokuma, Analysis of the Relationship between Reaction Energies of Electrophilic SWNT Additions and Sidewall Curvature: Chiral Nanotubes, J. Phys. Chem., 印刷中

M. Lundberg and K. Morokuma, The ONIOM Method and its Applications to Enzymatic Reactions. in “Multi-scale Quantum Models for Biocatalysis: Modern Techniques and Applications”, ed. T.-S. Lee and D. M. York, Springer Verlag, 2008. 印刷中

★ M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn and K. Morokuma, Mechanism for Isopenicillin N Synthase from Density-functional Modeling Highlights the Similarities with Other Enzymes in the 2-His-1-carboxylate Family, Biochemistry, Biochemistry 47, 1031-1042 (2008).

K. Morokuma, Theoretical Studies of Chemical Reactions – A Fascinating World of Chemistry from Gas Phase Elementary Reactions through Nanostructure Formation and Homogeneous Catalysis to Reactions of Metalloenzymes, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80, 2247-2261 (2007).

学会招待講演、口頭およびポスター発表は数多く有るが、スペースの制限のため省略する。

# 計算科学の超精密化と巨大化

## Computational science as super-accurate and giant-system-applicable science

○福田 良一、宮原 友夫、中嶋 浩之、中辻 博 (量子化学研究協会)

### 1 研究目的、内容

将来の計算科学の発展にとって最も重要なテーマは、正確な予言学としての計算化学の確立と、材料科学・生物科学のような巨大系のあらゆる電子状態を化学精度で自由に扱うことのできる方法の開拓である。我々は、前者の目的に対して、シュレーディンガー方程式を解析的に解くための理論を創成しており、その一般分子系への応用を確立することを目指している。本プロジェクトでは、この理論と方法を一般の分子系に応用していくためのプログラム開発と実際計算を行う。

後者についてはすでに確立された基底・励起・イオン化状態など任意の電子系を扱うことのできる SAC/SAC-CI 理論を基に、シームレスに巨大分子系に展開する理論を目指す。SAC-CI 法は、多くの分子系に応用され、Gaussian プログラムにも搭載され、世界中で研究・開発に利用されている。本プロジェクトでは、光と電子が絡んだ面白い材料設計を目指し、方法論の材料系への応用を試みる。同時に生物系、特に DNA やたんぱく質にこの方法を応用するための修正・拡張を行い、生物機能に関するより本質的な理解を目指す。

### 2 研究方法、計算方法

#### 2.1 計算科学の超精密化

シュレーディンガー方程式の解析的な解法を一般の原子・分子系に対して建設することを目的とし、free ICI(Iterative Complement Interaction)法を提案し発展させてきた。本理論は系のハミルトニアン自身を基礎としているため、ハミルトニアンが明確に定義可能なあらゆる系に対して応用が可能である。また、本理論の実用段階で生じる、積分計算が困難になるという問題を解決するために解析的な積分を要しない Local Schrödinger Equation (LSE)法の開発を行った。本理論は、従来の計算法とは根本的に異なる。理論、方法、計算プログラム全てが、オリジナルであり、計算法の詳細は論文を参照していただきたい。これらの計算に使用したプログラムは、我々の研究グループで開発したオリジナルであり、センターの並列計算機に合わせた改造をした。数値積分は、数式処理システム Maple 上で開発したオリジナルプログラムを用いた。

#### 2.2 計算科学の巨大化

SAC/SAC-CI 理論を基にして、巨大分子系にシームレスに展開していく理論である Giant SAC-CI 法と、SAC-CI 法の最新の計算法である Direct SAC-CI 法を用いた研究を行った。これらの SAC-CI 法は、Gaussian プログラムと統合した形で開発を行っており、研究には、Gaussian 開発版を用いた。SAC-CI プログラムは、センターの並列計算機に合わせた並列計算の開発を行った。

### 3 研究成果

#### 3.1 計算科学の超精密化

シュレーディンガー方程式の解析的な解法を一般の原子・分子系に対して与える free ICI 法により、多様な系に対する非常に高精度な解を得た。特に、非常に高レベルまでの励起状態の計算、原子核の運動の量子化

も考慮した non Born-Oppenheimer 計算、相対論的 Dirac-Coulomb 方程式の応用、さらに中性子星レベルの超強磁場下の原子系の計算にも応用し、安定で非常に精度の高い解を得た。これらの計算結果は、理論的に正確な物であるから、実験値との比較により、用いたハミルトニアンに含まれていない物理的効果、即ち、相対論や量子電磁力学(QED)の効果、あるいは実験誤差を直に見積もることが可能である。この例は我々の理論によって非常に正確な予言が出来ることを示している。

表 1. ICI-LSE 法の少数電子原子・分子系への適用

原子・分子	電子	Order	Energy (a.u.)	Best (a.u.)	$\Delta=E_{LSE}-E_{Best}$
He	2	6	-2.903 724 52	-2.903 724 37	$-1.5 \times 10^{-7}$
Li <sup>+</sup>	2	6	-7.279 914 33	-7.279 913 41	$-9.2 \times 10^{-7}$
H <sub>2</sub>	2	5	-1.174 474 77	-1.174 475 93	$1.2 \times 10^{-6}$
HeH <sup>+</sup>	3	5	-2.978 718	-2.978 706	$-1.2 \times 10^{-5}$
Li	3	6	-7.478 043	-7.478 060	$1.7 \times 10^{-5}$
Be <sup>+</sup>	3	6	-14.324 753	-14.324 763	$1.0 \times 10^{-5}$
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	6	-4.994 646	-4.994 644	$-2.0 \times 10^{-6}$
Be	4	4	-14.667 300	-14.667 355	$5.5 \times 10^{-5}$
B <sup>+</sup>	4	4	-24.348 847	-24.348 883	$3.6 \times 10^{-5}$
LiH	4	4	-8.070 516	-8.070 553	$3.7 \times 10^{-5}$
B	5	4	-24.653 872	(-24.653 93)	$5.8 \times 10^{-5}$

また、本理論をさらに実用的な手法とすべく、解析的な積分を要しない LSE 法の開発に成功し、その第一報を発表した。表 1 に示すように、これまでに 5 電子系までの絶対エネルギーで、化学精度(kcal/mol)を超える正しい解を安定に得ることに成功した。さらに大きな系では正しい解を示す文献が存在せず、正確な解の存在位置を保証する誤差範囲を見出す理論が必須となる。我々はこれらの理論体系を構築し、得られた解の数学的厳密性の保証を与えることも行った。また、LSE 法は Sampling 法を基礎とするためその高い並列特性も期待できる。実際、共有型にとどまらず分散型メモリマシンに対する並列化も有効であることを確かめた。

### 3.2 SAC-CI 法の高効率化と巨大化

SAC/SAC-CI 法とそのプログラムを高効率化し巨大系の電子状態理論を目指した開発を行った。ダイレクトアルゴリズムを SAC-CI 法に導入し、さらに、共有メモリー並列計算機に合わせたプログラム開発を行った。Altix による計算では、4 CPU で 2.3 倍、6 CPU で 3.0 倍の加速となった。SAC-CI 法は複雑であり、並列化効率は決して高いとは言えないが、継続的に開発を進めることで、並列化効率はさらに向上する。

このプログラムを使って、金属カルボニル化合物及びフェロセン(Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)の価電子イオン化スペクトルの理論計算を行った。遷移金属カルボニルでは、SAC-CI 法により精度良く実験スペクトルを再現した。一方、図 1 に示したフェロセンの場合、SAC-CI 法の計算結果は、光電子分光実験の結果を非常に良く再現し、最低エネルギーのピークにおいても、2 電子過程が非常に重要であり、イオン化に伴う電子状態の緩和と電子相関のカップリングが非常に重要であることが分かった。

図 2 にの R-methyloxirane の円二色性(CD)スペクトルを示す。SAC-CI は、実験を精度良く再現することが確認できた。CD

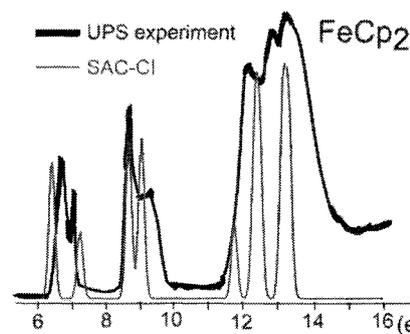


図 1 : フェロセンのイオン化スペクトル

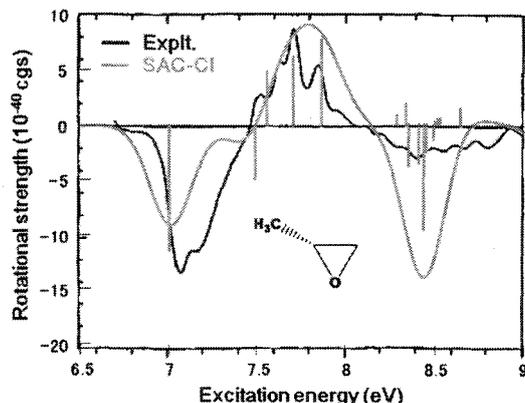


図 2 : R-methyloxirane の CD スペクトル

スペクトルは DNA や RNA の溶液中の構造を調べるために用いられており、螺旋の巻く方向と、スペクトルの符号の相関が議論される。SAC-CI 法の計算結果とから、螺旋の方向と CD スペクトルを相関づける理論の構築を目指し研究を行った。デオキシグアノシンの CD スペクトルの計算と帰属を行い、核酸と糖の位置関係により CD スペクトルが大きく異なることが分かってきた。

### 3.3 巨大分子系の SAC-CI 理論

巨大系の電子状態理論 Giant SAC/SAC-CI 法を分子性結晶の計算に応用した。TTF (Tetrathiafulvalene) - CA (p-Chloranil) は光誘起相転移を起こす有名な分子性結晶である。光誘起相転移は、少数の光子によって結晶単体間に電子移動が誘起され、これが結晶の相転移を促して結晶の性質が全く変わる現象であり、そのメカニズムやダイナミクスはドミノ現象として説明され興味もたれている。図 3 はモデルとして TTF-TCNE (Tetracyanoethylene) の結晶を用いて計算した励起状態の吸収強度を表している。吸収強度は結晶全体に広がった、全対称な最低励起状態のみ大きな値を持つ。このことは光誘起相転移がドミノでなく協奏的に起こる可能性を示している。

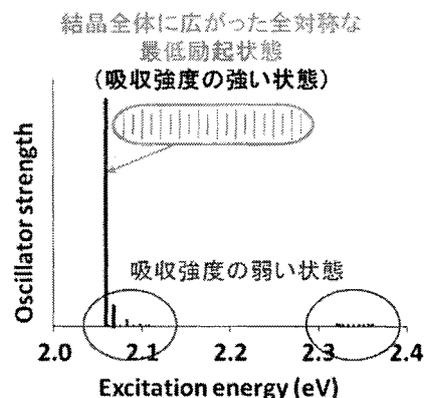


図 3 : TTF-TCNE の励起状態

## 4 発表、出版実績または予定

### 発表論文

- [1] H. Nakashima, H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method", *J. Chem. Phys.* **127**, 224104 (2007).
- [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, "Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules without Analytical Integration Based on the Free Iterative-Complement-Interaction Wave Function", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007).
- [3] A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, "Solving the Schrödinger and Dirac equations of hydrogen molecular ion accurately by the free iterative complement interaction method", *J. Chem. Phys.* **128**, 124103 (2008).
- [4] H. Nakashima, H. Nakatsuji, "Solving the electron-nuclear Schrödinger equation of helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative-complement-interaction method", *J. Chem. Phys.* **128**, 154107 (2008).
- [5] H. Nakashima, Y. Hijikata, H. Nakatsuji, "Solving the electron and electron-nuclear Schrödinger equations for the excited states of helium atom with the free iterative-complement-interaction method", *J. Chem. Phys.* **128**, 154108 (2008).
- [6] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, "SAC(symmetry adapted cluster)/SAC-CI(configuration interaction) methodology extended to giant molecular systems: Ring molecular crystals", *J. Chem. Phys.* **126**, 084104 (2007).
- [7] R. Fukuda, H. Nakatsuji, "Formulation and implementation of direct algorithm for the symmetry-adapted cluster and symmetry-adapted cluster-configuration interaction method" *J. Chem. Phys.* **128**, 094105 (2008)
- [8] ★T. Miyahara, J. Hasegawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, "Circular dichroism and absorption spectroscopy with SAC-CI method of three-membered rings: Ethylene oxide, R-methyloxirane, (2S,3S)-dimethyloxirane, Ethylene sulfide, R-methylthiirane and (2S,3S)-dimethylthiirane", to be published
- [9] ★R. Fukuda and H. Nakatsuji, "Direct algorithm for the SAC/SAC-CI method: analytical energy gradient and potential energy surfaces", to be published
- [10] ★R. Fukuda and H. Nakatsuji, "SAC-CI study on valence ionization spectra of transition metal compounds:

reorganization effects on metal carbonyls and ferrocene”, to be published

招待講演

- [1] ★H. Nakatsuji, “Quantum Chemistry for Photo Biology and Giant Molecular System”, 分子系の構造と電子状態 — 『生物物質科学』 を目指して, 理研, 2007/ 4/4-6
- [2] ★H. Nakatsuji, “Some Recent Advances in Solving the Schrödinger Equation and in the SAC/SAC-CI Methodology”, QSCP-XII, 31 August, 2007, Royal Holloway, Univ. of London, England
- [3] H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the free ICI method”, SAMQCP, Torun, Poland, Sept. 2-6, 2007
- [4] 中辻博 「シュレーディンガー方程式の一般的解析的解法 — 確固たる予言学を目指して —」東北物理化学会, 山形, 2007/9/21
- [5] H. Nakatsuji, “Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solution of the Schrödinger Equation”, The Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics, Michigan, USA, Oct. 19-22, 2007
- [6] ★中辻博 「超精密予測と巨大分子設計を実現する革新的量子化学と計算科学基盤技術の構築」 マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション, 東洋大学 2007/11/8
- [7] H. Nakatsuji, “Towards Accurately Predictive Quantum Chemistry with the Solutions of the Schrödinger Equation”, The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Kyoto University, Japan, Dec. 7-9, 2007
- [8] H. Nakatsuji, “Force Concept and Solving the Schrödinger Equation”, Peking University, Beijing, China, March 10-17, 2008
- [9] H. Nakatsuji, “Is it possible to solve the Schrödinger equation of general atoms and molecules with simple mathematics? -Towards accurately predictive quantum chemistry with the solutions of the Schrödinger equation-”, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, March 13, 2008
- [10] H. Nakatsuji, “General Method for solving the Schrödinger Equation”, Nanjing University, Nanjing, China, March 19, 2008

主要な学会発表

- [1] 中辻博、中嶋浩之、黒川悠策、石川敦之 「一般の原子・分子系に対するシュレーディンガー方程式の解析的解法」 第1回分子科学討論会, 東北大学 2007/9/17-20
- [2] 中嶋浩之, 土方優, 中辻博 「解析的積分法による少数電子系シュレーディンガー方程式、ディラック-クーロン方程式の解法」 第1回分子科学討論会
- [3] ★福田良一, 中辻博 「SAC-CI 法による遷移金属化合物のイオン化スペクトル」 第1回分子科学討論会
- [4] ★宮原友夫, 長谷川淳也, 中辻博, 杉山弘 「SAC/SAC-CI 法による円二色性スペクトルの理論的研究」 第1回分子科学討論会
- [5] ★R. Fukuda, H. Nakatsuji, “Valence ionization spectra of transition metal compounds: SAC-CI study”, 48th Sanibel Symposium, St. Simons Island, Georgia, USA, Feb. 20-28, 2008.
- [6] ★T. Miyahara, H. Sugiyama, H. Nakatsuji “Circular dichroism and absorption spectroscopy with SAC-CI method”, 48th Sanibel Symposium.
- [7] H. Nakashima, H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation of a few electron atoms and molecules with the free ICI VP method”, 48th Sanibel Symposium.

# 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やアモルファス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、深い過冷却下における液体シリコン(Si)の不均一性を、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 ナノシート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 の構造及び動的不均一性

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 (~1050K) 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 計算を実行している[3-5]。2007 年度は、液-液相転移が期待される過冷却下（～1000K）において、液体構造とダイナミクスの不均一性を見出した。密度や局所構造の大きな揺らぎが観測され、局所的な液体構造とダイナミクスの強い相関関係が明らかになった[5]。

図 1 に、各原子の tetrahedrality（4 配位構造の正四面体性）を表す秩序変数  $q_t$  [6] と短時間変位  $\delta r = |r_i(t+dt) - r_i(t)|$  の相関を示す。等高線プロットは各原子が  $dt$  の間に、同時にある  $q_t$  と  $\delta r$  をとる確率に比例する。 $q_t$  は  $dt$  の間の平均値とし、 $dt$  はノンガウシアンパラメータが最大となる 0.36 ps とした。明らかに、高い  $q_t$  をとる原子は  $\delta r$  が低い傾向にある。即ち、4 つの近接原子が正四面体構造に近い配置をとる場合、中心原子の拡散は抑えられる傾向にある。これは、正四面体構造では共有結合性が強まるためと考えられる。しかしながら、各原子の  $q_t$  値は時間に対し大きく揺らいでおり（時間に関する不均一性）、決して結晶的な構造が部分的に保持されているわけではない。

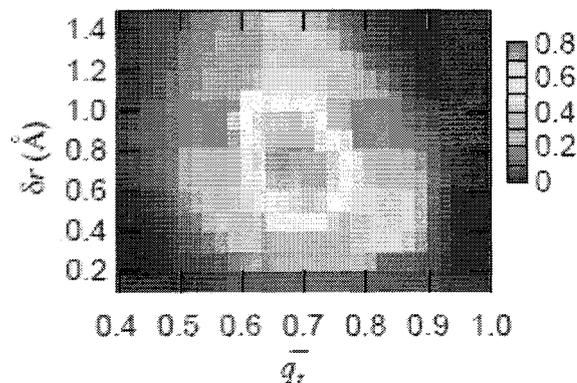


図 1: 秩序変数  $q_t$  と短時間変位  $\delta r$  との相関

図 2 に、高い  $q_t$  ( $> 0.8$ ) 及び低い  $q_t$  ( $< 0.5$ ) の原子同士の平均的な構造の相関（対相関関数  $g(r)$ :  $g_h(r)$  と  $g_l(r)$ ）を示す。 $g_h(r)$  の第 1 ピークは 2.5 Å より短い距離に位置し、強い共有結合の存在が示唆される。第 2 ピークも～3.7 Å に確認でき、結晶やアモルファス Si に特徴的なネットワーク構造が、部分的に形成されている（ただしそのような構造が長時間同じ原子によって保持されているわけではない）。一方、 $g_l(r)$  の第 1 ピークはややブロードで、原子間結合が比較的弱いことがわかる。第 2 ピークも明確ではなく、第 2 近接殻以降の構造の相関はほとんどないといえる。

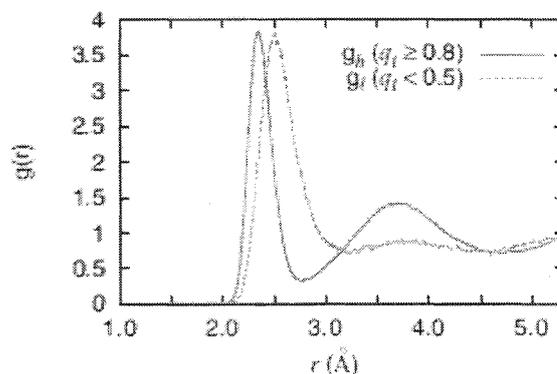


図 2: 対相関関数： $g_h(r)$  と  $g_l(r)$

以上より、1000K 近傍での液体 Si では、時間及び空間に関して構造が極めて不均一であり、それが各原子の拡散（の初期過程）に影響を及ぼしていることがわかった。

### 3-2 スリット細孔内における Si ナノシート構造の形成

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[7]。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。最終的に得られたナノスケール構造に対して第一原理 MD 計算を行い、構造の安定性を確認した。

512 原子から成る融体状態の Si をスリット状細孔に閉じ込め、 $1 \times 10^{10}$  ないしは  $2 \times 10^{10}$  K/s のレートで冷却するシミュレーションを実行した。スリット壁は平面状とし、Si 原子と壁との相互作用は 9-3 Lennard-Jones ポテンシャルで記述した。温度制御は速度スケージングにより実行し、系には 2 次元の周期境

界もしくは自由境界条件を課した。

計算は 6.5 から 25 Å までの様々なスリット幅の細孔で実行したが、ここでは 9.3 Å のスリット幅の結果を報告する。図 3 左に冷却過程におけるポテンシャルエネルギーの温度依存性を示す。明らかに 1700 K 近傍で大きなとびが生じており、一次的な相転移現象が示唆される。挿入図には、Si 原子の 10 ps 間における壁に平行な 2 次元の平均移動距離(RMSD)を示す。ポテンシャルエネルギーの振舞いと同様に、1700 K 近傍で大きく減少していることがわかる。2 次元の動径分布関数 (図 3 右) から、1700 K 以下で融体状態から固体状態に変化していることがわかった。図 4 には、融体状態から形成された構造の絶対零度でのスナップショットを示す。結晶 Si とは異なり、hexagonal diamond 構造を成す 2 層の原子層が形成されている (壁に平行な面が(0001)面)。この構造は、スリット状細孔で形成される bilayer ice 構造[8]と良く似ていることがわかった。また、第一原理MDにおいてもこの構造の安定性が確認できた。

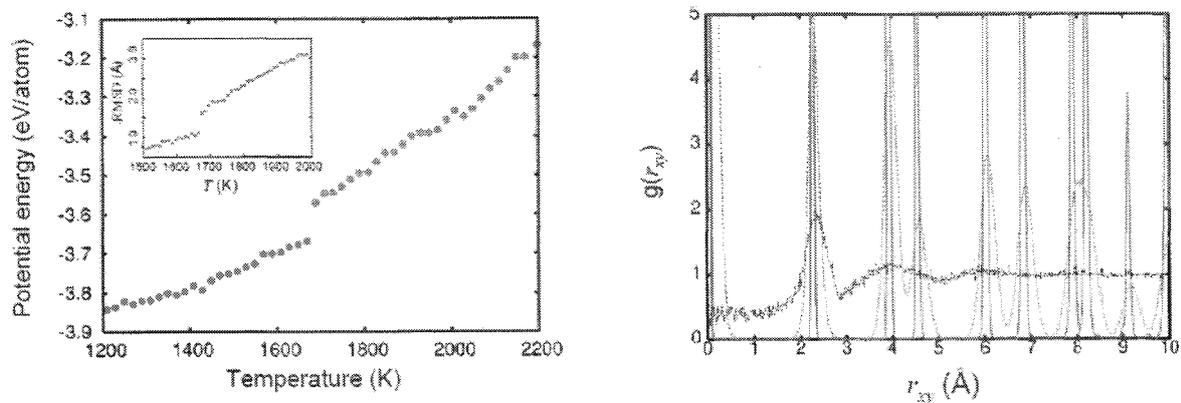


図 3：ポテンシャルエネルギーの温度変化 (左) と 2 次元動径分布関数 (右)。  
直線が 20 K, 点線が 400 K, 破線が 2400 K.

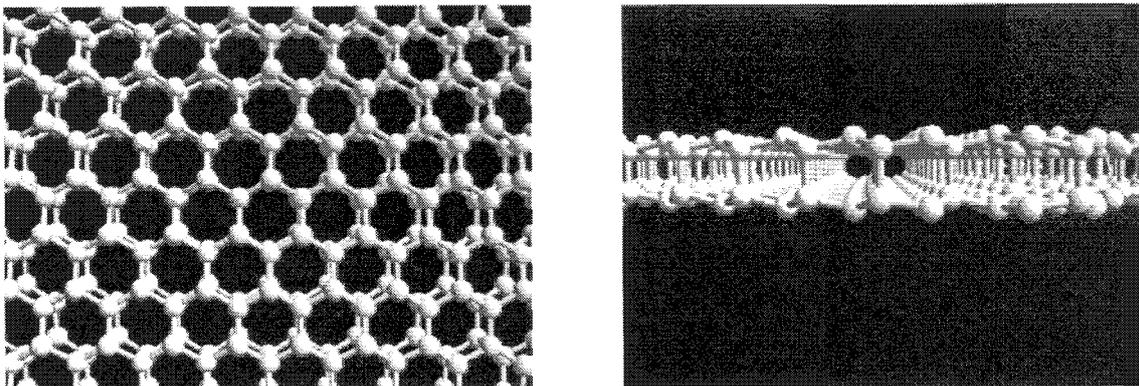


図 4：形成されたナノシート構造 (top view: 左 及び side view: 右)

## 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] T. Morishita, *Phys. Rev. E* **77**, 020501(R) (2008).
- [6] J. R. Errington *et al.*, *Nature* **409**, 318 (2001).
- ★[7] T. Morishita, K. Nishio, and M. Mikami, *Phys. Rev. B* **77**, 081401(R) (2008).
- [8] K. Koga, X.C. Zeng, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5262 (1997).
- ★[9] K. Nishio, T. Ozaki, T. Morishita, W. Shinoda, M. Mikami, *Phys. Rev. B* **77**, 075431 (2008).
- ★[10] T. Morishita, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 3463 (2007).
- ★[11] T. Morishita, *AIP Conference Proceedings*, **982**, 804 (2008).

### 学会発表 (主要発表のみ)

- T. Morishita, APS March Meeting, Mar. 10-14, 2008, New Orleans, U.S.A.
- K. Nishio, T. Ozaki, T. Morishita, W. Shinoda, and M. Mikami, APS March Meeting, Mar. 10-14, 2008, New Orleans, U.S.A.
- 森下徹也, 日本物理学会年次大会, 2008年3月, 近畿大学
- 西尾憲吾, 尾崎泰助, 森下徹也, 篠田渉, 三上益弘, 日本物理学会年次大会, 2008年3月, 近畿大学
- 森下徹也, スーパーコンピューターワークショップ2008, 2008年2月, 岡崎
- 森下徹也, 第21回分子シミュレーション討論会, 2007年11月, 金沢
- 森下徹也, 西尾憲吾, 三上益弘, 第21回分子シミュレーション討論会, 2007年11月, 金沢
- 森下徹也, 物性研究所短期研究会「物性化学のフロンティア2007」, 2007年11月, 柏
- 森下徹也, 日本物理学会年次大会, 2007年9月, 北海道大学
- 西尾憲吾, 尾崎泰助, 森下徹也, 篠田渉, 三上益弘, 日本物理学会年次大会, 2007年11月, 北海道大学
- T. Morishita, The 5th International Workshop on Complex Systems, Sept. 25-28, 2007, Sendai, Japan
- K. Nishio, T. Morishita, W. Shinoda, and M. Mikami, Conference on Computational Physics 2007, Sept. 5-8, 2007, Brussels, Belgium

# 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、田口 淳子、有馬 聡史、原田 隆平、原 真佐夫（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が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、数百万粒子からなる超分子系の機能解析を目指し、次の2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、基部体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。

[目的2] T4ファージの感染過程では、T4ファージが細胞膜（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、その先端に位置する硬く結合した $\alpha$ -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。ここでは、このgp5が外部からの強制力によって、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。

本年度は主に大きな研究成果が得られた、上記「目的2」を中心に報告する。

### 2 研究方法、計算方法

#### T4ファージの感染機構解析

gp5 (図1) は、3量体・原子数約3万の蛋白質で、そのドメインは、N端からOBフォールド部 (図1青)、リゾチーム部 (緑)、 $\beta$ -ヘリックス部 (黄) で構成されている。それぞれのドメインは元々リンカで繋がっているが、リゾチーム部と $\beta$ -ヘリックス部を繋ぐリンカは、3量体を形成している状態では残基番号351-352間のペプチド結合が切れた状態にある。それぞれの単量体は非共有結合で複合体を安定化している。OBフォー

ルド部は T4 ファージ本体との接続部位であり、リゾチーム部は gp5 が細胞膜内部に位置するペプチドグリカン層に達した時に糖鎖を分解する役割、そして C 末端に位置するβヘリックス部はその初期過程で脂質二重膜に穴を開けるドリルの役割を果たしている。特にβヘリックス部は平行なβヘリックスで構成されており、それらは水素結合でお互いに硬く結合している。T4 の感染時には gp5 上部に位置する尾鞘部が収縮することで、穴を開けるための力が gp5 に伝わる。尾鞘部の収縮前後の電顕像より gp5 が回転しながら脂質膜を貫通すると予測されている。

我々は蛋白質、脂質二重膜と水からなる複合系を構築し、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した。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に 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構造を初期構造として使用した。また、大腸菌の細胞膜のモデル膜として、外膜主成分となっている DOPE(dioleoyl phosphatidyl ethanolamine)からなる二重膜のモデルを使用した。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 0.146 M と等しくなるように Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンを加えている。gp5-尾鞘間とのずれがないとすればその貫通のための経路のピッチは 580.1 Å/回転であることが実験データより予測される。そこで、実際に起こる貫通現象を再現するために、外部から加える力として、gp5 の中で尾鞘からの力が最も早く到達する OB フォールド部の C<sub>α</sub>原子にスクリュウ状に並進と回転を組み合わせたピッチ 580.1 Å/回転の経路を通るようフォースバイアスをかけ、シミュレーションを行った。

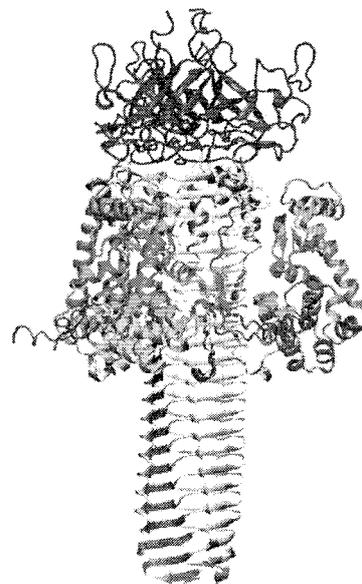


図 1 gp5 のドメイン構造

### 3 研究成果

#### T4 ファージの感染機構解析

はじめに、gp5 の 3 量体の溶液中での分子動力学シミュレーションを行い、平衡状態での gp5 の基本的性質を調べた。揺らぎ解析から、βヘリックスを構成する大部分の C<sub>α</sub>原子で平均二乗揺らぎ (MSF) が 0.5 Å<sup>2</sup> 以下であり非常に硬いこと、リゾチームとβヘリックスを繋いでいるリンカが最も揺らいでいること分かり、MSF の値は実験から得られる温度因子の増減の傾向と定性的な一致がみられた。また、主成分分析からは、リゾチームドメインがそれぞれ独立に動いていること、βヘリックス部は、その軸に沿った回転方向の動きなどもみられ、T4 の感染という機能を発揮するための gp5 の内在的な特徴を確認することができた。

次に gp5 と脂質二重膜からなるシステムの分子動力学シミュレーションを行い平衡化した後、外部からの力を加え、gp5 が膜を貫通する過程のシミュレーションを行った。図 2 は膜貫通過程のスナップショットである。具体的にはまず平衡状態を維持した後に、0.2 ns に 2 Å 下降するという形で断続的にスクリュウ状の力を加えた。1.5 ns で脂質二重膜に到達した後に、約 10 ns 後に膜貫通が観測された。膜の表面の状態を解析した結果、上膜表面に到達した gp5 は、半径約 14 Å のβヘリックスにより上膜にくぼみを与え、上膜には半径 15~20 Å 付近で急激な段差が生じていることがわかった。一方で下膜は、上膜に比べゆるやかな応答をして

おり、膜の厚みを狭めながら上膜の圧力により下方かつ放射状外向きに押し出されている。脂質の速度、密度を解析した結果からも同様の傾向が得られた。

脂質の頭部から尾部に対するベクトルの時間発展を解析した結果、上膜の脂質頭部は上向きから下向きへと向きを変えていることがわかった。また、頭部から尾部へのベクトルを貫通方向に射影して解析したとこ

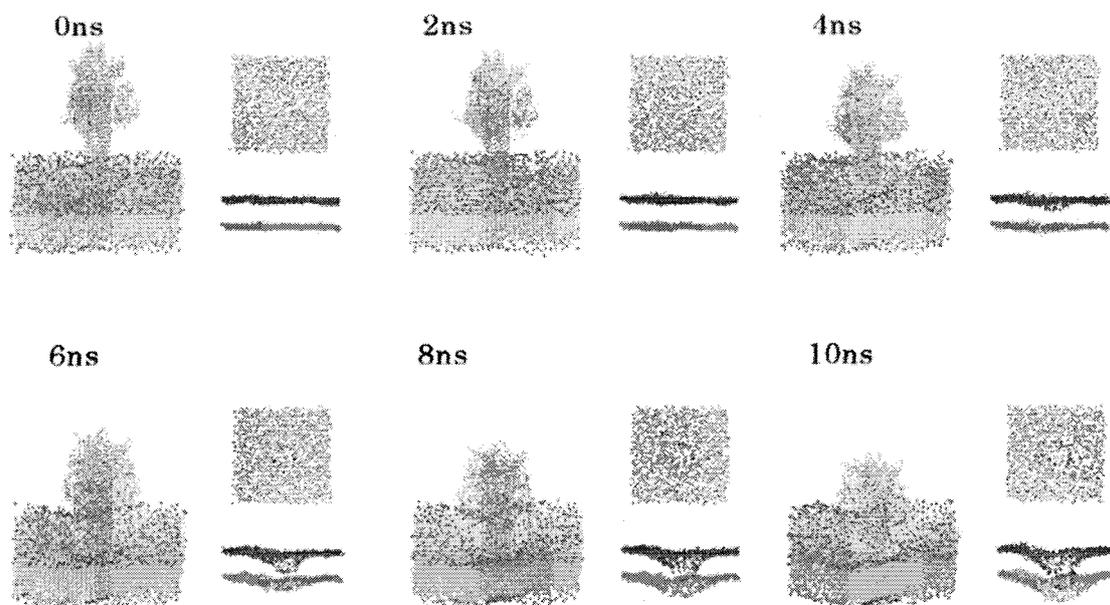


図2 gp5の脂質二重膜への貫通課程

ろ、貫通中心部から半径約40 Å以内に存在する脂質分子はgp5のスクリーモーションに引きずられる動きが観測された。さらにそのベクトルを貫通方向と垂直な面に射影して解析した結果、脂質分子の頭部が一様に中心に引き寄せられる動きが発生することを確認した。これらを総合すると、βヘリックスと上膜の脂質頭部との間で引力が生じ、尾部がそれにひきずられている状態になっていると考えられる。すなわち、上膜表面の応答は強い極性相互作用によって起こっている可能性が高い。一方、下膜の脂質は、上層の変化に応答しながら押し出されるように向きを変化させた。興味深いことに、下層の脂質頭部は上層とは逆に中心から外側に向いており、これらは上層・下層の尾部が疎水性相互作用によって引き寄せられた結果生じたものと予想される。脂質の頭部尾部間の距離が上膜・下膜どちらにおいても伸びていることから、外部からの力がβヘリックス>上膜脂質頭部>上膜脂質尾部>下膜脂質尾部>下膜脂質頭部という順で引力が伝わっていると考えるのが妥当である。

図3は、膜貫通前後のスナップショットである。リゾチーム部が膜に到達し、膜の変形を促進している様子が観測されている。観測されたリゾチーム部の膜変形促進、上述の極性相互作用、疎水性相互作用の詳細な解析、またバイアスの強さ等の条件を変えたシミュレーションを複数行い、脂質二重膜がどのように穴が開いていくのかを明らかにすることが今後の予定である。可能であれば、本課題以外の蛋白質によって誘起される膜変形のメカニズムに関して研究していきたいと考えている。

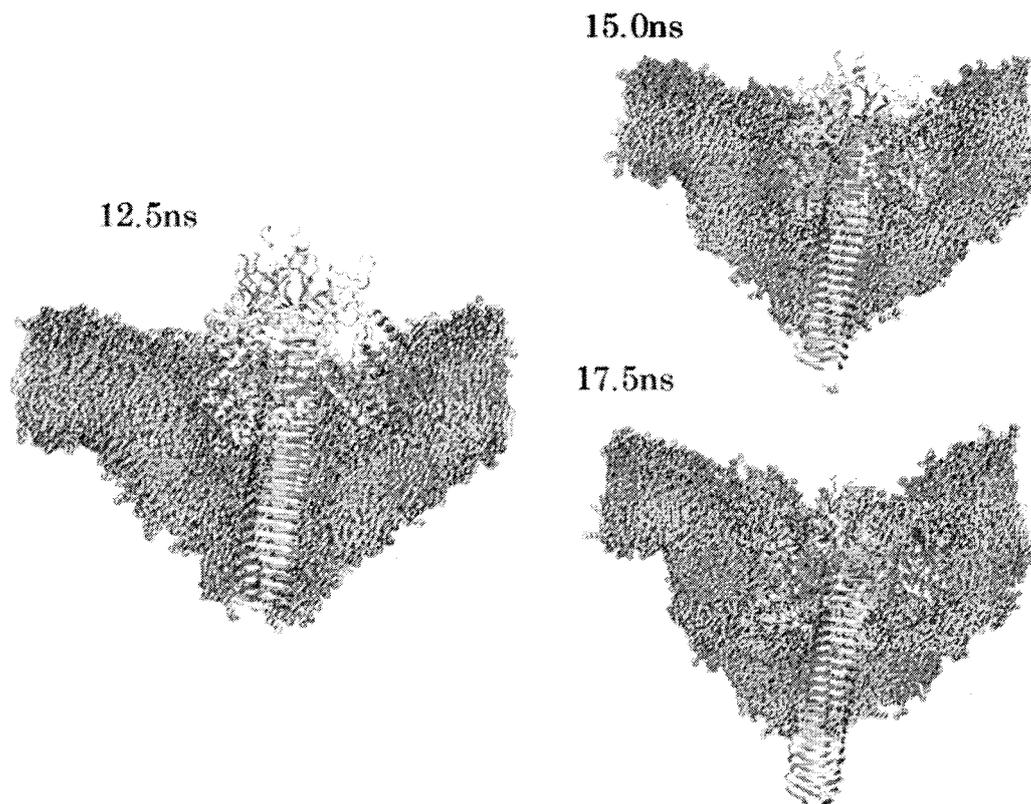


図3 穴が開く前後のスナップショット

#### 4 発表、出版実績または予定

- A. Tokuhisa, Y. Joti, H. Nakagawa, A. Kitao, and M. Kataoka. *Phys. Rev. E*, 75, 2007, 041912, Non-Gaussian behavior of elastic incoherent neutron scattering profiles of proteins studied by molecular dynamics simulation
- (★) K. Takemura and A. Kitao, *J. Phys. Chem. B*, 111, 2007, 11870-11872, Effects of Water Model and Simulation Box Size on Protein Diffusional Motions
- L. Meinhold, J.C. Smith, A. Kitao, and A.H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 104, 2007, 17261-17265, Picosecond fluctuating protein energy landscape mapped by pressure-temperature molecular dynamics simulation
- (★) Y. Joti, H. Nakagawa, M. Kataoka, and A. Kitao, *J. Phys. Chem. B*, 112, 2008, 3522-3528, Hydration-Dependent Protein Dynamics Revealed by Molecular Dynamics Simulation of Crystalline Staphylococcal Nuclease
- (★) C.-P. Chng and A. Kitao, *Biophys. J.*, 94, 2008, 3858-3871, Thermal Unfolding Simulations of Bacterial Flagellin: Insight into its Refolding before Assembly
- (★) Y. Joti, H. Nakagawa, M. Kataoka, and A. Kitao, *Biophys. J.* 94, 2008, 4435-4443, Hydration effects on low-frequency protein dynamics observed in simulated neutron scattering spectra
- 北尾彰朗, 今田勝巳, 難波啓一, *生物物理*, 48, 2008, 011-017, 細菌べん毛繊維は分子間相互作用とフラストレーションを利用して超らせん構造の変化を制御する

# 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、矢ヶ崎琢磨（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、水を対象とした二次元赤外分光法(2D IR)の実験が盛んに行われている。2D IR法は電場に対する3次の応答を測定する方法であり、これらの研究により1次の応答を測定する従来の振動分光では分からない水素結合ダイナミクスの詳細が明らかになってきた。これまでの研究は分子内運動（特にOH伸縮）を対象としており、分子間運動については未だ明らかでないことが多い。我々は分子動力学計算を用いて水の分子間運動の2D IRスペクトルを計算し、非常に速い水のダイナミクスの起源を明らかにした。

##### 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分子動力学(MD)シミュレーションを用いた解析を行った。本年度は特にランダム媒体中にある液体のガラス転移の動力学について重点的に解析を行った。

##### 1.3 GTP結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

Rasは低分子量Gタンパク質スーパーファミリーの代表的タンパク質である。グアニンヌクレオチド(GDPまたはGTP)と特異的に結合し2つの立体構造をとり、分子スイッチとして機能するシグナル伝達タンパク質である。GTPと結合し活性状態となったRasは、エフェクターである他のタンパク質と結合し細胞増殖のシグナルをより下流へと伝える。そのシグナルは最終的に核に到達し細胞増殖が進む。加水分解反応によりGTPがGDPとリン酸(Pi)に変換されると、Rasは不活性状態となりシグナル伝達を示さない。GTPの加水分解を抑制する変異により活性状態が異常に持続されると、細胞増殖が際限なく続き細胞の癌化につながる

と考えられている。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 加水分解反応は癌の発生機構にも関わる非常に重要な過程である。これまで、Ras の構造や加水分解反応に関する実験が進められてきた。その結果、ヌクレオチド結合ドメインの一部であるスイッチ I、スイッチ II と呼ばれる 2 つの領域において、活性状態と不活性状態で構造が変化していることが明らかにされている。また、Ras の加水分解反応は生体条件化では非常に遅く、GTPase-activating protein (GAP) とよばれるタンパク質が結合することにより  $10^5$  倍加速されることも明らかになっている。

本研究では、GTP 結合タンパク質 Ras の生体機能について分子論的機構の解明を目指すものである。その中でも、Ras 中での GTP 加水分解反応の機構、また、Ras の揺らぎが機能にどう影響するのか、について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

### 2.1 多次元分光法による凝縮系ダイナミクスの解析

2D IR 法は系に三個のパルス電場を入射してその応答を測定し、時間  $t_1$  における運動と  $t_3$  における運動の相関の  $t_2$  依存性を解析することで系の運動の詳細を調べる方法である。本研究では系に  $\delta$  関数型の電場を 2 回入射する古典的な非平衡 MD 計算から 3 次の応答関数を求める平衡-非平衡混合法を使用して 2D IR スペクトルを計算した。

### 2.2 過冷却液体・ガラス転移における遅い緩和現象の解析

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。また結晶化しない密度領域に対するシミュレーションには 1 成分剛体球系の event driven 型分子動力学シミュレーションを行った。

### 2.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

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(MD)計算を行い、ダイナミクスの解析を行っている。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 (ONIOM 法) 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

図 1 に水の分子間運動の 2D IR スペクトルを示す。 $(\nu_1, \nu_3) = (750 \text{ cm}^{-1}, 750 \text{ cm}^{-1})$  付近の正のピークは水の平衡振運動の stimulated emission と bleaching、負のピークは excited state absorption に由来する。 $t_2 = 0 \text{ fs}$  では、これらのピークが対角線方向に傾いている。これは  $t_1$  における水の平衡振運動と  $t_3$  における平衡振運動の間の振動数の相関が大きいことを示している。 $t_2$  が大きくなるとこの相関が失われ、ピークは  $\nu_1$  軸と平行になる。この相関の減少の時間スケールは 115 fs と非常に速い。

2D IR 法の長所の一つは、スペクトルの非対角成分の  $t_2$  依存性からエネルギーの緩和過程を解析できることである。図 1 では  $(\nu_1, \nu_3) = (700 \text{ cm}^{-1}, 150 \text{ cm}^{-1})$  に負の非対角ピークがあることが分かる。この非対角ピーク

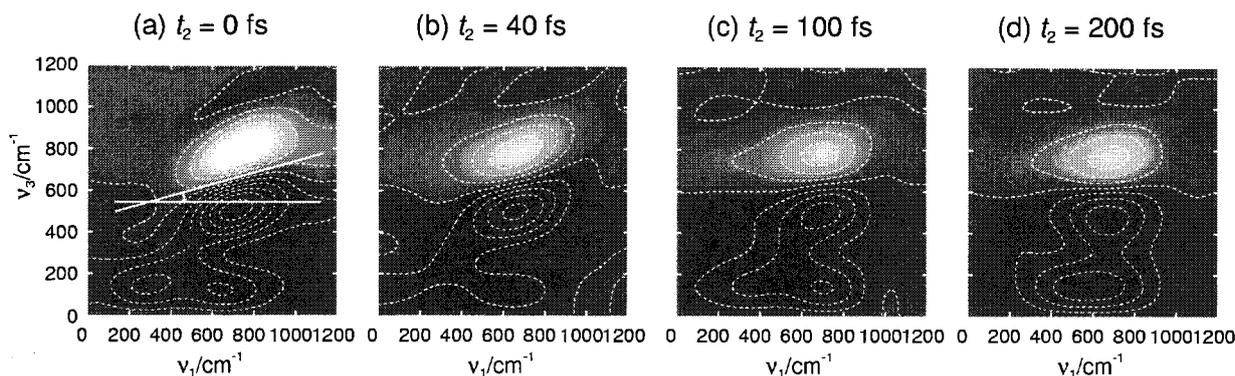


図 1: 水の分子間振動数領域の 2D IR スペクトル。白い領域が正、黒い領域が負のシグナル。

クのピーク強度は  $t_2 < 40$  fs の間に減少し、その後増加する。このうち、後者の  $t_2 > 40$  fs の非対角ピーク強度の増加が  $\nu \sim 700$   $\text{cm}^{-1}$  の衡振運動から  $\nu < 300$   $\text{cm}^{-1}$  の遅い運動へのエネルギー緩和を直接的に示している。この緩和の時間スケールはおよそ 180 fs であり、これもまた非常に速い。

水分子の並進運動だけを取り除いた MD 計算により 2D IR スペクトルを計算したところ、衡振運動の振動数の相関が失われる速さは並進運動のある場合に比べ三倍も遅くなることが分かった。また、並進運動がない場合はエネルギー緩和も起きない。水の並進運動は極めて非調和性が大きいことが知られている。この解析により、速い衡振運動の存在だけでなく、遅い並進運動もその大きな非調和性のために水中の速いダイナミクスに大きな影響を与えていることが明らかになった。

### 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

ランダム媒質中に制限された液体の動力学は、クエンチされたホスト媒体のランダムさとアニールされた流動粒子のランダムさの競合によって決まり、ランダム媒体密度の大小の変化に従って通常バルク状態でのガラス転移とローレンツガスの局在化転移のクロスオーバーによって理解できることを明らかにした。ガラス転移とローレンツガスの両者の構造緩和は質的に異なり 2 種類のガラス転移現象がありランダム媒質密度の変化とともに段階的に変化していく。本研究のシミュレーション結果から、ガラス転移とローレンツガスの中間領域では、流動粒子とランダム媒質による cage 効果が段階的に変化し、また cage から抜け出すための hopping 運動の出現の仕方が変化することを見いだした。さらにランダム媒体密度が非常に高いローレンツガス領域で流動粒子密度を増加させると、ガラス相から一旦液体相に入り、再びガラス相に変化する reentrant 領域が存在することを明らかにした。この reentrant 現象は de Gennes narrowing や自由体積理論による結果とは正反対であり、そのメカニズムを直観的に理解するのは容易ではない。本シミュレーションの解析からは、流動粒子密度を増加させると粒子間相互作用が顕著となり、hopping 運動が出現し粒子拡散の中心的役割をはたし、制限空間中で hopping 運動によって粒子が経路を探すのをアシストし緩和が早くなっていると考えられる結果を得た。さらに流動粒子密度が増加すると流動粒子による cage 効果が強くなり運動は遅くなり再びガラス相に入ることになる。本研究のシミュレーションによってランダム媒体中の液体の動力学には 2 種類のガラス転移と reentrant 転移が存在することがわかったが、ガラス転移に対する標準理論であるモード結合理論による最近の解析が同様の結果を予測しており、理論とシミュレーション結果が半定量的に非常に良い相関があることを明らかにした。

### 3.3 GTP 結合タンパク質 Ras の分子動力学計算

GTP 加水分解における GAP の役割を明らかにするため、Ras と GAP の構造変化と揺らぎについて解析を行った。その結果、GAP が結合していない状態に比べ、GAP 結合状態では、スイッチ領域の揺らぎが小さいことがわかった。GAP 結合状態では Ras と GAP の間にはいくつかの水素結合、塩橋が存在している。これらの結合が Ras の揺らぎを抑えているのではないかと考えられる。特に、Ras のスイッチ領域には3つのグルタミン酸が存在し、GAP の塩基性残基と塩橋を作成している。グルタミン酸の側鎖の揺らぎを調べたところ、やはり GAP 結合状態では側鎖の揺らぎは抑えられている。つまり、GAP の結合により作成された Ras—GAP 間の水素結合、塩橋によってスイッチ領域の主鎖、側鎖の両方の揺らぎを抑えられていることを明らかにした。また、GAP 結合状態においては、Ras のスイッチ領域の酸性残基と GAP の塩基性残基の間の塩橋、さらに、Ras の Q61 と GAP の R789 の間に主鎖と側鎖間の水素結合が作成される。Ras と GAP の間のこれらの結合により GTP 周辺的环境は変化を受ける。とくに、リン酸基は活性状態ではバルクに接し水和されているが、GAP の結合による Ras のスイッチ領域の構造変化により Ras と GAP に取り囲まれる。本研究での MD 計算時間の範囲内 (~5ns) では、この領域への他の水分子の出入りは見られなかった。この結果は、GAP の結合により、加水分解反応を阻害するようなリン酸に配位する水分子の交換を防いでいると考えられる。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★T. Yagasaki and S. Saito, “Ultrafast intermolecular dynamics of liquid water: A theoretical study on two-dimensional infrared spectroscopy” J. Chem. Phys. 128, 154521 (2008).
- ★矢ヶ崎 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, 仙台, 2007年9月18日
- ★金鋼, 宮崎州正, 齊藤真司 “多孔質媒体中のガラス転移: 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, 札幌, 2007 年 9 月 24 日
- ★古川亮, 金鋼, 新谷寛, 齊藤真司, 田中肇 “過冷却液体のレオロジー” 日本物理学会第 62 回年次大会, 札幌, 2007 年 9 月 24 日
- ★Kang Kim, Kunimasa Miyazaki and Shinji Saito “Slow dynamics of fluids in disordered media: Molecular dynamics study” Fukuoka International Workshop “Unifying Concepts in Glass Transition”, Fukuoka, Japan, November 22, 2007
- ★Kang Kim, Kunimasa Miyazaki and Shinji Saito “Slow dynamics of fluids in disordered media: Molecular dynamics study” Symposium on the 50<sup>th</sup> Anniversary of the Alder transition, Kanazawa, Japan, November 29, 2007
- ★金鋼, 宮崎州正, 齊藤真司 “ランダム媒体中のスローダイナミクス—ガラス転移から局在化転移へ—” 日本物理学会 2008 年秋季大会, 盛岡, 2008 年 9 月発表予定
- ★Kang Kim, Kunimasa Miyazaki, Shinji Saito “Slow dynamics in Random Matrix” International Conference “Unifying Concepts in Glass Physics IV”, 京都, 2008 年 11 月発表予定
- ★小林千草 齊藤真司 “シグナル伝達タンパク質 Ras の揺らぎと構造変化” 第 1 回分子科学討論会, 仙台, 2007 年 9 月 20 日
- ★小林千草 齊藤真司 “Ras の加水分解反応における揺らぎと構造変化” 第 45 回日本生物物理学会, 横浜, 2007 年 12 月 21 日

# 金属クラスターの電子構造と電子ダイナミクスの理論計算

## Theoretical Calculations of Electronic Structure and Electron Dynamics in Metal Clusters

○信定 克幸、久保田 陽二、野田 真史、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。

本研究は電子構造の解析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

特に金や銀などの貴金属と有機分子から構成される複合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。例えば、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。本研究課題では、金属-有機分子複合クラスターの電子物性（吸収・発光特性や磁氣的性質発現、触媒作用等）の解明を行う。

#### 電子ダイナミクスの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 (TDDFT) に基づく数値計算プログラムを開発してきた。昨年度に引き続き、高並列化大規模計算に向けたプログラムの開発及びこのプログラムを使って、十数ナノメートルサイズの貴金属クラスターや半導体ナノ構造の光誘起電子ダイナミクス（高次高調波発生や電流・スピントル発生等）のメカニズムを明らかにする。

### 2 研究方法、計算方法

金チオラートクラスターの構造最適化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

#### 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



を明示的に取り扱うことを回避し、更に反応分子と溶媒間の相互作用は誘電体モデルで近似的に取り扱うことにした。通常の電子状態計算では電子数を一定とするが、電気化学反応では反応分子と電極の間で電子の遣り取りが行われる為に、グランドカノニカルアンサンブルに対する電子状態計算を実行しなければならない。そのような電子状態計算を行うために、有限温度密度汎関数理論に基づいて、 $\mu$ 一定の電子状態計算手法の開発を行い、この計算手法を電気化学環境下におけるNO分子の電子状態計算に適用した。電気化学反応では、 $\mu$ を変えることによって反応分子の電荷状態が変化するが、我々の開発した計算手法を使えば、 $\mu$ の関数として電子状態（ここではNO分子の中性状態と1価陽イオン状態）が計算できることを示すことができた。また、今後この新しい計算手法を実在電気化学反応系へ適用することを見据えて、計算手法の拡張を行った。実在系に適用する場合、特に汎関数の選択と非平衡溶媒和の取り扱いが重要になると考え、より良い汎関数の選び方の一つを提案し、また近似的な反応座標を導入することで、非平衡溶媒和の効果を取り込むことができることも明らかにした。この改良を行った後、電気化学的環境下にあるNO分子の活性化エネルギーを計算したところ、実験値とも良い一致を示す結果を求めることに成功した。

#### 4 発表、出版実績または予定

1. Open-Boundary Cluster Model for Calculation of Adsorbate-Surface Electronic States, T. Yasuike and K. Nobusada, *Phys. Rev. B* 76, 235401-1-235401-12 (2007).
2. ★Oligomeric Gold Clusters with Vertex-Sharing Bi- and Triicosahedral Structures, K. Nobusada and T. Iwasa, *J. Phys. Chem. C* 111, 14279-14282 (2007).
3. Thiolate-Induced Structural Reconstruction of Gold Clusters Probed by  $^{197}\text{Au}$  Mössbauer Spectroscopy, K. Ikeda, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Iwasa, K. Nobusada, T. Tsukuda and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7230-7231 (2007).
4. Gold-thiolate core-in-cage cluster  $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]$  shows localized spins in charged states, T. Iwasa and K. Nobusada, *Chem. Phys. Lett.* 441, 268-272 (2007).
5. Efficient Numerical Method for Calculating Exciton States in Quantum Boxes, Y. Kubota and K. Nobusada, *Phys. Lett. A* 369, 128-131 (2007).
6. Electric currents in ring-shaped molecules induced by circularly polarized laser pulses, K. Nobusada and K. Yabana, *Comp. Phys. Comm.* 177, 54 (2007).
7. Electronic structure calculations at constant chemical potential toward the application to electrochemistry, K. Shiratori and K. Nobusada, *Comp. Phys. Comm.* 177, 47 (2007).
8. An efficient numerical method for exciton states in quantum boxes, Y. Kubota and K. Nobusada, *Comp. Phys. Comm.* 177, 43 (2007).
9. ★信定克幸、「特異な構造を持つ金チオラートクラスターの電子物性」、日本物理学会、札幌、2007.9.21-24 (招待講演)
10. ★K. Nobusada, “VERTEX-SHARING POLYICOSAHEDRAL GOLD CLUSTERS: A FIRST STEP TOWARD CLUSTER-ASSEMBLED MATERIALS”, *Trends in NanoTechnology*, September 3 - 7, 2007 (San Sebastian, Spain)
11. 安池智一、信定克幸、「量子開放系クラスターモデルによる表面吸着種の電子移動誘起デコヒーレンス」、第1回分子科学討論会、仙台、2007.9.17-20
12. 白鳥和矢、信定克幸、「化学ポテンシャルを指定した電子状態計算による電気化学反応解析手法の開発」、

第1回分子科学討論会、仙台、2007.9.17-20

13. ★岩佐豪、信定克幸、「チオール分子で架橋された双二十面体 Au<sub>25</sub> 二量体クラスターの電子物性予測」、第1回分子科学討論会、仙台、2007.9.17-20

14. ★根岸 雄一、岩佐 豪, Nirmalya K. Chaki, 信定 克幸, 佃 達哉、「Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> クラスターの構造と特異的安定性」、第1回分子科学討論会、仙台、2007.9.17-20

15. 安池智一、信定克幸、「量子開放系クラスターモデルによる表面吸着種の光誘起振動励起過程の核波束ダイナミクス」、日本物理学会 第63回年次大会、東大阪、2008.3.23-26

16.★野田真史、信定克幸、「時間依存密度汎関数法による巨大銀クラスターの光学応答計算」、日本物理学会 第63回年次大会、東大阪、2008.9.23-26

# 金属アセチリドクラスターの電子構造と幾何構造

## Electronic and geometric structures of metal acetylide clusters

○西 信之、十代 健、西條 純一、古屋 亜理 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

当研究室では、これまで様々な遷移金属アセチリド化合物からなるナノ粒子の合成を行ってきた。金属アセチリドは金属イオンと最も基本的な有機分子の $C_2^{2-}$ を組み合わせた化合物であり、金属原子と炭素分子との結合様式を調べるモデル化合物と捉えることもできる。結合様式の詳細を実験結果のみから得ることは難しく、理論計算を行ない実験結果と比較することが有効な手段である。

多くの金属アセチリドを合成している中、実験から興味深いナノ構造をとると判明した銅アセチリドに着目し、中心的に理論計算を進めている。銅アセチリドは、アセチレン分子の水素原子を銅原子に置換した「炭素銅」とも呼ばれる分子であり、1960年代には合成方法が報告されており、爆発性を有することが知られている。しかしながら、現在まで、結晶構造すら明らかになっていない未知な部分の多い化合物でもある。我々は、合成条件を最適化することにより、銅アセチリドの結晶を得ることに成功した。得られた結晶は、ナノサイズの針状結晶であり、言い換えれば、非常に簡単な分子である銅アセチリド分子が自己組織的にナノワイヤーへと結晶成長をすることを意味する。自己組織的なナノワイヤー合成法は、非常に簡便なナノ構造物構築法であり、大量合成など応用展開性も高い注目すべき方法論である。銅アセチリド分子のパッキング方法やナノワイヤーへの成長メカニズム、銅原子と $C_2^{2-}$ 分子の結合を解明することは、自己組織化を用いた他のナノワイヤー物質創製に繋がるものであると考えられ、非常に興味が持たれる。本年度は、銅アセチリドの自己組織化機構をさらに発展させ、金アセチリドなど他のアセチリド化合物の自己組織的なナノ構造物構築へと実験と理論の両面から研究を行っている。

### 2 研究方法、計算方法

銅アセチリドの結晶計算の場合は、周期的境界条件で固体結晶の電子状態を密度汎関数法 (DFT) を用いて計算した。PAW(Projector Augmented Wave) と GGA (Generalized Gradient Approximation) 近似において、基底関数として 520 eV までのエネルギーの平面波で展開した。結晶の対称性を考慮し、逆格子空間中の独立な逆格子点 216 kpoints でサンプリングして全エネルギーを計算している。計算パッケージとして VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) をソースファイルからコンパイルして用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 最適化構造

結晶構造が既知であるアルカリ金属アセチリドを初期構造として銅アセチリドの構造最適化を行なった。得られた最安定構造を図1に示す。最安定となった結

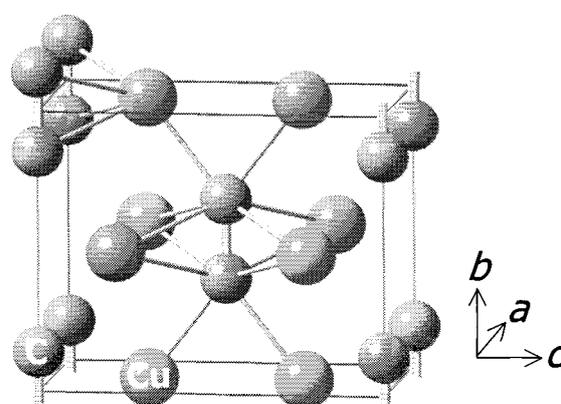


図1 銅アセチリドの最安定構造

晶構造はリチウムアセチリド( $C_2Li_2$ )を初期構造として計算したもので、空間群 *Immm* (No.71,  $Z=2$ )に属し、斜方晶系( $a=3.36$ ,  $b=4.56$ ,  $c=5.50$  Å)の単位格子を取る。炭素-炭素間の結合長は  $1.30$  Åであり、炭素 2 重結合と 3 重結合の中間の長さであった。銅アセチリドの結晶構造では、アセチレン分子の水素原子を銅で置換したアセチレン型分子がパッキングした構造をとらず、銅イオン( $Cu^+$ )と炭素分子陰イオン( $C_2^{2-}$ )のイオンパッキング的な特徴が強いと言える。実際、Bader の電荷密度解析を行なったところ、銅原子が $+0.6$ 、炭素原子が $-0.6$ の電荷を有していた。

### 3.2 粉末X線回折との比較

図 2 に合成した銅アセチリド結晶の粉末X線回折の実験データと理論計算から予測される回折パターンのシミュレーション結果を示す。粉末X線回折において、ピークの幅は Scherrer の式より結晶サイズに依存し、結晶サイズが小さくなるほど、ピークはブロードとなる。図 2 a は合成した銅アセチリドの実験結果であり、合成した結晶が異方的なナノワイヤー結晶となるため、幅広いピークと鋭いピークが混在していると考えられる。

DFT 計算による最安定構造を基に粉末X線の回折パターンを予測した (図 2 b)。ここで、銅アセチリドの結晶サイズを a 軸・c 軸方向には  $5$  nm、b 軸方向には  $40$  nm と仮定して、ピーク幅を見積もった。得られた回折パターンは、実験結果の主なピークをその幅を含めて再現した。炭素分子軸方向(b 軸方向)に長い結晶構造を仮定することで、粉末X線回折を再現できたことより、銅アセチリドナノワイヤーが炭素分子軸方向に異方的に結晶成長をしていることが予想できる。また、\*で示したピークが帰属できていないことより、合成したナノワイヤー粉末に異なる結晶系が混ざっていることも示唆される。

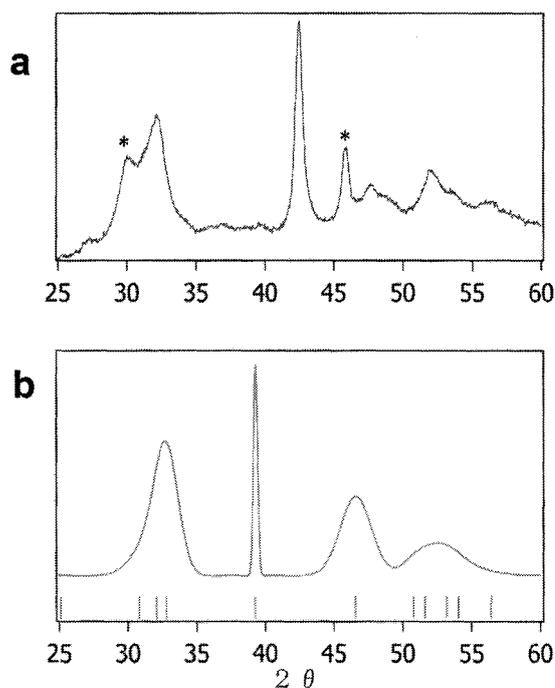


図 2 銅アセチリドの粉末X線回折  
 a ナノワイヤーの回折パターン (実験値)  
 b DFT 計算からのシミュレーション

## 4 発表、出版実績または予定

★ 「自己組織化を利用した金アセチリドナノ構造体の創成と構造評価」

古屋亜理、西條純一、沼尾茂悟、十代健、西信之

第 1 回分子科学討論会 2007 仙台 2007 年 9 月 宮城

# 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

## Molecular dynamics study of quantum and classical systems in the condensed phase

○岡崎 進、三上 泰治、山田 篤志、安藤 嘉倫 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

生体高分子や溶液などの凝集系の構造と動力学に対し、計算機シミュレーションの手法を用いて分子レベルの研究を行った。水溶液中のミセル分子や生体膜といった複雑な系に対して分子動力学計算から詳細な解析を行い、一方で、溶液中での振動緩和や化学反応に対して量子化された核の振動状態間遷移をもシミュレートできる方法論の確立およびマイクロな描像の解析を行った。本報告書ではこの中で、溶液中の化学反応において核を量子化したシミュレーションの方法論の提案およびその計算例を報告する[1]。

### 2 研究方法、計算方法

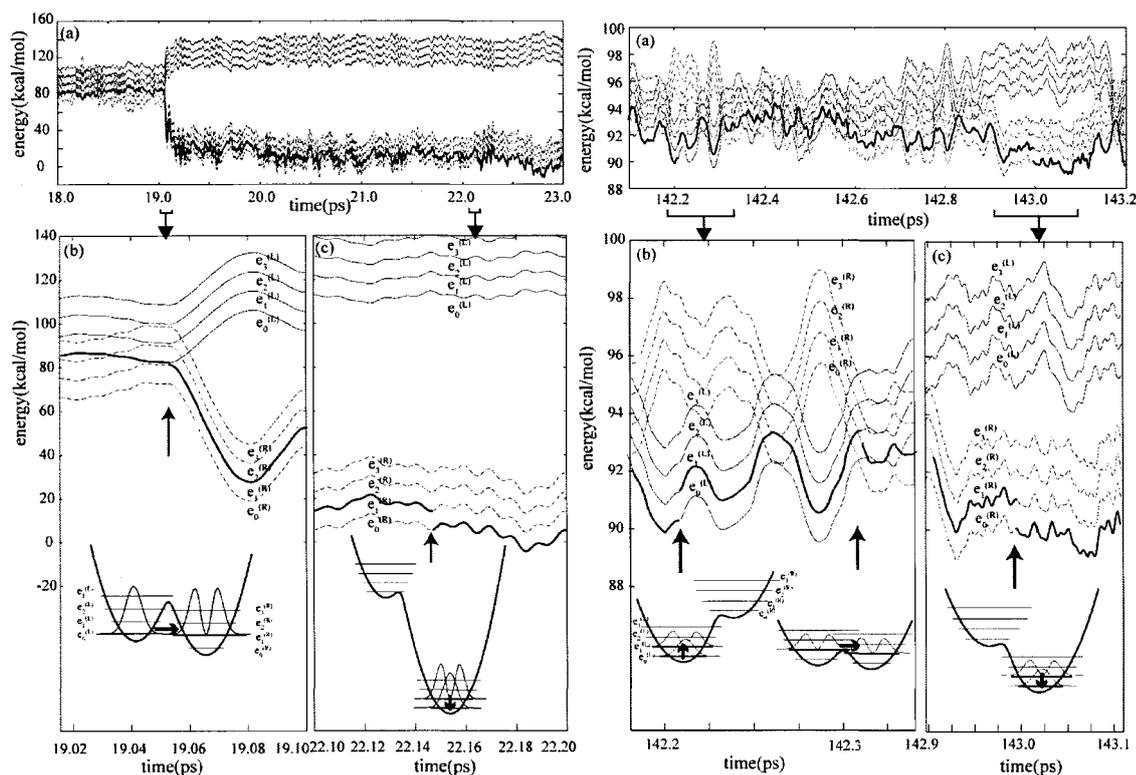
プロトン移動反応などに見られるように、化学反応において二重井戸型ポテンシャル面内でのトンネル、各井戸内で量子化された振動状態間の振動励起・緩和、および零点振動など、核の量子効果が重要である。溶液系においては、溶媒が溶質の二重井戸型ポテンシャル面を大きく変化させ、また溶質とエネルギーの授受を行ない反応を制御している。このような凝縮系の化学反応に量子効果を取り入れる計算手法として、注目する核の自由度を量子力学的に扱いその他の自由度を古典粒子として取り入れる量子古典混合近似がある。しかし従来の量子古典混合近似によるシミュレーションでは、系の反応物状態と生成物状態の区別がなされず、その状態間のデコヒーレンスが考慮されてこなかった。

そこで我々は、二重井戸型ポテンシャル内に、反応物と生成物、そしてそれらの振動状態、といった化学反応の概念に基づいた量子状態を定義し、量子古典混合近似の枠組においてそれらの状態の時間発展を記述する量子系の運動方程式を構築した。これまでに我々は、電子励起状態が重要な系に対する運動方程式を導出したが、今回の研究では、電子励起状態が重要でない系に対する運動方程式を導いた。さらにこの量子運動方程式および古典系の運動方程式を用いて量子古典混合系シミュレーションを構築した。ここで計算例において、古典系が量子系から受ける力を記述するための方法として、Surface Hopping 近似を適用した。Surface Hopping 近似では速いデコヒーレンス極限近似を仮定しており、我々の量子運動方程式と組み合わせることにより、溶媒分子は反応系の量子状態を区別し、ある一つの反応物または生成物の振動状態から力を受ける。この計算方法のメリットは、反応物と生成物という化学的に明らかに異なる状態間にデコヒーレンスの効果を取り入れられることに加え、解析に適した明快な化学反応の描像を与えることである。

### 3 研究成果

上記のように新たに提案した計算手法による計算例を図(A)(B)に示す。溶質はドナー原子 D、量子化した原子 Q、およびアクセプター原子 A から成り、Q が D 側から A 側へ移動する反応の 1 次元モデル系である。周囲に水分子 255 個を配置し周期境界条件を与え、温度 300K の NVT アンサンブルのシミュレーションを行なった。図は、反応物の振動エネルギー(細い点線)、生成物の振動エネルギー(細い実線)、および Surface Hopping 法により指定された量子状態(太い実線)の時間発展を表す。図(A)はプロトン移動反応の計算例を示す。

19.06ps にトンネル効果によりプロトンがポテンシャルバリアを通り抜けて生成物側の第一振動励起状態に移った。この時、溶質-溶媒相互作用が大きく変化し溶媒とダイナミクスが起こり生成物側が安定化され、その後振動緩和が起きて生成物側の振動基底状態に落ち着き反応が完了した。図(B)は Q が 10g/mol の粒子である場合の反応の計算例を示す。142.2ps に Q は振動励起により反応物側の振動基底状態から第一振動励起状態へ移り、その後 142.3ps にゆらぎの中で反応物と生成物のポテンシャル井戸が同程度の高さになった時、Q は生成物側の第一励起状態へ移り反応が起こった。最後に振動緩和が起きて生成物の振動基底状態に安定化された。この反応では振動励起によりポテンシャルバリアを越える熱活性による化学反応を示している。



図(A)トンネル効果による反応

(B)熱活性による反応

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] A. Yamada and S. Okazaki, Quantum Equation of Motion for Chemical Reaction Systems on an Adiabatic Double-well Potential Surface in Solution based on the Framework of Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics, *J. Chem. Phys.*, 128,044507(8pages) (2008)
- ★[2] N. Yoshii and S. Okazaki, A molecular dynamics study of structure and dynamics of surfactant molecules in SDS spherical micelle, *Condens. Matt. Phys.*, 10,573-578 (2007)
- ★[3] S. Kajimoto, N. Yoshii, J. Hobley, H. Fukumura and S. Okazaki, Electrostatic potential gap at the interface between triethylamine and water phases studied by molecular dynamics simulation, *Chem. Phys. Lett.*, 448,70-74 (2007)
- ★[4] Y. Okamoto, T. Mikami, N. Yoshii and S. Okazaki, A molecular analysis of the vibrational energy relaxation mechanism of the CN<sup>-</sup> ion in water based upon path integral influence functional theory combined with a dipole expansion of the solute-solvent interaction, *J. Mol. Liq.*, 134,34-39 (2007)

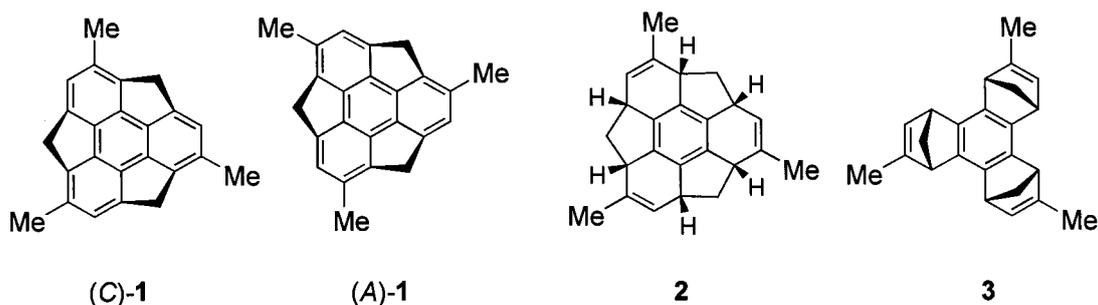
# ボウル型共役化合物の物性調査

## Properties of bowl-shaped aromatic compounds

○櫻井 英博 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

フラーレン部分骨格構造、あるいはカーボンナノチューブの先端構造に相当する、ボウル型共役化合物「バッキーボウル」は、単なるフラーレンやナノチューブのモデル化合物としてだけでなく、ボウル構造に立脚した独自の挙動、物性を示す。多くのバッキーボウルには、ボウルの3次元構造に由来するキラリティが存在する。この「ボウルキラリティ」は、バッキーボウル積層体の構造や物性に大きな影響を与えるだけでなくナノチューブの螺旋方向の制御にも関連するため、合成法の開発とともにその性質の理解は重要である。キラルボウルにおけるラセミ化過程はボウル反転挙動に相当するため、低温で速やかにボウル反転するキラルボウルにおいては、旋光度あるいは CD スペクトルの減衰を測定することによりボウル反転エネルギーを実測することができると考えられる。



そこで現在、以下の2点について検討を行っている。

- 1) バッキーボウル積層構造ならびに物性を予測するための、比較的負荷の低い計算手法の開発と評価
- 2)  $C_3$  対称バッキーボウルの中で最も単純なキラルボウルのひとつであるトリメチルスマネン (1) の合成実験に相応した 2 や 3 などを含めた関連物質のキラリティの予測、および実験値と比較することによる他のターゲット分子の設定ならびに合成計画へのフィードバック

1 については、来年度以後にまとめて報告する予定で、今年度は 2 について報告する。

### 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。これまでに構造最適化、ボウル反転障壁、および NMR スペクトルの計算において、実測値と計算値の比較的良好な相関が得られる基底関数として 6-311+G(d,p) を選択した。

### 3 研究成果

旋光度の計算結果と、室温付近ではラセミ化が進行しない 2、3 およびその誘導体について実測値との比較を行った結果比較的良好な一致を示し、特に置換基効果については良好な相関が得られたことから、今後の新

奇化合物の旋光度予想については、今回の精度の計算で充分であることが予想される。

一方、昨年度の計算結果により、室温付近でのラセミ化半減期が約9分と見積もられているトリメチルスマネン(1)については、低温での旋光度を測定する装置が入手できなかったが、計算値としては、2や3の誘導体等と比べて非常に大きな値が得られた。これは3次元に配置されている芳香環が、置換基の導入に依る歪みの影響を大きく受け、旋光度に反映しているものと考えられる。現在、骨格歪みと旋光度の関係およびCDスペクトルとの関係について精査しているところである。以上の知見は、バッキーボウル骨格においては、わずかな導入置換基の違いによってCDスペクトルが大きく変化し、ORDの絶対値の大きな物質をデザインすることが可能であることを意味している。

昨年度1のCDスペクトルの減衰について予備実験を行ったが、今年度再測定を行ったところ、283Kにおけるボウル反転障壁は21.6 kcal/molと求められ、計算予想値20.7-21.3 kcal/molより大きな値となった。現在様々な置換基を有する誘導体について合成を行っており、それらの計算値と実測値の相関から、最適な基底関数、計算手法の再検討が必要かもしれない。

#### 4 発表、出版実績または予定

学会発表：

- 1) (一部★) "Synthesis of Homochiral Buckybowl", S. Higashibayashi and H. Sakurai, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Awaji Island, July, 2007.
- 2) (一部★) "Tandem TOM/RCM Approach for the Construction of Chiral Buckybowl Framework", S. Higashibayashi and H. Sakurai, 17th International Symposium on Olefin Metathesis, Pasadena, USA, August, 2007.
- 3) (一部★) "Synthesis of Homochiral Buckybowl", S. Higashibayashi and H. Sakurai, 12th Asian Chemical Congress, Kuala Lumpur, Malaysia, August, 2007.
- 4) (一部★) "バッキーボウルのキラリティ制御"、櫻井英博、日本化学会第1回関東支部大会、首都大学東京、2007年9月
- 5) (一部★) "ホモキラルバッキーボウルの合成"、東林修平、櫻井英博、第37回構造有機化学討論会、北海道大学、2007年10月
- 6) (一部★) "Synthesis of Homochiral Buckybowl", H. Sakurai, China-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts, Beijing, China, January, 2008.
- 7) (一部★) "Versatile Synthesis of  $C_{3v}$  Symmetric Buckybowls", S. Higashibayashi, A. F. G. M. Reza, and H. Sakurai, 3rd International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability, Ohtsu, May, 2008.

発表論文：

- 1) (一部★) "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene", S. Higashibayashi and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

# 界面和周波分光の理論

## Theory of Interfacial Sum Frequency Generation

○森田 明弘<sup>1,2</sup>、石田 干城<sup>2</sup>、石山 達也<sup>1</sup>、Vladimir Sokolov<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>東北大学理学研究科、<sup>2</sup>分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

液体や高分子など柔らかい界面の研究において、実験的に得られる構造情報は非常に限られており、そこで分子シミュレーションによる研究が大きな役割を果たしてきた。しかし界面に対する分子シミュレーションの結果は、実験的な検証がしばしば困難であり、分子レベルの詳しい知見を与える実験との連携が望まれる。一方、近年液体や高分子界面を鋭敏に観測する手法として、可視 - 赤外の和周波発生分光法が広く用いられるようになった。申請者はこれまでに、分子シミュレーションの計算と和周波分光の実験を直接に比較することを可能とする新しい理論的方法論を開発してきた。本研究ではその方法論を発展させ、和周波発生に対する理論を精密化すると共に、液体や高分子界面などの理解にとって、理論と実験の新しい連携を拓くことを目的としている。

### 2 研究方法、計算方法

和周波発生分光を計算する方法論は、以前に本グループによって開発、実用化されたものであり、使用した分子シミュレーションのプログラムも自作のものである。和周波分光を計算する上で最も基本的な量は、振動数依存の非線形感受率であり、それを計算するには時々刻々における全系の分極率テンソルと双極子モーメントベクトルを求める必要がある。そのための分子モデリングも既存の分子力場を拡張する必要があり、電子状態計算に基づいて独自に開発したものをを用いている。

### 3 研究成果

本年度は和周波分光の理論解析を主に電解質水溶液界面の構造に応用し、表面近傍における特異的なイオン分布を実証する上での貢献を与えた。水溶液表面におけるイオンの分布は、Onsager 以来の誘電体理論から予想されるようにバルク中よりも常に小さいとは限らず、イオン種によって多様であることが近年主として理論計算から予想され、議論されてきた。それに対する実験的な検証を与えるうえで、和周波分光は非常に鋭敏な情報を与えるが、しかし得られたスペクトルを解釈するうえでの曖昧さが大きく、解釈にしばしば食い違いがみられるため、決定的な証拠となっていなかった。本研究では、分子シミュレーションによる界面構造と和周波分光の実験を直接に比較することによって、電解質界面におけるイオンの分布を実証する成果を与えた。たとえば、NaI 水溶液の場合には I<sup>-</sup>アニオンが気液界面に特異的に分布し、HCl 水溶液の場合には H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>カチオンが界面に分布することを理論と実験の両面から明らかにした。さらに、電解質が作る多様な電気二重層が水の和周波スペクトルに与える摂動の一般的なメカニズムを研究した。水溶液のような分子間相互作用の強い系での和周波スペクトルでは分子間の振動相関が著しく、従来から広く採用されてきたような、和周波スペクトルの強度を界面の濃度と平均分子配向の積として解釈する経験的な描像が破綻する。分子シミュレーションに基づく解析によって水溶液界面に対する和周波分光の解釈を与え、今後の界面電気二重層への応用に関する指針を得ることができた。

#### 4 発表、出版実績または予定

Akihiro Morita and Bruce C. Garrett, "Molecular Theory of Mass Transfer Kinetics and Dynamics at Gas/Water Interface," *Flu. Dyn. Res.* in press (2008).

Takayuki Miyamae, Akihiro Morita, and Yukio Ouchi, "First Acid Dissociation at an Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Interface with Sum Frequency Generation Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2010-2013 (2008).

★Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita, "Molecular Dynamics Analysis of Interfacial Structures and Sum Frequency Generation Spectra of Aqueous Hydrogen Halide Solutions," *J. Phys. Chem. A* **111**, 9277-9285 (2007).

★Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita, "Molecular Dynamics Study of Gas-Liquid Aqueous Sodium Halide Interfaces II. Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectra," *J. Phys. Chem. C* **111**, 738-748 (2007).

★Tatsuya Ishiyama and Akihiro Morita, "Molecular Dynamics Study of Gas-Liquid Aqueous Sodium Halide Interfaces I. Flexible and Polarizable Molecular Modeling and Interfacial Properties," *J. Phys. Chem. C* **111**, 721-737 (2007).

★A. Morita, "Local Interface Structure of Electrolyte Solutions Probed by Sum Frequency Generation and Molecular Simulation," 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Kyoto, Japan, Dec. 7-9, 2007.

V. V. Sokolov and A. Morita, "Accurate modeling of CH vibrations for the analysis of alkyl molecules," 第1回分子科学討論会、仙台、2007. 9. 17-20.

★石山達也、森田明弘、「分子動力学法による酸水溶液界面に対する和周波発生スペクトル計算」、第1回分子科学討論会、仙台、2007. 9. 17-20.

★森田明弘、「分子軌道計算に基づくモデリングと MD 計算の組み合わせによる界面和周波発生分光の第一原理的シミュレーション手法の開発」、分子研研究会「分子科学における連成シミュレーションの基礎理論と応用」、岡崎、2007. 8. 29-31.

★A. Morita, T. Ishiyama, "Computational Analysis of Interfacial Sum Frequency Generation Spectroscopy," 234th ACS National Meeting, Symposium on "Recent Advances in Studies of Molecular Processes at Interfaces", Boston, MA, USA, Aug. 19-23. 2007.

★A. Morita, "Molecular dynamics study of interfacial sum frequency generation spectroscopy," 12th Korea-Japan Joint Symposium on Frontiers of Molecular Science, Jeju, Korea, Jul. 5-7, 2007.

★石山達也、森田明弘、「和周波発生分光でプローブされる水溶性界面の電気二重層構造」、第10回理論化学討論会、名古屋、2007. 5. 14-16.

石田千城、森田明弘、"Building Molecular Modeling Strategy: Charge Response Kernel Comprising Density Functional Theory and the Treatment of Conformational Effect on it", 第10回理論化学討論会、名古屋、2007. 5. 14-16.

## 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 2008 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 188 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. Theoretical Study of the Electronic Spectra of Oxidized and Reduced States of Lumiflavin and its Derivative  
YOONG-KEE CHOE, SHIGERU NAGASE, KICHISUKE NISHIMOTO  
/ J Comput Chem 28 : 727-739, 2007
2. UV Protection and Singlet Oxygen Quenching Activity of Aloesaponrain I  
Shin-ichi Nagaoka, Akiko Fujii, Megumi Hino, Mai Takemoto, Misaki Yasuda, Mariko Mishima, and Keishi Ohara, Akane Masumoto and Hidemitsu Uno, Umpei Nagashima  
/ J phys.Chem.B111(2007)13116-13123
3. Discrimination of Class I Cyclobutane Pyrimidine Dimer Photolyase from Blue Light Photoreceptors by Single Methionine Residue  
Yuji Miyazawa, Hiroataka Nishioka, Kei Yura, Takahisa Yamato,  
/ Biophysical Journal Volume 94 March 2008 2194-2203
4. Stress tensor analysis of the protein quake of photoactive yellow protein  
Kana Koike, Kazutomo Kawaguchi and Takahisa Yamato  
/ Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10, 1400-1405
5. A simple approach to temperature dependence of strain energy : application to GaN-based semiconductors  
T.ITO, T.ARAKI, T.AKIYAMA and K.NAKAMURA  
/ J.Cryst.Growth 301-302(2007)62-66.
6. An empirical potential approach to the structural stability of InAs stacking-fault tetrahedron in InAs / GaAs (111)  
H.JOE, T.AKIYAMA, K.NAKAMURA, K.KANISAWA and T.ITO  
/ J.Cryst.Growth 301-302(2007)837-840.
7. A Monte-Carlo simulation study of twinning formation in InP nanowires  
K.SANO, T.AKIYAMA, K.NAKAMURA and T.ITO  
/ J.Cryst.Growth 301-302(2007)862-865.

8. Orientation and size dependence on structural stability in silicon nanowires :  
A transferable tight-binding calculation study  
S.Maeda, T.Akiyama, K.Nakamura and T.Ito  
/ J.Cryst.Growth 301-302(2007)871-875.
9. An Empirical Interatomic Potential Approach to Structural Stability of ZnS and ZnSe  
Nanowires  
T.AKIYAMA, K.SANO, K.NAKAMURA and T.ITO  
/ Jpn.J.Appl.Phys.46(2007)1783-1787.
10. Structures and energetics of ZnO,ZnS,ZnSe nanowires : an empirical interatomic  
potential approach  
T.AKIYAMA, K.SANO, K.NAKAMURA and T.ITO  
/Proceedings of the 28-th International Conference of Physics of Semiconductors  
(2007)55-56
11. Impact of oxidation-induced strain on microscopic processes related to oxidation  
reaction at the SiO<sub>2</sub>/Si(100)interface  
T.Akiyama, H.Kageshima, M.Uematsu and T.Ito  
/ Phys.Rev.B77 (2008)115356-1-5.
12. Electronic structures and optical properties of GaN and ZnO nanowires from  
first principles.  
T.Akiyama, K.Nakamura, T.Ito and A.J.Freeman  
/ J.Phys : Conf.Series 100 (2008) 52056-52058
13. Extension of the Core-Valence-Rydberg B3LYP Functional to Core-Excited-State  
Calculations of Third-Row Atoms  
Ayako Nakata, Yutaka Imamura, and Hiromi Nakai  
/J.Chem.Theory Comput.2007,Vol 3,Num 4, 1295-1305
14. Theoretical Design of Monofunctional Psoralen Compounds in Photochemotherapy  
Ayako Nakata, Takeshi Baba, Hiromi Nakai  
/Bull.Chem.Soc.Jpn.Vol 80,No.7,1341-1349 (2007)
15. Alternative linear-scaling methodology for the second-order Moller-Plesset  
perturbation calculation based on the divide-and-conquer method  
Masato Kobayashi, Yutaka Imamura, and Hiromi Nakai  
/J.Chem.Phys. Vol 127,No 7,074103 (2007)
16. Development of Analytic Energy Gradient Method in Nuclear Orbital Plus Molecular  
Orbital Theory  
MINORU HOSHINO, YASUHIRO TSUKAMOTO, and HIROMI NAKAI  
/Int.J.Quant.Chem,Vol 107,2575-2585 (2007)

17. Theoretical Determination of Hypervalent Bond Energy of 10-S-3 Sulfurane Derivatives  
Yusuke Yamauchi, Kin-ya Akiba, and Hiromi Nakai  
/Chem. Lett, Vol.36, No.9, 1120-1121 (2007)
18. Implementation of Divide-and-Conquer Method Including Hartree-Fock Exchange Interaction  
TOMOKO AKAMA, MASATO KOBAYASHI, HIROMI NAKAI  
/J. Comput. Chem, 28 : 2003-2012 (2007)
19. Description of Core Excitations by Time-Dependent Density Functional Theory with  
Local Density Approximation, Generalized Gradient Approximation,  
Meta-Generalized Gradient Approximation, and Hybrid Functionals  
YUTAKA IMAMURA, TAKAO OTSUKA, HIROMI NAKAI  
/J. Comput. Chem. 28 : 2067-2074 (2007)
20. Energy density analysis of the chemical bond between atoms in perovskite-type hydrides  
Yoshifumi Shinzato, Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga, Takeshi Baba, Hiromi Nakai  
/J. Alloys Compd, 446-447, 96-100 (2007)
21. Isotope effect in dihydrogen-bonded systems: application of the analytical energy gradient  
method in the nuclear orbital plus molecular orbital theory.  
H. Nakai, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto and M. Hoshino  
/Mol. Phys, Vol 105, 19-22, 2649-2657 (2007)
22. Is the divide and conquer Hartree-Fock method valid for calculations of delocalized systems?  
T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi and H. Nakai  
/Mol. Phys, Vol 105, 19-22, 2799-2804 (2007)
23. A unified approach to the analysis of the chemical bond in hydrides and hydrocarbons  
Yoshifumi Shinzato, Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga, Takeshi Baba, Hiromi Nakai  
/Acta Materialia, 55, 6673-6680 (2007)
24. New expression of the chemical bond in perovskite-type metal oxides  
Y. Shinzato, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai  
/Material Science Forum, 561-565, 1823-1826 (2007)
25. Analysis on Excitation of Molecules with  $I_h$  Symmetry:  
Frozen Orbital Analysis and General Rules  
Takeshi Baba, Yutaka Imamura, Munehiko Okamoto, and Hiromi Nakai  
/The Chemical Society of Japan Chemistry Letters Vol.37 No.3 322-323 (2008)
26. Molecular orbital propagation to accelerate self-consistent-field convergence in an initial molecular  
dynamics simulation  
Teruo Atumi and Hiromi Nakai  
/J. Chem. Phys., Vol. 128, No. 9, 094101 (2008)
27. Natural Bond Orbital-Based Energy Density Analysis for Correlated Methods:  
Second-Order Moller-Plesset Perturbation and Coupled-Cluster Singles and Doubles  
YUTAKA IMAMURA, TAKESHI BABA, HIROMI NAKAI

- /Int.J.Quant.Chem, 108, 1316-1325 (2008)
28. Estimation of Redox Potential of Strained Si by Density Functional Theory Calculation  
Kaoruho Sakata, Shoji Ishizaki, Hiromi Nakai, and Takayuki Homma  
/J.Phys.Chem.C, 112, 3538-3542 (2008)
29. Colle-Salvetti-Type Correction for Electron-Nucleus Correlation in the Nuclear Orbital Plus  
molecular orbital Theory  
YUTAKA IMAMURA, HIROYOSHI KIRYU, HIROMI NAKAI  
/J.Comput.Chem., 29 : 735-740 (2008)
30. Energy density analysis for second-order Moller-Plesset perturbation theory and coupled  
cluster theory with singles and doubles : Applications to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub> complexes  
Y.Imamura and H.Nakai  
/J.Comput.Chem., in press.
31. Application of the Sakurai-Sugiura projection method to core-excited-state calculation by  
time-dependent density functional theory  
T.Tsuchimochi, M.Kobayashi, A.Nakata, Y. Imamura, and H.Nakai  
/J.Comput.Chem., in press
32. 表面-分子相互作用系の量子化学計算に関する最近の動向  
中井浩巳  
/表面科学、Vol.28 No.3 150-159 (2007)
33. 原子核と電子の波動関数を同時に決定するための non-Born-Oppenheimer 理論 : NOMO 理論  
中井浩巳、星野稔  
/Mol.Sci, 1,A0010 (2007)
34. Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory : Simultaneous Determination of  
Nuclear and Electronic Wave Functions Without Born-Oppenheimer Approximation  
HIROMI NAKAI  
/Int. J. Quant. Chem. 107, 2849-2869 (2007)
35. New expression of the chemical bond in hydrides using atomization energies  
Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba, and H.Nakai  
/Adv. Quant. Chem./54, 145-160 (2008)
36. Hybrid Density Functional Study of Ligand Coordination Effects on the Magnetic  
Couplings and the Dioxygen Binding of the Models of Hemocyanin  
YU TAKANO, KIZASHI YAMAGUCHI  
/Int.J.Quant.Chem, 107, 3103-3119 (2007)
37. Theoretical analysis of the electronic asymmetry of the special pair in the photosynthetic reaction  
center : Effect of structural asymmetry and protein environment  
Hideki Yamasaki, Haruki Nakamura, Yu Takano  
/Chem.Phys.Lett, 447, 324-329 (2007)

- 38.Theoretical Studies on Electronic Structures and Chemical Indices of the Active Site of Oxygenated and Deoxygenated Hemerythrin  
Yu Takano, Hiroshi Isobe, and Kizashi Yamaguchi  
/Bull.Chem.Jpn.Soc (2008)
- 39.Nonequilibrium molecular dynamics methods for computing the thermal conductivity : Application to amorphous polymers  
Takamichi Terao, Enrico Lussetti, and Florian Muller-Plathe  
/Phys.Rev.E75,057701-1-057701-4 (2007)
- 40.Nonequilibrium Molecular Dynamics Calculation of the Thermal Conductivity of Amorphous Polyamide-6,6  
Enrico Lussetti, Takamichi Terao, and Florian Muller-Plathe  
/J.Phys.Chem. B111. 11516-11523 (2007)
- 41.Charge-Transfer Excitations in One-Dimensional Dimerized Mott Insulators  
Nobuya Maeshima, and Kenji Yonemitsu  
/J.Phys.Soc.Jpn.Vol.76,No.7 (2007)
- 42.How Many Elementary Processes Are Involved in Base-and Acid-Promoted Aldol Condensations?  
Shinichi Yamabe, Kohji Hirahara, and Shoko Yamazaki  
/Eur.J.Org.Chem.6070-6077 (2007)
- 43.Canonical transformation theory from extended normal ordering  
Takeshi Yanai and Garnet Kin-Lic Chan  
/J.Chem.Phys.127,104107 (2007)
- 44.Scheme of detecting microscopic inhomogeneity in binary liquid mixtures  
utilizing resonantly coupled vibrational modes  
Hajime Torii  
/J.Chem.Phys.127(5),054508/1-4 (2007)
- 45.Comparison of different potential models in the calculations of the infrared and polarized Raman spectra and the transient infrared absorption anisotropy of the OH stretching mode of liquid water  
Hajime Torii  
/J.Mol.Liq.136(3),274-280 (2007)
- 46.Vibrational spectroscopic signature indicating the mixing of the cis conformers in liquid N-methylformamide  
M.Yoshida and H.Torii  
/Computing Letters 3(2-4), 449-455 (2007)
- 47.Singlet Biradical Character of Phenalenyl-Based Kekule' Hydrocarbon with Naphthoquinoid Structure  
T.Kubo, A.Shimizu, M.Uruichi, K.Yakushi, M.Nakano, D.Shiomi, K.Sato,T.Takui,Y.Morita  
K.Nakasuji  
/Org.Lett. 9, 81-84 (2007)

48. Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons  
K.Kamada, K.Ohta, T.Kubo, A.Shimizu, Y.Morita, K.Nakasuiji, R.KIshi, S.Ohta, S-I Furukawa, H.Takahashi, and M.Nakano  
*/Angew.Chem.Int.Ed.* 46,3544-3546 (2007)
49. Non-equilibrium molecular dynamics simulation study on permeation phenomena of LJ particles in slit-shaped membranes with periodic belt-like heterogeneous surfaces Ken-ichiro Yonemori, Atushi Takitani, Shin-ichi Furukawa, Tomoshige Nitta, Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano  
*/Fluid Phase Equilibria*, 257, 190 (2007)
50. Molecular simulation study on adsorption of methanol/water mixtures in mesoporous silicas modified pore surface silylation  
Naoki Aoyama, Tsukasa Yoshihara, Shin-ichi Furukawa, Tomoshige Nitta, Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano  
*/Fluid Phase Equilibria*, 257, 212 (2007)
51. 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*, 581-588 (2007)
52. 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, 084508-1-10 (2007)
53. Theoretical study on the second hyperpolarizabilities of phenalenyl radical systems involving acetylene and vinylene linkers: diradical character and spin multiplicity dependences.  
S.Ohta, M.Nakano, T.Kubo, K.Kamada, K.Ohta, R.Kishi, N.Nakagawa, B.Champagne, E.Botek, A.Takebe, S.Umezaki, M.Nate, H.Takahashi, S.Furukawa, Y.Morita, K.Nakasuiji, K.Yamaguchi  
*/J.Phys.Chem.A*, 111, 3633-3641 (2007)
54. Static polarizabilities ( $\alpha$ ) and second hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) of one-dimensional hydrogen-bonded formamides  
Ryohei Kishi, Shin-ya Umezaki, Akihito Takebe, Masahito Nate, Hideaki Takahashi and Masayoshi Nakano  
*/Computing Letters*, 3, 251-256 (2007)
55. Second hyperpolarizability of zethrenes  
Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Akihito Takebe, Masahito Nate, Hideaki Takahashi Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, and Edith Botek

- /Computing Letters, 3, 333-338(2007)
- 56.Theoretical Study on the Polarizabilities of Molecules in Solution by the Quantum Mechancial/Molecular Mechanical Approach: Comparison with the Polarizable Continuum Model, Hideki Takahashi, Masahiro Kitaura, Ryohei Kishi, Suguru Ohta, Rika Okaji, Shin-ichi Furukawa and Masayoshi Nakano  
/Computing Letters,3,441-448(2007)
- 57.First and second hyperpolarizabilities of donor-acceptor disubstituted diphenalenyl radical systems M.Nakano, S.Ohta, K.Tokushima, R.Kishi, T.Kubo, K.Kamada, K.Ohta, B.Champagne, E.Botek, H.Takahashi  
/Chem.Phys.Lett.443,95-101(2007)
- 58.Syntheses and Characterizations of Acetylene-Linked Bisphenalenyl and Its Charge Transfer Complex Takashi Kubo, Yuko Goto, Mikio Uruichi, Kyuya Yakushi, Masayoshi Nakano, Akira Fuyuhiko, Yasushi Morita and Kazuhiro Nakasuji  
/Chemistry-An Asian Journal,2,1370-1379(2007)
- 59.Relationship between Third-Order Nonlinear Optical Properties and Magnetic Interactions in Open-Shell Systems : A New Paradigm for Nonlinear Optics Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Suguru Ohta, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Edith Botek, and Benoît Champagne  
/Phys.Rev.Lett,99,033001(2007)
- 60.Second Hyperpolarizabilities of Singlet Polycyclic Diphenalenyl Radicals : Effects of the Nature of the Central Heterocyclic Ring and Substitution to Diphenaleyl Rings Masayoshi Nakano, Nozomi Nakagawa, Ryohei Kishi, Suguru Ohta, Masahito Nate, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, Edith Botek, Yasushi Morita, Kazuhiro Nakasuji, Kizashi Yamaguchi  
/J.Phys.Chem.A,111,9102-9110(2007)
- 61.Finite-field spin-flip configuration interaction calculation of the second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems R.Kishi, M.Nakano, S.Ohta, A.Takebe, M.Nate, H.Takahashi, T.Kubo,K.Kamada, K.Ohta, E.Botek, B.Champagne  
/J.Chem.Theory Comput.,3,1699-1707(2007)
- 62.Molecular orientation effects on two-photon absorption spectra of dimer systems Suguru Ohta, Masayoshi Nakano, Masahito Nate, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi  
/Chem.Phys.Lett.448,99-105(2007).
- 63.Multi-scale simulations for materials and life sciences Frederic Castet, Benoit Champagne, Masayoshi Nakano and Hideaki Takahashi  
/edited by G. Maroulis and T. Simos : CP963, Vol.1, Computational Methods in Sciece and Engineering, Theory and Computation : Old Problems and New Challenges, AIP, 350-378(2007)

64. Second Hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) of 1,3-Dipole Systems : Diradical Character Dependence of  $\gamma$   
 Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Akihito Takebe, Masahito Nate, Hideaki Takahashi,  
 Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoit Champagne, and Edith Botek  
 /edited by G. Maroulis and T. Simos : CP963, Vol.1, Computational Methods in Science and  
 Engineering, Theory and Computation :  
 Old Problems and New Challenges, AIP, 102-105 (2007)
65. Theoretical study on the second hyperpolarizability of open-shell singlet one-dimensional systems with  
 a charged defect  
 Akihito Tanabe, Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Masahito Nate, Hideaki Takahashi,  
 Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, Edith Botek  
 /Chem. Phys. Lett. 451, 111-115 (2008)
66. Cooperative effects in static polarizabilities and second hyperpolarizabilities of hydrogen-  
 bonded 4-pyridones  
 Ryohei Kishi, Shin-ya Umezaki, Hitoshi Fukui ; Takuya Minami, Kazuki Kubota,  
 Hideaki Takahashi, Masayoshi Nakano  
 /Chem. Phys. Lett. 454, 91-96 (2008)
67. Intermolecular interaction effects on the second hyperpolarizability of open-shell singlet  
 diphenalenyl radical dimer  
 Masayoshi Nakano, Akihito Takebe, Ryohei Kishi, Hitoshi Fukui, Takuya Minami,  
 Kazuki Kubota, Hideaki Takahashi, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta,  
 Benoît Champagne, Edith Botek  
 /Chem. Phys. Lett. 454, 97-104 (2008)
68. Investigation of the dominant hydration structures among the ionic species in aqueous solution :  
 Novel quantum mechanics/molecular mechanics simulations combined with the theory of energy  
 representation  
 Hideaki Takahashi, Hajime Ohno, Toshihiko Yamauchi, Ryohei Kishi, Shin-ichi Fukawa,  
 Masayoshi Nakano, and Nobuyuki Matubayasi  
 /J. Chem. Phys. 128, 064507-1-12 (2008)
69. Theory of chemical bonds in metallo-enzymes VI : Manganese-oxo bonds in the  
 photosynthesis II system,  
 K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami,  
 M. Okumura,  
 /Polyhedron, 26 (2007) 2216-2224.
70. Theoretical studies of magnetic interaction of stable organic-radicals  
 grafted on the Au slab cluster,  
 M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami and K. Yamaguchi,  
 /Polyhedron, 26 (2007) 2179-2182.

71. Theoretical studies of intermolecular parameters in  $b\text{-Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  crystal and its spin frustration,  
T. Kawakami, M. Shoji, T. Taniguchi, Y. Nishimura, M. Takenaka, K. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi,  
In Multifunctional Conducting Molecular Materials, G. Saito et al. Eds, RSC /Publishing, UK, pp.101-104 (2007).
72. Theoretical studies of radical spin arrangements in the cavity of nanoporous complexes,  
T. Kawakami, S. Takamizawa, M. Takenaka, Y. Nishimura, Y. Kitagawa, M. Okumura, W. Mori and K. Yamaguchi,  
/Polyhedron, 26 (2007) 2367-2374.
73. Theoretical studies on relation among structures, electronic structures and magnetic interactions in MMX complexes,  
Y. Kitagawa, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi,  
/Polyhedron, 26 (2007) 2154-2160.
74. Approximately spin-projected geometry optimization method and its application to di-chromium systems  
Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi,  
/Chem. Phys. Lett., 442 (2007) 445-450.
75. Geometry optimization method based on approximate spin projection and its application to  $\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OO}$ , and active site of urease,  
Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, Y. Nakanishi, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi,  
/Int. J. Quant. Chem., 107 (2007) 3094-3102.
76. Geometry Optimization without Spin Contamination Error - Approximately Spin Projected Optimization Method -,  
Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi,  
/AIP conference proceedings, 2007, 963, 334-337.
77. Preparation, structure, and magnetic interaction of a  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ -bridged  $[\text{2-(3-pyridyl)(nitronyl nitroxide)-Mn}(\text{hfac})_2]_2$  chain complex,  
K. Okada, S. Beppu, K. Tanaka, M. Karatsu, K. Furuichi, M. Kozaki, S. Suzuki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi,  
/Chem. Commun., 2007, 2485-2487.
78. Quantum spin correction scheme based on spin-correlation functional for Kohn-Sham spin density functional theory  
S. Yamanaka, R. Takeda, K. Nakata, T. Takada, M. Shoji, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi,

- /J. Magn. Magn. Mater.*, 310, 2007, e492-e494.
79. Density functional study of manganese dimer,  
S. Yamanaka, T. Ukai, K. Nakata, R. Takeda, M. Shoji, T. Kawakami,  
T. Takada, K. Yamaguchi,  
*/Int. J. Quant. Chem.*, 107 (2007) 3178-3190.
80. Ab initio calculation of the Dzyaloshinskii-Moriya parameters :  
Spin-orbit GSO-HF, DFT, and CI approaches,  
R. Takeda, S. Yamanaka, M. Shoji, K. Yamaguchi,  
*/Int. J. Quant. Chem.* 107, 2007, 1328-1334.
81. Ab initio studies on the zero-field splitting parameters of manganese  
porphyrin complexes,  
R. Takeda, K. Koizumi, M. Shoji, H. Nitta, S. Yamanaka, M. Okumura,  
K. Yamaguchi,  
*/Polyhedron*, 26 (2007) 2309-2312.
82. Spin-optimized resonating Hartree-Fock configuration interaction,  
R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi,  
*/Int. J. Quant. Chem.*, 107 (2007) 3219-3227.
83. Theory of chemical bonds in metalloenzymes III: Full Geometry Optimization  
and Vibration Analysis of Ferredoxin-Type [2Fe-2S] Cluster  
M. Shoji, K. Koizumi, T. Taniguchi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura,  
K. Yamaguchi,  
*/Int. J. Quant. Chem.*, 107, 116-133 (2007).
84. Theory of chemical bonds in metalloenzymes IV: Hybrid-DFT study of  
Rieske-type [2Fe-2S] cluster  
M. Shoji, K. Koizumi, T. Taniguchi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura,  
K. Yamaguchi,  
*/Int. J. Quant. Chem.*, 107, 609-627 (2007).
85. A GSO-HDFT study of the noncollinear spin structures of [2Fe-2S] cluster,  
M. Shoji, K. Koizumi, R. Takeda, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura  
and K. Yamaguchi,  
*/Polyhedron*, 26 (2007) 2335-2341.
86. Theory of chemical bonds in metalloenzymes. IX. Theoretical study on the  
active site of the ribonucleotide reductase and the related species,  
M. Shoji, H. Isobe, Y. Takano, Y. Kitagawa, S. Yamanaka,  
M. Okumura, K. Yamaguchi  
*/Int. J. Quant. Chem.*, 107 (2007) 3250-3265.

87. Assignments of the Mossbauer spectra of an inorganic [8Fe-7S] complex based on the first-principle calculations,  
M. Shoji, T. Saito, R. Takeda, Y. Kitagawa, T. Kawakami,  
S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi,  
*/Chem. Phys. Lett.*, 446 (2007) 228-232.
88. Theoretical studies on the ferromagnetism of  $[M(C_5(CH_3)_5)_2]^+[TCNQ]^-$  (M=Fe, Mn, and Cr), and  $[M(C_5(CH_3)_5)_2]^+[TCNE]^-$ ,  
K. Koizumi, M. Shoji, Y. Kitagawa, R. Takeda, T. Kawakami, M. Okumura  
and K. Yamaguchi,  
*/Polyhedron*, 26 (2007) 2135-2141.
89. Theoretical studies of d-d magnetic interaction in organic superconductors,  
M. Takenaka, Y. Nishimura, T. Kawakami, Y. Kitagawa, M. Okumura,  
K. Yamaguchi,  
*/Polyhedron*, 26 (2007) 2304-2308.
90. Theoretical study of the change in the magnetism and conductivity of diethylspirobiphenalenyl,  
M. Takenaka, T. Taniguchi, T. Kawakami, Y. Kitagawa,  
M. Okumura, K. Yamaguchi,  
*/Chem. Lett.*, 36 (2007) 1000-1001.
91. CASCI-DFT studies of phenalenyl radical system,  
T. Ukai, K. Nakata, S. Yamanaka, T. Kubo, Y. Morita, T. Takada, K. Yamaguchi,  
*/Polyhedron*, 26 (2007) 2313-2319.
92. A CAS-DFT study of fundamental degenerate and nearly degenerate systems  
T. Ukai, K. Nakata, S. Yamanaka, T. Takada, K. Yamaguchi,  
*/Mol. Phys.* 105 (2007) 2667-2679.
93. Theoretical study on the second hyperpolarizabilities of phenalenyl radical systems involving acetylene and vinylene linkers :  
Diradical character and spin multiplicity dependences,  
S. Ohta, M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, R. Kishi, N. Nakagawa, B. Champagne,  
E. Botek, A. Takebe, S. Umezaki, M. Nate, H. Takahashi, S. Furukawa, Y. Morita,  
K. Nakasuji, K. Yamaguchi  
*/J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 3633-3641.
94. Second hyperpolarizabilities of singlet polycyclic diphenalenyl radicals :  
Effects of the nature of the central heterocyclic ring and substitution to diphenalenyl rings,  
M. Nakano, N. Nakagawa, R. Kishi, S. Ohta, M. Nate, H. Takahashi, T. Kubo,  
K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, Y. Morita, K. Nakasuji, K. Yamaguchi  
*/J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 9102-9110.

95. Theoretical study of the two-photon absorption properties of several asymmetrically substituted stilbenoid molecules.  
K. Ohta, L. Antonov, S. Yamada, and K. Kamada  
*J. Chem. Phys.*, 127, 084504 (2007)
96. Two-Photon Absorption Properties of Dehydrobenzo[12]annulenes and Hexakis(phenylethynyl)benzenes: Effect of Edge-Linkage  
K. Kamada, L. Antonov, S. Yamada, K. Ohta, T. Yoshimura, K. Tahara, A. Inaba, M. Sonoda, and Y. Tobe  
*ChemPhysChem* 8, 2671-2677 (2007).
97. Hybrid density functional study of ligand coordination effects on the magnetic couplings and the dioxygen binding of the models of hemocyanin,  
Y. Takano, K. Yamaguchi,  
*Int. J. Quant. Chem.*, 107 (2007) 3103-3119.
98. A self-consistent first-principles calculation scheme for correlated electron systems,  
K. Kusakabe, N. Suzuki, S. Yamanaka, K. Yamaguchi,  
*J. Phys. : Condens. Matter*, 19 (2007) 445009.
99. A Mechanism for the Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Allene : A Theoretical Study  
Y. Abe, K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Suginome, M. Murakami, Y. Ito,  
*Organometallics*, 27, 1736-1742 (2008)
100. Atomic, Molecular, and Optical Physics  
T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J. R. Harries, G. Pruemper, H. Tanaka, K. Ueda  
*Phys. Rev. A*, 77, 012709-1-4 (2008)
101. Investigation of the Electronic Spectra and Excited-State Geometries of Poly (para-phenylene vinylene) (PPV) and Poly (para-phenylene) (PP) by the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction (SAC-CI) Method  
Biswajit Saha, Masahiro Ehara, and Hiroshi Nakatsuji  
*J. Phys. Chem. A*, 111, 5473-5481 (2007)
102. Electronic excitations of fluoroethylenes  
Sundaram Arulmozhiraja and Masahiro Ehara  
*J. Chem. Phys.* 126, 044306-1-10 (2007)
103. Red Light in Chemiluminescence and Yellow-Green Light in Bioluminescence : Color-Tuning Mechanism of Firefly, *Photinus pyralis*, Studied by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method  
Naoki Nakatani, Jun-ya Hasegawa, and Hiroshi Nakatsuji  
*J. Am. Chem. Soc.* 129, 8756-8765 (2007)

- 104.SAC-CI theoretical study on the excited states of lumiflavin :Strucure,excitation spectrum,  
and salvation effect  
Jun-ya Hasegawa, Sareeya Bureekaew, Hiroshi Nakatsuji  
/J.Photochem.Photobiology A :Chemistry, 189, 205-210 (2007)
- 105.Excited States of GFP Chromophore and Active Site Studied by the SAC-CI Method : Effect of  
Protein·Environment and Mutations  
J.Hasegawa, K.Fujimoto, B.Swerts, T.Miyahara, and H.Nakatsuji  
/J.Comput.Chem. 28, 2443-2452 (2007)
- 106.Raman scattering and lattice stability of NaAlH<sub>4</sub> and Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>  
H.Yukawa, K.Komiya, R.Rong, Y.Shinzato, N.Morisaku, R.Sekine, M.Morinaga  
/J.Alloys Comp. 446-447 (31), 237-241, (2007)
- 107.A unified approach to the analysis of the chemical bond in hydrides and hydrocarbons  
Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, T.Baba, H.Nakai  
/Acta Materialia, 55(20), 6673-6680, (2007)
- 108.Phase stability change with Zr content in beta-type Ti-Nb alloys  
M.Abdel-Hady, K.Fuwa, K.Hinoshita, H.Kimura, Y.Shinzato, M.Morinaga  
/Scripta Materialia, 57(11), 1000-1003, (2007)
- 109.Energy Density Analysis of the Chemical Bond Between Atoms in Pervoskite-type  
Hydrides  
Yoshifumi Shinzato, Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga, Takeshi Baba, Hiromi Nakai  
/J.Alloys Comp. 446-447 (31), 96-100, (2007)
- 110.Electronic transport properties of strained Si thin films : Effective mass anomalies  
Proc.of the 28th Int.Conf. on the Physics of Semicond.  
Jun Yamauchi  
/American Institute of Physics ; Vienna,Austria ; pp. 1405-1406 (2007)
- 111.Effective-Mass Anomalies of Strained Silicon Thin Films :  
Surface and Confinement Effects.  
Jun Yamauchi and Shunichi Matsuno  
/Jpn. J. of Appl. Phys. vol.46 No.5B, pp.3273-3276 (2007)
- 112.Effective Mass Anomalies in Strained Si Thin Films and Crystals  
Jun Yamauchi  
/IEEE Electron Device Letters, vol.29, No.3, pp.186-188 (2008)
- 113.Ketone Super Silyl Enol Ethers in Sequential Reactions :  
Diastereoselective Generation of Tertiary Carbinols in One Pot.  
Matthew B.Boxer, Matsujiro Akakura and Hisashi Yamamoto  
/J.Am.Chem.Soc.2008, 130, 1580-1582

114. Rational Design of Minimal Artificial Diels-Alderase Based on Copper(II) Cation – Aromatic  $\pi$  Attractive Interaction  
Kazuaki Ishihara, Shingo Fushimi and Matsujiro Akakura  
*/Accounts of Chemical Research* 2007, 40, 1049-1055
115. The unique reactivity of “Super silyl” in organic synthesis : A theoretical study  
Matsujiro Akakura, Matthew B. Boxer and Hisashi Yamamoto  
*/Arkivoc Journal* 2007, Part X, 337-347
116. Kinetic resolution of racemic alcohols catalyzed by minimal artificial acylases derived from L-histidine  
Yuji Kosugi, Matsujiro Akakura and Kazuaki Ishihara  
*/Tetrahedron* 2007, 63, 6191-6203
117. Structural and dynamical heterogeneity in deeply supercooled liquid silicon  
Tetsuya Morishita  
*/Phys. Rev. E*, 020501 (R) (2008)
118. Formation of single – and double – layer silicon in slit pores  
Tetsuya Morishita, Kengo Nishio, and Masuhiro Mikami  
*/Phys. Rev. B* 77, 081401 (R) (2008)
119. Electronic and optical properties of polyicosahedral Si nanostructures :  
A first – principles study  
Kengo Nishio, Taisuke Ozaki, Tetsuya Morishita, Wataru Shinoda, Masuhiro Mikami  
*/Phys. Rev. B* 77, 075431 (2008)
120. Polymorphic transformation of silicon in first – principles molecular – dynamics simulation  
Tetsuya Morishita  
*/J. Non – Cryst. Solids*, 353, 3463 (2007)
121. Accuracy control in ultra – large – scale electronic structure calculation  
Takeo Hoshi  
*/J. Phys. : Condens. Matter* 19, 365243, pp. 1-7 (2007)
122. Photoinduced Electron Transfer in Dye – Sensitized Solar Cells :  
Modified Sakata – Hashimoto – Hiramoto Model (MSHH)  
Osamu Kitao  
*/J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15889 – 15902
123. Theoretical Studies on the Absorption Spectra of  $\beta$  – Diketonato Ruthenium Tricarboxyterpyridyl Dyes  
Osamu Kitao  
*/Electrochemistry*, 76, 165-170 (2008)
124. Theoretical Prediction of the S1 – S0 Internal Conversion of 6 – Cyanoazulene  
Yoshiaki Amatatsu  
*/J. Phys. Chem. A*, 111 5327 – 5332 (2007)

125. Implementation of  $\pi - \pi$  Interactions in Molecular Dynamics Simulation  
 H.Yuki, Y.Tanaka, M.Hata, H.Ishikawa, S.Neya, T.Hoshino  
 /J.Comput.Chem.28, 1091 - 1099 (2007)
126. Mechanism of Drug Resistance Due to N88S in CRF01\_AE HIV-1 Protease,  
 Analyzed by Molecular Dynamics Simulations  
 H.Ode, S.Matsuyama, M.Hata, T.Hoshino, J.Kakizawa, W.Sugiura,  
 /J.Med.Chem, 50, 1768 - 1777 (2007)
127. Computational Characterization of Structural Role of the Non - active Site Mutation  
 M361 of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Protease  
 H.Ode, S.Matsuyama, M.Hata, S.Neya, J.Kakizawa, W.Sugiura, T.Hoshino  
 /J.Mol.Biol. 370, 598 - 607 (2007)
128. Prediction of the Structure of Complexes Comprised of Proteins and Glycosaminoglycans Using  
 Docking Simulation and Cluster Analysis  
 T.Takaoka, K.Mori, N.Okimoto, S.Neya, T.Hoshino  
 /J.Chem.Theory.Comput. 3, 2347 - 2356 (2007)
129. The Mechanism for Isopenicillin N Synthase from Density - Functional Modeling Highlights the  
 Similarities with Other Enzymes in the 2 - His - 1 - carboxylate Family  
 Marcus Lundberg, Per E.M.Siegbahn, and Keiji Morokuma  
 /Biochemistry 47, 1031 - 1042 (2008)
130. Theoretical Studies of Chemical Reactions - A Fascinating World of Chemistry from  
 Gas - Phase Elementary Reactions through Nanostructure Formation and Homogeneous Catalysis  
 to Reactions of Metalloenzymes  
 Keiji Morokuma  
 /Bull.Chem.Soc.Jpn,80, 12, 2247-2261 (2007)
131. Calculation of vibronic coupling constant and vibronic coupling density analysis  
 Ken Tokunaga, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka  
 /Journal of Molecular Structure 838 116 (2007)
132. Symmetry of the electronic and geometric structures of metallofullerene  $M@C_{74}$   
 (M=Be, Mg, Ca, Sr, and Ba) in terms of vibronic coupling  
 Tohru Sato, Yasutaka Kuzumoto, Ken Tokunaga, Hiroshi Imahori, Kazuyoshi Tanaka  
 /Chemical Physics Letters 442,47 (2007)
133. Synthesis and Properties of New Tetrathiapentalene Donors Composed of Vinylogous TTFs  
 S. Iwamoto, S. Watanabe, H. Fueno, K. Tanaka, Y.Misaki  
 /Chem.Lett.,37,82 (2008)
134. Molecular vibrations of [n]oligoacenes (n=2-5 and 10) and phonon dispersion relations  
 of polyacene  
 Yoshihiro Yamakita, Jin Kimura, Koichi Ohno  
 /J.Chem.Phys.,126, 064904 (2007)

135. Large electric potential bias in an EDO — TTF tetramer as a major mechanism of charge ordering observed in its PF6 salt : A density functional theory study  
Kaoru Iwano, Yukihiro Shimoi  
*/Phys.Rev.,B.77,075120 (2008)*
136. Probing the Electron Delocalization in Liquid Water and Ice at Attosecond Time Scales  
D.Nordlund, H.Ogasawara, H.Bluhm, O.Takahashi, M.Odelius, M.Nagasono  
*/Phys.Rev,Lett.,99,217406-4 (2007)*
137. Kinetic and modeling studies on ETBE pyrolysis behind reflected shock waves  
K. Yasunaga, Y. Kuraguchi, Y. Hidaka, O. Takahashi H.Yamada, T.Koike  
*/Chem.Phys.Lett.,451 (1-3), 192-197 (2008)*
138. The conformation of alkyl cyclohexanones and terpenic ketones.  
Interpretation for the 'alkylketone effect' based on the CH/ $\pi$  (C=O)hydrogen bond  
O.Takahashi, K.Yamasaki, Y.Kohno, K.Ueda, H.Suezawa, Y.Umezawa, M.Nishio  
*/Tetrahedron, 64, 2433-2440 (2008)*
139. Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions  
Y.Tamenori, K.Okada, O.Takahashi, S.Arakawa, K.Tabayashi, A.Hiraya, T.Gejo, K.Honma  
*/J.Chem.Phys.,128,124321-8 (2008)*
140. Origin of the axial-alkyl preference of (R)- $\alpha$ -phellandrene and related compounds investigated by high-level ab initio MO calculations.  
Importance of the CH/ $\pi$  hydrogen bond  
O.Takahashi, K.Yamasaki, Y.Kohno, K.Ueda, H.Suezawa, M.Nishio  
*/Tetrahedron, 64, (24),5773-5778*
141. BSSE-corrected Three-body Interaction Energy in the Recognition of GC Base Pair by Asparagine  
Tomoki Yoshida, Misako Aida  
*/Chem Lett, 36 (1) 124-125 (2007)*
142. Enumeration of Topology-Distinct Structures and Possible Stable Structures of Protonated Water Clusters, H<sub>3</sub>O+(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> (n $\leq$ 5)  
Maihemitijiang Jieli, Toshiko Miyake, and Misako Aida  
*/Bull.Chem.Soc.Jpn.,80,(11),2131-2136 (2007)*
143. Two-dimensional free-energy surface on the exchange reaction of alkyl chloride / chloride using the QM / MM-MC method  
Masayuki Ohisa, Hiroshi Yamataka, Michel Dupuis, Misako Aida  
*/Phys. Chem.Chem.Phys, 10, 844-849 (2008)*
144. Fundamental absorption frequencies and mean structures at vibrational ground state from quasi-classical direct ab initio MD : Triatomic molecule  
Tomonori Yamada, Misako Aida  
*/Chem Phys Lett ,452 (4-6), 315-320 (2008)*

145. 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, Y.Amemiya  
*/J.Phys.Condens.Matter*, 19 ( 2007) 335217 (9pp)
146. Structural changes of silica particles in elongated rubber by two-dimensional small-angle X-ray scattering and extended reverse Monte Carlo analysis  
K.Hagita, T.Arai, H.Kishimoto, N.Umesaki, H.Suno, Y.Shinohara, Y.Amemiya  
*/Rheol Acta*.(2008)online published (in press). DOI 10.1007/s00397-008-0272-5
147. Topological validation of morphology modeling by extended reverse Monte Carlo analysis  
Katsumi Hagita, Takashi Teramoto  
*/Phys.Rev.E Vol.77* (2008) 056704
148. B-doped diamond : Superconductivity without Fermi surface  
Y.Ohta, T.Shirakawa, S.Horiuchi, H.Fukuyama  
*/Physica C 460-462*, 121-124 (2007)
149. Spin-triplet superconductivity in the Hubbard chains coupled with ferromagnetic exchange interaction  
S.Nishimoto, T.Shirakawa, Y.Ohta  
*/Physica C 460-462* (2007) 1059-1060
150. Spin-triplet f-wave pairing in the one-dimensional triangular-lattice Hubbard model : Possible relevance to superconductivity in Bechgaard salts  
Y.Ohta, S.Nishimoto, T.Shirakawa  
*/Physica C 460-462* (2007) 245-247
151. Theoretical Aspects of Superconductivity in Boron-Doped Diamond  
Yukinori Ohta  
*/New Diamond and Frontier Carbon Technology (MYU,Tokyo)*, Vol.17 (2007) pp.33-34
152. Charge and spin excitation spectra in the one-dimensional Hubbard model with next-nearest-neighbor hopping  
S.Nishimoto, T.Shirakawa, Y.Ohta  
*/Phys.Rev.B 77*,115102 (2008) (6 pages)
153. Phase diagram of the one-dimensional Hubbard model with next-nearest-neighbor hopping  
S.Nishimoto, K.Sano, Y.Ohta  
*/Phys.Rev.B 77*, 85119 (2008) (10 pages)
154. Theoretical study of the electronic states of hollandite vanadate K<sub>2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>  
S.Horiuchi, T.Shirakawa, Y.Ohta  
*/Phys.Rev. B 77*, 155120 (2008) (6 pages)
155. Oligomeric Gold Clusters with Vertex-Sharing Bi- and Tricosahedral Structures  
Katsuyuki Nobusada  
*/Phys. Chem. Lett C*, Vol.111, No.39, (2007)

156. A quantum equation of motion for chemical reaction systems on an adiabatic double-well potential surface in solution based on the framework of mixed quantum-classical molecular dynamics  
Atsushi Yamada, Susumu Okazaki  
*J.Chem.Phys.*,128,044507 (8pages) (2008)
157. A molecular dynamics study of structure and dynamics of surfactant molecules in SDS spherical micelle  
N.Yoshii, S.Okazaki  
*Condens.Matt.Phys.*,10, 573-578 (2007)
158. Electrostatic potential gap at the interface between triethylamine and water phases studied by molecular dynamics simulation  
S.Kajimoto, N.Yoshii, J.Hobley, H.Fukumura, S.Okazaki  
*Chem.Phys.Lett.*,448,70-74 (2007)
159. 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 Yoshii, Susumu Okazaki  
*J.Mol.Liq.*, 134,,34-39 (2007)
160. Energetics of nanoscale graphene ribbons : Edge geometries and electronic structures  
Susumu Okada  
*Phys.Rev.B*,77,041408 (R) (2008)
161. Quantum effects in a double-walled carbon nanotube capacitor  
Kazuyuki Uchida, Susumu Okada, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama  
*Phys.Rev. B*76, 155436 (2007)
162. Optical Band Gap Modification of Single-walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes  
T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, Soon-Kil Joung, T.Saito, M.Otani, S.Okada, S.Bandow, S.Iijima,  
*Journal of the American Chemical Society*, Vol,130, 4122-4128 (2008)
163. Energetics and electronic structures of carbon nanotubes with adatom-vacancy defects  
Susumu Okada  
*Chemical Physics Letters* , Vol.447.pp263-267 (2007)
164. Quantum effects in a cylindrical carbon nanotube capacitor  
Kazuyuki Uchida, Susumu Okada, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.19 365218 (2007)
165. Energetics and electronic structure of armchair nanotubes with topological line defects  
Susumu Okada, Kyoko Nakada, Takazumi Kawai  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.19,365231 (2007)

166. Energetics of ice nanotubes and their encapsulation in carbon nanotubes from density-functional theory  
Takahiro Kurita, Susumu Okada, Atsushi Oshiyama  
/Physical Review B Vol.75, art.no.205424 (2007)
167. An insight into the general relationship between the three dimensional structures of enzymes and their electronic wave functions: Implication for the prediction of functional sites of enzymes  
K. Fukushima, M. Wada, M. Sakurai  
/Proteins, 71, 1940-1954 (2008)
168. Structures of the Chromophore Binding Sites in BLUF Domains as Studied by Molecular Dynamics and Quantum Chemical Calculations  
Kazuya Obanayama, Hiroaki Kobayashi, Kentaro Fukushima, Minoru Sakurai  
/Photochem, Photobio. in press
169. Two-Component Density Functional Calculations on Positron Lifetimes for Band-Gap Crystals  
A. Nakamoto, M. Saito, T. Yamasaki, M. Okamoto, T. Hamada, T. Ohno  
/Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 2213
170. Magic Numbers of Graphene Multivacancies  
Mineo Saito, Kazuaki Yamashita, Tasuki Oda  
/Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) L1185-L1187
171. Comparative Study of Atomic and Electronic Structures of P and Bi Nanofilms  
Mineo Saito, Yohei Takemori, Tomofumi Hashi, Tadaaki Nagao, Shin Yaginuma  
/Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 7824-7828
172. ファンデルワールス 3 量体 Ar<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> の構造に関する量子化学的研究  
関山秀雄  
/ 静岡理工科大学紀要 15(2007)97-103
173. Theoretical studies on the role of bridging group of CP ligands for the Ziegler-Natta catalysis  
Shogo Sakai  
/J. Mol. Struct. (THEO CHEM), 804, 35-39 (2007)
174. Synthesis, structure and properties of TTF-carboxylate bridged paddlewheel dirhodium complexes, Rh<sub>2</sub>(ButCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(TTFCO<sub>2</sub>) and Rh<sub>2</sub>(ButCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TTFCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.  
Masahiro Ebihara, Mitsuko Nomura, Shogo Sakai, Takashi Kawamura  
/Inorganica Chimica Acta 360, 2345-2352 (2007)
175. Theoretical Analysis of Concerted and Stepwise Mechanisms of Diels-Alder Reactions of Butadiene with Silaethylene and Disilene  
Hiroaki Wakayama, Shogo Sakai  
/J. Phys. Chem. A, 111, 13575-13582 (2007)

176. Criteria for pericyclic and pseudopericyclic character of electrocyclization of (Z)-1,2,4,6-heptatetraene and (2Z)-2,4,5-hexatriene-1-imine  
Shogo Sakai  
/Theor Chem Account 120, 177-183 (2008)
177. Photodissociation of gas-phase I<sub>3</sub> : Comprehensive understanding of nonadiabatic dissociation dynamics  
Ryuzo Nakanishi, Naoya Saitou  
/Journal of Chemical Physics, 126, 204311 (2007)
178. Stern-Gerlach Experiments of One-Dimensional Metal-Benzene Sandwich Clusters : Mn(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub> (M=Al, Sc, Ti, and V)  
Ken Miyajima, Satoshi Yabushita, Mark B. Knickelbein, and Atsushi Nakajima  
/Journal of American Chemical Society, 129, 8473-8480 (2007)
179. Theoretical study on the spin states and intra-cluster spin relaxation of the one-dimensional metal-benzene sandwich clusters : M<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (M=Sc, Ti, V)  
Ayami Goto, Satoshi Yabushita  
/Chemical Physics Letters, 454 4-6, 382-386 (2008)
180. Possible Mechanism of Proton Transfer Through Peptide Groups in the H-Pathway of the Bovine Cytochrome c Oxidase  
Katsumasa Kamiya, Mauro Boero, Masaru Tateno, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama  
/Journal of the American Chemical Society 129, 9663-9673 (2007)
181. Quantum effects in a double-walled carbon nanotube capacitor  
Kazuyuki Uchida, Susumu Okada, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama  
/Phys. Rev. B, 76, art no 155436 (2007)
182. Ge vacancies at Ge/Si interfaces: Stress-enhanced pairing distortion  
Kentaro Takai, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama  
/Phys. Rev. B, 77, 045308 (2008)
183. Large-scale density-functional calculations on silicon divacancies  
Jun-ichi Iwata, Kenji Shiraishi, Atsushi Oshiyama  
/Phys. Rev. B, 77, art. no. 115208 (2008)
184. Atomic and electronic structure of divacancy in carbon nanotubes  
Savas Berber, Atsushi Oshiyama  
/Phys. Rev. B, 77, art. no. 165405 (2008)
185. Preparation of Ge-C films by low-energy ion beam induced chemical vapor deposition with hexamethyldigermane  
Takaomi Matsutani, Masato Kiuchi, Takae Takeuchi  
/Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 257, 261-264 (2007)

186. Quantum dynamical study of the O(<sup>1</sup>D)+HCL reaction employing three electronic state potential energy surfaces  
Huan Yang, Ke-Li Han, Shinkoh Nanbu, Hiroki Nakamura, Gabriel G. Balint-Kurti  
Hong Zhang, Sean C. Smith, Marlies Hankel  
/J.Chem.Phys.128, 014308, 5 pages (2008)
187. Remarkable suppression of the excited-state double-proton transfer in the 7-azaindole dimer due to substitution of the dimethylamino group studied by electronic spectroscopy in the gas phase  
Xuan Zhang, Yusuke Komoto, Kenji Sakota, Nakagaki Masayuki, Teruo Shinmyozu  
Shinkoh Nanbu, Haruyuki Nakano, Hiroshi Sekiya  
/Chem.Phys.Lett. 443, 194-198 (2007)
188. Bisindolylmaleimides with Large Stokes Shift and Long-Lasting Chemiluminescence Properties  
Manabu Nakazono, Shinkoh Nanbu, Akihiro Uesaki, Ryoichi Kuwano,  
Manabu Kashiwabara, Kiyoshi Zaitse  
/Organic Letters Vol.9, No.18, 3583-3586 (2007)

## 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成20年6月30日現在）

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa7	前島展也	1	1	41
aa8	木村将浩	1		
aa9	斉藤真司	4		
ab5	前田大光	1		
ab6	笹川拓明	1		
ac0	柳井 毅	3	1	43
ac2	信定克幸	4	1	155
ac3	吉田紀生	1		
ac4	江 東林	1		
ac5	藤井 浩	1		
ac8	石田 豊	2		
ac9	戸村 正章	1		
ad4	中村宏樹	1		
aj0	西 信之	4		
ak7	葉師久弥	5		
ax6	宇理須恒雄	1		
ax7	岡崎 進	6	4	156, 157, 158, 159
ay7	永田 央	1		
ay9	櫻井英博	1		
az0	森田明弘	4		
ca3	山内 淳	1	3	110, 111, 112
ca6	海野雅司	2		
cb1	田仲二郎	2		
cb3	谷村吉隆	10		
cb6	早瀬修一	1		
cc1	星野忠次	9	4	125, 126, 127, 128
cc2	江原正博	13	7	99, 100, 101, 102, 103, 104, 105
cc6	斎藤峯雄	7	3	169, 170, 171
cc8	岡本祐幸	4		
cd2	榊 茂好	18		
cd3	中野雅由	6	22	47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68
ce2	酒井章吾	4	4	173, 174, 175, 176
ce7	岩野 薫	1	1	135
cf0	立花明知	13		
cf1	山下 誠	2		
cf4	南部伸孝	2	3	186, 187, 188
cf7	西本吉助	1	1	1,
cg2	鷹野 優	3	3	36, 37, 38
cg3	西野正理	1		
cg4	関山秀雄	1	1	172
cg7	寺尾貴道	1	2	39, 40
cg8	酒井博則	2		
cg9	相田美砂子	19	4	141, 142, 143, 144
ch1	立川仁典	1		
ch4	徳村邦弘	1		
ch7	常田貴夫	2		
ch8	森永正彦	14	4	106, 107, 108, 109
ci1	赤倉松次郎	1	4	113, 114, 115, 116
ci2	田原太平	7		
ci5	諸熊奎治	17	2	129, 130
ci7	季村峯生	6		

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ci8	富永圭介	4		
ci9	押山 淳	9	5	180, 181, 182, 183, 184
cj5	藤井正明	3		
cj7	柚木克之	1		
cj8	星 健夫	8	1	121
cj9	小松崎民樹	5		
ck0	櫻井 実	2	2	167, 168
ck3	大西 拓	1		
ck4	中村 卓	1		
ck5	福田良一	4		
ck7	猿倉信彦	2		
ck8	藤井朱鳥	1		
cl0	野崎京子	4		
cl1	小田彰史	1		
cl2	橋本智裕	1		
cl3	北尾 修	1	2	122, 123
cl5	海老原昌弘	4		
cl8	竹内孝江	2	1	185
cl9	山北佳宏	3	1	134
cm0	栗崎以久男	2		
cm1	下位幸弘	1		
cm2	福田 豊	4		
cm3	赤石 暁	2		
cm4	石川明幸	1		
cm5	藤田直也	1		
co1	新矢時寛	3		
co5	山邊信一	1	1	42
cr4	岩田末廣	2		
cv8	友田修司	5		
cz0	徳江郁雄	1		
dh3	大野稔彦	1		
dh4	中川幸子	4		
dh9	太田幸則	13	7	148, 149, 150, 151, 152, 153, 154
dp6	長岡伸一	2	1	2
dr3	野々山信二	2		
ds3	江川 徹	1		
du1	平井國友	1		
du5	中村栄一	4		
du6	島 信幸	7		
du7	田林清彦	8	5	136, 137, 138, 139, 140
dw5	山下晃一	9		
dx6	藤原毅夫	4		
dx8	大和田智彦	8		
dy7	奥村光隆	13	30	69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98
ec0	天辰禎晃	1	1	124
ed8	古賀伸明	2		
ee2	倭 剛久	8	2	3, 4
ee7	大峰 巖	8		
ee8	斎藤 晋	8		
eg2	藪下 聡	14	3	177, 178, 179
eh3	近藤 保	4		

[コード]	[代表者氏名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ei6	石田俊正	2		
ek3	鷹野景子	9		
ek5	本多一彦	1		
e17	武田京三郎	1		
em1	鳥居 肇	1	3	44, 45, 46
em6	安藤香織	1		
eo6	永田 敬	4		
eo8	吉澤一成	3		
ep1	中井浩巳	20	23	13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35
eq9	岡田 晋	5	7	160, 161, 162, 163, 164, 165, 166
er1	斎藤 稔	2		
es4	森 聖治	5		
es5	高橋順子	1		
es9	千住孝俊	1		
et8	岩松将一	1		
et4	田中一義	9	3	131, 132, 133
et7	萩田克美	2	3	145, 146, 147
eu8	光武亜代理	1		
ev3	木寺詔紀	6		
ew6	波田雅彦	12		
ew9	小野倫也	5		
ex1	浜口宏夫	4		
ex3	白石賢二	8		
ex6	森下徹也	2	4	117, 118, 119, 120
ex7	小田竜樹	8		
ey1	佐伯盛久	1		
ey6	仲西 功	3		
ez1	三好永作	14		
ez2	北尾彰朗	12		
ez3	秋山 亨	5	8	5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
ez7	石田豊和	4		
ez8	山中正浩	2		
fa1	ファッションブルブテイブタ	3		
fa2	高橋卓也	3		
fa5	坂田 健	1		
fa0	岩澤伸治	2		
qa1	桑田一夫	3		
qa0	蝦名鉄平	1		
wa1	中島俊男	1		
wa2	福村裕史	3		
wa6	吉井範行	2		
wa8	宮崎州正	1		
wa9	古川 亮	1		

## センターレポート 8

平成20年8月発行  
(2007年4月～2008年3月)

<編集・発行>

自然科学研究機構岡崎共通研究施設  
計算科学研究センター

〒444-8585 岡崎市明大寺字西郷中 38 番地  
TEL 0564-55-7462 FAX 0564-55-7025

***National Institutes of Natural Sciences 444-8585 JAPAN***